

変退色に対する光モニター

見 城 敏 子

1. はじめに

絵画、染色、漆工品などの文化財は、日光や人工光に曝されると変退色、劣化する傾向がある。このような変退色、劣化の度合は文化財に入射する光の波長によって著しく異なり、一般に紫外線はその作用が大きいことが知られている。入射光の強さは通常、照度計で計られるが、照度と入射光のエネルギーとは必ずしも一致しない。また、変化する照度を絶えず監視することは面倒であり、どこでもできることではない。そこで、筆者は、比較的短時間で特定の場所の入射光の強度の積算値に対応して、変退色するモニターについて検討した。ローダミン B (染料) と密陀僧が比較的鋭敏な光モニターとなり得ることを発見し、昨年、二条城の環境調査¹⁾ に利用して、ある程度の成果が得られた。

今回は、これらの光モニターの変退色の波長依存性を明らかにし、モニターの使用限界を知ると共に、光モニターの変退色量 (色差) と単波長光照射量との関係を求め、また、実際に無紫外線蛍光灯の照射量と光モニターの変退色量 (色差) との関係を求めた。

2. 試料および実験方法

2.1 光モニター

ローダミン B (C. I. No. 45170) の 1% エタノール溶液に東洋汙紙 No. 5 定性汙紙を浸漬し、余分の液を除去したものを、空气中暗所で乾燥し、2 cm × 2 cm の試料としたものを光モニターとして用いる。これをローダミン B 光モニターと呼ぶ。

密陀僧は和光純薬、特級一酸化鉛を 10% 膠水でといて、色紙に塗り、2 cm × 2 cm の試料としたものを密陀僧光モニターとした。これらの光モニターは暗所に放置する。

2.2 単色光照射実験

単色光照射は、日本分光製 CRM-FA 型回折格子照射分光器を用いて行った。本装置は 2 KW の Xe アークランプを紫外～可視部の連続光源として使用し、1,200本/mm の平面回折格子で回折した波長範囲 200～700 nm の単色光を幅 350 mm、高さ 35 mm の大きさに焦点を結ばせるようになっている。試料は焦点面に並べた試料板に 1.1 cm × 3.2 cm のホルダーに各波長毎に貼りつけ測定を行う。本装置の光学系は図-1 の通りである。

照射されたエネルギーは照射したエネルギーに比例した数を積算カウンターで読み (カウント C)、(1) 式で照射エネルギーを算出する。

$$E = 10 \times 2.72 \times A \times C \quad (1)$$

ここで A = 焦点面上に於ける各波長の照射エネルギー (erg/cm²·sec)

E = 試料に照射される各波長に於ける単位面積当たりの照射エネルギー量 (erg/cm²)

C = 照射中、積算カウンターの数えるカウント数

10 = カウントの読み倍率

2.72 = 装置に固有の係数

使用光源 2 KW, Xe アークランプのエネルギー分布 (スリット幅 2 mm, 指定波長 620 nm)

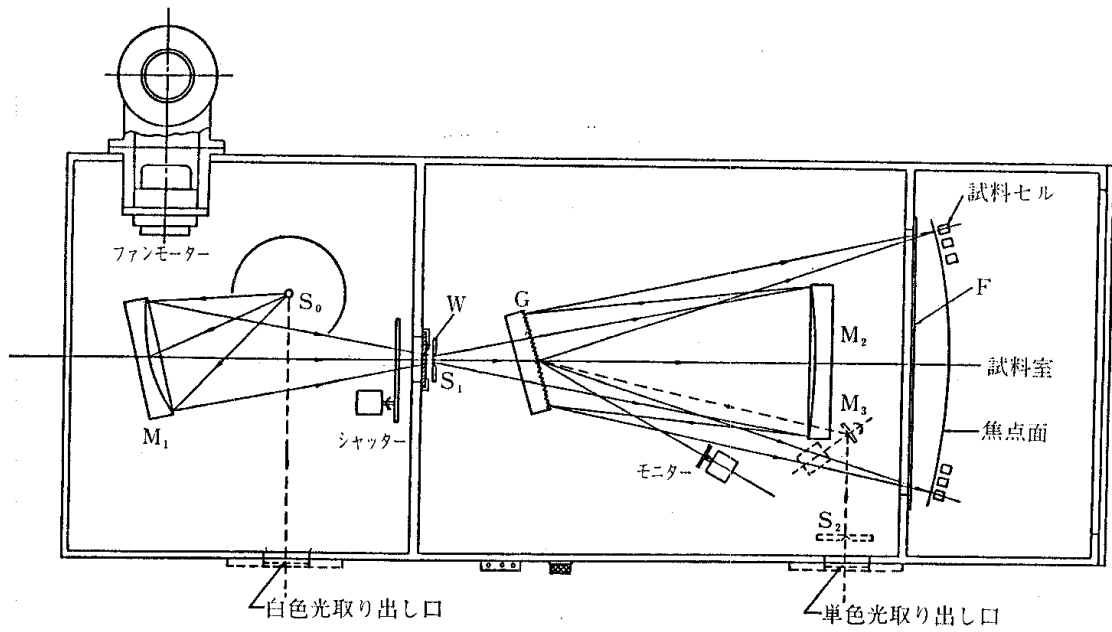


図-1 光学系上面図

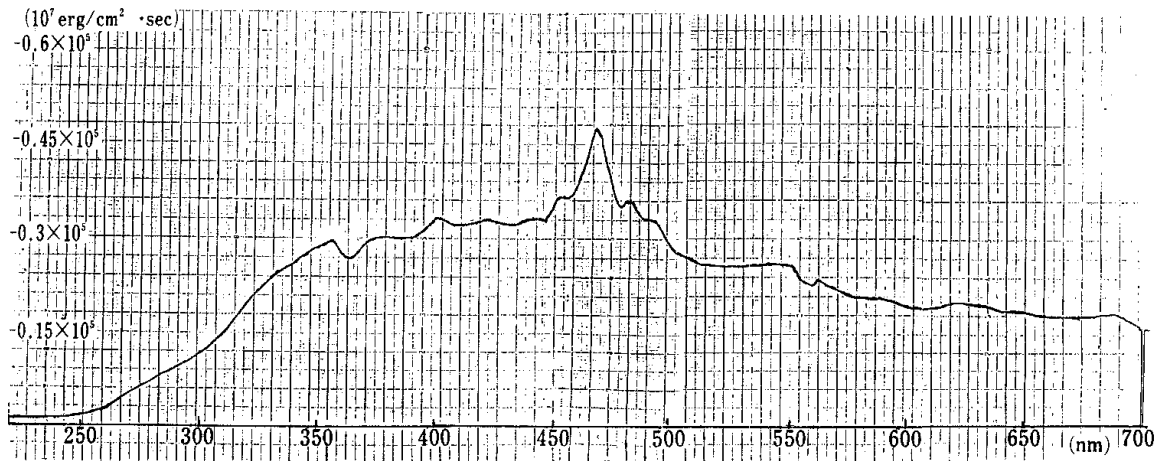


図-2 Xe アークランプのエネルギー分布

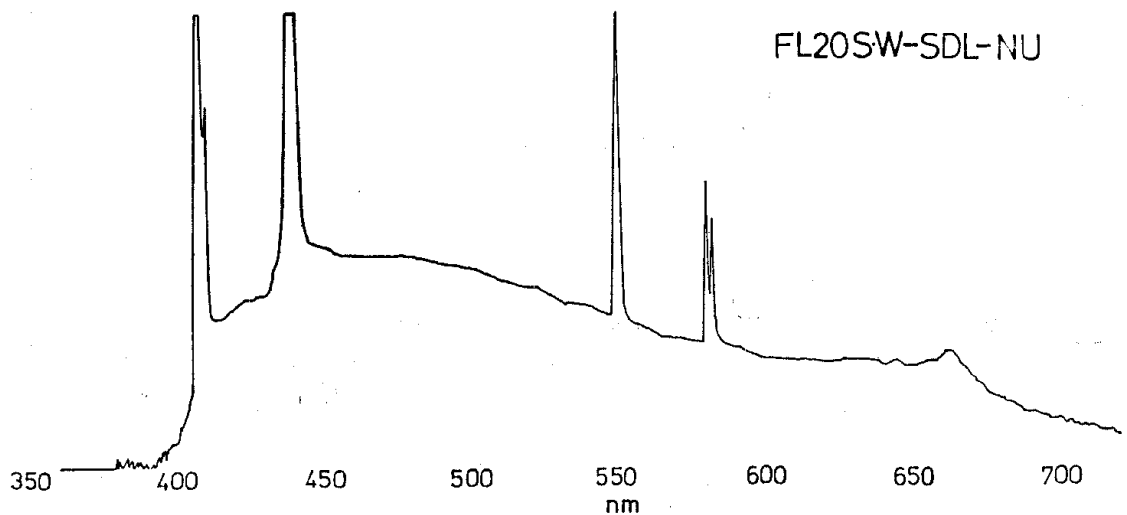


図-3 無紫外線蛍光灯エネルギー分布 (石川陸郎氏測定)

表-1 本実験で照射した単色光

No.	波長 (nm)	$A^*(10^5 \text{erg/cm}^2 \cdot \text{sec})$
1	699	0.162
2	647	0.186
3	596	0.195
4	544	0.260
5	498	0.303
6	441	0.330
7	390	0.300
8	338	0.255
9	287	0.084
10	235	0.010

は図-2に、また本実験で、照射した単色光は表-1に示す。

一定照射エネルギー量毎に試料を取り出し、スガ製作所製 SM-3 型カラーコンピュータで光モニターの色差 ΔE を求めた。

2.3 無紫外線蛍光灯による照射実験

ナショナル、高演色性自然白色無紫外線蛍光灯 (FL 40 S. W. SDL-NU/M) を用いて、100 lx, 200 lx, 300 lx, 400 lx, 500 lx のところで、0~1,000 時間、ローダミンB、密陀僧、両光モニターの曝露試験を行い、一定時間毎にカ

ラーコンピュータの色差 ΔE を測定した。なお各部の照度は東京光学機械 K. K. 光電池照度計, IMI 形で測定した。

使用したナショナル、無紫外線蛍光灯の分光エネルギー分布は図-3の通りである。

3. 結果および考察

3.1 単色光照射

ローダミンB光モニターの単色光照射による変退色(色差)と照射エネルギー量との関係は図-4のようになる。

光照射による色素の変退色は色素の濃度の不均一、照射光源の劣化、照射光の不均一などが

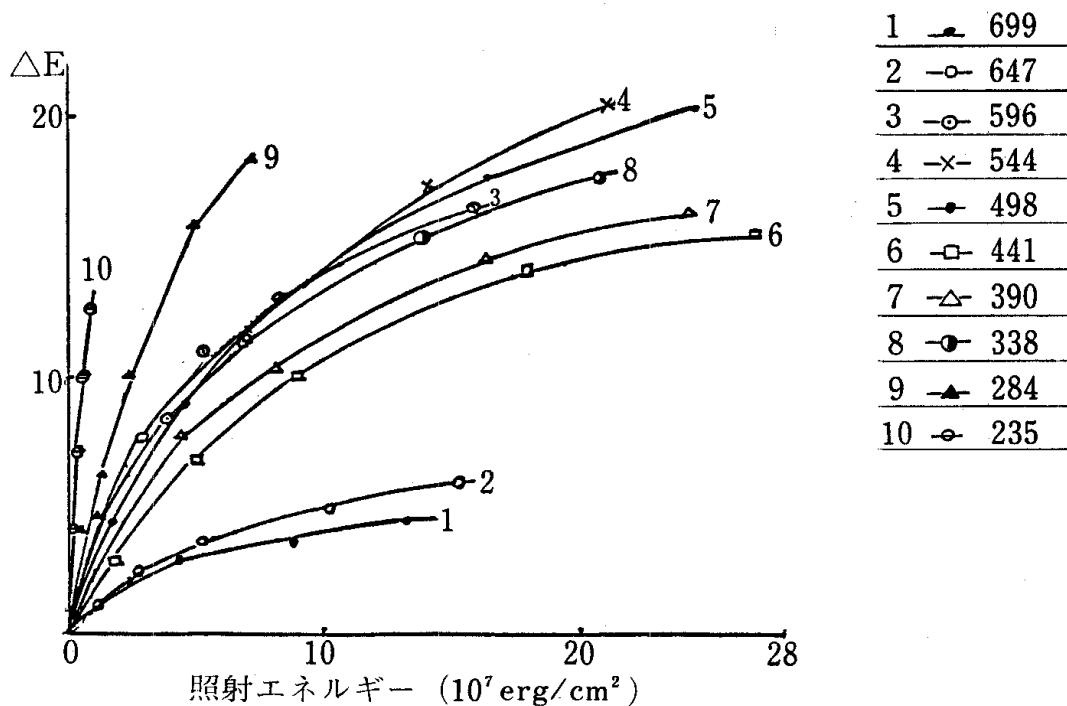


図-4 ローダミンB光モニターの色差~照射エネルギー曲線

* A は式(1)の中の A で図-2より求まる。

表一 測定 の 平均 値 と 標準 偏差 の 例

波長(nm)	100	200
699	2.9±0.9	3.6±1.2
647	3.5±1.0	4.9±0.9
596	11.0±1.0	14.4±0.1
544	11.9±0.5	17.5±0.3
498	13.0±0.8	17.8±0.3
441	10.1±0.3	14.2±0.5
390	10.5±0.5	14.7±0.5
338	11.4±0.4	15.4±0.7
284	10.1±1.0	15.3±1.1
235	7.1±0.3	9.5±0.7

誤差原因となる。従って、1回の試験では危険が多いので、実験は2回繰返して、その平均値をとった。(1)式でカウント数(c)=100, 200の時の平均値とその標準偏差を示すと、表一2のようになる。

表一2 からわかるように高波長端、699 nm, 647 nm の場合の誤差は大きい、その他の部分では標準偏差は平均値の10%以内である。

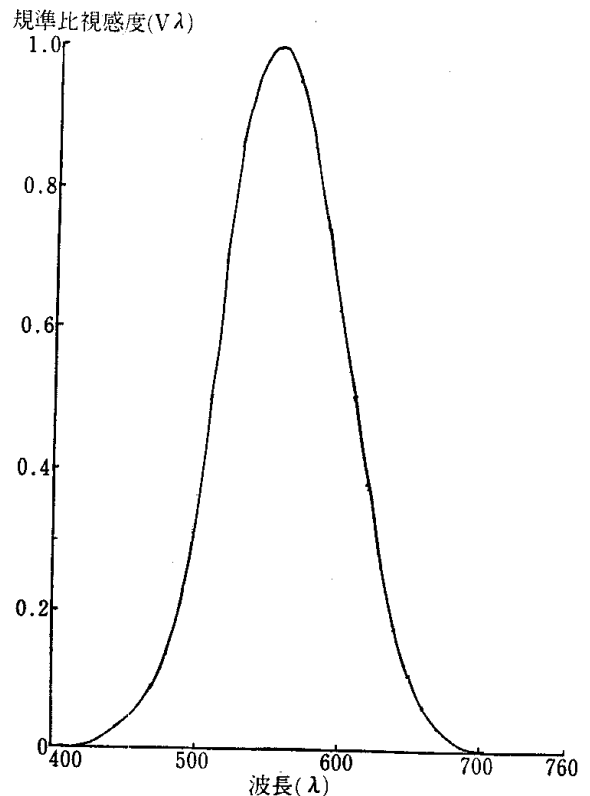
図一4 をみると、変色は699 nm が小さく、647 nm がこれに次ぎ、235 nm が最も大きく、284 nm がこれに次ぐ。短波長(紫外線)の方が退色を起こさせやすいことは常識通りの結果であるが、596 nm~338 nm(可視部~近紫外部)では波長通りになっていない。例えば低照射エネルギー(2×10^7 erg/cm²)のところでは596 nm > 338 nm > 498 nm > 544 nm > 390 nm > 441 nm の順であり、高照射エネルギーのところ(16×10^7 erg/cm²)では544 nm > 498 nm > 596 nm > 338 nm > 390 nm > 441 nm, の順である。何れにしても、この波長域では ΔE ~照射エネルギー曲線が比較的接近しており、これはまた比視感度の大きいところに当たる(図一5)すなわち、我々の眼に明るく見える光に対して、比較的同じ傾向の変退色~照射エネルギー曲線を示す点で、照射光源のモニターとして適しているのではないかと考える。

次に、密陀僧光モニターの単色光照射実験の結果を図一6に示す。

図一6 は図一5 とは非常に異なった様相を示し、498 nm 以上では極めて変色しにくい、441 nm 以下では著しく変色することがわかる。

密陀僧の場合も低照射エネルギー側と高照射エネルギー側では変退色~照射エネルギーの関係が異なり、低エネルギー側(2×10^7 erg/cm²)では235 nm > 284 nm > 390 nm > 338 nm > 441 nm > 498 nm > 596 nm > 544 nm > 647 nm と、2ヶ所で小逆転があるが、ほぼ波長の小さいものから大きいものへと順に変退色が小さくなるが、高エネルギー側(例えば 40×10^7 erg/cm²)では235 nm > 390 nm > 284 nm > 441 nm > 338 nm > 498 nm > 544 nm > 596 nm > 647 nm と短波長側にかなりの順位の乱れがある。

二条城環境調査の際、便宜上、 $\Delta E \leq 5$ を退色の目安としたが、今回も $\Delta E = 5$ になるのに必要な照射エネルギー量を求めて見た(図一7, 8)。ローダミンB光モニターの場合も密陀僧光モニターの場合も $\Delta E = 5$ になるための所要照射エネルギーは波長の増加と共に初め増加す



図一5 比視感度曲線

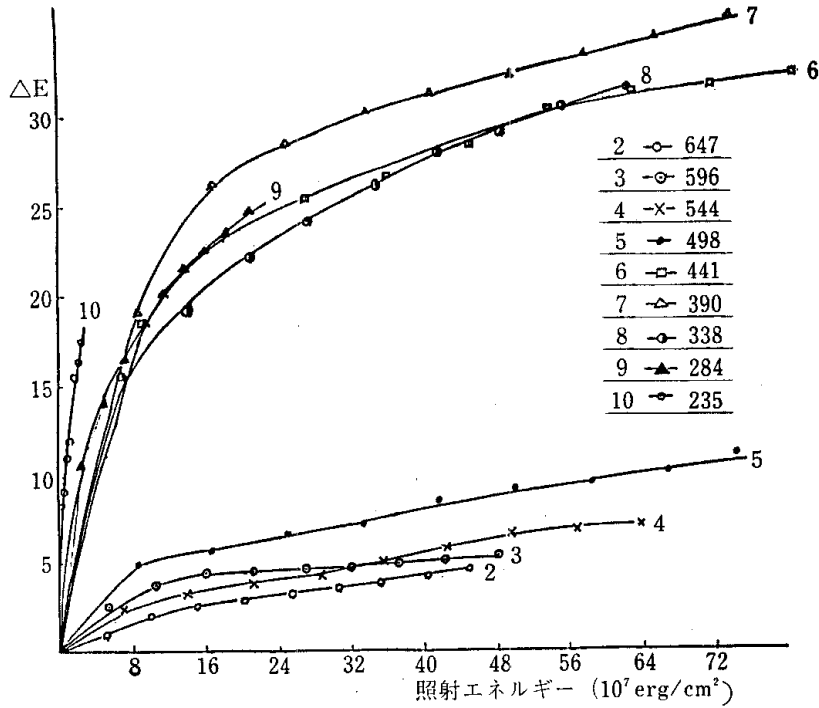


図-6 密陀僧光モニターの色差～照射エネルギー曲線

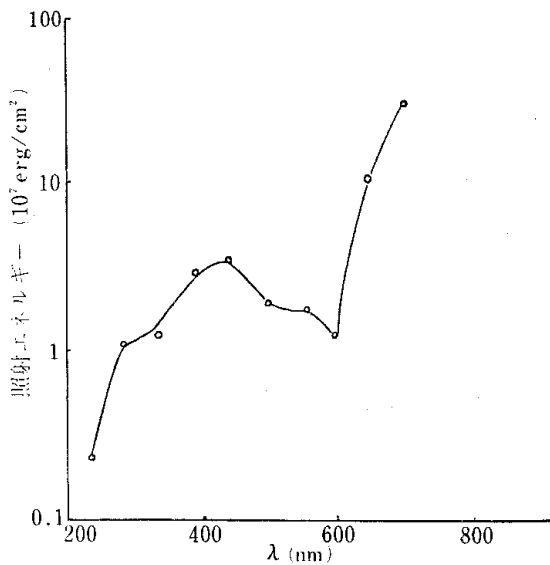


図-7 ローダミンB光モニターが変色(色差) $\Delta E=5$ になるための単波長光の所要照射エネルギー

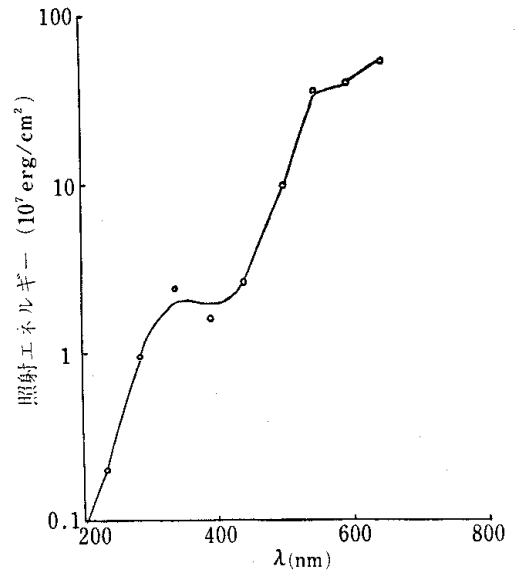


図-8 密陀僧光モニターが変色(色差) $\Delta E=5$ になるための単波長光の所要照射エネルギー

るが、のちにややくびれの部分を経て急に上昇する。この上昇点はその色素が変退色しやすくなる光の長波長端を示すことになる。すなわち、この波長より短い光にあたると、比較的速やかに退色するが、この波長より長い光に対しては比較的安全だといえる。そこでこの波長をその色素の変退色限界波長と仮称すると、

ローダミンBの変退色限界波長は 596 nm

密陀僧の変退色限界波長は 441 nm

言いかえると $2\sim 3 \times 10^7 \text{ erg/cm}^2$ 以下の照射エネルギー(図-7, 8)で $\Delta E=5$ に達する光

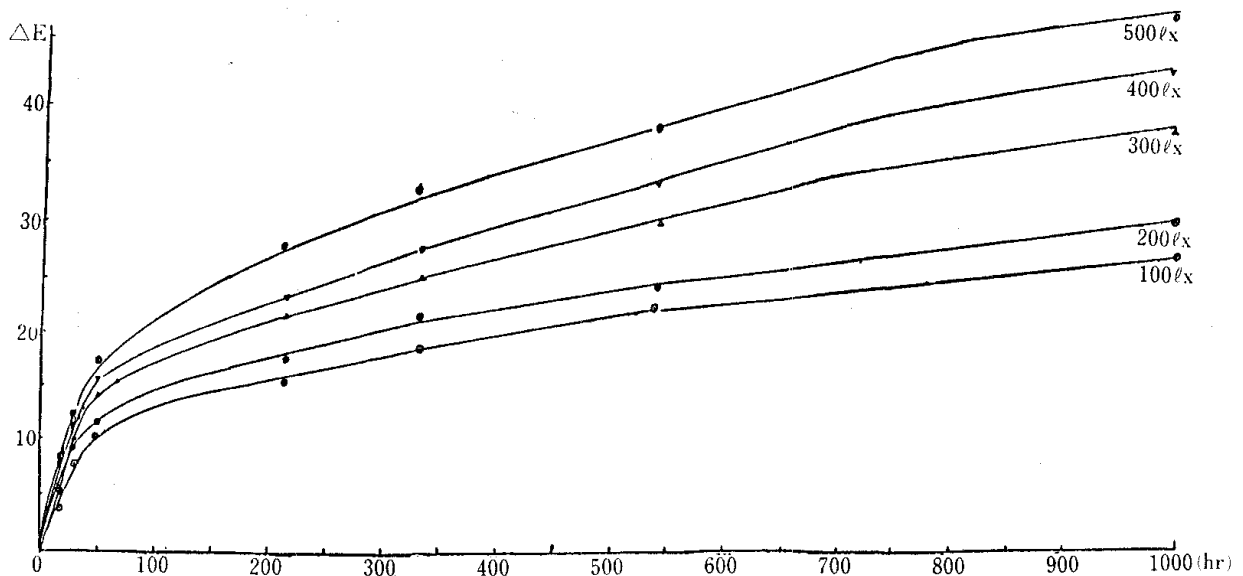


図-9 無紫外線蛍光灯によるローダミンB光モニターの色差～時間曲線

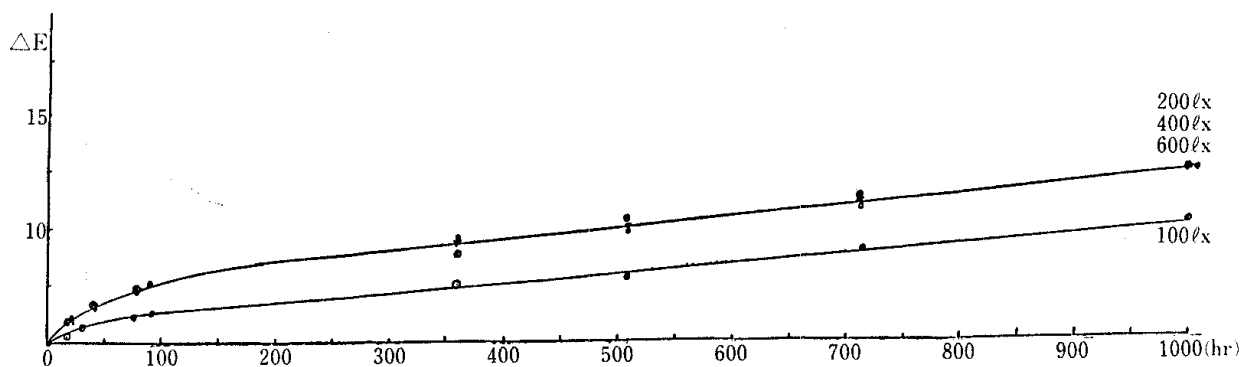


図-10 無紫外線蛍光灯による密陀僧光モニターの色差～時間曲線

はその色素にとって危険だということができる。また、比視感度曲線（図-5）から550nm以下の全視感度に対する比率は1/250位（面積）であるから、乱暴な言い方をすれば、440 nm以下をカットした光に対しては密陀僧は極めて安定だということができる。一方、ローダミンBの方は600 nm以下すなわち可視光をほとんどカットしなければ安定ではなく、逆に、光モニターとしては非常に鋭敏だといえる。

3.2 無紫外線蛍光灯照射

無紫外線蛍光灯照射による光モニターと照射時間との関係は図-9（ローダミンB光モニター）、図-10（密陀僧光モニター）のようになる。

ローダミンBモニターでは照度の増加、照射時間と共に一様に増加しており、ローダミンBがすぐれた光モニターであることを実証した。

密陀僧光モニター（図-10）の場合には紫外線カットの効果が著しく現われ、同一時間照射で比較すると、変退色はローダミンBの約1/4になっている。

4. おわりに

光の累積照射量を簡便に測定するための2種の光モニター、すなわちローダミンB（染料）光モニターと密陀僧（顔料）光モニターを開発し、235～699 nmの紫外～可視領域の10種の単

波長光照射による変退色（色差）を測定し、密陀僧は 441 nm 以下の光に鋭敏であるが、498 nm 以上の光に対しては比較的安定であり、従って可視全域にわたる光モニターとしては適当でないが、ローダミン B は 338~596 nm の範囲の光に対して比較的敏感であり、光モニターとして適していることがわかった。また、無紫外蛍光灯による照射実験では、ローダミン B 光モニターは照度 (lx) と変色 (ΔE) が対応して変化しており、光モニターとして優れていることを実証した。さらに、密陀僧光モニターは無紫外蛍光灯照射で変退色がローダミン B 光モニターの約 1/4 となり、紫外カットによる効果を明らかに示した。従って、これら両光モニターを併用することにより、照射光量および紫外線部分の含有の有無、多少をも推定できるものと考えられる。

また、単波長光照射実験から色素の変退色限界波長が得られた（ローダミン B 596 nm、密陀僧 441 nm）が、文化財に用いられる染料、顔料の変退色限界波長がわかれば、その保存、展示に適切な照明基準ができるのではないかと思われるので、今後、種々の染、顔料の単波長照射実験を行うつもりである。

文 献

- 1) T. KENJO: Environmental Survey of Historical Wooden Buildings in the Hall of Nijojo-Shoin, —Conservation and Restoration of Mural Paintings (II) — pp. 93~103, 1984

Irradiation Characteristics of Photo-Monitoring Strips

Toshiko KENJO

Two kinds of photo-monitoring strips, Rhodamine B (dyestuff) and litharge (pigment) photo-monitoring strips, have been developed as simple indicators of accumulated amounts of irradiation energy.

These photo-monitoring strips have been determined for color difference from their original color after irradiated with ten monochromic rays ranging from 235 nm to 699 nm at several time intervals. Litharge photo-monitoring strips have quickly discolored with light having a wave length below 441 nm but have been fairly stable with light having a wave length above 498 nm, indicating that they are unstable as photo-monitoring strips for visible region. Rhodamine B photo-monitoring strips have been fairly sensitive to irradiation ranging from 338 nm to 596 nm, indicating that they are suitable for photo-monitoring strips for visible region.

The author also has actually tested these two photo-monitoring strips using a fluorescent lamp which does not emit ultra-violet rays below 380 nm and indicated utility of combination use of these two strips.