文化財に用いられた色材料の紫外放射による同定[†]

神 庭 信 幸*

1. 紫外放射の功罪

文化財の保護のために紫外放射は有害な存在であっても、役に立つことはほとんどないと言ってよいだろう。博物館の展示照明には自然光を用いる方法と、蛍光灯や白熱電球などの人工光源を用いる方法があるが、文化財がそれらの照明により退色などの劣化を生じることは経験的に理解されてきたことである。そしてそれに紫外放射が大きく関わっていることが明らかになっている。通常の展示では波長域としては可視光線のみが必要とされるので、博物館施設では紫外放射が積極的に排除されている。光源を自然光に求める場合には、採光窓に紫外放射を吸収しやすいアクリル板や紫外放射吸収フィルターを貼ったり、ルチル型酸化チタン、鉛白、ジンクホワイトなどの紫外放射を吸収しやすい塗料を用いて壁面を塗装する工夫がなされる。蛍光灯の場合にも紫外放射吸収フィルターを管の周りに貼ったり、管壁に紫外放射吸収効果のある微粉末を塗布した蛍光灯が利用される。通常の白熱電球の放射に含まれる紫外放射量は他の光源に比べて少なく、その値は $60\sim 80\mu\text{W}/\text{lm}$ 位であると言われており、その白熱電球が放射する紫外放射量については特に問題にされていない。現在、 $75\mu\text{W}/\text{lm}$ という値が博物館・美術館における紫外放射量の安全基準の最大値となっている¹⁾。

一方、文化財の材質の調査・研究に紫外放射を積極的に応用し始めたのは1950年代の頃からで²⁾、奈良時代に描かれた密陀絵と考えられる絵画の調査に用いられたのが最初であろう。密陀絵とは、鉱物顔料を植物性の乾性油で練った絵具で、絵具の種類としては西欧の油絵具と同種類のものである。日本では動物性蛋白質の膠が古来から使われてきたと考えられてきたことから、この絵画が密陀絵であるか、あるいは膠絵であるかを判断することがまず重要な課題であった。貴重な文化財から極く僅かであっても試料を採取することは現在でもそうであるが、当時あっては一層のこと許されない状況であったため、非接触による素材の同定法が求められた。そこで紫外放射の照射によって発生する蛍光の観察が行われた訳である。

現在、文化財からの試料採取は僅かずつではあるが行われるようになり、より精度の高い分析が期待できるようになっている。しかし、文化財の調査はあくまで非接触、非破壊が原則であるためガンマ線、X線、近赤外放射と共に紫外放射を用いた光学的方法是今後とも重要な分析手段として利用されて行くだろう。本稿では文化財に用いられた色材料の材質の同定に関して、紫外放射を用いた方法について述べてみたい。

2. 紫外放射による絵画の表面観察

紫外放射のような電磁波が物質に照射されると、その一部は物質を構成する分子に吸収され、残りは表面で反射される。紫外放射の吸収により物質の分子は励起され、励起された分子は吸収した余剰のエネルギーを振動エネルギーとして放出したり、あるいは再び電磁波として放出して元の安定した分子状態に戻る。電磁波の放出は 10^{-8} 秒と言う短い時間で起こり、この現象を蛍光と呼ぶ。蛍光を発する物質は有機物がほとんどで、無機物は稀である。蛍光現象により放出される電磁波の波長は、吸収された電磁波の波長よりも長い。言い換えれば、365nm 付近の強い紫外放射で照射された物質から発する蛍光は、ほぼ400nm 以上の可視光域にピークを持つ光である。

蛍光の強さや中心波長は、物質によって異なる³⁾⁴⁾⁵⁾。数種類の物質についての測定例を示すと、ジンクホワイトの主波長は520nm 付近、カドミウムイエロー・レモンは660nm、マダーレーキは620nm、カドミウムイエロー・ライト、ミドル、ディープは680nm、カドミウムオレンジ、カドミウムレッド・ライト、ディープは750nm 付近に蛍光のピークが存在する。また、レーキ系顔料では図1のようになる。油絵具のメジュームとなる亜麻仁油の蛍光の強度は乾燥と共に増加し、中心波長は僅かに波長長側に移動する(図2)。乾燥固化後における亜麻仁油の蛍光中心波長は520nm 付近にある。天然樹脂の蛍光中心波長は500nm 付近に集中している(図3)。日本画など膠絵メジュームとなる膠は480nm 付近である。

このような性質を絵画の表面観察に応用すると、ワニスなどの表面保護のために塗布された樹脂の分布、あるいは後世に新たに付け加えられた絵具の存在をオリジナルの絵具と分離して視覚的に認識できるようになる。同じ材料で一様に塗られている部分に異なるものが使用されている場合や、材料の厚みや濃度に偏りがある場合に、紫外放射を

[†]The Use of Ultraviolet Radiation for the Characterization of Colouring Materials of Cultural Properties.

* 国立歴史民俗博物館情報資料研究部 Nobuyuki Kamba

図1 紫外放射蛍光スペクトル
(1)ローズマリー, (2)ピンクマダー, (3)マダーレーキ, (4)ローズマダー
Rene de la Rie, E., 'Fluorescence of Paint and varnish layers (PART I)', SIC, 27, (1982) 1-7

図2 亜麻仁油の紫外放射蛍光スペクトル
(1)生の油, (2)日光の下に5週間置いた乾燥膜, (3)日光に5週間+暗所に10日, (4)日光に5週間+暗所に4週間, (5)日光に5週間+暗所に8週間, (6)日光に5週間+暗所に4ヵ月, (7)日光に5週間+暗所に7ヵ月.
Rene de la Rie, E., 'Fluorescence of Paint and varnish layers (PART II)', SIC, 27, (1982) 65-69

図3 天然樹脂の紫外放射蛍光スペクトル
(1)サンダラック, (2)ダンマル, (3)マスチック, (4)ベネチアンテレピン.
Rene de la Rie, E., 'Fluorescence of Paint and varnish layers (PART II)', SIC, 27, (1982) 65-69

照射することによって発生する蛍光スペクトルや強度に変化が生じる。それを写真フィルム上に濃度差として記録する。こうして撮影したものが図5, 6である。簡便な方法ではあるが真贋の判定や、修復処置方法の検討には大いに役に立つ。

紫外放射による蛍光ではなく、紫外放射の反射率が材質により異なることを用いて表面状態を記録することも可能である。例えば、300nm から400nm にかけての紫外域における白色顔料の分光反射スペクトルは、図4のようになる。通常の写真では得にくい絵画表面の細かな亀裂の分布や、微妙な絵具の厚みの差などを紫外放射反射により記録することが可能になる。また、標本となった蝶の雌雄の判定にも紫外放射の反射が応用できることが分っている。

図4 白色顔料の紫外放射反射分光スペクトル(縦軸: 反射率, 横軸: 波長)
(1)ジンクホワイト, (2)チタニウムホワイト・アナターゼ型, (3)チタニウムホワイト・ルチル型, (4)炭酸カルシウム

3. 紫外放射による色材料の分析

紫外放射を用いた写真記録は、写真上の濃度差により表面状態を全体的に把握するのが目的であるが、個々の材料の科学的組成を分析する手段としても紫外放射は利用される。それらのほとんどは蛍光スペクトルの検出によるものである。

水銀あるいはキセノンランプから放出される365nm 附近の紫外放射,あるいは窒素レーザーから照射される337.1 nm のパルス状の紫外放射⁶⁾を用いて絵具や染料の分析が行われる。鉱物顔料や人造無機顔料などの無機物に関しては蛍光X線分析やX線回折分析により材質を構成する元素や結晶形を非接触、非破壊的に同定することが今日では可能になっているため、紫外放射は有機質素材である染料や絵具のメデュームの同定に利用されることが多い。

わが国には天然染料で染めた染織品が数多く存在し、その代表的なものとしては、奈良の正倉院に保存される上代裂である。これは奈良時代の布で、植物の樹皮や根に含まれる染料や昆虫の分泌物に含まれる染料を用いて色鮮やかに染色されている。青色系の天然染料は藍、黄色系は刈安、うこん、きはだ、赤色系は茜、紅花、蘇枋、紫系は紫草などがあり、それらが単独あるいは2種類が複合的に用いられている。それらの蛍光スペクトルは図7のようになる。スペクトルは比較的ブロードなものであるため、染料の確定には十分な注意を要する。また、2種類の染料が複合さ

れている場合には、どちらか一方のスペクトルが得やすく、一般的には両者の同定は困難である。

絵具に含まれるメデュームは、絵画の時代的な移り変わりと共に変化してきた。メデュームの確認は絵画技術の研究のみならず、絵画を保存修復する上で重要な作業である。

図7 天然染料の蛍光スペクトル

(1)藍, (2)コチニール, (3)紅花(韓紅), (4)紅花(紅), (5)うこん, (6)きはだ

絵画技術史上に現れたメデュームは、卵や膠などの蛋白質、亜麻仁油(リンシードオイル) 胡桃油(ウォールナットオイル)、けし油(ポピーオイル)などの植物性乾性油、更に樹木から採取される天然樹脂などの有機質材料である。

最近ではこれらの有機質材料は、極く少量の試料を用いて各種のクロマトグラフィーとマススペクトル法を組み合わせた方法により精度の高い同定が行われるようになってきている。ところが、絵画を構成する絵具の層は図8に示すように、それぞれの層が数 $10\mu\text{m}$ 程度の厚さを持った多重構造になっていて、クロマトグラフィー法では絵具に含まれるメデュームは総て確認できるが、層毎のメデュームの分離は不可能である。絵具の塗り重ね方などの絵画技術や、後世の描き直しあるいは修復による補彩の箇所の確認には、それぞれの層について分析する必要がある。ここに蛍光分析が利用されることになる。

大きさ 0.5mm 程度の極く微量の絵具片を採取し、図8の様に絵具の重なり方向の断面(クロスセクション)を作製する。それを光学顕微鏡の下で観察しながら、染色液を

断面に塗布して各層を染色する。これまでは卵や膠などの蛋白質のメデュームには Ponceau S、植物性乾性油には Sudan Black B などのジアゾ染料が用いられてきた。前者は蛋白質反応として赤色、後者は乾性油反応として青色を呈する。最近では微量の存在でも確認できるように蛍光性の染料である fluorescein isothiocyanate (FITC) や Rhodamine B などが用いられ、染色後、断面に 365nm 附近の紫外放射を照射して染色部位の蛍光を確認する。蛋白質を染色した FITC は紫外放射により黄緑に蛍光し、乾性油を染色した Rhodamine B は明るい赤橙色の蛍光を発する。これにより蛋白質と乾性油の区別がより容易になった⁷⁾。

4. おわりに

文化財の材質の紫外放射による同定法に関して述べた。現在のところ、材質の成分分析に関しては補助的手段の域を出ないが、材質表面の状態検査には有効な手段であると言える。非接触・非破壊の方法による材質同定のニーズは、今後ますます高まることが予想され、紫外放射の利用を更に有効に行う必要があるだろう。

参考文献

- (1) Thomson, G., 'Museum Environment', Butterworths, 1978
- (2) 東京国立文化財研究所光学研究班: 光学的方法による古美術の研究, 吉川弘文館, 1955
- (3) Rene De La Rie, E., 'Fluorescence of paint and varnish layers (Part I)', SIC, 27 (1982) 1-7
- (4) Rene De La Rie, E., 'Fluorescence of paint and varnish layers (Part II)', SIC, 27 (1982) 65-69
- (5) Rene De La Rie, E., 'Fluorescence of paint and varnish layers (Part III)', SIC, 27 (1982) 102-108
- (6) 三好正毅, 池谷元何: 窒素レーザー励起による油絵具の発光と絵画の顔料同定への応用, 古文化財の科学, 27, 1-7 (1982)
- (7) Wolbers, R., Landrey, G., 'The use of direct reactive fluorescent dyes for the characterization of binding media in cross sectional examinations', Preprints of the 15th annual meeting of The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Canada, May 20-24, 1987

注: 図5・6・8は口絵を参照