

天然染料による染色布のレーザー励起発光

三好正毅*・松田泰典**

1. はじめに

繊維の着色に用いられている色料の同定は古文化財研究の重要なテーマである。これまでは、クロマトグラフ法などが用いられてきたが、この方法では色料を抽出する必要がある、試料が破壊されてしまう。したがって、歴史的に重要な試料の分析には非破壊的方法を用いなければならない。非破壊的方法としては反射スペクトルによる方法が試みられている。¹⁾ また、最近、発光および励起スペクトル測定による方法が提唱された。²⁾ ここで述べる方法は、この発光スペクトル法の一つであるが、励起源として通常光源（キセノンランプ等）のかわりに紫外パルスレーザーを用いることにより、微弱な発光が容易に測定できることを示すものである。なお、レーザー励起発光法によって色料の同定が可能であることは、油絵具について既に報告した。³⁾

2. 測定方法

天然染料を使い伝統的方法によって作製した染色布を試料として用いた。布には主として絹を用い、比較のためにシノン（合成繊維とタンパク質とから成る絹に似せた繊維で東洋紡の商品名）も用いた。

図1に発光スペクトル測定装置を示す。この装置は油絵具の発光スペクトルを測定したもの³⁾と同

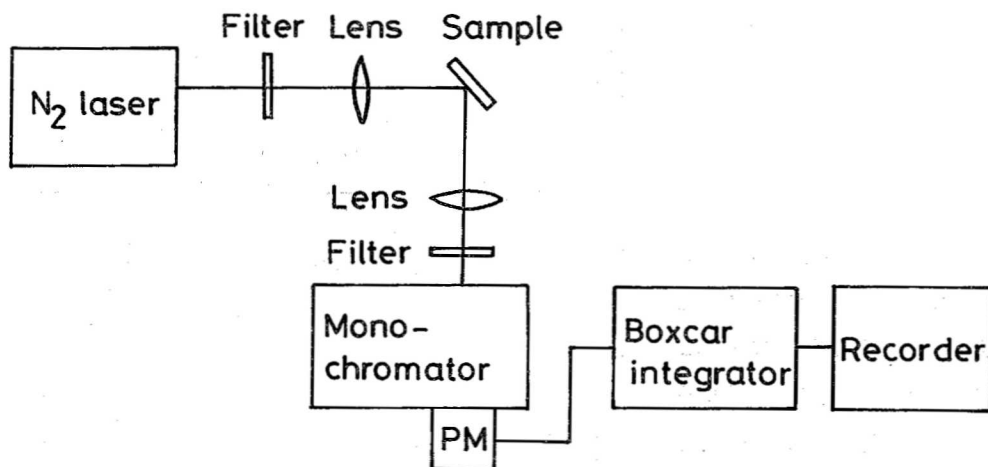


図 1. 発光スペクトル測定装置 PM: 光電子増倍管

Fig. 1. Experimental apparatus for measurement of fluorescence spectra. PM: Photomultiplier.

*山口大学工業短期大学部：宇部市常盤台

**株式会社ミキモト真珠研究室：東京都目黒区青葉台 3-20-8

様である。励起源としては窒素レーザーを用いた。窒素レーザーは波長337 nm, 持続時間約5 ns (2億分の1秒)の紫外パルス光を出す。パルス光は1秒間に3~4パルス放出される。このパルス光を石英レンズで集光し, 1mm²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, 減光フィルタを入れて強度を百分の一に落とし, 数10kW/cm²程度のピーク強度とした。試料からの発光はガラスレンズで集光して分光器を通し, 光電子増倍管 (PM) で電気信号に変えた。スペクトル測定の場合は, 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。

通常の光源 (キセノンランプ等) を用いた場合²⁾にはレーザーの代わりにランプとバンドパスフィルタ (または分光器) を, ボックスカー積分器の代わりにロックインアンプを使用している。通常光源の場合に比べて, レーザーを用いると1パルスあたりの発光強度が強いので, 測定が容易になり, 微弱な発光の測定も可能になる。油絵具の場合, 通常光源を用いたのでは発光が観測されない絵具⁴⁾に対しても, レーザー励起によって発光スペクトルが測定できている。³⁾

また, パルスレーザーを用いることにより, 発光の時間変化も測定することができる。この場合には, 光電子増倍管の出力をストレージオシロスコープに入れ, 時間波形を観測した。

染色布の退色試験には東洋理化学工業製キセノンフェードメーターを用い, 退色前後の色差は日本電色工業製測色色差計によって測定した。

3. 測定結果と考察

(1) 染色布の発光スペクトル

染色布からの発光の一例として, 図2に紅花染色布の発光スペクトルを示す。二つの発光ピークが観測されるが, 短波長側のピークは布の繊維からの発光であり, 約600 nmのピークが紅花からの発光である。繊維によって発光強度が異なり, ピーク波長も少しずつれている。染色古文化財には絹布を用いたものが多いので, 以下では主として絹布についての結果を示す。

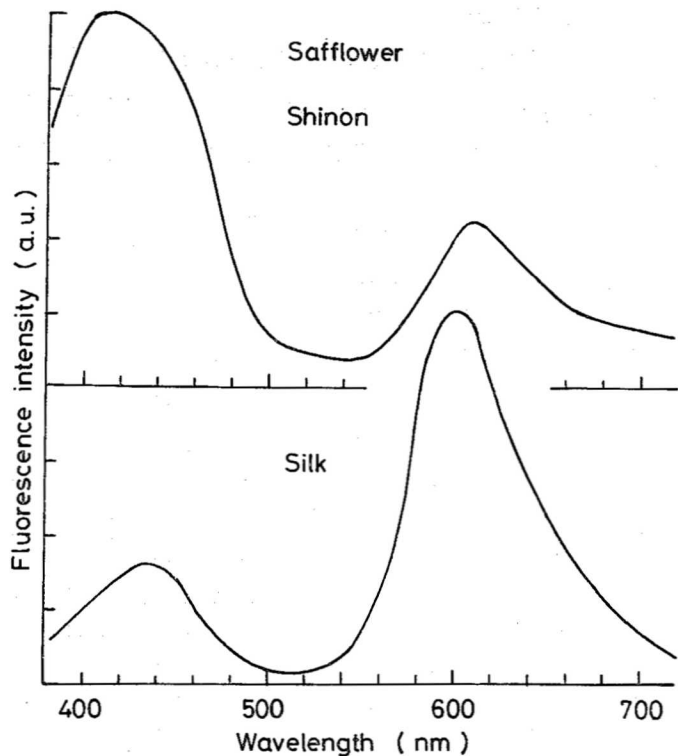


図2. 紅花染色布 (シノンと絹) の発光スペクトル

Fig. 2. Fluorescence spectra of Shinon and silk cloths dyed with safflower.

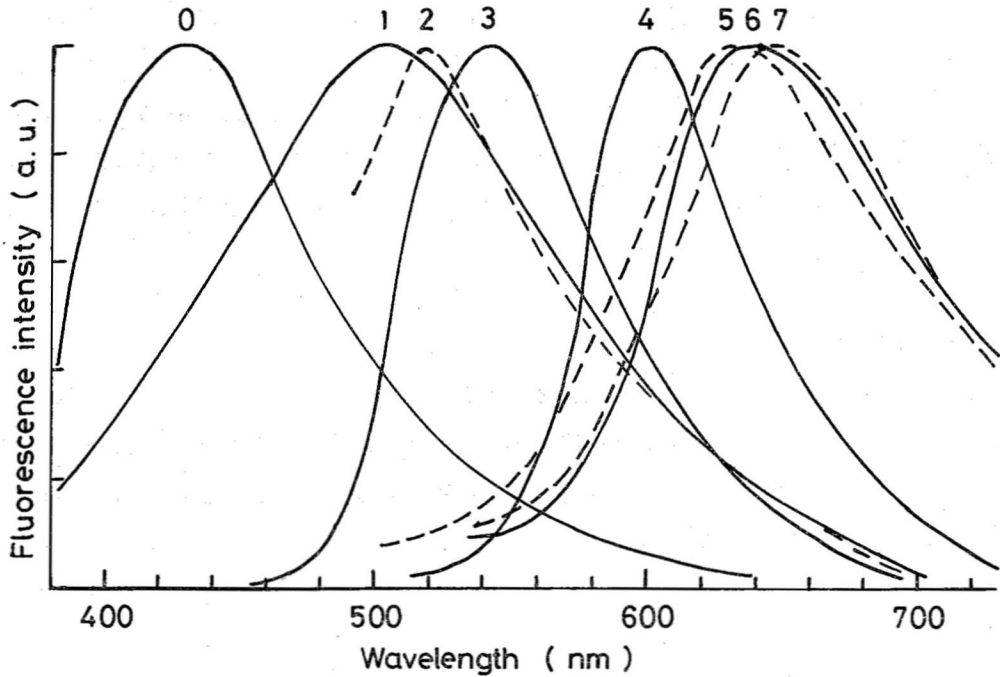


図 3. 各種染料で染めた絹布及び未染絹布の発光スペクトル

0. 未染絹布, 1. 刈安, 2. 支子 (破線), 3. 黄蘗, 4. 紅花,
5. 日本茜 (破線), 6. コチニール, 7. 蘇芳 (破線).

Fig. 3. Fluorescence spectra of undyed and dyed silk cloths with following dyestuffs :

0. undyed silk, 1. kariyasu 2. gardenia (dashed curve), 3. Amur cork tree, 4. safflower,
5. Japanese madder (dashed curve), 6. cochineal, 7. sappanwood (dashed curve).

表 1. 各種染色布の発光測定結果

Table 1. Peak wavelengths and relative intensity ratios of fluorescence from dyed cloths.

染 料	媒 染 剤	絹		シ ノ ン	
		発光ピーク	発光強度比	発光ピーク	発光強度比
刈 安(かりやす)	灰 汁	500 nm	0.3	510 nm	0.4
支 子(くちなし)	な し	520	0.1	測定せず	
黄 蘗(きはだ)	な し	540	3	540	3
紅 花(べにばな)	灰 汁	600	1	610	0.5
日本茜(にほんあかね)	灰 汁	630	0.02	測定せず	
コ チ ニ ール	明ばん	640	0.03	630	0.1
蘇 芳(すおう)	明ばん	650	0.07	610	0.1
藍 (あ い)	な し	発光せず		発光せず	

図3に各種染料で染色した絹布および末染絹布の発光スペクトルを示す。また、表1にピーク波長と発光強度を示す。染料が異なるとスペクトルの形、ピーク波長、発光強度が異なり、したがって発光スペクトルから染料同定が可能である。繊維によって発光強度が異なっているが、ピーク波長の違いは蘇芳を除いてはそれほど大きくない。なお、藍染布の発光スペクトルは末染絹布のスペクトルと同じであった。そこで、藍の色素であるインジゴの発光スペクトルを測定したが、発光は観測されなかった。

(2) 交染布の発光スペクトル

実際の染色布では交染（二種類以上の染料を用いて染色）を行う場合がある。特に、緑色の染料は極めてまれであるので、緑色を得るためには通常、藍と刈安または藍と黄蘗を用いている。図4は藍染布の上から黄蘗染をほどこしたものの発光スペクトルである。図3の黄蘗とほぼ同じスペクトルが観測される。したがって、緑色布の黄色染料の同定が可能である。

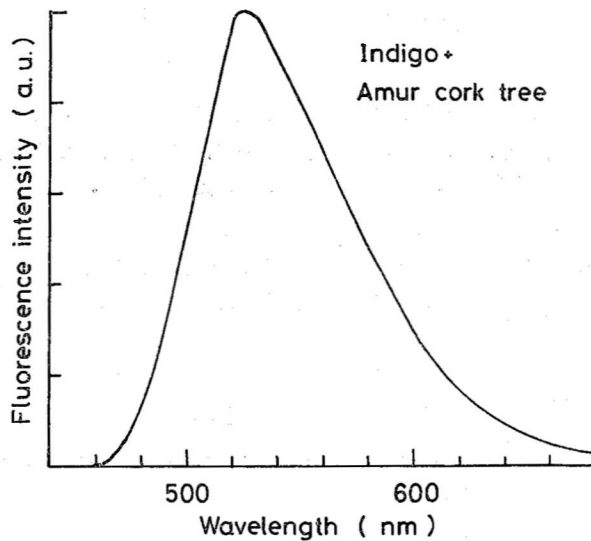


図4. 藍染布の上から黄蘗染をほどこしたものの発光スペクトル

Fig. 4. Fluorescence spectrum of silk cloth dyed with a combination of indigo and Amur cork tree.

交染の例の二番目として、支子染布の上から紅花染をほどこしたものの発光スペクトルを図5に示す。610 nm 付近に発光ピークが、520 nm 付近に肩が観測される。610 nm の発光は図3の紅花の発光とほぼ同じである。520 nm 付近の肩は波長から考えて支子の発光と思われる。以上のように、交染布の場合でも染料同定が可能である。

なお、黄蘗および紅花のピーク波長が図3に比べて少しずれているが、これは、黄蘗（紅花）の発光の一部が藍（支子）に吸収されるためであると思われる。

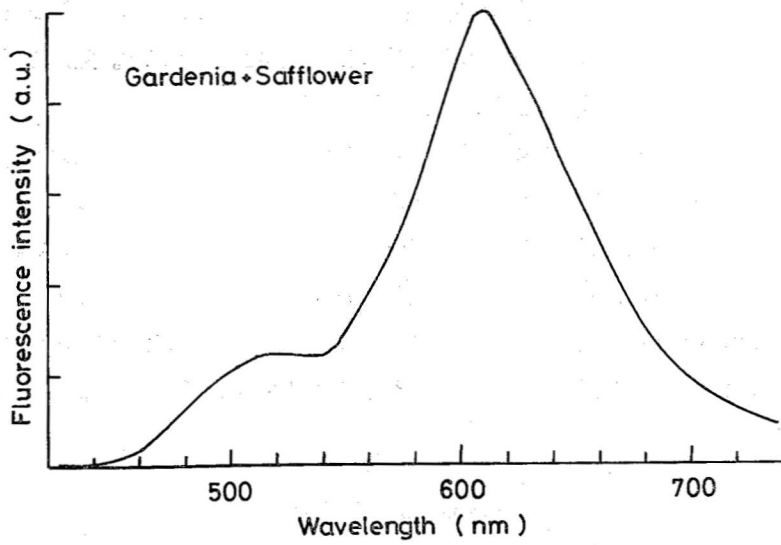


図 5. 支子染布の上から紅花染をほどこしたものの発光スペクトル

Fig. 5. Fluorescence spectrum of silk cloth dyed with a combination of gardenia and safflower.

(3) 退色布の発光スペクトル

天然染料による染色品(布)は退色しやすく、残存する染色古文化財には当初の色の判別が難しいものもある。そこで、退色による発光スペクトルの変化を調べた。表1に示した絹布の大部分に3.5

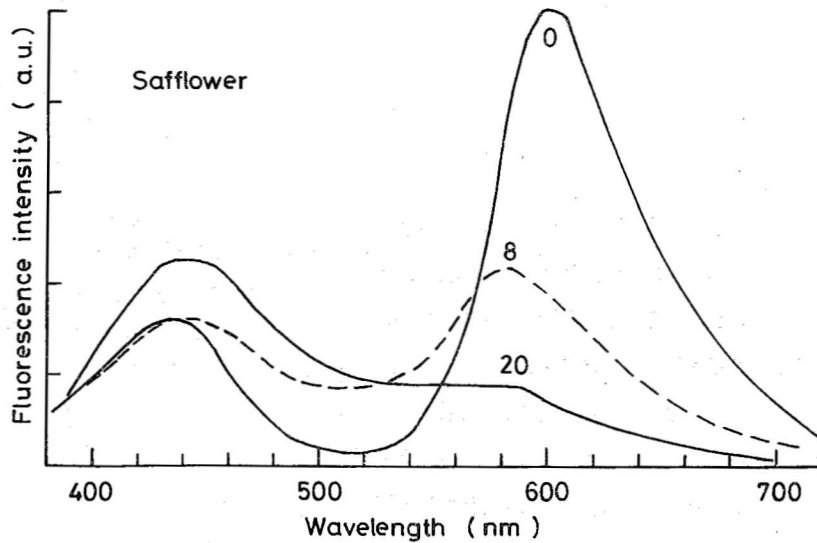


図 6. 紅花染布の発光スペクトルのキセノンランプ光照射による変化
ピーク付近の数字は照射時間

Fig. 6. Fluorescence spectra of silk cloths dyed with safflower before and after fading.
0, 8 and 20 in Fig. 6 are exposure time (hours) to Xe lamp.

kVA のキセノンランプからの光を照射して退色させた。照射条件は JIS-L-0843 の条件に基づいた。退色布の例として、紅花の発光スペクトルの光照射による変化を図 6 に示す。照射時間が長くなると、紅花の発光強度が小さくなり、ピーク波長が短波長側にずれる。

表 2 に各種染色布の退色前と退色後の発光ピーク波長及び退色前と退色後の発光強度の比を示す。照射時間は紅花が 8 時間、他は 52 時間である。紅花が最も退色しやすいが、他の染色布も紅花と同様な傾向を示す。退色前後の色差が大きいものはピーク波長や発光強度の変化も大きい。しかし、この程度の変化では、スペクトルは退色前の特徴を残しているため、染料同定は可能である。

なお、退色布においてピーク波長が短波長側にずれる理由は、退色によって色素の濃度が低くなり、色素の発光の一部（短波長側）が再びその色素によって吸収される効果（再吸収効果）が小さくなるためと思われる。

表 2. 染色絹布の退色前後の発光測定結果

Table 2. Peak wavelengths and changes in intensity of fluorescence from dyed silk cloths before and after fading.

染 料	退色前の 発光ピーク	退色後の 発光ピーク	退色前後の 発光強度比	CIE 色差 ΔE
刈 安	500 nm	480 nm	1	9.4
黄 麩	540	530	0.06	25.2
紅 花	600	580	0.4	29.0
コチニール	640	640	1	9.3
蘇 芳	650	620	0.8	32.3

(4) 発光の時間変化

励起源として用いている窒素レーザーは極めて持続時間の短い（約 5 ns）パルス光を出すので、発光の時間変化を測定することができる。表 1 に示す染色布のうち、日本茜と藍を除いたものについて、ピーク波長における発光の時間変化を測定した。図 7 の実線が測定結果である。黄麩の発光はレーザー光に比べて減衰が遅い。図 7 の丸印は発光が指数関数的に減衰すると仮定して計算したものである。測定結果と比較することにより、減衰時定数が求まる。黄麩の場合は 6 ns となる。刈安、未染絹布についても同様にして減衰時定数を求めた。結果を表 3 に示す。表 3 には退色布の時

表 3. 染色及び未染絹布の発光の減衰時定数

Table 3. Decay time of fluorescence from dyed and undyed silk cloths.

染 料	発光の減衰時定数	
	退色前	退色後
刈 安	2 ns	2 ns
支 子	1	—
黄 麩	6	3
紅 花	0.5 ns 以下	
コチニール		
蘇 芳		
未染絹布	3	2.5

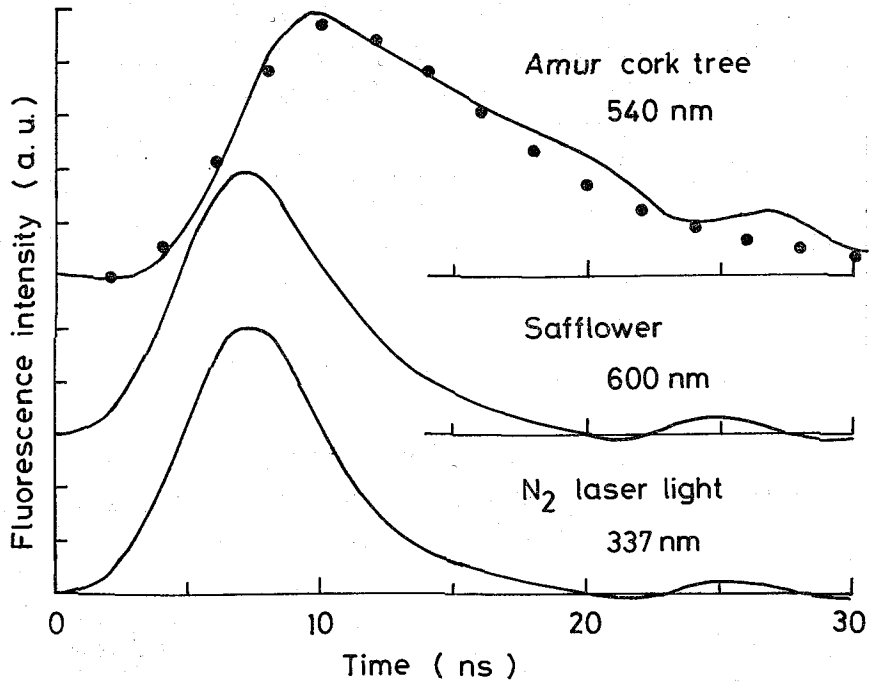


図 7. 染色布（黄蘗と紅花）の発光の時間変化
 実線が実験結果，丸印が計算結果

Fig. 7. Transient characteristics of fluorescence from dyed silk cloths. Solid curves are experimental results and closed circles are calculated results.

定数も示した。黄蘗の退色布では，減衰時定数が短くなっている。紅花からの発光の時間変化は，図 7 に示すようにレーザー光と同様であるので，減衰時定数は 0.5 ns 以下である。コチニール，蘇芳も同様である。紅花等の発光減衰時定数を求めるには，更に短いパルスを出す光源を用いなければならない。大気圧動作の窒素レーザーはパルス持続時間が約 0.2 ns であるので，この型のものを用いれば，紅花等の減衰時定数も測定可能と思われる。発光の時間変化のような時間的情報も染料同定に利用できる。

なお，通常のパルス光源（キセノン・フラッシュランプ等）の場合はパルス持続時間が長い（1000 ns 以上）ので，時間変化の測定は不可能である。

(5) レーザー励起と通常光励起との比較

通常光源（キセノンランプ）を用いた染色布の発光スペクトルは，那須ほか²⁾が既に報告している。表 4 にレーザー励起の場合との比較を示す。試料及び励起源が異なるにもかかわらず，発光ピーク波長は良く一致している。発光強度比は異なっているが，強度の傾向はほぼ一致している。

退色布の発光を比較したものを表 5 に示す。紅花については，退色の程度（色差）が同程度である

表 4. 染色絹布の発光の励起源による違い

Table 4. Effect of excitation source on peak wavelengths and relative intensity ratios of fluorescence from dyed silk cloths.

染 料	レーザー励起		キセノンランプ励起 ²⁾	
	発光ピーク	発光強度比	発光ピーク	発光強度比
紅 花	600 nm	1	600 nm	1
コチニール	640	0.03	640*	0.01
蘇 芳	650	0.07	660	0.005

*五倍子コチニール

表 5. 退色布の発光の励起源による違い

Table 5. Effect of excitation source on peak wavelength of fluorescence from dyed silk cloths after fading.

染 料	レーザー励起			キセノンランプ励起 ²⁾		
	発光ピーク	退色前後のピーク波長の変化	CIE 色差 ΔE	発光ピーク	退色前後のピーク波長の変化	CIE 色差 ΔE
紅 花	580 nm	20 nm	29.0	530 nm	70 nm	27.0
コチニール	640	0	9.3	640*	0	0.42
蘇 芳	620	30	32.3	650	10	6.33

*五倍子コチニール

にもかかわらず、キセノンランプ励起のほうが発光ピーク波長の変化が大きい。この結果は、以下のようなことを仮定すれば説明できる。紅花の花は赤と黄色の二種類の色素を含んでいる。紅花の染料は赤色の色素を用いたものであるが、黄色の色素が少し残留していることが考えられる。光照射によって赤色の色素がこわれ、黄色の色素はあまりこわれなくて残っていると仮定すれば、退色布では黄色の色素によって 500 nm 付近にピークを持つ発光が現われると考えられる。一方、レーザー励起の場合に使用した試料は黄色の色素をほとんど含んでいないと思われる。

コチニールは退色の程度が小さいため、発光ピーク波長の変化は見られない。蘇芳はレーザー励起の場合のピーク波長変化が大きい、これは退色の程度がキセノンランプ励起の場合よりも大きいためである。CIE 色差 $\Delta E=10$ 程度の退色布ではレーザー励起の場合でもスペクトルの変化はほとんど見られない。

以上、励起源による違いはあまり見られないが、パルスレーザーを用いると、1 パルスあたりの発光強度が強いことから、測定が極めて容易に行えるという利点が生じる。レーザー励起発光法の特徴を以下に示す。

- 1) 非破壊、非接触的に測定できる。

- 2) 暗箱が不要であり、測定室も完全な暗室にする必要がない。
- 3) 大きい試料の測定が容易である。
- 4) レーザースポットは 1mm^2 程度であるので、微小な試料も測定できる。
- 5) 発光の微弱な試料も測定可能である。
- 6) 発光の時間変化の違いも染料同定に利用できる。

4. おわりに

窒素レーザーを励起源としたときの染色布の発光スペクトルと発光の時間変化を測定し、これらが染料によって異なっていることを利用して染料同定ができることを示した。レーザーを用いることにより、通常光源を用いる場合に比べて多くの利点がある。

最後に、測色色差計ならびに染色布試料の提供にご協力くださった東京芸術大学杉下龍一郎氏に深謝の意を表す。

引用文献

- 1) 秋山光和・柳沢 孝・田口栄一・田口マミ子(1980) 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 : 302—317.
- 2) 那須佳子・中沢文子・柏木希介(1983) 考古学と自然科学 16 : 105—113.
- 3) 三好正毅・池谷元伺(1982) 古文化財の科学 27 : 1—7.
- 4) E. R. de la Rie (1982) Studies in Conservation 27 : 1—7.

Laser-Induced Fluorescence from Natural Dyes on Cloths

Tadaki MIYOSHI* and Yasunori MATSUDA**

* Technical College, Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube 755

**Pearl Research Laboratory, K. MIKIMOTO & CO., LTD. Aobadai, Meguro-ku, Tokyo 153

Spectra and decay time of fluorescence from dyed cloths were measured under nitrogen laser excitation. The fluorescence spectra and decay time were various for respective dyed cloths. Thus, fluorescence results can be used to identify dyes on cloths. The identification is possible for cloths dyed with a combination of two dyes and for faded cloths. The advantages of the laser-induced fluorescence method are that it is a non-destructive method and can be applied to weak fluorescent dyes.