

『梁必達詩唱和詩』に塗布された色材の非破壊化学分析

京都工芸繊維大学 佐々木良子・佐々木健



「梁必達詩唱和詩」

1 序

首里城公園管理センター収蔵『梁必達詩唱和詩』の平成 25 年度展示品修繕業務に伴い、用いられた色材についての化学分析を行った。

本資料は 1851 年（清代）の墨書に用いられた蠟箋紙と呼ばれる料紙である。紙に顔料を塗布し、金属箔の小片を散し、蠟を塗布したものと見られる。今回提供された試料は、薄い赤色を呈した顔料が塗布された紙片である。用いられた色材の分析は、まず無機顔料について蛍光 X 線分析（XRF）を非破壊で行い、さらに色材の分析を非破壊的に反射スペクトルの測定より行った。

2 実験

2-1 理論

XRF は顔料に含まれる元素の分析であり、同じ元素が含まれても異なる顔料の可能性を考えなければいけない。すなわち鉛を含む顔料ということで、鉛白、鉛丹、密陀僧が考えられる。目視により白色系統である事が明らかであれば、鉛白であると決定できる。顔料は、その粒径によって色の濃さを調節するが、今回の分析では、その区別はつかない。さらに、非破壊分析を行っているので、共存する色材の技法（色材の混合、重ね塗り、裏彩色）による区別も出来ない。

今回吸収スペクトルも合わせて測定したが、非破壊分析の上、顔料の変退色、画面の汚れ、劣化等の影響も考え合わせると、この様な微妙な顔料の差を化学的に証明することは非常に困難である。反射可視スペクトルは、全反射（白色）と全吸収（黒色）の間でどの様な波長の光がどれ位反射されるのかを測定し、吸光度に換算された反射スペクトルを得、その反射スペクトルを二次微分スペクトルに変換して解析した。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

分析等の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たとしても、質量分析を除いて一定のサンプル量が必要であり、文化財を試料とする分析には相容れない。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ため、技術史的にその時代に応じたものを標準資料（標品）として準備し、得られたスペクトルを比較検討する事を行う。近年の進歩した分析機器による測定データとこれまで積み上げてきた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。

2-2 装置

本紙に用いられた無機顔料についてはセイコーインスツルメンツ㈱SEA200 融光 X 線分析装置を用いて非破壊的に分析を行った。

本紙に用いられた色材については Ocean Optics USB4000 ファイバー誘導可視スペクトロメーターを用い、試料表面に可視光を照射し、吸光度に換算された反射スペクトルを測定することで非破壊分析を行った。得られた反射スペクトルを二次微分スペクトルに変換して解析した。反射スペクトル並びに二次微分スペクトルを標品の各スペクトルと比較することにより、用いられた色材の同定を行った。

3 分析結果と考察

3-1 XRF による無機分析

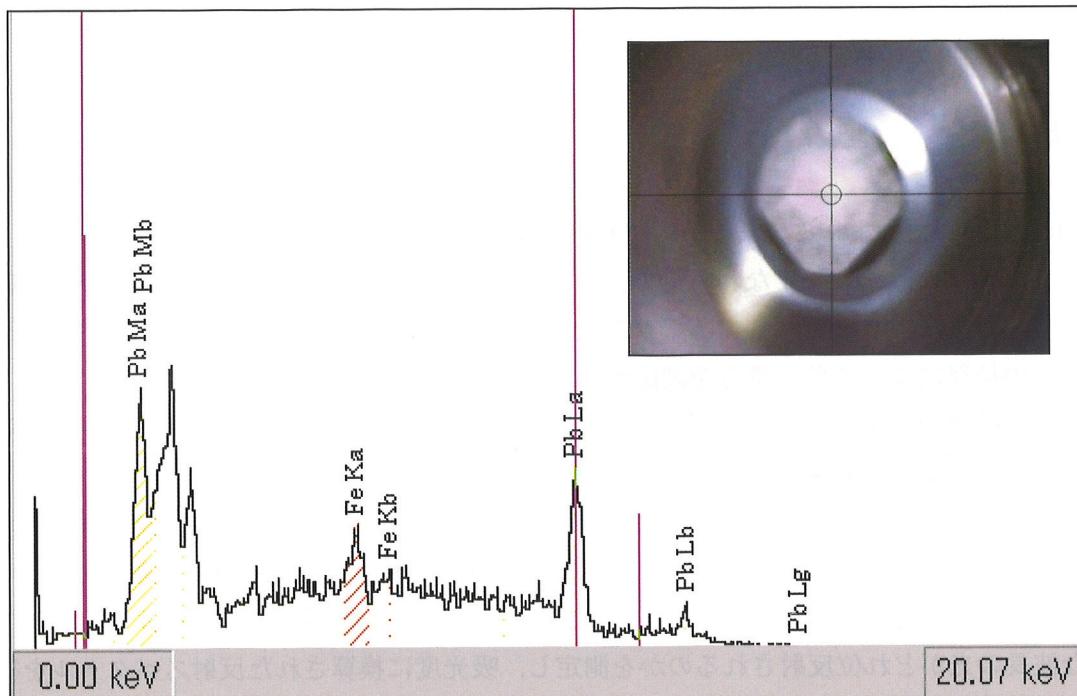


図 1 融光 X 線スペクトル

XRF（図1）の結果、本試料において鉛と鉄の使用が示された。鉛を含む顔料は赤(鉛丹 Pb_3O_4)、黄(密陀僧 PbO)、白(鉛白 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)、鉄を含む顔料は赤(弁柄、朱土・ Fe_2O_3)、黄(黄土 $FeOOH$ または $Fe_2O_3 \cdot H_2O$)、黒(鉄黒 Fe_3O_4 または $FeOFe_2O_3$)がある。今回の資料は目視では薄赤系統であるので、鉛白と赤系統の色材の混合が考えられる。XRFは元素分析であるので、これ以上の解析はできない。

3-2 反射分光測定による有機分析

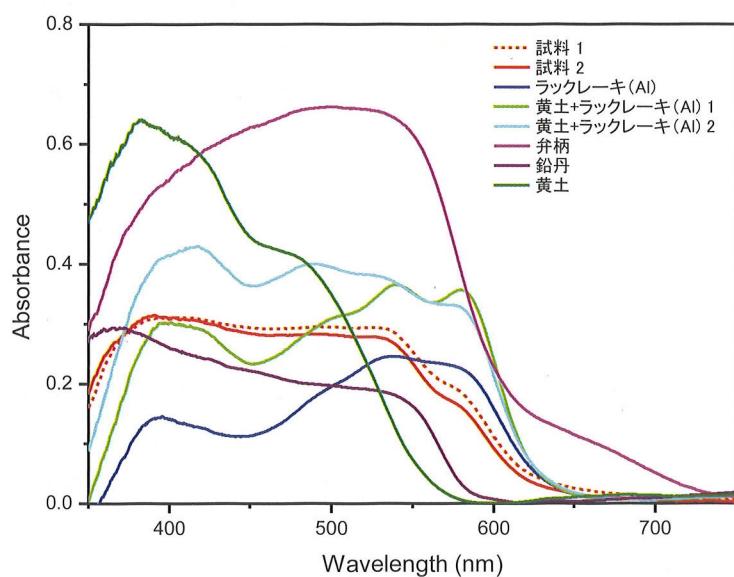


図2 可視反射スペクトル

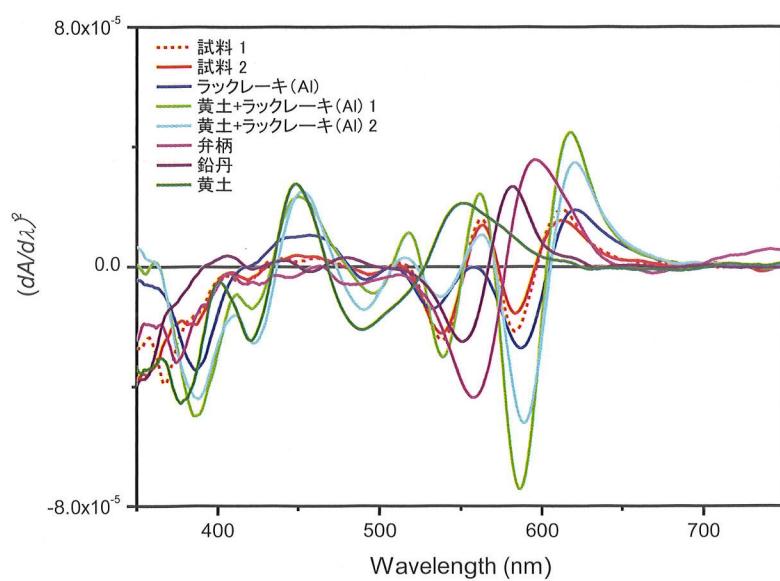


図3 可視反射二次微分スペクトル

試料の反射分光スペクトルを測定し、前述のXRFの結果に基づき標品として鉄或いは鉛を含む赤色無機顔料、弁柄と鉛丹を選び、其々のスペクトルと比較した（図2）。目視では、鉛白と弁柄の混合物と試料の色調が良く似ていたが、可視スペクトル測定の結果、有機系の赤色色材の使用、特にアントラキノン系の赤色染料のアルミニウムレーキが用いられている事が明らかになった。そこで、ラック及びコチニールのアルミニウムレーキを作製し、スペクトルを測定した（コチニールレーキのデータは略）。得られた反射スペクトルの二次微分スペクトル（図3）を解析した結果、ラック或いはコチニールのレーキが用いられている事が示されたが、非破壊分析の為これ以上の解析は不可能である。次いでXRFの結果より導かれる鉄由来の赤色以外の顔料として、黄土の様な鉄由来の黄色系顔料の共存を考えた。そこで、ラックのアルミニウムレーキと黄土の混合比の異なる標品を作製し、そのスペクトルを測定した結果、本試料は、ラック（或いはコチニール）のアルミニウムレーキと若干の黄土の様な鉄由来の黄色味を帯びた顔料、及び鉛白の混合物であることが考えられた。

4 まとめ

本試料の非破壊分析を行った結果を有機分析と無機解析と考え併せると、ラック（或いはコチニール）のアルミニウムレーキと黄土（鉄由来の黄色系顔料）及び鉛白を混合したものと解釈した。ラックレーキのような若干紫色味を帯びている赤色は、少量の黄色味を混ぜる事により赤味が強くなる。この事を利用して色調を調節したものと解釈できた。

参考文献

佐々木良子

書跡「馬執宏」掛軸裝修理に伴う本紙塗布赤色染料の化学分析

首里城公園管理センター 調査研究・普及啓発事業年報 No.4 平成24年度号 (一財) 沖縄美ら島財団首里城公園管理部 2014 Mar pp.107-123