報 文

光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる日本
古来の浮世絵版画に使用された着色料の非破壊同定下 山 進^{®*}, 野田 裕子^{*}, 勝原 伸也^{**}

Non-destructive determination of colorants used for traditional Japanese ukiyo-e woodblock prints by the three-dimensional fluorescence spectrum using fibre optics

Susumu SHIMOYAMA, Yasuko NODA^{*} and Shinya KATSUHARA^{**}^{*}Color Material Research Laboratory, Den Material Co., Ltd., 5396, Kamiogino, Atugi-shi, Kanagawa 243-0201^{**}Katsuhara Shinya Wood-block Prints Art Studio, 2-17-8, Tomita, Yokkaichi-shi, Mie 512-8014

(Received 11 August 1997, Accepted 7 November 1997)

Ukiyo-e, traditional Japanese woodblock prints, are the most prevalent pictorial art form in the world. Their artistic impact on western impressionist artists is well known as the cultural phenomenon "Japonisme". A non-destructive determination of the red (R1~R3) and yellow colorants (Y1~Y3) in the original ukiyo-e prints "Yokkaichi" by Katsushika Hokusai, printed in ca. 1823, and blue colorants (B1~B3) in the original ukiyo-e prints "Evening Snow at Mokuboji (Mokuboji Bosetsu)" by Gototei Kunisada, printed in ca. 1821, was performed by a 3-D fluorescence method using a quartz fiber optic apparatus. Comparison of the contour plot diagram of the 3-D fluorescence spectra of the above samples with those of control samples proved that the red colorants (R1~R3) were printed with a dyestuff obtained from the plant *Carthamus tinctorius* L. petal, "Safflower", the yellow colorants (Y1~Y3) with a dyestuff obtained from the plant *Curcuma longa* L. root, "Turmeric", and the blue colorants (B1~B3) with a dyestuff obtained from the plant *Polygonum tinctorium* Lour. leaf, "Indigotin", respectively.

Keywords : ukiyo-e; Japanese woodblock prints; plant dyestuffs; non-destructive determination; three-dimensional fluorescence spectrum.

1 緒 言

日本古来の木版画「浮世絵」は欧米に広く行き渡り、ヨーロッパにおいては印象派の画家たちに大きな影響を

与え「ジャポニズム」と言われる文化現象を引き起こした。この浮世絵の彩色には、無機顔料のほか、植物由来の染料が絵の具（着色料）として使われたことが記録されており、Table 1 に示した染料がその代表的なものとされている¹⁾。浮世絵の着色料として使われた無機顔料の分析には X 線回折^{2)~4)}や電子線マイクロアナライザー (EPMA)⁵⁾が応用され、染料の分析には強酸あるいは強アルカリ試薬による発色反応²⁾や色彩特性を分光

* デンマテリアル(株)色材科学研究所: 243-0201 神奈川県厚木市上荻野 5396-2

** 勝原伸也浮世絵版画制作工房: 512-8014 三重県四日市市富田 2-17-8

Table 1 Plant dyestuffs used for preparing control samples

Japanese name	Colour	Source	Common name	Main colourant
i: Beni	Red	<i>Carthamus tinctorius</i> L.	Safflower	Carthamin
ii: Ukon	Yellow	<i>Curcuma longa</i> L.	Turmeric	Curcumin
iii: Touou	Yellow	<i>Garcinia morella</i> Desf.	Gamboge	Natural Resin
iv: Kihada	Yellow	<i>Phellodendron amurense</i> Rupr.	Amur cork tree	Berberine
v: Ai	Blue	<i>Polygonum tinctorius</i> Lour.	Indigotin	Indigo
vi: Tsuyukusa*	Blue	<i>Commelina communis</i> L.	Dayflower	Commelinin ¹⁶⁾

Control samples; (1) First, the paper (*washi*, made by mulberry fibers) is sized with *dosa*, a solution of alum (*myoban*) and animal glue (*nikawa*). (2) Next, the plant dyestuff and rice flour paste put on the wood block and mixed with a brush. (3) Then, a piece of the dry sized paper on top of the block, and print by rubbing over the back of the paper with a pad called a *Baren*.

* another Japanese name: Aigami or Aobana-gami

反射スペクトルでとらえて判定する方法⁶⁾が試みられている。しかし、発色反応による場合、あい(藍)や藤黄(ガンボージ)については判定できるが、他の染料については判定が困難としている。又、この判定法の大きな欠点は試料を破壊してしまうことである。一方、分光反射スペクトルによる判定法の場合、ウコン・藤黄・キハダのように、同じ黄色の色相を持つ染料の分光反射スペクトルは類似しており、それが単一染料固有のものかどうか判定するのは困難である。

著者らは、植物や動物由来の染料で染色された染織物に直接波長の異なる励起光を順次照射して三次元蛍光スペクトル(3DF スペクトル)を測定し、その蛍光強度に従って等高線図を描けば、そこに現れた染料固有の等高線のパターンとピークの位置から、染色している未知の染料が直接同定できることを既報^{7)~10)}で明らかにした。又、今まで光度計本体の試料室に納めることができないために非破壊分析が不可能であった大型の染織物に対しては、光ファイバー装置を採用することによって、織り込まれている染色糸の染料同定ができることも既報⁹⁾¹⁰⁾で報告した。この光ファイバー装置を用いれば、浮世絵の小面積部分(約3mmφ)を自由に選択して所望する箇所から3DF スペクトルを測定することができる。もし、浮世絵の着色料に植物由来の染料が使われていれば、貴重な浮世絵に損傷を与えることなく、それを同定することは可能であると考えた。

そこで、和紙に刷った植物由来の染料(標準試料)と実物の浮世絵に刷り込まれている着色料からそれぞれ光ファイバー装置を用いて3DF スペクトルを測定し、その等高線図を比較検討した。その結果、浮世絵の着色料として植物由来の染料が使われていること、更にその染料を非破壊で同定できることが明らかとなった。

2 実 験

2・1 標準試料の調製

各標準試料は、浮世絵版画の刷りの技法¹¹⁾に従って調製した。Table 1 に示したそれぞれの染料を水で溶いて米のりと共に版木の上ではけを用いて混ぜ、その上に紙をのせ、ばれんで押しつけながらこすって刷った。紙は、高知県紙業試験場の調査で江戸期にすかれたものと判定されたこうぞ(楮)繊維のもので、文献記載の方法¹²⁾に従いどうさ(礬水)に|にかわ(膠)と明ばん(礬)の水溶液|を塗布して染み止めを施し乾燥して用いた。

紅赤色刷り標準試料 I にはベニバナの花弁から得られた紅(伊勢半/東京)、ウコン黄色刷り標準試料 II にはウコン末(近藤薬草店/四日市)、藤黄黄色刷り標準試料 III にはガンボージ(森荘画材店/名古屋)、キハダ黄色刷り標準試料 IV にはオウバク末(近藤薬草店/四日市)を用いた。又、アイ青色刷り標準試料 V には、文献記載の方法¹³⁾¹⁴⁾に従い、タデアイで染色した藍染綿布片を、麦芽水飴(創健社製)を溶解した水溶液中で10時間煮沸し、引き出して冷水に漬けてもみ、布片から落ちた青色の沈殿物を用いた。更にツクサ青色刷り標準試料 VI には、青花紙¹⁵⁾¹⁶⁾(田中直染料店/京都)から水で溶出させた濃青色の液を用いた。

2・2 装置及び測定方法と測定条件

既報⁹⁾と同様にデータ処理部(日立フローラ MD1)を接続した日立 F-4500 形分光蛍光光度計(光検知器: R928)にダブルバンドル形光ファイバー装置を取り付け、装置特性を補正して使用した。そして、既報⁹⁾と同様の手順に従い、光ファイバー装置を用いて標準試料及び実物の浮世絵から3DF スペクトルを測定した。測定

Table 2 Measurement conditions

Scan speed	1200 nm/min
Response time	0.1 s
Ex/Em slit	10 nm/20 nm
Ex/Em sampling interval	5 nm/5 nm
Photomultiplier voltage	700 V
<i>Position of the quartz fiber optics on the sample</i>	
Distance from sample	5 mm
Irradiating measurement area on sample	ab. 3 mm ϕ

λ_{Ex} and λ_{Em} wavelengths values have an accuracy of ± 5 nm under the measuring conditions.

条件は, Table 2 のとおりとした. 又, 既報⁸⁾⁹⁾と同様に, 測定された 3DF スペクトルの等高線図を描き, 各等高線図に現れた等高線ピークの位置から最大励起波長 (λ_{Ex}) と最大蛍光波長 (λ_{Em}) の値 ($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値) をそれぞれ計測した. なお, この測定条件下では, 計測される λ_{Ex} と λ_{Em} の値にそれぞれ ± 5 nm の誤差が含まれる.

3 結果と考察

3・1 標準試料の等高線パターンとピーク位置

標準試料 I~VI からそれぞれ得られた 3DF スペクト

Fig. 1 Contour plot diagrams of 3-D fluorescence spectra obtained from control Samples I to VI

Table 3 Maximum excitation (λ_{Ex})/maximum emission (λ_{Em}) wavelengths derived from the position of the contour peak of each color measured on control samples

Control samples	λ_{Ex} (nm)/ λ_{Em} (nm)
I: Beni (Safflower) on paper	Ia: 550/605 Ib: 390/600
II: Ukon (Turmeric) on paper	IIa: 460/540
III: Touou (Gamboge) on paper	IIIa: 445/520
IV: Kihada (Amur cork tree) on paper	IVa: 435/535 IVb: 360/535
V: Ai (Indigotin) on paper	Va: 340/420
VI: Tsuyukusa (Dayflower) on paper	VIa: 410/480 VIb: 345/440

ルの等高線図を Fig. 1 に示し、それぞれの等高線図 I~VI に現れた等高線ピークの $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値を Table 3 に示した。

Fig. 1 及び Table 3 が示すとおり、各標準試料 I~VI から得られた 3DF スペクトルの等高線図 I~VI に現れた等高線のパターンとそのピークの位置 ($\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値) は、それぞれ異なっている。このことは、既報^{7)~10)}で報告した染織物の場合と同様、3DF スペクトルを測定し、その蛍光強度に従って等高線図を描けば、そこには紙の上に刷られている染料固有の λ_{Ex} と λ_{Em} によって、異なる位置に異なるパターンの等高線が現れ、これによって着色料として用いた染料が識別できることを示している。すなわち、実物の浮世絵から 3DF スペクトルを測定して等高線図を描き、指紋を照合するように等高線のパターンとそのピークの位置を各標準試料のそれと比較して一致したものが、その浮世絵に刷り込まれている染料であると同定できる。

3・2 実物の浮世絵に使われた着色料の分析

3・2・1 適用例 1 Photo 1 に示した浮世絵 1 の赤と黄色の着色料について分析を行った。すなわち、この浮世絵の中で赤及び黄色に彩色された部分からそれぞれ 3DF スペクトルを測定した。測定点は、Photo 1 に示したとおり、この浮世絵の構図の中で異なる物と同じ赤又は黄色に彩色している部分から個々に選択した。赤の測定点は、川岸の花 (R1)、女人旅人の背荷物 (R2)、そして男子旅人の腰荷 (R3) の部分であり、黄色の測定点は、鳥居 (Y1)、岩 (Y2)、そして男子旅人の背荷物 (Y3) の部分である。測定点 R1, R2, R3 からそれぞれ得られた 3DF スペクトルの等高線図を Fig. 2 に示

Photo 1 Photograph of the original ukiyo-e prints 1; "Yokkaichi" from Fifty-Three Stages of the Tokaido (Tokaido Gojusanugi) by Katsushika Hokusai, printed in about 1823, size 226×159 mm

Table 4 Maximum excitation (λ_{Ex})/maximum emission (λ_{Em}) wavelengths derived from the position of the contour peak of the measured points on the original ukiyo-e prints

Measured points on the original <i>Ukiyo-e</i> prints	λ_{Ex} (nm)/ λ_{Em} (nm)
<i>Original ukiyo-e prints 1</i>	
"Yokkaichi" from Fifty-Three Stages of the Tokaido (Tokaido Gojusanugi) by Katsushika Hokusai;	
the measured points on the three red areas	
marked R1	R1a: 550/600 R1b: 390/600
marked R2	R2a: 555/600 R2b: 385/600
marked R3	R3a: 555/600 R3b: 390/605
the measured points on the three yellow areas	
marked Y1	Y1a: 460/540
marked Y2	Y2a: 460/540
marked Y3	Y3a: 460/540
<i>Original ukiyo-e prints 2</i>	
"Evening Snow at Mokuboji (Mokuboji bosetsu) from Eight Views of Edo (Edo hakkei) by Gototei Kunisada;	
the measured points on the three blue areas	
marked B1	B1a: 340/420
marked B2	B2a: 340/425
marked B3	B3a: 340/420

し, これらの等高線図 R1~R3 に現れた各等高線ピークの $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値を Table 4 に示した. 又, 測定点 Y1, Y2, Y3 から得られた 3DF スペクトルの等高線図を Fig. 3 に示し, これらの等高線図 Y1~Y3 に現れた各等高線ピークの $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値を Table 4 に示した. まず, 浮世絵 1 の等高線データを比較すると, 赤色部分からそれぞれ得られた等高線図 R1, R2, R3 に現れているパターンはすべて一致している. 更に, これらの等高線のピーク R1a と R2a と R3a, 及び R1b と R2b と R3b

の $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値もそれぞれ一致している. 又, 黄色部分からそれぞれ得られた等高線図 Y1, Y2, Y3 に現れているパターンもすべて一致し, これらの等高線のピーク Y1a と Y2a と Y3a の $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値もすべて一致している. このことは, 表現する人物や物が異なる部分でも同一の着色料が使われていることを示している. 次に, 浮世絵 1 から得られた等高線図と Fig. 1 に示した各標準試料の等高線図 I~VI をそれぞれ比較すれば明らかに, 浮世絵 1 の赤色部分からそれぞれ得られた等

Fig. 2 Contour plot diagrams of 3-D fluorescence spectra obtained from the original ukiyo-e prints 1, "Yokkaichi", red areas marked as R1, R2 and R3

Fig. 3 Contour plot diagrams of 3-D fluorescence spectra obtained from the original ukiyo-e prints 1, "Yokkaichi", yellow areas marked as Y1, Y2 and Y3

Photo 2 Photograph of the Original ukiyo-e prints 2; “Evening Snow at Mokuboji (Mokuboji Bosetsu)” from Eight Views of Edo (Edo Hakkei) by Gototei Kunisada, printed in about 1821, size 382×270 mm

高線のパターン (Fig. 2) は、すべて標準試料 I ののそれと一致している。更に、Table 3 と 4 に示した $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値をもって、これらの等高線ピークの位置を比較すれば明らかなように、等高線ピーク R1a と R1b, R2a と R2b, 及び R3a と R3b の位置もすべて標準試料 I のの等高線ピーク Ia と Ib の位置と一致している。

一方、黄色部分からそれぞれ得られた等高線のパターン (Fig. 3) は、すべて標準試料 II ののそれと一致し、Table 3 と 4 に示した $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値をもって、これらの等高線ピークの位置を比較すれば明らかなように、等高線ピーク Y1a, Y2a, Y3a の位置もすべて標準試料 II のの等高線ピーク IIa の位置と一致している。以上の結果から、浮世絵 1 に使われた赤色の着色料はベニバナから得られた染料であり、黄色の着色料はウコンから得られた染料であると同定できる。

3・2・2 適用例 2 Photo 2 に示した浮世絵 2 の青の着色料について分析を行った。青に彩色された部分の測定点を Photo 2 に示した。測定点は、背景に描かれている家の窓 (B1)、婦人の着物 (B2)、そして川面 (B3) の部分である。測定点 B1, B2, B3 からそれぞれ得られた 3DF スペクトルの等高線図を Fig. 4 に示し、

Fig. 4 Contour plot diagrams of 3-D fluorescence spectra obtained from the original ukiyo-e prints 2, “Evening Snow at Mokuboji (Mokuboji Bosetsu)”, blue areas marked as B1, B2 and B3

これらの等高線図 B1～B3 に現れた各等高線ピークの $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値を Table 4 に示した。まず、浮世絵 2 の等高線データを比較すると、青色部分からそれぞれ得られた等高線図 B1, B2, B3 に現れているパターンはすべて一致し、これらの等高線のピーク B1a, B2a, B3a の $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値もすべて一致している。従って、上記浮世絵 1 と同様、この浮世絵の場合も表現する人物や物が異なる部分で同一の着色料が使われている。次に、浮世絵 2

から得られた等高線図と Fig. 1 に示した各標準試料の等高線図 I-VI をそれぞれ比較すれば明らかなように、浮世絵 2 の青色部分からそれぞれ得られた等高線のパターン (Fig. 4) は、すべて標準試料 V のそれと一致している。更に、Table 3 と 4 に示した $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 値をもって、これらの等高線ピークの位置を比較すれば明らかなように、等高線ピーク B1a, B2a, B3a の位置もすべて標準試料 V の等高線ピーク Va の位置と一致している。以上の結果から、浮世絵 2 に使われた青色の着色料は藍から得られた染料であると同定できる。

3・2・3 浮世絵分析の結果 浮世絵 1 及び 2 は、江戸時代・文政中期 (約 170 年前) に刷られたもので浮世絵の爛熟期に当たる作品である。今回、この時代の浮世絵には植物のベニバナ、ウコン、そして藍からそれぞれ得られる赤、黄、青の染料が着色料として使われていることが明らかとなった。更に、一つの浮世絵の中で表現する人物や物が異なる部分であっても、同一の染料が使われていることも明らかとなった。これは、浮世絵が全体の構図と輪郭を彫った“墨板 (構図と輪郭を黒の墨線だけで刷り出す版木)”と彩色する色数だけ別々に彫った“色板 (その浮世絵の中で同じ着色料を刷るための版木)”をそれぞれ用い、墨板と複数の色板を 1 枚の紙の上に刷り重ねて制作した古来の技法¹⁷⁾を裏付ける結果であった。浮世絵に関しては、残されている文献の数も少なく、不明確な点も多い。又、浮世絵には“初刷り”と時代を経て刷られた“後刷り”があり、実際にその浮世絵が刷られた年代が不明なものもある。しかし、数多くの浮世絵について分析を行い、時代考証と共に検証していけば、浮世絵の制作技法あるいは制作年代を解明するための情報が提供でき、更に浮世絵の修復・復元に必要な着色料に関する情報も提供できるものと期待される。又、今回の分析結果は、著者らが進めている三次元蛍光スペクトルによる非破壊分析法が染織物に使われた染料の同定に適用できるばかりではなく、浮世絵のような絵画に使われた染料系の絵の具の分析にも適用できることを示している。

最後に、本研究を進めるに当たり終始変わらぬ指導と助言を与えてくださる東京工業大学名誉教授・いわき明星大学理学部教授吉村寿次氏に感謝するとともに、貴重な浮世絵を提供していただき測定分析の機会を与えてくださった浮世絵収集家の方々に、浮世絵の制作年代を判定して下さった日本浮世絵協会編集委員新藤 茂氏に、そして紅を提供していただいた伊勢半 (株) 及び藍染布を提供していただいた染色家の矢野和仁氏に感謝致します。

文 献

- 1) 石井研堂: 復刻版“錦絵の彫と摺”, p. 67 (1994), (初版, 1929), (芸艸堂).
- 2) E. W. Fitzhugh: *Ars Orientalis*, **11**, 34 (1979).
- 3) E. W. Fitzhugh: *Artists' Pigments*, **1**, 109 (1986), (National Gallery of Art).
- 4) R. J. Gettens, E. W. Fitzhugh, R. L. Feller: *Artists' Pigments*, **2**, 203 (1993), (National Gallery of Art).
- 5) 宮田純一: 絵画修復報告 No. 3, “浮世絵版画の修復”, **12** (1994), (山領絵画修復工房).
- 6) R. L. Feller, M. Curran, C. W. Bailie: “Identification of traditional organic colorants employed in Japanese Prints and determination of their rates of fading”, in *Japanese Woodblock Prints, A Catalogue of the Mary A. Ainsworth Collection by R.S.Keyes*, 253 (1984), (Allen Memorial Art Museum).
- 7) 下山 進, 野田裕子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 243 (1992).
- 8) 下山 進, 野田裕子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 475 (1994).
- 9) 下山 進, 野田裕子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 571 (1997).
- 10) 下山 進, 野田裕子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 791 (1997).
- 11) 石井研堂: “錦絵の彫と摺”, p. 55 (1994), (芸艸堂).
- 12) 石井研堂: “錦絵の彫と摺”, p. 58 (1994), (芸艸堂).
- 13) 石井研堂: “錦絵の彫と摺”, p. 69 (1994), (芸艸堂).
- 14) 中江克美編: “染織辞典”, p. 12 (1993), (泰流社).
- 15) 中江克美編: “染織辞典”, p. 14 (1993), (泰流社).
- 16) 吉田久美, 近藤忠雄: 化学と工業, **45**, 1676 (1992).
- 17) 石井研堂: “錦絵の彫と摺”, p. 16 (1994), (芸艸堂).

要 旨

日本古来の浮世絵は、最も広く世界に行き渡った絵画形式であり、西洋文化に対する芸術的衝撃、特に多くの印象派の画家たちに与えた影響は“ジャポニズム”と言われる文化現象として知られている。1823 年ごろに刷られた葛飾北斎の浮世絵“四日市”の赤色の着色料 (R1~R3) と黄色の着色料 (Y1~Y3), そして 1821 年ごろに刷られた五渡亭国貞の浮世絵“木母寺暮雪”の青色の着色料 (B1~B3) について、それらの非破壊分析を光ファイバーを用いる三次元スペクトル法によって実施した。色刷り標準試料のそれぞれと三次元蛍光スペクトルの等高線図を比較した結果、赤色の着色料はベニバナの花弁から得られた染料“サフラワー”, 黄色の着色料はウコンの根から得られた染料“ターメリック”, そして青色の染料は藍の葉から得られた染料“インジゴチン”であることが明らかとなった。