

〔報告〕 シャープカットフィルターで短波長側を遮光した 光照射によるクルクミン染料の変退色挙動について

相馬 静乃・秋山 純子・佐野 千絵*

1. はじめに

染色品の保存において、光照射による退色は大きな問題であり、外光利用の制限、人工照明の照度制御などの手法で、退色を避ける努力がなされてきた。一方、色素や染料は種類が多く、染色媒体も綿・麻・化成品など多種多様で、染料が媒体に固着するメカニズムも複雑であり、加えて光の波長による退色のしやすさ、酸化雰囲気や水分等によって反応性が異なる場合も多い。

光による影響のうち、蛍光灯やLED照明を用いた試験は多数報告されている¹⁻³⁾。その中で、黄色系染料を用いた染色布の変退色が特に顕著であること、紫外放射や近接する可視光線による影響が大きいことが言われている。美術館や博物館において紫外線を除去した光源を使用することが推奨^{4,5)}されているが、現在はLEDランプといった新光源への切り替えが進んでいる。新光源は紫外放射がほぼ含まれていないが、可視光領域の波長であっても資料に損傷を与える可能性はあり、白色LEDが染色布に与える影響に関しても報告がなされている^{5,6)}。以上述べたように、個別に照射実験を実施し、その退色度を色差で評価した報告は多くあるが、光の波長による退色のしやすさと波長依存性の関係を詳細に評価した例は少ない。

前報^{7,8)}で著者らは、可視光波長域において染料の変退色に影響を与える波長域を調べるため、黄色系染料を絹布に染め付け、D65標準光源蛍光ランプからシャープカットフィルターで短波長側を遮光した光とバンドパスフィルターで一定の波長のみを照射した曝露試験を行った。試料表面照度2,500~2,600 lx、試験期間は28日間で、7日毎に色差を測色したところ、照射光の照射波長範囲と試料の退色進行度に差異が認められ、光に起因する損傷に対し波長依存性があることが示唆された。この実験では、劣化を促進させるためかなり強い光を照射したので、1週間の曝露でクルクミンの色差 ΔE^*ab は50を超える結果となった。一般的に、変退色の程度と視感の関係は、並べて判定するモデル試験の場合、色差 ΔE^*ab が1.2で色の違いを認める^{9,10)}とされており、前報はかなり劣化が促進された状況での検討であったといえる。

そこで本報では、実際に近い退色状況で光の波長による退色のしやすさと波長依存性の関係を検討するため、照射光量と時間を減少させ、シャープカットフィルターを用いて抽出した特定波長光照射下による曝露試験を行ったのでその結果を報告する。

2. 試料および実験手法

2-1. 試験試料

本実験に使用した試料は黄色染料のクルクミン (R0435東京化成工業) である。試験布、染料の調整、媒染材、染色手法は前報^{7,8)}で用いたものと同様である。JIS規格染色堅ろう度試験用 (JIS L 0830) の絹布 (14目付相当) を用い、絹布の重量1 gに対し、染料0.1 g (10% o.

*東京文化財研究所名誉研究員

w.f) を使用し染色した。染浴にはエタノール (99.5%) を使用し、絹布と染浴の重量比は1 : 100とした。媒染液は、100 mlの純水に対して、焼ミヨウバン0.1 gを用いた。% o.w.fとは、染める布の重量に対する染料の重さの割合 (% On Weight of Fiber) である。

染色方法は黄川田らの方法¹¹⁾に準じ、絹布を染浴に浸漬させ約60℃で40分間加熱し、60分間放熱させた後、焼ミヨウバンを溶解させた媒染液に40分間浸漬させた。その後、再度絹布を染浴に浸漬させ約60℃で40分間加熱し、60分間放熱させた。放熱後、純水で水洗いし乾燥させた。測定に供する絹布は20 mm × 45 mmの大きさに切断した。

2-2. 曝露試験

曝露装置はD65標準光源蛍光灯を取り付けた装置 (PANTONE x-rite) 内の底部から80 mmの高さに放熱性の高い網状の試料台を設置した (図1)。分光放射照度計 (CL-500A コニカミノルタ(株)) を用い、試料表面の照度が550~600 lxになる様調整した。

試料表面にあたる照度の測定には、分光放射照度計 (CL-500A コニカミノルタ(株)製) を使用した。測定波長範囲 : 360~780 nm, 測定波長間隔 : 1 nm, 測定モード : シングル測定, 視野 : 2°, ユーザー校正 : UC00, 測定時間 : AUTO と設定した。なお、測定前にはゼロ校正を行った。シャープカットフィルター (370 nm, 440 nm, 530 nm (HOYA)) を用いて、当該波長より短波長側をカットした照射光による曝露試験を行った。曝露試験は計5時間行い、30分毎に各試料を取り出して吸収スペクトルおよび色差を測定した。同測定を3回行った。本研究で使用したシャープカットフィルターはある特定の波長から長波長側のみを透過するようにしたものである。シャープカットフィルターを通した後の光の分光分布とエネルギーを求めするため、分光放射照度計の入力窓に各シャープカットフィルターを取り付け、測定位置近傍で入射強度をCL-500Aで測定した。試験に使用した光源および各シャープカットフィルターの分光分布を図2に示す。縦軸右側は、本研究で使用したシャープカットフィルターの透過率、左側は、光源の分光分布である。また、図2では見やすさを優先して光源の分光分布を相対値で表したが、入射強度の測定単位は $W/m^2/nm$ である。

曝露試験前後の吸収スペクトルを、積分球 (LISR-3100 (株) 島津製作所) を取り付けた紫外可視近赤外分光光度計 (UV-3101PC (株) 島津製作所) で測定した。スペクトル測定条件は、測光値 : 吸光度, 測定範囲 : 0.0~2.5, 波長範囲 : 300~800 nm, スキャン速度 : 中速, スリット幅 : 2.0 nm, サンプリングピッチ : AUTO (0.5 nm) に設定した。さらに、試料の変退色の挙動を検討するため、色彩色差計 (TCR-200 TIME Group) を用い、試料の中心部分を測色した。試料の色差は、試料を曝露前後で測色し、色差 ΔE^* を CIE $L^*a^*b^*$ 表色系による色差式 (JIS Z 8730) から算出した。設定条件は、light choose : D65 Light, Compensate Setting Allowed : 1.0で測色した。吸収スペクトル測定、測色の際は、試料背後に標準白色板を当てた。

試験中の温度および相対湿度を記録するため、装置内にはデータロガー (UX100-003 Onset Computer Corporation) を設置した。

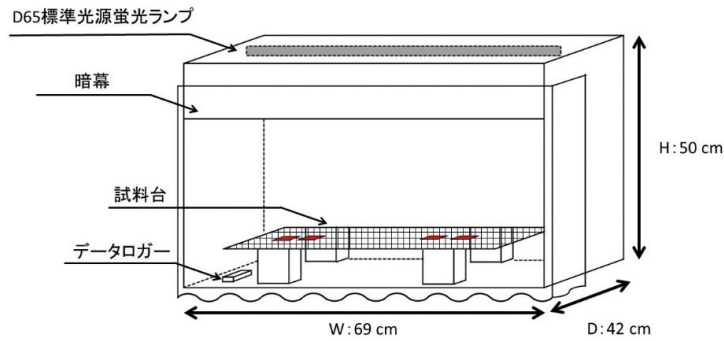


図1 曝露試験装置図

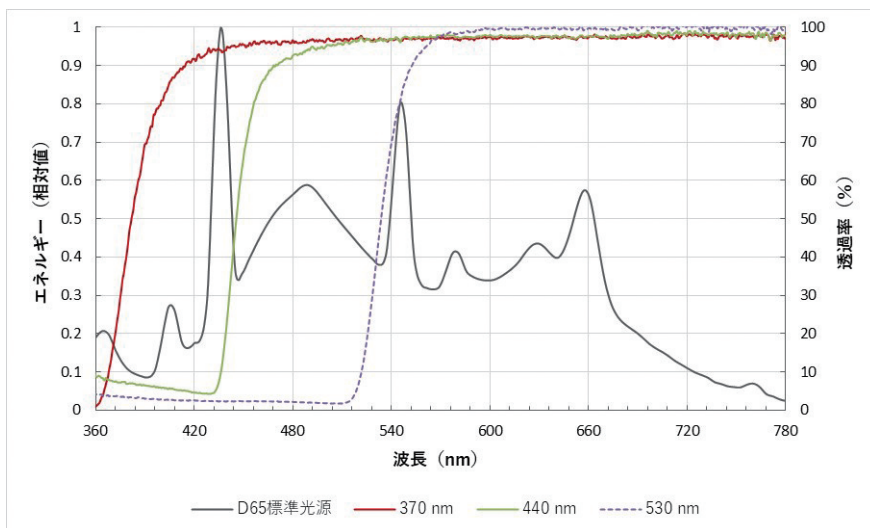


図2 D65標準光源蛍光ランプと各シャープカットフィルターの波長特性

3. 結果と考察

曝露試験期間中の温湿度制御は行っておらず、試験期間中の各装置内は $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $30 \pm 15\%$ であった。試験期間中の温度、相対湿度ともに安定した環境下で実験が行われたことが確認された。染色布は相対湿度が65%で変退色が促進されるという報告^{12,13)}がなされており、本実験での相対湿度変動は、変退色の進行に影響を与えた可能性は低いと判断した。

クルクミン試料の曝露試験前と5時間曝露した後の吸収スペクトルを図3に示す。曝露試験前の試料に対し、全波長照射、370 nm、440 nm、530 nmのシャープカットフィルターを通した試料を比較すると、全波長照射、370 nm、440 nmの試料の吸光度が530 nmから660 nmの波長域でわずかに増加した。長波長側の530 nmのフィルターを通した光のもとでは、吸光度の減少はほとんど認められなかった。

図4にクルクミン試料と未染色絹布試料（以下、未染色試料）のシャープカットフィルターを通した曝露試験による色差の挙動を示す。暴露試験前のクルクミン試料の表色系色度図の値

は、 L^* 値81.09, a^* 値9.63, b^* 値92.32であった。曝露時間が経過するにつれ、明るさを示す L 値が減少し、 a 値は赤方向、 b 値は青方向すなわち黄色味が減少する方向に変化した。未染色試料では、色の変化は見られなかった。

クルクミン試料では、全波長照射、370 nm、440 nm、530 nm のフィルターを通した試料の順に色差が大きかった。また、未染色試料の色差は、全曝露期間で小さかった。

図4の横軸は曝露時間であるが、横軸を時間軸から吸収された光の量に関係する量に変換する必要があったと考えた。本報告では、横軸を累積曝露エネルギーに変換することとした。

D65標準光源蛍光ランプ放射光を各シャープカットフィルターを通したのちの各波長でのエネルギーについて測定し、放射強度の累積エネルギー値を計算した。全放射の場合、

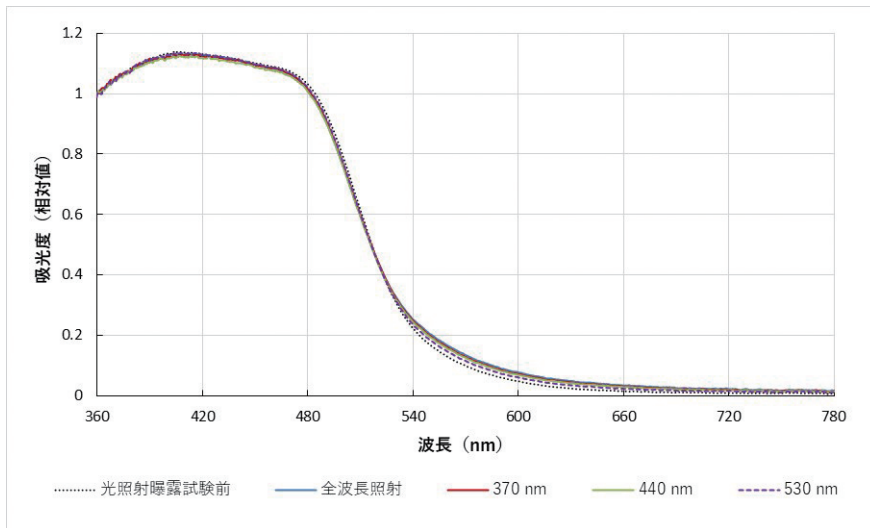


図3 各試料の曝露試験前と5時間曝露後の吸光度

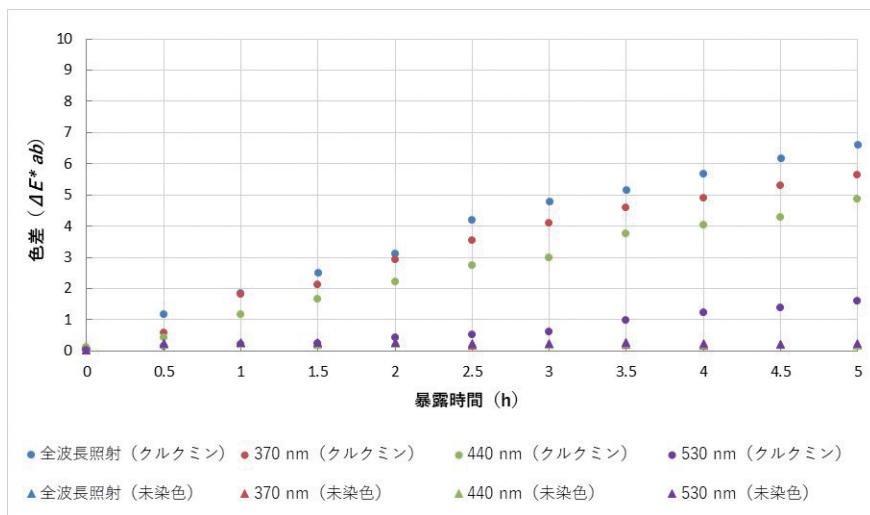


図4 各試料のシャープカットフィルターを通した曝露試験による色差の挙動

CL-500A で1 nm ごとの強度が $W/m^2/nm$ の単位で得られ、360 nm から780 nm の照射光エネルギーの積算は、1 nm ごとの強度の積算値として得られる (単位 W/m^2)。1 W=1 J/s であり、0.5時間 (1,800秒) 照射した場合の累積曝露エネルギーの単位は、 J/m^2 となる。エネルギー値に曝露時間を積算したものを横軸にして、図4を改訂すると図5が得られた。

図5では、縦軸は曝露試験前後の色差 $\Delta E^* ab$ とし、横軸はエネルギー値に曝露時間を積算した値を示す。退色の進行度と関連する色差の変化は、累積曝露エネルギー値と相関した。クルクミンの可視域での吸収極大は460 nm¹⁴⁾であり他の吸収帯はなく(図3)¹⁵⁾、各シャープカットフィルターで照射波長範囲を限定して生じた変色は、その累積曝露エネルギー値にはほぼ比例したと考えられる。未染色試料でも同様に累積曝露エネルギー値を算出した結果、 $\Delta E^* ab$ の値はいずれの試料においても小さかった。

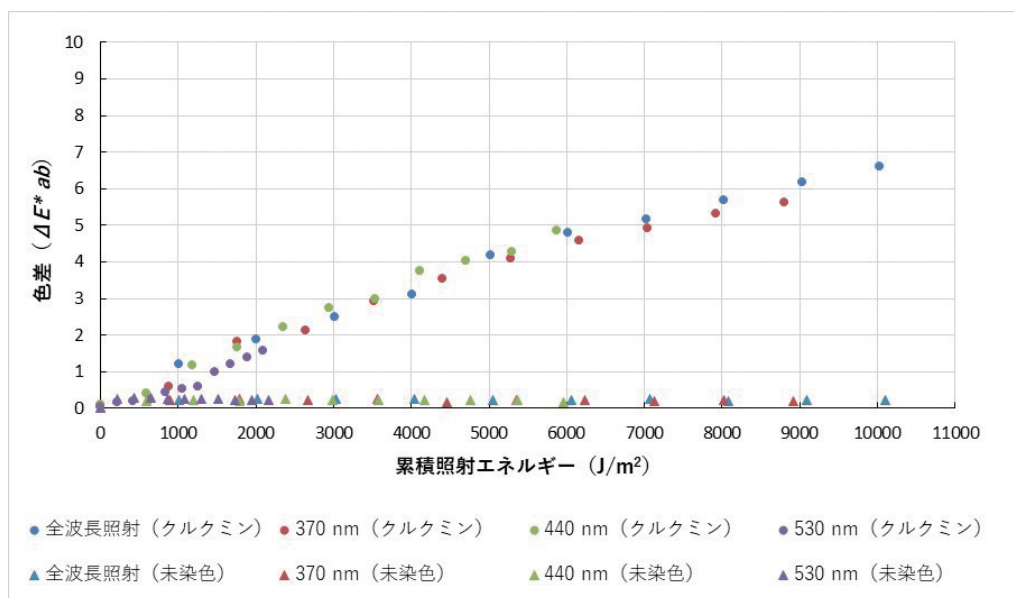


図5 累積曝露エネルギー (J/m^2) と色差の相関

4. 終わりに

前報^{7,8)}では、照射光量と曝露時間が大きかったため染料の変退色だけでなく、試験布に用いた絹自体の劣化も加味している可能性があった。そこで本報では、照射光量と時間を減少させ、シャープカットフィルターを用いて抽出した特定波長照射下による曝露試験を行い、実際に近い退色状況で光の波長による退色のしやすさと波長依存性の関係を検討した。その結果、人間が感知するわずかな変退色においても、光に対する染料の累積曝露エネルギーの検討は有効であることが分かった。

参考文献

- 1) 片野真意子, 斎藤昌子, 河本康太郎: 美術館・博物館展示用光源による天然色素染色布の変退色防止効果, 照明学会誌, 83-5, pp.314-319 (1999)

- 2) 霜鳥真意子, 河本康太郎, 斎藤昌子: 各種蛍光ランプによる天然色素染色布の変退色への影響に関する比較検討—同一照度による評価—, 照明学会誌, 87-2, pp.85-89 (2003)
- 3) 半澤重信: 博物館建築 博物館・美術館・資料館の空間計画, 鹿島出版会, p.164 (1991)
- 4) 石川陸郎: 照明の手引き—展示照明と列品の劣化—, 古文化財の科学, 20・21, pp.70-82 (1980)
- 5) 石井美恵, 森山巖興, 戸田雅広, 河本康太郎, 斎藤昌子: 白色 LED ランプに対する天然染料染色布とブルースケールの変退色挙動: 美術・博物館用照明としての適正検証, 照明学会誌, 91-2, pp.78-86 (2007)
- 6) 斎藤昌子, 中村弥生, 森山巖興, 河本康太郎: 白色 LED ランプの美術・博物館用照明としての適性—天然染料染色布の変退色—, 照明学会誌, 98-11, pp.585-592 (2014)
- 7) 相馬静乃, 吉田直人, 佐野千絵: 特定波長域を遮光した光照射下における黄色系染料を主とした有機染料の変退色挙動, 保存科学, 60, pp.51-60 (2020)
- 8) 秋山純子, 相馬静乃, 吉田直人, 佐野千絵: 特定波長域を遮光した光照射下における黄色系染料の変退色挙動, 日本文化財科学会第38回大会要旨集, pp.256-257 (2021)
- 9) 見城敏子: 光モニターの利用—展示照明の安全な使用のために—, 保存科学, 25, pp.37-42, (1986)
- 10) 佐野千絵: 美術館・博物館の展示の変退色, 色彩学会誌, 1-3, pp.148-151 (2022)
- 11) 黄川田翔, 吉田直人, 佐野千絵: 美術館・博物館の資料保護に向けた光曝露量の評価方法—染色布を事例に—, 照明学会誌, 100-2, pp.74-81 (2016)
- 12) 登石健三, 見城敏子, 石川陸郎: 染織品の褪色とその防止の試み, 古文化財の科学, 16, pp.19-26 (1959)
- 13) 笠作奈樹, 霜鳥真意子, 河本康太郎, 斎藤昌子: 天然色素染色布の変退色に及ぼす光源と湿度の影響, 文化財保存修復学会誌, 45, pp.1-11 (2001)
- 14) 下山進, 野田裕子, 勝原伸也: 光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる日本古来の浮世絵版画に使用された着色料の非破壊同定, BUNSEKI KAGAKU, 47(2), pp.93-100 (1998)
- 15) 高木秀明: 黄色天然染料の光吸収特性への理論化学的試み, 文化財情報学研究, 18, pp.13-21 (2021)

キーワード: 黄色系染料 (natural yellow dye); 分光分布 (spectral distribution); 分光照射エネルギー (spectral irradiance energy); 吸光 (absorbance); 変退色 (discoloration)

Degradation and Fading of Textiles with Curcumin Under Specific Portions of D65 Sources Using Sharp Cut Filters

SOMA Shizuno, AKIYAMA Junko and SANO Chie*

The present study examined in detail the initial light-induced fading behavior of curcumin exposure tests under specific wavelength light irradiation extracted with a sharp-cut filter for a shorter period of time and at a weaker illumination, test fabrics were dyed with the dye curcumin, a sample stand was set up in an apparatus equipped with a D65 standard light source, and exposure tests were conducted using three different optical filters. The exposure time was 5 hours, and the absorbance of the test cloth taken out every 30 minutes was measured with a UV-visible spectrophotometer with an integrating sphere. In addition, the center of the sample was colorimetrically measured with a colorimeter. The color difference of the samples was measured before and after exposure, and the color difference ΔE^* was calculated from the color difference formula (JIS Z 8730) based on the CIE $L^*a^*b^*$ color system. As a result, it was found that the examination of the dye's absorption energy for light was valid even for human-sensible discoloration and fading.

*Emeritus Researcher, Tokyo National Research Institute for Cultural Properties