

第65回日府展市民講座
2018.5.20 東京都美術館講堂

材料科学から読み解く 北斎ブルー



佐藤勝昭

東京農工大学名誉教授（工博）

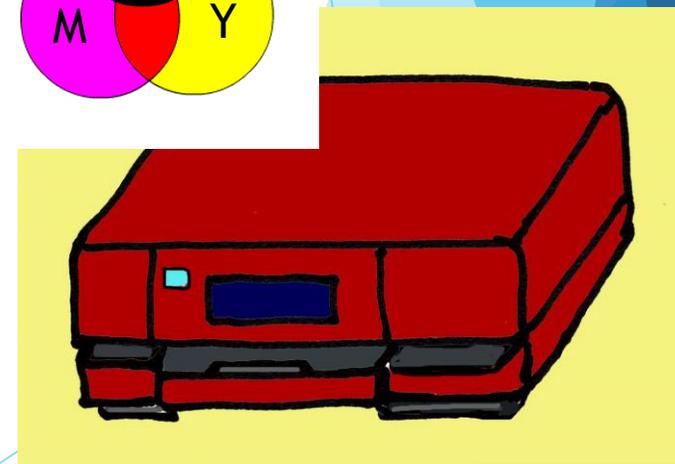
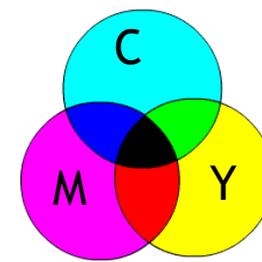
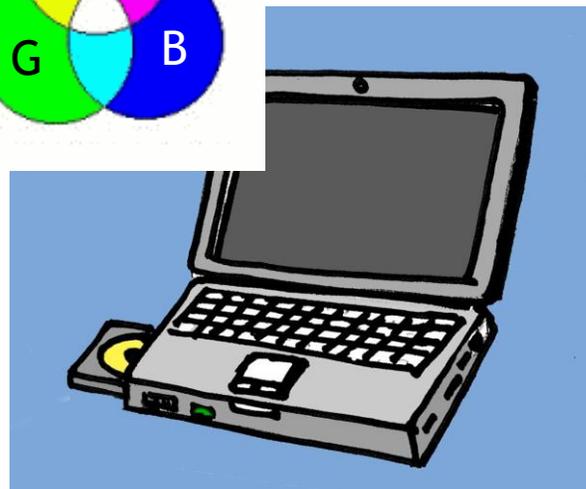
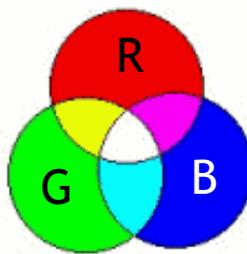
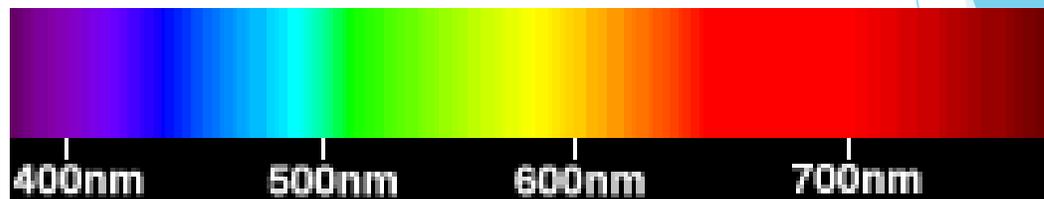
はじめに

- ▶ 葛飾北斎(1760-1849)の版画「神奈川沖浪裏」は、塚田先生の講演でご紹介した波頭の形状だけでなく、使われた青色着色料についても「北斎ブルー」として注目されてきました。
- ▶ 北斎ブルーの正体は、分析によってプルシアンブルーという鉄のシアン化物($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)であることが明らかにされています。
- ▶ この化合物は1700年代の初頭にドイツ（プロイセン）で開発され、日本に導入されたのは1700年代半ば、最初に絵画に用いたのは伊藤若冲の「群魚図」(1766)でした。
- ▶ この講演では、青色の絵の具の変遷を紹介しながら、浮世絵版画にプルシアンブルーが使われた経緯等をご紹介します。

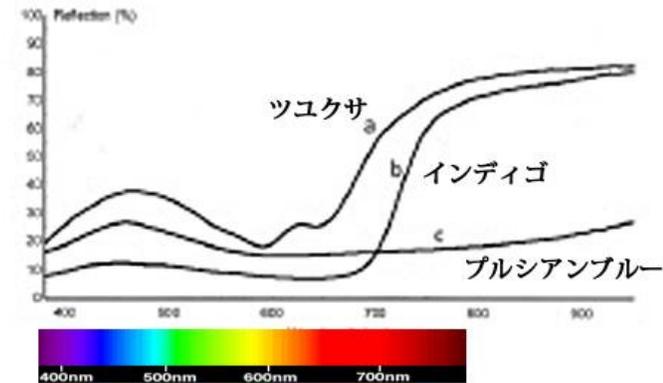
青色とは

- ▶ ヒトの眼は、波長380nmから780nmの間の光を感じますが、このうち、430-490nmの光を青と呼びます。紫に近い藍色から緑に近い空色まで幅があります。
- ▶ カラーモニターでは、赤・緑・青の3つの色を使って加色混合で色を表しており、光の3原色と呼びます。
- ▶ カラープリンターでは、シアン・マゼンタ・黄の3色を使って減色混合で色を表し、色の三原色といいます。

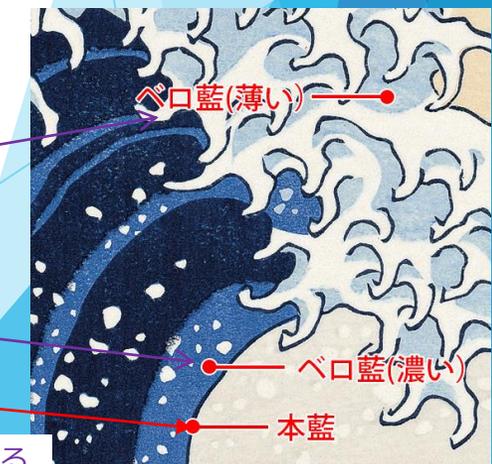
紫 藍 青 緑 黄 橙 赤



浮世絵版画の青の色材*



- ▶ 浮世絵色材の研究は下山進らが3次元蛍光スペクトル非破壊(3DF)分析法および放射性同位元素蛍光X線分析法(RI-FXA)およびVis-Nir反射分光によって系統的に行われております。*
- ▶ 版画の色材には、主として染料が、一部には顔料も用いられています。
- ▶ 浮世絵の青には、染料としては青花(ツユクサ)と藍、顔料としてはベロ藍(プルシアンブルー)の3種類が使われています。
- ▶ 葛飾北斎の「富嶽三十六景」「諸国瀧廻り」の空・海・瀧は、濃い青から薄い青へとグラデーションがある「ぼかし摺」が使われていて、全てプルシアンブルーが使われています。
- ▶ 一方、文字や輪郭線にも青が使われていますが、こちらは藍が使われています。
- ▶ 北斎は、主版に藍を用い、色版にはプルシアンブルーを使っていました。



*下山 進、下山 裕子：浮世絵の色材研究—浮世絵非破壊分析法の開発研究と浮世絵研究者との出会い—；文化財情報学研究（吉備国際大学・文化財総合研究センター）（14）63-74 2017年3月

浮世絵に使用された青の変遷*

- ▶ 明和期から寛政期(1765-1800頃)までは「青花」(ツユクサ)が使われました。
- ▶ 寛政後期から文化末期(1817年)頃に「藍」の使用が散見されます。
- ▶ 文政中期(1824年頃)になると「藍」が一般に使われるようになります。
- ▶ 天保元年(1830年)には「藍」から「ベロ藍(プルシアンブルー)」へ転換が始まります。
- ▶ 天保3年(1832年)には、ほぼ100%の浮世絵に「ベロ藍」が使われるようになります。

江戸の画家達

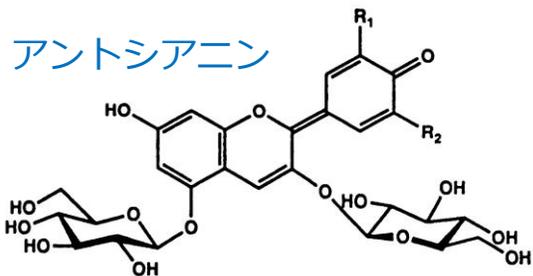
- | | |
|---------|-----------|
| ▶ 伊藤若冲 | 1716～1800 |
| ▶ 平賀源内 | 1728～1780 |
| ▶ 司馬江漢 | 1747～1818 |
| ▶ 喜多川歌麿 | 1753～1806 |
| ▶ 葛飾北斎 | 1760～1849 |
| ▶ 歌川広重 | 1797～1858 |

*下山 進、下山 裕子：浮世絵の色材研究－浮世絵非破壊分析法の開発研究と浮世絵研究者との出会い－；文化財情報学研究（吉備国際大学・文化財総合研究センター）（14）63-74 2017年3月

青色着色料の化学(1)

植物の色素*

- ▶ 花の色のうちで赤から紫・青色にいたる色合いは基本的にアントシアニンに由来するものが多い。
- ▶ このアントシアニン骨格は下図に示したような全部で6種類の基本構造しか自然界に存在しておらず、自然界に存在する非常に多様性に富んだ花の色の種類を考えると驚くべきことである。



R ₁	R ₂	アントシアニン*)	アントシアニン*)
H	H	ペラルゴニン	ペラルゴニン
OH	H	シアニン	シアニン
OCH ₃	H	ペオニン	ペオニン
OH	OH	デルフィン	デルフィン
OCH ₃	OH	ベツニン	ベツニン
OCH ₃	OCH ₃	マルビン	マルビン

*) アントシアニン系アントシアニンのうち配糖体に、アントシアニンはアントシアニンのアグリコンに対して用いられる呼び名

*中川敦史：ツユクサの青色色素コンメリニンの立体構造決定とその発色機構, 日本結晶学会誌 35,327(1993)

700nm 400nm

光のスペクトル

ルテイン

ベータカロチンやリコピンは野菜に含まれるカロチノイド

植物色素

- カロチノイド
 - bioportal.jp
 - クロロフィル (葉緑素)
 - クロロフィル a
 - クロロフィルは植物の光合成に必要な色素
 - ベタレイン
 - ベタニジン
 - ベタレインは中心子目に分布
 - フラボノイド
 - カテキン
 - フラボン
 - アントシアニン
 - デルフィニジン
 - シアニン
 - ペラルゴニン
 - デルフィニジン系アントシアニン
 - シアニン系アントシアニン

ツユクサの青はアントシアニンとフラボン、マグネシウムの複合体

アントシアニンは様々な配糖体が存在しバラなどの色の変化をかし出す

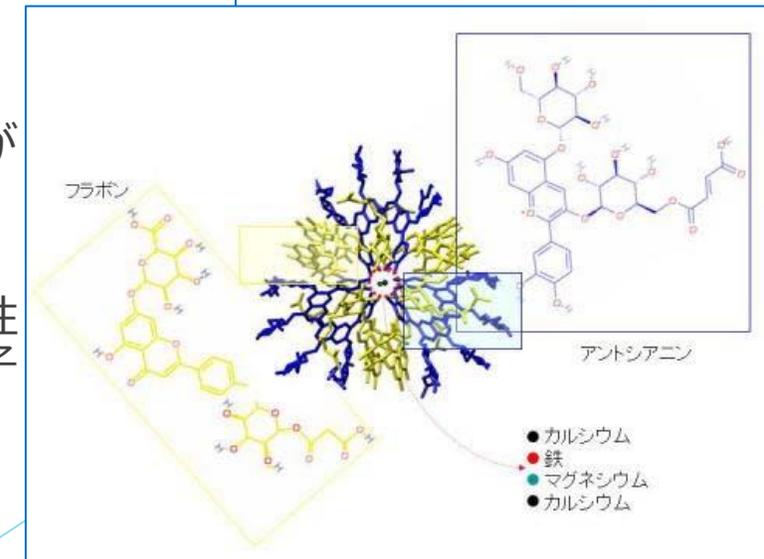
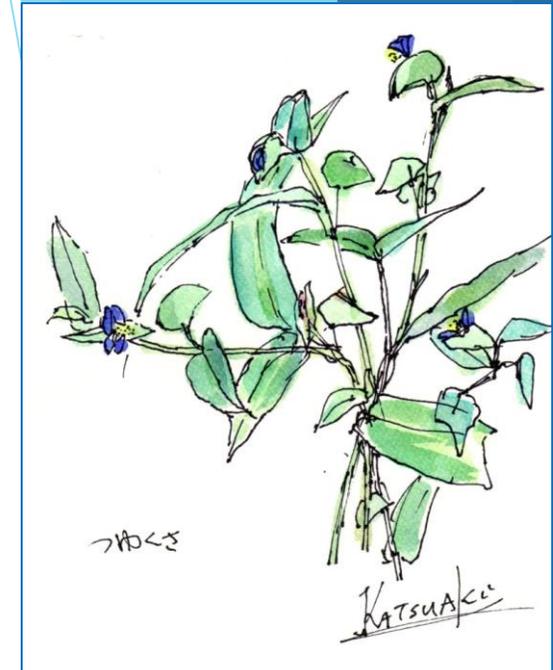
アサガオの色は液糖のpHで変化する

青色着色料の化学(1)

植物から作った青色着色料(1)ツユクサ*

▶ 青花 (ツユクサ) 縹色

- ▶ 縹 (はなだ) もしくは縹色 (花田色、はなだいろ) とは、明度が高い薄青色を指します。後漢時代の辞典によると「縹」は「漂」(薄青色)と同義であると書かれています。花色、月草色、千草色、露草色などの別名があり、これら全てがツユクサを表しています。(Wiki)
- ▶ ツユクサ(学名: *Commelina communis*) の青色色素はコンメリニンと呼ばれ、20世紀の初め頃から研究されました。1919年柴田らは金属にアントシアニンが配位した金属錯体が発色の原因であるという説を唱えました。1930年代になるとRobinsonらによって、フラボノイドなどの共存物質との分子間相互作用で、色の深化と安定化が起きるというコピグメント説が提唱されました。林らはコンメリニンを単離生成しMgを含む金属錯体であると発表しました。
- ▶ 最近の放射光を使った研究によってコンメリニンは低分子化合物が疎水性相互作用を中心として化学量論的に会合してできた新しいタイプの超分子であることが明らかになりました。



*中川敦史：ツユクサの青色色素コンメリニンの立体構造決定とその発色機構, 日本結晶学会誌 35,327(1993)

青色着色料の化学(1)

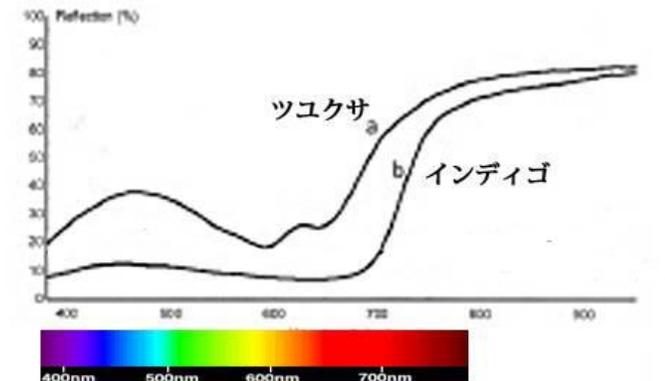
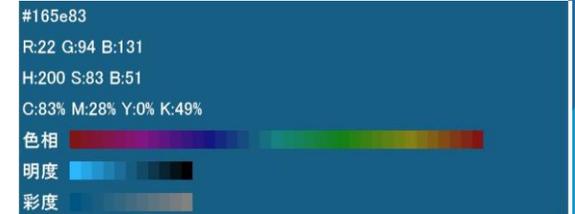
植物から作った青色着色料 藍色(1)

▶ 藍色 (あいいろ)

- ▶ アイの葉を発酵させて色素インディゴを水溶性とし、この溶液に糸などを浸した後空気にさらすと、酸化して藍色に発色します。この液に繰り返し浸すことによって濃くします。
- ▶ 日本の伝統的な色としては、藍のみで染めた色ではなく、藍に少量の黄の染料を加え、緑がからせたものを指します。藍のみで染めた色の伝統的な呼び名が縹色です。
- ▶ インディゴはツユクサに比べ反射率が低く暗い青色です。
- ▶ 現在では、インディゴを化学的に合成しています。



藍色



青色着色料の化学(1)

植物から作った青色着色料 藍色(2)

- ▶ インディゴの吸収帯のピークは610nmにあり、赤～緑が吸収されるので青く色づきます。
- ▶ この吸収帯はHN-C=C-NHに広がるπ性の分子軌道の電子が光を吸ってO=C-C=C-C=Oに広がるπ*性の分子軌道へ励起されることで生じています。
- ▶ 溶媒の種類によってHOMO-LUMOギャップが変化します。
- ▶ 光照射で吸収強度が弱くなり褪色(色あせ)します。

インディゴの化学式

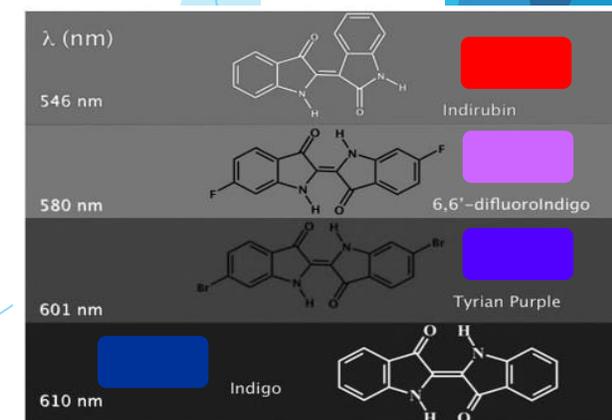
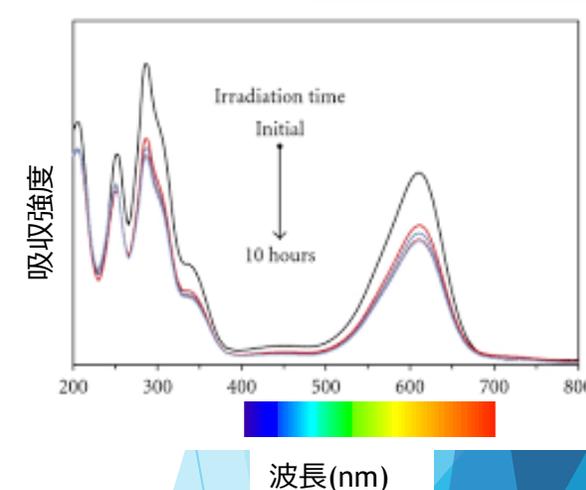
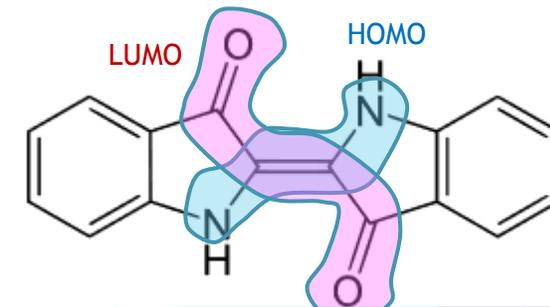


Fig. 3 The Change in colour of indigo derivatives by replacement in the 6,6' positions and to the structural isomer (indirubin). Data is in DMF from ref. 33 and 34. The wavelength maxima shifts ~64 nm from indirubin to indigo. The color changes from red (indirubin in the top) to blue (indigo in the bottom) with the light purple (difluoroindigo) and deep (Tyrian) Purple in the middle.

青色着色料の化学(2)

鉱物から作った青色着色料(1)

▶ ウルトラマリンブルー

- ▶ 青金石（ラピスラズリ）から作られる顔料及びその絵具、もしくは、同様の組成をもつ合成顔料およびその絵具のうちで青色のもの。中東から欧州に海を越えて来たのでウルトラマリンと呼ばれました。
- ▶ 組成については、 $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$ とか $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4,\text{S,S}_2,\text{S}_3,\text{Cl,OH})_2$ 、 $(\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4})$ などの記述があります。
- ▶ ラピスラズリをウルトラマリンの顔料にするにはまず石を細かい砂状に砕き、解かしたワックス・油・松ヤニなどと混ぜます。できた塊をうすい灰汁の中でこねると粒子が容器の底に沈んでいき、最終的には青い粒子を含んだ透明な抽出物が完成するわけです*。

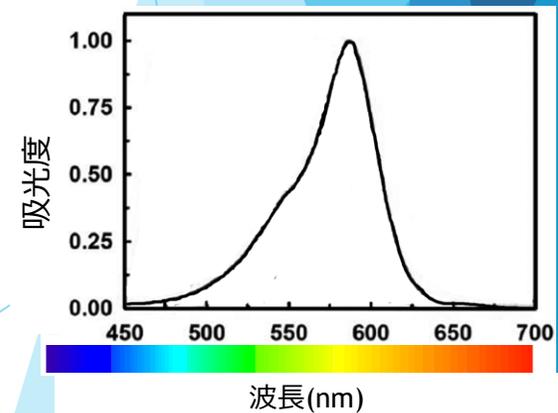
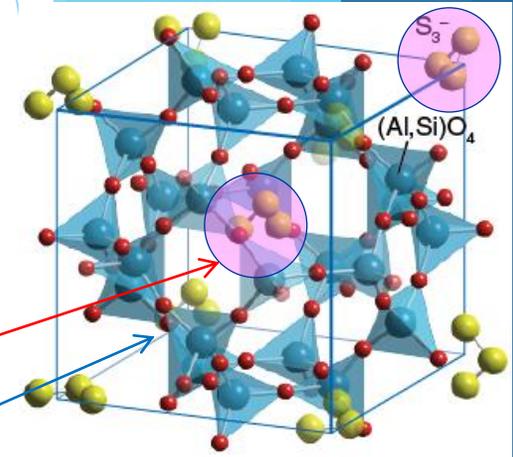


*<https://gigazine.net/news/20150610-world-costliest-color-ultramarine/>

青色着色料の化学(2)

ウルトラマリンの構造と着色の起源

- ▶ いくつかの鉱物では、その色を金属イオンを含まない分子軌道で説明できます。
- ▶ ラズライト（ラピスラズリ） $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSi})_{12}\text{O}_{24}(\text{S}_2,\text{SO}_4)$ の濃青色は、この最も顕著な例です。
- ▶ ウルトラマリン $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{S}_3)_2$ はソーダライト(方ソーダ石)のケージからできている。このケージは AlO_4 または SiO_4 の正四面体がつながったネットワークであり、 Na^+ と S_3^- を囲んでいます。
- ▶ この物質には、硫黄の分子単位を含み、不対電子がありません。Cottonらは、 S_3^- 分子単位の分子軌道における励起で、この強い吸収がおきると説明しています*。



*F. Albert Cotton, Jane B. Harmon, and Richard M. Hedges: J. Am. Chem. Soc., 1976, 98 (6), pp 1417-1424

青色着色料の化学(3)

動物成分を使って合成されたプルシアンブルー*

- ▶ 1704年ごろベルリンの染料業者（もしくは染料屋と言われている）のディースバッハの同室にいたディッペルが、ディースバッハの作っていた赤いコチニールレーキ顔料合成の際に、不足した「アルカリ」を貸して渡し、硫酸鉄などと混合したところ、予期せぬ鮮烈な濃青色を呈する顔料ができたのです。
- ▶ ディッペルの貸したアルカリは不純なものでした。ディッペルは、**動物の組織**の乾留を行い、民間薬などを製造していたのです。動物の組織にはタンパク質をはじめ窒素を含む有機化合物、そして赤血球に由来する鉄分が含まれ、これをアルカリと共に強熱すると熱分解して**黄血塩**（フェロシアン化アルカリ）ができます。これが、同時に混合された**硫酸鉄**と反応し、**プルシアンブルー**ができたと考えられています。同じく青色色素の代表である藍が植物染料の代表なのとは好対照に、プルシアンブルーは動物成分の成れの果てだったのです。
- ▶ その後、シアン(CN)化合物であることがわかり、人工合成されるようになりました。



試験管中で生じたプルシアンブルーの沈殿。プルシアンブルーは、分散性の高いナノメートルサイズの固体で、大変濃い藍色である。色が非常に濃く、他の色を食ってしまう扱いづらい色でもある。

*結晶美術館 プルシアンブルー https://sites.google.com/site/fluordoublet/home/colors_and_light/prussian_blue

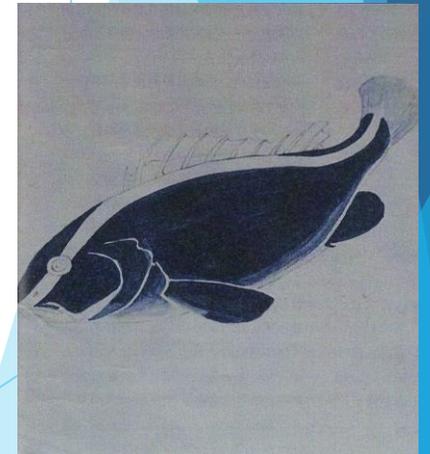
青色着色料の化学(3)

プルシアンブルーは1750年代に日本に来た

- ▶ プルシアンブルーは江戸末期に日本に来ました。歴史学者の石田千尋氏の調査によれば延享4年(1747年)に脇荷として持ち込まれたが、全量がオランダに返され、実際に日本に入ったのは宝暦2年(1752年)ということです。
- ▶ 平賀源内は「物類品隲」(1763)でこの青を紹介し、安永2年(1773)「西洋婦人図」に彩色し絵画に用いたのです。源内は「ベレインブラーウ」という名でこの西洋の青を紹介し、コバルト化合物だと考えていたようです。
- ▶ 最近の研究により、伊藤若冲による絵画「動植綵絵」のうち「群魚図」(1766)のルリハタを描いた部分が、日本で最初に絵画に用いられたプルシアンブルーだということがわかりました*。
- ▶ 源内にせよ若冲到せよ、当時の貴重な顔料(1752-1760に輸入された量は1.3kg)を利用しての絵画です。そのうち、出島から多くのヨーロッパからの貿易品にプルシアンブルーが含まれるようになり、さらに中国生産のプルシアンブルー(チャイニーズブルー)が輸入されるようになると、浮世絵に多く用いられるようになりました。



平賀源内：西洋婦人図（神戸市美術館蔵）



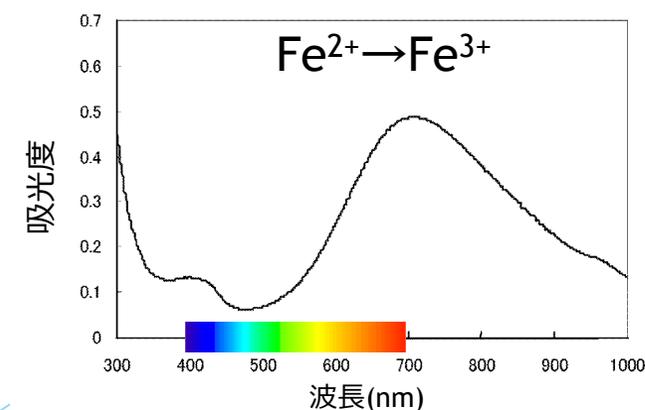
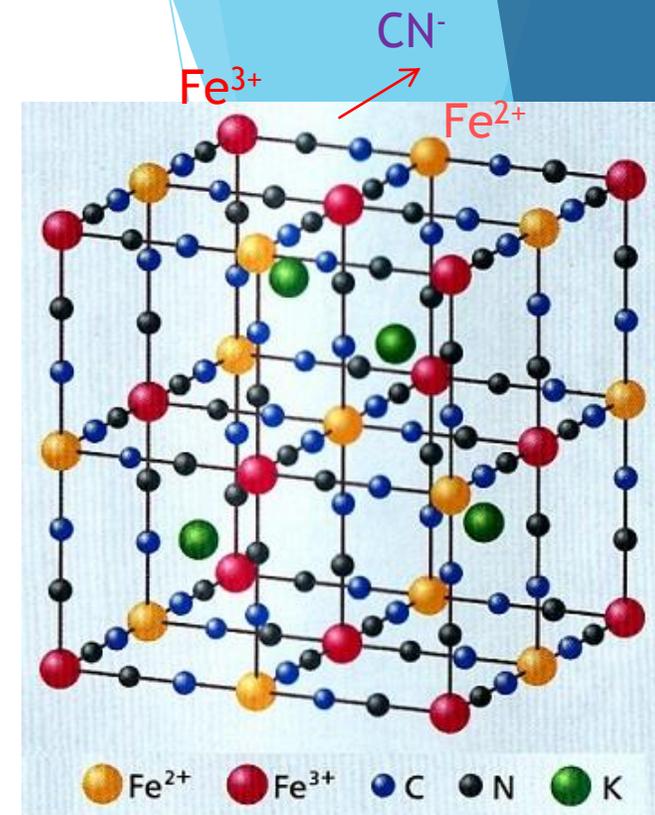
伊藤若冲：群魚図

*日経サイエンス2017年10月号pp55-61「若冲の青」を再現する

青色着色料の化学(3)

プルシアンブルーの化学

- ▶ プルシアンブルーは、鉄2価イオン Fe^{2+} と鉄3価イオン Fe^{3+} にシアニ化物イオン CN^- が挟まれた井桁状の格子を形作っています。この物質は水に溶けにくい無機高分子結晶です。鉄と錯イオンを形成しているため、一般のシアニ化合物とは挙動がまったく異なり、毒性はありません。
- ▶ このように酸化度が違う金属が混在している結晶では、電子はその金属に集まります。かつ、電子は Fe^{2+} と Fe^{3+} を間を容易に移動できます。移動するときに波長700nm付近にピークを持つ強い光の吸収が起き、普通の物質より鮮やかな色になります。プルシアン・ブルーの場合は橙色が吸収されて青く見えます。この青は非常に"強い青"です。
- ▶ プルシアンブルーは、着色力、隠蔽力共に極端に大きく、他の顔料とは桁違いに強い色です。耐光性に優れ、化学的にも安定です。酸には強く、アルカリとはゆっくりと反応します。



青色着色料の化学(3)

版画色材としてのプルシアンブルー*

- ▶ 浮世絵の制作における摺の工程では、膠水（にかわすい）と明礬（みょうばん）の混合液で礬水引き（どうさびき）をしてにじみ止めした1枚の和紙に主版を用いて文字や輪郭線を摺り、これに複数の色版を用いて構図の各所に色を摺り込みます。
- ▶ 色摺は色版に姫糊（米を煮た糊）を置き、それに色材を加えてブラシで広げ、その上に文字や輪郭線を主版で摺った和紙を裏返して位置を合わせ、その背をバレンで擦って圧力を加え、色料を和紙にしみこませ着色します。
- ▶ 和紙には、楮（こうぞ）を原料にした奉書（ほうしょ）という和紙が江戸時代から使われています。繊維が長く強靱で破れにくいからです。
- ▶ 繊維と繊維の絡み合う間にある空孔に顔料が入り込んで色が定着します。プルシアンブルーはナノサイズの微粒子となって水に良く分散しこの空孔に入り込みます。粒子が凝集すると濃青色、広く分散すると淡青色となります。
- ▶ この性質が浮世絵の「ぼかし摺」に向いており、北斎ブルー・広重ブルーをもたらしたのです。

*下山 進、下山 裕子：浮世絵の色材研究—浮世絵非破壊分析法の開発研究と浮世絵研究者との出会い—；文化財情報学研究（吉備国際大学・文化財総合研究センター）（14）63-74 2017年3月

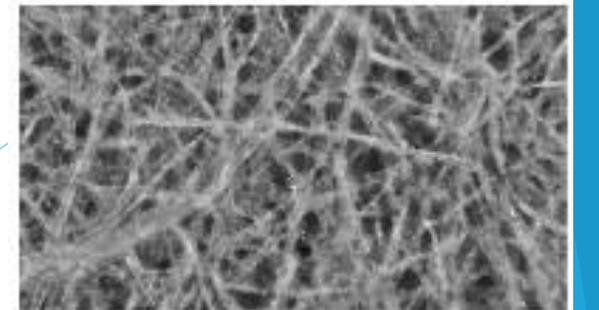


Fig. 10 和紙（楮紙）の顕微鏡写真

青色着色料の化学(4)

葛飾北斎弟子の画材からアラビアゴム*

- ▶ アラビアゴムは、北アフリカ産のアラビアゴムノキの樹液からできる天然樹脂。水によく溶け、水彩画の固着材などに使われます。昨年11月、北斎の弟子で小布施村（現小布施町）の豪農、平松葛斎（1792～1868年）の絵の具箱から、山内章さん(桃山学院大客員教授、文化財修復学)が黒褐色の固形物を回収。大阪産業技術研究所の分析でアラビアゴムと判明しました。
- ▶ 北斎が絵の描き方などを説いた「画本彩色通」でも画材として紹介され、江戸中期に秋田地方で生まれた洋風の絵画「秋田蘭画」にもアラビアゴムが使われたそうです。
- ▶ 山内さんが青い顔料の「ベロ藍」に、膠とアラビアゴムをそれぞれ溶いて描き比べたところ、アラビアゴムでは「濃い紺色から薄い水色まで美しい青」を表現できましたが、膠では「やや褐色に濁った紺色」だったということです。
- ▶ 北斎が制作に携わったとされるライデン国立民族学博物館（オランダ）所蔵の「花見」や「端午の節句」には透明感のある青色が描かれており、山内さんらは、アラビアゴムを使った可能性があるとしています。



平松葛斎の絵の具箱から見つかった黒や褐色のアラビアゴム=17日、小布施町の高井鴻山記念館

*信濃毎日新聞2018.4.18

おわりに

- ▶ この講座では、はじめに青色染料・顔料について歴史を振り返りました。
- ▶ 最初はツユクサの花から得た縹（はなだ）が使われ、その後、より堅牢なアイが用いられました。江戸末期になるとベロ藍（プルシアンブルー）が西洋から導入され、浮世絵の青の主流になりました。
- ▶ これらの色材は構造も発色の仕組みも異なることがわかりました。
- ▶ 北斎の大波には、材料科学による分析の結果、文字・輪郭線には植物由来の色材である「藍」（インディゴ）が使われ、波の色のグラデーションにはベロ藍（プルシアンブルー）が用いられていたことがわかりました。
- ▶ またベロ藍の発色を良くするために、膠に代えてアラビアゴムが用いられたのではないかともいわれていることを知りました。
- ▶ 浮世絵版画の見方が広がれば幸いです。