

赤色及び紫色天然染料による染色絹布の レーザー誘起蛍光と反射スペクトル

三好正毅*・松田泰典**

(1987年6月29日受理)

Laser-Induced Fluorescence and Reflection Spectra of Red and Purple Natural Dyes on Silk Cloths

Tadaki MIYOSHI* and Yasunori MATSUDA**

Fluorescence spectra due to nitrogen laser excitation were measured for silk cloths colored with some red and purple natural dyes. Identification of these dyes on silk was made possible by the use of laser-induced fluorescence method, since the respective dyes are characterized by their fluorescence spectra. Moreover, it became possible to identify each dye even on faded cloths in this experiment. Results gained by reflection spectra were compared with those obtained by laser-induced fluorescence method.

1. はじめに

古代染織品の染料同定は古文化財科学の重要な研究課題である。染料同定のデータは、古代の染色技法を知る上で、また、古文化財資料の文化史上での位置づけをおこなう上で不可欠である。さらに資料の復原、修理のためにも貴重な保存科学的情報を提供する。染料の同定法としては破壊的な方法と非破壊的な方法とがあるが、貴重な資料に対しては非破壊的方法を用いなければならない。これまでも、非破壊的方法としては光学的方法が用いられており、反射スペクトル¹⁾、蛍光スペクトル、蛍光励起スペクトル²⁾³⁾などの方法が試みられてきた。これらは通常的光源を用いた方法であるが、筆者らは光源として窒素レーザーを用いることにより、微弱な蛍光を容易に測定できることを、最近の論文で示した⁴⁾⁵⁾。

非破壊的方法を実際に染織文化財に応用するためには各種の染色布からデータを収集して基礎資料とすることが前提となる。われわれはこの考え方に基づいて、いくつかの染色布のレーザー誘起蛍光スペクトルと反射スペクトルを測定してきた⁴⁾⁵⁾。本論文も基礎資料の一部であ

所属：* 山口大学工業短期大学部，山口県宇部市常盤台 〒755

Technical College, Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube, Yamaguchi 755

** (株)ミキモト 真珠研究開発室，三重県鳥羽市鳥羽 1-4-65 〒517

Pearl Research Laboratory, K. MIKIMOTO & Co., Ltd., 1-4-65 Toba, Toba, Mie 517

キーワード：天然染料 (natural dye), 染色品 (textile), 蛍光 (fluorescence), 反射 (reflection), 光退色 (photofading)

表 1 供 試 染 料
Table 1 Natural dyes used in this experiment

染 料 Dye	色 素 含 有 天 然 物 Scientific name	主 色 素 Pigment
生 臙 脂 (Sho-enji ¹⁾)	Coccus lacca Kerr	laccic acid and erythrolaccin
日 本 茜 (Japanese madder)	Rubia akane	purpurin and munjistin
西 洋 茜 (Madder)	Rubia tinctorum	alizalin and other anthraquinones
ラ ッ ク ダ イ (Lac dye)	Coccus lacca Kerr	laccic acid and erythrolaccin
コ チ ニ ー ル (Cochineal)	Coccus cacti	carminic acid
紫 根 (Shikon)	Lithospermum erythrorhizon	shikonin

¹⁾ Purified lac dye

り、各種の赤色および紫色染料についての新しい知見を提供する。

染織文化財は保存中に、あるいは展示中に変退色を起すことが普通である。そこで本研究ではキセノンランプからの強い光を照射して変退色を進行させた試験布の蛍光スペクトルと反射スペクトルを測定してその挙動を観測した。

2. 測定方法

伝統技法研究者で染色家の吉岡常雄氏が古代の技法⁶⁾によって作成した染色布を試料とした。使用した染料を表1に示す。布には絹を用い、媒染剤としては明礬を用いた。染色布上の染料濃度は任意である。

蛍光スペクトルの測定装置は既報⁴⁾⁵⁾と同様である。励起源として窒素レーザー (NDC JS-1000 L) を用いた。窒素レーザーからのパルス光 (波長 337 nm, 持続時間約 5 ns, くり返し 4 パルス/秒) を石英レンズ (焦点距離 150 mm) で集光し、1 mm² 程度のスポットにして試料に照射した。レーザー光強度が強すぎると染色布が変退色するので、レンズの前に減光フィルターを入れて 50 kW/cm² 程度のピーク強度とした。測定中における試料の変退色は認められなかった。試料からの蛍光はガラスレンズ (焦点距離 70 mm) で集光して分光器 (応用分光 ASI-50 S) を通し、光電子増倍管 (浜松ホトニクス R955) で電気信号に変えた。この電気信号をボックスカー積分器に入れ、レコーダーで記録した。

反射スペクトルは積分球を用いて分光光度計 (日本分光 UVIDEC-610C) で測定した。100%反射率は Al₂O₃ の標準白板によって得た。

染色布の退色試験にはキセノンフェードメーター (スガ試験機 XF-1, ランプの消費電力は 1.5 kW) を用い、退色前後の色差は測色色差計 (日本電色工業 ND-1001 DP) によって測定した。染色布上での染料濃度は任意であるため、退色の程度は相対的に色差で表現した。

3. 測定結果と考察

図1(a)–5(a)に各種の赤色染料で染めた絹布の蛍光スペクトルを示した。蛍光スペクトルは2個のピークから成っている。440 nm 付近のピークは絹からの蛍光であり、640 nm 付近のピークは染料からの蛍光である⁵⁾。表2に染料からの蛍光のピーク波長と蛍光強度とを示した。

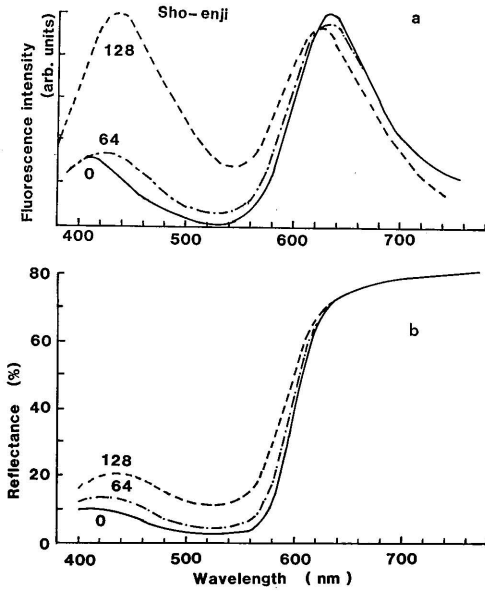


図 1 生臙脂染色絹布の光退色前(実線)と退色後(破線)の蛍光(a)および反射(b)スペクトル。数字は光照射時間

Fig. 1 Fluorescence (a) and reflection (b) spectra of sho-enji (purified lac dye) on silk cloth before (solid curve) and after (dashed curve) exposure to a stronger light. Numbers denote exposure time in hour

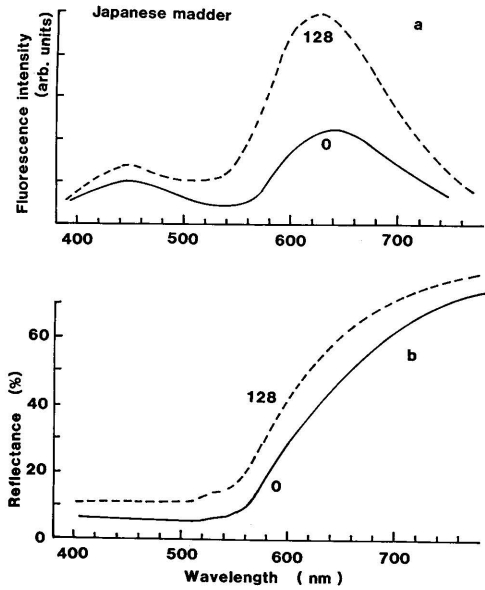


図 2 日本茜染色絹布の蛍光および反射スペクトル

Fig. 2 Fluorescence (a) and reflection (b) spectra of Japanese madder on silk cloth

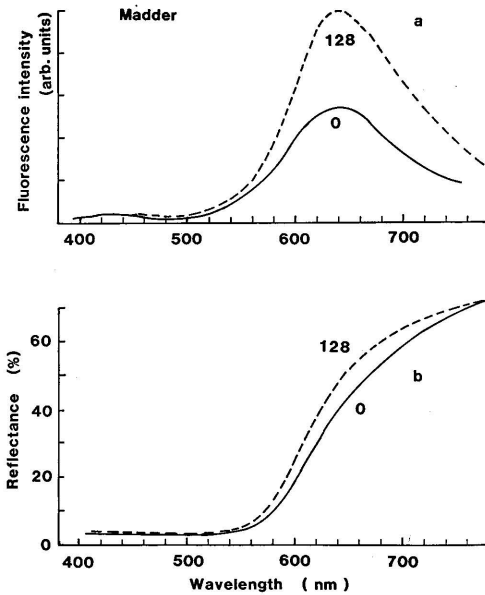


図 3 西洋茜染色絹布の蛍光および反射スペクトル

Fig. 3 Fluorescence (a) and reflection (b) spectra of madder on silk cloth

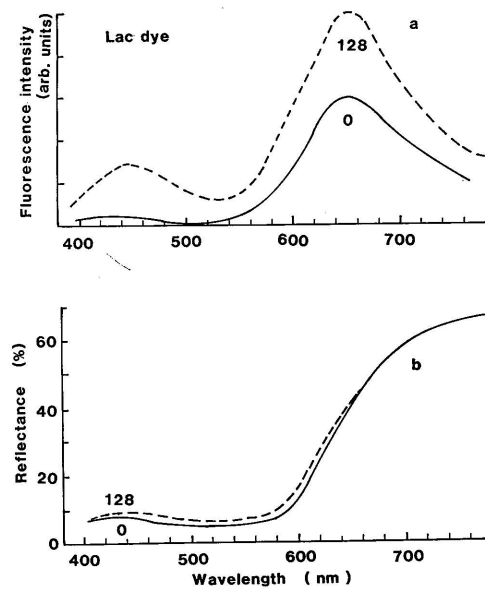


図 4 ラックダイ染色絹布の蛍光および反射スペクトル

Fig. 4 Fluorescence (a) and reflection (b) spectra of lac dye on silk cloth

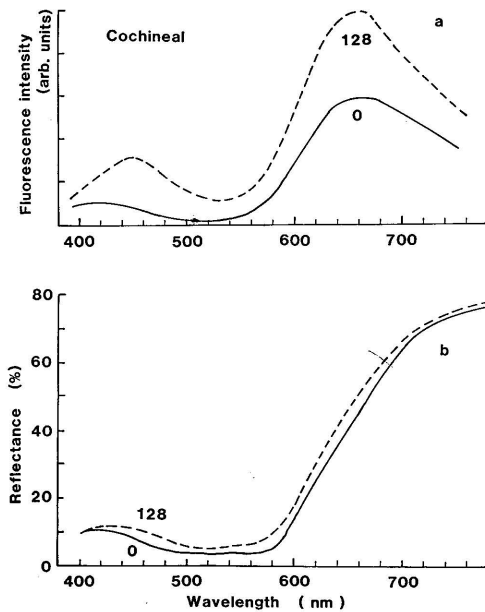


図5 コチニール染色絹布の蛍光および反射スペクトル

Fig. 5 Fluorescence (a) and reflection (b) spectra of cochineal on silk cloth

染料が異なると蛍光スペクトルの形、ピーク波長、蛍光強度が異なってくるので、蛍光スペクトルからの染料同定が可能となる。

光退色した布の蛍光スペクトルも測定した。表3に光照射時間と色差を示す。退色布においては蛍光ピーク波長が短波長側に少し移動している。蛍光強度は生臙脂を除いては退色布のほうが強くなっている。この蛍光強度の増大は次のように考えると説明できる。非退色布においては、色素分子の濃度が高いので蛍光が色素分子によって吸収される(再吸収)。退色布においては、色素分子の一部がこわれて濃度が低くなるので再吸収が少なくなり、退色前に比べて蛍光強度が強くなる。色素濃度の低下にもなって、色素からの蛍光も弱くなるが、それよりも再吸収の低下のほうが大きければ観測される蛍光強度は大きくなる。光照射時間を更に長くすれば、色素分子の濃度

が更に低下し、前者の効果が顕著になって観測される蛍光強度が弱くなると考えられる。光退色しやすい蘇芳や紅花では、退色布の蛍光強度は非退色布の強度よりも弱くなっている⁵⁾。

表2 赤色および紫色染色布の蛍光測定結果

Table 2 Peak wavelength and peak intensity ratio of the fluorescence of dyed silk cloths

染料 Dye	蛍光ピーク波長 Peak wavelength	蛍光強度比 ¹⁾ Peak intensity ratio
生臙脂 (Sho-enji)	635 nm	0.045
日本茜 (Japanese madder)	640	0.027
西洋茜 (Madder)	640	0.016
ラックダイ (Lac dye)	650	0.014
コチニール (Cochineal)	660	0.013
紫根 (Shikon)	700	0.006
日本茜+紫根 (Japanese madder+shikon)	650	0.046
西洋茜+紫根 (Madder+shikon)	650	0.028

¹⁾ 蛍光強度比は紅花の蛍光のピーク強度に対する比率を示す

Peak intensity ratio denotes fluorescence intensity ratio at peak wavelength for each dye as compared with that for safflower

ピーク波長の短波長側への移動も再吸収によって説明できる。再吸収は、短波長側のほうが長波長側よりも大きいので、非退色布においては、蛍光の短波長側が大きく吸収される。退色布において再吸収が小さくなると、短波長側の吸収がより小さくなるので蛍光ピークは退色前

表 3 光照射による退色布の色差
Table 3 Color difference of dyed silk cloths after fading

染料 Dye	光照射時間 Exposure time	C I E 色差 CIE color difference value ΔE
生 臙 脂 (Sho-enji)	128 h (時間)	20.7
	64	6.7
日 本 茜 (Japanese madder)	128	13.6
西 洋 茜 (Madder)	128	7.5
ラ ッ ク ダ イ (Lac dye)	128	10.7
コ チ ニ ール (Cochineal)	128	7.1
紫 根 (Shikon)	128	26.7
	32	14.2
日 本 茜 + 紫 根 (Japanese madder + shikon)	128	29.0
	32	17.4
西 洋 茜 + 紫 根 (Madder + shikon)	128	14.3

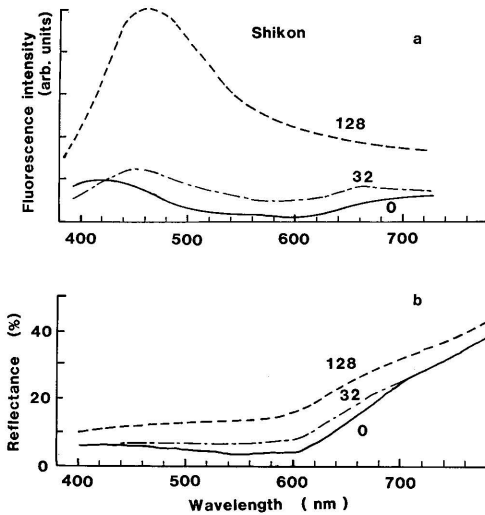


図 6 紫根染色絹布の蛍光および反射スペクトル
Fig. 6 Fluorescence (a) and reflection (b) spectra of shikon on silk cloth

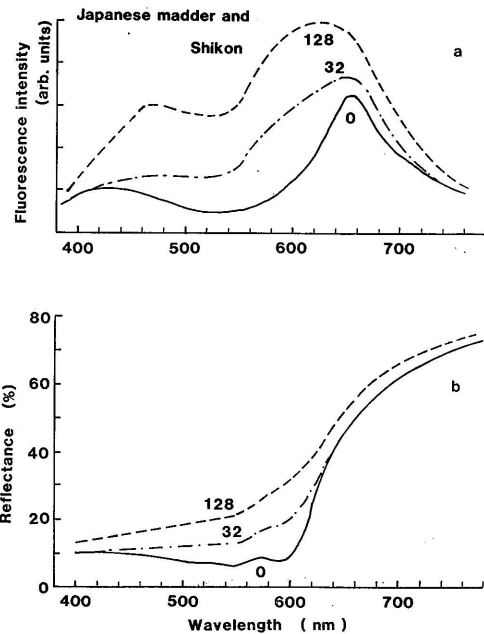


図 7 日本茜と紫根との交染絹布の蛍光および反射スペクトル
Fig. 7 Fluorescence (a) and reflection (b) spectra of a combination of Japanese madder and shikon on silk cloth

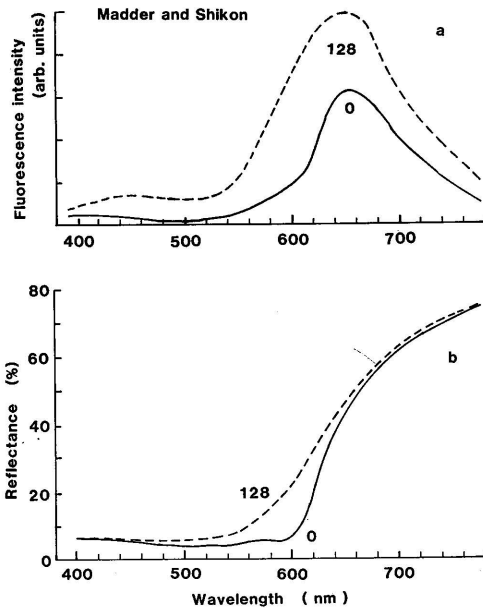


図8 西洋茜と紫根との交染絹布の蛍光および反射スペクトル

Fig. 8 Fluorescence (a) and reflection (b) spectra of a combination of madder and shikon on silk cloth

蛍光スペクトルは染料同定に有効であると考えられる。

4. おわりに

染料同定のための基礎データとして各種赤色及び紫色染料で染色した絹布のレーザー誘起蛍光スペクトルを測定した。反射スペクトルとの比較や光退色した染色布のスペクトル測定も行ない、レーザー誘起蛍光法が非破壊的染料同定法として有効であることを示した。

しかし、古代染織品に対するレーザー誘起蛍光法の実践的な応用は今後の課題である。機会があれば本法を用いて、経時的に劣化・変退色をきたした染色布上の染料を調査したい。それにより染料同定の精度や改善すべき点が明確になるであろう。

染色布試料を提供して下さった大阪芸術大学の吉岡常雄氏と色差測定にご協力くださった東京芸術大学の稲葉政満博士に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 秋山光和, 柳沢孝, 田口栄一, 田口マミ子: 科学的方法による東洋絵画の材質・技法に関する研究, 古文化財編集委員会編 “考古学・美術史の自然科学的研究” 日本学術振興会 p.302—317 (1980)
- 2) 那須佳子, 中沢文子, 柏木希介: 紅色天然染料による染色絹布の退色前後における発光および励起スペクトル挙動, 考古学と自然科学 **16**, 105—113 (1983)
- 3) Nasu, Y., Nakazawa, F. and Kashiwagi, M.: Emission and Excitation Spectra of Natural Yellow Dyes on Silk Fabrics Before and After Fading, *Journal of Society of Dyers and Colourists* **101**, 173—176 (1985)
- 4) 三好正毅, 松田泰典: 天然染料による染色布のレーザー励起発光, 考古学と自然科学 **17**, 51—

に比べて短波長側に移動する。

本研究で使用した染色絹布においては、100時間程度の光照射に対しては蛍光スペクトルの変化はそれほど大きくないので染料の同定が可能である。

図6(a)に紫根で染色した絹布, 図7(a), 8(a)に茜と紫根で染色した絹布の蛍光スペクトルを示す。図7(a), 8(a)において茜の蛍光ピークが観測されるが、ピーク波長は長波長側に移動している。これは、蛍光の短波長側が紫根によって吸収されるためであると考えられる。退色によるスペクトル変化は赤色染色布の場合とほぼ同様である。

図1(b)—8(b)に染色絹布の反射スペクトルを示す。非退色布においては、長波長側の反射率が高く、短波長側の反射率が低い。短波長側の反射率は退色によって高くなる。染料に依存するスペクトル特性の違いは反射よりも蛍光のほうが大きいので、

60 (1984)

- 5) Miyoshi, T. and Matsuda, Y.: Laser-Induced Fluorescence and Optical Reflection Spectra of Japanese Natural Dyes on Silk, *Japanese Journal of Applied Physics* **26**, 239—245 (1987)
- 6) 吉岡常雄：“日本の色” (1979), 紫紅社