江戸時代の浮世絵版画に用いられた フェロシアン化鉄顔料の劣化

貴田 啓子^{*1} 北田 正弘^{*2}

東京藝術大学大学院美術研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 3 (2010), pp. 158-164
© 2010 The Japan Institute of Metals

Deterioration of Ferric Ferrocyanide Pigment in Ukiyo-e Printed in the Late Edo Period

Keiko Kida^{*1} and Masahiro Kitada^{*2}

Graduate School of Fine Arts, Tokyo University of the Arts, Tokyo 110-8714

The deterioration mechanism of ferric ferrocyanide ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) which is called Prussian blue, used as a blue pigment in Ukiyo-e printed in late Edo period, has been investigated. The two Ukiyo-e of the same design differ in their degree of deterioration; one print has good color, but the other is seriously discolored. The conditions of their blue areas are compared. The composition of the Ukiyo-e color pigments are analyzed by EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). FT-IR (Fourier Transform infrared Spectrometer) is used to identify the functional group in the chemical compound. Areas of good blue color in the Ukiyo-e contain Fe, which is the main element in ferric ferrocyanide. In the FT-IR spectra, the absorption peak of around 2090 cm^{-1} corresponding to the CN triplet combination of ferric ferrocyanide ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) is recognized. The Fe concentration in the faded blue area in the discolored sample is reduced to one-third that in the nondiscolored sample at the same position. The peak corresponding to the CN group has disappeared. A non discolored sample is subjected to accelerated ageing under the condition of high temperature and high humidity (353 K, 65%rh). The peak intensity of reflectivity in the aged sample decreases gradually with ageing.

(Received September 24, 2009; Accepted November 24, 2009)

Keywords: Ukiyo-e, wood block print, late Edo period, pigment, iron, ferric ferrocyanide, deterioration, cyano triplet combination

1. 緒 言

江戸時代に発達した浮世絵は、現実の世相・風俗などを反映した民衆絵画である。木版画が発達する以前の江戸初期には肉筆の風俗画・美人画が富裕層の中で珍重されていたが、江戸中期になると木版の墨摺り絵が多くつくられ、これに1～2色加えた紅絵、丹絵および丹緑絵などに発展し、さらに、手彩色などで色を加えた時代を経て、多色摺り木版画へ発展した。江戸後期になると絵師、彫師、刷師の分業体制が整い、彩色豊かな作品が低価格で大量に生産できるようになった。低価格を特徴にした版画は、庶民の芸術となって流行し、浮世絵の主流は木版画によって占められた。やがて幕末から明治初期に写真機が輸入され、これにより木版画は衰退し始め、明治後期の日露戦争の頃を最後に民衆絵画としての役割を終えた。当初の浮世絵の彩色には、天然の無機顔料のほか、植物由来の染料が着色料として使われた¹⁾。一方、18～19世紀のヨーロッパでは、ドイツを中心に合成の無機顔料や有機染料が盛んに開発され、江戸後期の日本にもこれら

が輸入された。合成顔料および染料は、安価であることや、我国の顔料にはなかった新しい発色料も多く、これらを取り入れようとする試みから、染織品や絵画などの美術工芸品に多く使用されるようになった。こうした背景より、浮世絵版画に使用された彩色材料は江戸中期から後期にかけて多様化し、使われた材料も多種に渡っている。これらの浮世絵版画は民衆絵画であったために多くは失われてしまったが、一部は日本だけでなく海外にも残されている。これらは大切に保存し文化財として長く遺すべきものであるが、保存環境が適切でない場合、彩色材料が変色あるいは褪色し、文化財としての貴重な価値が失われる。

彩色材料の同定および劣化機構の解明などの研究は浮世絵の保存および修復に役立つほか、美術史上の色彩表現の変遷に関わる点からも大きな意義がある。これまでも彩色材料である無機顔料や有機染料について、同定あるいは検討した結果が報告されている²⁾。しかしながら、彩色材料の変褪色についての研究は極めて少なく、変色あるいは褪色機構の詳細については不明な点が多い。

本研究では、浮世絵版画に用いられた顔料について分析し、これらの中で、青色彩色材料について詳しく分析するとともに、その保存環境の影響と劣化機構について検討した結果を述べる。

^{*1} 東京藝術大学大学院生 (Graduate Student, Tokyo University of the Arts)

^{*2} 東京藝術大学名誉教授 (Professor Emeritus, Tokyo University of the Arts)

Fig. 1 The same designed Ukiyo-e by Utagawa Toyokuni, printed in the late Edo period. (a) non discolored print and (b) discolored print (properties of one of author M. Kitada). The numbers indicate measurement points.

Fig. 7 Optical micrographs. (i) sample (a-2) shown in Fig. 1(a), and (ii) sample (b-2) shown in Fig. 1(b).

2. 実験方法

本研究に用いた試料 2 点(北田正弘蔵)を Fig. 1 に示す. 2 試料は江戸時代末の浮世絵版画で, その大きさから大判錦絵, 横 3 枚の続絵に分類される. 絵師は, 落款より江戸末期に活躍した三代歌川豊国である. これらの浮世絵試料は図柄が同じであり, 用いた版木も同一である. 特に人気の高かった浮世絵を除けば, 刷られる枚数は 100 部が標準で, これらには同一の顔料および染料が用いられている. 上記 2 種の試料では同一の顔料・染料が用いられていると考えられるが, 保存環境が異なっていたため, その劣化状態には大きな差がある. Fig. 1(a) は本紙(木版用紙)のみが表を内側に 3 つ折りで保管されており, 一部に薄いシミのような汚れがみられるが, 全体の彩色が鮮やかで保存状態は良好である. 以下, これを試料 a とする. Fig. 1(b) は本紙が木枠に額装されて室内に飾られていたため, 本紙の表面が光や大気に長時間暴露されていた. そのため, 試料 a に比べ彩色部が激しく変色している. 以下, これを試料 b とする.

上述試料の彩色部について, 光学顕微鏡を用いて, 表面の粒子および繊維を観察した. 色の評価は浮世絵試料については簡易的な色差計を用いて直接測色し, その他の試料は分光光度計(反射率の 100% 標準: BaSO₄ 粉末)を用いた. 有機染料の蛍光は光ファイバーを取り付けた三次元蛍光分光装置により, 浮世絵試料から直接検出した. フーリエ変換型赤外吸収分光装置(FT-IR)の全反射(ATR)測定法(クリスタル: ZnSe, 入射角: 45°)では, 浮世絵試料をクリスタル部に接触させて測定し, 表面の化合物中の官能基を定性した.

さらに, 浮世絵試料の青色部から 1 mm × 1 mm の試料を採取し, 無機顔料の結晶構造を X 線回折(XRD)により解析した. 同試料に炭素を蒸着した後, 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した. 続いて同試料の元素分析をエネルギー分散型 X 線分析(EDS)で行った.

強制劣化試験は試料の青色彩色部から採取し, 湿熱環境(353 K, 65%rh)で行った. 試験時間は 8.6×10^4 s (24 h) ~ 3.6×10^6 s (1000 h) である.

3. 実験結果および考察

3.1 彩色部の材料

本試料の彩色には, 赤色, 黄色, 青色, 茶色, 黒色および

白色の顔料あるいは染料が用いられている. 試料 a の青色を除く各色について EDS, XRD および三次元蛍光分光を用いて解析した結果を Table 1 にまとめた. 赤色部からはベンガラ(α -Fe₂O₃)が検出された. また, 三次元蛍光分光を測定した結果, 植物染料である紅(紅花から作られる)の蛍光と一致する蛍光がみられた. 赤色部 5 箇所を測定した結果, ベンガラおよび紅は混色した箇所とそれらを単色で使った箇所があった. 黄色部 3 箇所では, Fe が検出され, その他の含まれる元素から推定し, 黄色顔料は Fe を含む天然の黄土である. また, 黄色部のうち 2 箇所では植物染料であるウコンとほぼ一致する蛍光が観察された. 黄色部は黄土単色または黄土とウコンの混色で使用されている. 茶色部では Fe が検出されたのでベンガラ系顔料が使われていると推定されるが, XRD では Fe 化合物を検出できなかった. 黒色部は一般に使われている墨と推定される. 白色部は XRD により CaCO₃ が検出されたことから, 炭酸カルシウムからなる胡粉が使用されている.

青色部では, EDS により金属元素が検出された部分と検出されない部分があった. 検出された部分については詳しく後述する. 検出されない部分については藍の使用が考えられるが詳細は不明である. これらの中で, 本報では, 金属元素が検出された青色顔料の物質同定とその劣化に関する金属の役割について詳しく述べる.

3.2 青色部

3.2.1 EDS および XRD

試料 a の青色部(Fig. 1(a-1))の SEM 像を Fig. 2 に示す. 繊維の表面には, 大きさが 1 μ m 程度の粒子が点状あるいは凝集した状態で付着している. これらの粒子の物質を同定するために, EDS により元素分析を行った. Fig. 2 中に示す領域(i)は粒子が凝集している部分, 領域(ii)は粒子の少ない繊維部分で, これらの EDS スペクトルを Fig. 3 に示す. 領域(i)の EDS スペクトルは, Ca, Pb, Fe, Al, Si, S, K のピークが存在する. Ca は前述の白色部と同様に CaCO₃ に由来すると考えられる. Pb および Fe は後述のように, 各々白色顔料および青色顔料に含まれる元素である. 青色顔料に着目すると, 領域(ii)に比較し領域(i)の Fe のピークが若干高く, 粒子の一部は青色顔料である可能性がある. 領域(ii)の EDS スペクトルでは Fe, Al, Si, S, Pb, K, Ca のほか, 領域(i)では検出されなかった, Na, Mg, P, Cl のピークがみられる. これらは紙の構成要素である繊維, 填料およびしみ

Table 1 Colors and detected materials in Ukiyo-e.

Color	Analysis			Material
	EDS	XRD	Fluorescence	
red	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe	cellulose, α -Fe ₂ O ₃	safflower	burnt ochre (α -Fe ₂ O ₃) (or, and) safflower
yellow	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe	cellulose	turmeric	yellow ochre (Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O)? (or, and) turmeric
brown	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe	cellulose	no	burnt ochre (α -Fe ₂ O ₃)?
black	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca	cellulose	no	chinese ink (<i>sumi</i>)?
white	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca	cellulose, CaCO ₃	no	chalk (CaCO ₃)
no color	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca	cellulose, CaCO ₃	no	chalk (CaCO ₃)

止めに含まれる成分であり、繊維表面の粒子が比較的少ないために明瞭に検出されたものと考えられる。

EDS により求めた元素濃度を Table 2 に示す。比較として無色部分(a-4)の繊維数本を含む領域の結果も示す。青色部(a-1)の領域(ii)と無色部分(a-4)で共通に検出される元素

は Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K および Ca である。したがって、上記の測定結果からこれらの共通元素を除くと、青色部に特徴的に検出される元素は Fe と Pb である。Pb の化合物で青色材料として用いられたものはない。また、XRD の結果、鉛白($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$)が検出された。したがって、Pb は青色顔料とは物質的に無関係で、色を調整するために青色顔料に添加あるいは重ね摺りされた白色顔料の鉛白とみなされる。

青色部 11 箇所についての青色を示す分光反射率のピーク(470 nm)強度と EDS による Fe の含有量の関係を調べたが、強い相関はみられなかった。青色部 11 箇所は Fe を検出した箇所であるが、相関が見られなかった原因は、後述する Fe 化合物の分解、上述の藍などとの混色の可能性が考えられる。

青色部(a-1)の XRD の結果を Fig. 4 に示す。得られたスペクトルから、5 つのピークがプルシアンブルーと呼ばれる顔料のフェロシアン化鉄 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ のピークと一致する。上述の Fe の検出と合わせて考えると、青色部ではフェロシアン化鉄の使用が考えられる。フェロシアン化鉄は 18 世紀の半ば頃から輸入顔料として使用されたと伝えられている。

3.2.2 FT-IR

フェロシアン化鉄($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)の結晶構造を Fig. 5³⁾ に示す。フェロシアン化鉄の化学構造は、Fe(II)と Fe(III)を CN 基が結びつけている。化合物中に Fe(II)および Fe(III)を含む混合原子価化合物であり、電子は結晶中の CN を介して Fe(II)および Fe(III)間を移動する。この電荷移動に基づく吸収により青色の発色を示すことが知られている⁴⁾。したがって、CN 基の三重結合が維持されなければ発色が失われる。CN 基の三重結合は、赤外光を入射した場合、CN 伸縮振動に基づく吸収が起こる⁵⁾。この三重結合の存在

Fig. 2 SEM image of blue area in sample(a-1) shown in Fig. 1. (i) a part of aggregated particle and (ii) a part of fiber with less particle.

Fig. 3 EDS spectra of (i) a part of aggregated particle and (ii) a part of fiber with less particle shown in Fig. 2.

Fig. 4 XRD pattern of sample(a-1) shown in Fig. 1.

Table 2 Concentration of elements at (i) a part of aggregated particle, (ii)a part of fiber with less particle shown in Fig. 2 (mol%).												
Sample a	Area in SEM image (Fig. 2)	Elements										
		Fe	Ca	S	Cl	Si	Al	K	Na	Mg	P	Pb
(a-1)	(i)	48.0	5.5	11.6	—	9.0	11.7	11.1	—	—	—	3.2
	(ii)	23.1	5.3	11.7	7.0	9.3	17.0	6.3	12.8	6.2	2.1	1.3
(a-4)*	—	—	31.9	11.5	26.1	15.3	4.9	2.7	3.2	1.8	2.6	—

* fiber

を確認するため、FT-IR 法を用いて青色部を測定した。Fig. 1 の青色部(a-1)の FT-IR スペクトルを Fig. 6 のスペクトル(A)で示す。比較試料として無彩色部(a-4)の測定結果(Fig. 6(B))も載せた。1600 cm^{-1} 付近のブロードなピークは大気中の H_2O の変角振動に基づく吸収を示し、2300~2400 cm^{-1} のピークは大気中の CO_2 の逆対称伸縮振動に基づく吸収で、いずれもスペクトル(A)および(B)に同様なピークとして存在する。フェロシアン化鉄中の CN 伸縮振動に基づく赤外吸収は 2090 cm^{-1} 付近にみられることが知られている⁶⁾。Fig. 6 に示すように、無彩色繊維部のスペクトル(B)ではこの付近に赤外吸収はみられないが、青色を示す(A)では 2090 cm^{-1} 付近に CN 伸縮振動に起因する赤外吸収がみられ、CN 基の存在が確認された。したがって、前述の EDS および XRD の結果と合わせて考えると、青色顔料にはフェロシアン化鉄が使われている。

Fig. 5 Crystal structure of ferric ferrocyanide³⁾.

Fig. 6 FT-IR spectra of (A) sample(a-1) and (B) sample(a-4) (non color area) shown in Fig. 1.

3.3 劣化した青色材料

3.3.1 光学顕微鏡および分光反射率

劣化程度の異なる試料 a および試料 b において、Fig. 1 の(a-2)および(b-2)で示す部分の光学顕微鏡像を Fig. 7(i)および(ii)に示す。(i)の試料(a-2)では、むらはあるが全体に青緑色に染まった状態である。しかし、(ii)の(b-2)で示す試料 b の同じ場所では青色は全くみられず、全体が赤みを帯びた状態となっている。Fig. 8 は試料(a-2)および試料(b-2)の分光反射率を示す。(a-2)では 500 nm 付近に青色を示すブロードなピークが存在するが、(b-2)ではみられない。(b-2)では長波長領域に向かって反射率が高くなっており、これは茶色系を示すスペクトルで、両者のスペクトルは大きく異なる。(a-2)にみられる 500 nm 付近の青色のピークが(b-2)で観察されないのは、試料 b が長時間劣悪な環境の中に放置され、フェロシアン化鉄が化学変化で褪色し、青色が消滅したためと考えられる。また、Fig. 1 の(a-3)および試料 b でそれと同一箇所の(b-3)では、先に述べた褪色の大きい(b-2)に比較し、(b-3)の青色の褪色が小さい。Fig. 9 は試料(a-3)および(b-3)の分光反射率を示す。(a-3)のスペクトルは 500 nm 付近に青色を示すピークが存在し、劣化し

Fig. 8 Reflectance spectra of sample(a-2) and sample(b-2) shown in Fig. 1.

Fig. 9 Reflectance spectra of sample(a-3) and sample(b-3) shown in Fig. 1.

Table 3 Concentration of elements in the area of sample (a-2) and sample (b-2) shown in Fig. 7 (mol%).

Sample	Elements				
	Fe	Ca	S	Cl	others*
(a-2)	7.2	3.1	19.5	3.8	66.5
(b-2)	2.0	14.3	47.3	2.0	34.4

* Si, Al, K, Na, Mg, P

た青色部の(b-3)のスペクトルにおいても長波長領域の反射率が上昇しているものの、500 nm 付近の青色を示すピークが残っている。(b-3)は(b-2)とは異なりフェロシアン化鉄の化学変化が何らかの要因で抑制され、青色の発色が残っていると考えられる。

3.3.2 EDS

試料(a-2)および試料(b-2)における EDS により求めた元素濃度を Table 3 に示す。両試料では、繊維から検出される Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca の共通元素の他、Fe が検出された。(a-2)および(b-2)では、(a-1)と同様にフェロシアン化鉄が使われたと考えられる。Fe の濃度は青色を示す(a-2)で 7.2 mol% に対し、茶色系に褪色した(b-2)では 2.0 mol% である。したがって(b-2)では何らかの反応により Fe 濃度が減少したものと考えられる。前述のようにフェロシアン化鉄の青色の発色は、Fe(II)-CN-Fe(III)の原子価間電荷移動吸収帯によるとされている⁴⁾。すなわち、(b-2)ではフェロシアン化鉄が光あるいは環境中の元素との反応等によって分解し、その結果 Fe(II)-CN-Fe(III)の電荷移動が消滅することにより、青色の発色が低下したものとみなされる。さらに上述の Fe 含有量が少ない原因としては、支持体である繊維中に Fe が移動して、青色部における Fe の濃度が低下したことも考えられる。同様な繊維中への金属元素の拡散は緑色顔料である緑青中の Cu の挙動で観察されている^{7,8)}。

(a-2)および(b-2)中の Ca 濃度の差は繊維あるいは混色に用いられた CaCO₃ が不均一に存在するためとみられる。

褪色の激しい(b-2)では、(a-2)より S 濃度が大きく増加している。S は大気中の H₂S, SO₂ などの硫化物に含まれ、S が絵画面に付着・吸着または絵画表面物質と結合すれば、長い年月の間に増加すると考えられる。フェロシアン化鉄の成分である Fe は S と結合しやすく、褪色試料での S の増加はフェロシアン化鉄の劣化に対する大気中の硫化物の影響が大きいことを示唆する。

一方、試料 b の青色部のなかでも褪色の小さい試料(b-3)と、青色が保持されている試料(a-3)の EDS により求めた元素濃度を Table 4 に示す。両試料では、繊維から検出される Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca の共通元素の他、Fe, As を検出した。Fe が存在することから(a-3)および(b-3)は、(a-1)、(a-2)および(b-2)と同様にフェロシアン化鉄が用いられたと考えられる。両者の Fe の濃度は同程度であり、前述のように(a-3)および(b-3)の分光反射率において、(b-3)の青色発色強度の低下が小さいことと関連していると考えられる。

XRD により黄色顔料である石黄(As₂S₃)が検出されたの

Table 4 Concentration of elements in the area of sample (a-3) and sample (b-3) shown in Fig. 1 (mol%).

Sample	Elements					
	Fe	As	Ca	S	Cl	others*
(a-3)	10.4	10.1	3.4	21.3	1.2	53.6
(b-3)	13.3	9.1	5.7	36.2	2.9	32.9

* Si, Al, K, Na, Mg, P

Fig. 10 FT-IR spectra of sample (a-2) and sample (b-2) shown in Fig. 1.

で、As はこれによるものである。また、(a-3)および(b-3)の光学顕微鏡像には、(a-1)、(b-1)および(a-2)、(b-2)でみられなかった石黄と考えられる約 10~20 μm の黄色の粒子が混在していた。この分析箇所において、石黄が混在する理由は色の表現を変えるために混色したものと考えられる。また、これらの部分の褪色が小さいことと石黄成分との関係については今後検討する予定である。

以上の結果から、褪色原因のひとつは反応、拡散による Fe 濃度の減少である。

3.3.3 FT-IR

劣化した青色部におけるフェロシアン化鉄の存在を調べるため、FT-IR で赤外吸収の測定をした。劣化していない試料(a-2)および劣化した試料 b の(a-2)と同一領域(b-2)の FT-IR スペクトルを Fig. 10 に示す。上述のように、1600 cm⁻¹ 付近および 2300~2400 cm⁻¹ のピークは大気中の H₂O および CO₂ の振動に基づく吸収で、いずれのスペクトルでも同様に観察された。青色の発色を示す(a-2)のスペクトルでは CN 伸縮振動に基づく赤外吸収が 2090 cm⁻¹ 付近にみられるが、褪色した(b-2)のスペクトルではこの吸収がみられず、CN 基は存在しない。(b-2)に存在したと考えられるフェロシアン化鉄は保存中に分解し褪色したとみなされる。EDS の結果では、Fe は残存しているが、フェロシアン化鉄としてではなく、他の結合状態で存在するものと考えられる。

3.3.4 XRD

上述のように、フェロシアン化鉄(Fe₄[Fe(CN)₆]₃・

Fig. 11 XRD patterns of ferric ferrocyanide powder standard (FF), sample (a-2), and sample (b-2) shown in Fig. 1.

Fig. 12 Reflectance spectra of sample (a-1) shown in Fig. 1 after accelerated ageing at 353 K and 65%rh. (a) before ageing, (b) 8.6×10^4 s (24 h), (c) 2.6×10^5 s (72 h), (d) 6.0×10^5 s (168 h), (e) 1.7×10^6 s (480 h), (f) 2.1×10^6 s (576 h) and (g) 3.0×10^6 s (846 h).

$x\text{H}_2\text{O}$)の結晶が維持されなければ、青色の発色を示さなくなる。フェロシアン化鉄標準粉末、試料(a-2)および試料(b-2)のXRDスペクトルをFig. 11に示す。標準粉末のスペクトルでは、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ の5つのピークが明確に存在する。青色がみられる(a-2)のスペクトルではこれらの5つのピークが確認されるが、(b-2)のスペクトルでは $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ のピークは全く存在しない。この結果から、褪色の大きい試料の青色部(b-2)では、Feは存在するもののフェロシアン化鉄の結晶は維持されていない。

3.3.5 試料の強制劣化

フェロシアン化鉄が劣悪な環境下で分解し、青色を失うか否かを実験的に確かめるため、試料aの青色部(a-1)を湿熱雰囲気(353 K, 65%rh)下で強制劣化させた。この環境下における分光反射率の経時変化として、強制劣化前、保持時間 8.6×10^4 s (24 h)～ 3.0×10^6 s (846 h)の結果をFig. 12の(a)～(g)に示す。スペクトルの全体の形状に大きな変化はない

が、保持時間とともに反射率は低下する。スペクトル(g)で示すように保持時間 3.0×10^6 s (846 h)経過後もスペクトルの形状変化は小さく青色の発色が認められるが、470 nm 付近のピーク強度は試験前に比較して約35%低下する。これはフェロシアン化鉄が分解し、発色が弱まったことを示すものと考えられる。フェロシアン化鉄の劣化実験には長時間が必要と考えられ、引き続き、劣化実験を進めるとともに、フェロシアン化鉄のFT-IRスペクトルの定量的な評価と劣化機構の詳細の解明を進める。

4. 結 言

江戸時代後期の浮世絵版画(歌川豊国作)に用いられた顔料および染料について調べ、特に青色顔料について詳しく検討した。赤色部にはベンガラ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)と紅花、黄色部ではウコンと黄土、茶色部にはベンガラ、白色部には胡粉(CaCO_3)が用いられている。

青色顔料は、EDSによるFeの検出、FT-IRによるCN基の検出およびXRDの結果より、プルシアンブルーと呼ばれる青色顔料フェロシアン化鉄($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)が用いられている。フェロシアン化鉄が用いられている部分において、劣化程度の異なる同じ図柄の2試料の青色部を比較した結果、劣化により自然褪色した青色部では、Fe濃度の減少およびCN基の消滅が認められ、XRDでは $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ のピークが消滅した。また、劣化の進んだ試料中で青色の発色が維持されている箇所では、Fe濃度の減少がみられなかった。これらの結果からフェロシアン化鉄の分解およびFe濃度の減少が青色褪色の主な原因である。劣化程度の小さい浮世絵試料の青色部を湿熱環境における強制劣化を行った結果、分光反射率のピーク強度の低下が確認された。

本研究でXRD測定(RINT RAPID II-CMF)を手助けして頂いた株式会社リガクの生天目由紀子氏に感謝申し上げます。

文 献

- 1) K. Isii: *Nishikie no Hori to Suri Shinsoban*, (Unsodo, Japan, 2005).
- 2) J. Winter, J. Giaccari and M. Leona: Proc. the First Forbes Symposium, Scientific Research in the Field of Asian Art, (Freer Gallery of Art, in Association with Smithsonian, Washington DC, 2003) pp. 157-163.
- 3) E. W. Fitzhugh, Editor: *Artists' Pigments*, 3, (National Gallery of Art, Washington DC, 1997) p. 201.
- 4) S. Nagakura: *Physics and Chemistry Dictionary*, 5th ed., (Iwanami, Japan, 1998) p.1241.
- 5) E. W. Fitzhugh, Editor: *Artists' Pigments*, 3, (National Gallery of Art, Washington DC, 1997) pp.207-209.
- 6) K. Nakamoto: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., (Wiley-Interscience, 1970) pp. 178-186.
- 7) E. Hoshi and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **68** (2004) 894-898.
- 8) E. Hoshi and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **73** (2009) 387-393.