

〔報文〕 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（3） — 染織品を想定した試験片の紫外スペクトル測定 —

吉田 直人

1. はじめに

染織文化財などの染料を非破壊的に分析，同定するための情報のひとつとして，染料分子が可視領域の光を特異的に吸収する性質を利用した「可視反射分光法」の研究が，国内では特に1970年代以降文化財科学の研究者によって行われており，基礎的な検討とともに，実際の文化財資料を対象とした報告もされている^{1~5)}。これらの研究成果により，可視反射スペクトルの染料同定のための情報としての価値が高められた。一方，反射スペクトルは，基質繊維や媒染剤との相互作用，また染料そのものからの蛍光などによる影響を受けやすいことから，反射スペクトルの解釈については慎重を要し，3次元蛍光スペクトル^{6,7)}など，複数の情報を総合して判断することが必要であるのと指摘もなされている^{4,5)}。

筆者は，同軸光ファイバー照射・受光型超高感度分光光度計を用いた紫外・可視反射スペクトル測定を通じ，可視域に比べてシャープな吸収帯を示し，また近接分子との相互作用による影響が比較的小さい，紫外域の吸収帯の数や吸収極大波長などの情報が，染料同定のための有力な情報となることを既報で指摘した^{8~10)}。現在，染織品の染料を対象とした，この装置による紫外反射スペクトル分析の実用化を目指して基礎的な検討を続けている。実際の染織品を測定する際には，反射率100%を定義する白色校正を同一資料の未染色部分で行う場合と，標準白色板で行う場合が考えられる。今回は，これら二つの条件下での，染織品を想定した試験片の紫外反射スペクトル測定を行った。その結果から，基質の性質の違いなどを考慮した染料の吸収帯検出の可否などについて検討した。

2. 試験片・測定

2-1. 試験片

3種類の基質（濾紙，木綿および絹の生地）にそれぞれindigo（藍の色素成分），berberine（黄檗の色素成分），cochinealで染色した計9種類の試験片を作成した。indigoはハイドロ建てでの染色を行った。染色濃度の調整は行っていない。

濾紙は無蛍光であるが，木綿および絹からは図1に示すように，前者は可視域，後者は紫外域に蛍光が観測された。絹については，励起・発光波長が既報^{8,6)}と類似しており，トリプトファンなどの絹成分に由来すると推測される¹¹⁾。木綿の蛍光については，蛍光増白剤からのものである可能性が高いと考えている¹²⁾。両者ともに，水洗浄を繰り返しても蛍光強度はほとんど変化しなかった。

色素溶液の吸収スペクトルを図2に示す。紫外域では，それぞれ下記の波長を極大とするシャープな吸収帯が認められた。

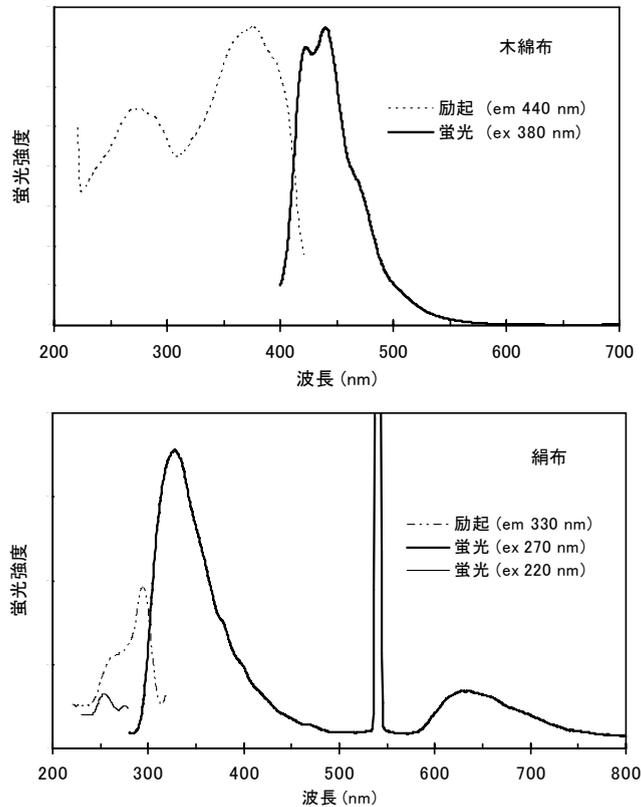


図1 試験片の基質として用いた木綿および絹の励起・蛍光スペクトル (日本分光製蛍光光度計 FP-6500による測定)

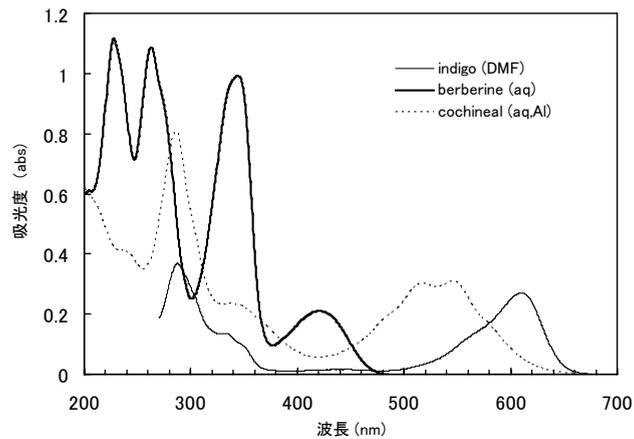


図2 indigo, berberine および cochineal 溶液の吸収スペクトル (島津製作所製 UV-3101 による測定)。berberine および cochineal は水溶液, indigo は *N,N*-Dimethylformamide (DMF) 溶液での測定である。DMF による強い光吸収のため, indigo 溶液は 270 nm 未満の測定は不可能であった。

Indigo : 290.0 nm
berberine : 226.5, 261.5, 343.0 nm
cochineal : 287.5 nm

2-2. 反射スペクトル測定

反射スペクトル測定は、大塚電子製超高感度紫外・可視分光光度計 MCPD-7000により、暗室内で実施した。そのシステム構成は既報^{8~10)}を参照して頂きたい。照射光は重水素ランプ(220-380 nm)とハロゲンランプ(>380 nm)の組み合わせによる白色光である。白色校正は、試験片と同一の生地(または濾紙)、または財団法人日本色彩研究所から市販されているセラミック製標準白色板によって行った。測定条件は下記のとおりである。

- ・ 照射・受光同軸ファイバー先端・試料間距離 1 cm (照射径 約 3 mm)
- ・ 測定波長域 220-400 nm
- ・ 測定時間 350 msec
- ・ 照射角/受光角 0° / 0°

試験片平面に対し垂直方向に照射し、5回連続測定した結果の平均を反射スペクトルとして取得した。

受光ファイバーが検出する光は、照射方向に対し360°に近いものであり、拡散反射光のみではなく、正反射光も含まれる。また、絹試験片では蛍光も含まれる。受光した光は、これらの要因に関わらず全て便宜上“反射光”として表し、各波長における反射率を R(%)として、下式によって吸光度を求めた。

$$\text{吸光度} = \log(100 / R) \quad \text{--- (1)}$$

標準白色板で白色校正を行った場合は、さらにその反射特性に基づいた吸光度補正を行った。標準白色板表面での照射光の反射率は、可視域ではほぼ一定であるのに対し、紫外域では急激に低下し、さらに波長によって変動するためである(図3a)。そこで、550 nmにおける照射光強度と反射光強度の比を1とした波長毎の相対反射率を cとし(図3b)、下式によって、吸光度補正を行った。

$$\text{吸光度(補正)} = \log[(100/c)/R] \quad \text{--- (2)}$$

3. 反射スペクトル測定結果

3-1. 同一基質で白色校正を行った場合

試験片と同じ基質による白色校正を行った後測定した反射スペクトルを、染料別に図4に示す。比較のため、溶液の吸収スペクトルも重ねた。

濾紙および木綿布を基質とした試験片の反射スペクトルは、溶液の吸収スペクトルと比較して、繊維などとの相互作用に起因する最大10 nm程度のシフトや、拡散反射光と正反射光の比率の変化などによると思われるゆがみが生じているものの、それぞれの染料による光吸収に帰属される吸収帯が比較的明瞭に検出された。indigoで染色した試験片からは、DMF溶液では測

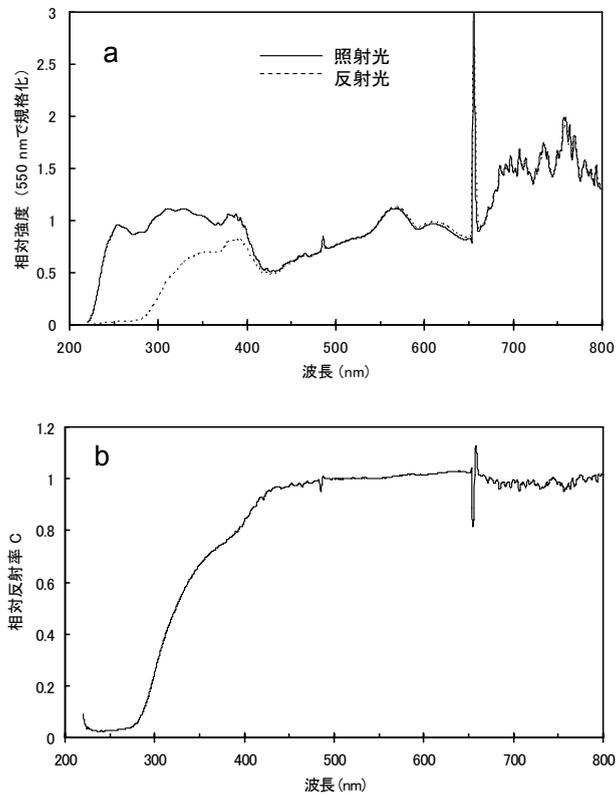


図3 a) 550 nmで規格化した照射光のスペクトル (実線) および標準白色板からの反射スペクトル (点線)。
 b) 標準白色板の相対反射率 c (550 nmにおける値を1とした)。 c の値は、式2における補正係数である。

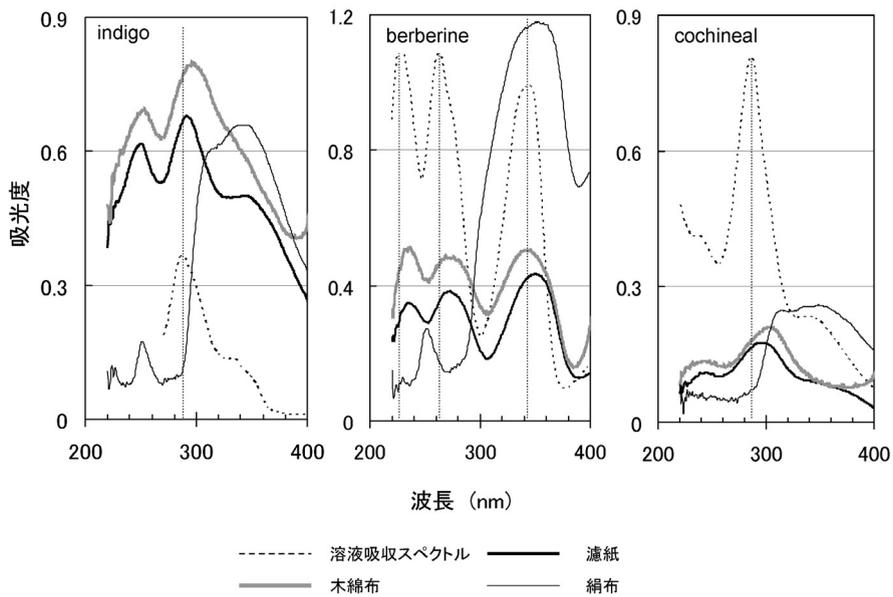


図4 試験片の紫外反射スペクトル(同一基質による白色校正)。縦線は溶液での吸収極大を示す。

定出来ない250 nm付近を極大とする吸収帯も検出された。

一方、絹に染色した試験片では、溶液の吸収スペクトルとは大きく異なるスペクトルとなり、染料に帰属出来る吸収帯は全くと言っていいほど検出されなかった。300 nm付近から短波長側にかけては、吸光度の減少がみられた。これは、絹のタンパク質成分がこの波長域に強い吸収を持つ¹³⁾こと（これを示すスペクトルを図5に示しているが、詳細は次節で述べる）に起因、つまり、染色によるマトリックス効果によって、タンパク質の光吸収が減少し、さらにその度合いが、染料の吸収よりも相対的に大きいためであると考えている。また、絹試験片では300 nm付近から長波長側にかけては幅広い“吸収帯”がみられた。これは、絹からの蛍光が染料分子によって再吸収されたことにより、吸光度の見かけ上の増大として現れたものであると推測される。

3-2. 標準白色板で白色校正を行った場合

標準白色板で白色校正を行った試験片の反射スペクトルは、染料や基質に存在する物資の吸収、蛍光の他に、基質からの拡散反射光の性質も影響されたものである。従って、まず基質の反射スペクトルを示し、続いて試験片のスペクトルについて報告する。

3-2-1. 基質の反射スペクトル

図5は標準白色板で白色校正を行い、式2で補正した基質の反射スペクトルである。励起・蛍光スペクトル(図1)との比較のため、可視域(~700 nm)までのデータを示した。

まず濾紙は、短波長側から長波長側にかけてゆるやかに吸光度の減少がみられた。特異的な吸収は観測されなかった。これは、ファイバーが検出した反射光のうち、拡散反射光に対する正反射光の割合が、短波長側ほど標準白色板と比較して減少していることを反映している。つまり濾紙における吸光度の波長依存性は、波長毎の拡散反射率のみが影響していると考えている。木綿の反射スペクトルでは、濾紙と同じ理由による長波長側にかけての吸光度減少の他に、蛍光物質の励起・発光と一致する波長帯(図1参照)に吸光度の増加および減少がみられた。絹の反射スペクトルでも、長波長側にかけての吸光度減少がみられたのに加え、220 nmから300 nmにかけて、蛍光物質の励起波長帯(図1参照)よりも幅広く、強い吸収帯が認められた。

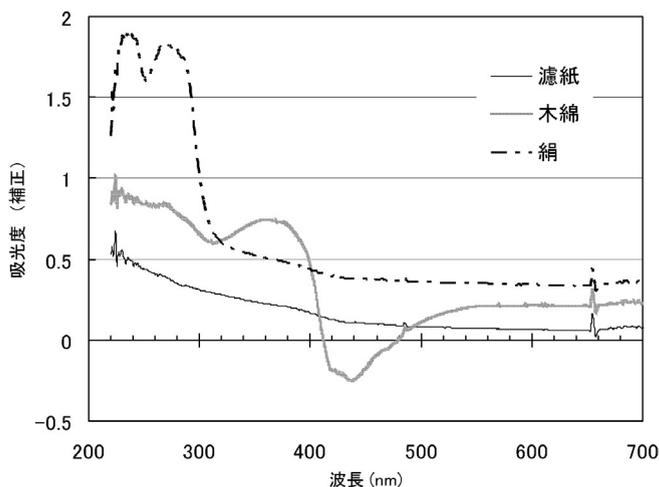


図5 試験片に用いた基質の反射スペクトル(標準白色板による白色校正)

これは、絹タンパク質の芳香族アミノ酸およびペプチド結合部位による吸収を示している¹³⁾。また絹では、蛍光スペクトルでは観測された300 nmから400 nm付近にかけての蛍光(図1参照)が反射スペクトルでは明瞭には認められなかった。この理由としては、反射スペクトル測定は白色光を照射しているため、蛍光強度が反射光強度に比べ小さいことが反映されたのではないかと推測している。

3-2-2. 試験片の反射スペクトル

標準白色板で白色校正を行い、式2によって補正した試験片の反射スペクトルを、基質および染料別に図6に示す。また、溶液の吸収スペクトルも併せて示した。

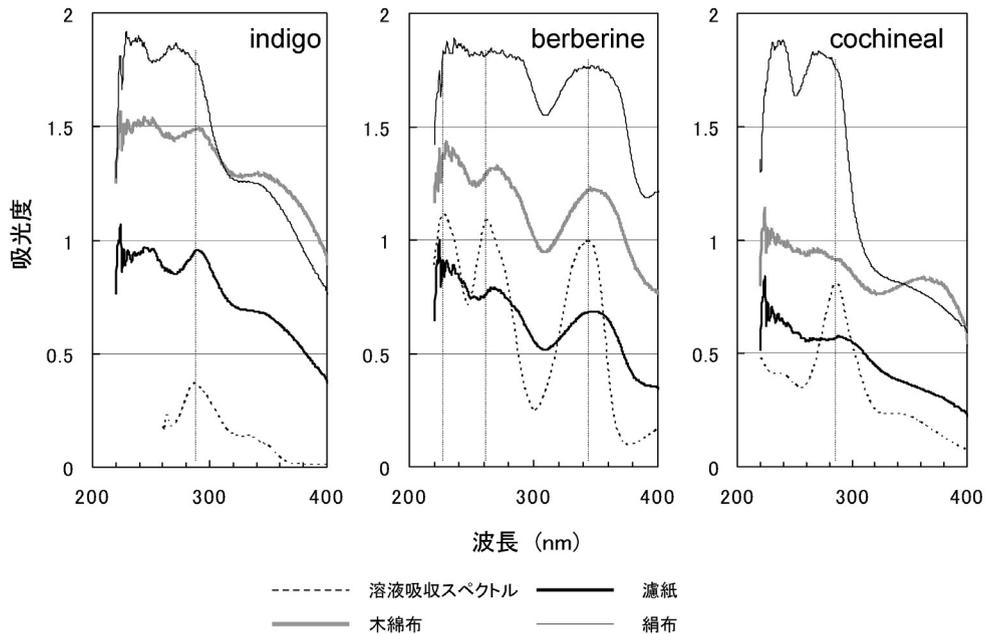


図6 試験片の紫外反射スペクトル(標準白色板による白色校正)。縦線は溶液での吸収極大を示す。

濾紙を基質とした試験片の反射スペクトルでは、3種の染料ともに、溶液の吸収スペクトルとほぼ同じ波長に、吸収帯の存在が確認された(ただし、berberineの最も短波長側の吸収帯はノイズにより認められなかった)。また、indigoの250 nm付近における吸収帯もやや不明瞭ながら検出された。染色濃度が低かったため、cochinealの吸収帯は非常に不明瞭であるが、溶液とほぼ同波長に確認出来る。

木綿を基質とした試験片の場合、蛍光物質による吸収が弱い(図5)300 nm以下の波長帯では、染料の吸収帯が比較的明瞭に確認された。一方、300 nm以上では、蛍光物質の比較的強く幅広い吸収帯が存在するため、染料の吸収帯との重なりを生じた。berberineの吸収帯は、蛍光物質のものがオーバーラップし、両者の区別は困難であった。

絹を基質とした試験片では、3種の染料ともに、吸収帯を認めることは出来なかった。200 nmから300 nm付近にかけての絹のタンパク質成分による強い光吸収、および300 nm以上の波長帯における蛍光物質の染料による再吸収による影響が強くスペクトルに現れる結果となっ

た。

濾紙を基質とする試験片の補正を行った反射スペクトルに対し、さらにkubelka-munk式に基づいた補正を試みた。kubelka-munk式は、色材相における光の吸収と散乱との関係を表すもので、下記のように示される。

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad \text{----- (3)}$$

K, Sはそれぞれ吸収係数と散乱係数を、Rは反射率を表す。式2から反射率Rを求め、kubelka-munk式による補正を行った結果を図7に示す。この補正により染料の吸収帯はさらに明瞭となった。ただし、kubelka-munk式は、拡散反射スペクトルを前提にしているため、正反射光も検出しているこの測定結果に関しては、その妥当性について、今後詳細に検討したい。

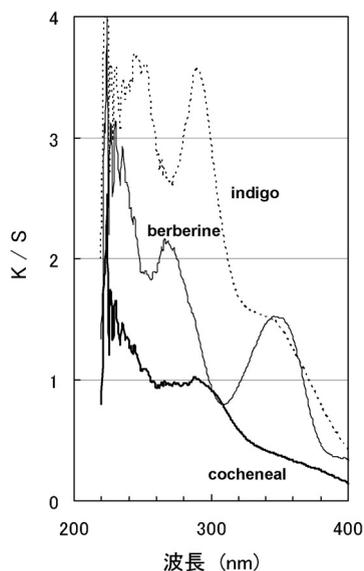


図7 標準白色板で白色校正を行った、濾紙を基質とした試験片の反射スペクトル(図6太線)に対し、kubelka-munk補正したスペクトル

4. 考察

同一資料の未染色部位、または標準白色板による白色校正を前提とした、染織品の紫外反射スペクトル分析を想定し、試験片の測定を行った。前章で述べた結果をもとに、実際の染織品染料分析にあたっての適用可能範囲などについて、白色校正方法別に考察する。

4-1. 同一資料での白色校正を行う場合

木綿のようなセルロース系繊維を基質とする染織品の場合、繊維自身は今回の測定波長域(220~400 nm)では光吸収を起こさない。従って、反射スペクトルによって、染料の吸収帯を“信頼出来る情報”として検出できる可能性は、増白剤など、付加された蛍光物質の有無、およびその発光波長による。蛍光物質が存在しない場合、スペクトル測定によって検出される吸収帯は染料に帰属するものと判断出来る。また、蛍光物質が存在する場合でも、その吸収は白

色校正によって差し引かれるため、この波長域では、染料の吸収帯を検出することが可能である。さらに、発光が可視域であれば、全波長域での染料の吸収帯が検出可能である。しかし、発光が紫外域である場合は、染料分子による再吸収がスペクトルに反映される可能性が高いため、その波長域でのスペクトル情報は利用すべきではない。

一方、絹を基質とする染織品の場合、その成分であるタンパク質が200~300 nmに強い吸収を持つ(図5)。染色によるマトリックス効果の影響を強く受ける可能性があるため(図4)、この波長域における染料の吸収帯検出は困難であろう。また、300 nm以上では、発光が起こらない波長域に限り、セルロース系繊維と同様、測定可能である。

同一資料の白地部分で白色校正する場合は、あわせて励起・蛍光スペクトル、および反射スペクトル測定を行い、その結果から染料の吸収帯を“信頼出来る情報”として検出出来る波長域を慎重に検討したうえで、染色部分の反射スペクトル測定を実施すべきである。

4-2. 標準白色板での白色校正を行う場合

セルロース系基質では、同一資料での白色校正を行う場合と同様、蛍光物質の存在が、反射スペクトル測定の可能性を左右する。蛍光物質が存在しない場合は、反射スペクトル測定により、測定波長域全域において、染料の吸収帯を検出することが可能である。一方、蛍光物質が存在する場合は、同一資料で白色校正を行う際とは異なり、その吸収帯も反射スペクトルに影響を与える。従って、蛍光物質の吸収、発光帯を除いた波長域のみ、染料の吸収帯を検出しようと考えるべきである。

絹を基質とする染織品では、200 nmから300 nmにかけては、タンパク質の吸収が強く、染料の吸収帯は検出困難である。また、300 nm以上の波長域では、発光が起こらない波長域のみにおいて検出可能である。

同一資料で白色校正を行う場合と同様、あらかじめ、染料の吸収帯検出が可能な波長域を見定めなければならない。しかし、標準白色板で白色校正を行うのは、同一基質の白地部分が存在しない資料の場合であると想定される。従って、前節で述べた方法での検討は不可能である。この場合、測定部位の励起・蛍光スペクトル測定を行うことにより、波長域の検討を行うことがある程度可能である。染色されている部位では、基質のみではなく、染料からも蛍光を発する可能性がある。しかし、染織品に使われる染料の蛍光は、その多くが可視域である^{2,4~7)}。従って、染色部位から発する紫外域の蛍光は、基質に存在する物質に由来すると推定することが出来るが、資料の色味や、その作成年代などから、ある程度染料を推定し、文献からその蛍光データを参照して総合的に判断する方がより確実であろう。

5. さいごに

染料の非破壊分析、同定をひとつの手法で完遂することは困難であるため、複数の科学的原理に基づいた情報を総合的に判断することが重要である。紫外スペクトルも、その情報の1つとして有用であることは第1章で述べた。今回の報告では、染織品を想定した試験片の紫外反射スペクトル測定およびその検討を通じ、染料の吸収帯を測定出来る波長域は、基質自体の光吸収や発光に依存することを明らかにした。従って、紫外反射スペクトルの適用波長域は限定的にならざるを得ない場合もある。しかし、たとえ限定的ではあっても、そこから得られたスペクトルは染料の同定に少なからず寄与すると筆者は確信している。

また、同軸光ファイバー照射・受光型分光光度計は、測定部位や測定領域を比較的柔軟に選択出来るという利点がある一方、正反射光の影響を受けやすく、スペクトルにゆがみが生じる

可能性が、積分球を持つ分光光度計に比べると高い。より信頼性の高いスペクトルを得るために、その補正方法については今後さらに検討を重ねたい。

参考文献

- 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, 302-317(1980)
- 2) 三好正毅, 松田泰典: 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, 古文化財の科学, 32, 47-53(1987)
- 3) 松田泰典, 三好正毅: 古代染織資料の非破壊分析, 古文化財の科学, 34, 1-10(1989)
- 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, 1-15(2000)
- 5) 奈良文化財研究所編『絹文化財の世界—伝統文化・技術と保存科学—』, 角川学芸出版, 156-167(2005)
- 6) 下山進, 野田裕子: 三次元蛍光スペクトルによる古代染織遺物に使用された染料の非破壊的同定法の再検討, 分析化学, 43, 475-480(1994)
- 7) 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)
- 8) 吉田直人, 三浦定俊: 超高感度紫外・可視分光光度計による有機染料非破壊分析(1), 文化財保存修復学会第26回大会研究発表要旨集, 170-171(2004)
- 9) 吉田直人, 三浦定俊: 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), 保存科学, 44, 17-24(2005)
- 10) Naoto Yoshida, Possibility of Non-Destructive Dye Analysis by UV-Visible Spectroscopy, pp.144-151, The 28th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, 06.03
- 11) 柏木希介: 古代の繊維・染料および顔料の分析, 考古学と自然科学, 14, 39-53(1981)
- 12) 渡辺隆司, 工藤憲三, 深澤達矢, 清水達雄: 三次元励起・蛍光スペクトル法による下水中の界面活性剤および蛍光増白剤の分析, 第9回衛生工学シンポジウム要旨集, 128-132(2001)
- 13) 平林潔, 朝倉哲郎: 絹の化学と構造・物性, 繊維学会誌, 45, 463-468(1989)

キーワード: 染料(dye); 染織品(textile); 非破壊分析(non-destructive analysis); 紫外反射分光法(UV reflection spectroscopy)

Study of Non-Destructive Dye Analysis by UV-Visible Reflection Spectroscopy (III) - Measurement of UV Spectra on Textile-like Test Pieces -

Naoto YOSHIDA

UV reflection spectra of textile are possibly valuable information for the identification of unknown dyes. In this study, UV spectra of textile-like test pieces were measured under two different white calibration procedures, by the same substitutes and standard white calibration plate. As a result, it became clear that UV spectra are possibly altered by absorption and/or emission of emissive contents existing or binding on substitutes. Wavelength region which can detect absorbance of dyes is discussed, based on measured spectra.