

紫外・可視反射スペクトル法による 染料非破壊分析のための基礎研究 - (1)

吉田 直人・三浦 定俊

1. はじめに

サンプリングを伴わない文化財彩色材料分析に対する需要が高まっている中、無機顔料については、ハンディ型蛍光X線測定装置の開発などによる非破壊分析手法^{1,2)}が著しい進歩を遂げ、多くの成果を挙げているのに対し、有機染料の非破壊分析についての研究は、下山らによる3次元蛍光法³⁾による染織文化財の染料同定、また、佐々木らによる可視反射分光法を用いた基礎研究⁴⁾を除けば、それほど進んでいないのが現状である。そこで我々は、紫外から可視領域を測定領域とする、染料の反射スペクトル測定を基にした分析法の確立を目標とした基礎研究に着手した。

有機系の色素は、その分子構造が複雑なことから、非破壊・比接触による同定は困難であり、染料についても、サンプルから抽出したうえで、HPLC(高速液体クロマトグラフィ)などによる分析によって同定する手法が主である^{5,6)}。しかし、文化財に用いられる染料は、地域や年代によってその種類がある程度限定されることから、非破壊的手法によって得られる情報を基にした推定が可能であると我々は考えている。そのための手段として現在、染料分子の二重結合(または三重結合)電子の励起(主に*遷移)エネルギーに相当する紫外~可視光の吸収⁷⁾を利用した分析法(紫外・可視反射スペクトル法)の確立を目指し、基礎的な検討を行っているところである。

現在までに、東京文化財研究所に新たに導入された超高感度光ファイバー投受光型分光光度計(大塚電子製 MCPD-7000)を用い、西洋茜や藍、またその主要色素成分などをサンプルとした紫外・可視反射吸収スペクトル測定を行い、スペクトル形状や濃度と光吸収との関係を考察し、その結果から、染料の正確な定性・定量分析の可能性についての検討を行った。また、合成染料と天然染料のスペクトル比較、媒染によるスペクトル変化の検証結果から、この方法によって得られる情報の範囲、実用化に向けて今後必要となる事項についても考察を行ったので、併せて報告する。

2. 測定装置について

今回、測定に用いたファイバー投受光型分光光度計は、大塚電子製のMCPD-7000である(写真1)。装置本体は、迷光の少ないプレズドホログラフィック型回折格子と電子冷却型CCCDリニアイメージセンサーを採用した検出器、および増幅器とA/D回路によって構成されている。反射吸収測定用外部光源は、紫外域用(220~380 nm)重水素ランプおよび可視域用(380~800 nm)ハロゲンランプをひとつの筐体に収めたものである。照射光および反射光は、それぞれ光源および本体より伸びる長さ3mの無蛍光性低損失石英製2分岐光ファイバーの末端に取り付けられた反射プローブの先端より投受光される。照射径(ϕ)はプローブ先端・サンプル間の距離(d)を変えることにより調整するが、 $d=1$ cmのとき $\phi=3$ mm、 $d=2$ cmのとき $\phi=5$ mmである。装置のコントロールおよびデータの取り込み、解析は、本体とシリアルケーブルで接続された

windows制御のPCにインストールされた専用の付属ソフトウェアによって行う。測定に要する時間は、染料の種類や染色濃度、また d などに依存するが、0.02~2秒の間で設定する。測定回数を設定して、積算平均したスペクトルを得ることも可能である。

3. 反射スペクトル測定について

従来、広く用いられているダブルビーム分光光度計によると紫外可視吸収スペクトル測定と、今回用いたMCPD-7000による反射スペクトル測定を比較するために、両者の模式図を図1に示す。前者では、分光器によってあらかじめ各波長に分光された光をサンプルに照射するのに対し、後者では、サンプルには白色光(220~800nm)を照射し、反射光を回折格子によって各波長に分光する。ある波長におけるサンプルの吸光度は、サンプルから測定対象物質を除いたリファレンスの透過光強度または反射光強度とサンプルでの強度を比較して下式によって求める。

$$\text{吸光度 (Abs)} = \log_{10} (I_0 / I) \quad \text{----- (1)}$$

I_0 , I はそれぞれ、リファレンスおよびサンプルの透過光(または反射光)の強度である。ただし、本論文では吸光度を用いる必要がないため、スペクトルの縦軸には下式で示す反射率を用いた。

$$\text{反射率} = 100 \times I_0 / I \quad \text{----- (2)}$$

ダブルビーム分光光度計が主として溶液での測定を前提としている(アタッチメントによって、固体サンプルの測定に対応できるものも多い)のに対し、MCPD-7000のようなタイプの装置では、柔軟性のある光ファイバーによる投受光を行うため、様々な形状のサンプルの測定が可能である。

4. 測定結果・考察

本研究では、染料を濾紙または木綿布に染色したものをサンプルとした。藍および合成インディゴに関しては、アルカリ建てで染色を行った。それ以外については、特に記載がない限り、純水に溶解または煮沸抽出した後、直接染色したものをサンプルとした(アリザリンに限り、エタノールに溶解)。



写真1 超高感度紫外・可視分光光度計 MCPD-7000の写真。中央、左、右の順にそれぞれ、本体、透過・反射測定用外部光源、制御用PC。

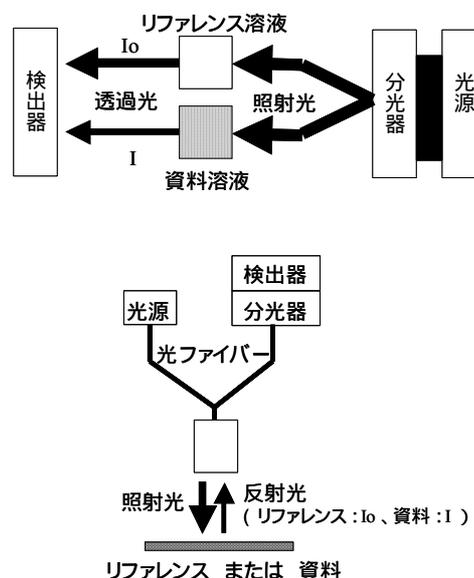


図1 走査型ダブルビーム分光光度計(上)とファイバー投受光型分光光度計(下)の模式図。リファレンスには、資料から測定対象物質を除いたものを用いる。

MCPD-7000による反射吸収スペクトルの測定に当たっては、ファイバー先端・サンプル間の距離を $d = 2 \text{ cm}$ とし ($r = 5 \text{ mm}$)、リファレンスには無着色の同じ濾紙 (または木綿布) を用い、ファイバー先端を差し込んだ遮光用アダプターで外光の影響を遮断した状態で測定を行った (写真1参照)。測定に当たってはまず、検出器のシャッターを閉じた状態で暗電流の測定を行い、続いて、リファレンスおよびサンプルの反射光強度を測定、それぞれの反射光強度から暗電流強度を差し引いたものをそれぞれ I_0, I とし、式(2)に従い、1 nm 毎の反射率を求めた。

4 - 1 . 透過吸収スペクトルとの比較

西洋茜の主要色素成分であるアリザリンについて、エタノール溶液の透過吸収スペクトルおよび、濾紙に滴下したサンプルの反射スペクトルを測定、比較を行った。前者は、暗室下で溶液を満たした石英製の1 cm角セルを挟むように、照射用と受光用それぞれ別の光ファイバーを向かい合わせに配置した状態で、無色のエタノールでリファレンス測定を行った後、溶液の吸収スペクトル測定を行った。後者は、同じ溶液を (200 μl) を濾紙の中央に滴下し、エタノールが完全に蒸発した後、反射スペクトル測定を行った。目視では、両サンプル間に色調の違いは認められなかった。

測定されたスペクトルを図2に示す。紫外域での吸収帯の位置およびその幅、形状は、両者間でほぼ一致していた。これは、リファレンス測定によってあらかじめ、光散乱や濾紙による光吸収を差し引いた結果、ほぼアリザリンの光吸収のみを反映した反射スペクトルが得られたことを示すものである。一方、可視域において、濾紙に染色したアリザリンのスペクトルが長波長側にシフトしている。可視域の吸収に対応する電子軌道の変化に、エタノールと紙という、アリザリン分子周辺の物理化学的環境の違いが影響しているためであると推定される。また、濾紙に染色したサンプルでは、紫外域と可視域での反射率の差が、エタノール溶液に比べ小さかった。この原因については、今後さらなる検討を要するが、濾紙にエタノールを滴下することによるマトリックス変化に起因して、リファレンスとサンプルで光散乱の状態が変わった可能性などが考えられる。

反射スペクトル測定での定性分析においては、染料の光吸収のみを反映したスペクトルをいかに高精度で得るかが成功の鍵を握る。そのためには、リファレンス測定による白色校正を慎重かつ正確に行うことが重要である。

4 - 2 . 定量性の検討

一般的にダブルビーム分光光度計での測定では、各波長での吸光度は濃度に比例する (蛍光性物質ではその限りではない) ため、検量線を求めておくことにより、サンプルの濃度を定量測定することが出来る。同様の定量測定がMCPD-7000でも可能かどうかを検証するために、アリザリンの0.01 ~ 0.05 % (w/w) エタノール溶液を滴下した濾紙の反射スペクトル測定を行い、

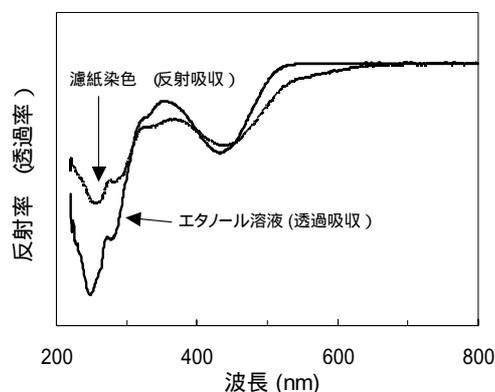


図2 西洋茜の主要色素成分、アリザリンの溶液透過吸収スペクトル (測定時間 30 ms ,5回測定の積算平均) および濾紙に染色したサンプルの反射スペクトル (測定時間 500 ms ,5回測定の積算平均)

濃度と異なる2つの波長における吸光度との関係を調べた。その結果、この濃度範囲では、両者の間に直線性が認められた(図3)。このことは、反射率がアリザリン濃度変化のみに依存しており、反射スペクトルによる定量分析が可能であることを示している。ただし、スオウなどの蛍光性染料では、蛍光を発しない波長を選んで定量測定を行うように注意する必要がある。さらに、染料が高濃度である場合、分子間相互作用による電子状態の変化に起因して、スペクトルが変化することも考えられるため、定量分析が可能な条件範囲については、資料に応じた検討が必要であると考えられる。

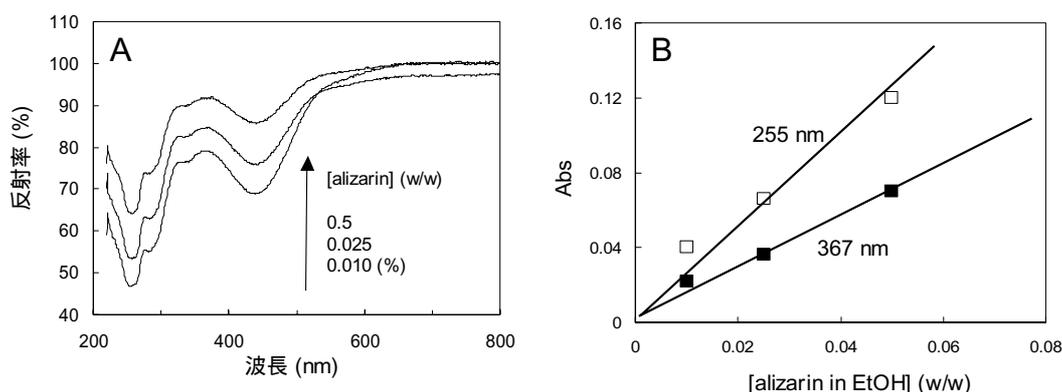


図3 (A)濾紙に滴下染色したアリザリンの反射スペクトル(測定時間 500 ms, 5回測定の結果平均) 図中の濃度は、滴下したエタノール溶液のアリザリン重量パーセント。
(B)アリザリン濃度と255 nmおよび367 nmにおける反射率をもとに式(1)に従って求めた吸光度との関係

4 - 3 . 天然染料と合成染料

西洋茜と藍について、天然染料と、その主要色素成分のみのスペクトル測定、比較を行った結果について報告する。

図4Aは、濾紙に染色した西洋茜、およびアリザリン、図4Bは、木綿布にアルカリ建てによって染色した徳島産すくも藍、および合成インディゴの反射スペクトルである。両者に共通していることは、紫外域、特に350 nm未満における波形およびピーク位置は、天然と合成のものでそれほど違いが見られないが、350 nm以上の波長帯では、波形に相違が見られること、合成染料に比べ、天然染料でのピークがブロードまたは判別不可能になっていることである。この結果は、天然染料では、主要色素成分以外の成分が可視域に吸収を持ち、スペクトルに反映していることを示しているためであると考えられる。その一方、紫外域におけるスペクトルの相違の少なさは、この波長帯の吸収が主に主要色素成分によるものであり、他の成分の影響が比較的少ないためであると考えているが、さらに多くのサンプルでの測定を重ね、詳細な検討を行う必要がある。また、西洋茜については今回、アリザリンのみと比較したが、他に、同じアントラキノン系分子であるプルプリンやプソイドプルプリンが色素成分として存在するため、さらに、この3種を混合したサンプルと天然の西洋茜を比較、検討する必要がある。

この結果から我々は、紫外域のスペクトル情報が、主要色素成分の同定に結びつく可能性があると考えている。一方、可視域のスペクトル情報が、染料の種や産地を同定するものになりうるかどうかは、HPLCなどによる詳細な成分分析を行い、それぞれのスペクトルへの寄与を明らかにするなど、今後検討を続けて検討していかねばならない。

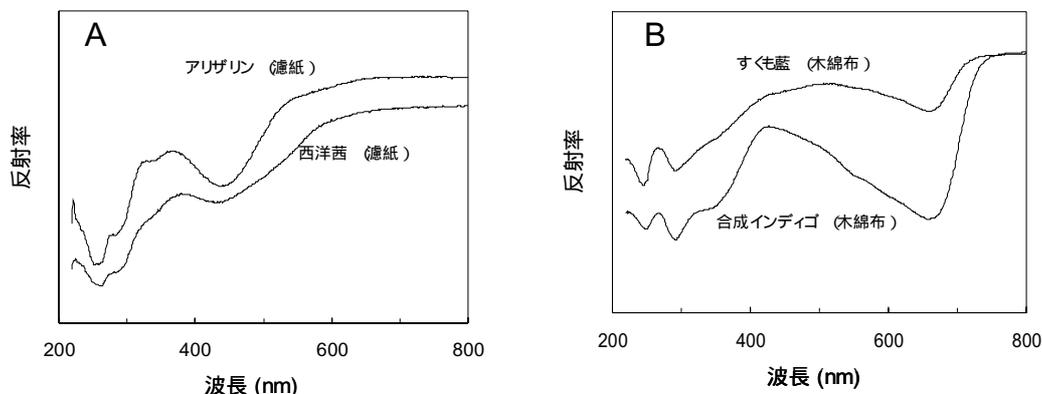


図4 濾紙に染色した天然染料と、その主要色素成分の反射スペクトルの比較
 (A) 西洋茜とアリザリン (測定時間 500 ms, 5回測定の結果平均)
 (B) 徳島産すくも藍と合成インディゴ (測定時間 250 ms, 5回測定の結果平均)

4 - 4 . 媒染剤のスペクトルへの影響

続いて、媒染による色調の変化がスペクトルに与える影響について検討を行った。媒染は、染色の際に、金属やアルカリを用いることにより、繊維や紙への発色定着を促進するとともに、媒染剤の選択によって、色調を変える効果を持つ。これは、染料分子と媒染剤分子との間の相互作用により、吸収波長帯が変化するためである⁷⁾。媒染によるスペクトルへの影響を、濾紙に染色したスオウとラックをサンプルに検証を行った。

図5Aは濾紙に染色したスオウの紫外・可視反射吸収スペクトルである。無媒染(黄褐色)および、明礬(赤褐色)、二価の鉄(紫)でそれぞれ媒染したものを比較した。その結果、紫外域はスペクトル形状およびピーク波長にほとんど変化は認められなかった。これは、主要色素成分であるブラジリンは、紫外域の吸収に対応する非共役系電子軌道と媒染剤の間で相互作用を起こしにくいことを示唆するものである。一方、可視域に着目すると、明礬媒染では、ピークが約80 nm長波長側にシフトを起こした。また、二価の鉄媒染では、無媒染および明礬媒染でみられたピークがほとんど消失していた。可視域のスペクトルは、佐々木らが以前に報告したものとよく一致していた。

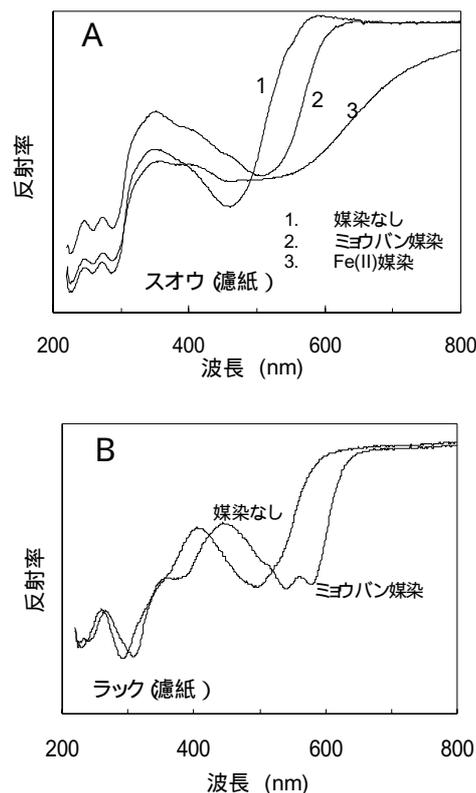


図5 媒染によるスペクトルの変化
 (A) スオウ (B) ラック (どちらも測定時間 500 ms, 5回測定の結果平均)

次に、濾紙に染色したラックでの結果を図5Bに示す。無媒染（赤紫）および明礬で焙煎したもの（青紫）を比較した。その結果、スオウとは異なり、紫外域から可視域まで、スペクトル全体が長波長側にシフト、さらに、無媒染の500~600nmのピークの分裂が認められた。これは、ラッカイン酸分子では、共役電子軌道だけでなく、紫外域の吸収に相当する非共役系電子軌道も媒染剤の影響を受けやすいことを示すものである。

媒染によるスペクトルへの影響の程度は、染料と媒染剤の組み合わせによって異なることが示された。スオウのように紫外域に複数のピークを持ち、なおかつ媒染によってシフトまたはスペクトル形状変化が起こらないような染料では、この領域の情報から定性分析が可能であると考える。

5. まとめ

紫外・可視反射スペクトル測定による文化財染料の非破壊分析の実用化を目的とした基礎研究について、前章までに述べた結果を基に、これまでに得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 今回、測定に用いたファイバー投受光型分光光度計 MCPD-7000 で測定された染料の反射スペクトルは、溶液の透過吸収スペクトルと類似するが、完全には一致しない。その度合いは染料の種類や基質にも依存すると考えられる。反射スペクトルを基にした定性分析は標準スペクトルとの比較によって行う他ない。従って、様々な染料と基質の組み合わせをパラメータとした標準サンプルによるスペクトルデータの蓄積とライブラリ化が必須である。
- (2) 定量分析の可能性について、アリザリンをサンプルとした今回の測定では、濃度と吸光度との間に直線性が得られたが、しかし、染料が蛍光性であるばあいや、高濃度である場合は、注意を要する。
- (3) 今回測定した染料の反射スペクトルは、紫外域で複数のシャープなピークを示す一方、可視域ではブロードな吸収を示すという傾向が見られた。将来の実用化に向けては、紫外域のスペクトル情報が、主要色素成分レベルの同定に有効であると考えている。可視域のスペクトルが、それ以上の情報を与えるか否かについては、今後さらに検討を行う必要がある。
- (4) スオウのように、媒染によって色調が変化しても、紫外域のスペクトルは影響を受けない染料がある一方、ラックのようにシフトや形状変化を起こすものがあることが確認された。

測定波長を紫外域にまで広げることにより、染料の同定につながる有力な情報を与える手法として、反射分光法の可能性が今回の研究で示された。しかし、この方法を実用化するには、まだまだ多くの課題が残されている。染料に限らず有機化合物の二重結合電子は、ゆるやかな結合であるため、（特に共役系では）周辺環境によって軌道状態の変化を起こしやすく、紫外および可視部におけるスペクトル変化の原因となる。また、染料の分子構造によっては、立体構造の変化もスペクトル変化の要因となりうる。スペクトル変化の程度は分子によって様々であり、ほとんど変化しないものから、単純な波長シフト、スペクトル形状そのものが変化する場合もある。そのため、同一の染料であっても、同定のためには、基質やメディウムなどとの組み合わせに対応した基本スペクトルとの比較が不可欠と考えている。また、天然染料や重ね染め資料では、複数成分のスペクトルが重なることにより、同定が困難となることが予測される。この場合、デコンボリューションによるスペクトル分離が有効であると考えている。し

かし、その具体的な方法については現時点では未定であるが、分析対象が単色資料に限定されるか、混色資料にまで扱われるかは、この手法の有用性に関わる事なので、今後精査していきたい。

本論文の最初にも述べたとおり、非破壊的手法による有機物の分析は困難であり、この方法のみで確実な同定が出来るとは考えにくい。他の手法、たとえば、蛍光スペクトル法や蛍光寿命法などを併用し、それらの結果を総合的に判断することで、サンプリングができない資料を対象とした非破壊染料分析の確度は向上すると考えている。紫外・可視反射分光法は、そのような資料に対し、有力な情報を提供する手段のひとつになり得ると我々は確信する。

本研究は平成15年度文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「江戸のモノづくり」（代表研究者 三浦定俊）によるものである。

参考文献

- 1) 早川泰弘, 平尾良光, 三浦定俊, 四辻秀紀, 徳川義崇: ポータブル蛍光X線分析装置による国宝源氏物語絵巻の顔料分析, 保存科学, 39, 1-14 (2000)
- 2) 早川泰弘, 三浦定俊, 津田徹英: ポータブル蛍光X線分析法による木彫像の顔料分析, 保存科学, 40, 75-83 (2001)
- 3) S. Shimoyama, Y. Noda, S. Katsuhara : NON-DESTRUCTIVE ANALYSIS OF UKIYO-E PRINTS: Determination of Plant Dyestuffs used for Traditional Japanese Woodblock Prints, Employing a Tree-Dimensional Fluorescence Spectrum Technique and Quartz Fibre Optics, Dyes in History and Archeology, 15, 27-42 (1997)
- 4) 佐々木良子, 佐藤昌憲, 肥塚隆保, 河合貴之, 前川善一郎, 佐々木健: 反射分光分析法による文化財染織品に用いられた天然染料の同定, 考古学と自然科学, 40・41, 1-55 (2000)
- 5) 林暁子, 齊藤昌子: 染色布上の赤色天然染料のHPLCによるキャラクタリゼーション(I) - コチニール, ラック, ケルメス, 茜について -, 文化財保存修復学会誌, 45, 27-33 (2001)
- 6) 小嶋真理子, 齊藤昌子 : 赤色天然染料のHPLCによるキャラクタリゼーション(II) - 紅花, 蘇芳と2つの染織文化財の赤色染料 -, 文化財保存修復学会誌, 47, 21-35 (2003)
- 7) R. M. Silverstein et al. (荒木俊ほか訳): 『有機化合物のスペクトルによる同定法』 第4版, 278-302, 東京化学同人(1983)

キーワード: 染料 (dyes) ; 非破壊分析 (non-destructive analysis) ; 紫外・可視反射吸収分光法 (UV-visible reflection spectroscopy) ; 紫外・可視吸収 (UV-visible absorption)

Study of Non-destructive Dye Analysis by UV-visible Reflection Spectroscopy (I)

Naoto YOSHIDA and Sadatoshi MIURA

This study aims to develop a new non-destructive analysis method using UV-visible reflection spectroscopy. An ultrasensitive spectrometer MCPD-7000 (Ohtsuka Electronics) to which optical fibers are attached can measure UV-visible (220–800 nm) reflection spectra within a few seconds. Using this instrument, reflection spectra of dyes stained to filter paper or cotton were measured under various conditions. Up to now, some results have been obtained as shown below.

- 1) To identify dyes by UV-visible reflection spectra, correct and proper reference measurement, which is necessary for subtracting the effect of substrate and/or medium absorption and light scattering, is important.
- 2) Quantitative dye analysis is possible by UV-visible spectrometry. But when a dye has fluorescence or its concentration is high, the effect on the spectra must be considered.
- 3) Comparison of the spectra between natural and synthetic dyes showed little spectral change at UV region. But at visible region, spectral shape was altered.
- 4) Mordant effect on reflection spectra is dependent on dye. For example, the spectra of sappan does not change in spectral shape at UV region with or without a mordant. But the same is not true of the spectra of lac.

This study indicates that UV-visible reflection spectroscopy gives information which can lead to the identification of dyes.