

京都御所清涼殿障壁画の青色に用いられた材料科学調査

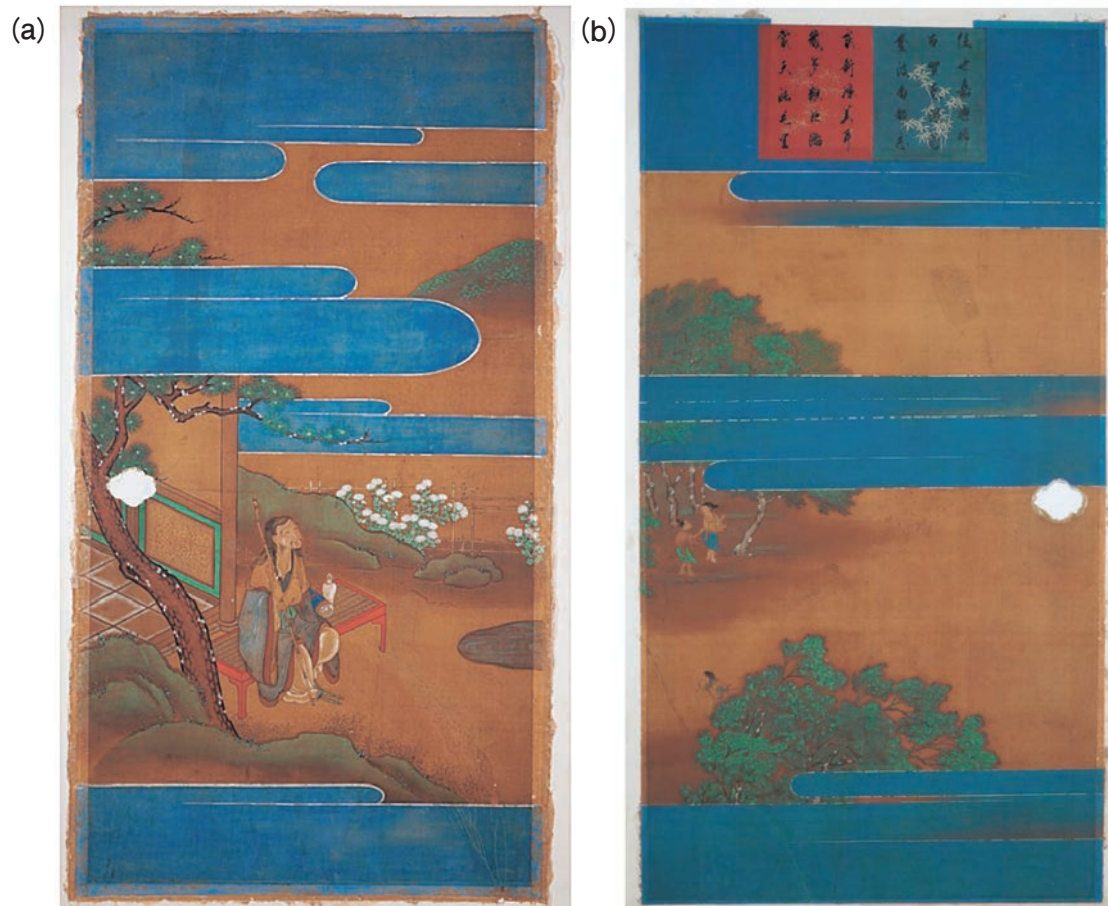
杉 岡 奈穂子

1 はじめに

京都御所清涼殿障壁画保存工事では、令和元年度から6年をかけて、襖障子24面、小壁張付12面の模写が製作され、下地、金物、縁等を含めて建具として新調される。それに伴い進められている解体修理及び学術調査のなかで、多くの事実が明らかになってきた。とくに、科学分析調査では、多くの関係者の御協力のもと、これまでにない詳細な材料科学調査を実施することが可能となった。このことは、文化財に用いられている絵画材料の歴史を体系化するために、非常に貴重で有益な情報となる。前報^(註1)では、白色顔料について詳細を報告したが、本報では、清涼殿障壁画に用いられている青色彩色について得られた新たな知見を述べる。「青色」は、京都御所の障壁画のなかでも、まず、すやり霞の色として第一に目に映る象徴的な色彩である。長崎氏の報告^(註2)にあるように、「紺青引^{こんじょうびき}」という用語については、京都御所に残る古文書などにいくつも記されているが、その材料や技法についての詳細は不明であった。本報告では、京都御所の「紺青引」を明らかにするために、とくに京都御所の建築物のなかでも重要な意味をもつ清涼殿障壁画に用いられた青色彩色を手掛かりとして、材料科学分析から得られた結果について述べる。

2 研究目的

本工事の対象となる清涼殿母屋・東廂の襖絵は土佐光貞、小壁張付は土佐光清、鬼の間・台盤所の東面に配された襖絵、小壁張付はともに土佐光文、二間の南の襖絵、小壁張付は土佐光清によって画かれている。いずれも軟錦^{ぜいきん}とよばれる幅広^{きれじ}の带状絹裂地が周囲に廻らされており、青色のすやり霞で統一されている。令和元年度に修理した襖絵を図1に、小壁張付を図20(p. 105)に示す。図1(a)に示す清涼殿母屋北第二間の襖絵は、漢詩に基づいた画題を画く「唐絵本文^{からえほん}の意」のうち陶淵明の詩の一節「采菊東籬下 悠然望南山」によるもので、寛政度に土佐光貞により画かれた唐絵である。一方、図1(b)に示す清涼殿西廂台盤所「衣手杜」は、安政度に土佐光文によって画かれた大和絵である。つまり、一枚の襖障子の東面の唐絵(寛政度)と西面の大和絵(安政度)で製作年代が異なっている。図20(a)、(b)に示す清涼殿東廂及び母屋北第三間の小壁張付「雲鶴」は、いずれも土佐光清によって画かれている。解体修理に伴い、本紙を中心とした軟錦あるいは肌裏紙^{はだうらがみ}などについて調査が可能となり、彩色材料だけでなく障壁画を構成する材料等についても詳細が明らかになってきた。以上のことを踏まえ、本調査は、障壁画に用いられている彩色材料等の詳細について明らかにし、これらの材料をどのような技法を用いて製作したのか、材料科学的調査の側面から考察することを目的とする。



寸法：縦 1830 mm、横 1050 mm、厚み 31 mm
 (a)母屋西側北より第二間目「唐絵本文の意」寛政度画：土佐光貞(b)台盤所東側「衣手杜」安政度画：土佐光文
 図1 軟錦を取り外した状態（令和元年度の修理対象の襖絵2面）

3 実験方法

表面状態の観察には実体顕微鏡及びデジタル顕微鏡、色測定にはオーシャンオプティクス社製紫外可視分光光度計(測定条件：波長 400 ～ 800 nm、露光時間 3 msec、積算回数 10 回)、色材の元素分析には Thermo 社製 NITON Xlt 500 ポータブル蛍光 X 線分析装置(測定条件：管電圧 40 kV、管電流 0.1 mA、測定時間 50 秒、管球 Ag)、サンプリングした顔料片の微細構造観察には走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) (反射電子像)、結晶構造解析には X 線回折 (XRD) を用いた。また、染料の解析には、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) (ATR法) 及び高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた。

4 結果と考察

4-1 非破壊分析法による事前調査

まず、襖絵両面に画かれている寛政面及び安政面のすやり霞(図2)について、非破壊分析法で蛍光 X 線分析及び紫外可視分光分析を行った。図3に示すように、安政面のすやり霞からは、

(a)、(b) いずれの領域からも Cu (銅)、Fe (鉄)、Pb (鉛)、Zn (亜鉛) 及び Ca (カルシウム) などの元素が検出された (図3 (a-1)、(b-1))。主成分として Cu が強く検出されることから、群青の使用が推測される。一方、図4に示す寛政面のすやり霞からは、Cu、As (ヒ素)、Fe、Co (コバルト)、Zn、Ba (バリウム)、Pb 及び Ca などの元素が検出された (図4 (c-1)、(d-1))。安政面のすやり霞の場合と同様に、主成分として Cu 元素が検出されるが、併せて Co 及び As 元素が特徴的に検出された。比較的彩色表面の保存状態が良好である (c) 領域、一方、表面層が剥落し保存状態が損なわれて絵絹が一部露出している (d) 領域で検出された元素の強度を比較すると、(c) 領域では Cu 元素がより強く検出され、(d) 領域では Co と As 元素がより強い強度を示した。また、図4 (c-2)、(d-2)に示すように彩色表面の紫外可視分光反射スペクトルの結果から、(c) 領域ではほぼ群青のみの反射スペクトルが得られるが、(d) 領域からは群青に加えてスマルトが重なった形状の反射スペクトルが得られた。非破壊分析の結果から、安政面のすやり霞は群青を用いて画かれているが、寛政面のすやり霞には、表層には群青の層、その下層にはスマルトの層が存在していることが考えられる。

以上の結果を踏まえ、さらに彩色材料の詳細について明らかにするため、彩色層のサンプリング分析を行った。サンプリング方法の模式図を図5に示す。襖絵の周囲にめぐらされている軟錦を取り外した際に、軟錦の下貼紙に付着している顔料の一部を、下貼紙と一緒にサンプリングしたものを試料として用いた。

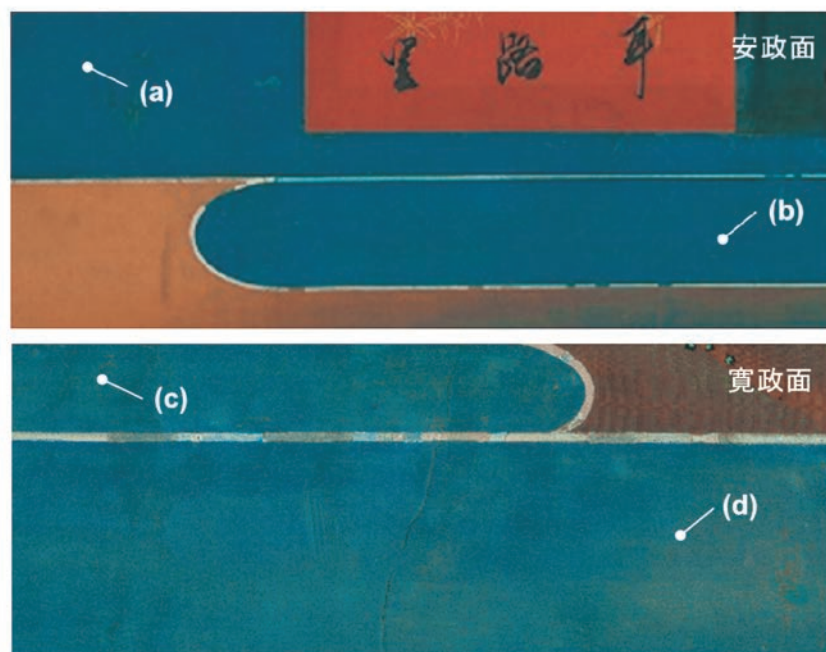
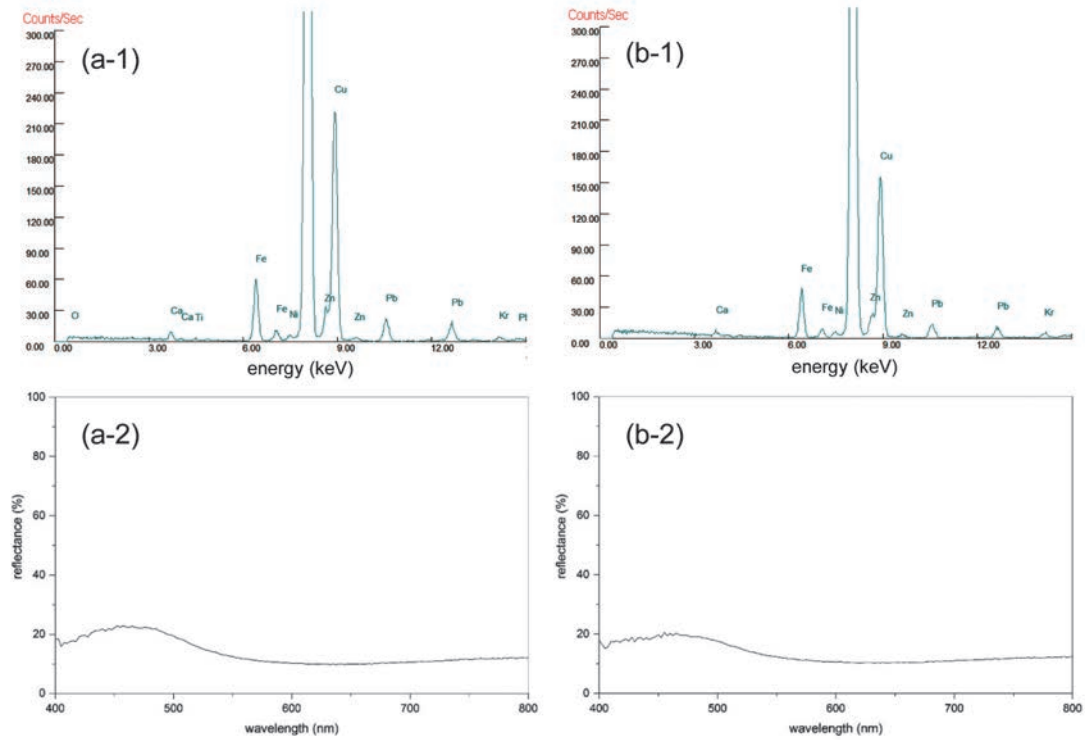
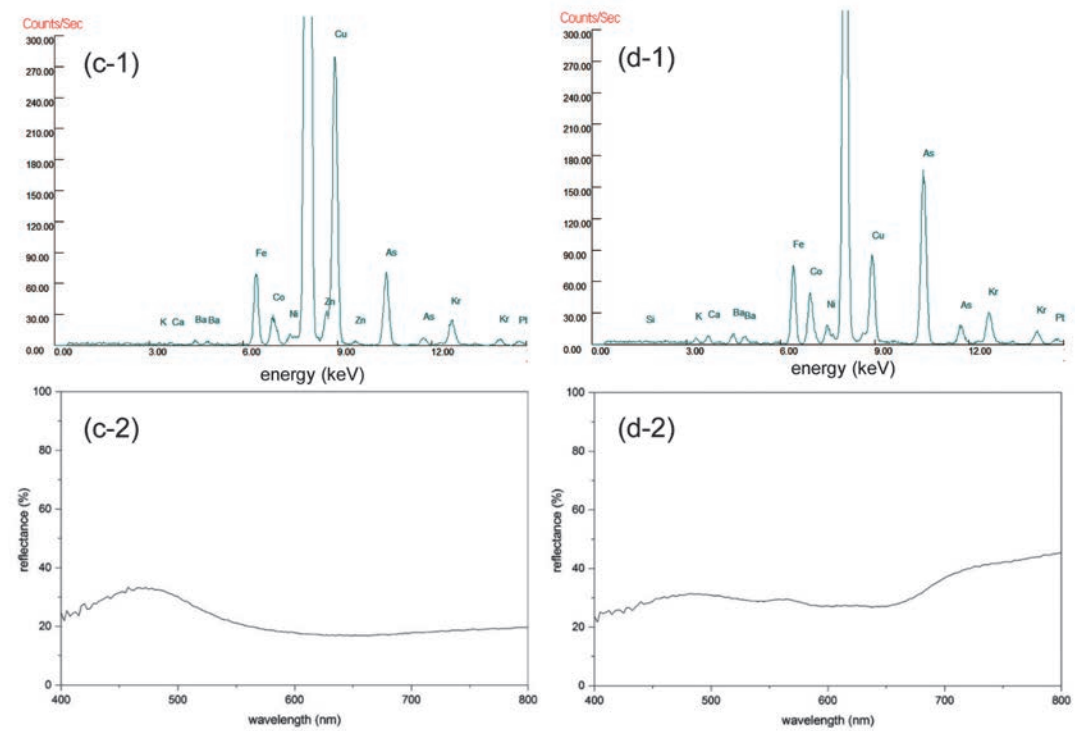


図2 図1 襖絵・西面（安政面）及び襖絵・東面（寛政面）のすやり霞の一部拡大図



(a-1) (a-2)濃青色領域 (b-1) (b-2)薄青色領域
図3 襖絵大和絵 (安政面) すやり霞の蛍光X線スペクトル及び分光反射スペクトル



(c-1) (c-2)濃青色領域 (d-1) (d-2)薄青色領域
図4 襖絵「唐絵本文の意」(寛政面) すやり霞の蛍光X線スペクトル及び分光反射スペクトル

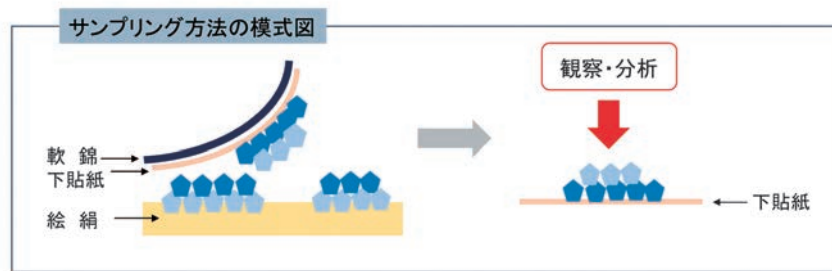


図5 軟錦下の顔料をサンプルングする方法の模式図

4-2 寛政面(唐絵)のすやり霞

：清涼殿母屋北第二間「唐絵本文の意」のうち「采菊東籬下 悠然望南山」（画：土佐光貞）

軟錦を取り外した状態の寛政面の襖絵では、図6に示すように、下貼紙の縁には明度の違いがみられる2層の帯状領域が観察された(矢印)。四角で囲んだ領域Aで表した縁に近い側の薄青色の層と、図9に示す領域B(後述)で表した画面に近い濃青色の層である。まず、薄青色のA層について分析を行った。図6(A-1)に示すように、A層を実体顕微鏡で観察すると多数の淡青色の粒子のなかに、濃青色の粒子が観察された。走査型電子顕微鏡で観察すると、図6(A-2)に示すようなガラスを割った鋭利な破断面のような粒子の形状がみられる。サンプルングした試料の任意の領域について元素分析を行うと、図7に示すように、Si(ケイ素)元素が約81.5%(原子数%：C(炭素)、O(酸素)を除く)検出され、ガラスの主成分であるSi元素が全体に分布している。この他に、Fe(鉄)：3.3%、K(カリウム)：2.4%、Cu(銅)：2.3%、Al(アルミニウム)：1.8%、Ba(バリウム)：1.5%、Ca(カルシウム)：1.4%、S(硫黄)：1.4%などの元素に加えて、Co(コバルト)：1.9%やAs(ヒ素)：1.7%が併せて検出された。主成分であるSiをはじめ、その他K、Al、Ca元素はガラス質に含まれるケイ酸塩の成分であるが、Co元素が併せて検出されることから、淡青色の粒子はコバルトガラスであるスマルト(花紺青)であると考えられる。スマルトは溶融ガラスにコバルト鉱石を添加することで作られるが、As、Fe、Sなどの元素はコバルト鉱石に初めから含まれる成分で、精錬されずに不純物として残留したものと思われる。そのため、スマルト粒子はK、Fe、Co、Asなどの元素の偏析がみられ、物質の組成が不均質であるため、顔料としての発色は彩度の低い材料であったと考えられる。また、スマルト粒子の隙間あるいは表面に付着するように、Cu成分を含む細かい粒子の分布がみられ、これらは群青の微粒子であると思われる。淡青色の粒子の結晶構造を同定するためにX線回折を行った。得られた回折パターンを図8に示す。丸印で示した低角度側に存在するブロードなピークは下張り紙の和紙のピークである。この和紙の回折ピークのほかいくつかのピークが存在し、これらを解析した結果、一部はAzurite(註3)のピークと一致したが、スマルトのピークは確認できなかった。スマルトはガラス質で、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CoO}$ で記される構造式を持つが、アモルファス(非晶質)のためX線回折でピークを得ることが難しく、さらに、当時のものは未精錬のまま使用され、ヒ素などの不純物を取り除かれないまま鉱石中に残留していると考えられ、結晶構造を同定することはできなかった。

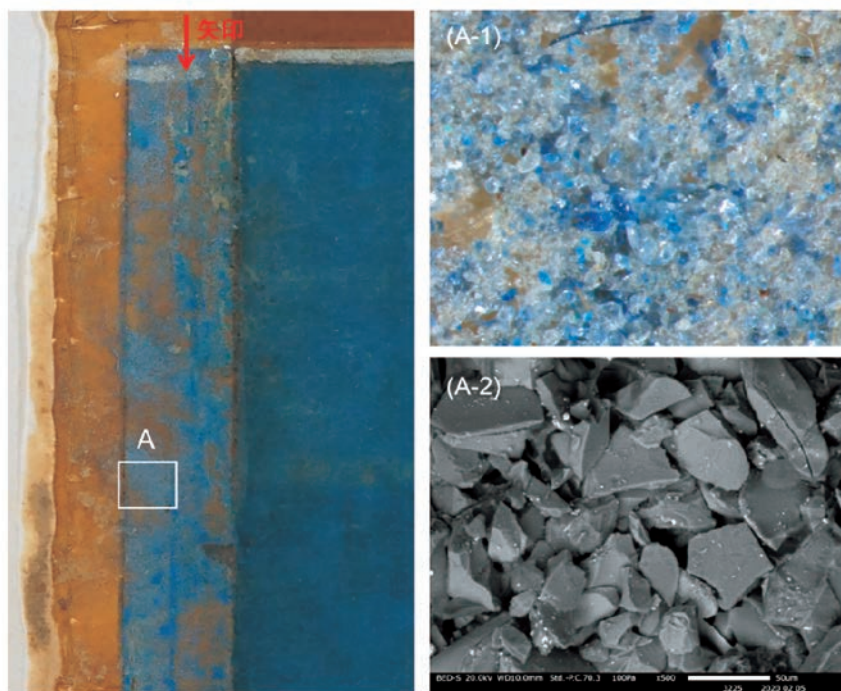


図6 寛政面・すやり霞(A)領域の実体顕微鏡像(A-1)及び走査型電子顕微鏡像(A-2)

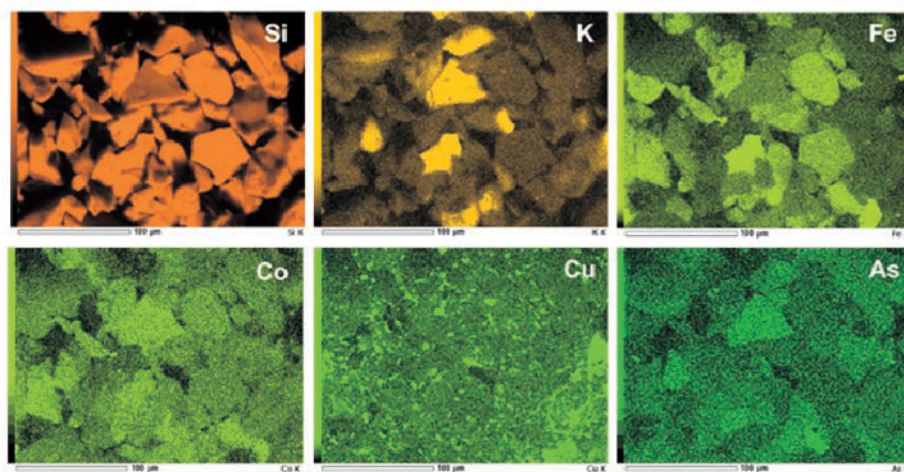


図7 寛政面・すやり霞(A)領域の元素マッピング像

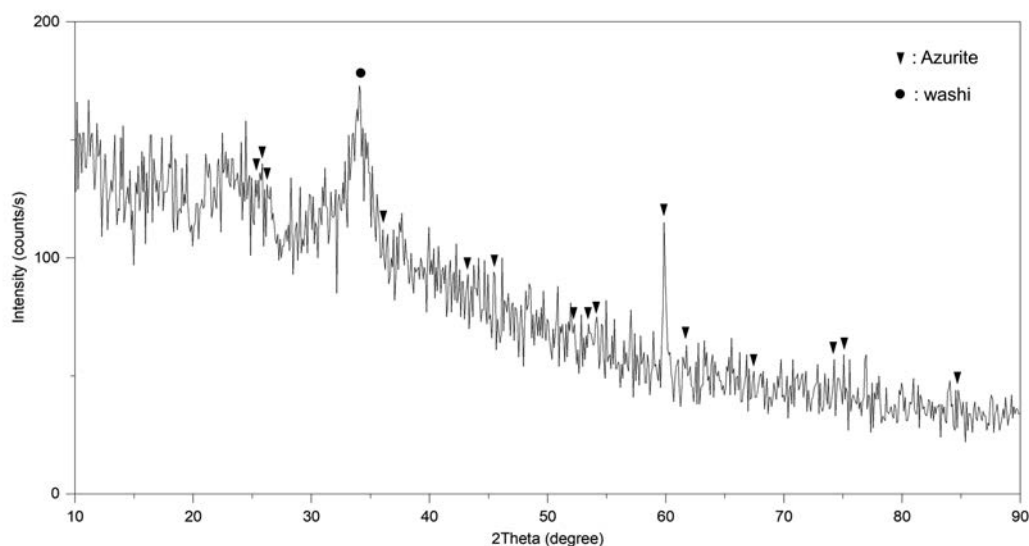


図8 寛政面・すやり霞(A)領域のX線回折パターン

続いて、画面に近い濃青色のB層について同様に分析を行った。図9(B-1)に示すように、B層には濃青色の細かい粒子とそれよりやや大きい薄青色の粒子が混在している。細かく観察すると、薄青色粒子の上に、細かい濃青色の粒子が重ねて塗られている。走査型電子顕微鏡像では、図9(B-2)で示すように、ガラスの破断面をもつ粒子が観察される。サンプリングした試料の任意の領域について元素分析を行うと、Si(ケイ素)元素が約45.4%(原子数%：C(炭素)、O(酸素)を除く)、Cu(銅)元素は約38.8%が主成分として検出された。この他に、S(硫黄)：4.2%、Ca(カルシウム)：3.3%、Al(アルミニウム)：2.3%、Fe(鉄)：1.6%、K(カリウム)：1.2%、P(リン)：0.6%、Cl(塩素)：0.6%、Co(コバルト)：0.6%、As(ヒ素)：0.5%、Pb(鉛)：0.4%、Zn(亜鉛)：0.3%、Ba(バリウム)：0.3%が検出された。上述したA層の結果を踏まえると、Cuは群青を由来とする成分であり、Siのほか微量に含まれるCo及びAs元素はスマルト由来の成分であると考えられ、図10に示す顔料粒子の元素マッピング像で、明るく見えるところは重い元素をより多く含むAzurite粒子であり、群青由来のCu元素とスマルト由来のSi元素に大別される。A層では粒子間での組成比にばらつきがみられ、また、B層においてもS、Ca、Feなどで元素の分布に大きな偏りが観察されるほか、多数の微量元素も含まれており、用いられているスマルトは複雑な組成からなると思われる。このように様々な成分が含まれるB層についてX線回折を行い、図11に示すような回折パターンを得た。A層で確認された和紙の回折ピークはみられなかったが多数の鋭いピークが存在し、これらを解析した結果、Azurite(註4)のピークと一致した。しかしながら、A層と同様、スマルトのピークを同定することはできなかった。

寛政面の軟錦下を調査するなかで、すやり霞のB層はA層の上に塗り重ねられていることが明らかになった。製作当初に近いと考えられる下層のA層は、群青(Azurite)がわずかに含まれるが、主にスマルトを用いてすやり霞が表現されている。一方で、B層には、群青(Azurite)

がより多く使用されており、製作当初の A 層のスマルト層の上に群青を塗り重ねた状態であると考えられる。以上のことから、寛政度造営(寛政2年(1790))の製作として伝わる寛政面のすやり霞は、製作当初は主にスマルトを用いて画かれていたが、安政度造営に至るまでに群青が上塗りされていることが明らかになった。

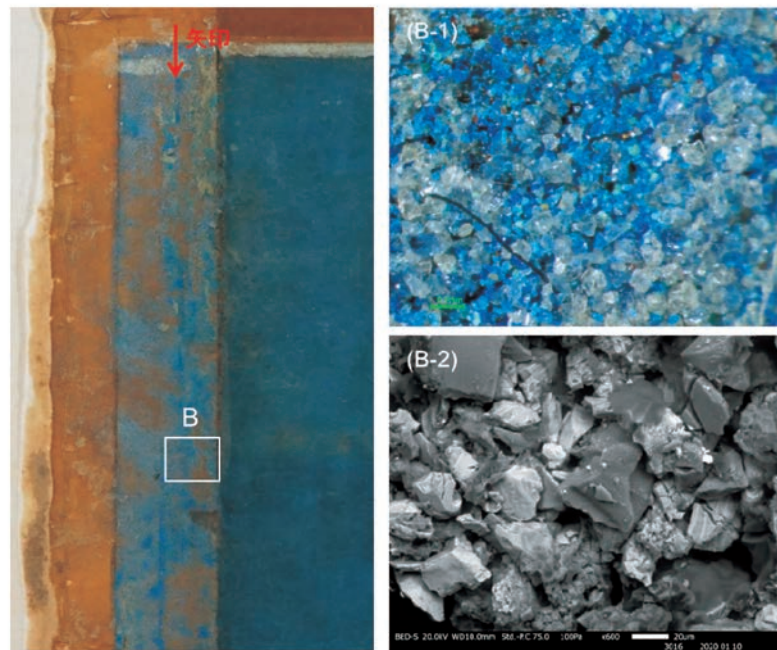


図9 寛政面・すやり霞(B)領域の実体顕微鏡像(B-1)及び走査型電子顕微鏡像(B-2)

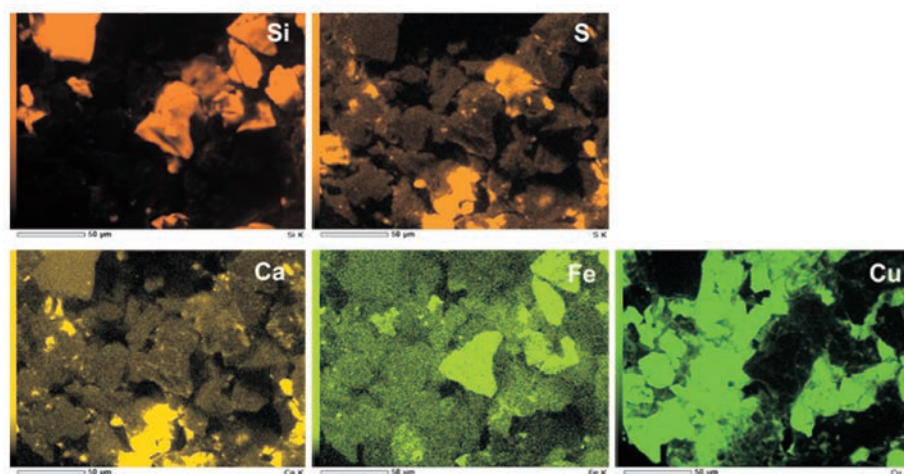


図10 寛政面・すやり霞(B)領域の元素マッピング像

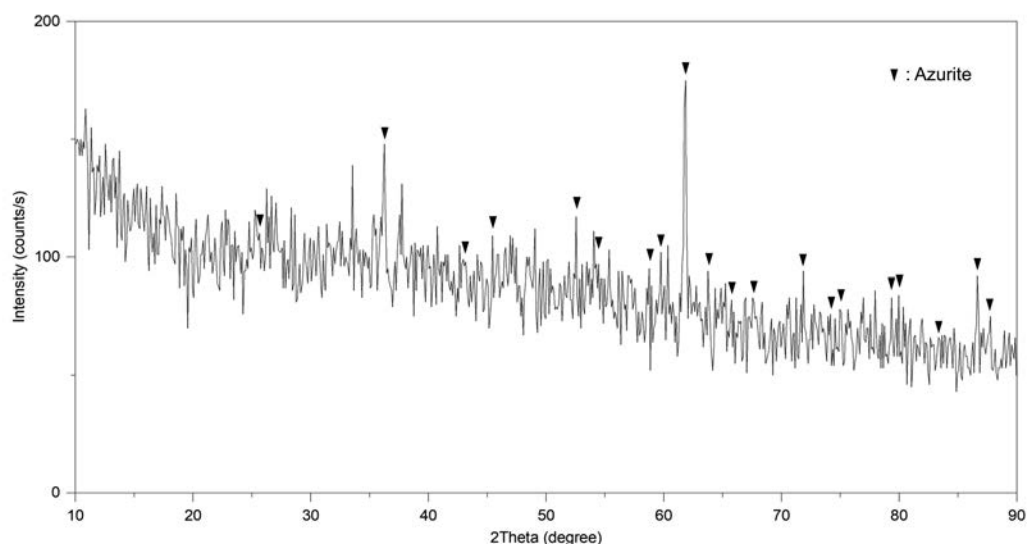


図11 寛政面・すやり霞(B)領域のX線回折パターン

4-3 安政面(大和絵)のすやり霞

：清涼殿台盤所「衣手杜」(画：土佐光文)

軟錦を取り外した状態の安政面の襖絵では、図12(A)に示す領域のすやり霞について分析を行った。実体顕微鏡で観察すると、図12(A-1)で示すように濃青色の細かい粒子が観察される。走査型電子顕微鏡でさらに拡大して観察すると、図12(A-2)で示すように多数の粒子に鉱物の破断面が観察された。これらの粒子のEDS元素マッピング像を図13に示す。群青の成分であるCu(銅)が検出されたが、スマルトの成分であるCo(コバルト)やAs(ヒ素)は検出されていない。サンプリングした試料の任意の領域では、主成分としてCu(銅)元素が約83.8%(原子数%：C(炭素)、O(酸素)を除く)で強く検出され、そのほかにAl(アルミニウム)：4.2%、Si(ケイ素)：3.4%、S(硫黄)：2.9%、Fe(鉄)：2.2%、Ca(カルシウム)：2.0%、Zn(亜鉛)：0.8%、P(リン)：0.5%、K(カリウム)：0.2%などの元素が検出された。これらの青色粒子の結晶構造を同定するためにX線回折を行った。得られた回折パターンを図14に示す。解析の結果、Azurite^(註5)のピークと一致し、安政面のすやり霞には、群青が使用されていることが明らかになった。

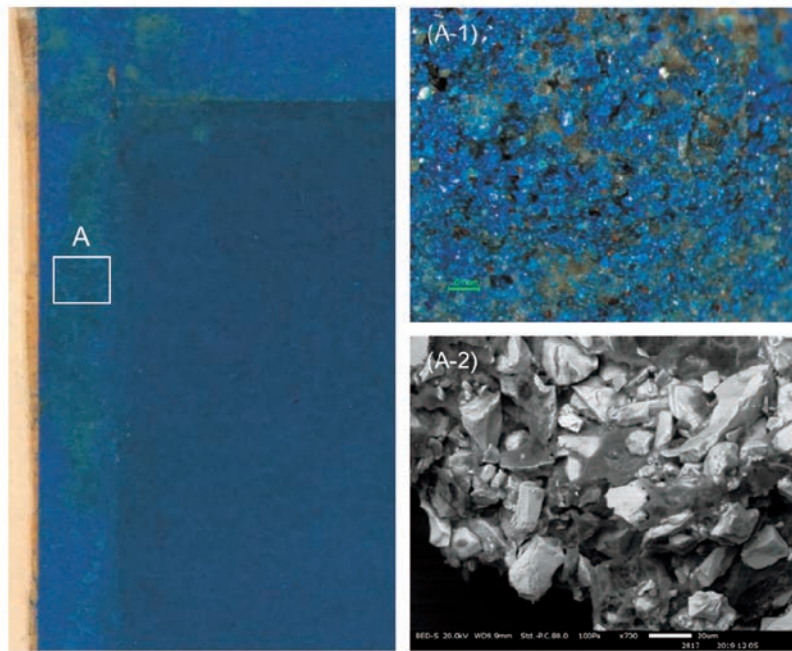


図12 安政面・すやり霞(A)領域の実体顕微鏡像(A-1)及び走査型電子顕微鏡像(A-2)

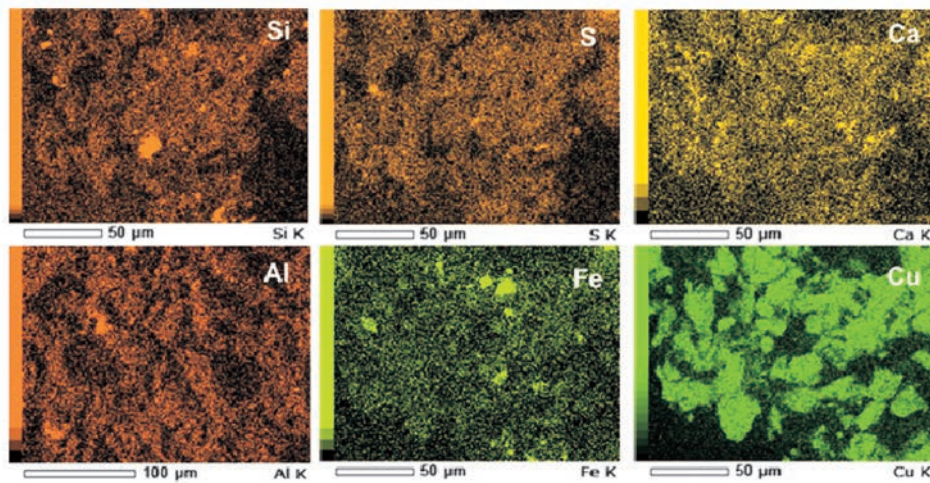


図13 安政面・すやり霞(A)領域の元素マッピング像

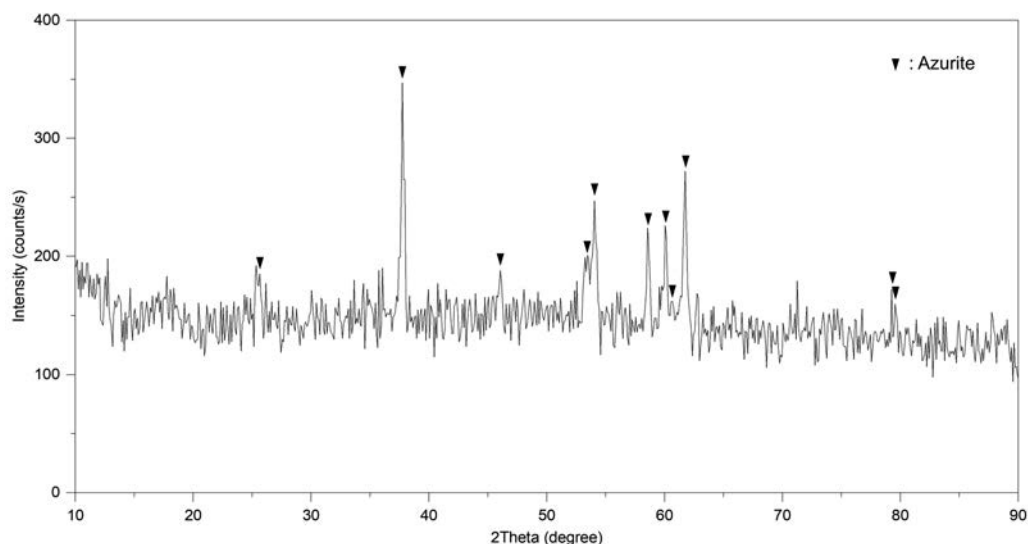


図14 安政面・すやり霞(A)領域の X 線回折パターン

4-3-1 安政面(大和絵)のその他の青色

すやり霞以外に用いられている青色についてもあわせて分析を行った。まず、図 15 で示す人物の衣に用いられている青色について調べた。分光反射スペクトルの結果、群青に近い形状の分光反射スペクトルが得られた。さらに、蛍光 X 線分析で元素分析を行った結果、Cu (銅)、Fe (鉄)、Ca (カルシウム) などの元素のほか、Pb (鉛) もわずかに検出された。Cu が強く検出されることから、群青による青色であると考えられる。次に、図 16 で示す人物の袴の青色について調べた。分光反射スペクトルの結果、こちらも群青の形状に近いスペクトルが得られた。さらに、蛍光 X 線分析で元素分析を行った結果、Cu、Fe、Ca などの元素のほか、Hg (水銀) もわずかに検出された。Cu は群青、Ca は胡粉 (CaCO_3) に由来していると考えられる。Fe 及び Hg の由来は不明であるが、Cu のスペクトル強度が相対的に小さいことから、群青とは別に、例えば、Fe を主成分とするプルシアンブルーなどの使用の可能性も考えられるが、FT-IR などその他の分析手法と組み合わせて、引き続き調査を進めることが必要である。

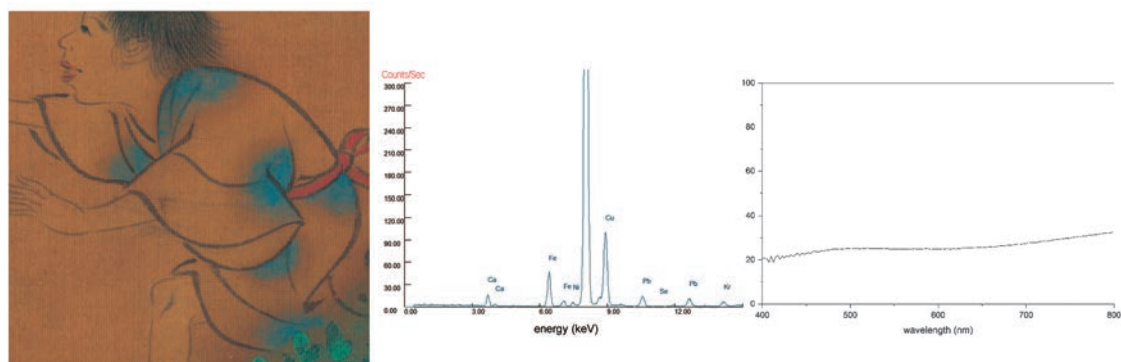


図15 青色（衣）の蛍光 X 線スペクトル及び分光反射スペクトル

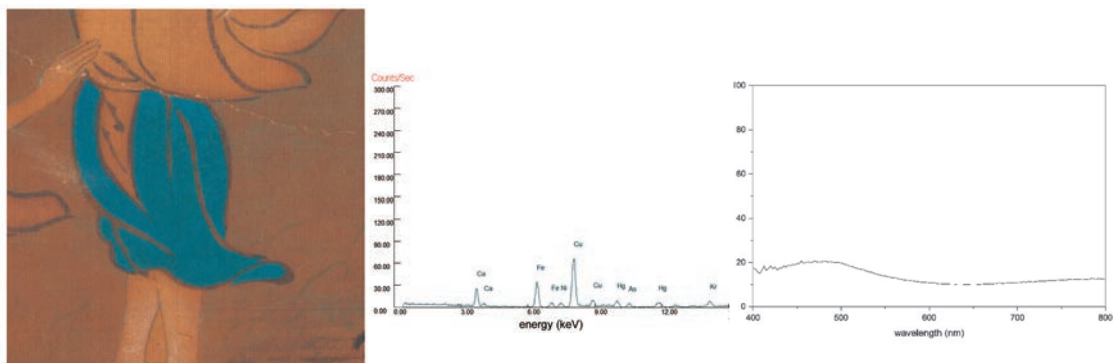


図16 青色（袴）の蛍光 X 線スペクトル及び分光反射スペクトル

4 - 4 色紙形

屏風や襖絵には、画面装飾のひとつとして、色紙の形に切った紙を張り付けたり、絵で画くなどして、詩歌文などが添えられた画賛を、美しく表現する手法がある。安政度に土佐光文によって画かれた大和絵「衣手杜」(図1 (b)) の最上段のすやり霞には、赤系及び青系の2枚の色紙形が施されている。すやり霞は色紙形の寸法に合わせて切り抜かれており、軟錦を仕立てた後、最後に色紙形を表面から張り付けて仕上げている。

まず、赤系の色紙形について、図 17 に示すように、蛍光 X 線分析及び分光反射スペクトルで計測を行った。蛍光 X 線分析では、Fe (鉄)、Hg (水銀)、Ca (カルシウム)、Cu (銅) などの元素が検出された。分光反射スペクトルの結果から、Fe はベンガラ (Fe_2O_3)、Hg は水銀朱 (HgS) に由来し、Ca は胡粉 (CaCO_3) に由来していると考えられる。また、笹の葉が画かれた金色の線からは、Au (金) が検出された。同様に、青系の色紙形についても図 18 に示すように、蛍光 X 線分析及び分光反射スペクトルで計測を行った。蛍光 X 線分析では、As (ヒ素)、Fe、Ca、Hg、Cu などの元素が検出された。分光反射スペクトルの結果から、青色の波長範囲でブロードな低い反射率がみられるが、群青や藍を示す特徴的なスペクトルは得られなかった。さらに、蛍光 X 線分析でも Cu の信号強度は極めて低く、群青が使用されているとは考えにくい。蛍光 X 線分析で得られた元素をもつ青色顔料として、Fe 元素を含むプルシアンブルーがある。プルシアンブルーは、18 世紀初頭のドイツで開発された人工合成顔料であり、江戸後期には西洋からの輸入品として入手可能であったと考えられる。プルシアンブルーは、 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ という化学式で表されるフェロシアン化鉄であり、化学構造に CN 基の三重結合をもつ。この化学特性に注目し、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) の ATR 法を用いて分析を行った。得られた FT-IR スペクトルを図 19 に示す。プルシアンブルーは、 2090 cm^{-1} 付近に Fe-CN 伸縮振動に起因するピークが現れるが、青系の色紙形から 2091 cm^{-1} の位置に鋭いピークが検出された。以上の結果から、青系の色紙形の表面に使用された青色顔料には、プルシアンブルーが使用されていることが明らかになった。蛍光 X 線分析では、Fe のほかに As や Hg も強く検出されているが、これらの元素の由来は不明である。色紙形の製作技法や内部構造について現段階では不明であるが、異なる色の色紙を重ねることで色彩を表現している可能性もあり、引き続き検討を進めている。

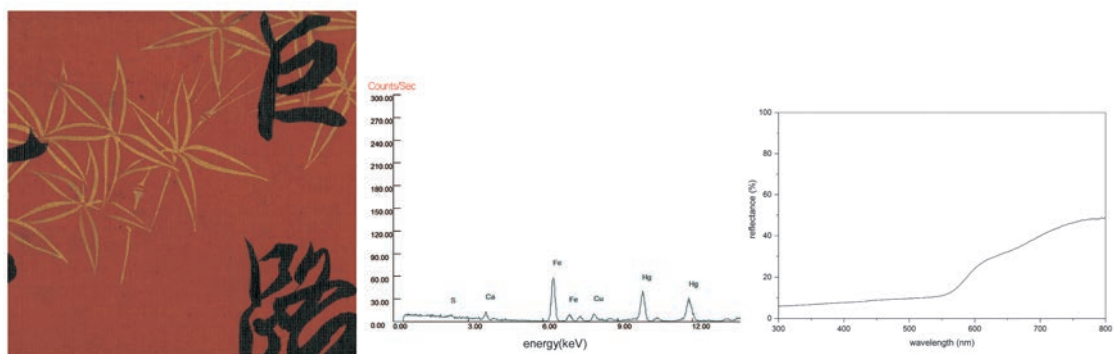


図17 色紙形（赤色）の蛍光 X 線スペクトル及び分光反射スペクトル

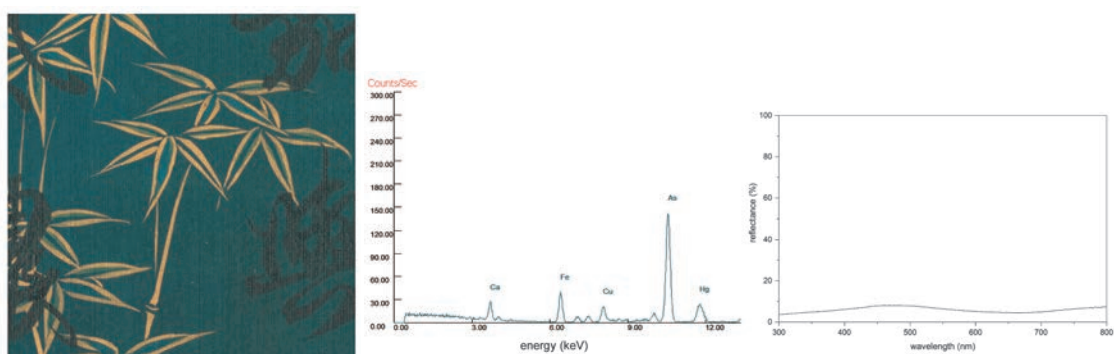


図18 色紙形（青色）の蛍光 X 線スペクトル及び分光反射スペクトル

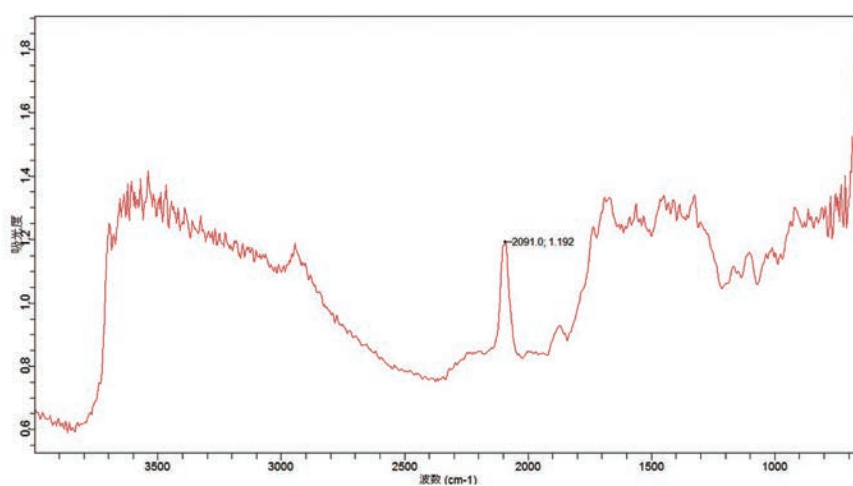


図19 色紙形（青色）の FT-IR スペクトル（ATR 法）

4-5 清涼殿東廂・母屋北第三間の小壁張付「雲鶴」のすやり霞

図20 (a)に示す小壁張付は、清涼殿東廂に設えられているもので、安政度に土佐光清によって雲鶴が画かれており、寸法は縦 310 mm、横 2850 mm、厚み 20 mmである。また、図20 (b)の小壁張付は、清涼殿母屋北第三間に同じく安政度に土佐光清によって雲鶴が画かれたもので、寸法は縦 310 mm、横 2100 mm、厚み 20 mmである。障壁画の解体修理と同様に、襖絵の周囲に廻らされている軟錦を取り外して、調査を行った。清涼殿東廂の張付下部の黒縁で覆われていた部分から、すやり霞の一部を絵絹が着いた状態でサンプリングした。まず、実体顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いて粒子の形状を観察した。実体顕微鏡では、図21 (a)で示すように表面には青色粒子のほか緑色系、茶色系などの様々な粒子が観察され、襖絵のすやり霞と比較すると多くの不純物粒子が混入している。表面について走査型電子顕微鏡でさらに拡大して観察すると、図21 (b)で示すように、鉱物の破断面形状の粒子がみられた。鉱物粒子の間には細かい粒子状の物質も観察され、襖絵のすやり霞の状態と比較すると、不純物粒子が多いことが確認できる。これらの粒子を分析した結果、主成分としてCu (銅) 元素が約 50.0 % (原子数% : C (炭素)、O (酸素) を除く) で強く検出され、そのほかにSi (ケイ素) : 19.9 %、Al (アルミニウム) : 10.6 %、S (硫黄) : 6.8 %、Fe (鉄) : 5.3 %、Ca (カルシウム) : 3.1 %、K (カリウム) : 1.6 %、Mg (マグネシウム) : 1.3 %、P (リン) : 0.6 %、Cl (塩素) : 0.6 %、Ti (チタン) : 0.2 %などの元素が検出された。粒子の結晶構造を同定するために X 線回折 (XRD) を行った。得られた回折パターンを図 22 に示す。丸印で示した低角度側に存在するブロードなピークは下貼紙の和紙のピークである。この和紙の回折ピークのほか多数のピークが存在し、これらを解析した結果、Azurite^(註6)及びMalachite^(註7)のピークと一致した。Azurite はすやり霞に使用されている群青に由来するものであるが、Malachite も同時に検出されたことから緑青も一緒に存在している。このことから、小壁張付のすやり霞に使用されている顔料は、群緑とよばれる Azurite 粒子と Malachite 粒子が混在する顔料を用いて画かれていることが明らかになった。



(a) 小壁張付「雲鶴」安政度 画：土佐光清 (b) 小壁張付「雲鶴」安政度 画：土佐光清
図20 軟錦を取り外した状態

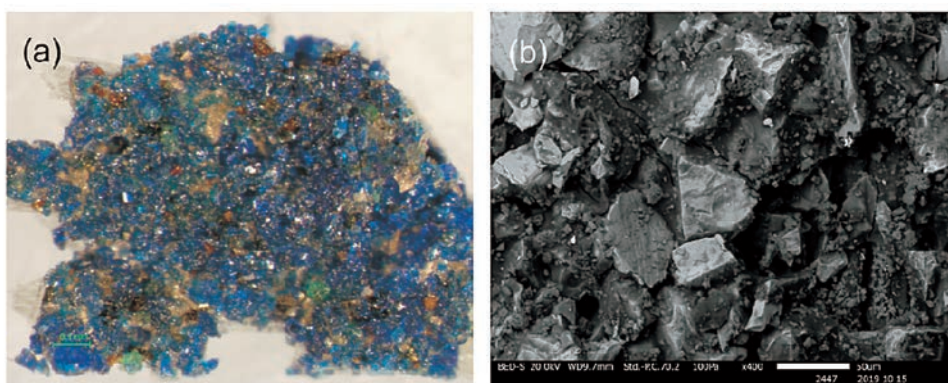


図21 小壁張付・すやり霞の実体顕微鏡(a)及び走査型電子顕微鏡(b)

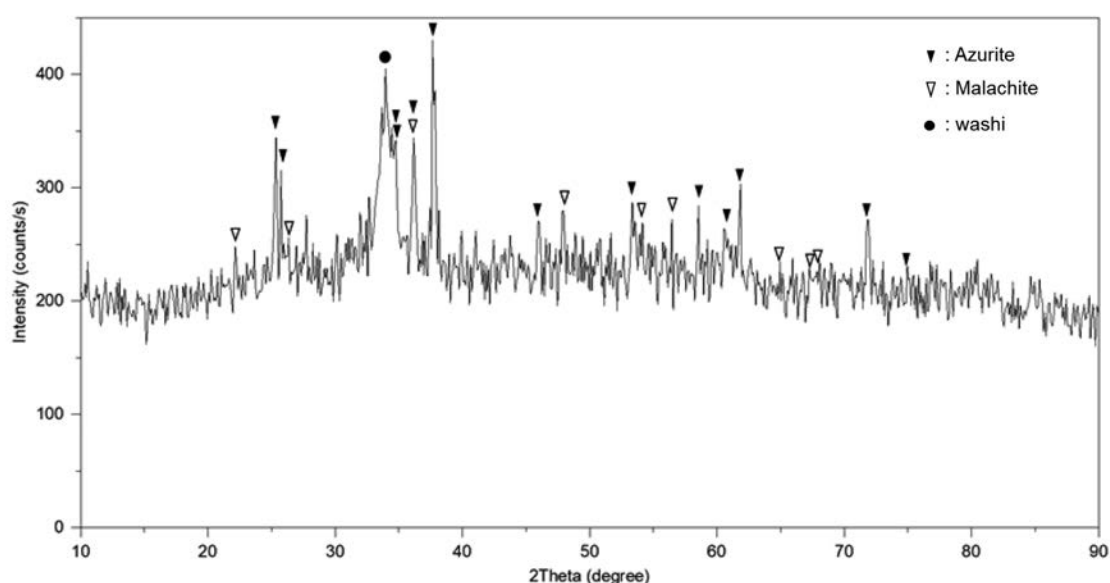


図22 小壁張付・すやり霞のX線回折パターン

続いて、図20 (a)に示すように、小壁張付の軟錦を取り除いたところ、すやり霞の一部に緑色顔料が観察された。一部を拡大した画像を図23に示す。黒い四角で取り囲んだC領域にみられる緑色顔料について分析を行った。図23 (c-1)に示すように、実体顕微鏡で観察すると、青色粒子と合わせて薄緑色粒子も観察される。青色粒子の寸法と比較すると、薄緑色粒子は細かく粒子形状も異なっていると思われる。走査型電子顕微鏡でさらに拡大して観察すると、図23 (c-2)に示すように、鉱物状の粒子の周辺には凝集した微粒子が観察される。この領域のEDS元素マッピングの結果を、図24に示す。サンプリングした試料の任意の領域について元素分析を行うと、主成分としてCu(銅)元素が約63.9% (原子数% : C(炭素)、O(酸素)を除く)で強く検出され、そのほかにS(硫黄) : 12.8%、Ca(カルシウム) : 9.7%、Si(ケイ素) : 7.6%、Al(アルミニウム) : 3.2%、Fe(鉄) : 1.3%、Cl(塩素) : 0.4%、Zn(亜鉛) : 0.4%、P(リン) : 0.3%、K

(カリウム)：0.2 %、Ba (バリウム)：0.1 %などの元素が検出された。青色粒子及び薄緑色粒子の結晶構造を同定するために X 線回折を行った。得られた回折パターンを図 25 に示す。丸印で示した低角度側に存在するブロードなピークは下貼紙の和紙のピークである。この和紙の回折ピークのほか多数のピークが存在し、これらを解析した結果、Azurite^(註8)及び Copper Acetate^(註9) ($\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$) のピークと一致した。青色粒子は、すやり霞に使用されている群青に由来するものであり、細かい薄緑色粒子は酢酸銅 ($\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$) であると考えられる。酢酸銅の薄緑色顔料が使用されている理由については不明であるが、後世の修理で使用された可能性や環境による群青の変質の可能性なども含め、今後の修理時にも注意深く観察し、同様の傾向がみられるかどうか引き続き検討していきたいと考えている。

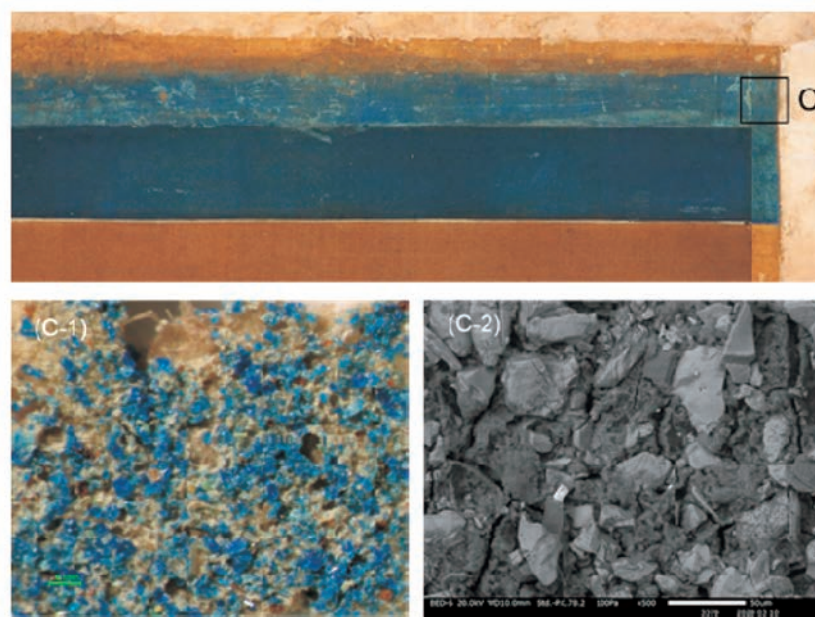


図23 小壁張付・すやり霞(C)領域の実体顕微鏡像(C-1)及び走査型電子顕微鏡像(C-2)

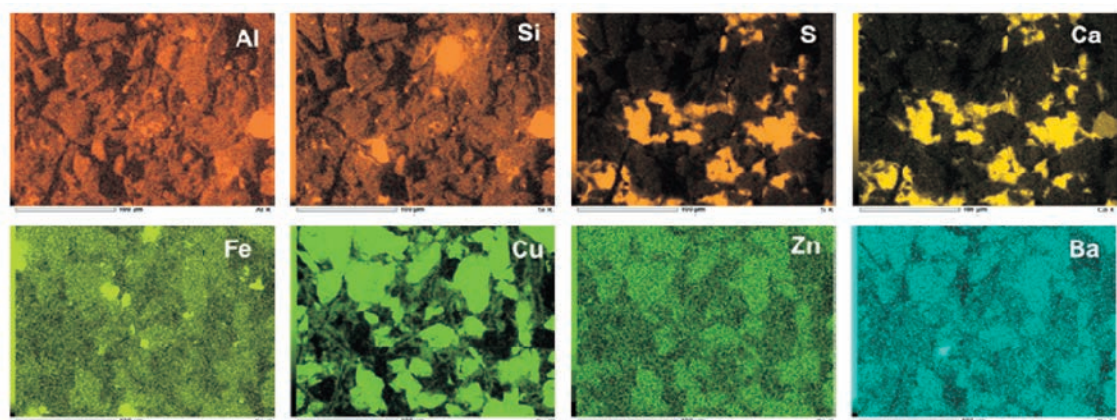


図24 小壁張付・すやり霞(C-2)領域の元素マッピング像

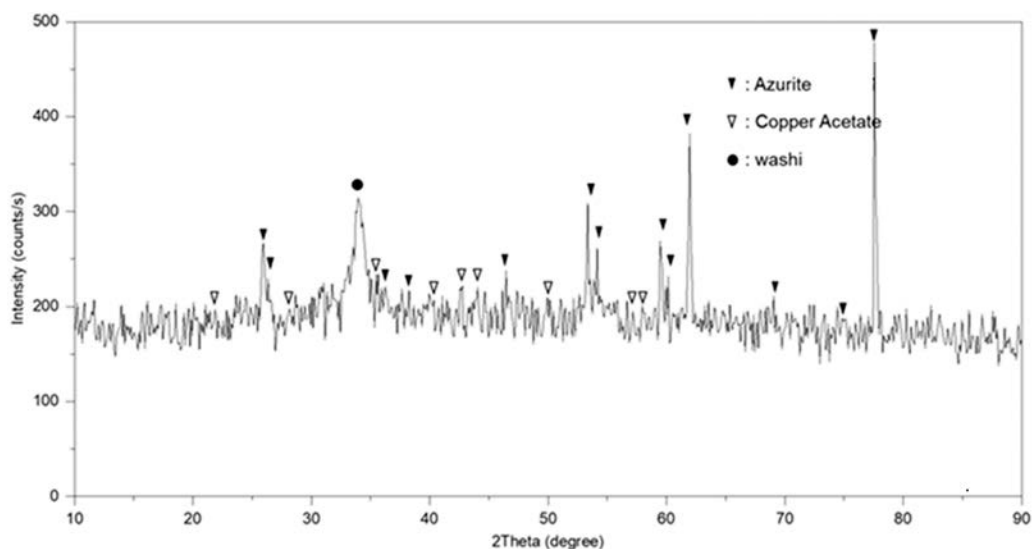


図25 小壁張付・すやり霞（C 領域）の X 線回折パターン

4-6 裏彩色の有無

最後に、絹本下地に施された裏彩色の有無について調査した内容について述べる。はじめに、寛政面の襖絵である「唐絵本文の意」について、裏彩色の確認を行った。図 26 は、寛政面の画面を表打ちにより表面保護して、絵絹に肌裏紙が付いた状態を裏面方向から撮影したものである。人物像などを中心に、図 26 に示すポイント①から⑪について、肌裏紙の一部を丁寧に取り除き、裏彩色の有無について修理技術者による目視観察及び顕微鏡観察を中心に調査を行った。その結果、明瞭な裏彩色が施されている状態は観察されず、顔料による裏彩色の技法は用いられていない結論を得た。図 27 に示すように、一部、絵絹の折り目を埋めるような白色粒子が観察されたが、高濃度の布海苔が結晶化したものではないかと考えられる。顔料による裏彩色がみられなかったため、すやり霞が画かれている領域について肌裏紙を一部取り除き、絵絹が露出している箇所の紫外可視分光分析を行った。測定点を図 28 に示す。特に、軟錦で覆われている領域にあたるすやり霞の上段、中段、下段を中心に詳細に測定を行った。得られた分光反射スペクトル及び二次微分処理したスペクトルの一部を図 30 に示す。解析の結果、すやり霞の裏面からスマルトのスペクトルに加えて、染料である藍のスペクトルが重なり合った形状であることが考えられる。寛政度内裏の造営記録である『造内裏御指図御用記』寛政2年6月3日条には、「清凉殿 紺青引略製之事 裏より藍を以彩色、表へ薄紺青を引候事」という記述がみられ^(註10)、以前より藍の使用の可能性が考えられてきた。記述を裏付けるような絵画技法を施しているのか否かについて、さらに詳しく分析するために、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により、藍の成分の検出を試みた。紫外可視分光分析から得られた結果を踏まえて、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析を行うために必要な肌裏紙片をサンプリングしたポイ

ントを図 29 に図示する。寛政 01 HPLC から寛政 05 HPLC について、すやり霞に直に接している肌裏紙の一部を数ミリ角で採取して、溶媒を用いて藍の成分を抽出し、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で藍の成分の検出を行った。分析したすやり霞の位置と得られた HPLC クロマトグラムを図 31 に示す。分析の結果、約 30 分の位置に藍の特徴的なピークの1つであるインジゴ成分が検出された。寛政 01 から寛政 05 で表す 5 箇所のうち寛政 01 から寛政 04 で表す4箇所から、藍の成分が検出される結果を得た。特に、寛政 01 から寛政 03 の信号強度は 4 桁の値を示しており、より高濃度で藍の成分が残留していると思われる。



図26 寛政面の表打ち後、絵絹に肌裏紙が付いた状態（裏面から撮影）
（ポイント①から⑪は、裏彩色調査のために肌裏紙を取り除いた箇所）

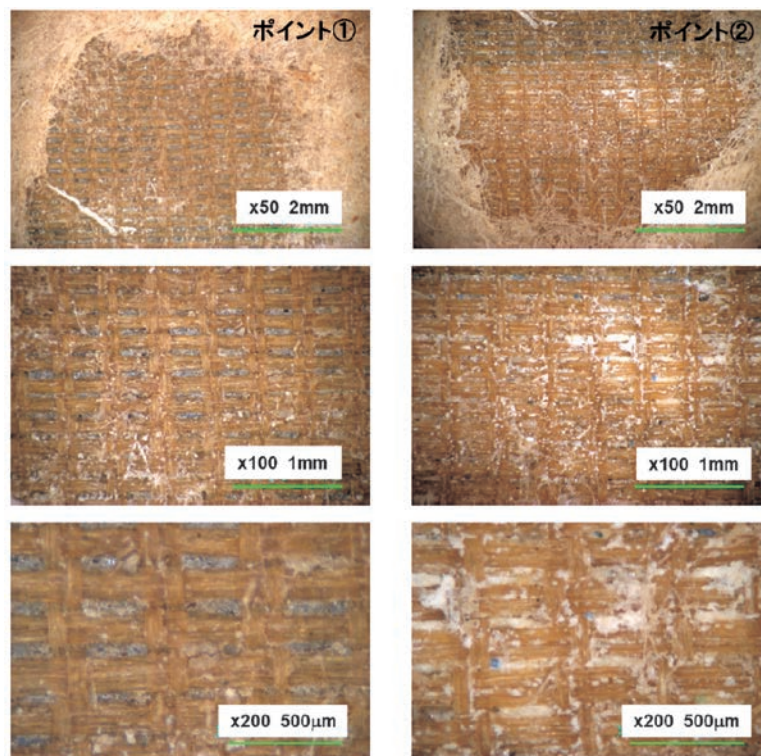


図27 寛政面の肌裏紙を一部取り除いた図26ポイント①及び②の顕微鏡画像



図28 紫外可視分光分析測定位置



図29 HPLC 分析用サンプリング位置

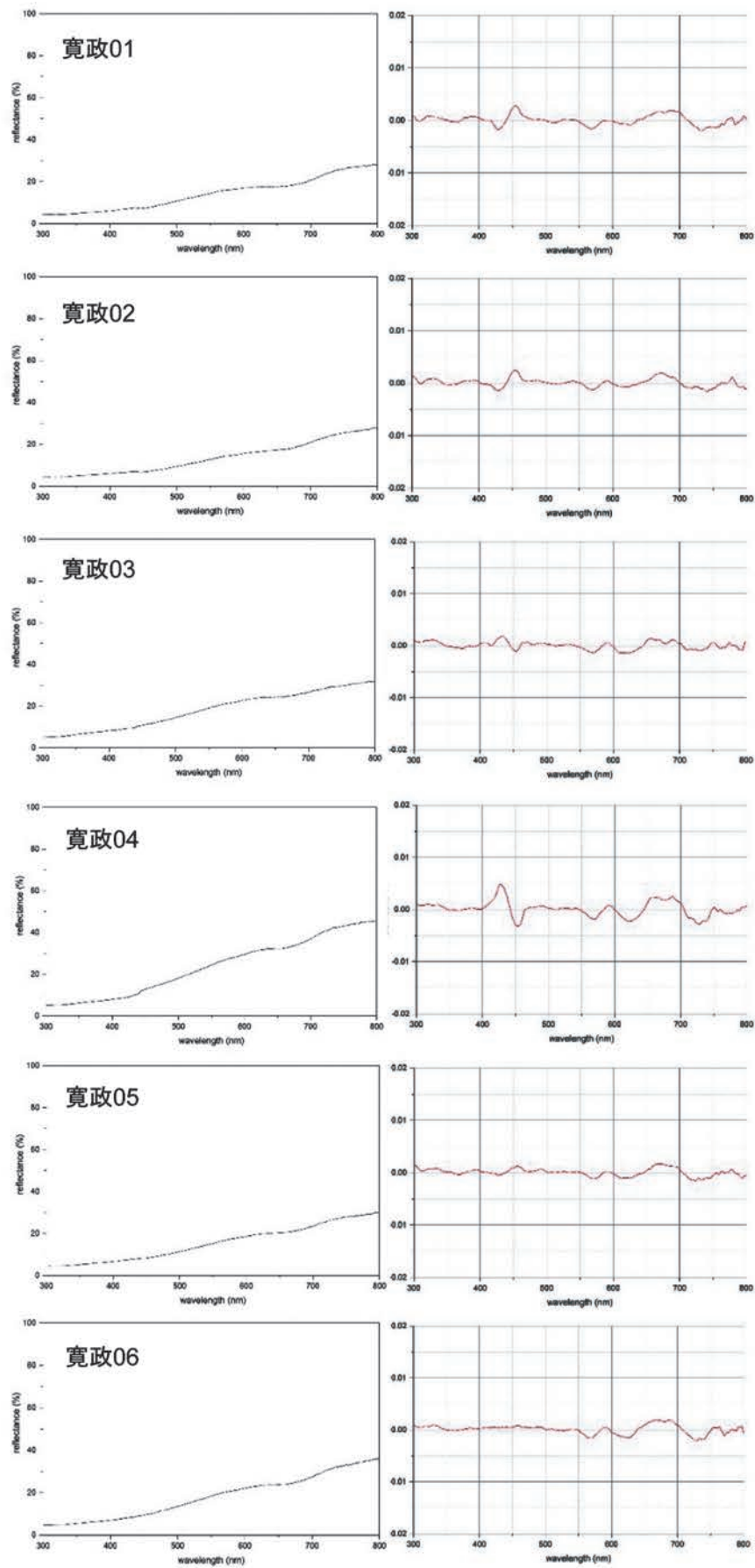


図30 寛政面・絵絹の分光反射スペクトル

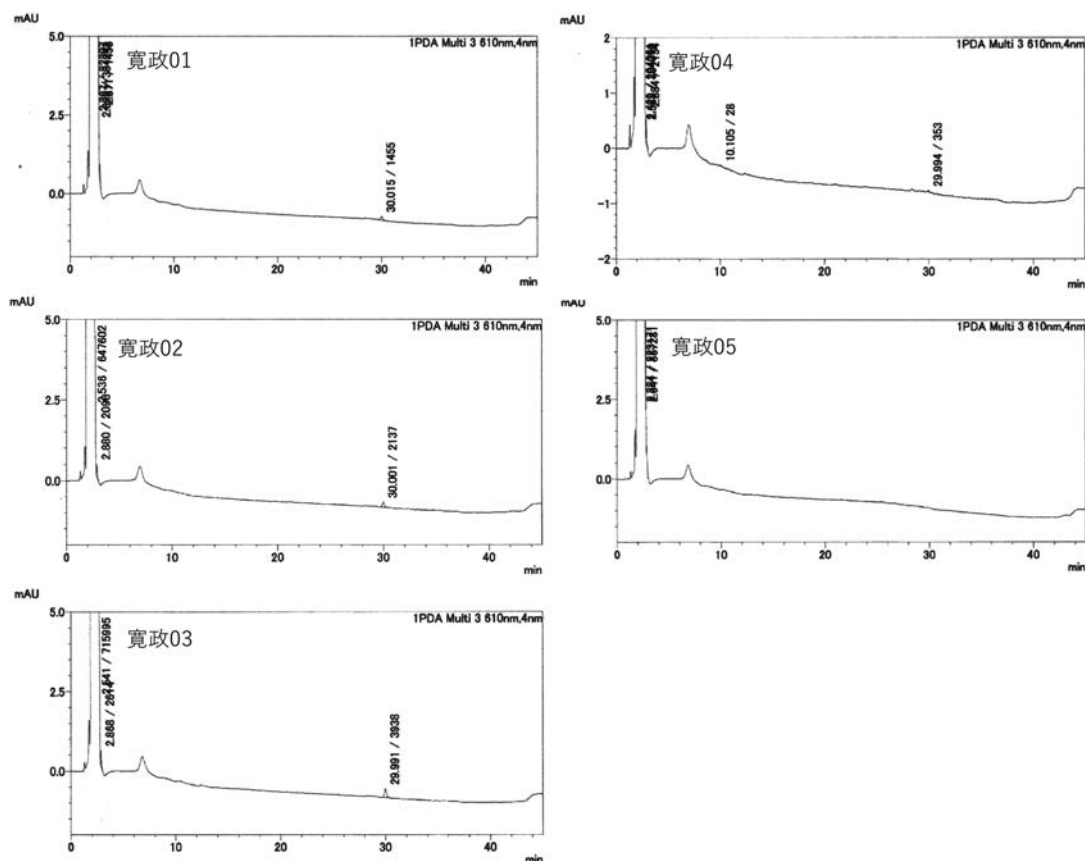


図31 寛政面・肌裏紙の HPLC クロマトグラム

次に、安政面「衣手杜」の下地についても同様の手法を用いて裏彩色の有無について調査を行った。安政面についても、寛政面と同様に画面を表打ちして表面を保護し、絵絹に肌裏紙が付いた状態を裏面方向から撮影した。図 32 に示すように、色紙形の背面のすやり霞は切り抜かれており、その上面を覆うように色紙形が仕立てられている。図 32 に示すポイント①から⑪について、色紙形及び人物像などを中心に、寛政面の場合と同様に肌裏紙の一部を丁寧に取り除き、裏彩色の有無について顕微鏡観察などによる調査を行った。図 33 に色紙形の肌裏紙を一部取り除いた状態を示すが、安政面も顔料による裏彩色の技法は用いられていなかった。一部、絵絹の折り目を埋めるような白色粒子が観察されたが、寛政面と同様に高濃度の布海苔が結晶化したものであると考えられる。顔料による裏彩色がみられなかったため、すやり霞が画かれている領域の肌裏紙を一部取り除いて絵絹が露出した箇所について、寛政面と同様に紫外可視分光調査を行った。測定点を図 34 に図示する。特に、色紙形の裏面及び軟錦で覆われていた領域にあたるすやり霞の上段、下段について測定を行った。得られた分光反射スペクトル及び二次微分処理したスペクトルの一部を図 36 に示す。解析の結果、青系の色紙形(安政 02 分光)の裏面から特徴的な藍のスペクトルが得られたが、すやり霞からは特徴的な傾向はみられなかった。寛政面の結果と比較するために、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分析で、すやり霞から藍の成分の検出を試みた。紫外可視分光分析の結果を踏まえて、必要な肌裏紙片をサンプリングしたポイントを図 35 に図示する。安政 01 HPLC から安政 05 HPLC について、寛政

面と同様に、すやり霞に直に接している肌裏紙の一部の数ミリ角を採取して、溶媒を用いて藍の成分を抽出し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で藍の成分の検出を行った。得られた HPLC クロマトグラムを図 37 に示す。分析の結果、サンプリングした安政 01 から安政 05 で表す 5 箇所すべてから、藍の成分が検出される結果を得た。特に、安政 04 から安政 05 の信号強度は 4 桁の値を示し、より高濃度で藍の成分が残留していると思われる。

以上の結果から、寛政面及び安政面の両面から、藍の成分が検出される結果を得た。本紙表面からの紫外可視分光反射スペクトル分析では、藍の分光スペクトルは検出されないことから、下地への彩色あるいは裏彩色の目的で藍が使用されているのではないかと考えられる。特に、裏彩色の手法のひとつとして、染料である藍を用いた裏塗りの痕跡が、すやり霞の下から確認されたことは非常に重要な結果であり、当時の絵師が表現方法に様々な工夫を凝らしたことの証でもある。襖絵の製作工程のなかで、どのようなタイミングで藍が使用されたのかを明らかにするには、視覚的効果を含めた絵画製作技法、あるいは、文献資料に基づく歴史的側面から得られる情報を手掛かりとした、複合的な考察が必要となる。



図32 安政面の表打ち後、絵絹に肌裏紙が付いた状態（裏面から撮影）
（ポイント①から⑪は、裏彩色調査のために肌裏紙を取り除いた箇所）

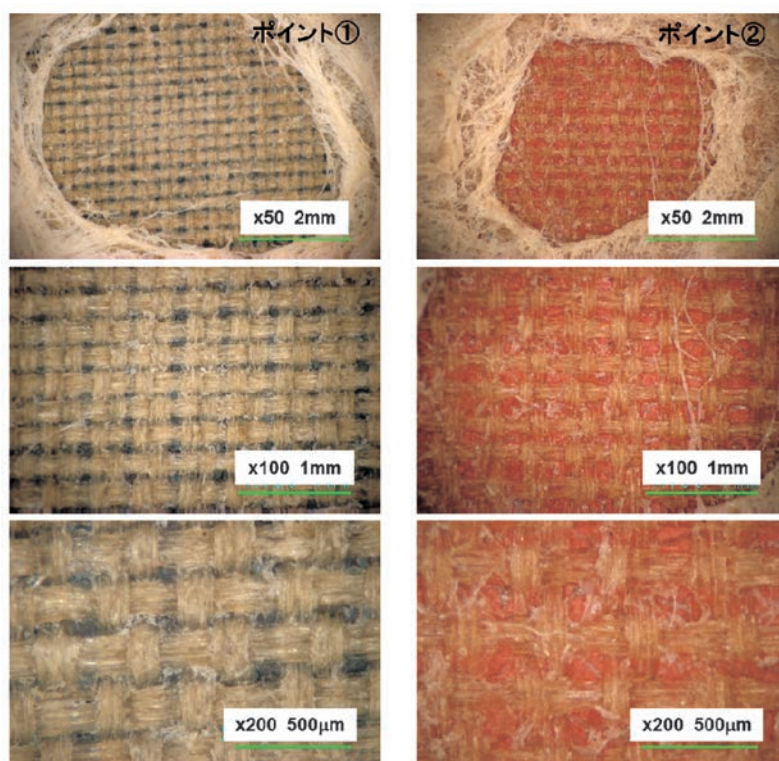


図33 安政面の肌裏紙を一部取り除いた図32ポイント①及び②の顕微鏡画像



図34 紫外可視分光分析測定位置



図35 HPLC 分析用サンプリング位置

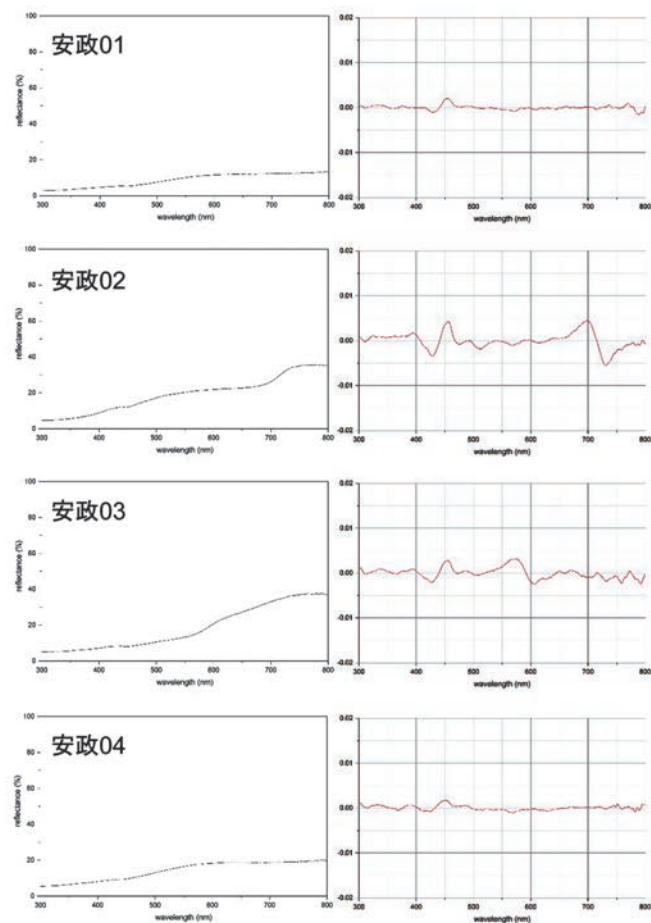


図36 安政面・絵網の分光反射スペクトル

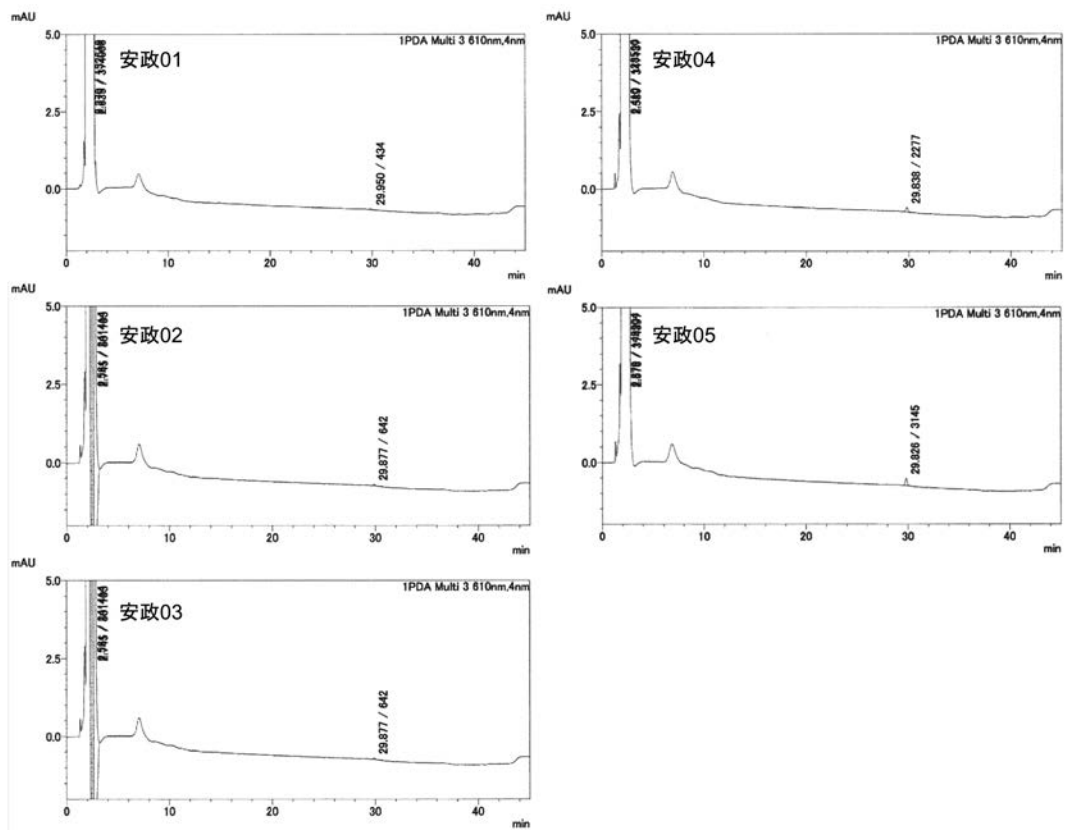


図37 安政面・肌裏紙の HPLC クロマトグラム

襖絵の肌裏紙から染料である藍が検出されたことを踏まえ、小壁張付に関しても藍の使用の有無について分析を行った。対象とした小壁張付は清涼殿東廂のもので、黒縁で覆われていた部分のすやり霞について、絵絹の一部を採取し HPLC 分析を行った。サンプリング片を図 38 に示す。襖絵の肌裏紙の場合と同様に、すやり霞が画かれている絵絹の一部を数ミリ角採取して、溶媒を用いて藍の成分を抽出し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で藍の成分の検出を行った。分析の結果、サンプリングした小壁張付のすべてから、藍のインジゴ成分が検出される結果を得た。信号強度は 5 桁の値を示し、襖絵の肌裏紙よりも高濃度で藍が残留していると考えられる。

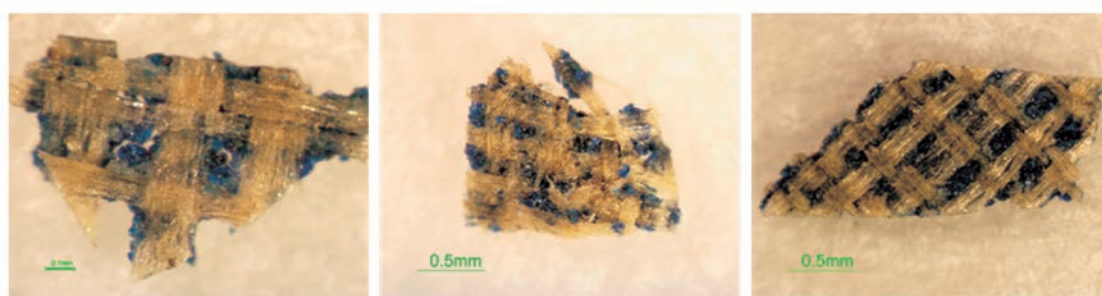


図38 小壁張付・すやり霞（絵絹）の HPLC サンプリング片

5 まとめ

清涼殿母屋北第二間及び台盤所の襖絵、東廂・母屋北第三間の小壁張付に用いられている彩色材料について材料科学的調査を行い、以下の結果が明らかになった。

(1) すやり霞

安政面からは主に Cu (銅) が検出され、X 線回折の結果 Azurite と一致し、群青が使用されている。寛政面からは Cu のほか Co (コバルト)、As (ヒ素) が検出され、群青のほかにスマルトが使用されている。スマルトの成分はガラス質からなるアモルファス (非晶質) のため、X 線回折では同定することはできなかった。寛政面では、最表面に群青層、その下層にスマルト層が存在している。

HPLCによる分析の結果、染料である藍を用いた裏塗りの痕跡が、寛政面、安政面の襖絵及び小壁張付のすやり霞の下から確認された。

(2) 色紙形

赤系の色紙形からは、主に Fe (鉄)、Hg (水銀) が検出され、ベンガラ及び水銀朱が用いられているほか、胡粉の成分である Ca (カルシウム) も検出された。また、笹の葉の金色の線からは、Au (金) も検出された。また、青系の色紙形からは Fe が検出され、FT-IR (ATR法) で分析を行った結果、18 世紀初頭にドイツで開発された人工合成顔料であるプルシアンブルーを用いていることが明らかになった。Fe のほかに As や Hg も強く検出されているが、これらの元素の由来は不明である。

謝辞

本材料科学調査を進めるにあたり、東北芸術工科大学芸術学部 成瀬正和客員教授には工房での調査あるいは分析箇所を選定など調査現場でのご指導、ご協力及び有益なご助言を賜りました。また、宮内庁正倉院事務所保存課 中村力也整理室長には、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた染料分析について多大なご協力及び有益なご助言を賜りました。ここに記して深く感謝申し上げます。

註

- (1) 杉岡奈穂子：「京都御所清涼殿障壁画に使用された白色顔料の材料科学調査」、『宮内庁京都事務所年報 2』(2021)、p 96-p 113.
- (2) 本書 p 70-p 91 長崎紀子：「技法と材料からみる京都御所の「紺青引」」
- (3) JPCDS card No.00-033-0311
- (4) JPCDS card No.00-011-0682
- (5) JPCDS card No.01-072-1270
- (6) JPCDS card No.01-070-1579
- (7) JPCDS card No.00-041-1390
- (8) JPCDS card No.00-011-0682
- (9) JPCDS card No.00-027-1126
- (10) 詫間直樹編『京都御所造営録—造内裏御指図御用記』1-5 (中央公論美術出版、2010—2015年)