

# 書跡「馬執宏書」掛軸装修理に伴う本紙塗布赤色染料の化学分析

京都工芸繊維大学美術工芸資料館 佐々木良子

## 1 序

### 1-1 文化財における染料の化学調査とは

古墳などからの出土繊維品、社寺仏閣・旧家の伝世品、あるいは博物館等の収藏品などの文化財を修復・保存処理・復元を行う際には、技法に基づく美術史の視点から種々の調査が行われる。このような文化財に用いられた材料の特定においては、実務家の知識と経験に基づいた『見た目』からの推定が一般的であり、現在でもそれに基づく保存処理がなされることが多い。しかしながら、近年、分析技術の発達に伴い、このような『見た目』による推定に加えて、何らかの客観的、科学的根拠が求められるようになってきた。実際、文化庁等の補助を受けた修復等において、客観性を持った化学分析の導入と、それに基づいた修理の実施、更に結果の公開が期待されている。

文化財科学における材質分析は以下の様に行っている。先ず始めに、試料採取を行わない非破壊分析を試みる。十分な結果が得られない場合には、所有者等関係各位からの同意を得て、可能な限り少量の資料採取を行うことになる。無機化合物の分析では、非破壊的に蛍光X線分析を行う、或いは極微量の試料採取によるSEM-EDX分析により金属成分の同定が可能である。これに対して有機化合物の場合、確定的な分析を行うにあたって、これまでにはかなり大量のサンプリングが必要であったため、必要量の確保が困難で、ほとんど分析を行う事が出来なかった。しかしながら近年の分析機器や分析手法の開発の進歩により、微量の試料採取でも有機化合物の分析が可能になってきており、現在文化財の分野への応用が検討されている。

一般に未知の有機化合物の構造を確定するには、単離精製後、元素分析、IRスペクトル・NMRスペクトル、質量分析、X線回折等の分析結果を総合して行う。このような分子構造に基づく同定には最新の分析機器を使用した場合であっても、質量分析以外では一定のサンプル量が必要である。従って非破壊分析あるいは極微量分析を志向する文化財科学的な分析は一般的な有機化合物の同定とは異なったアプローチ、すなわち、警察の鑑識のような異同鑑別型分析とならざるを得ない。すなわち、既知の標品の分析データとの比較が基本となる。時代とともに使用される材質、更には、技法などが変遷するが、日本における多くの文化財に用いられた染料を分析する場合、延喜式(927年)に記載されている染料を出発点として<sup>2)</sup>、染織史あるいは技術史的にその時代に応じたものを標品として考慮する必要がある。近年の進歩した分析機器と、歴史的知見の両方を用いて初めて文化財科学的材質分析を行うことが出来るようになる。

### 1-2 分析の流れ

本資料は琉球王朝時代の書家である馬執宏の書が赤色の虎皮宣の紙に書かれた掛け軸である。本紙は多数の折れが、表具についても破れや折れが生じており、今回の修理の運びとなった。非破壊分析である反射可視分光分析を行った後、その結果を踏まえて高速液体クロマトグラフィー(HPLC)さらに質量分析を行った。

## 2 分析結果

### 2-1 表面観察

分析に先立ち、試料の表面観察を行った。マイクロアドバンス社製31-247倍ズームレンズ付マイクロスコープAS-Z31に200万画素CMOSカメラAS200Cを装着してデジタル拡大写真を撮影した(写真1, 2)。一般の染織品と異な

り虎皮宣においては、非常に不均一に染料が固着している様子が伺えた。

## 2-2 反射可視分光装置を用いた分析

可視光の波長は約400~800nmである。可視分光法では、染料分子を周回している電子が、エネルギーの低い軌道からよりエネルギーの高い軌道への遷移する際の光吸収を測定する。試料のスペクトルと標準試料のスペクトルとの比較から試料化合物の同定を行う。今回はOcean Optics USB4000ファイバー誘導可視スペクトロメータを用い、試料表面に可視光の波長を連続的に変化させながら照射し、吸光度に換算された反射スペクトルを得た。標準資料のスペクトルと比較することにより、用いられた染料の同定を試みた<sup>3)</sup>。ここで本紙に虎皮宣として塗布されている赤色の染料分析を行った。本紙の製作地は不明であるが、日本・琉球・清の何れの国においても、文化財に用いられる赤色の天然染料は共通している。

まず、本資料の五か所の赤色部分及び二か所の赤色が付着していない部分、更に、本紙横の赤色の汚れ及び黒色の表具裂こについて可視反射スペクトルを測定し(図1)、文化財に用いられる赤色染料(日本茜、コチニール、ラック、蘇芳、紅)の可視反射スペクトルを分光分析結果(図2)と比較検討した。この結果を、この本紙塗布赤色染料は紅や蘇芳ではなく、アントラキノン系の赤色染料であること、更に茜の仲間ではなく、昆虫系の色素であることが明らかになった。昆虫系の赤色染料としてはラック(インドから東南アジアに生息、アカシヤやイチジクの仲間につくラックカイガラムシ*Laccifer lacca KERR*の樹脂状虫体被服物質から得られる赤色染料)、ケルメス(ケルメス樫につくカイガラムシ*Kermes lici*sの雌を乾燥して得られる赤色染料)、コチニール(中南米の原産でウチワサボテンにつくコチニールカイガラムシ*Dactylopius coccus Costa*の雌を乾燥して得られる赤色染料)が知られている。

しかしながら、この分光分析においては、これ以上の情報を得ることは困難である。

## 2-3 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた分析

多成分からなる試料を分離分析する手法としてクロマトグラフィーが良く用いられる。クロマトグラフィーは固定相と移動相で構成される。カラムなどの固定相の一端から移動相と共に試料を移動させ、各成分の移動相と固定相に対する吸着や分配の差異に基づく移動速度の大小で成分を分離する。移動速度を標準となる物質と比較して同定することができる。移動相に液体を用いるクロマトグラフィーが液体クロマトグラフィーで、高効率のカラムが開発されて以来、高速液体クロマトグラフィー (High Performance Liquid Chromatography : HPLC) と呼ばれて種々の分野の分析に用いられている。移動相の極性が固定相の極性よりも強い逆相HPLCの場合、試料成分の極性が大きくなるほど早く溶出し、移動相に水を使用する等の理由もあり、染料分析では主に逆相が用いられている。

今回PLA検出器付JASCO MCD 2010、(Cosmosil 5C18 (Nacalai)) ( $H_2O$  / MeOH / 5mM TBA  $\cdot$   $H_2PO_4$ をグラジエントで流速1mL/min<sup>4)</sup>)を用いて、赤色染料の分析を行い、資料抽出液からの分析結果と比較検討した。

資料の抽出にまずアンモニアを用いてHPLC分析を行った(図3, 4)ところ、その保持時間がラックのそれと一致する結果が得られた。しかしながら、そのピークの吸収スペクトルは(図4)、ラックとは異なる結果が得られた。そこで今回の資料が染色品ではなく、虎皮宣技法を用いていることから、染料分子がレーキを生成している可能性を考え、ラックとコチニールの水溶液に対して、明礬を加えてレーキ化した場合、さらにアンモニアを用いてアルカリ性にした場合の吸収スペクトルの変化を測定した(図5)。その結果、コチニール、ラックともにレーキを形成するとスペクトルがレッドシフトすること、アンモニアアルカリ性ではそのレーキ状態が保持されること

が明らかになった。このような金属成分の結合が塩酸メタノールで解離することを用いて、資料を塩酸酸性のメタノールで抽出し、再度HPLCを行った(図6)。その結果コチニールと保持時間及びピークの吸収スペクトル共に一致が見られ、本資料にはレーキ状態のコチニールが用いられていることが示された。

#### 2-4 走査型電子顕微鏡付属のエネルギー分散型X線分光装置 (SEM-EDX) を用いた分析

走査型電子顕微鏡 (SEM) では、真空中で、電子線を試料表面上に走査させ、表面から発生する二次電子を検出して試料表面の顕微鏡像を得る。光学顕微鏡に比べて焦点深度が深く、また高い分解能が得られる。更に、二次電子と同時に放出される特性X線を利用して元素分析も行う (エネルギー分散型X線分光分析EDX) 事が出来る。特定X線のエネルギーは元素固有なので、試料を構成する元素の同定が可能である<sup>5)</sup>。

今回EDAX社製エネルギー分散型X線分析装置付 S3000日立走査型電子顕微鏡を用いて、資料の赤色染料塗布部分及び白色部分の観察後(写真3) 元素分析を行った(図7)。その結果、紙の繊維に何らかの固着物の存在が赤色染料塗布部分だけでなく白色の部分にも観察することが出来た。またEDXスペクトルより赤色染料塗布部分に白色部分と比べてアルミニウムのK $\alpha$ 線が顕著に観察された。従って、吸収スペクトルで示されたコチニールはアルミニウムのレーキであることが示された。

#### 2-5 質量分析

質量分析により分子構造の情報を得ることを試みた。質量分析では、種々のイオン化方法と測定方法があるが、今回はイオン化法として極性分子のイオン化に有効とされるエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を採用した。これとイオントラップ質量分析を組み合わせ、MS<sup>n</sup>手法を用いて染料分子の分子構造に基づく分析をBruker Amazon SL (イオン化電圧4keV、イオン源温度220°C) を使用し、いずれも陽イオンモードで測定した<sup>6)</sup>。代表的なアントラキノン系赤色染料の構造を図8に、その分子組成と質量数を表1に示す。コチニールに含まれるカルミン酸およびラックに含まれるラッカイン酸AのESI質量分析結果を図9, 10に示す。この様にESI質量分析では染料に含まれる分子の分子量と共にMS<sup>n</sup>手法で分子構造の情報 (ここではカルボキシル基の存在) が得られる。

本紙塗布赤色染料についてHCl酸性メタノールを用いてレーキを解離させて抽出し、ESI質量分析に供した(図11)。その結果、図9に示したカルミン酸と同様のMSスペクトル及びMSMSスペクトルが得られ、本資料にカルミン酸が存在することを確定した。

#### 参考文献

- 佐々木良子、佐々木健『可視分光法・紫外分光法・質量分析法』「絹文化財の世界」奈良文化財研究所編 角川書店 (2005) 156-168
- 2) 上村六郎『延喜式鑑』岩波書店 (1986)
- 3) 佐々木良子、藤井健三、佐々木健 『白紬地雪輪波頭に菊文様小袖裂の非破壊分析』文化財保存修復学会誌 2008, **53**, 35-53.
- 4) Maartin R. van Bommel et al., *J. Chrom. A* 2007, **1157**, 260-272
- 5) 佐々木良子、深江亮平、佐々木健 『染織文化財における無機成分の分析 (1) 匹田の「直し」に用いられた無機成分のSEM-EDSによる同定』文化財科学会誌 (考古学と自然科学) 2010, **61**, 43-58
- 6) 佐々木良子、佐々木健 『染織文化財に用いられた染料の微量分析手法の開発 (1) ESIイオン化質量分析によるアントラキノン系赤色染料の同定』文化財科学会誌 (考古学と自然科学) 2011, **62**, pp. 1-17

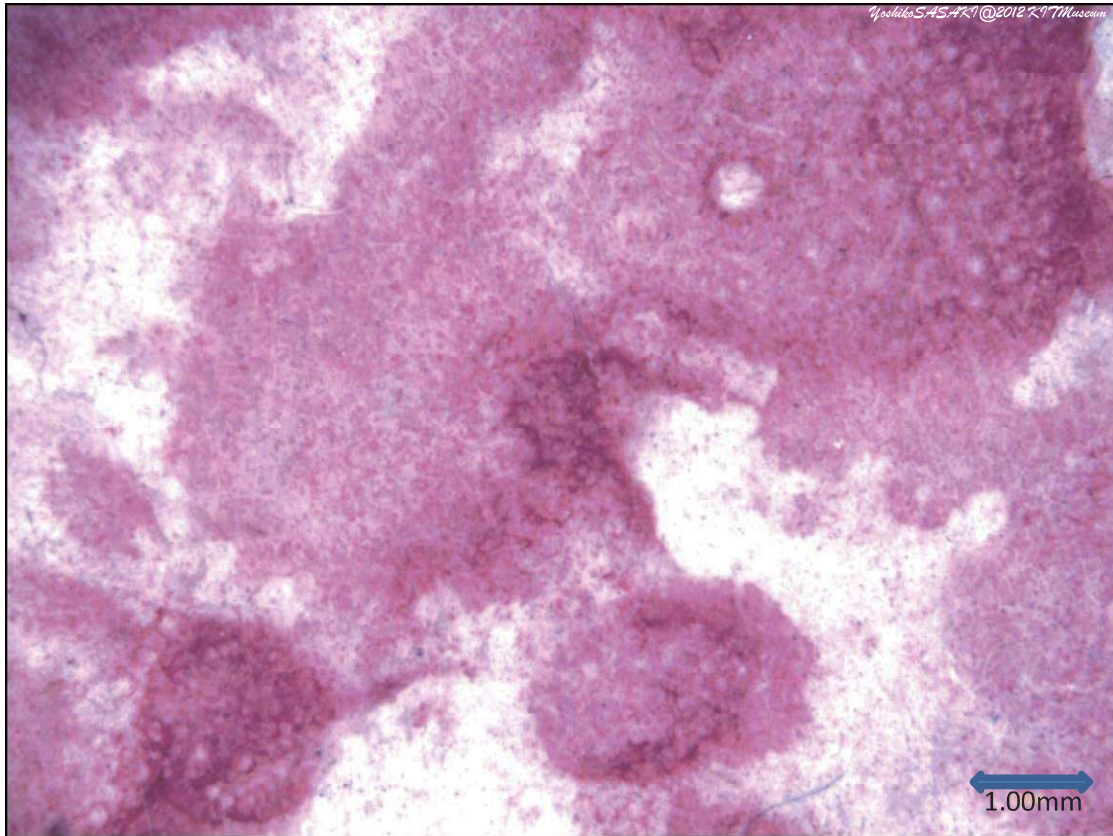


写真1 本紙塗布赤色染料の  
拡大写真 (約20倍)

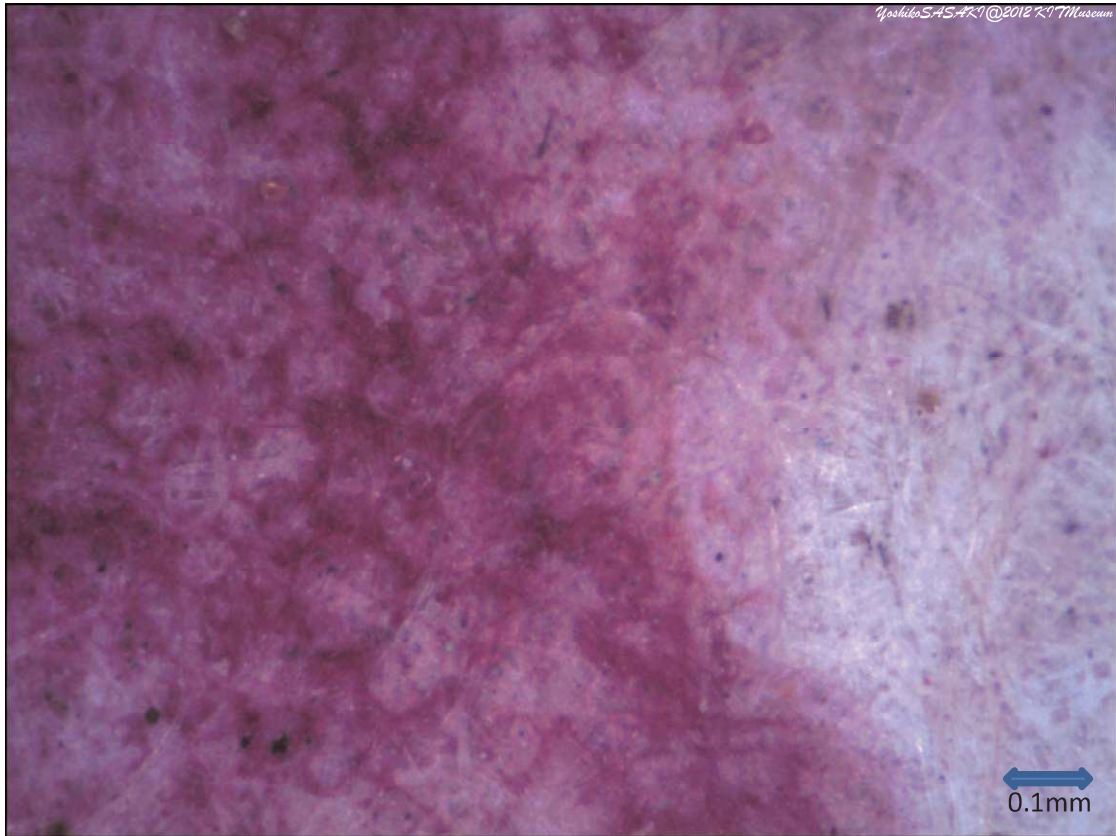


写真2 本紙塗布赤色染料の  
拡大写真 (約120倍)

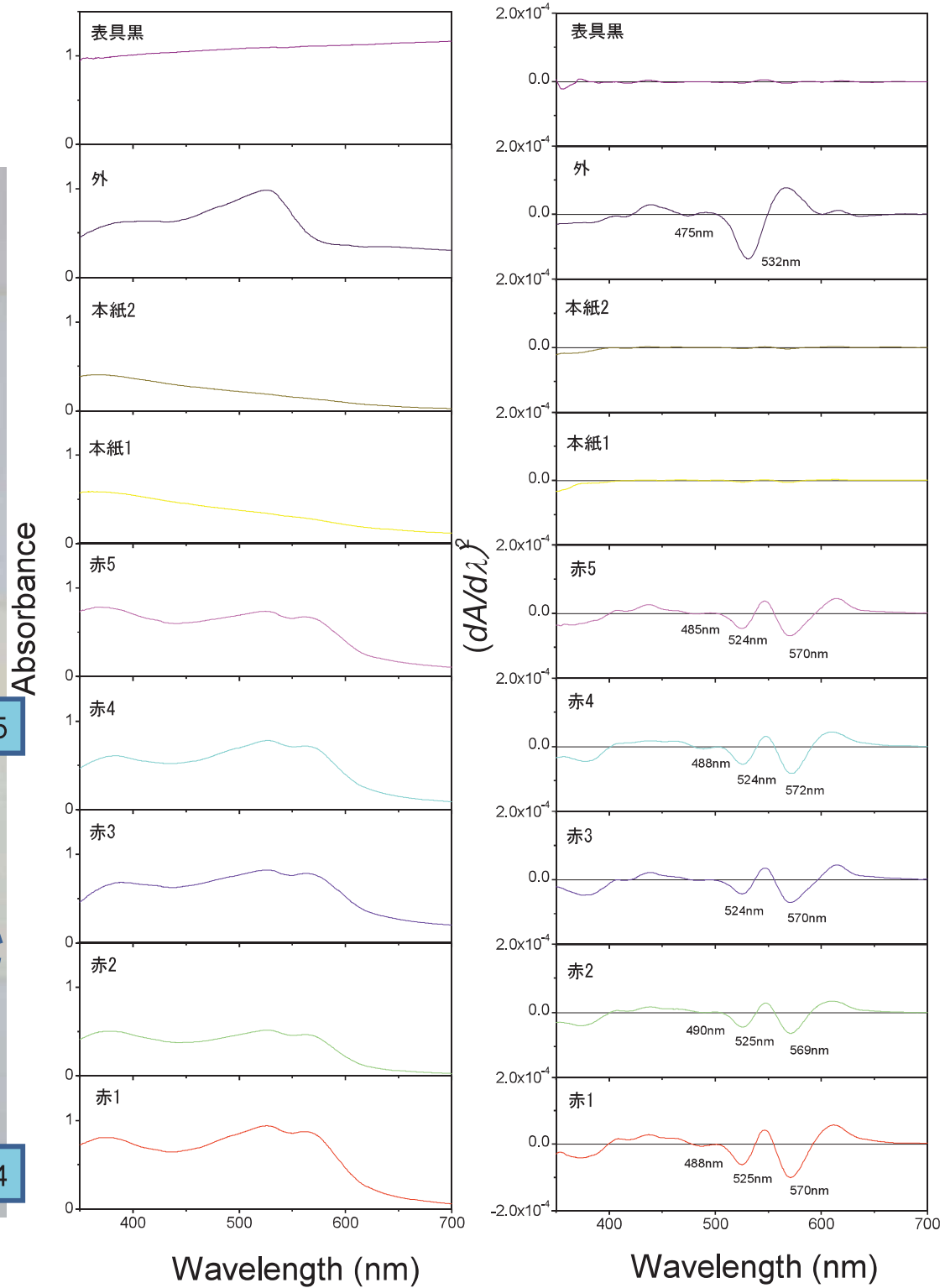


図1 本紙塗布赤色染料の反射(右) 及び二次微分(左)スペクトル

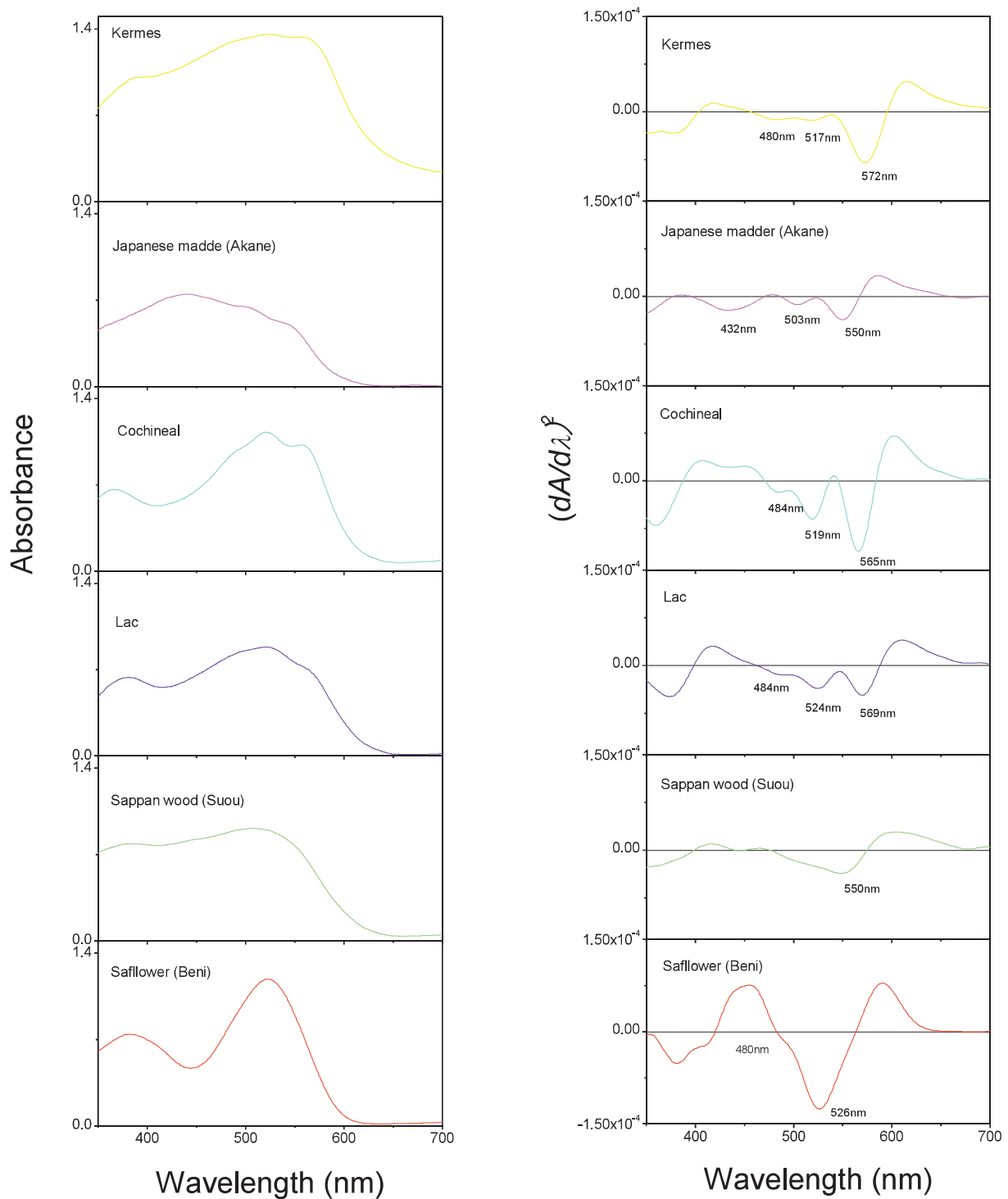


図2 赤色標準染料による染色絹布の  
反射(右)及び二次微分(左)スペクトル

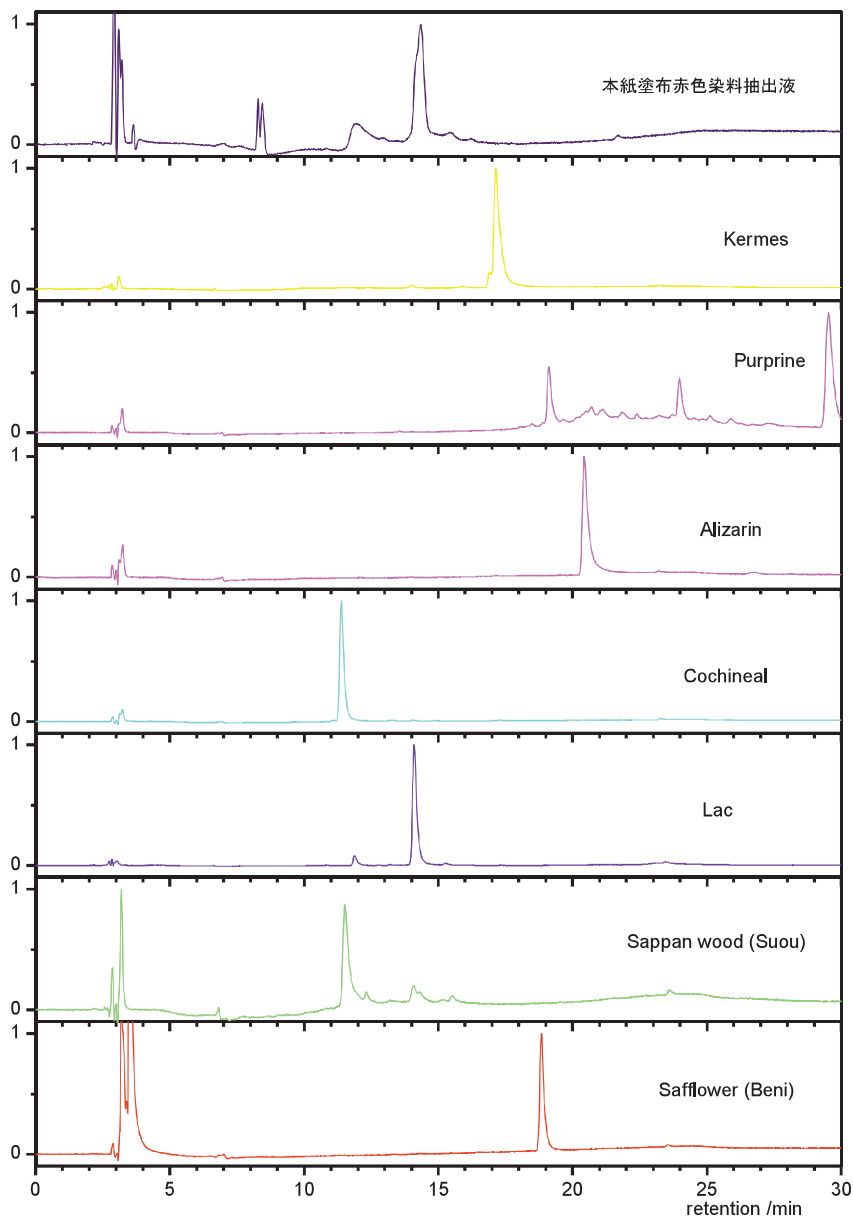


図3 本紙塗布赤色染料抽出液(NH<sub>3</sub>)  
及び赤色標準染料抽出液の  
HPLCクロマトグラム

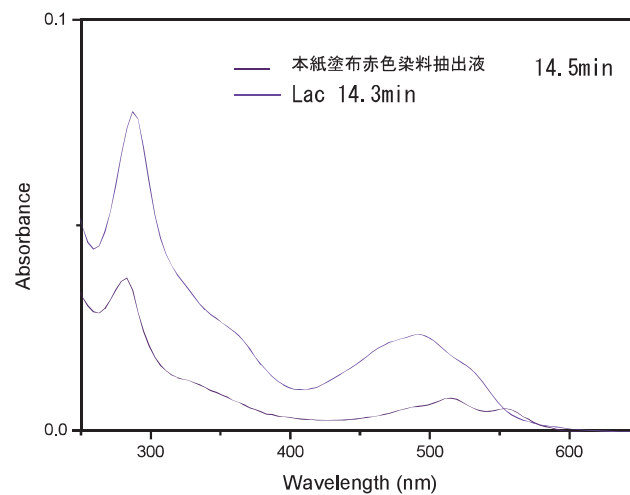
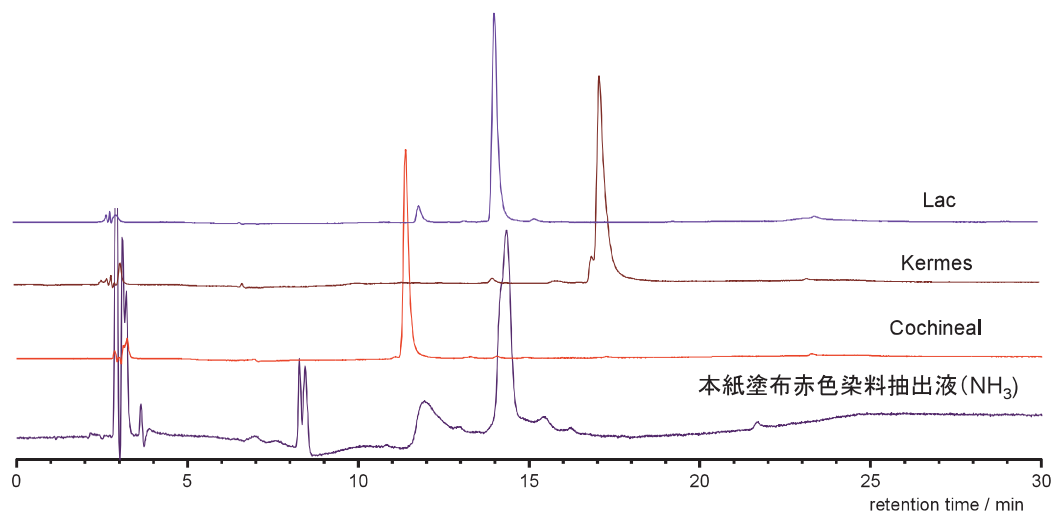


図4 本紙塗布赤色染料抽出液(NH<sub>3</sub>)  
および昆虫系赤色アントラキノン染料の  
HPLC-PDA分析

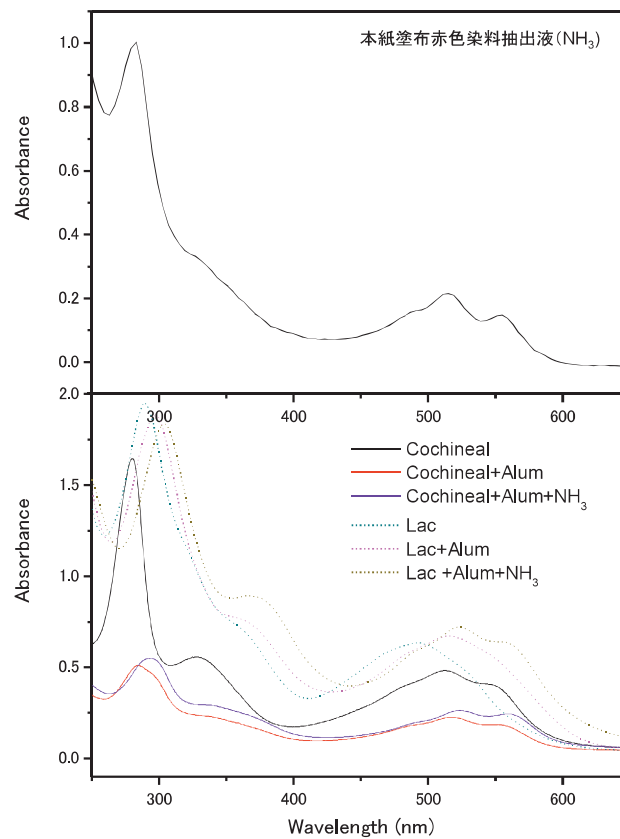


図5 コチニールとラックにおける明礬添加による吸収スペクトル変化と本紙塗布赤色染料抽出物(NH<sub>3</sub>)との比較

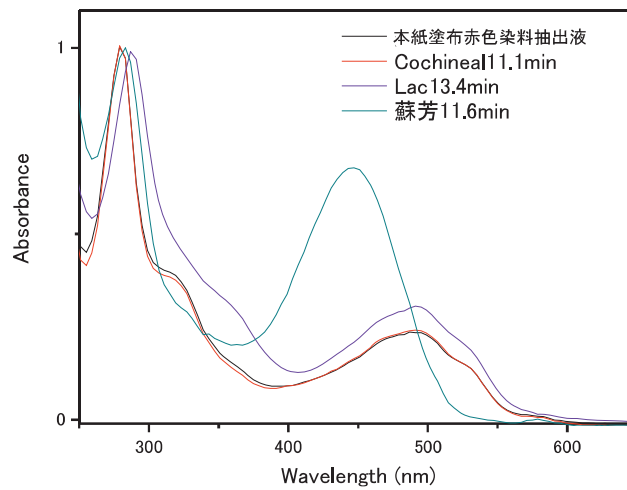
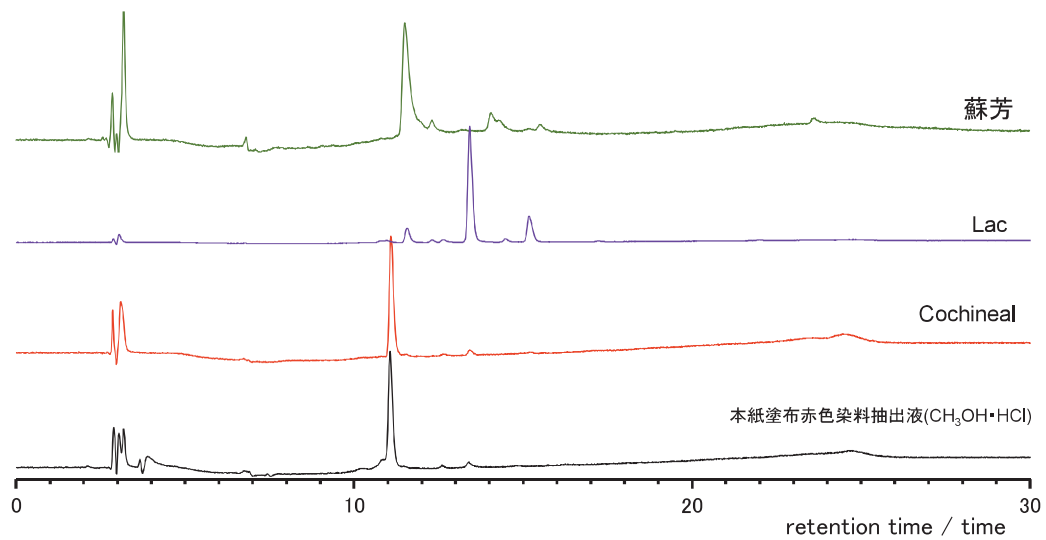
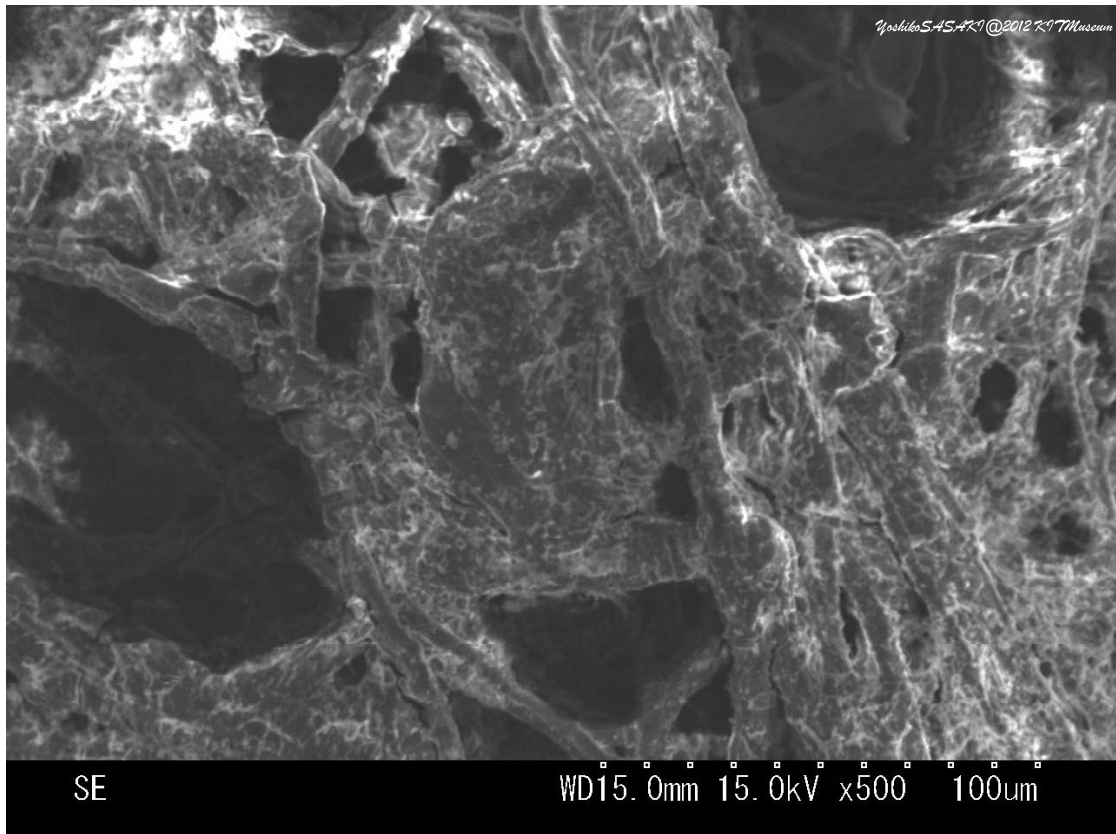
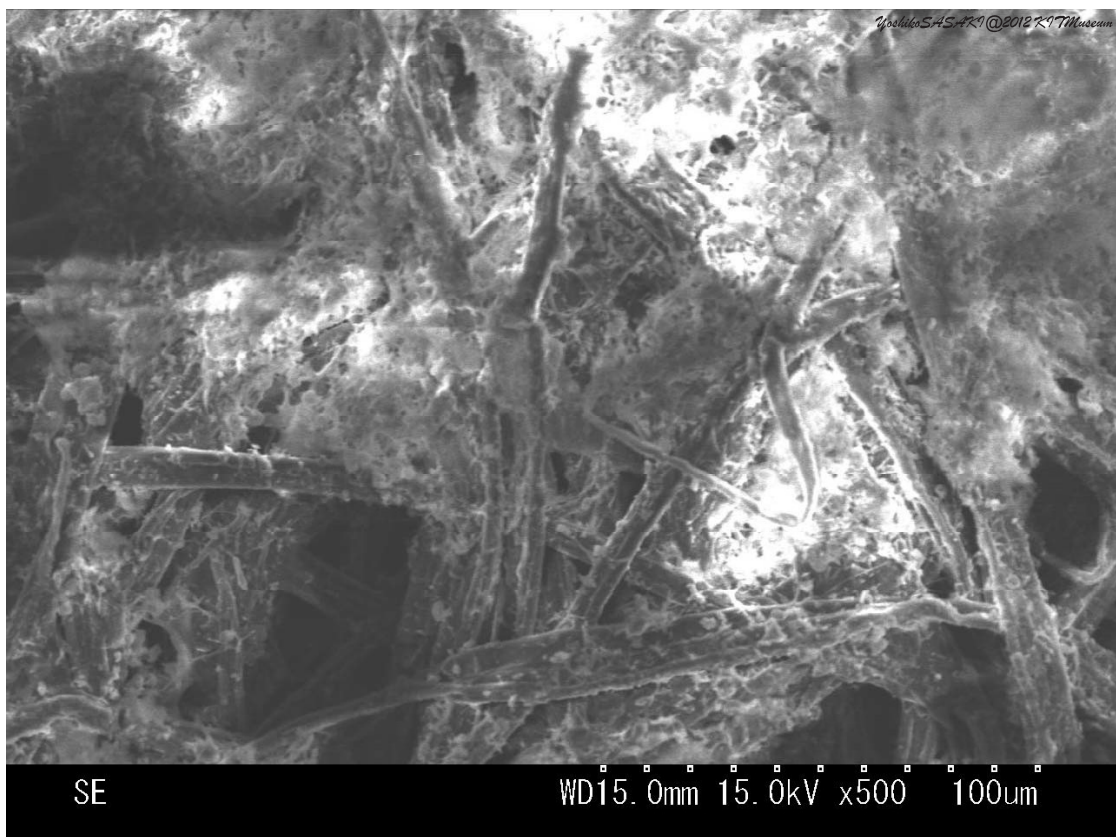


図6 本紙塗布赤色染料赤色抽出液  
(CH<sub>3</sub>OH-5%HCl)および赤色染料の  
HPLCクロマトグラム

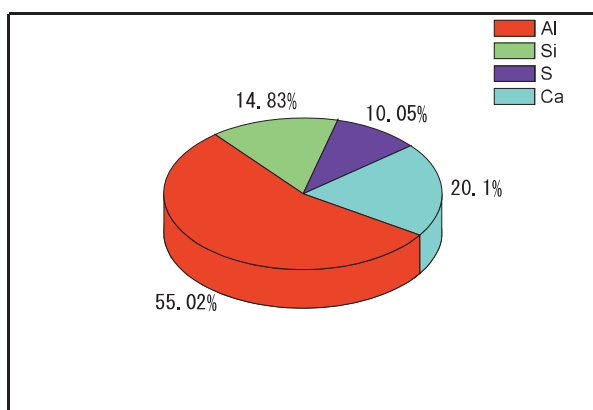
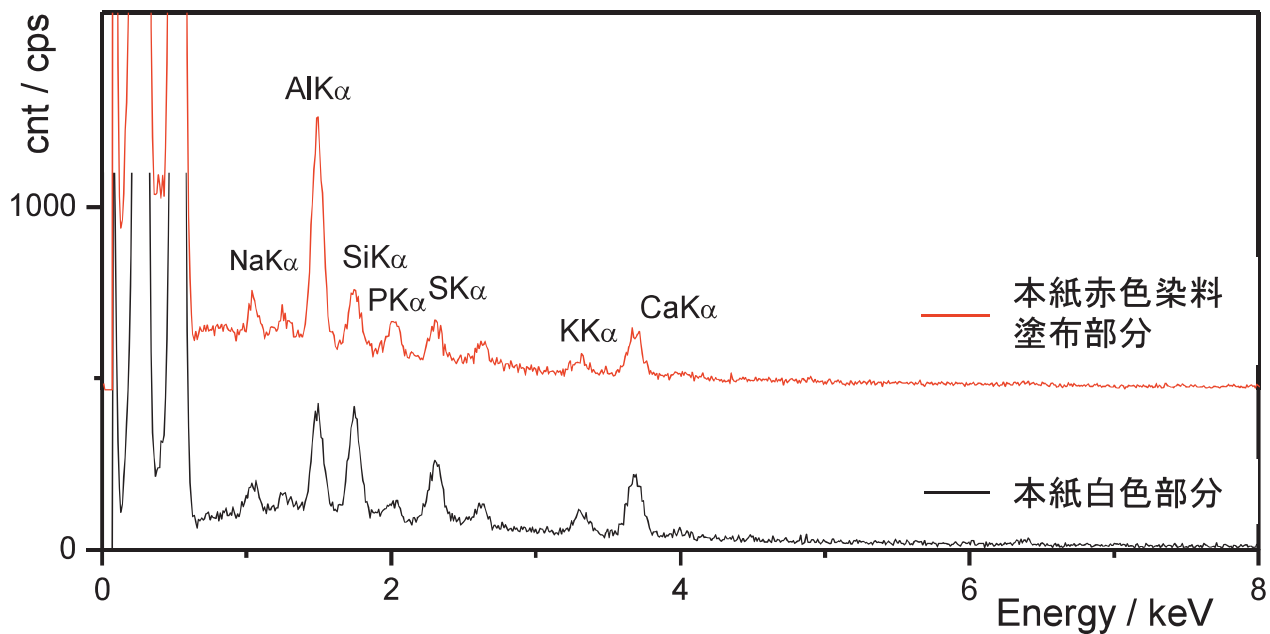


本紙赤色染料塗布部分

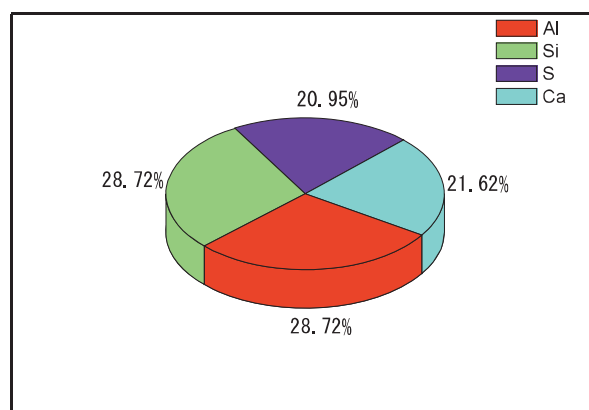


本紙白色部分

写真3 SEM



本紙赤色染料塗布部分



本紙白色部分

図7 SEM-EDX

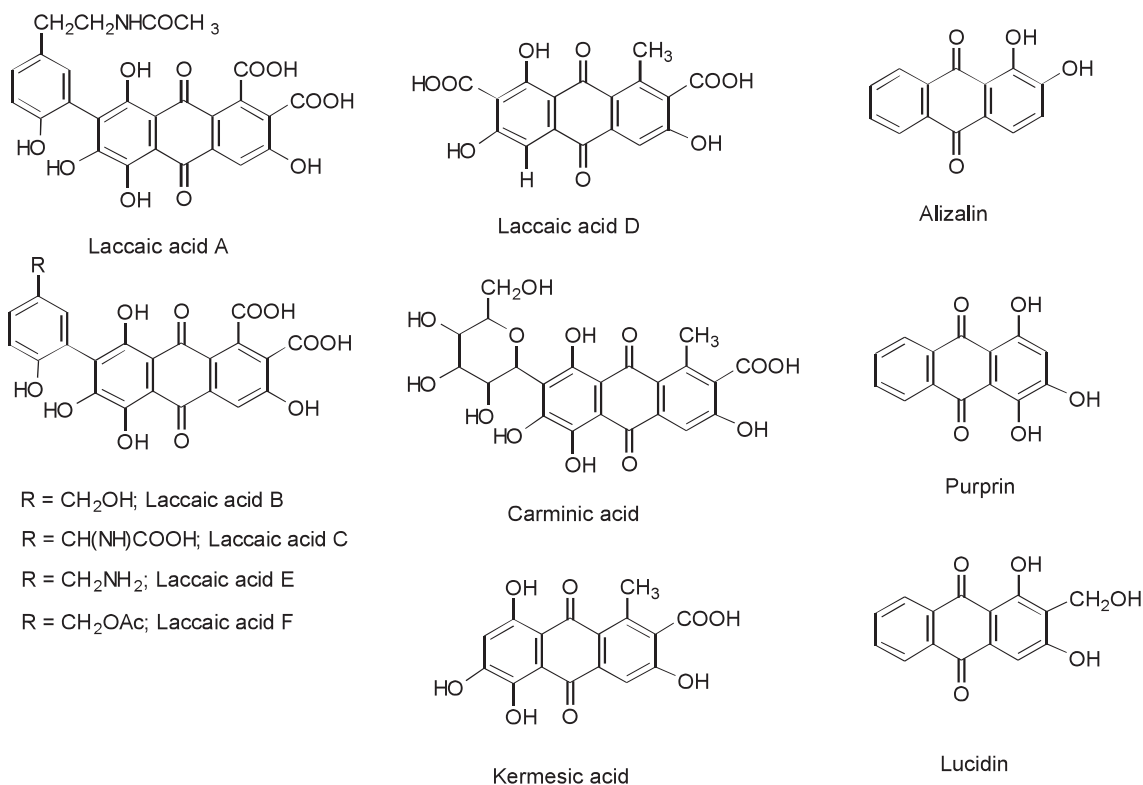


図8 代表的なアントラキノン系赤色染料の構造

表1 代表的なアントラキノン系赤色染料の分子組成と質量数

Dyes	Molecular formula	Molecular mass
Laccaic acid A	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{NO}_{12}$	537
Laccaic acid B	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$	496
Laccaic acid C	$\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{NO}_{13}$	539
Laccaic acid D	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_7$	314
Carminic acid	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$	492
Kermesic acid	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$	330
Alizalin	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$	240
Purprin	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$	256
Lucidine	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$	270

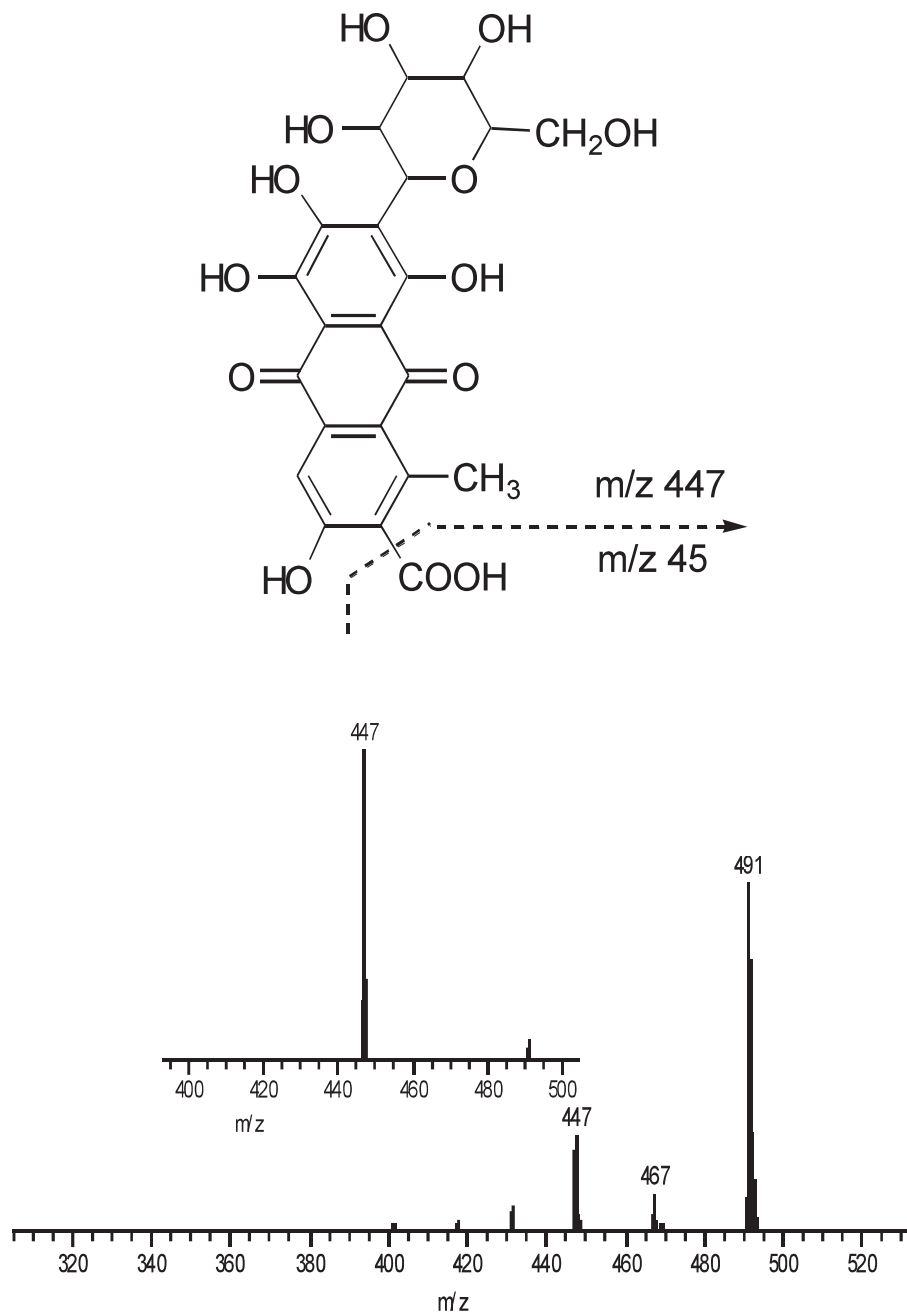
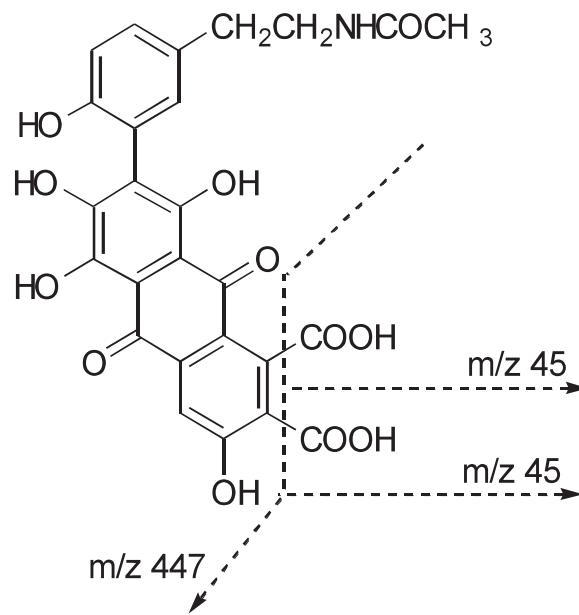


図9 Carminic acid のESI質量分析



## Laccacid A のCIDによるMS/MSおよびMS<sup>3</sup>による分解過程

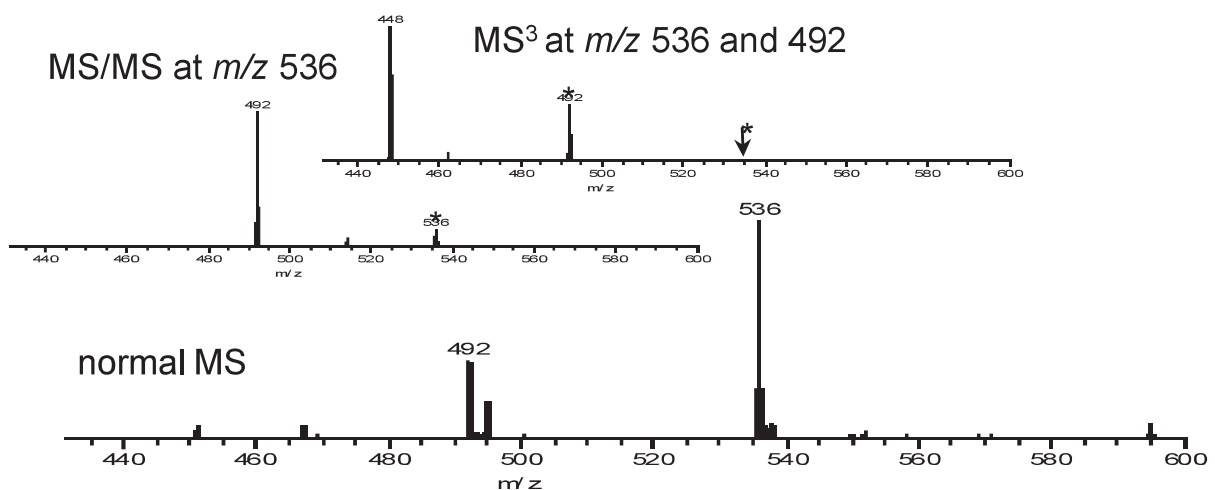


図10 ラック染色布抽出液のESI質量分析

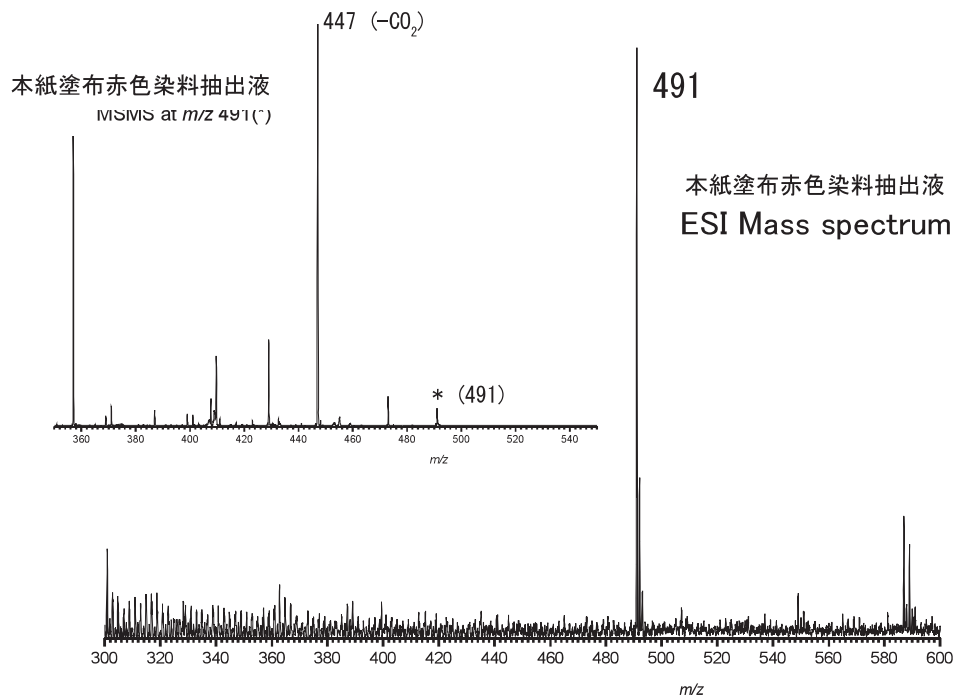


図11 本紙塗布赤色染料  
ESI質量分析( $CH_3OH/HCl$ 抽出)