

蛍光観察による白色油絵具の簡易判別法

大下 浩司^{1,2}、津崎 みぎは³

シルバーホワイト、ジンクホワイト、チタニウムホワイトの白色油絵具（文房堂）に UV ランプの光（発光波長域 350～420 nm、極大発光波長 360 nm）を当てると、シルバーホワイトは青色、ジンクホワイトは青緑色、チタニウムホワイトは黒色を呈し、白色油絵具を目視で判別できた。この現象を解明するため、デジタル一眼レフカメラのレンズ前面に、透過限界波長の異なるシャープカットフィルターを順次取り付け、UV ランプの光を白色油絵具に当て紫外線写真を撮影し検討した。この結果、白色油絵具（文房堂）に UV ランプの光を当てると、シルバーホワイトとジンクホワイトは波長 460～580 nm（青色～黄色）の光を蛍光し、チタニウムホワイトは蛍光しないことがわかった。

1 はじめに

油彩画の制作には、シルバーホワイト、ジンクホワイト、チタニウムホワイトなどの白色油絵具が用いられる。これらの白色油絵具のうち、シルバーホワイトは最も古くから使用されている。19 世紀中頃以降にはジンクホワイトも広く絵画に使われるようになり、20 世紀以降にはチタニウムホワイトも使用され始めた¹⁾。シルバーホワイトは最も早く固化しやすいが、硫化物を含む絵具との混色や経年による変色の恐れがある。ジンクホワイトは混色時にも発色に透明感があり美しいが、厚塗りすると亀裂を生じやすく剥離・剥落を起こしやすい。チタニウムホワイトは毒性が低いものの、隠ぺい力と着色力が高く混色には向いていない。それぞれの特徴を活かして油彩画の制作に白色油絵具が用いられている。

白色油絵具の同定は、油彩画の保存修復や復元、加筆修復箇所の推定、絵画技法や美術史の研究に役立つ。この同定は、蛍光 X 線分析法によりしばしば行なわれる²⁾。シルバーホワイトは $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ （鉛白）、ジンクホワイトは ZnO （亜鉛華）、チタニウムホワイトは TiO_2 （チタン白）の顔料を含む。蛍光 X 線分析で白色油絵具から Pb が検出されればシルバーホワイト、Zn が検出されればジンクホワイト、Ti が検出されればチタニウムホワイトと同定される。しかし、蛍光 X 線分析装置は、五百万円から数千万円程度と高価であり、分析には専門的な知識と技術を要する。このため、博物館や美術館、保存修復の現場にはあまり普及していない。

本研究は、蛍光観察による白色油絵具の簡易判別法を開発しようとした。既報では、UV ランプ（製造元不明、発光波長域 357～410 nm、極大発光波長 368 nm）の光を白色油絵具（文房堂）に当てると、シルバーホワイトは青色、ジンクホワイトは緑色、チタニウムホワイトは黒色を呈し、この色をもとに白色油絵具の種類を目視で判別できると報告した³⁾。本研究では、東芝製の UV ランプ（発光波長 350～420 nm・725～855 nm、極大発光波長 360 nm）の光を白色油絵具（文房堂）に当て、目視とデジタル一眼レフカメラにより白色油絵具の色を観察した。そして、白色油絵具

に UV ランプの光を当て、透過限界波長の異なるシャープカットフィルターをデジタル一眼レフカメラのレンズ前面に順次取り付け紫外線写真を撮影した。この紫外線写真をもとに、UV 照射時に白色油絵具が呈する色の原因を考察した。

2 実験

2.1 撮影機材と撮影方法

デジタル一眼レフカメラ本体（尼康 D5100、CMOS 1620 万画素）に標準レンズ（尼康 AF-S DX NIKKOR 18-55 mm f/3.5-5.6 G VR）を取り付け撮影した。撮影試料はイーゼルに立て掛け、撮影試料から 30 cm 離れた位置にカメラと UV ランプを配置した。カメラは三脚に固定し、ワイヤレスリモコン（尼康 ML-L3）でシャッターを切った。UV ランプ（東芝製ブラックライト、電球形蛍光灯ランプ、EFD15BLB-T、15W）はスタンド（ヤザワ製、CFX607PW）に付けて使用した。検討は、1) シャープカットフィルターを用いた紫外線写真、2) シャープカットフィルターを用いない可視光線写真と紫外線写真の撮影を行なった。

1) シャープカットフィルターを用いた紫外線写真の撮影は、室内を暗くし UV ランプの光のみを撮影試料に当て行なった。UV 照射時に白色油絵具が呈する色を捉えやすい撮影条件を予め検討し、カメラの設定は、撮影モードをマニュアル、画質モード RAW+FINE、画像サイズ L、ホワイトバランス OFF（プリセットマニュアル）、ピクチャーコントロールをスタンダード、自動ゆがみ補正 OFF、色空間 sRGB、アクティブ D-ライティング OFF、長秒時ノイズ低減 OFF、高感度ノイズ低減 OFF、ISO 感度 1600、絞り値 3.5、露出時間 1/10 秒とした。撮影は、蛍光灯照明下（NEC 製蛍光灯、昼光色、FHC27ED-LE-SHG・27W および FHC34ED-LE-SHG・34W）、オートフォーカスでピントを合わせた後、マニュアルフォーカスに切り替え、シャープカットフィルターをレンズ前面に取り付け行なった。シャープカットフィルターは、富士フィルム製の SC フィルター 75 mm×75 mm（SC37、SC38、SC39、SC40、SC41、SC42、SC46、SC48、SC50、SC52、SC54、SC56、SC58、SC60）を用いた。シャープカットフィルターは、透過限界波長よりも波長の短い光を透過しにくく、これよりも波長の長い光を透過しやすく設計されている⁴⁾。シャープカットフィルターの番号は、SC の表記の後に二桁の数値（透過限界波長にあたる数値）が併記される。例えば、SC37 と表記されていれば、透過限界波長は 370 nm である。透過限界波長は、波長傾斜幅（透過率 72%にあたる波長と透過率 5%にあたる波長の間隔）の中央値にあたる波長である。このため、透過限界波長の異なるシャープカットフィルターを用いれば、透過光の波長域を調整できる。

2) シャープカットフィルターを用いない可視光線写真と紫外線写真の撮影も検討した。可視光線写真の撮影は、カメラの撮影モードを発光禁止オートに合わせ、UV ランプを消灯し部屋の蛍光灯照明下で行なった。オートフォーカスでピントを合わせ撮影した。紫外線写真の撮影は、蛍光灯照明下、オートフォーカスでピントを合わせた後、マニュアルフォーカスに切り替えシャープカットフィルターを用いず、蛍光灯の照明を消灯し UV ランプのみを点灯して撮影した。この他のカメラの設定は前述 1) と同様にした。

以上 1)2) で撮影した可視光線写真と紫外線写真は、グレースケールに変換し画像をトリミングして図に掲載した。紫外線写真は、画像の明暗やコントラストを比較しやすくするため、ワード

2013（マイクロソフト製）を用いて、明るさを+30%、コントラストを+30%に調整している。後述の“3 結果と考察”では、オリジナルの写真に写った色をもとに考察した。

2.2 撮影試料

白色油絵具は、文房堂製のシルバーホワイト（顔料：鉛白 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、乾性油：ポピーオイル）、ジンクホワイト（顔料：亜鉛華 ZnO 、乾性油：ポピーオイル）、チタニウムホワイト（顔料：チタン白 TiO_2 、乾性油：ポピーオイル）を用いた。撮影試料は、キャンバス（ホルベイン製 RSG キャンバス、号数：F6、生地：ヨーロッパ産亜麻 100%、目止め材：ドイツ産ラビットスキングルー（ウサギ膠））に、ペインティングナイフを用いて 2 cm 角に白色油絵具を塗布して調製し、調製後約 4 年が経過したものをを用いた。白色校正板（円形）は、ラブスフェア製のスペクトラロン標準反射板（白色、USRS-99-010、径 1.25 インチ、99%）を用いた。

2.3 分析装置と分析方法

UV ランプの発光スペクトルの測定には、オーシャンオプティクス製の光ファイバー分光光度計を用いた。本装置は、分光器(USB2000+VIS-NIR-ES)、光ファイバー(反射プローブ R400-7-VIS-NIR、コア径 400 μm 、6 照射&1 取込)、光ファイバーホルダー(反射プローブホルダーRPH-1)から構成される。分光器とコンピュータ(NEC 製 VersaPro)は USB ケーブルで接続し、オペレーティングソフトウェア OceanView を用いて発光スペクトル(350~1000 nm)を測定・解析した。UV ランプの発光スペクトルは、光ファイバー先端部を光ファイバーホルダーで固定し UV ランプに向けて測定した(図 1)。

3 結果と考察

紫外線写真の撮影に用いた UV ランプは、波長 350~420 nm（極大発光波長 360 nm）の紫外線の光と可視光線の微弱な紫色光、波長 725~855 nm の可視~近赤外の微弱な光を発光する(図 1)。この UV ランプを用いて、シャープカットフィルターを用いず白色油絵具の可視光線写真と紫外線写真を撮影した(図 2)。可視光線写真では、いずれの油絵具も白色に写り、紫外線写真では、シルバーホワイトは青色、ジンクホワイトは青緑色、チタニウムホワイトは黒色に写った。紫外線写真に写った白色油絵具の色は目視でも同じ色に見えた。このことから、UV ランプの光を当てたときの色を目視あるいは紫外線写真で観察すれば、白色油絵具の種類を判別できることがわかった。

次に、UV ランプの光を当てると、シルバーホワイトは青色、ジンクホワイトは青緑色、チタニウムホワイトは黒色に呈する原因を探った。図 2 と同じ撮影条件で、白色校正板の可視光線写真と紫外線写真を撮影した(図 3)。白色校正板は、UV ランプが発光する光(350~420 nm と 725~855 nm の波長の光)を反射しやすいため、この紫外線写真(図 3 の(2))に写った白色校正板の色(紫色)は、白色校正板が反射した UV ランプの光の色と考えられる。しかしながら、紫外線写真(図 2 の(2))に写ったシルバーホワイトの青色、ジンクホワイトの青緑色は、白色校正板が反

射した UV ランプの光の色（紫色）とは異なっていた。このことから、シルバーホワイトの青色とジンクホワイトの青緑色は、UV ランプの光を受け蛍光した光の色であり、チタニウムホワイトが黒色に写ったのは、UV ランプが発光する光を吸収し反射・蛍光しなかったためと考えられる。

シルバーホワイトとジンクホワイトの蛍光を観察するため、シャープカットフィルターを用いた写真撮影を検討した。カメラの撮像素子前面には、紫外線や赤外線透過しにくく可視光線を透過しやすいバンドパスフィルターが取り付けられている。しかし、撮像素子は紫外～近赤外までの光を感知するため、ISO 感度、絞り値、露出時間などの撮影条件によっては、UV ランプが発光する微弱な紫色の光に加え紫外線や近赤外線の光も、紫外線写真に写る恐れがある。白色油絵具の蛍光のみを撮影するためには、UV ランプが発光する光をカットして撮影しなければならない。この UV ランプが発光する光をカットするため、シャープカットフィルターを用いて紫外線写真を撮影した。本撮影条件（ISO 感度 1600、絞り値 3.5、露出時間 1/10 秒）で、SC37～SC50 のシャープカットフィルターをカメラのレンズ前面に順次取り付け、UV ランプが発光する光（350～420 nm と 725～855 nm の波長の光）を反射しやすい白色校正板の紫外線写真を撮影した（図 4）。SC37～SC42 を用いて撮影した紫外線写真（図 4 の(1)～(6)）には白色校正板は明るく写ったが、SC46～SC50 では白色校正板は暗く、その撮像を捉えることができなかった。このことから、SC46（透過限界波長 460 nm）～SC50（透過限界波長 500 nm）のシャープカットフィルターを用いれば、UV ランプが発光する光（350～420 nm と 725～855 nm の波長の光）をカットし、白色油絵具の蛍光のみを撮影できることがわかった。

次に、SC37～SC60 のシャープカットフィルターをカメラのレンズ前面に順次取り付け、UV ランプの光を白色油絵具に当て紫外線写真を撮影した（図 5）。前述の通り SC37（透過限界波長 370 nm）～SC42（透過限界波長 420 nm）のシャープカットフィルターは、UV ランプが発光する光（特に波長 350～420 nm の光）を透過しやすいため、白色油絵具が反射した UV ランプの光の色と蛍光の色が、紫外線写真に写ったシルバーホワイトとジンクホワイトの色に影響している。また、前述の検討から SC46（透過限界波長 460 nm）～SC60（透過限界波長 600 nm）のシャープカットフィルターは、UV ランプが発光する光（特に波長 350～420 nm の光）をカットするため、白色油絵具の蛍光のみを撮影できる。図 5 から、シルバーホワイトとジンクホワイトの撮像は、SC46（透過限界波長 460 nm）～SC56（透過限界波長 560 nm）では明るく、SC58（透過限界波長 580 nm）～SC60（透過限界波長 600 nm）では暗かった。このことから、シルバーホワイトとジンクホワイトは、460～580 nm の波長域の光を蛍光していると言える。この 460～580 nm の波長の光は、概ね青色～黄色の光に相当する⁵⁾。このことから、紫外線写真に写ったシルバーホワイトの青色とジンクホワイトの青緑色は蛍光だと考えられる。

4 おわりに

UV ランプの光（350～420 nm と 725～855 nm の波長の光）を当て紫外線写真を撮影すると、シルバーホワイトは青色、ジンクホワイトは青緑色、チタニウムホワイトは黒色に写る。この原因を探るため、シャープカットフィルターを用いて白色油絵具の紫外線写真を撮影し検討した。こ

の結果、シルバーホワイトとジンクホワイトは蛍光し、チタニウムホワイトはUVランプの光（特に波長 350～420 nm の光）を吸収するのみで蛍光していないことがわかった。この現象を利用すれば、目視や写真撮影により白色油絵具を簡易判別できる。ただし、本研究では、文房堂の白色油絵具のみしか検討していないため、他のメーカーの白色油絵具や添加剤などについても今後検討する必要がある。

本研究は JSPS 科研費 JP15K21544 の助成を受けたものです。関係の皆様には厚く御礼申し上げます。

文献

- 1) 森田恒之訳：“絵画材料事典 新装版”，pp. 83-182 (1999)，（美術出版社）；Rutherford J. Gettens and George L. Stout：“Painting Materials A Short Encyclopaedia”，(1966)，(Dover Publications, New York).
- 2) 大下浩司：化学と教育，63，pp. 20-21 (2015).
- 3) 大下浩司，津崎みぎは，下山進：2015 年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集，p. 228 (2015).
- 4) “富士フィルム光学フィルター”，pp. 5-11，(富士フィルム).
- 5) ホルベイン工業：“絵具の科学 新装 普及版”，p. 24 (2004)，(中央公論美術出版).

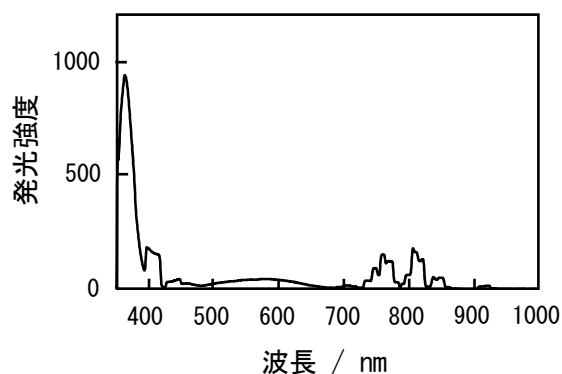


図1 UVランプの発光スペクトル



図2 白色油絵具の可視光線写真と紫外線写真^a

^a a)はシルバーホワイト、b)はジンクホワイト、c)はチタニウムホワイト。可視光線写真と紫外線写真はグレースケールに変換しトリミングした。紫外線写真はシャープカットフィルターを用いず撮影し、ワード 2013（マイクロソフト製）を用いて明るさを+30%、コントラストを+30%に調整した。



図3 白色校正板の可視光線写真と紫外線写真^a

^a 可視光線写真と紫外線写真はグレースケールに変換しトリミングした。紫外線写真はシャープカットフィルターを用いず撮影し、ワード 2013（マイクロソフト製）を用いて明るさを+30%、コントラストを+30%に調整した。

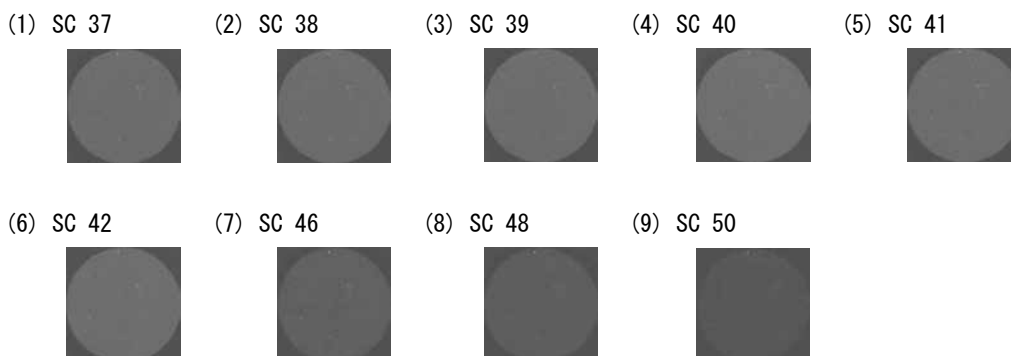


図4 シャープカットフィルターを用いて撮影した白色校正板の紫外線写真^a

^a グレースケールに変換しトリミングした。ワード 2013（マイクロソフト製）を用いて明るさを+30%、コントラストを+30%に調整した。オリジナルの写真データでは、SC46～SC50 を用いて撮影した白色校正板の撮像を、目視で確認できなかった。

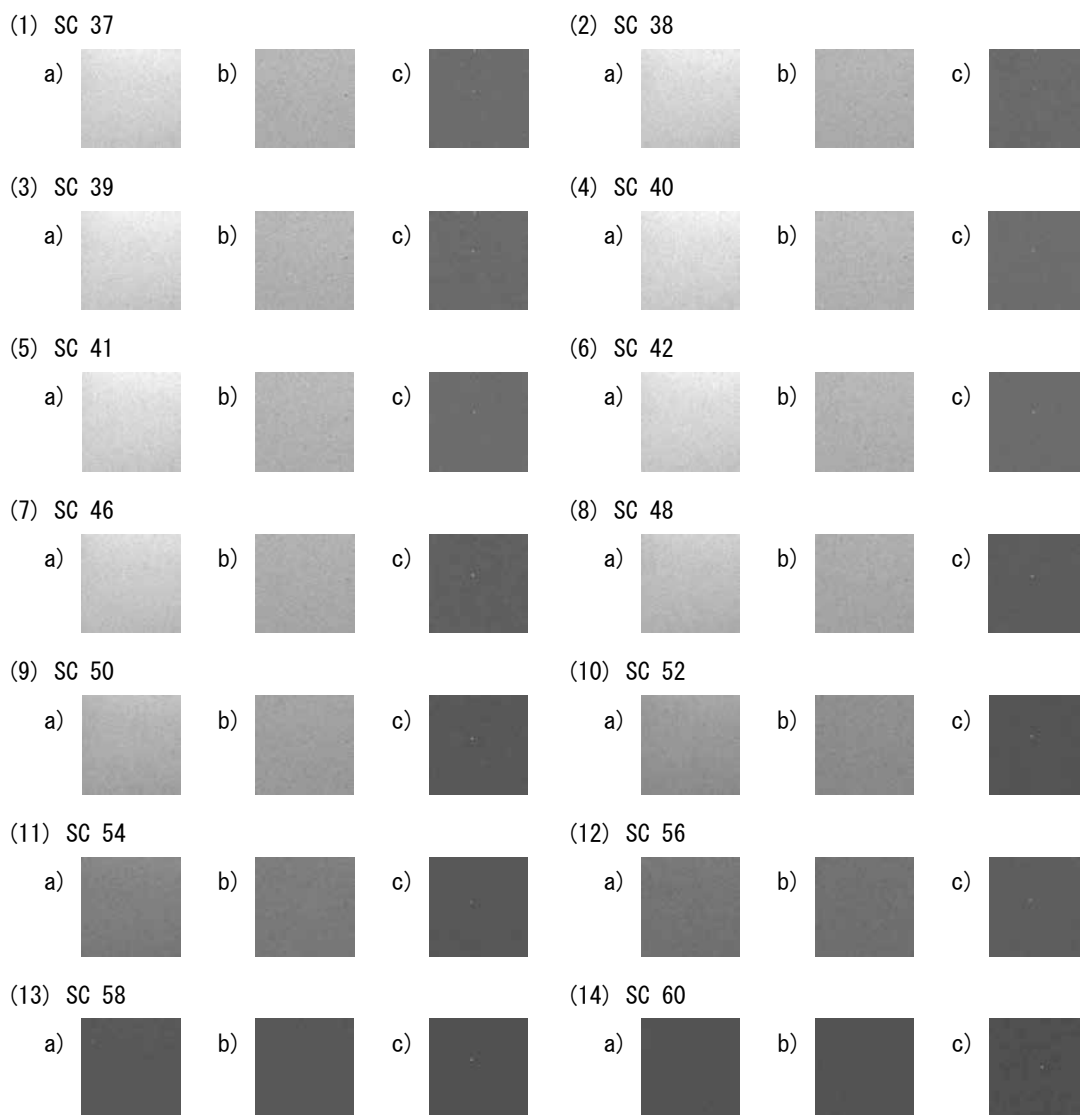


図5 シャープカットフィルターを用いて撮影した白色油絵具の紫外線写真^a

^a a)はシルバーホワイト、b)はジンクホワイト、c)はチタニウムホワイト。グレースケールに変換しトリミングした。ワード 2013 (マイクロソフト製) を用いて明るさを+30%、コントラストを+30%に調整した。オリジナルの写真データでは、SC58~SC60 を用いて撮影した白色油絵具の撮像を、目視で確認できなかった。

所属：

¹ 吉備国際大学 外国語学部 外国学科 (〒700-0931 岡山県岡山市北区奥田西町 5-5)

² 吉備国際大学 文化財総合研究センター (〒716-8508 岡山県高梁市伊賀町 8)

³ 吉備国際大学大学院 文化財保存修復学研究科 (同上：研究時の所属)

