

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：35308

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21544

研究課題名(和文)油彩画に使用されるレーキ顔料の非破壊同定法の開発

研究課題名(英文)Development of Nondestructive Analysis Method for Lake Pigments Used for Oil Paintings

研究代表者

大下 浩司(OSHITA, Koji)

吉備国際大学・外国語学部・准教授

研究者番号：40412241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：油彩画に使用されるレーキ顔料を非破壊で同定する方法を開発した。レーキ顔料を採取することなくその蛍光指紋(三次元蛍光スペクトルの等高線図)を非破壊測定するために、光ファイバー分光蛍光光度計を特注し本研究に用いた。この光ファイバー分光蛍光光度計を用いて、レーキ顔料の蛍光指紋を非破壊測定し検討したところ、蛍光指紋をもとにレーキ顔料を同定する方法を見出した。油絵具に含まれる乾性油・樹脂・体質顔料についても蛍光指紋を測定し検討したが、レーキ顔料の同定には影響がないことも確認できた。

研究成果の概要(英文)：A nondestructive analysis method was developed for identifying lake pigments on oil paintings. In order to nondestructively measure fluorescence fingerprints (contour maps of three-dimensional fluorescence spectra) without taking lake pigments as samples, a fluorescence spectrophotometer coupled with an optical fiber was custom-made and used in this study. Fluorescence fingerprints of lake pigments could be nondestructively measured and examined by the fluorescence spectrophotometer coupled with the optical fiber, and then the analytical method for identifying lake pigments could be proposed based on the fluorescence fingerprints. Fluorescence fingerprints of drying oils, resins and extender pigments contained in oil colors were also measured and examined. As a result, it was confirmed that these did not affect the identification of lake pigments.

研究分野：文化財科学

キーワード：非破壊分析 油絵具 レーキ顔料 三次元蛍光スペクトル 蛍光指紋

## 1. 研究開始当初の背景

油彩画・日本画・染織品などの文化財に使用される色材の分析は、試料を採取せず非破壊で行なうことが望ましい。文化財に彩色される色材には顔料・染料・レーキ顔料などがあり、顔料は蛍光X線分析法、染料は三次元蛍光スペクトル分析法により非破壊で同定される。

蛍光X線分析法による顔料の同定は、顔料にX線を照射するとその成分元素に固有の蛍光X線を生じ、これを検出して行なう。この蛍光X線から成分元素を判別し顔料の色相をもとに同定する。蛍光X線分析装置は携帯型のものが市販されており、文化財に彩色された顔料に直接X線をあて、顔料から発生する蛍光X線を検出できる。このため顔料は非破壊で同定される。

三次元蛍光スペクトル分析法による染料の同定は、染料に紫外線～可視光線の光(励起光)を順次照射し、染料が発光する蛍光を測定し行なう。そして、励起波長・蛍光波長・蛍光強度をxyz軸にプロットした三次元蛍光スペクトルが得られ、これを蛍光指紋(三次元蛍光スペクトルの等高線図)として扱い、この蛍光指紋から読み取れる蛍光ピークの位置(励起波長・蛍光波長)や蛍光強度、染料の色相をもとに同定する。この分析のために光ファイバー分光蛍光光度計が既に開発されており、文化財に彩色された染料の蛍光指紋の測定に利用されている。この光ファイバー分光蛍光光度計は、分光蛍光光度計の試料室に光ファイバーが取り付けられており、この光ファイバーを通じて染料に励起光をあて染料が発光する蛍光を検出する。このため、染料も非破壊で同定される。

この他にも核磁気共鳴分析法や赤外吸収スペクトル分析法なども色材や材料の同定に用いられる。しかし、これらの分析法は、試料に含まれる共存物からスペクトル干渉を受けやすく、これらの測定により得られたスペクトルの解析には熟練を要することもある。

本研究で対象としている油彩画は油絵具で描写される。油絵具には、色材として顔料またはレーキ顔料が含まれる。これらのうち顔料は前述の蛍光X線分析法により非破壊で同定されるが、レーキ顔料を非破壊で同定する方法は未だ報告されていない。このような状況から、本研究では、油彩画に使用されるレーキ顔料を非破壊で同定する方法を開発することに着想した。

## 2. 研究の目的

本研究は、分析装置の試料室に入らない油彩画に使用されたレーキ顔料を、油彩画から油絵具を採取することなく非破壊で同定する方法の開発を目指した。

レーキ顔料は、金属に染料が結合した物質である。レーキ顔料を同定するためには、レーキ顔料を組成する金属部分と染料部分を

同定しなければならない。この金属部分については前述の蛍光X線分析法により同定でき、染料部分については前述の三次元蛍光スペクトル分析法により同定できると考えた。しかし、染料単体が蛍光する場合であっても、金属に結合した染料が必ずしも蛍光するとは限らない。このため、本研究課題の申請に際し予備実験を行い、レーキ顔料を含む油絵具に紫外線～可視光線の光を当て観察した。この結果、微弱ながらもレーキ顔料を含む油絵具が蛍光する様子を目視で確認できた。このことから、前述の三次元蛍光スペクトル分析法により、油彩画に彩色された油絵具に含まれるレーキ顔料が発する微弱な蛍光の蛍光指紋(三次元蛍光スペクトルの等高線図)を非破壊かつ高感度に測定できれば、油彩画から油絵具を採取することなくレーキ顔料を非破壊で同定できると着想した。さらに、顔料あるいはレーキ顔料などの色材に加え、油絵具は乾性油・樹脂・体質顔料などから組成されるため、これらがレーキ顔料の蛍光指紋測定に与える影響についても検討しなければならない。

以上のことから、平成27年度～平成28年度の研究期間における各年度の目的を次のように定めた。初年度の平成27年度には、従来、染料の非破壊同定に使用されていた光ファイバー分光蛍光光度計を用いて油絵具に含まれるレーキ顔料の蛍光指紋を非破壊で測定し、この蛍光指紋をもとにレーキ顔料の染料部分を同定する方法の開発を目指すこととした。そして、第二年度の平成28年度には、レーキ顔料の蛍光指紋測定を妨害する恐れのある乾性油・樹脂・体質顔料などの蛍光特性を調べ検討し、これらの物質が蛍光する場合にはスペクトル干渉などの問題に対処し、レーキ顔料同定の精度向上を目指すこととした。

## 3. 研究の方法

### (1) 分析装置

市販の分光蛍光光度計の試料室(試料に励起光を当て蛍光を測定するために試料を設置する装置の一部)は小さく、せいぜい一辺数センチメートル程度の試料しか試料室に入れることはできない。このため、一辺数十センチメートルから数メートルの油彩画は、分光蛍光光度計の試料室に入れて蛍光を測定することはできない。前述の染織品などに着色された染料を非破壊同定するために開発された光ファイバー分光蛍光光度計は、試料室に入らない試料でも、光ファイバーを通じて試料に励起光を当て試料が発する蛍光を検出器へ送り、その蛍光を測定することができる。このことから、試料室に入らない油彩画に着色された油絵具に含まれるレーキ顔料の測定にも、この光ファイバー分光蛍光光度計を応用できると考えた。これにより、レーキ顔料の蛍光指紋(三次元蛍光スペクトルの等高線図)を非破壊で同定できるように

なる。

しかし、レーキ顔料は金属に染料が結合しており、レーキ顔料を組成する染料単体の蛍光が強い場合でも、レーキ顔料の蛍光は弱い恐れがある。このため、レーキ顔料の蛍光指紋を測定するためには、分析装置の高感度化を要する。現在市販されている分光蛍光光度計は、旧型よりも高感度に蛍光を測定できる。このことから、現在市販されている分光蛍光光度計をベースにして、この試料室に光ファイバーを取り付けた光ファイバー分光蛍光光度計を分析機器メーカーに特注し本研究に使用することとした。

#### (2) 分析試料

分析に供したレーキ顔料・乾性油・樹脂・体質顔料などは画材メーカーのものを購入した。市販の油絵具の中にはレーキ顔料を含むものもあり、これについても画材メーカーのものを購入し分析に用いた。市販の油絵具には、画材メーカーによって様々に異なる物質が添加されていることもある。このため、既知のレーキ顔料・乾性油・樹脂・体質顔料に加え、市販の油絵具に添加されている未知の物質についても、レーキ顔料の蛍光指紋測定に及ぼす影響を検討するため、レーキ顔料を含む油絵具も分析試料として用いた。

#### (3) 分析試料の調製

分析試料に用いたレーキ顔料・乾性油・樹脂・体質顔料・レーキ顔料を含む油絵具のうち、液状のものは試料表面がなるべく平らになるようにスライドガラスに塗布して分析に供した。粉末のものはスライドガラスの上に静置し、固形状のものは細かく砕いたのちスライドガラス上に静置し、そのまま分析に供した。

#### (4) 分析方法

分光蛍光光度計に接続した光ファイバーの先端部をスライドガラス上に塗布あるいは静置した分析試料に向け、紫外線～可視光線の光を順次照射し分析試料が発光する蛍光を測定し、蛍光指紋（三次元蛍光スペクトルの等高線図）のデータとして解析に用いた。この測定は、測定点と光ファイバー先端部の間隔を数ミリメートル程度あけて行なった。光ファイバー分光蛍光光度計にはコンピュータを接続しており、このコンピュータにインストールされた制御プログラムを用いて、光ファイバー分光蛍光光度計による分析試料の測定ならびにデータの解析を行なった。この結果をもとに、レーキ顔料・乾性油・樹脂・体質顔料・レーキ顔料を含む油絵具などの蛍光指紋を得た。レーキ顔料を同定する際には、レーキ顔料の色相に加え、この蛍光指紋から読み取れる蛍光ピークの位置（励起波長・蛍光波長）および蛍光強度などを比較し行なう。

## 4. 研究成果

### (1) 研究の主な成果

染織品などに使用された染料を非破壊同定するために開発され既に実用にまで至っている光ファイバー分光蛍光光度計とこの分析手法を応用して、光ファイバー分光蛍光光度計により測定した蛍光指紋（三次元蛍光スペクトルの等高線図）に基づくレーキ顔料の非破壊同定法を開発した。検討したレーキ顔料およびレーキ顔料を含む油絵具のうち、蛍光性のものについては本分析法によりレーキ顔料を同定できる目処がついた。更に、本研究で検討した乾性油・樹脂・体質顔料については、本分析法によるレーキ顔料の蛍光指紋測定への妨げにならないことも確認した。これらのことから、多種多様なレーキ顔料・乾性油・樹脂・体質顔料の蛍光指紋に関する基礎データが十分に蓄積され詳細に検討されれば、油彩画に使用されるレーキ顔料の非破壊同定への本分析法の応用も期待できる。以下に各年度の研究成果を示す。

#### 平成 27 年度の研究成果

市販されている分光蛍光光度計は、一辺数十センチメートルから数メートルある油彩画は分析装置の試料室に入らないため、その状態のままでは油彩画に着色されたレーキ顔料の蛍光を、油絵具を採取することなく非破壊で測定することはできない。このため、従来、染織品などに着色された染料を非破壊同定するために使用されていた光ファイバー分光蛍光光度計を、油彩画に使用されたレーキ顔料の非破壊同定に用いることとした。光ファイバー分光蛍光光度計は、分析装置の試料室に光ファイバーを取り付けている。光ファイバーには二分岐タイプのものを使用しており、光ファイバーの二分岐側を分光蛍光光度計の試料室に取り付け、光ファイバーが束ねられた他方（試料側）の先端部を試料に向け測定する。光ファイバーの二分岐側的一方（入射部）から光源の光（励起光）が光ファイバーに入り、他方（出射部）から試料の蛍光が検出器へ送られるように、光ファイバーが分光蛍光光度計の試料室に取り付けられている。試料の蛍光を測定する際には、光源の光が光ファイバーの入射部から入り試料側へ送られ、試料に励起光が当たる。そして、試料が発光した蛍光は光ファイバーの試料側から入り出射部を通して検出器へ送られ、試料の蛍光指紋を測定する。このように光ファイバー分光蛍光光度計を用いて、油彩画に使用されたレーキ顔料の蛍光指紋を、油絵具を採取することなく測定できる。この光ファイバー分光蛍光光度計は、旧型よりも現在市販されている分光蛍光光度計のほうが高感度に蛍光を測定できるため、現在市販されているものをベースにしてメーカーに特注し本研究に用いた。光ファイバーは、紫外線を吸収しにくく透過しやすい材質のものを用い、紫外線域の蛍光も高感度に測定で

きるようにし、検出器は、長波長域までの蛍光を測定できるホトマルを装着し、なるべく広範な波長域の蛍光指紋（三次元蛍光スペクトルの等高線図）を測定できるように対処した。このようにして本研究で新たに導入した光ファイバー分光蛍光光度計の測定性能を確認するために、比較的蛍光しやすい天然染料の蛍光指紋を測定し検討した結果、期待通りの測定感度が得られたため、本分析装置を用いて種々のレーキ顔料の蛍光指紋を測定し、レーキ顔料を非破壊同定するための基礎データを蓄積した。以上、概ね当初の予定通り研究が進捗し、蛍光指紋に基づくレーキ顔料の非破壊同定法の開発に目処がついた。

#### 平成 28 年度の研究成果

第二年度の平成 28 年度には、レーキ顔料のほか油絵具を組成する乾性油、油絵具に添加される樹脂や体質顔料などについても光ファイバー分光蛍光光度計を用いて蛍光特性を調べ、レーキ顔料を同定する際のスペクトル干渉に対処した。実際に使用される油絵具には、顔料やレーキ顔料などの色材に加え、乾性油・樹脂・体質顔料が含まれる。これらが蛍光すれば、レーキ顔料の蛍光指紋（三次元蛍光スペクトルの等高線図）の測定を妨げる恐れもある。このことから、光ファイバー分光蛍光光度計を用いて、油絵具に含まれる乾性油・樹脂・体質顔料の蛍光指紋を測定し、これらのデータをレーキ顔料の蛍光指紋の基礎データと比較して、乾性油・樹脂・体質顔料がレーキ顔料の非破壊同定に及ぼす影響を検討した。油絵具を組成する乾性油は、色材などに含まれる金属を触媒として過酸化物を経てヒドロ過酸化物を生じ、ラジカル反応して架橋し固化する。この固化する過程で乾性油は複雑な化学構造を形成し、夾雑物を生成することもある。このため、固化した乾性油や固化過程で生じる夾雑物が蛍光する場合には、レーキ顔料の同定を妨げることもある。このような場合には、固化した乾性油の蛍光特性も予め検討しておき、スペクトル干渉に対処しなければならない。油絵具に添加される樹脂は高分子化合物であり複雑な化学構造を有し、天然物の場合には不純物を含むこともある。樹脂の中には短波長の光を吸収しやすいものもある。たとえば、樹脂が紫外線を吸収して蛍光を発生し、レーキ顔料が樹脂と同色の蛍光を発生すれば、スペクトル干渉する恐れがある。このように樹脂あるいは不純物に由来する蛍光があれば、これがレーキ顔料の分析の妨げとなり得る。このため、樹脂の蛍光特性を予め把握しておき、蛍光指紋に基づくレーキ顔料の同定に対処しなければならない。そして、炭酸カルシウム・硫酸バリウム・水酸化アルミニウムなどの体質顔料についても蛍光特性の解明が不十分であることから、蛍光指紋をもとにレーキ顔料を同定するために、本分析装置を用いてこれらの蛍光特性を予め把握しておく必

要がある。以上のことから、油絵具に含まれる乾性油・樹脂・体質顔料などの組成物や添加物の蛍光特性についての基礎データを蓄え、蛍光指紋に基づくレーキ顔料の非破壊同定におけるスペクトル干渉の問題に備えた。本研究で検討した乾性油・樹脂・体質顔料については、蛍光指紋に基づくレーキ顔料の非破壊同定を妨害するものはなかった。

#### (2) 国内外における位置づけとインパクト

油彩画・日本画・染織品などの文化財に使用される顔料・染料・レーキ顔料などの色材の同定は、貴重な文化財を傷付けず色材を採取することなく非破壊で行うほうが良い。これらの色材のうち、顔料は蛍光 X 線分析法、染料は三次元蛍光スペクトル分析法により行なわれていたが、レーキ顔料を非破壊同定する方法はなかった。本研究では、染料と同様にレーキ顔料にも蛍光するものがあることに着目し、この蛍光指紋（三次元蛍光スペクトルの等高線図）を測定して、この蛍光指紋をもとにレーキ顔料の染料部分を非破壊同定する方法を開発した。市販の分光蛍光光度計の試料室に入らない油彩画に彩色されたレーキ顔料でも、光ファイバー分光蛍光光度計を用いればレーキ顔料の蛍光指紋を非破壊で測定できる。本分析法と組み合わせ、レーキ顔料の金属部分を蛍光 X 線分析して同定できれば、レーキ顔料を非破壊同定できるようになる。顔料・染料・レーキ顔料などの色材を非破壊で同定できるようになれば、絵画技法や染織技法の解明、絵画の保存・修復、加筆・修復箇所の判別、制作年代の推定などに役立つ。

#### (3) 今後の展望

レーキ顔料のなかには蛍光しないものもある。蛍光しない場合、光ファイバー分光蛍光光度計では蛍光指紋（三次元蛍光スペクトルの等高線図）を測定することは難しい。蛍光しないレーキ顔料を非破壊で同定する方法の探索は、今後の課題として残される。また、蛍光するレーキ顔料でも、同色の蛍光を発生する場合には、蛍光指紋も類似する恐れがある。このような場合には、蛍光指紋から読み取れる蛍光ピークの位置（励起波長・蛍光波長）やこの蛍光強度などの比較のみではレーキ顔料を同定することは難しい。この課題にも対処する必要がある。

本研究では、油彩画に使用されるレーキ顔料にターゲットを絞りその同定法を検討したが、本分析法で用いる光ファイバー分光蛍光光度計は、光ファイバー先端部を試料に向け蛍光指紋を測定できる。このため、他の蛍光性物質の蛍光指紋を測定し分析したり、光ファイバーを介して分光蛍光光度計と他の分析装置を容易にカップリングでき、この応用範囲は広く波及効果は高い。

以上、本研究課題で得られた成果は、今後、学術雑誌へ投稿したり、学会発表するなどし

て情報公開に努める。

5．主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6．研究組織

(1)研究代表者

大下 浩司(OSHITA, Koji)  
吉備国際大学・外国語学部・准教授  
研究者番号：40412241

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし