

〔報告〕 可視反射スペクトルと二次微分スペクトルによる 青色色材の判別に関する検討

吉田 直人

1. はじめに

国内で文化財に使用される青色色材には、伝統的なものとして染料の藍（インディゴ）や顔料の群青、加えて近世になると、人工顔料であるスマルト、プルシアンブルー、ウルトラマリンブルーなどが輸入されて、使われるようになった。これらを非破壊的・非接触の方法により分析するには、群青とスマルトに関しては、蛍光X線法（XRF）^{1,2)}により、それぞれ銅とコバルトの検出から存在を推定することが可能である。しかし、大気条件下ではXRFでの検出がカリウムより重い元素に限られるため、有機化合物であるインディゴ、また主成分がラズライト（ $\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}$ ）であるウルトラマリンブルーは存在可能性を判断できない。また、プルシアンブルーは主成分がフェロシアン化第二鉄（ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ）であることから、鉄の検出が存在推定の根拠となるが、発色が強いためにごく少量で彩色されることも多く、支持体などに由来する鉄との区別が定量的に難しい場合もある。このような場合、他の手法による分析を検討することになるが、その一つとして可視反射スペクトル法³⁾があげられる。この方法は、スペクトルのパターンやピーク波長をリファレンスデータと比較することにより同定に繋げるものである。しかし、同系色の色材ではスペクトルが類似しているものも多く、さらに照射面や下層におけるプローブ光の拡散反射がバックグラウンドとなり、その結果として、スペクトルシフトやピークの不明瞭化が起こるため、リファレンスデータとの客観的な比較が困難となるケースもある。そこで、色材に特異的な情報を抽出するために、反射スペクトルから求めた二次微分スペクトルを利用する方法がある⁴⁾。これは、反射スペクトルのピークをよりシャープな形として表すものであり、微弱なものや、重なりによって判別が困難なピークの分離、検出に有効である。さらに、元スペクトルのバックグラウンドが波長に対して直線的であればその影響が除去されるため、得られた二次微分スペクトルは色材に特異的なものとなる。これを文化財材料に応用した例としては、染織品の染料分析に使用した報告がいくつかある^{5,6)}。筆者は現在、顔料と染料の別を問わず、XRFでは同定困難な色材を対象とした可視反射スペクトルと二次微分スペクトルの併用による、より客観的な判別可能性について検討している。今回はその一環として、上に述べた、XRFでは検出が難しいインディゴ、ウルトラマリンブルー、およびプルシアンブルーのいずれかと考えられる彩色を対象とした判別可能性について報告する。これは、これらの色材が使われていた近世後期の彩色文化財への応用を念頭においたものである。

2. リファレンスサンプルの可視反射スペクトル測定

リファレンスサンプルとして、3種類の色材を手板に木目が完全に見えなくなる厚さで塗布したものを用意した。藍は粉末インディゴを用いた。またプルシアンブルーとウルトラマリンブルーは、顔料として市販されているものであるが、XRFとX線回折分析によって主成分がそれぞれフェロシアン化第二鉄、ラズライトであることを確認した。可視反射スペクトルの測

定条件は下記のとおりである。

分光器：大塚電子 分光光度計 MCPD-7000
プローブ光源：同 MC-2320（ハロゲンランプ）
送受光：石英製同軸光ファイバーによる
測定距離：約 1 cm（照射径 約 3 mm）
測定波長域：380 ~ 800 nm（測定間隔 1 nm）
白色校正：テフロン製標準白色板による校正
測定時間：100 msec（20回繰り返し測定の平均）

二次微分スペクトルは、反射スペクトルのデータを元に、各波長を中心とした25点の最適近似値を微分値として求めた。

3. リファレンスサンプルの可視反射および二次微分スペクトル

リファレンスサンプルの可視反射スペクトルとこれを元にした二次微分スペクトルを図1に示す（縦軸のスケールは、それぞれの反射率に合わせて調整）。可視反射スペクトルのパターンは既報^{7,8)}のものとよく一致しており、リファレンスデータとして適切であると判断した。また、本稿では詳しく取り上げないものの、群青とスマルトについても同様に測定したデータを参考として図2に示した。

まず可視反射スペクトルをみると、3つの色材ともに、青色に相当する波長域（~ 525 nm）には、それぞれひとつのピークを持つ反射帯が存在する。極大波長はインディゴが420 nm、ウルトラマリンブルーが445 nm、プルシアンブルーが440 nmである。しかし、特に彩色層の薄い場合は、支持体での拡散反射が影響し、極大波長や反射のバンド幅は変化する可能性がある。従って、この情報のみで判別することには無理があると言わざるを得ない。次に525 nm よりも長波長側に目を向けると、減少傾向の反射率がある波長を境に上昇に転じる特徴が共通してみられる。特にインディゴでは575 nm 付近から上昇に転じ、さらに720 nm 付近で傾きの急な増加が起こることが特徴的で、これより長波長側は上に凸のカーブを示す。ウルトラマリンブルーでは、600 nm 付近から反射率は上昇に転じ、インディゴほど顕著ではないものの、680 nm 付近を境とした傾きの増加がみられ、その後はインディゴと同様に上に凸のカーブを示す。またプルシアンブルーでは570 nm 付近で上昇に転じるが、その後は他の2つのような急な傾きの変化はみられず、上に凸のカーブとなる。傾きの変化が起こる波長は、短波長側のピークと同じ要因でシフトが起こる可能性があるだろう。従って、可視反射スペクトルのみから判別を試みる場合は、スペクトルシフトの可能性を考慮に入れつつ、パターンが類似、さらにここで述べた特徴が明らかであるものに限って行うべきである。

図2で示した群青の可視反射スペクトルは、反射極大波長がやや長波長寄りではあるが、プルシアンブルーのものとパターンが比較的似ている。また、スマルトのものは、550 nm 付近の弱い反射帯が特徴的ではあるが、ウルトラマリンブルーとの類似性がある。従って、これらについても、反射スペクトルのみからの判断では誤認の可能性を指摘せねばならない。

ここで、二次微分スペクトルのほうに着目すると、525 nm 未満の反射帯に由来する下向きのピークの他に、インディゴとウルトラマリンブルーでは傾きの急な変化がみられた波長付近（それぞれ720 nm, 680 nm）を極大とする上向きの明確なピークの存在が認められた。一般に、二次微分スペクトルの微分値は元スペクトルのピークの半値幅の逆数の2乗に比例することが

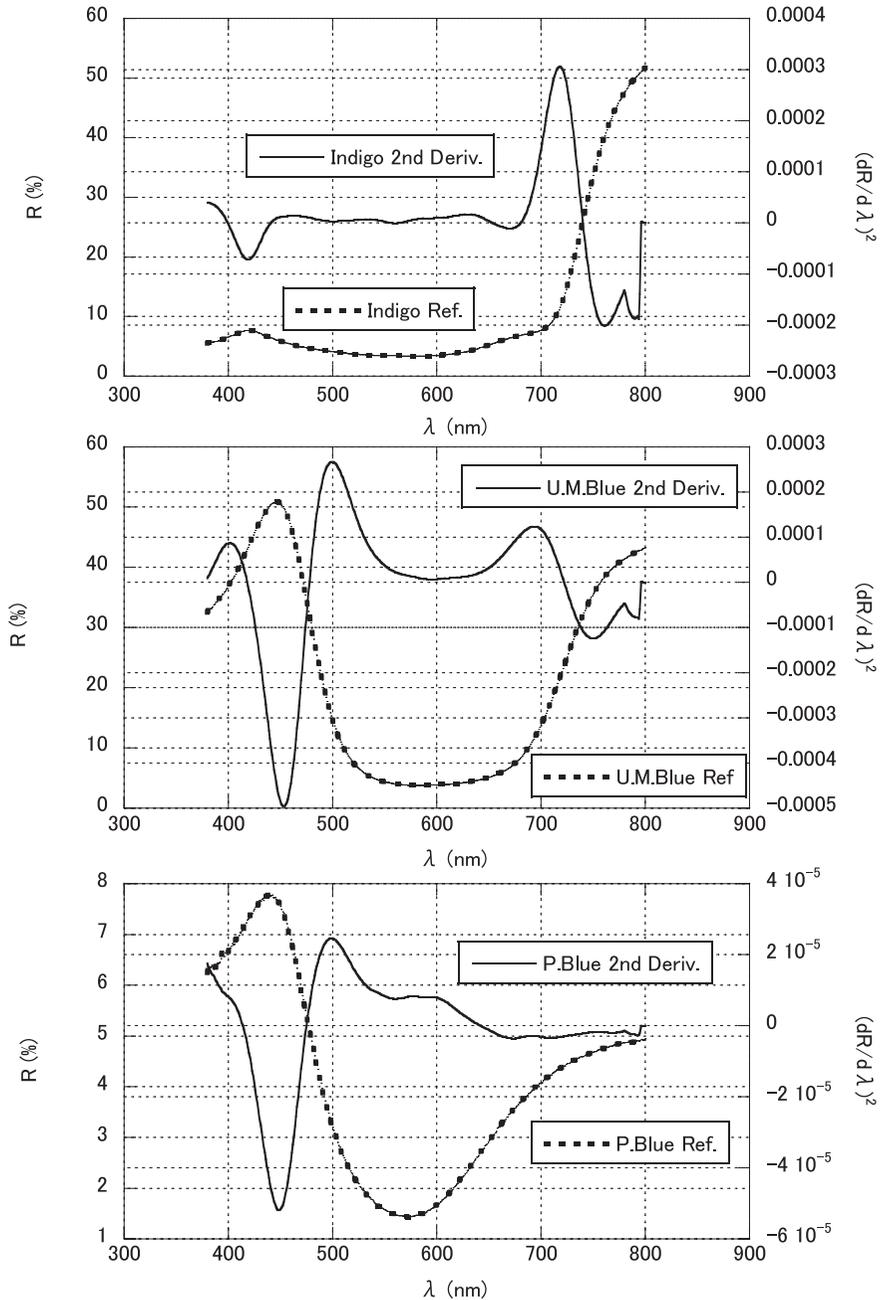


図1 リファレンスサンプルの可視反射スペクトル（点線）および二次微分スペクトル（実線）
 上段：インディゴ 中段：ウルトラマリンブルー 下段：プルシアンブルー

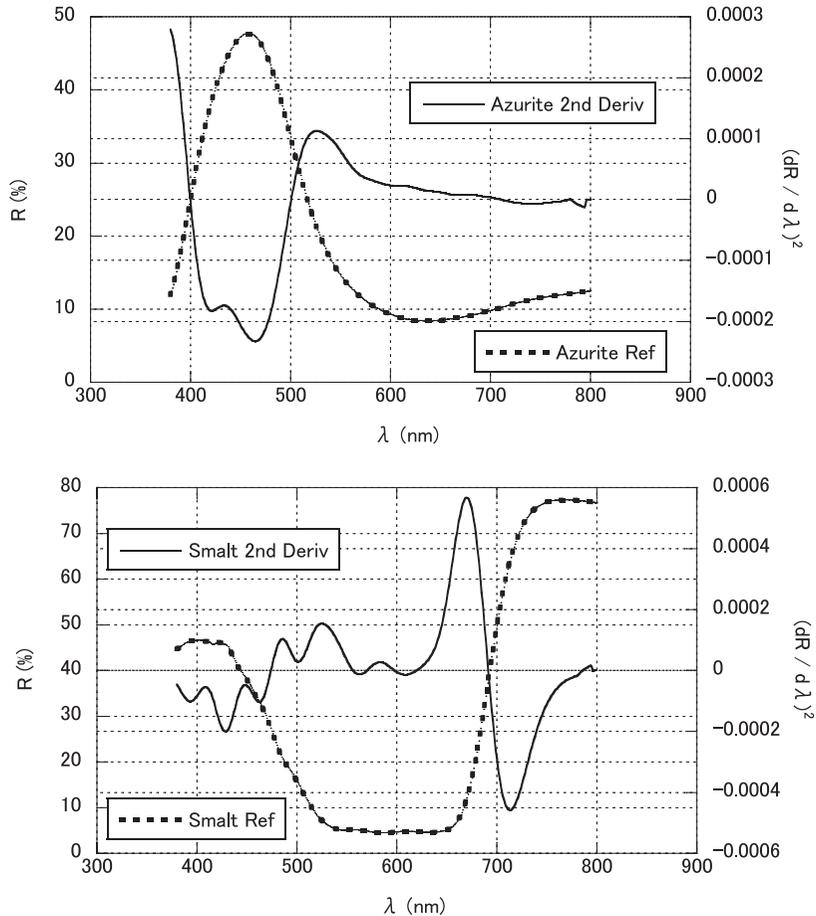


図2 群青(上段)およびスマルト(下段)の可視反射スペクトル(点線)および二次微分スペクトル(実線)

知られており⁴⁾、傾きの変化もその変化率が大きいほど、明確かつ絶対微分値の大きいピークとして検出されることが知られている。上向きのピークはその反映である。一方、プルシアンブルーでは反射率が上昇に転じた570 nm以上の波長域には明確なピークはみられなかった。これは他の2つのような傾きの急な変化がないためである。また、反射スペクトルにおける長波長側での上凸のカーブは3つの色材に共通して見られたが、二次微分スペクトルでは、インディゴとウルトラマリンブルーがやや幅の広い下向きのピークとして検出されたのに対し、プルシアンブルーではこれがみられなかった。これも同じ傾向のカーブでも、その曲率の違いを反映しているといえる。ピーク波長に違いはあるものの、インディゴとウルトラマリンブルーの二次微分スペクトルは共通点が多く、プルシアンブルーのものとは明確に区別されることがわかった。

従って、青色色材がこれら3つのうちのひとつであると考えられる場合、二次微分スペクトルが少なくとも“インディゴまたはウルトラマリンブルー”と“プルシアンブルー”を区別する根拠になり、可視反射スペクトルと併せて、特徴をリファレンスデータと比較することによって、より客観的な判別ができると考えた。現在、実資料での検証を行っているところであるが、その1例を次章で取り上げる。

群青とスマルトの二次微分スペクトルについては、それぞれプルシアンブルーとウルトラマリンブルーの可視反射スペクトルとの類似が反映されており、やはりこれら2つの色材については、XRFによる銅、コバルトの検出がより確実性を高めるといえる。

4. 実資料での検証

改印から安政3年（1856年）に作成されたと考えられる三代目歌川豊国の浮世絵「清書七伊呂婆 天神記 車引」（図3：口絵参照）青色彩色部分の可視反射スペクトル測定（測定条件はリファレンスサンプル測定と同じ）とこれを元にした二次微分スペクトルからの色材の推定を試みた。測定した青色部分は図2の矢印で示したPt.2～4であるが、それぞれ色調に違いがあり、Pt.2は濃く深みのある青色であるのに対して、Pt.3とPt.4は淡い色調である。また、Pt.4はPt.3と比べるとやや灰色がかっているようにみえる。また、Pt.1はバックグラウンド測定を行った無彩色部分である。

まず、無彩色部分（Pt.1）の可視反射スペクトルを測定したところ、反射率は長波長になるに従い上昇傾向を示した（図4）。これは積分球のない光ファイバーによる受光を行っているために、短波長側ほど拡散反射の割合が正反射に比べて大きくなることを反映したものである。また、上昇は直線的ではなく、上に凸のカーブを示した。従って、二次微分スペクトルでも、シフトの原因となるバックグラウンドの影響は完全にはキャンセルされないことが予想された。ただこれは支持体が紙であれ布であれ、積分球のない機材を用いた場合には起こりうることであり、光ファイバーによって非接触的に測定する際には留意しなければならない点である。

青色部分のスペクトルに注目すると（図5）、濃青色のPt.2の可視反射スペクトルのパターンは全体に10 nmほど長波長側にシフトしているもの、プルシアンブルーのリファレンスデータに非常に似ている。さらに二次微分スペクトルで長波長側に目立ったピークが見られない点も共通しており、この青色はプルシアンブルーであると推測された。これに対し、Pt.3とPt.4の可視反射スペクトルは、短波長側の反射極大が500 nm付近と、3つのリファレンスデータよりも大きくシフトしている。また長波長側のパターンもいずれとも異なることから、反射スペクトルのみからは区別できないと判断した。これは両ポイントにおける青色色材が非常に少ないために、支持体（和紙）表面での拡散反射がPt.2と比べてかなり強く影響していることを窺わせるものである。そこで二次微分スペクトルから検討したところ、Pt.3では680 nm付近の反射率変化に由来する上向きピークは存在するものの、非常に不明確であり、さらに長波長側における下向きピークはみられないことから、プルシアンブルーの可能性が高いと判



図3 豊国三代「清書七伊呂婆 天神記 車引」の画像と測定ポイント（矢印）

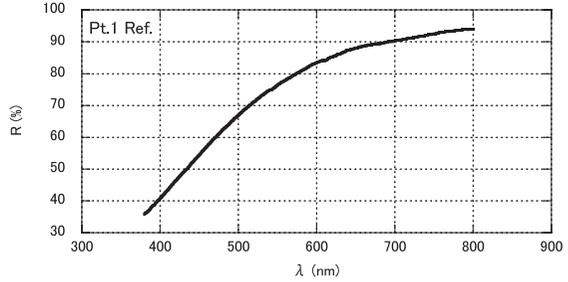


図4 豊国三代「清書七伊呂婆 天神記 車引」無彩色部分 (Pt.1) の可視反射スペクトル

断した。一方, Pt.4では測定波長全域にわたって明確なピークが連続しており, 一見したところ3つのリファレンスデータのいずれとも異なる。しかし, 675 nm 付近における反射率の変化が上向きのピークとして, またこれより長波長側の変化がやや不明瞭ながら下向きのピークとして表れている点から, インディゴまたはウルトラマリンブルーの可能性があると判断した。ただし, 短波長側の反射帯が4つの分離した下向きのピークとして表れているため, 複数の青色色材が存在している可能性があるとも考えた。可視反射スペクトルおよび二次微分スペクトルから推測した結果をまとめると下記のようになる。

Pt.2 (濃青色) : プルシアンブルー

Pt.3 (青色) : プルシアンブルー

Pt.4 (青色) : インディゴまたはウルトラマリンブルー (ただし, 複数の青色色材が存在)

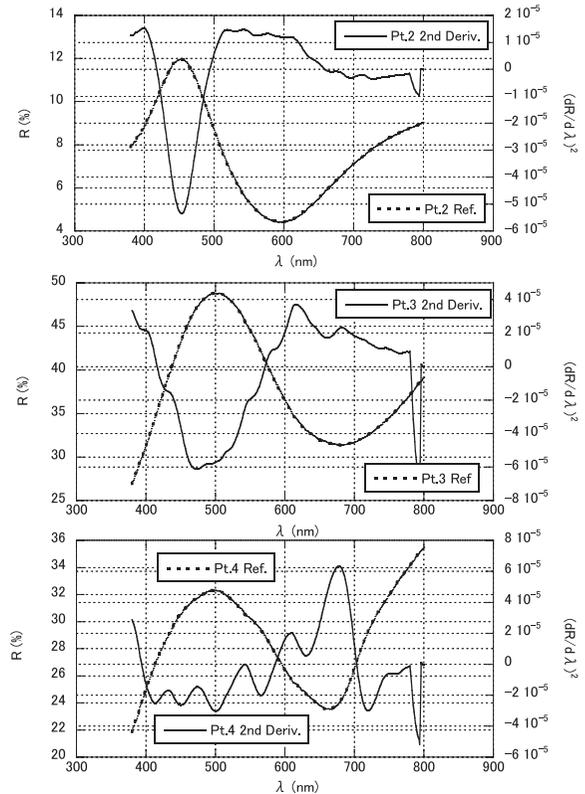


図5 豊国三代「清書七伊呂婆 天神記 車引」青色部分の可視反射スペクトル (点線) と二次微分スペクトル (実線) 上段: Pt.2 中段: Pt.3 下段: Pt.4

この推測を検証するために、据え置き型の XRF 装置を使い、青色色材の元素検出を行った。測定は、ウルトラマリンブルーの構成元素が検出できるよう、試料室を真空にした上で実施した。その他の測定条件は下記の通り。

測定機材：セイコーインスツルメント社製 SEA5230E

管電圧：15 kV

管電流：500 μ A

X 線照射径： ϕ 1.8 mm

測定時間：30 sec

測定結果を表 1 に示す（管電流 45 kV での測定も行ったが、検出された元素に相違はなかった）。まず、無彩色部分 (Pt.1) からアルミニウム、ケイ素、リン、硫黄、カリウム、カルシウム、鉄が検出された。表面を斜光観察したところ、雲母摺は行われていないことから、これらの元素は紙に含まれているものと考えられる。濃青色の Pt.2 からは Pt.1 と同じ元素が検出されたが、鉄の強度が約 20 倍と極めて高いのに対し、その他の元素では大きな違いはなかった。これは青色がプルシアンブルーに由来していることを強く示唆するものであり、先の推測を裏付けるものである。Pt.3 から検出された元素も Pt.1 と同じであるが、鉄のみが約 2 倍の強度を示した。彩色が薄いため検出強度は低いものの、Pt.3 の青色もプルシアンブルーであると考えられる。Pt.4 から検出された元素も Pt.1 と同じである。しかし、Pt.2 や Pt.3 とは異なり、カルシウムを除くすべての元素の強度が 1.5 ~ 3 倍強を示した。カルシウムと鉄以外はラズライトの構成元素であるため、ウルトラマリンブルーの存在が示唆される。また、鉄も Pt.1 の 2 倍であったことから、プルシアンブルーとの混色、またはどちらか一方が後から彩色された可能性が考えられる。

Pt.2 については、彩色が濃いために反射スペクトルのみでもプルシアンブルーと判別可能であり、XRF によってこれが裏付けられたが、二次微分スペクトルが推定根拠をさらに高める情報となった。彩色が薄く、反射スペクトルのみからの推定が困難な Pt.3 では、二次微分スペクトルがプルシアンブルーを推定する情報となり、XRF によって裏付けられた。一方、Pt.4 に関しては二次微分スペクトルから“インディゴまたはウルトラマリンブルー”、“複数の色材による混色”との推定を行い、これらは XRF によって裏付けられたが、プルシアンブルーの存在は見いだすことができなかった。また、インディゴの存在については判断できなかった。

木版浮世絵は彩色層が薄く、検証用資料としてはいささか不利ではあるが、二次微分スペクトル情報の併用が可視反射スペクトル単独での判別に比べて、正確性を高めることが明らかとなった。しかしながら、光拡散の影響が強いほどリファレンスデータとの同一性は低くなることは反射スペクトルと同様であり、バックグラウンドの確実な除去方法を確立と色材由来の

表 1 XRF によって検出された元素と強度

	Al-K α	Si-K α	P-K α	S-K α	K-K α	Ca-K α	Fe-K α
Pt.1 (無彩色)	13.5	20.7	21.0	65.9	15.1	82.4	10.8
Pt.2 (濃青)	24.9	26.1	23.3	67.1	19.6	82.9	222.5
Pt.3 (青)	15.5	20.9	27.5	68.9	16.2	81.3	20.4
Pt.4 (青)	35.2	63.4	35.9	141.1	22.8	74.6	22.1

(CPS)

ピーク波長の正確な検出が今後必要になる。また、インディゴとウルトラマリンブルーの区別、さらに混色や重ね塗りの場合の確実な同定に関しては、他のスペクトル解析法の導入も視野に入れて、今後の課題としたい。

5. まとめ

国内での文化財材料の分析では、原則としてサンプリングが許されないので、自ずと非破壊・非接触の手法に頼らざるを得ず、どのような手段を取っても100%確実な結果は得られない。この事実を踏まえた上で、より物質同定の正確性を高めるには、検出原理の異なる複数の手法によって得た結果を総合して精査することが望ましく、色材分析にもXRF、可視反射スペクトルの他に、三次元蛍光スペクトル法や近赤外分光法などが非破壊・非接触的として応用されている。しかし、様々な制約により、必ずしも複数の手法がひとつの資料に対して使えるとは限らない。そのような場合には、限定された情報から特定に関わる要素のみを正確に抽出することが正確性を高めるもう一つの方策であろう。

可視反射スペクトルを元にした二次微分スペクトルによる分析対象を顔料にまで広げた例はあまりなく、今回はXRFでは検出されない（これも重要な情報であるが）青色色材に絞った検討を行った。先に述べた課題を解決することはもちろんのこと、他の色材も対象とした応用を進めたい。

謝辞：浮世絵に関して多くの助言を頂きました新藤茂氏（国際浮世絵学会常任理事）、および長井裕子氏（那賀川町馬頭広重美術館学芸員）に深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 早川泰弘, 三浦定俊, 四辻秀紀, 徳川義崇, 名見耶明: 国宝源氏物語絵巻にみられる彩色材料について, 保存科学, 41, 1-14 (2001)
- 2) Y.Hayakawa et al. "Analysis of Pigments used in a Japanese Painting" *Advances in X-ray Analysis*, 51, 263-268 (2008)
- 3) 吉田直人: 可視反射分光スペクトル法による染料分析 - 近世絵図資料彩色調査への応用, 歴史学研究, 841,35-42 (2008)
- 4) 北村桂介: 紫外・可視微分分光法及び核磁気共鳴法による分光分析的薬学研究, *YAKUGAKU ZASSI*, 127 (10), 1621-1642 (2007)
- 5) R. Nakamura et al. "Dye Analysis of Shosoin Textiles Using Excitation-Emission Matrix Fluorescence and Ultraviolet-Visible Reflectance Spectroscopic Techniques" *Anal. Chem.*, 81, 5691-5698 (2009)
- 6) 佐々木良子, 藤井健三, 佐々木健: 京都工芸繊維大学所蔵裂地『匹田縫裂 - 菊松竹梅に宝尽くし縫』(AN.106)について, 文化財保存修復学会誌, 55, 38-66 (2010)
- 7) National Gallery of Art, Washington: *Artist's Pigments (Volume 2,3)*, Oxford University Press
- 8) 朽津信明, 黒木紀子, 井口智子, 三石正一: 顔料鉱物の可視光反射スペクトルに関する基礎的研究, 保存科学, 38, 108-123 (1999)

キーワード: 非破壊分析 (non-destructive analysis); 可視反射分光法 (visible reflection spectrometry); 二次微分スペクトル (second derivative spectrum)

Analysis of Blue Color Materials by Visible Reflection Spectra and Their Second Derivative Spectra

Naoto YOSHIDA

Visible reflection spectrometry is a useful non-destructive method to analyze organic dyestuffs and some pigments containing no elements heavier than potassium, which can be detected by X-ray fluorescence method (XRF). However, reflection spectra can shift easily and be altered due to various causes such as light scattering, possibly leading to misunderstanding of results. In such a case, acquiring their second derivative spectra may make analysis more accurate because these spectra can enhance the peaks of original spectra, which are characteristic for each color material. Moreover, second derivative spectra are independent of the background if it is linear against wavelength.

In this study, the application of second derivative spectra as additional data for identifying three blue color materials, indigo, prussian blue and ultramarine blue, which have been used in Japan since the late Edo era, was investigated. Calculated second derivative spectra of these three materials from measured visible reflection spectra showed that prussian blue spectrum was distinguishable from the other two. However, the two are quite similar. Therefore, second derivative spectra can identify “prussian blue” or “indigo or ultramarine blue” with high accuracy. Identifying either one of the latter two is a future topic.