

「ベンガラ」の歴史と材料科学的研究」

岡山大学 大学院 教授 高田 潤

私の研究室（応用化学系学科の無機材料化学）では、優れた特性を有する新しい無機材料（セラミックスや金属）の研究開発、歴史的無機材料（主として遺跡からの出土金属遺物）の腐食と保存科学、および無機顔料と有田焼・備前焼の発色の科学を研究しています。取扱っている材料の中で、酸化鉄はこれらの3つの分野に共通する多彩な性質（磁氣的、電氣的、化学的、光学的）を示す大変面白い材料なのです。ここでは、この酸化鉄の1つであるベンガラについて紹介します。

ベンガラは、天然には赤鉄鉱として産出する酸化鉄（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）であり、その名はこれがインドのベンガル地方で産出したことに由来すると言われていています。このベンガラは、人類が最初に使った赤色の無機顔料です。フランス南西部のラスコー洞窟やスペイン北部のアルタミラ洞窟での赤色壁画は、約 17000 年前（後期旧石器時代）に作られたもので御存知の方も多いでしょう。特にラスコー洞窟壁画では生命力溢れる動物が見事に描かれています。一方、日本では縄文時代に土器などに施した赤色彩色が、ベンガラ使用の最古の事例でしょうか。9500 年前にまで遡るといわれる縄文時代早期の鹿児島県上野原遺跡や、縄文前期 5500 年前の青森県三内丸山遺跡などから出土する土器にその痕跡が見られます。古墳時代に入ると、北九州地方に数多く点在する装飾古墳（5 世紀ごろ）でも、ベンガラの赤の壁画が見られます。これらの赤色は当時“魔除け”、“厄除け”、“再生”の色と考えられていたようです。

少し時代が下った高松塚古墳（7 世紀末）では、石室の内壁面に漆喰を塗り、その上に描かれた人物像には極彩色が用いられています。ここで興味深いのは、2 種類の赤色を使い分けられていることです。例えば、女人像の赤い上衣はベンガラで、帯の赤は朱（水銀朱， HgS ）で彩色されています。これらは、全て天然の鉱物からの無機顔料であったために、変色することなく現在まで鮮やかな色を維持しています。

また、仏教の伝来に伴い、寺の建物にも赤いベンガラで彩色されたものが見い出されています。7 世紀に建てられた奈良県桜井市にある山田寺の鬼瓦の彩色にベンガラが用いられていることが発掘調査によって明らかになりました。また、山田寺では、金堂の回廊の柱（クス材やヒノキ材）の表面にもベンガラが塗られていた痕跡がありました。最近の調査では、斑鳩の里、法輪寺金堂の屋根の鴟尾がベンガラで赤く塗られていたことがわかり、話題になりました。当時赤い色の寺がとても映えていたであろうことが推測されます。

ベンガラは建築材料への代表的な利用例は、京都で見られるベンガラ格子などの建材塗料です。ベンガラの良好な耐候性や耐久性に加え、落着いた色あいの特徴を活しています。また、金閣寺の“さび壁”にもベンガラが使われており、その何とも言えない色あいが注目されています。

この様に、ベンガラは空気中で最も安定な酸化状態ですので化学的な変化が起こりにくく、耐候性・耐久性に優れた顔料と言えます。これに対して、有機顔料（絵具）を使って描かれた赤色は、化学的には不安定であり、時間が経つとともに変色・褪色してゆきます。そのよい例として、レオナルド・ダヴィンチ作の“モナリザ”の頬と唇の色に見られます。制作当時のバラ色やくれない色がわずかに約 500 年後の現在色褪せています。

さて、日本で最初に人工的にベンガラが製造されたのは、備中・吹屋（現・岡山県成羽町）で 1704 年頃でした。吹屋の銅山からの副産物である硫化鉄を出発原料として、これを焼いて中間生成物の淡青色のローハ（硫酸鉄水和物 $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）を作り、さらにこれを焼いて酸化することで赤色のベンガラを製造することに成功しました。この方法ではかなり多量のローハやベンガラを製産できる上に、色が鮮やかであったため、様々な用途（磁器、漆器、建築材の顔料）に利用され、日本全国に販売されました。中でも、少し前（1650 年頃）に開発された肥前・有田の「赤絵」の顔料として吹屋ベンガラ（厳密にはローハ）が用いられました。有田の「赤絵」はヨーロッパへ輸出され、王侯・貴族達に珍重されるとともに、ヨーロッパで彩色磁器の製造を誘発しました。

その後、吹屋ベンガラは明治、大正、昭和と製造が続きましたが、昭和 40 年代には、製造途中で排出される硫酸ガスや廃水による公害のために、製造中止となりました。現在では、湿式法によって高純度ベンガラが化学的に製造されています。しかし、極く最近でも、有田の著名な陶作家から吹屋ベンガラ（ローハ）を求める声が強くなり、吹屋ベンガラの色鮮やかな赤色の再現が望まれています。ところが、「何故吹屋ベンガラが色鮮やかなのか」という理由が現在もお不明であり、これまでは再現することが難しい状態でした。

そこで私達の研究室では、「吹屋ベンガラ」を科学的に分析してその秘密を明らかにした後に、得られた結果をもとに現代の高純度の試薬を使って美しい赤色のベンガラの再現を試みることにしました。まず、吹屋地区のベンガラ豪商の子孫の田村 教幸氏（吹屋ふるさと村前村長）を訪ねました。江戸時代からの家屋や古文書を見せていただくとともに、当家に今も保存されている貴重な“吹屋ベンガラ”粉末を 5 種類少しずつ提供してもらいました。これらは今から約 100 年程前に製造されたもので、中には、桐箱に入れて大事に保管されているものもありました。さて、これらを研究室に持ち帰り、粉末 X 線回折装置、走査型電子顕微装置や分光測色計などによって詳細に調べました。その結果とても興味あることがわかりました。つまり、“吹屋ベンガラ”は赤色の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以外に、不純物（アルミニウム、ケイ素、硫黄）が少し混ざっていることやベンガラ粒子が非常に細かく（100～200 ナノメートル*）、かつ粒子が細かい程赤い色が鮮

やかであることが判りました。ただ不純物は、いつ混入したのか（原料のローハに含まれていたのか、それともベンガラ粉末を石臼で粉砕するときに混入したのかなど）、さらには色調にどのように影響するのかは明らかではありません。しかし、これらの結果は、“吹屋ベンガラ”を研究室で再現するためには大変役立つ情報でした。

私達は、ベンガラの色調にアルミニウムの添加とベンガラの粒子サイズが影響するとの仮説をたてて、“吹屋ベンガラ”の再現を試みました。出発の原料として高純度の市販のローハ（99.0%）と酸化アルミニウム（99.9%）を用いて、これらを混合・粉砕して空気中で650～850℃の温度範囲で1時間加熱し色々なベンガラを作製しました。その結果、加熱温度によってベンガラ粒子のサイズが大きく変化し、それにもなって赤色の色調が著しく変わることを見出しました。（写真）つまり、加熱温度が低い程ベンガラ粒子は小さくなり、色が鮮やかな赤を示すことがわかりました。（ベンガラの粒子の平均の大きさは、650℃で加熱すると約50nmに対して、850℃の場合には約500nmと10倍の大きさです）さらに、アルミニウムがベンガラ（ α -Fe₂O₃）に入ることによって色調が一段と良くなることも明らかになりました。最終的には、最も美しい赤色のベンガラは、5%アルミニウムを添加したものを650℃で加熱すれば得られ、ベンガラ粒子が50ナノメートルと微細な場合だとわかりました。しかも、その色調は現存する“吹屋ベンガラ”よりも鮮やかなもので、私達の実験で吹屋ベンガラを十分に再現できることが明らかになりました。

ここでご紹介したように、江戸時代に開発された“吹屋ベンガラ”は、ローテクノロジーではなく、現在注目されているナノテクノロジーに属するものであることは大変な驚きです。日本の伝統的技術や材料を今もう一度科学的に見つめ直しその秘密を明らかにすれば、次世代の優れた材料や技術に発展すると考えます。

*1 ナノメートルは 100 万分の 1mm