

# 〔報告〕ファイバー送受光型分光光度計による 平面文化財資料の反射スペクトル測定における 誤差に関する考察

吉田 直人

## 1. はじめに

東京文化財研究所が導入した超高感度分光光度計（大塚電子製MCPD-7000）を核としたファイバー送受光型紫外・可視反射スペクトル測定システムは、蛍光X線法<sup>1)</sup>などでは検出できない有機性の文化財材料、その中でも特に染料の同定につながる情報を非破壊・非接触的に得ることを目的としたシステムである。このシステムでは、直径数ミリ（後述するように、測定距離を変えることにより調節可能）という狭い領域の反射スペクトルを数十ミリ秒から最長でも2秒という短時間で高精度に測定することが可能である。これまで著者は、モデル試料を対象とした実験室レベルでの測定を行い、このシステムによって得られたスペクトル情報が染料の同定に際し有力な根拠のひとつとなることを発表してきた<sup>2-5)</sup>。

今回は、この研究の一環として、実際の文化財資料を対象としたスペクトル測定を想定し、予想されるシステムの条件設定の制約に起因する誤差について検討を行った。これまでのモデル試料測定では、測定位置や測定時間などの条件は、試料に応じて任意に設定することができた。しかし、文化財資料の測定にあたっては、モデル試料の場合とは違い、資料の安全確保（接触や破損などの防止）が絶対必要であるので、資料の大きさや表面状態（凸凹の有無など）などによって、測定位置合わせの方法や測定距離（ファイバー先端・資料間距離）の確保などにある程度の制約や限界が生じることは避けられない。また、ひとつの資料に測定ポイントが複数存在する場合、測定完了までに長時間要することもあるため、光源出力や検出感度の安定性も問題となろう。文化財資料の測定はやり直しが出来ない場合が多いので、起こりうる誤差要因とその程度をあらかじめ検討し、測定結果の解釈に対する妥当性や信頼性を高める工夫を講じなければならない。

今回は、染織品や絵画などに代表される平面資料の反射スペクトル測定を想定し、システム電源投入から測定完了までの一連のプロセスにおける測定条件の変化などに伴う誤差要因を予測し、その誤差の程度について実測し、それらの結果から定性・定量測定に与える影響について考察した。また、絹布と和紙のモデル試料を使って、測定中の光照射（特に紫外線）による影響についても実測結果に基づいて検討した。

## 2. 測定システムの概要

測定システムは、分光光度計、外部光源、光ファイバーおよびRS-232Cケーブルで分光光度計と接続したWindows系OS搭載PCから構成され、分光光度計の制御は専用ソフトウェアを介して行う。

MCPD-7000（写真1左、以下分光光度計と表記する）は検出部にブレー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分光光度計で、測定波長

範囲は220nm～800nm（波長分解能は最大1.25nm）と近紫外域から可視域全域にまで至る。測定時間は20ミリ秒から2秒の間で任意に設定可能である。また、測定回数を設定でき、その平均値が結果として記録される。

MCPD-7000には光源が内蔵されていないため、外部光源を使用する。当研究所では、大塚電子から同機用光源として販売されているMC-2530（写真1右、以下、光源と表記する）を使っている。MC-2530には重水素ランプ（出力25W）およびハロゲンランプ（出力20W）が搭載されており、それぞれ電源は独立している。電気的な光量調節はできないが、ファイバーの差し込み深さを変えることにより調節可能である。



写真1 (左) MCPD-7000 (右) MC-2530

光源の発光特性を図1に示す。重水素ランプの発光域は主に紫外域から可視域の短波長側（220～520nm）、および可視域の長波長側（655nm以上）である。658nm付近に強い輝線が発生する。ハロゲンランプの発光域は紫外域長波長端から可視域全域（340nm以上）である。両方のランプを点灯した場合、それぞれを単純に足した発光となる。

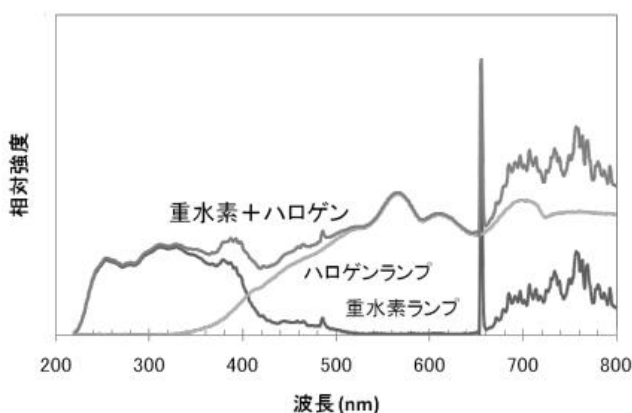


図1 MC-2530の発光スペクトル

送光用、受光用それぞれ30本ずつをランダム配置した直径1mmのY字型石英製光ファイバー（全長3メートル）はアルミでシールドされている（写真2）。分岐部（長さ50cm）の先端をそれぞれ分光光度計と光源に差し込み、同軸部（長さ2.5メートル）先端から資料に光照射を行う。照射系は測定距離（ファイバー先端・資料間の距離）によって変わる。資料面に対し、垂直に照射した場合、測定距離1.0cmでは照射径約3mmで、距離に比例して照射径は大きくなる。



写真2 光ファイバー

### 3. 検討項目

今回は絵画や絵図などの平面資料の複数のポイントを対象とした測定を想定した。測定にあたっては次にあげる制約があるものとする。

- ・資料は試料台に拵げ、上から垂直にファイバーを設置し、照射することとする。
- ・非接触で行うため、測定距離は1.0cmとする。ただし、資料の平面性が完全ではなく、多少の凹凸があることから、ポイントごとに数ミリ程度ずれが生ずることは避けられない。
- ・照射位置合わせはファイバーを平面的に移動させることにより行うこととする。
- ・白色校正は資料測定に先立って1回限り行う。

測定のプロセスは

(1) 光源および検出器の電源投入 (2) 光源出力および検出器の感度が安定したと判断した後白色校正 (3) 最初の測定ポイントへのファイバー移動 (4) 反射スペクトル測定 (5) 次のポイントへのファイバー移動と測定 (以下その繰り返し) である。

ここから、下記に示す要因で誤差が生じる可能性があると考えた。

- ・測定中の光源出力および検出器感度の安定性に依存する誤差
- ・ファイバー移動によって、そのジオメトリが変化し、損失量が変化することによる反射光検出強度の誤差
- ・測定距離のずれによる、照射光強度、照射系の変化および反射光検出量変化による誤差

これらについて、実際の資料測定を想定したシステムの配置を行い、実測により、それぞれの誤差の有無とその程度を見積もった。

また今回、照射光による資料への影響(光化学的変化)についても、絹布と和紙のモデル試料を対象に検討した。

## 4. 測定結果・考察

### 4-1. 光源および検出器の安定性

測定を行っている間は、光源出力、検出器感度の両者が十分安定していることが望ましい。電源投入直後は不安定であることが考えられるので、安定してから測定する必要がある。

まず、光源の電源投入後の出力変化を測定した。測定は、光源に取り付けた1mの光ファイ

パー（Y字型と同材質）を通った光の強さを、Y字型ファイバー（写真2）を取り付けた分光光度計によって測定することによって行った。両ファイバー先端間の距離は3cmとした。分光光度計の電源を投入した1時間後、光源の両ランプの点灯を開始し、5分後の発光強度を基準とした5分毎の強度を測定した。いくつかの波長における強度変化の推移を図2に示す。ハロゲンランプからの発光が主である500nm, 600nmでは電源投入後20分程度の間はごくわずかに減少を続けたものの、それ以降はほぼ安定であった。一方、重水素ランプ（250nm, 300nm）は安定するまでにやや時間を要し、特に250nmでは40分程度要した。両方のランプからの発光が混在する波長（400nm, 750nm）では、重水素ランプの安定性に依存しているようである。

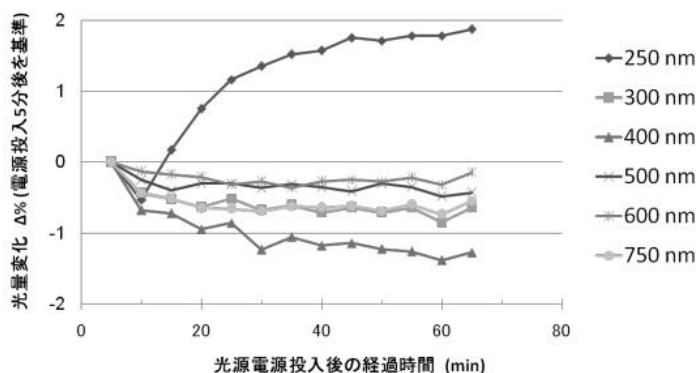


図2 光源電源投入後の発光強度変化（測定時間20msec×20回）

続いて、分光光度計側の安定性についても実測した。先とは逆に、光源の両ランプ電源投入1時間後に分光光度計の電源を投入し、その5分後を基準とした検出強度の経時変化を測定した。その結果（図3）、どの波長域も電源投入後概ね25分程度までごくわずかであるが（最大でも0.25%）減少を続けたのち、ほぼ一定した。さらに、光源（ハロゲンおよび重水素ランプ）と分光光度計の電源をほぼ同時に投入したのち、50分後および120分後の検出光量を比較したところ、どの波長もその差は0.2%以内であった。

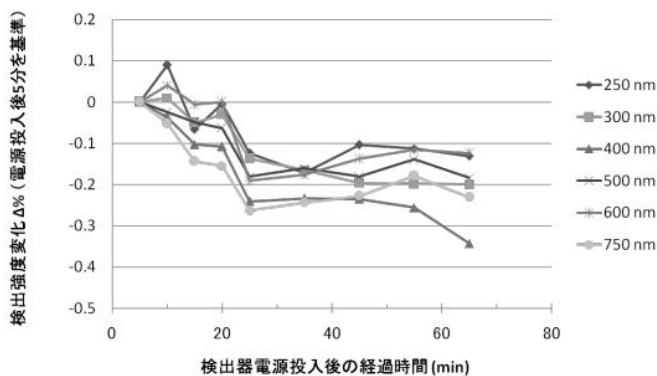


図3 検出器電源投入後の光検出強度変化（測定時間20msec×20回）

これらの結果から、電源投入後の変化率がごく小さいことから、直後であっても測定誤差はわずかではあるが、ハロゲンランプのみ用いる場合（つまり可視域のみ測定の場合）、分光光

度計および光源の両ランプの電源を同時に投入した後30分、重水素ランプも用いる場合（紫外域まで測定範囲とする場合）は50分程度で測定を開始すれば、より信頼性の高い結果を得ることができると判断した。以下の測定では、光源と分光光度計の電源投入後、1時間以上経たのち行った。

#### 4-2. ファイバーの水平移動に伴う検出光量の変化について

光ファイバーは3mの長さがあるため、相当大型の資料でもあらゆるポイントで測定可能である。照射位置合わせを行うには、ファイバーを固定し資料を移動する方法と、逆に資料は動かさず、ファイバーを移動する方法があるが、資料の安全確保から後者によることが多いと考えている。その場合移動に際しては、3mにおよぶファイバーのジオメトリが変化することから、検出器に至るまでの光の損失量に相違が生ずる可能性があると考え<sup>9)</sup>、そのような場合を想定して、検出光量変化を実測した。測定は長辺225cm、短辺180cmの長方形の実験台上にて行い、写真3のように測定システムを配置し中心部(1)で測定したテフロン標準白色板(sphere optics社製ゼニス標準反射板ZRS-99-020-VIS)からの反射光検出強度を基準に四隅(2~5)、装置近傍(6)の順にファイバー先端を移動し変化率を測定した。測定距離は1.0cmとした。

その結果(図4)、検出強度の変化は今回の条件では1%以内とごく小さく、波長特異性はほとんどないことがわかった。このことから、水平方向のファイバー移動を伴う場合、測定距離が変化しなければ定量性にはごくわずかな誤差が生じる可能性があるものの、定性的には問題ない反射スペクトル測定が可能であることがわかった。

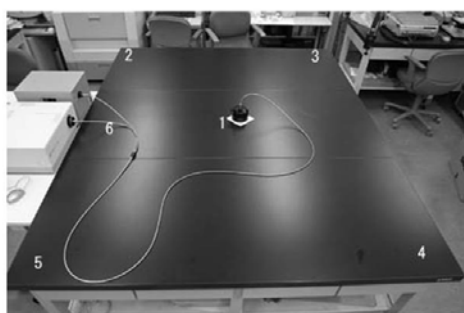


写真3 測定位置

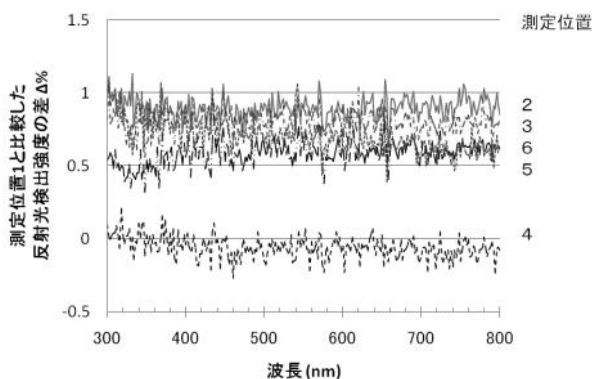


図4 測定位置1と比較した測定位置2~4における標準白色板からの反射光強度の差(測定時間200msec×20回)

#### 4-3. 測定距離の変化による検出量の変化について

複数の測定ポイントがある平面資料に凹凸があれば、ポイント毎の測定距離を完全に一定にするのは難しい。測定距離にずれがあれば、照射強度および照射径が変わることから測定される反射光強度も増減する。そのような場合に実際どの程度の変化が生じるのか実測した。測定距離1.0cmでの標準白色板からの反射光強度を基準とし、0.2mmずつプラスマイナス最大0.6mm距離を変えた時の変化率を測定した。その結果、測定距離にずれが生じると検出強度は大きく増減した(図5 a)。測定距離が1.6cmでは、検出強度は1.0cmの約2分の1弱、0.4cmでは2倍強であり、この範囲内では距離にほぼ反比例することがわかった(図5 b)。一般的には照度は光源からの距離の2乗に反比例する。これをもとに実測値と計算値を比較すると、測定距離が長くなる場合、両者はよく一致したが、短い場合は、計算値に比べ実測値はずれが大きくなるほど小さくなった。この理由はまだ検討中であるが、距離が小さくなるとファイバーによる拡散反射光の検出効率が下がるのではないかと考えている。また図5 aからは、白色校正時に比べて測定距離が長い場合は全波長域において検出される反射光強度の変化率はほぼ一定であるが、短い場合は短波長側ほど変化率が大きくなることも判明した。これと同様の傾向は和紙や絹布で測定した場合でも程度の差こそあれ認められた。照射面における波長ごとの正反射と拡散反射の比率の違いが原因であると思われる<sup>4)</sup>。

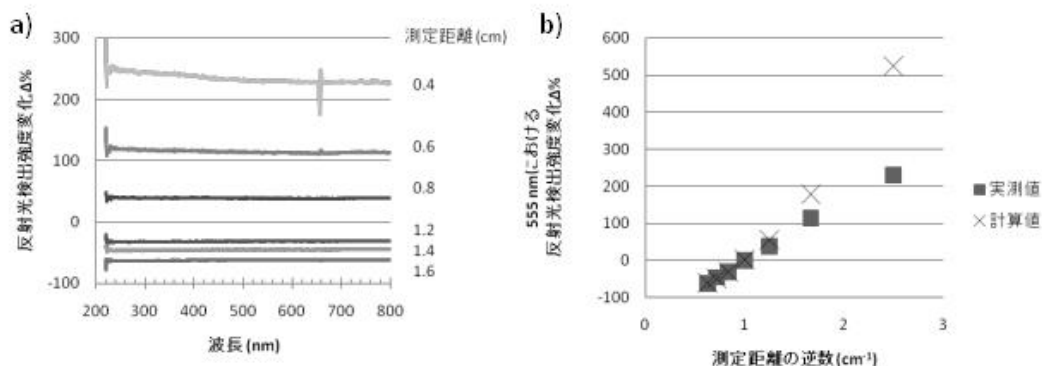


図5 a) 測定距離1.0cmでの反射光強度に対する変化率  
b) 測定距離の逆数と変化率との関係(測定時間100msec×20回)

標準白色板を用い、測定距離1.0cmで白色校正を行った後、藍で染色した鳥の子紙(膠着剤: 膠)を、先と同範囲の測定距離で測定した反射スペクトルを図6 aに示す。一見したところ、相違は生じていないように見えるが、測定距離1.0cmでの反射率に対する比率をプロットすると(図6 b)、測定距離が白色校正時より長い場合は、スペクトルの相似性はほぼ完全であるが、短い場合は、測定距離のずれが大きくなるほど、特に短波長側の相似性が失われた。

測定距離のずれは、検出される反射光強度の増減に大きな影響を与えることが分かった。定性的には、測定距離のずれが40%程度までならばそれほど影響はない。しかし、測定距離が白色校正時に比べそれ以上短くなると、特に紫外域でスペクトルのゆがみが生じる恐れがあることがわかった。紫外域のスペクトルが重要な情報となる場合は問題になる可能性がある。誤差の程度は資料の材質によって変わるので、可能であれば、対象資料の白色部での測定距離と反射光検出強度差との関係をあらかじめ測定、予想される誤差量を把握することが必要と考える。

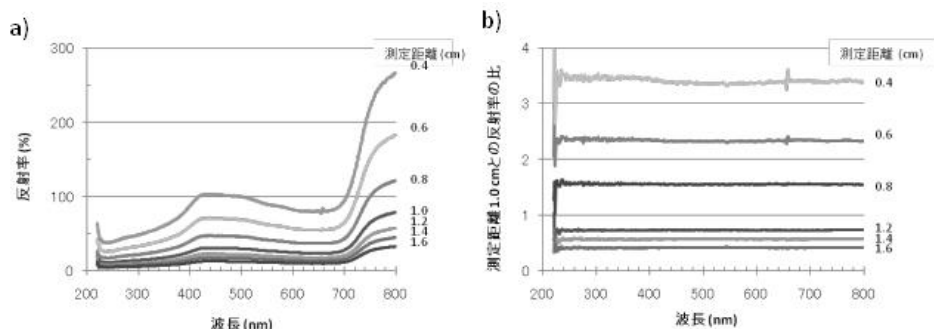


図6 a) 標準白色板で白色校正を行った後(測定距離1.0cm)測定した藍で彩色した鳥の子紙の反射スペクトル  
b) 測定距離1.0cmにおけるスペクトルとの反射率の比(測定時間100msec×20回)

## 5. 光照射による資料への影響について

最後に、紫外線に対して脆弱とされる絹布<sup>7,8)</sup>を対象に、光照射を続けることによる影響について検討を行った。重水素およびハロゲンランプを照射し、1, 3, 5分後の反射率の変化を測定した(測定距離1.0cm)。その結果、時間に比例して300nmまでの短波長側の反射率が5分間で最大4%程度増大し、逆に300nmから400nmにかけては減少した(図7 a)。これは、絹成分であるトリプトファン<sup>9)</sup>の吸収および蛍光波長帯に一致している。つまり、重水素ランプの紫外線によってトリプトファンが破壊されたことにより、吸収の増大と蛍光の減少が起こったと考えられる。ハロゲンランプの可視光のみを照射した場合は、波長域である360nm以上での反射率の変化はみられなかった(図7 b)。この結果は、ドーサ引きした鳥の子紙でも同様にみられ、紫外線照射によって、わずかながら膠成分の光化学的反応が認められたが(図7b)、可視光のみでは反応は大きく軽減した(図7 d)。

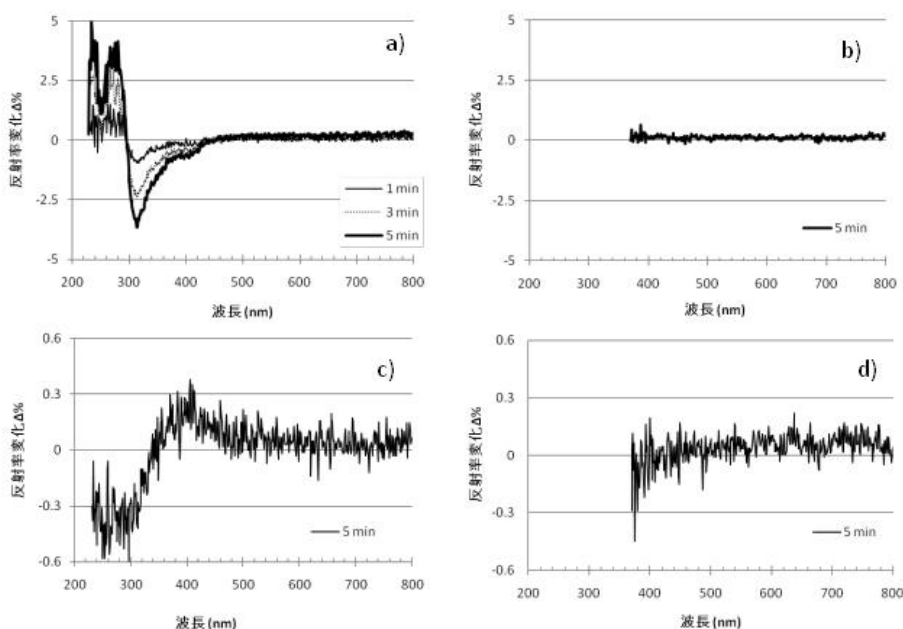


図7 絹布(a, b)およびドーサ引きした鳥の子紙(c, d)にMC-2520からの光照射を行った際の反射率変化  
a, c) 重水素ランプ+ハロゲンランプ b, d) ハロゲンランプのみ(測定時間400msec×20回)

同様の測定を藍や耐光性が低いとされる<sup>10, 11)</sup>黄檗の色素ベルベリンで染めた絹布で行ったところ、両ランプ照射5分後では、藍の場合、吸収波長帯である600~700nmにかけて最大1.2%ほどの反射率増加が見られた(図8 a)。ベルベリンでは目立った変化はなかった(図8 b)。また、紫外域での変化率は、無染色の絹布と比べ小さかった。これは染料分子による遮蔽効果によるものと考えられ、特に紫外域での吸光度が高いベルベリンではその効果が大きい<sup>4)</sup>。これらについても、ハロゲンランプのみの照射では、反射率の変化はみられなかった。この他にも、絹の同じくタンパク質である膠なども紫外線には弱く、変質によって彩色の色味が変化する可能性も考慮しなければならない。このような材料についても、今後同様の検討を進めていきたい。

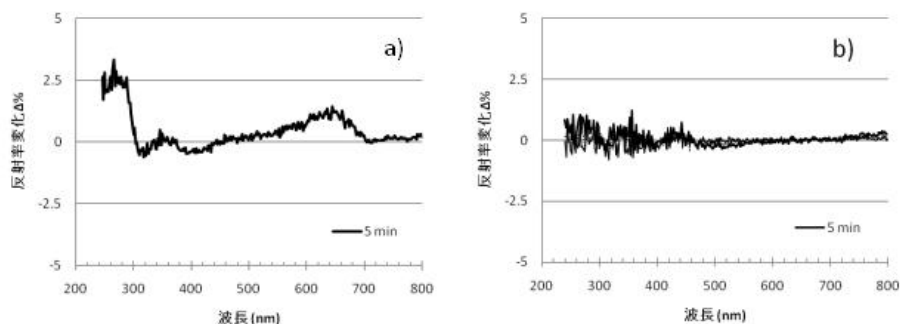


図8 染色した絹布にMC-2530による光照射(重水素ランプ+ハロゲンランプ)を行った際の反射率変化 a) 藍染 b) ベルベリン染色(測定時間400msec×20回)

本資料の測定では、スペクトルの測定時間は数秒程度であるが、ひとつのポイントへの照射位置合わせから測定終了までは長くて2~3分程度かかると考えており、測定時間以上に資料への照射は続く。従って、可視域のスペクトル測定のみである場合はハロゲンランプのみの使用にとどめ、紫外域も必要な場合は、できる限り照射時間を短くするよう工夫し、かつ測定中以外は何らかの方法で遮光しなければならないと考えている。

## 6. まとめ

平面文化財資料に対する反射スペクトル測定プロセスと測定誤差の要因を想定しながら、その程度を実測によって推定した。まず、このシステムを構成する光源、検出器は、電源投入後数十分で照射光出力および検出感度ともに安定し、その後長時間にわたって定性・定量的に信頼できるスペクトル測定が可能であるだけの性能を有することが分かった。また、測定位置合わせのために行うファイバーの平面的な移動によるジオメトリ変化に起因する光損失量の変化は多くても1%程度で、波長特異性はないことが分かった。これらの結果から、装置由来の誤差はごく軽微であり、定性・定量的なスペクトル分析への影響は無視できる程度であることが確認できた。一方、測定距離のずれは、検出光量に大きく影響することが判明した。特に、測定距離が相対的に短くなると、スペクトルにゆがみが生じ、定性的にも問題が生じる恐れがある。資料の安全確保を第一にしつつ、測定距離を一定に保つ方策を考え、それでも無理がある場合は、誤差の程度を把握して、さらに補正の手立てを考えることも必要であろう。

照射光による資料への影響については、可視光では影響はないが、紫外線によってわずかではあるものの、数分の照射で絹や染料などに光化学的変化が起こることがわかった。今回の測定条件下では、照射部分の色味や状態変化は目視で認められる程度のものではなかったが、無



機物に比べ、有機物は光に対する耐性が低い。資料測定にあたっては必要のない限り可視光のみでの測定が望ましいといえる。非接触ではあっても、エネルギーを照射する限り、どんな方法であっても影響は皆無ではない。このことを認識したうえで、光源の選択、照射時間の短縮化などによって、その影響を限りなくゼロに近づける条件設定を心掛けたい。

実際の測定では、機材側の要因による誤差に加え、資料そのものの構造や表面状態によってスペクトルは大きく影響を受けることが予想される。文化財資料分析の困難さは、機材、資料ともに人為的にコントロールできない面が多く、両者が相乗的に影響しあうことで、何が結果に反映されているかを読み取ることが困難であることである。であるからこそ、システム側の誤差要因については、あらかじめ予測し、その程度を見積もっておくことが重要であると考え、この検討を行った。

近い将来、大型の絵図資料測定を予定していることから、今回は平面資料を想定した検討とした。今後も、予定される測定資料の種類や形状を想定した同様の検討を順次行っていきたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) 早川泰弘, 三浦定俊, 四辻秀紀, 徳川義崇, 名児耶明: 国宝源氏物語絵巻にみられる彩色材料について, 保存科学, 41, 1-14 (2001)
- 2) 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 (2004)
- 3) 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(2) - 緑色系漆に用いられるインディゴの検出, 保存科学, 45, 141-148 (2005)
- 4) 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(3) - 染織品を想定した試験片の紫外スペクトル測定 -, 保存科学, 45, 75-84 (2005)
- 5) Naoto Yoshida, Possibility of Non-Destructive Dye Analysis by UV-Visible Spectroscopy, pp.144-151, The 28<sup>th</sup> International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, 06.03
- 6) 江上 透, 三木 光範, 廣安 知之: 光ファイバの概要, ISDL Report No. 20030703002 (2003)
- 7) 川野辺渉, 佐野千絵, 米山めぐ美, 三浦定俊, 田畔徳一, 岡岩太郎: 紫外線劣化絹の修復材料への応用の可能性, 保存科学, 35, 40-48 (1996)
- 8) 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 -」, pp. 156-167 (2005)
- 9) 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)
- 10) 柏木希介, 山崎青樹: 天然染料の耐光堅ろう性, 古文化財の科学, 27, 54-65 (1982)
- 11) 松田泰典: 色量ベルベリンの染色挙動と光退色について, 古文化財の科学, 31, 24-31 (1986)

キーワード: 紫外・可視反射スペクトル法 (UV-VIS reflection spectroscopy) ;

非接触分析 (non-invasive analysis) ; 染料 (dye)

## Expected Error at Measuring Reflection Spectra for Flat Cultural Properties Using Fiber-attached UV-visible Spectrometer

Naoto YOSHIDA

Assuming the procedure for measuring reflection spectra for flat cultural properties, such as textile and painting, using a measurement system consisting of a spectrometer, a light source and a three-meter co-axial optical fiber, possible error and its range mainly due to the system were investigated. As a result, it has been made clear that flat movement of the optical fiber does not cause significant error of spectra either qualitatively or quantitatively. On the other hand, it has been made clear that the difference in distance between the tip of the optical fiber and the object may cause significant quantitative error. Maintenance of constant measurement distance is the key to obtain correct spectra.