

## 5-2 テラヘルツ分光による文化財非破壊調査

### 5-2 Terahertz Spectroscopy for Non-invasive Analysis of Cultural Properties

福永 香

FUKUNAGA Kaori

#### 要旨

文化財の科学調査は、修復と保存のために必要である。対象が文化財である場合、微量のサンプリングも破壊行為と見なされる場合が多いため、非破壊分析が望ましい。テラヘルツ分光は非破壊であり、物質固有の情報が得られやすく、混合物などの分析に有効であると考えられる。NICTでは200以上の絵画材料のスペクトルを取得し、ほとんどの顔料はテラヘルツ帯に特徴ある吸収スペクトルを持つことなどが明らかになった。そこでテラヘルツ分光を文化財の非破壊調査に応用し、分光スペクトルの疑似カラー表示する方法を提案する。

The scientific analysis of materials used in art objects can determine the period in which the objects were created, how they were kept for centuries, and how they had been restored. Terahertz spectroscopy (500 to 20  $\text{cm}^{-1}$ , or 0.6 to 15 THz), on the other hand, the motions of entire molecules or inter-molecules contribute to the spectra, and can distinguish pigments and binders non-invasively. NICT collected more than 200 spectra of art materials, and most of pigments have specific absorption peaks in terahertz region. Some of the spectra were indicated as THz false colours to show experimental results as a painting with material information.

#### 【キーワード】

文化財修復, 非破壊分析, スペクトルデータベース

Art conservation, Non-invasive analysis, Spectral database

## 1 まえがき

人類共通の遺産である文化財は、何世紀にもわたる修復の歴史がある。修復家は対象となる文化財の洗浄、補強、充てん、補彩、保護ワニス塗布などの処置を行う前に、オリジナルがどのような材料で描かれたか、その後どのような修復(改ざんに近いものもある)がなされたかを調査する。中世の終わり、ルネッサンス時代の黎明期からは著名な画家の作品については、契約書が残されており、そこには使用する高価な顔料(ラピスラズリ等)、金、大理石の量などが記録として残されているため、ある程度の材料情報は文献から得られる。また重要な作品を修復する場合には、様々な分析手段をとって、作品の歴史を明らかにする。しかし、作者不詳、個人蔵の作品などは赤外線カ

メラでの撮影(分光ではない)、UV撮影等を行う程度で、あとは修復家の経験のみに基づく修復が行われる。

調査対象が文化財の場合、微量のサンプリングでも破壊行為と見なされる場合が多い。そのため非破壊検査、さらに文化財のある場所(オンサイト)での調査が不可欠である。現在広く用いられている手法は蛍光X線による顔料中の金属元素の検出である。特に中世からルネッサンス時期には、材料も比較的限定的で、元素が分かれば顔料をほぼ特定することができると考えられている。しかし、蛍光X線では展色材など有機系の材料の分析は不可能である。

テラヘルツ分光は非破壊であり、物質固有の情報が得られやすく、混合物などの分析に有効であると考えられる[1][2]。そこで古典顔料を中心に、

分光を行う際に必要となるスペクトルデータベースを構築し、テラヘルツ分光の文化財調査への応用の可能性を検討した。

## 2 混合物のスペクトル

### 2.1 顔料+顔料、顔料+体質顔料

限られた顔料から目的の色味を作るために顔料が混合される。例えば中世には鮮やかな緑の顔料は少なく、多くの場合は青と黄を混合して作られてきた。混合された顔料同士が反応しなければ展色材の中で独立に存在できる。したがって分光スペクトルもそれぞれの和になると推定される。図1はその例であり、図1(a)のように、Cobalt blueと Zinc white のスペクトルの和が混合した色のスペクトルとなり、色は図1(b)のように両者を混合した色となっている<sup>[3]</sup>。

白色顔料の一つである炭酸カルシウムは油と混合するとほとんど透明となり、他の顔料の絵の具に添加して強度を持たせたり、増量するための体

質顔料として用いられる。図2(a)、(b)は同じクリムゾンとして販売されている顔料であるが、一方には図2(c)の炭酸カルシウムが含まれていることがスペクトルから明らかである。

顔料には混合が禁止されている組合せがある。例えば鉛白は硫黄と混合されると時間の経過(年、あるいは10年単位)で黒変する。これらは混合することによって化学反応が起こるためである。今後、その変化がスペクトル上に現れるか、高温高湿状態に保管するなどの加速劣化試験を行い比較する予定である。

### 2.2 顔料+展色材、接着剤

顔料染料は有機系の展色材と混合していわゆる絵の具となる。日本画の顔彩の展色材は膠、水彩絵の具はアラビアゴム、油絵は油に樹脂成分などが添加されている。顔料が展色材によって固定された状態でのスペクトルは、中赤外領域では非常に複雑になり解析は難しく、また赤外線は最表面しか分析できない。テラヘルツ領域では赤外線よりは深く浸透するため、保護用ニス等があっても内部の顔料を分析できる可能性がある。顔料は比較的鋭い吸収スペクトル、展色材はブロードなスペクトルとなるため、その和として認識できる。実際、図3(a)はCobalt blueの顔料に展色材を卵としてテンペラ画用とした例で、絵の具は顔料と展色材の和となっている。図3(b)は修復に用いられる接着剤PVA(Polyvinyl acetate)との混合例で、両者の特徴がそのまま和となって現れていることが分かる。

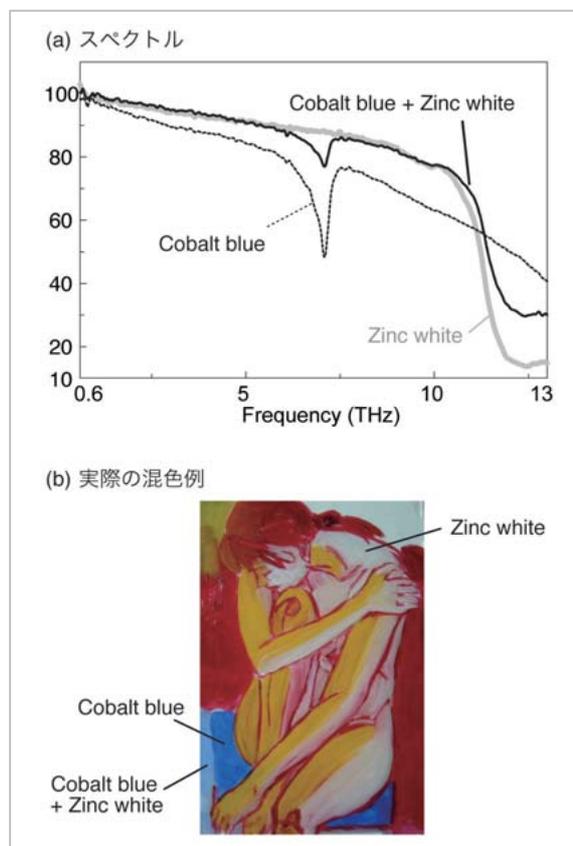


図1 Cobalt blueとZinc whiteの混色例

(a) スペクトル、(b) 実際の混色例白色顔料。

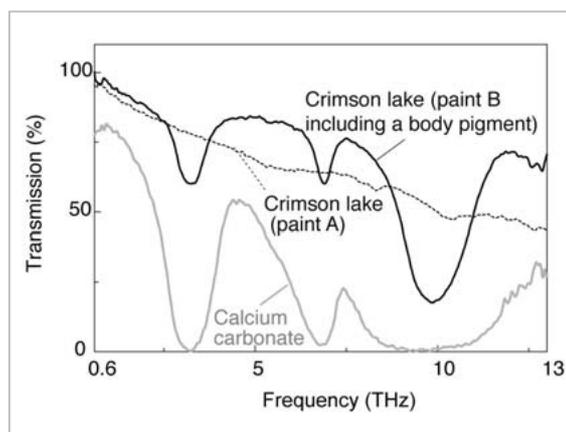


図2 体質顔料の有無の例(クリムゾンレーキ)

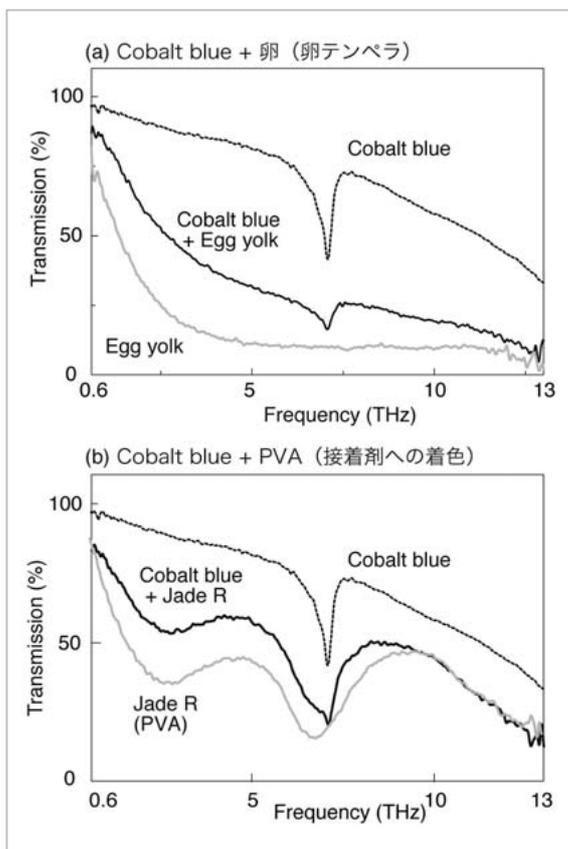


図3 絵の具のスペクトル

(a) Cobalt blue+卵(卵テンペラ)  
 (b) Cobalt blue+PVA(接着剤への着色)

### 3 テラヘルツスペクトルの疑似カラー表示

分析対象が絵画であるため、それぞれの色に対するスペクトルデータを、ある周波数領域で3分割し、それぞれの領域での強度の平均値をRGBの各値として疑似カラーを作成して表示する方法を考案した。図4はカドミウムレッドのスペクトルについて、2 THz-13 THzの領域を3等分して疑似カラーを作成した例である。この表示方法を将来的にTHzカメラ等イメージングシステムに組み込むことにより、材料情報を含んだ画像として表現できる。

#### 3.1 ステンドグラス風サンプル

疑似カラー表示を用いた同色材料の分析例を、ステンドグラス風サンプルを用いて紹介する。図5(a)が可視光での写真、図5(b)がテラヘルツ疑似カラーである。白、青、赤、黄、緑、黒、褐色、それぞれ5種類ずつの材料を用いている。例

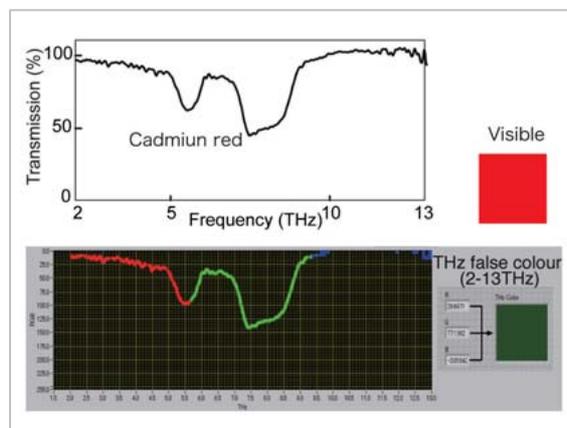


図4 カドミウムレッドのテラヘルツ疑似カラー

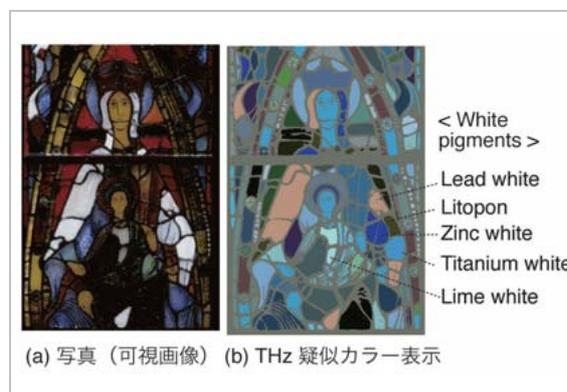


図5 テラヘルツ疑似カラー表示による絵画分析

えば白の部分では肉眼ではほとんど同じ鉛白とチタン白はテラヘルツ疑似カラーで全く異なる色として現れる。鉛白は古代より用いられているが、チタン白は1920年以降であり、中世の作品でチタン白が現れたら明らかに後世の加筆であることなどが分かる。

#### 3.2 展色材の可視化

絵画材料のうち顔料に関しては蛍光X線による元素分析から、ある程度は推定できるが、展色材の種類を非破壊で同定できる分析手段はこれまで実用化されていない。テラヘルツ帯では展色材によって透過率が大きく異なり(5-1 図5参照)、スペクトルに差が現れるので、その差をグレースケールの値とすることにより、図6のように肉眼では同じ青でも、異なるグレーで表現することができる。例えば、中世の作品の中で一部合成樹脂の部分が見つかった場合、その部分が既に別の修復家によって加筆、補てんされた部分と、示すことができる。



図6 展色材の可視化

## 4 オンサイト科学調査のためのシステム開発

絵画材料のデータベース構築、様々な試料を用いた実験結果からテラヘルツ分光は文化財の非破壊化学調査の手法として期待できることが明らかになった。しかし今回の測定結果はすべて THz-FTIR を用いており、装置を持ち運ぶことはできない。文化財の調査は、その対象のある場所で行

うことが望ましいため、テラヘルツ分光システムの小型化が望まれる。また、可搬型の THz 分光イメージングシステムは文化財だけでなく、工場内の製品非破壊検査などへ応用する場合にも有効であり、テラヘルツの産業応用の範囲を大きく拡大するのに必要不可欠である。

## 謝辞

THz-FTIR 装置の利用など日頃よりご協力いただいております東北大学大学院農学研究科小川雄一準教授、理化学研究所林伸一郎研究員に感謝いたします。また、混色サンプルの製作には小川佳子氏、スタンドグラス風サンプルの製作、写真撮影、古典顔料及び技法に関する情報収集にはランビエンテ修復芸術学院濱谷聖氏並びに修復士の方々にご協力いただきましたことを感謝いたします。

## 参考文献

- 1 D. Mittleman, "Sensing with Terahertz Radiation", Springer, Berlin, 2005.
- 2 M. Tonouchi, "Cutting-edge terahertz technology", Nature Photonics, Vol.1, pp.97-105, 2007.
- 3 K. Fukunaga, Y. Ogawa, S. Hayashi, and I. Hosako, "Terahertz Spectroscopy for Art Conservation", IEICE, Electronics Express, Vol.4, pp.258-263, 2007.
- 4 R. J. Gettens and G. L. Stout, "Painting Materials, A Short Encyclopedia", Dover Publications, 1966.



福永 香

電磁波計測研究センター EMC グループ主任研究員 博士（工学）  
誘電絶縁材料