

## 反射スペクトルの多変量解析に基づく白色顔料の同定法

大下 浩司<sup>1,2</sup>、津崎 みぎは<sup>3</sup>

鉛白、亜鉛華、チタン白などの白色顔料を含む油絵具は、380～1000 nm の波長域で類似の反射スペクトル形状をしている。このため反射スペクトルを俯瞰し比較しただけでは、油絵具に含まれる白色顔料を同定できない。本研究は、反射スペクトルを多変量解析（主成分分析または判別分析）して白色顔料を同定しようとした。鉛白を含む油絵具 4 種、亜鉛華を含む油絵具 7 種、チタン白を含む油絵具 1 種の反射スペクトルを測定し多変量解析した。この結果、主成分分析ではこれらを同定できなかったが、判別分析すれば油絵具に含まれる 3 種の白色顔料を同定できることがわかった。

### 1 はじめに

反射スペクトル分析法は、物質に光を当て反射した光の波長と反射率を測定する方法である。物質は、可視光線の光を吸収・反射し、可視光線より波長の長い近赤外線光では透過することもある。光の吸収・反射・透過の性質は、物質の化学構造や組成により決まる。文化財の分野では、反射スペクトル形状から色材を同定した報告<sup>1)</sup>や、反射スペクトルの二次微分解析により色材同定を試みた報告<sup>2)</sup>もある。しかし、汎用な光ファイバー分光光度計で測定できる波長範囲（概ね 380～1000 nm）の反射スペクトルの形状は、多くの場合、化学構造や組成を分析できるほど物質間に有意な差はない。

三次元蛍光スペクトル分析法では、多変量解析という統計的な手法を用いたスペクトル解析法が報告されている。三次元蛍光スペクトルを多変量解析して、食品や農作物などの原材料の種類や混合割合、産地、汚染濃度などの推定に成功している<sup>3)～11)</sup>。三次元蛍光スペクトルとは、分析試料に励起光を順次照射し蛍光を測定して、励起波長（Y 軸）に対して蛍光波長（X 軸）と蛍光強度（Z 軸）をプロットした三次元グラフをいう。この Z 軸方向から XY 面を俯瞰した蛍光強度の等高線図を蛍光指紋という。蛍光指紋から蛍光ピーク位置（励起波長と蛍光波長）を求め、標準試料と測定試料の蛍光ピーク位置を照らし合わせて測定試料を同定する。しかし、異なる物質でも蛍光ピーク位置が類似することもあり、この場合、蛍光ピーク位置を照合するだけでは同定できない。このようなことから、三次元蛍光スペクトルの多変量解析が行なわれるようになった。

測定波長 380～1000 nm の光に対する白色顔料の反射スペクトルの形状は類似しており、この形状から白色顔料を同定することはできない。このため、本研究では、反射スペクトルの多変量解析（主成分分析または判別分析）による油絵具に含まれる白色顔料の同定法を検討した。

## 2 実験

### 2.1 分析試料

分析試料として用いた白色油絵具の種類と顔料成分を表 1 にまとめた。鉛白、亜鉛華、チタン白の単一顔料を成分とする白色油絵具を用いた。ペインティングナイフを用いて白色油絵具 (2 cm 角) をキャンバスに塗布し、その後約 1 ヶ月経過したものを分析に供した。キャンバスは、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)) を用いた。

## 2.2 分析機器と分析方法

反射スペクトルの測定には、オーシャン옵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、タングステン・ハロゲン光源 (LS-1 型)、マルチチャンネル型分光器 (USB2000-VIS-NIR)、二分岐型光ファイバー (R400-7-VIS-NIR)、光ファイバーホルダー (RPH-1 型) から構成される。分光器とコンピュータ (デル製 LATITUDE) を USB ケーブルで接続し、反射スペクトルの測定と解析は 00IBase32 ソフトウェアを使用した。光源の電源を入れ 30 分待ち、光源を安定させてから検出器を校正して、反射スペクトルの測定を始めた。測定条件は Integration Time 100 ms、平均回数 10、Boxcar 幅 10 に設定した。白色校正および試料測定の際、光ファイバーホルダーを用いて光ファイバーの先端部を試料面に対し垂直に固定した。白色校正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%) を用い反射率 100% を校正し、黒色校正は光ファイバー先端を黒色ゴム板で塞ぎ反射率 0% を校正した。白色油絵具の表面には光沢があるため、このままでは反射率が 100% を超え測定レンジをオーバーする。このため、絵具表面と光ファイバー先端の間隔を離して、測定波長 380~1000 nm の光に対する白色校正板の反射率が 30% 程度 (図 1 の白色校正板) になるように調整し、白色油絵具の反射スペクトルを測定した。

白色油絵具の顔料成分は、絵具のラベルに記載された内容やメーカーのホームページなどで調べた。念のため蛍光 X 線分析も行ない、顔料成分を確認した。蛍光 X 線分析により検出された元素を表 1 に示す。蛍光 X 線分析は既報の方法で行なった<sup>12)</sup>。蛍光 X 線スペクトルの測定と解析は、コンピュータ (デル製 LATITUDE) にインストールした ADMCA ソフトウェア (Amptek 製) を使用し、測定時間を 600 秒に設定した。

## 2.3 多変量解析法

反射スペクトルの多変量解析には、フリーソフトの「エクセルを使った主成分分析」と「エクセルを使った判別分析」を用いた<sup>13)</sup>。このフリーソフトを用いた主成分分析では、一度に計算処理するデータ数に制限がある。このため、波長 380~1000 nm の反射スペクトルを 50 nm ごとに分け、1) 380~430 nm、2) 430~480 nm、3) 480~530 nm、4) 530~580 nm、5) 580~630 nm、6) 630~680 nm、7) 680~730 nm、8) 730~780 nm、9) 780~830 nm、10) 830~880 nm、11) 880~930 nm、12) 930~980 nm の各波長域について、各波長の反射率を主成分分析した。判別分析では、データ数の制約はなく、波長 380~1000 nm の反射スペクトルを一度に判別分析した。

### 3 結果と考察

白色油絵具 12 種 (表 1) の反射スペクトルを測定した (図 1)。波長 400~800 nm の反射スペクトル形状はいずれの白色油絵具も類似していたが、波長 380~400 nm の光を吸収しやすい (反射率が低い) 白色油絵具や、波長 800~1000 nm の光を反射しやすい (反射率が高い) 白色油絵具もあった。しかし、このような反射スペクトルの形状の違いは、白色油絵具に含まれる顔料 (鉛白  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 、亜鉛華  $\text{ZnO}$ 、チタン白  $\text{TiO}_2$ ) との相関はなく、絵具に含まれる顔料以外の物質が関係していると考えられる。このように、反射スペクトルの形状を俯瞰し比較しただけでは白色顔料を同定できないため、本研究は、反射スペクトルの多変量解析による白色顔料の同定法を開発しようとした。

多変量解析 (主成分分析と判別分析) は、多種・大量の既知試料の測定データを統計解析して、目的変数 (既知試料の種類) と説明変数 (測定データ) からグループ分けに関わる全ての要素を算出し、算出した要素の中からグループ分けに最も重要な要素 2 種類を求め、この 2 種類の要素 (X 軸と Y 軸) 上に目的変数 (既知試料の種類) をプロットした散布図 (モデル) を作成する統計的な手法である。統計的な算出方法の違いにより主成分分析と判別分析は区別される。そして、未知試料 (目的変数) を分析する際には、未知試料の測定データ (説明変数) を改めて多変量解析し上述の 2 種類の要素を求め、散布図 (モデル) にプロットする。散布図 (モデル) にプロットされた既知試料と未知試料の相関をもとに試料を同定する。本研究では、油絵具に含まれる白色顔料の種類を目的変数、反射光の波長と反射率を説明変数にして多変量解析 (主成分分析と判別分析) した。

まず、白色顔料の反射スペクトルを主成分分析した。本研究に用いたフリーソフトでは一度に主成分分析できるデータ数に制約があるため、測定波長 380 ~980 nm を 50 nm ごとに 12 の波長域に分け、波長域ごとに主成分分析した。主成分分析で算出したグループ分けに関わる最も重要な要素 2 種類を主成分得点 1 (X 軸) および主成分得点 2 (Y 軸) とし、散布図 (モデル) を作成した (図 2)。1) 380~430 nm の主成分分析では、他の波長域よりも比較的良好な解析結果が得られた。しかし、亜鉛華 ( $\Delta$ ) を含む白色油絵具 1 種とチタン白 ( $\square$ ) を含む白色油絵具 1 種は、鉛白 ( $\circ$ ) を含む白色油絵具としてモデル化された。このように主成分分析では、3 種の白色顔料を相互に分別したモデルを求めることはできなかった。ただし、本研究では、データ解析に制約のあるフリーソフトを用いたため十分な検討ができなかった。今後、シェアウェアを用いて再検討する必要がある。

次に、白色顔料の反射スペクトルを判別分析した。判別分析では、フリーソフトを用いて測定波長 380~1000 nm のデータを一度に解析できた。判別分析して得られたグループ分けに関わる最も重要な要素 2 種類を正準 1 (X 軸) と正準 2 (Y 軸) として散布図 (モデル) を作成した (図 3)。このモデル化により、鉛白 ( $\circ$ ) は正準 1/正準 2 = 0~10/20~60 の領域、亜鉛華 ( $\Delta$ ) は正準 1/正準 2 = 20~60/0~10 の領域、チタン白 ( $\square$ ) は正準 1/正準 2 = 30/30 の領域にそれぞれ分類できた。このことから、判別分析は、鉛白、亜鉛華、チタン白の 3 種の白色顔料の同定に適していることがわかった。

## 4 おわりに

反射スペクトルの多変量解析（主成分分析または判別分析）により、油絵具に含まれる白色顔料（鉛白、亜鉛華、チタン白）の同定を検討した。この結果、反射スペクトルを判別分析すれば、これら 3 種の白色顔料を同定できることがわかった。ただし、現在市販されている白色顔料は、鉛白、亜鉛華、チタン白以外にも多数ある。これら以外の白色顔料を含む絵具や複数の白色顔料が混合された絵具を用いた多変量解析の検討、絵具に添加された物質が多変量解析に与える影響についても検討を要する。本研究では、多変量解析にフリーソフトを用いた。再現性や信頼性を担保するため、シェアウェアを用いて再検証しなければならない。

## 文献

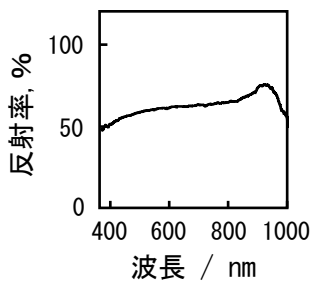
- 1) 下山進, 松井英男, 下山裕子: 分析化学, 55, pp. 121-126 (2006).
- 2) 吉田直人: 保存科学, 50, pp. 207-215 (2011).
- 3) 杉山武裕, 藤田かおり, 蔦瑞樹, 杉山純一, 柴田真理朗, 粉川美踏, 荒木徹也, 鍋谷浩志, 相良泰行: 日本食品科学工学会誌, 57, pp. 238-242 (2010).
- 4) 中村結花子, 藤田かおり, 杉山純一, 蔦瑞樹, 柴田真理朗, 吉村正俊, 粉川美踏, 鍋谷浩志, 荒木徹也: 日本食品科学工学会誌, 59, pp. 387-393 (2012).
- 5) 杉山純一: マイコトキシン, 63, pp. 201-208 (2013).
- 6) 中村結花子, 藤田かおり, 蔦瑞樹, 杉山純一, 粉川美踏, 吉村正俊, 柴田真理朗, 鍋谷浩志, 荒木徹也, 中村哲: 日本食品工学会誌, 14, pp. 125-129 (2013).
- 7) 杉山純一, 蔦瑞樹: 日本食品科学工学会誌. 60, pp. 457-465 (2013).
- 8) 杉山純一: 食品と容器, 54, pp. 308-315 (2013).
- 9) 蔦瑞樹, 杉山純一: 化学と生物, 53, pp. 285-292 (2015).
- 10) 藤田かおり, 池田日高, 佐川岳人, 蔦瑞樹, 杉山純一: 農業情報研究, 25, pp. 59-67 (2016).
- 11) 堀込純, 上妻道成, 白崎俊浩: 日立評論, 98, pp. 72-76 (2016).
- 12) 下山進, 野田裕子: 分析化学, 49, pp. 1015-1021 (2000).
- 13) 三村紀中: エクセルを使った多変量解析 フリーソフトと入門解説書<<http://okonomimura.web.fc2.com/index.html>>, (accessed 2017-2-19).

表1 白色油絵具に含まれる顔料

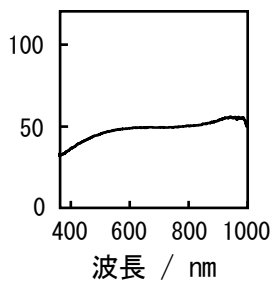
白色油絵具	顔料	検出元素
文房堂		
1) シルバーホワイト	鉛白	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ Pb
2) ファンデーションホワイト	鉛白	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ Pb
3) ジンクホワイト	亜鉛華	ZnO Zn
4) チタニウムホワイト	チタン白	$\text{TiO}_2$ Ti
-----		
ホルベイン		
5) シルバーホワイト	鉛白	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ Pb
6) ファンデーションホワイト	鉛白	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ Pb
7) ジンクホワイト No. 1	亜鉛華	ZnO Zn
8) ジンクホワイト SF	亜鉛華	ZnO Zn
-----		
ルフラン&ブルジョア		
9) ジンクホワイト	亜鉛華	ZnO Zn
-----		
ウィンザー&ニュートン		
10) ジンクホワイト	亜鉛華	ZnO Zn
-----		
レンブラント		
11) ジンクホワイト	亜鉛華	ZnO Zn
12) ジンクホワイト	亜鉛華	ZnO Zn

文房堂

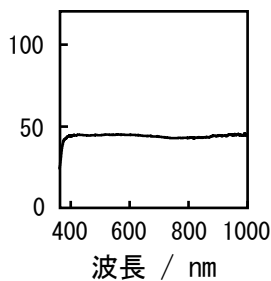
1) シルバーホワイト



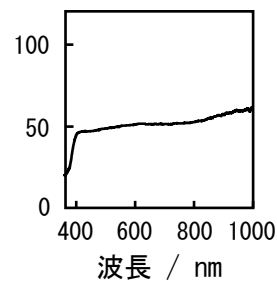
2) ファンデーションホワイト



3) ジンクホワイト

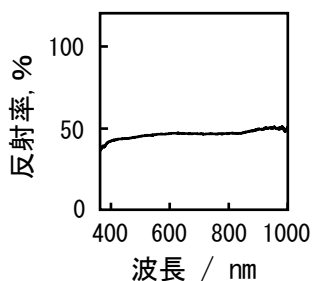


4) チタニウムホワイト

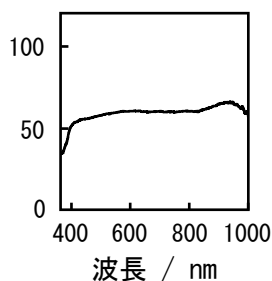


ホルベイン

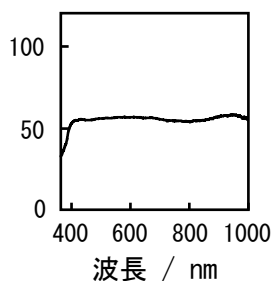
5) シルバーホワイト



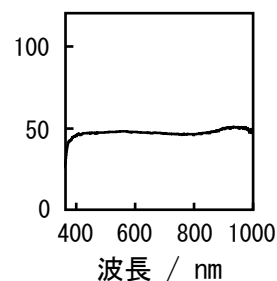
6) ファンデーションホワイト



7) ジンクホワイト No.1

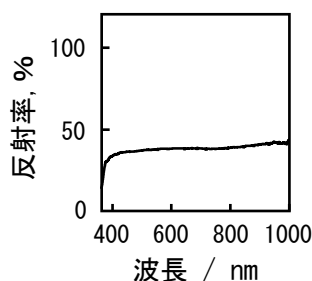


8) ジンクホワイト SF



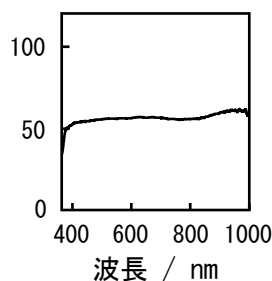
ルフラン&ブルジョア

9) ジンクホワイト



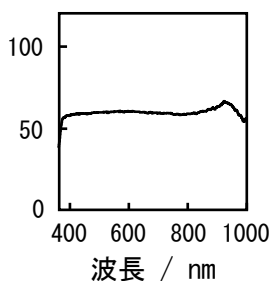
ウィンザー&ニュートン

10) ジンクホワイト

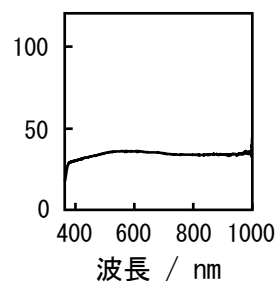


レンブラント

11) ジンクホワイト



12) ジンクホワイト



白色校正板

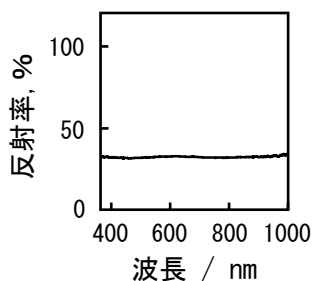
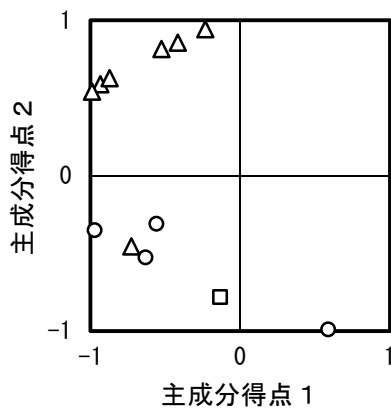
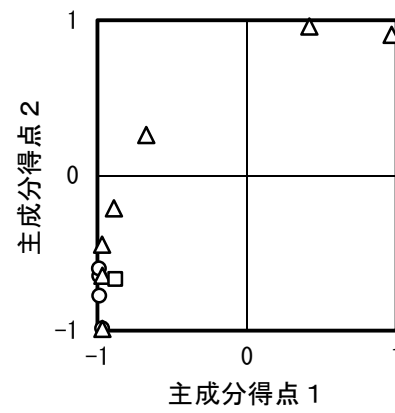


図1 白色油絵具と白色校正板の反射スペクトル

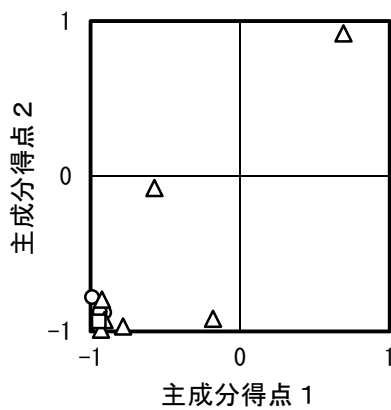
1) 380~430 nm



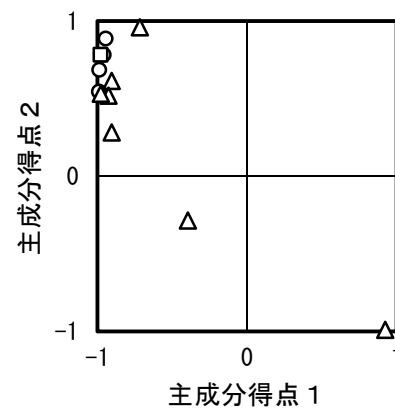
2) 430~480 nm



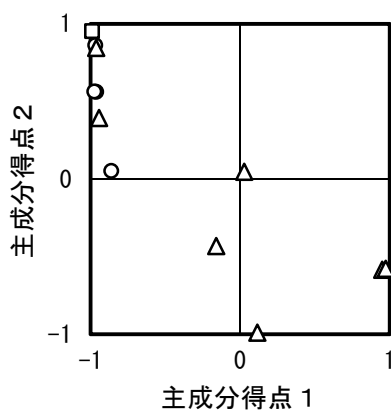
3) 480~530 nm



4) 530~580 nm



5) 580~630 nm



6) 630~680 nm

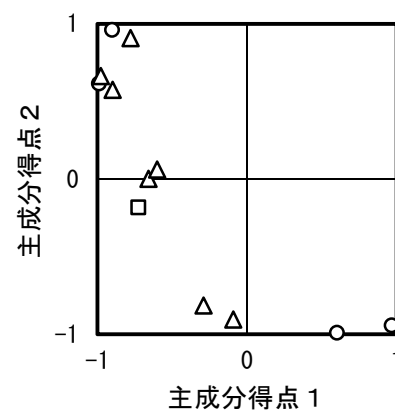
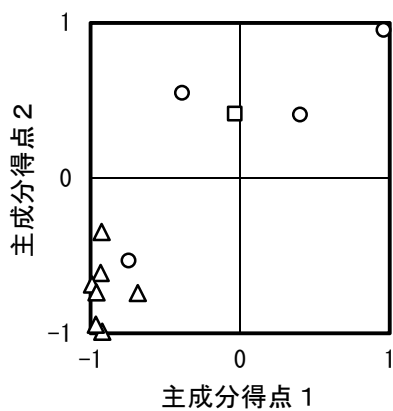


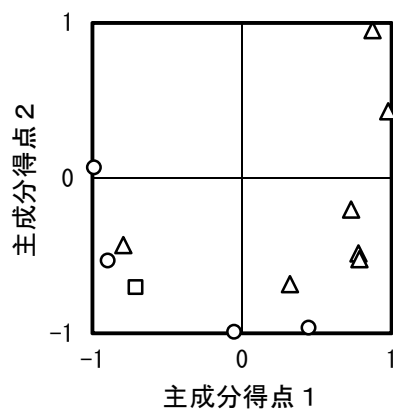
図2 反射スペクトルの主成分分析 (次頁へ続く)<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ○は鉛白、△は垂鉛華、□はチタン白を成分とする白色油絵具。

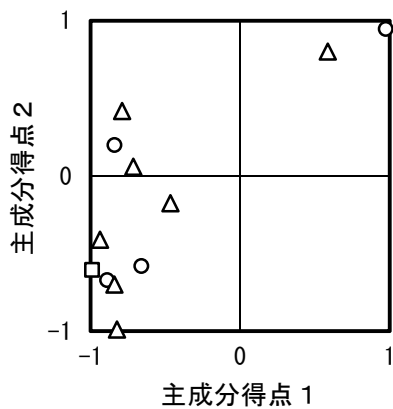
7) 680~730 nm



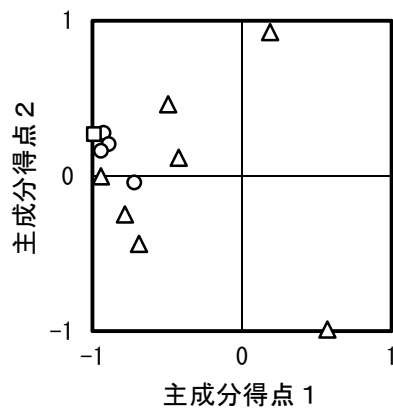
8) 730~780 nm



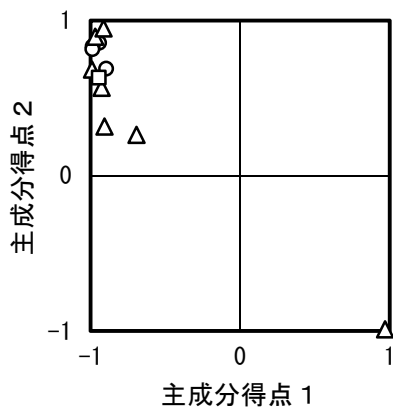
9) 780~830 nm



10) 830~880 nm



11) 880~930 nm



12) 930~980 nm

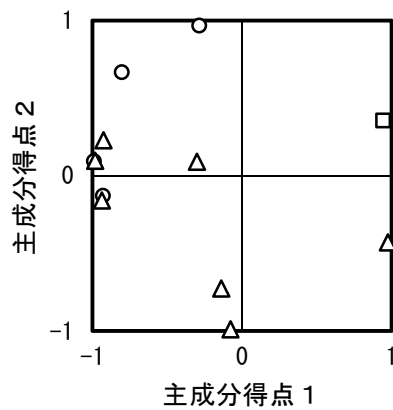


図2 反射スペクトルの主成分分析<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ○は鉛白、△は亜鉛華、□はチタン白を成分とする白色油絵具。



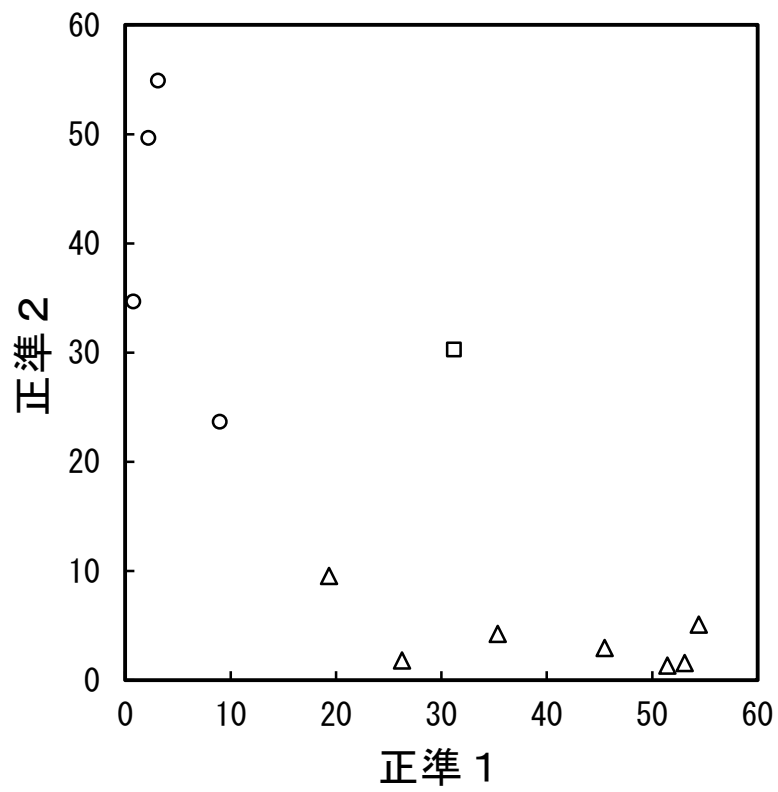


図3 反射スペクトルの判別分析<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ○は鉛白、△は亜鉛華、□はチタン白を成分とする白色油絵具。

所属：

<sup>1</sup> 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)

<sup>2</sup> 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)

<sup>3</sup> 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)

