

文化財科学分析研究

—文化財科学分析調査の“これまで”と“これから”—

下山 進・高木秀明

それでは、「文化財科学分析調査の“これまで”と“これから”」について発表させていただきます。この科学調査の目的は、非破壊分析法を駆使して文化財に使用された素材、特に色材を中心に解析することでした。

どのような非破壊分析法を用いたかと申しますと、まず、光ファイバーを用いた三次元蛍光スペクトル非破壊分析法です。このスライドの非破壊分析装置F-2500型は、米国のボストンに移送し、ボストン美術館で浮世絵版画の非破壊分析を行っています。

次にお見せする非破壊分析装置は、元素分析を行うものですが、低レベル放射性同位体を用いる蛍光X線非破壊分析法です。

これらの装置を駆使して文化財の素材を解明したわけですが、さらに、分析の結果、得られたデータから、文化財に使用された素材の新たな機能性を見出し、それを現代に活かすことを検討しました。これらの研究課題が、この学術フロンティア推進事業の中で我々に与えられた課題です。

それでは、この文化財の科学調査によって、これまでわかってきた事を発表していきます。まず、日本古来の絵馬に使用されたヨーロッパの色材を同定いたしました。また、二番目に、国宝に指定されました琉球国王“尚家”の紅型衣裳に使用された色材を解明してきました。さらに、三番目として、浮世絵版画史上における青色の人工顔料「ブルシャンブルー」が、いつ導入されたのか、その年代を特定いたしました。そして、四番目に、この人工顔料の分析調査の過程で、浮世絵版画に使用された青色着色料を非破壊的に識別する新たな分析方法を確立することができました。そして、五番目は、この新たな非破壊分析法を加えて、浮世絵版画の世界に風景画ジャンルを切り開いた葛飾北斎の『富嶽三十六景』シリーズの青色の色材に、何が使用されたのか解明したのです。そしてさらに、六番目として、文化財に使用された日本古来の紅花色素とヨーロッパで古くから使われているコチニール色素の相乗効果を見出し、その新たな機能性を化粧品（口紅）開発に活かしました。これがこれまで得られた成果ですが、それぞれについて詳しく説明したいと思います。

まず、最初の日本古来の絵馬に使用されたヨーロッパの色材は、どのようなものであったのか、ご紹介します。スライドに写しました、この絵馬（図1）にヨーロッパの色材が使用されていました。これは天和2年3月21日、すなわち1682年3月21日に、福井県美山町薬師に奉納された絵馬です。奉納したのは磯野宇左衛門、福井藩士と言われています。この絵馬には、羅生門に住む鬼を渡辺綱が退治する姿が描かれています。渡辺綱が着けている鎧の兜の青です。これは当初、日本画で良く用いられる青色顔料の群青と言われていました。しかし、実際に現場で非破壊分析を行ってみますと、ヨーロッパの画家であったルーベンスが17世紀に使って

いた「スマルト」という人造の顔料であることが分かったのです。日本の鎖国時代に、ヨーロッパで使用されていた顔料が日本の絵馬にも使用されていたことになります。まったく意外なことでした。



図1. 絵馬「羅生門図」

次に、二番目、国宝の「琉球国王“尚家”紅型衣裳」です。この紅型の染色に使用された色材を解明しました。足掛け4年、沖縄に非破壊分析装置を運びまして、現場で分析してきました。「紅型」(図2)というのは、皆さんもご存じのように、黄の地色に、鳳凰とか、非常に縁起の良い図柄を染め出した型染かたぞめです。スライドに示した紅型の名称は、国宝に指定された「黄色地 鳳凰 瑞雲 霞文様 紅型 絹衣裳」です。ここに鳳凰が描かれていますが、古くから琉球文化は江戸に伝わっていて、天保6(1835)年当時には琉球ブームに沸き、江戸文化に影響を与えたといわれています。これは、琉球を訪ねたことがない、葛飾北斎の「鳳凰図屏風」ですが、八曲一隻の屏風に鳳凰が描かれています。この制作年は天保6年(1835)です。このように、琉球文化は、江戸に伝わり影響を与えていたのです。

そこで、国宝として八領残されている黄色地の紅型を全て調べてみました。これも非破壊分析によって行いましたが、この地色には、黄色の石黄(硫化砒素)が使われており、鉱物染めであることが分かったのです。日本の本土、いわゆる大和文化では、植物由来の染料で染めることが主でした。これは927年に編纂された「延喜式」の中に、その色名と使用された色材、材料が書かれていて、染色に用いた材料は、すべて植物由来の染料なのです。ところが、琉球国は、顔料が染色の主体だったのです。紅型衣裳というのは、日本や、あるいは中国、そして東南アジアの文化が混じり合って、いわゆる“チャンプルー(琉球語で「混ぜ合わせる」の意)”といいますが、各方面の文化を取り入れ独自に完成させた染織品であることがわかりました。

黄色の地色をもつ紅型衣装のほとんどが
石黄（硫化砒素）で染められていた！

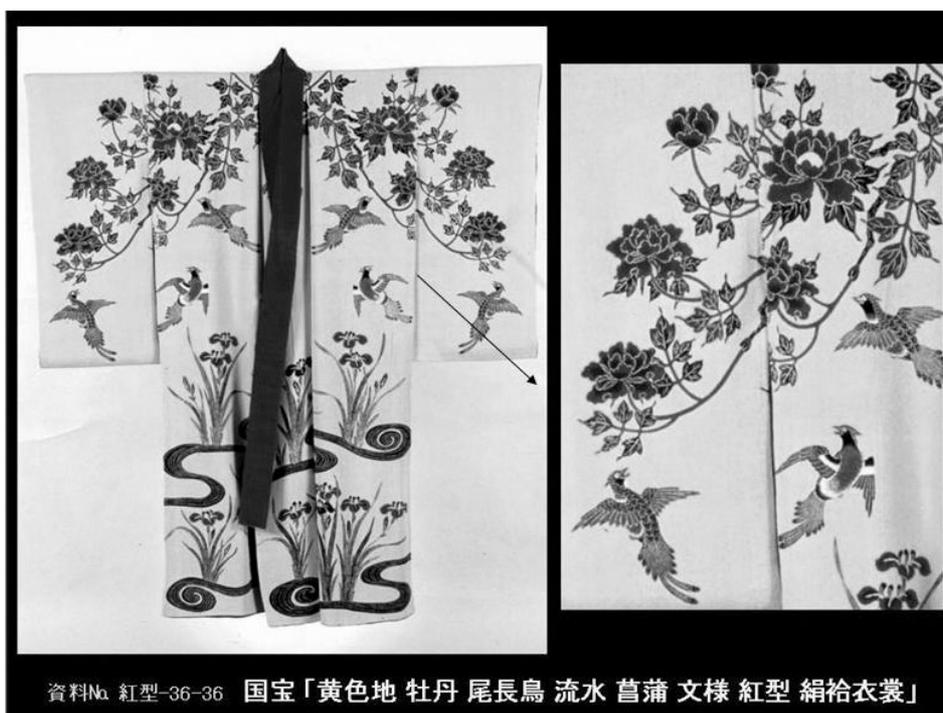


図2. 琉球国王“尚家”紅型衣装

次に、三番目の浮世絵版画史上における人造顔料「プルシャンブルー」が、いつ導入されたのか、年代を特定できる浮世絵版画を調べました。測定点数としては、400点近くになります。年代がわかる浮世絵版画は、歌舞伎役者を描いた役者絵です。現在残されている“歌舞伎年代記（江戸歌舞伎の興行年表）”と浮世絵版画の役者絵に描かれた役柄・演じた役者名から、その浮世絵版画が刊行された時期を割り出すことができます。役者絵は、興行に先立って発売される前宣伝用のプロマイド的なものです。したがって、その歌舞伎が興行される前に摺られて発売されます。

調査を進めていった結果、ここ（図3）に示した、天保元年（1830年）の6月の興行で、中村歌六が演じた歌舞伎芝居“蒙古國流将公ガ妻妙昌蛙女”の青は、植物由来の「藍」で摺られていました。しかし、翌年の天保2年1月に興行された歌舞伎、市川団十郎が演じる“五郎時宗”では、青の着色料として人造のプルシャンブルーが使われ、この年を境にして、それ以降の役者絵にプルシャンブルーが登場してくるのです。1月に興行するという事は、その前に役者絵を摺り上げて刊行することになります。すなわち、天保2年1月の前、それは天保元年の後半ということになります。このことから、浮世絵版画の世界にプルシャンブルーが登場するのは、天保元年（西暦では1830年）の後半からであることが明らかとなったのです。「プルシャンブルー」というのは、人造の顔料で1804年にヨーロッパで造られたものです。それが、江戸の浮世絵版画の世界では、天保元年（1830年）の後半から使用が始まったということになります。

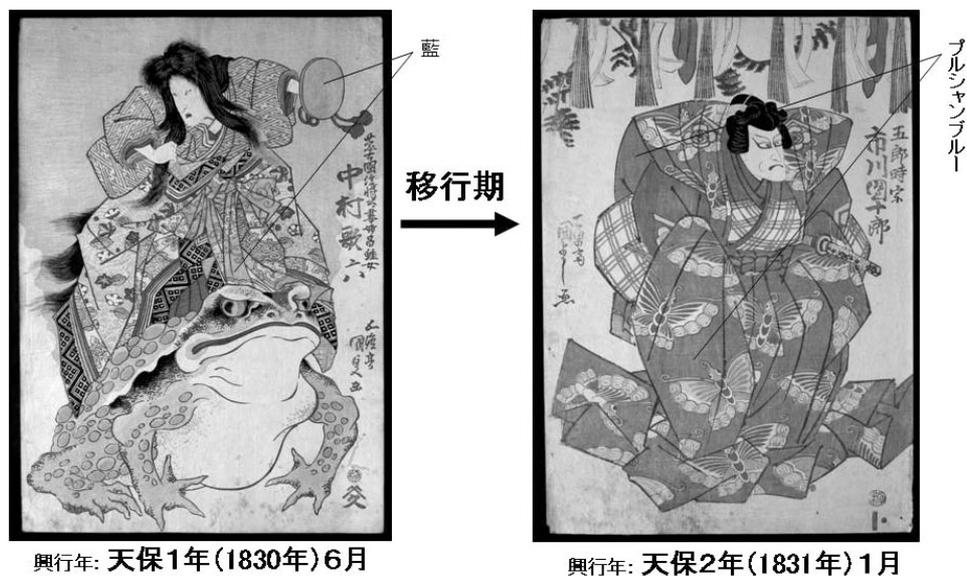


図3. 役者絵：歌川国貞“蒙古國流将公が妻妙昌蛙女 中村歌六”（左）と歌川国芳“五郎時宗 市川團十郎”（右）

さて、次にお話しするのは、四番目の浮世絵版画に使用された青色着色料の新たな非破壊分析法です。これは、先ほどお話した、プルシャンブルーが登場する年代調査の中で構築することができました。ここに示しました「可視—近赤外反射スペクトル測定装置」が青色着色料を非破壊的に、また即座に識別する分析装置です。これは非常にコンパクトな装置で、先ず光源（タングステン・ハロゲンランプ）から光が出て、それが光ファイバーを通り、ファイバーの先端から試料の表面に照射されます。そのとき、試料表面から反射した光が分光器に送られ、反射スペクトルとして計測されます。ここで使用する分光器は、手の平に乗るほど小さなもので、この分光器で計測した反射スペクトルは即座にパソコンのディスプレイに表示されます。このようにして、試料が反射した可視光領域の光と近赤外線領域の光をスペクトルとして見ていきますと、それぞれの特徴から、どれが藍で、どれがプルシャンブルーで、また露草かわかります。また、測定面積は、たかだか直径1mm位のスポット光であり、浮世絵版画の主版で摺られている輪郭線などの細かい線に使用された着色料まで測定することが可能です。

浮世絵版画に使用された青色の着色料は、露草と藍、そしてプルシャンブルーの三つです。先ず、露草から得られた可視—近赤外反射スペクトルを見ますと、700nm近辺の光を強く反射し、さらに長波長側の近赤外領域の光も強く反射しています。そして、この露草の特徴的なスペクトルは、590nmと640nmに二つの吸収が現れることです。

この露草のスペクトルパターンと比べながら、同じ青の藍から測定されたスペクトルを見てください。藍は、露草とは異なるパターンを示しています。700nmから近赤外領域にかけて強い反射がありますが、露草のように590nmと640nm近辺に光の吸収はありません。

次に、人造のプルシャンブルーから得られたスペクトルは、確かに自分の色を主張するように400～500nmの光を反射していますが、600nmから近赤外領域まで強い反射が全くありません。露草のように590nmと640nmに光の吸収が無く、また藍のように700nmから近赤外領域にかけて強い反射もありません。

このように、直径約1mm位のスポット光をあてるだけで測定できる可視-近赤外反射スペクトルのパターンから、その青が露草なのか、藍なのか、あるいはプルシャンブルーなのか即座に識別できるのです。

さて、五番目の話に移りましょう。浮世絵版画の世界に風景画ジャンルを切り開いた、葛飾北斎の「富嶽三十六景」シリーズ（図4）です。このシリーズは、プルシャンブルーが浮世絵版画の世界に登場した天保元年頃から数年にわたって刊行されたものです。北斎は、このシリーズによって浮世絵版画の世界に風景画ジャンルを築くわけですが、青く摺られた輪郭線の部分も、また空や海のように面積の広い部分にも、すべて人造のプルシャンブルーが使われているとされていました。しかし、この定説は崩れることとなります。先ほどの「可視-近赤外反射スペクトル非破壊分析法」によって、このシリーズ36図を全て調査した結果、輪郭線には植物由来の藍を使い、摺り面積の広い部分には人造のプルシャンブルーを使っていたのです。



葛飾北斎はプルシャンブルーの出現によって浮世絵版画の世界に風景がジャンルを確立
しかし植物由来の「青」と人造の「プルシャンブルー」を使い分けていた

図4. 葛飾北斎 富嶽三十六景色シリーズ

すなわち、北斎は、同じ青でも藍とプルシャンブルーを使い分けていたのです。このことは、昨年開催した学術フロンティア・シンポジウムで詳しく発表いたしました。

さて、これまで行ってきた文化財分析調査の最後の話題、六番目です。文化財に使用された日本古来の「紅花色素」とヨーロッパの「コチニール色素」による相乗効果を機能性として活かした新たな化粧品開発について話を進めていきます。

女性の方がよく経験されていると思いますが、蛍光灯の光が引き起こす好ましくない色の変化があります。例えば、外光で、すなわち太陽光の下で浮世絵を見ると、和紙に摺られている色材がそれぞれ奇麗に鮮やかに見えますが、蛍光灯の下で見ると“青白く”“くすんで”見え

てしまいます。この現象は、女性の化粧肌にも現れます。艶やかに化粧した肌も蛍光灯の下では同様に“青白く”“くすんで”不健康な肌の色に見えてしまうのです。

“なぜ！”このような現象がおこるのでしょうか。蛍光灯の下でデーライト・フィルムを使って撮影した写真が青白く現像されてしまう現象と同じようなものです。

この原因は、家庭や職場で現在約70%使用されている昼白色や白色蛍光灯の光によるものです。これらの蛍光灯の光は、青と緑の光が非常に強く、赤の光に乏しいからです。いいかえれば、人間に赤の色覚を生じさせる600nmから長波長側の光が極端に少ないということです。そのために、化粧した肌も蛍光灯の下では“青白く”“くすんで”見えてしまうのです。もし、蛍光灯の青や緑の光を吸収して、自ら赤の光を放出する、そんな機能性を持った素材があれば、この好ましくない現象は解決できるはずです。

さてもう一度、三次元蛍光スペクトル非破壊分析法によって得られたベニバナ色素の指紋情報を見てもらいましょう。ベニバナ色素に波長の異なる光を順次照射しながら、放出する蛍光スペクトルを波長毎に測定し、測定された照射波長毎の蛍光スペクトルを三次元で表示して、それを等高線図に書き換えたわけです。

この等高線のピークの位置は何を物語っているのでしょうか。この等高線図の縦軸が照射した250~600nmの光の波長（励起波長 E_x ）、横軸が放出した300~700nmの蛍光の波長（蛍光波長 E_m ）です。等高線図の中に現れたピークF1とF2から、どのような情報が得られるのでしょうか。

このピークの位置からベニバナ赤色色素が一番光を吸収する波長（励起極大波長）と、そのときに一番強く放出する蛍光の波長（蛍光極大波長）を読み取ることができます。ピークF1の位置から、このベニバナ色素は550nmの光（励起極大波長の光）を最も吸収し、その波長近辺の光によって605nmの蛍光を一番強く放出します。またピークF2の位置から、390nmの光も吸収して、その波長近辺の光によって同様に605nmの蛍光を放出することがわかります。すなわち、ベニバナの花弁に含まれている赤色色素は550nmと390nmの光を最もよく吸収して605nmの光（蛍光）を強く放出するのです。これがベニバナ赤色色素の蛍光特性です。ここで吸収される光と放出される光は、何色の色覚を生じさせるのでしょうか。

人間の目の網膜には波長感度の異なる三つの錐体があります。それは、B（青）錐体、G（緑）錐体、R（赤）錐体とよばれているもので、私たちの眼底の網膜にビッシリ張り付いて点在しています。その数は、合わせて約650万個といわれ、外からの光が瞳から取り込まれ網膜に到達したとき、その光の波長と強度によって三つの錐体のいずれかに異なる刺激が生じ、それが電気的信号に変えられて視神経から大脳に伝達され、そのとき人間は色を感じるのです。

ここに、光の波長に対して三つの錐体もっている感度曲線を示しました。B（青）錐体は、おおよそ390~530nmの光によって刺激され、その刺激が電気的信号に変えられて大脳に伝達され、その錐体のみが刺激されたとき、青の色覚が生じます。そして、次のG（緑）錐体は、約440~650nmの光によって刺激され、その刺激が電気的信号となって大脳に伝達され、その錐体のみが刺激されたとき、緑の色覚が生じます。さらに、R（赤）錐体は、約490~690nm

の光によって刺激され、同様にして大脳に伝達され、その錐体のみが刺激されたとき、緑の色覚が生じるのです。

ここで大事なことは、三つの感度曲線が重なっていることです。すなわち、ヒトが感じる色は青と緑と赤の三色だけではありません。網膜に達した光が同時に異なる錐体を刺激し、それぞれの錐体に異なる刺激値をあたえ、数多くの色覚が生じるのです。それぞれの錐体の刺激値の組み合わせによって約150万色の色覚が生じるといわれています。いいかえれば、ヒトは約150万色識別できることとなります。可視光領域では虹のように波長毎の色が変化してみえるのは、三つの錐体感度が重なっているからです。

また、三つの錐体のなかで一番感度が高いはG（緑）錐体です。G（緑）錐体はB（青）錐体やR（赤）錐体よりも約1.5～1.6倍感度が高いのです。したがって、青や赤の光に比べて緑の光が一番良く見えることとなります。地下道などで非常口の方向を示す安全灯が緑色をしているのは、この標識板が煙の中でも良く見えるようにするためではないでしょうか。

さて、先ほどのベニバナが吸収する390nm近辺の光は、紫外線領域の光に近く、B（青）錐体のみを刺激する波長となり青の色覚が生じます。また、もう一方の550nm近辺の光は、G（緑）錐体を刺激し同時にR（赤）錐体も刺激しますが、もっぱらG（緑）錐体を刺激することになり緑の色覚が生じます。すなわち、ベニバナ赤色素は、青と緑の色覚が生じる光（色光）を吸収することとなります。

そして、これらの色光（すなわち390nm近辺の光と550nm近辺の光）を吸収したとき、605nmの光（蛍光）を放出するのです。この605nmの光は、もっぱらR（赤）錐体を刺激し、また同時にG（緑）錐体も刺激します。この両者の錐体と同じ程度刺激されれば黄色の色覚が生じますが、この場合はR（赤）錐体がより強く刺激されるため、結果的に赤味のオレンジ（橙色）の色覚が生じるのです。

さて、もう一度、蛍光灯の光によって生じる好ましくない現象を思い出してください。蛍光灯の下では化粧肌が“くすんで”見える。この現象は、蛍光灯の光によるもので、蛍光灯が緑や青の色光を強く持っているからです。この緑や青の色光が化粧肌から強く反射して“青白く”“くすんで”見えることとなります。もし、蛍光灯の緑や青の光を吸収して自ら赤の光を放出するような機能性を持った素材があれば、この現象は解消できます。

もうお解かりになったと思います。その機能性を持った素材がベニバナ赤色素なのです。蛍光灯の光の波長とベニバナ赤色素の蛍光特性を示す等高線図を対比すると、蛍光灯から照射される緑と青の光は、ベニバナの励起光となって吸収され、そのかわりに605nmの光、すなわち赤味のオレンジ（橙色）の光が放出されることとなります。その結果、“青白く”“くすんで”見える現象が解消され、赤味の光が放出されて健康肌を演出することになるのです。

我々は、このベニバナの花弁から赤色素（カルサミン）を抽出し、セルロースパウダーに染付け固定して、ファンデーションに配合したのです。ベニバナは、古くから日本の山形で栽培され、日本海を渡って敦賀から京都に入り、女性の唇を彩る紅となりましたが、現在の山形では大規模に栽培されていません。私どもでは、中国の四川省からベニバナの花弁を輸入し、

その花卉から赤色色素を抽出して、平均粒度20ミクロンのセルロースパウダーに何度も染め付け固定しました。それを“ベニバナ赤処理セルロースパウダー”とし、ファンデーションに配合したのです。そして、従来のファンデーションとベニバナ赤処理セルロースパウダーを配合したファンデーションの演出効果を比較しました。この両者のファンデーションで化粧した肌の分光反射スペクトル（全ラジアンズファクター）を測定したのです。すなわち、それぞれの化粧肌が反射している光のスペクトルから、その化粧肌が引き起こしている色覚を解析したのです。素肌と従来のファンデーションで化粧した肌、そしてベニバナを配合したファンデーションで化粧した肌から、それぞれ測定した分光反射スペクトルを示しました。

化粧をしていない素肌から得られた反射スペクトル（No make up skin）は、血液中の赤色ヘモグロビンと黒褐色のメラニン色素によるものです。この素肌を従来のファンデーションで化粧しますと450～550nmの青緑の色覚を生じる反射光が低くなり、550～700nmの赤味の色覚を生じる反射光が高まります。確かに化粧効果が現れています。それでは、ベニバナを配合したファンデーションで化粧した肌の反射スペクトルを見てください。従来品のファンデーションで化粧した肌よりも、さらに赤味の色覚が高まり、青緑の反射がさらに低くなって（吸収されて）います。ファンデーションに極微量ベニバナを配合させることで、このような化粧肌を演出できるのです。このベニバナ配合のファンデーションは1994年に大手化粧品メーカーから発売されました。

さて、次の話は日本古来のベニバナとヨーロッパのコチニールとの出会いです。まず、ベニバナ赤色色素とコチニール赤色色素が融合したときに発光した意外な色光をお見せしましょう。シャネルが長らく愛用してきた赤の色素コチニールにベニバナの色素を混ぜ、そこにブラックライトをあてた瞬間、深紅の光が発したのです。

ここに、ベニバナ色素で染色したセルロースパウダー、次にコチニール色素で染色したセルロースパウダー、そして両者を混ぜた混合物をそれぞれ示しました。これらに紫外線ランプを照射してみますと、先ずベニバナの赤色色素は、先ほどからお話ししているようにオレンジ色の光を発します。一方のコチニール色素は赤色が黒く変化します。そして、コチニールにベニバナを混ぜるとどうでしょうか。ベニバナ単独よりも、より赤味の強い深紅の光が発しています。これは、内部励起という現象によるもので、ベニバナが発するオレンジ色の光がコチニールと共存することで深紅の光に変わったのです。

これらの三次元蛍光スペクトルを測定してみますと、ベニバナ単独色素とコチニールにベニバナを混ぜた混合色素からは、いずれも三次元蛍光スペクトルの山並みが現れ、蛍光が放出していることがわかります。しかし、コチニール単独では三次元蛍光スペクトルの山並みは現れません。蛍光が放出していないのです。さらに、これらの三次元蛍光スペクトルから等高線図を描き、それぞれの等高線ピークの位置から励起極大波長と蛍光極大波長を計測しました。

ベニバナは、先ほどと同様に550nmの光を最も吸収して605nmの光（蛍光）を放出しています。これに対してコチニールとベニバナの混合物は545nmの光を最も吸収して625nmの光を放出しています。すなわち、ベニバナ単独色素が放出する光の波長は605nmであるのに対して、コチニール色素とベニバナ色素を混合した色素が放出する光の波長は625nmになるのです。20nm長波長側にシフトしています。わずかな差ですが605nmの光と625nmの光によって生じ

る色覚には、大きな違いが生じます。

先ほどの錐体感度曲線で見てください。605nmの光は、赤を感じるR（赤）錐体を刺激しますが、同時に緑を感じるG（緑）錐体も刺激し、脳ではオレンジ色の色覚が生じています。この605nmよりも20nm長波長側では、G（緑）錐体の刺激が極端に低下し、もっぱらR（赤）錐体のみを刺激することになります。この結果、625nmの光の方が605nmの光よりも、より赤く深紅に見えるのです。

これらの単一波長の光を分光蛍光光度計から取り出し光ファイバーの先端から照射して見ますと、確かに605nmの光はオレンジ色に見え、625nmの光は深紅に見えます。

NHKハイビジョンの撮影取材のときに、コチニールにベニバナを混ぜた混合物の発光現象をシャネルのドミニク・モンクルトワ氏（メイク部門の最高責任者）にお見せしたのです。彼は即座にコチニールとベニバナの両赤色素によって深紅に光る現象を採用し、新しい口紅（図5）がシャネルから2004年秋に日本で限定発売されました。この状況が同じ年の夏に放映されたNHKハイビジョン「赤とルージュ」の中で映し出されているのでご覧ください。

以上のとおり、文化財の非破壊分析法として開発した技術によって、新たな機能性が分かり、日本古来の色材が現代の化粧品に蘇ったのです。



図5. ベニバナとコチニールを配合して新“口紅”

以上の通り、学術フロンティアにおける文化財科学分析調査によって“これまで”得られた六つの成果を発表させていただきました。

最後に、文化財科学調査研究の“これから”についてお話させていただきます。

まず、「可搬型ラマン分光非破壊分析装置の開発」そして「可搬型テラヘルツ分光非破壊分析装置の開発」です。これまで我々が構築してきた非破壊分析法は、文化財に使用されている有機物と無機物を同時に分析できないことです。先ほど申し上げた三次元蛍光スペクトル非破

壊分析法は、有機物を分析する方法であって無機物は分析できません。また、一方の蛍光X線非破壊分析法は、無機物を分析する方法であって有機物は分析できないのです。小型でハンディな分析装置で有機物と無機物の両者を分析できるラマン分光やテラヘルツ分光について検討を進めています。

それから、天然物の持っている力といいますか、天然色素などの蛍光特性から新たな機能性を発見することです。

そして、現在、進めている米国ボストン美術館との浮世絵版画に使用された色材の共同調査でございます。ボストン美術館と私どもの大学は、教育交流協定を結びました。その中で大学院生をボストンにインターンとして送り、また私どもとの研究交流を進めています。

いずれにいたしましても、“これから”進めていく研究成果については、また皆さんに発表できる機会を是非とも作りたいと思っております。

今回は、学術フロンティアの文化財科学分析調査について“これまで”と“これから”をご報告させていただきました。ご清聴ありがとうございました。

本発表は、文部科学省学術フロンティア推進事業（平成15年度～平成19年度）による私学助成を得て、平成19年12月1日 キャンパスイノベーションセンター東京地区国際会議場にて行われた。