

# 紫外・可視反射スペクトル法による 染料非破壊分析のための基礎研究（2） — 緑色系漆に用いられるインディゴの検出 —

吉田 直人・三浦 定俊

## 1. はじめに

我々は、蛍光X線では検出できない有機質文化財材料、特に染料を非破壊・非接触的に分析する目的で、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移エネルギーに相当する紫外および可視光の波長毎の反射率測定“紫外・可視反射スペクトル法”による染料の同定について基礎的な検討を一昨年度より行っている。これまでに、紙や布などに染色した試料によるスペクトル測定結果より、インディゴや茜など、多くの染料が紫外域に特異的かつシャープな、一つないし複数の反射帯を有すること、スオウでは媒染によって色調が変化しても、紫外域のスペクトルは変化しないこと、さらに短時間の測定では、紫外線照射による退色は無視しうるほど小さいことなどを報告し、この手法が、染料同定に有力な情報を与える事を、論文や学会発表を通じて報告した<sup>1,2)</sup>。

また、応用例として、国内で非常に古い時期（江戸末期～明治初期と考えられている）に洋式製本されたと考えられている書物の装丁に使われた表紙布を分析し、その図柄がインディゴ系の染料で彩色されていることを示唆する結果を得た<sup>3)</sup>。現在、この分析法の実用化に向けて、継続して基礎研究を進めているところである。

本稿では、漆工品において、色漆に含まれる染料、特に今回は、緑色系漆に混合しているインディゴの検出を目的に、モデル試料の紫外・可視反射スペクトル測定を行い、インディゴに相当するスペクトルが得られるかどうか検討を行った。日本では、18世紀以降の江戸時代中後期に、主に地塗り漆として、黄色顔料である石黄とインディゴを主成分とする青色染料である植物藍（藍蠟）を混合した緑色系漆が使った漆器が出現している。このような資料の漆膜には青色の微粒粉が存在し、DMFによって抽出された青色成分は、インディゴに似た吸収スペクトルを持つことが北野らによって報告されている<sup>4,5)</sup>。

今回我々は、緑色系漆に混合される藍の非破壊的検出を目指し、そのための基礎的検討として、合成インディゴを混合した木地呂漆を手板に塗布、乾燥させたシンプルなモデル試料について、漆の反射率を基準とした紫外・可視スペクトルを測定した。得られたスペクトルを木綿布に染色したインディゴでのもの、およびガラス板に塗布した試料の透過スペクトルと比較し、漆自身による光吸収や、インディゴ粉末による光散乱がスペクトルに与える影響について検討を行い、緑色系漆におけるインディゴ（藍）の非破壊検出の可能性について考察した。

## 2. 試料および測定

### 2-1. 試料について

モデル試料として、目白漆芸文化財研究所に依頼し、木地呂漆に微粉末状の合成インディゴを等量で混合し、手板（カツラ材、直径約10 cm、厚さ約1.5 cm）に塗布、乾燥させたものを作成した。白色校正用として、インディゴを混合しない試料もあわせて作成した。

また、比較試料としては、透過スペクトル測定用に、木地呂漆と合成インディゴを重量比10：1および50：1で混合したものを、220 nm以上の光を90 %以上透過する厚さ1 mmの石英製スライドガラス（松浪硝子工業社製）2枚の間に塗布、圧着したのち乾燥させたものを用意した。さらに、木綿布にインディゴを染色した試料も用意した。

## 2-2. スペクトル測定

スペクトル測定に用いた装置は既報<sup>1)</sup>と同様、大塚電子製の光ファイバー投受光型超高感度紫外・可視分光光度計MCPD-7000(写真1)である。その概要を以下に記す。

分光器：ブレードホログラフィック型

検出器：冷却型CCDリニアイメージセンサー

プローブ：石英光ファイバー

光源：外部光源(大塚電子製MC-2530)

重水素ランプ(25W, 紫外部)およびハロゲンランプ(20W, 可視部)

測定波長域：220～800 nm (波長分解能最大1.25 nm)

照射径はファイバー先端・サンプル間距離に応じ、調節可能 (照射距離1 cmで照射径3 mm)

モデル試料および木綿布試料の反射スペクトル測定は、遮光用アダプタ(写真1)によって完全に外光を遮断した状態で実施した。試料面に垂直な方向に対し、受光角は $0^\circ$ に固定、照射角は $0^\circ$ と $45^\circ$ の異なる角度で測定を行った(以下、 $0^\circ/0^\circ$ 、 $45^\circ/0^\circ$ と表す)。 $0^\circ/0^\circ$ では同軸ファイバーを、 $45^\circ/0^\circ$ ではそれぞれ独立したファイバーを照射、受光用に用いた。モデル試料、木綿布試料ともに、インディゴが存在しない状態での反射光量を100%とした反射スペクトルを得た。測定時間は両者ともに250ミリ秒である。連続5回測定したスペクトルを平均したものを結果とした。

スライドガラスに塗布した試料の透過スペクトル測定は、照射および受光ファイバーを6 cm間隔で向かい合わせに配置、その中心にスライドガラスを光軸に垂直となるように固定した状態で実施し、インディゴを混合していない漆での透過光量を100%とした相対透過率としてスペクトルを得た。測定時間は25ミリ秒、反射スペクトルと同様、5回測定の平均値を結果とした。



写真1

(左) MCPD7000

(右) 遮光用アダプタ

### 3. 測定結果および考察

#### 3-1. 漆の光吸収特性

インディゴのスペクトル測定に先立ち、木地呂漆の測定波長域における光吸収特性を把握するため、石英スライドガラス2枚に挟んだ状態での透過スペクトル測定を行った。図1にその結果を示す。これは2枚合わせたスライドガラスの透過光量を基準(100%)としたスペクトルである。木地呂漆は無色ではないが、今回はスライドガラスに圧着した試料を用いたため、光が透過する層はごく薄く、400 nm以上ではほぼ100%かつ一定の透過率を示した(数十nm周期の波は光の干渉)。その一方、これより短波長では急激に透過率が下がり、300 nm未満ではほぼゼロとなった。この吸収は、主成分であるウルシオール重合体、またその他の有機成分分子の二重結合π電子の励起によるものと考えられる。このような強い吸収を起こす事は、当然インディゴを混合した試料測定にも影響を与え、正確な結果を与えない恐れがある。従って、比較試料とモデル試料とのスペクトル比較は、漆による光吸収が軽微な400 nm以上の波長域を対象とすることとした。

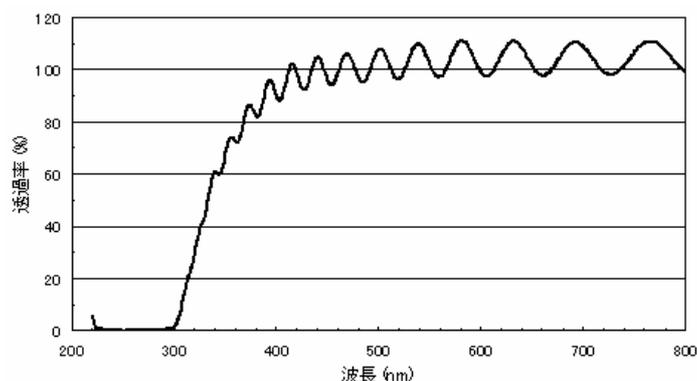


図1 木地呂漆(2枚の石英スライドガラスに挟んだもの)の透過スペクトル

#### 3-2. 比較試料の透過および反射スペクトル

比較試料のスペクトルを図2および図3に示す。前者は、木地呂漆に混合したインディゴ(石英スライドガラスに塗布)の透過スペクトル、後者は木綿布に染色したインディゴの反射スペクトルである。

透過スペクトル(図2)では、400 nmから450 nm付近まで透過率は上昇を続けたのち減少に転じ、690 nm付近で再び上昇を始めた。つまり、690 nm付近に吸収ピークを有するということになる。また、図2からは、550 nm付近にも弱い吸収ピークが認められた。二つの異なる混合比で測定を行ったが、300~800 nmの波長域では、スペクトルに著しい相違はみられなかった。

木綿布試料の反射スペクトル(図3)でも、波形はほぼ一致したが、二つのピークがそれぞれ10~20 nm程度短波長側にシフトした。これは、漆に混合された状態ではインディゴはほとんど溶解せず粉末のまま存在し、木綿布試料では、繊維に分子として結合しているという、インディゴ自体の状態およびその周囲の物理化学的環境の相違が反映されていると推測している。なお、図3の反射スペクトルは、既報<sup>9)</sup>のものとよく一致している。

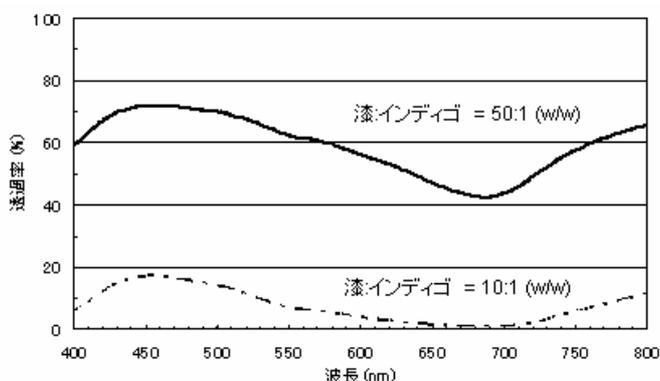


図2 木地呂漆に混合した合成インディゴ(2枚の石英スライドガラスに挟んだもの)の透過スペクトル

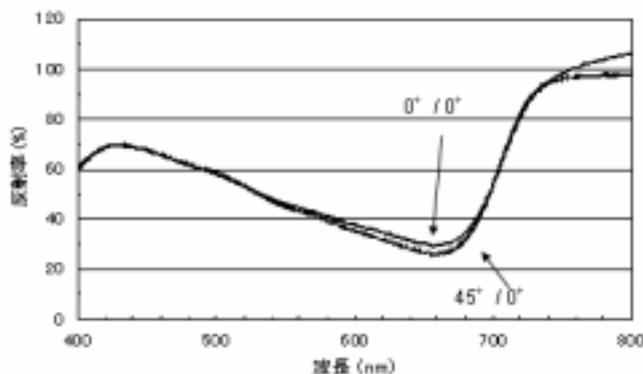


図3 木綿布に染色したインディゴの反射スペクトル

### 3-3. モデル試料の反射スペクトル

手板に塗布したインディゴ混合漆の反射スペクトルを図4に示す。670 nm近辺での吸収ピークは認められたものの、比較試料のピーク(図3参照)と比較してブロードであった。また、短波長側から長波長側まで、反射率はほぼ減少を続けた。さらに、45° / 0° の条件下では、特に短波長方向で漆のみの試料に対する反射率が100%をはるかに超えるという結果となり、全体の波形も0° / 0° の結果との間に木綿布試料ではみられないほどの相違があった。

この理由は、粉末状態で漆に存在するインディゴによる光散乱にあると考えている。写真2はファイバー顕微鏡で試料表面から撮影した像である。混合した粉末状のインディゴが分布している様子がわかる。このような状態のもとでは、短波長の光ほど強く散乱する傾向がある。インディゴ粉末による強い散乱光が受光ファイバーによって検出されたため、“見かけの”反射率が短波長側ほど強くなり、結果として670 nm付近のピークのみがインディゴ分子の $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移による光吸収としてスペクトルに表れたと考えられる。また、斜め方向から照射するほど、光散乱による見かけの反射率の増加が顕著になることも示された。

江戸期の緑色系漆でも、インディゴ(藍)が粉末で漆膜中に分散していることが分っていることは先に述べた。このような実資料をこの方法で同定しようとする際にも、同様の光散乱が

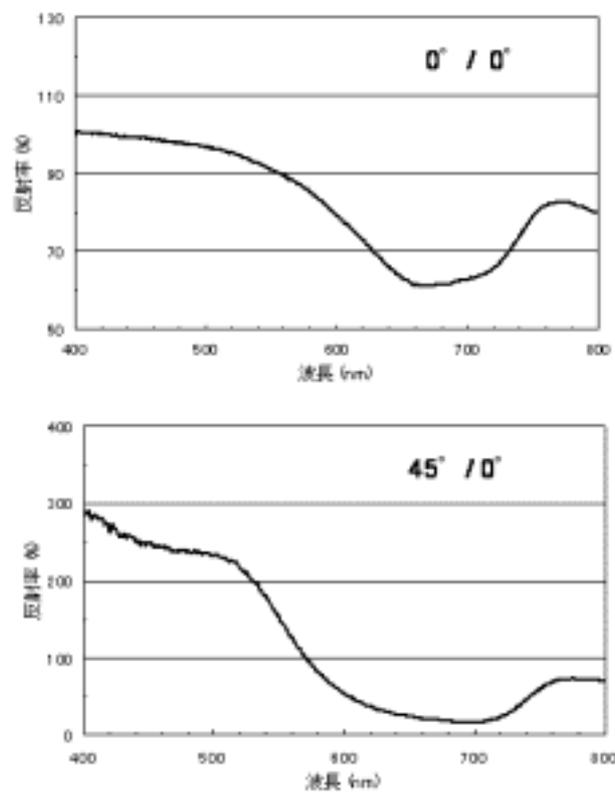


図4 木地呂漆に混合したインディゴ（手板に塗布）の反射スペクトル  
漆：インディゴ = 1:1 (w/w)

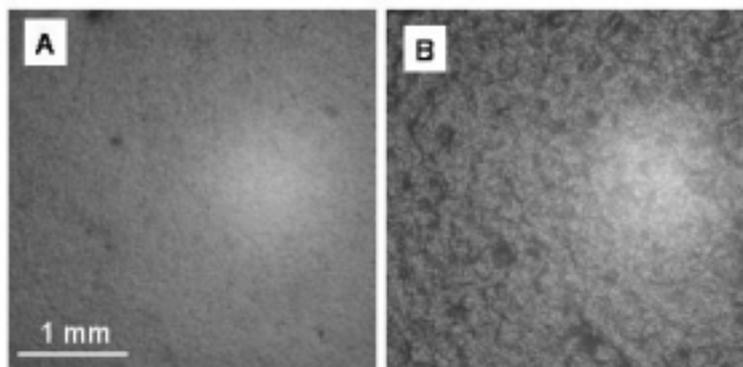


写真2 手板に塗布，乾燥させた漆塗膜表面の顕微鏡写真  
(A) 漆のみ (B) インディゴを混合

生じることが予想できる。今回，インディゴが粉末で存在するモデル試料で，特異的な吸収ピークが検出出来たことは，将来実資料に関しても，インディゴの非破壊検出を実現しうることを示している。

また，インディゴに加え，石黄も混合した“緑色系漆”で同様の測定を行ったところ，この

場合も670 nm付近の吸収ピークが認められた(図5)。ただし、このスペクトルはインディゴと石黄の混合比の違いで変化すると考えられる。文献5によると、江戸中後期の緑色系漆には、青い微細粉と石黄粉が漆膜に散在していることが分かっている。江戸期の製法と混合比を再現した試料での測定を含め、今後さらに検討を続けたい。

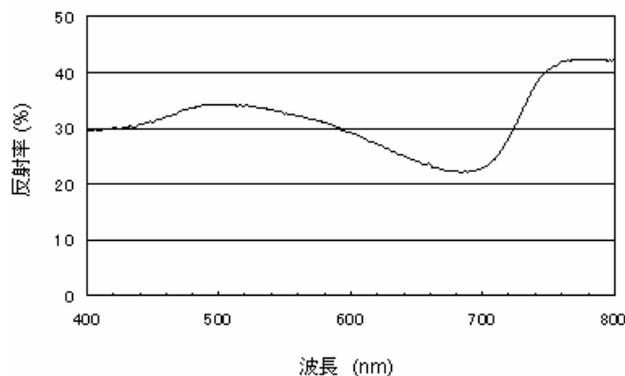


図5 インディゴおよび石黄を木地呂漆に混合した試料の反射スペクトル  
漆：インディゴ：石黄 = 7:1:5 (w/w)

#### 4. まとめ

本研究は、緑色系漆に混合されるインディゴ（藍）を紫外・可視反射スペクトル測定によって検出できる可能性をシンプルなモデル試料を使って検討したものである。有機物の検出法として、紫外光や可視光との相互作用を利用した、反射スペクトル法や蛍光分光法が有効であることはこれまでも示されてきたが、漆のような、それ自体が厚みや光沢を有する樹脂系材料であり、混合した彩色材料が溶解した分子ではなく、分散した粉末や粒子である条件では、光散乱によるスペクトルへの影響が問題となると考えていた。

その結果、予測通り、得られたスペクトルには、短波長側になるほどインディゴ粒子による強い光散乱がオーバーラップすることが分かった。しかしながら、インディゴの存在を示す情報の一つである670 nm付近の吸収帯は光散乱の影響により、比較試料と比べると明瞭とはいえないものの、確認出来る事が分かった。さらに、まだ検討途中ではあるものの、石黄存在下でもこの吸収帯は確認された。

緑色系漆の製法として現在では、緑色レーキ顔料を漆に混合する方法が主であるが、18世紀以降の江戸時代には、先に述べたように、石黄およびインディゴ系染料による混色が行われていた。緑色系漆の作成法を非破壊的に分析するには、まず蛍光X線法で顔料検出を行い、石黄の構成元素である砒素が検出された場合に、紫外・可視スペクトルによって670 nm付近における吸収帯の有無からインディゴの存在確認を行うのが適切と考える。

さらに今回の測定では、白色ではない漆によって反射率校正を行った。その結果、試料の反射率はあくまで見かけのものであり、定量性の確保は難しいものの、定性的にインディゴを検出できる事が分かった。実際の文化財分析に応用する場合、必ずしも白色試料による校正が出来るとは限らない。そのような条件下でも、限定的ではあっても、同定に有用なスペクトル情報の取得は可能である事を今回の測定結果は示している。

### 謝辞

本研究の遂行に当たり、その方向性に対する示唆を与えてくださり、またモデル試料の作成を快く引き受けていただいた、目白漆芸文化財研究所 室瀬和美氏および土井菜々子氏に深く感謝申し上げます。

### 備考：

本研究は平成17年度文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「江戸のモノづくり」(代表研究者 三浦定俊)によるものである。

### 参考文献：

- 1) 吉田直人, 三浦定俊: 紫外・可視反射スペクトル法による染料非破壊分析のための基礎研究 (1), 保存科学, 44, 17-24 (2005)
- 2) 吉田直人, 三浦定俊: 超高感度紫外・可視分光光度計による有機染料非破壊分析(1), 文化財保存修復学会第26回大会研究発表要旨集, p170-171 (2004)
- 3) 吉田直人, 三浦定俊: 超高感度紫外・可視分光光度計による有機染料非破壊分析(2) - 各種文化財への利用可能性, 文化財保存修復学会第27回大会研究発表要旨集, p 236-237 (2005)
- 4) 北野信彦, 肥塚隆保: 近世出土漆器に使用される石黄に関する基礎的調査(I), 文化財保存修復学会誌, 44, 70-79 (2000)
- 5) 北野信彦, 肥塚隆保: 近世出土漆器に使用される石黄に関する基礎的調査(II), 文化財保存修復学会誌, 45, 118-127 (2001)
- 6) Johnston-Feller, R., "Color Science in the Examination of Museum Objects", p.226, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (2001)

キーワード：紫外・可視分光法(UV-visible spectroscopy)；非破壊分析(non-destructive analysis)；緑色系漆(green colored urushi)；染料(dye)；インディゴ(indigo)

## Study of Non-Destructive Dye Analysis by UV-Visible Reflection Spectroscopy (II) — Detection of Indigo in Urushi —

Naoto YOSHIDA and Sadatoshi MIURA

This study aims to develop a new non-destructive analysis method using UV-visible reflection spectroscopy. In a previous paper, it was reported that this method can provide decisive information to identify unknown dyes. In this paper, the possibility of detecting indigo mixed into urushi is reported. Mixture of blue indigo and yellow pigment, orpiment, has been a procedure for making green colored urushi since the late Edo era. Orpiment can be detected by X-ray analysis, but not indigo. Therefore, a non-destructive detection of indigo used in urushi art objects is in strong demand.

In this study, sample boards painted with indigo-mixed urushi were prepared as models. Their UV-visible reflection spectra were measured. As a result, strong light scattering possibly caused by indigo particles was observed. This scattering was stronger as the wavelength shortened. However, a specific absorption band of indigo at around 670 nm was observed clearly.