

〔報告〕 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

相馬 静乃・吉田 直人*・佐野 千絵**

1. はじめに

染織品や染織文化財は、日光や人工光源照射下では変退色が進行するため、展示照明においては、鑑賞性が確保される範囲で、照度や年間限界露光量¹⁾に関する推奨値が提案されている。

国際照明委員会 (CIE) が2004年に公開した、美術館照明に関する技術報告書で、美術品を光に対する応答度を4つのカテゴリーに分類したものが提言されている^{2,3)}。染織品に分類される美術品のほとんどが、光に対する応答度が最も高い、カテゴリー4。高応答度あるいは次に応答度が高いカテゴリー3。中応答度に区分されている。これは、染織品は光による変退色が生じやすいことを示すものである。高、中応答に区分されている素材は染織品に用いられる染料がほとんどで、最も退色しやすい高応答度にウコンなどの黄色系染料が挙げられている。さらに、400 nm以下の紫外線放射の除去、照度を光に対する応答度に応じて抑制すること、展示物への1年間の露光量を制限する(年間限界露光量)ことが重要であるとし、染織品に対して照度50 lx、年間限界露光量150,000 lx・hr/yrと具体的な数値で明示している。

染色布の変退色、劣化に関連する先行研究⁴⁻⁹⁾では、一般的に紫外線が変退色の主要因であり、特に黄色系染料を用いた染色布の変退色が顕著である報告が多数なされており、紫外線を除去した光源を使用することが推奨されてきた。美術館や博物館では、紫外線放射のない白色LEDランプ等の新しい光源への切り替えが進んでいる。色材は可視光域に吸収があり、照射光のエネルギーを吸収し色として知覚されるとともに、光化学反応が進む恐れもある。光化学反応が進行しなかった場合には、光を出す、あるいは熱として周囲に伝わる形で、照射光源から受け取ったエネルギーを放出する。先行研究⁷⁻⁹⁾を鑑みると、可視光域のもとでの変退色については、詳細な報告は少ないのが現状である。

そこで本研究では、異なる波長応答特性を持つ有機染料の変退色特性の検討を目的とし、D65標準光源からシャープカットフィルターで抽出した特定波長域の可視光による曝露試験を行い、試料の変退色挙動を観察したので、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

変退色しやすい黄色系染料であるクルクミン (C0434 東京化成工業)、サフラワイエロー (C0779 東京化成工業)、および耐光性があると言われるカルミン酸 (C0782 東京化成工業)の3種類の染料で染色布を作製した(表1)。天然染料で染色された布を用いるのが一般的だが、天然染料は採取された場所や年代などにより、染色後の色調が異なる可能性がある。そこで天然染料と、その主要色素で染色した布の変退色挙動を比較した結果、両者には高い相関性があり、かつ後者の方が、変退色が早く進行する報告¹⁰⁾がなされていたことから、本研究で

*独立行政法人国立文化財機構文化財活用センター、**東京文化財研究所名誉研究員

は化学試薬を用いた。また、3種類の染料は、吸収波長帯ができる限り重ならないものを選定した。

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.w.f）を使用し染色した。各試料に対して染浴には純水またはエタノール（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、焼ミョウバン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。

3種類の試料の染色方法については黄川田らの方法⁹⁾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、焼ミョ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。

試験試料は、染色布3種（クルクミン、サフラワーイエロー、カルミン酸）、未染色布の計4種類を曝露装置のサイズの制限から、45 mm×45 mmの大ききで切断した。

2-2. 曝露試験

曝露装置は、D65標準光源蛍光ランプ（以下D65）を取り付けた光源装置（PANTONE製 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（図1）、分光放射照度計（CL-500A コニカミノルタ（株）製）を用い、試料表面の照度が2,500~2,600 lxになる様に調整した（図2）。試験に使用した光源の分光分布を図3に示す。

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。

先述の染色試料、および対照としてアルミ箔で被覆し完全に光を遮断した試料、6種類の光学フィルター（340 nm, 370 nm, 440 nm, 530 nm, 540 nm, 600 nm (HOYA)）を通した試料の計8パターンを3枚ずつ供し、各種特定波長の光を抽出した照射光と短波長側をカットした照射光による曝露試験を行った（図3）。使用した光学フィルターはバンドパスフィルターとシャープカットフィルターである。バンドパスフィルターは、特定波長の光を抽出するために用い、極大波長の数値で呼称される。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、透過率が50%となった波長で呼称される。例えば、440 nmのシャープカットフィルターとは、440 nmで透過率が50%となり、少し長い波長域からは透過率が100%となる性質を持っている。

曝露は28日間行い、7日毎に各種試料の表面を測色した。また、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 製）

表1 試料一覧

試験布	使用試薬名	染浴	媒染剤
絹 (14目付相当)	クルクミン	エタノール (99.5%)	焼ミョウバン
	サフラワーイエロー		
	カルミン酸	純水	
	未染色	-	-

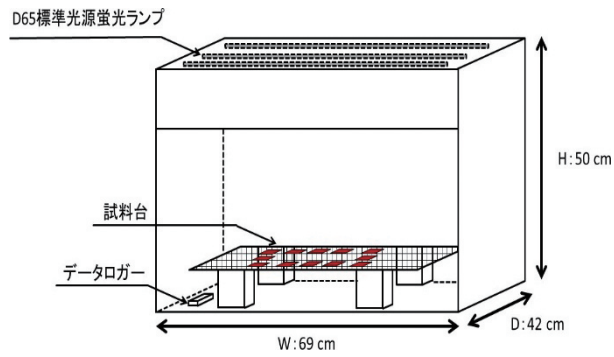


図1 曝露試験装置図



図2 染色布試料における光照射曝露試験の様子

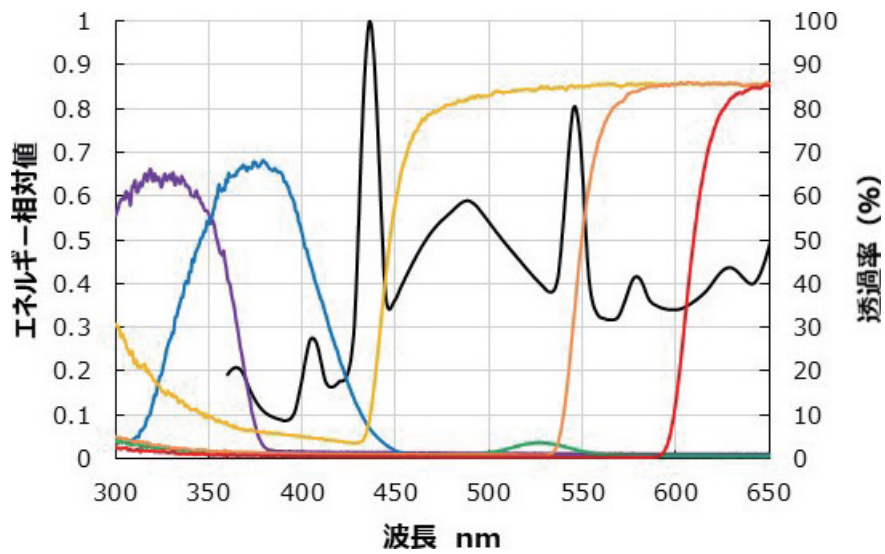


図3 D65標準光源蛍光ランプと各種フィルターの波長特性

を設置した。

2-3. 測定方法

試験試料の変退色挙動を検討するため、色測定および吸収スペクトルの測定を行った。

色測定は、色彩色差計 (TCR-200 TIME Group 製) を用い、各種試料の四隅と中心部分の5箇所を測色した。試料の色差は、試料を曝露前後で測色し、色差 $\Delta E^* ab$ を CIE $L^*a^*b^*$ 表色系による色差式 (JIS Z 8730) から算出した。

さらに、試料の吸収スペクトルの変化から変退色の挙動を検討するため、積分球 (LISR-3100 (株)島津製作所製) を取り付けた紫外可視近赤外分光光度計 (UV-3101PC (株)島津製作所製) を用いて各種試料の全反射測定を行った。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。測定の際は、試料背後に標準白色板を当てた。

3. 結果と考察

3-1. 曝露試験期間中の温度および相対湿度

2020年1月31日から11月26日までの約9か月間の曝露試験期間中における装置内の温湿度を図4に示す(4月20日から7月6日の約2か月間は試験を行わなかった)。試験期間中の装置内は周囲の環境から影響を受けており、相対湿度の変動が大きい時期があるが、比較的安定した温度の中で試験が行われていた。相対湿度はサフラワイエローの試験期間中には変動がややあった。染色布は相対湿度が高いと光化学反応の速度が上昇するため^{11,12)}、相対湿度変動は、変退色の進行に影響を与えた可能性がある。

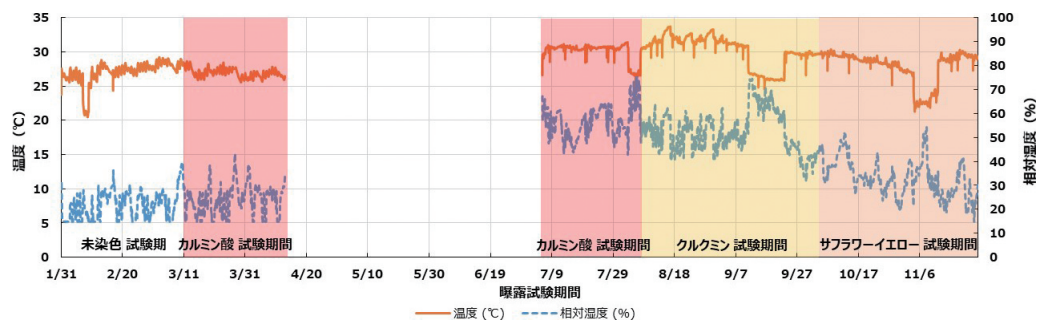


図4 試験期間中の装置内温度および相対湿度

3-2. 曝露試験前後の吸収スペクトル比較による評価

各種試料について全波長照射した場合の、7日ごとの吸光度の変化を示す(図5)。照射時間とともに、染料の光分解が進むが、特に初めの7日で吸光度変化が大きく生じたことがわかる。

図6は、曝露試験前と28日間曝露した後の各種試料の吸収スペクトルである。各種試料の曝露試験前のデータと全波長照射28日間曝露のデータについては再掲した。

クルクミンは、420 nm~430 nmに吸収極大波長がみられるが^{13,14)}、本実験で用いたクルクミン試料では400 nm~550 nmの波長帯でブロードな吸収を示した(図6(A))。曝露試験後のスペクトルを検討すると、全波長照射、および370 nm, 440 nmの各種フィルターを通

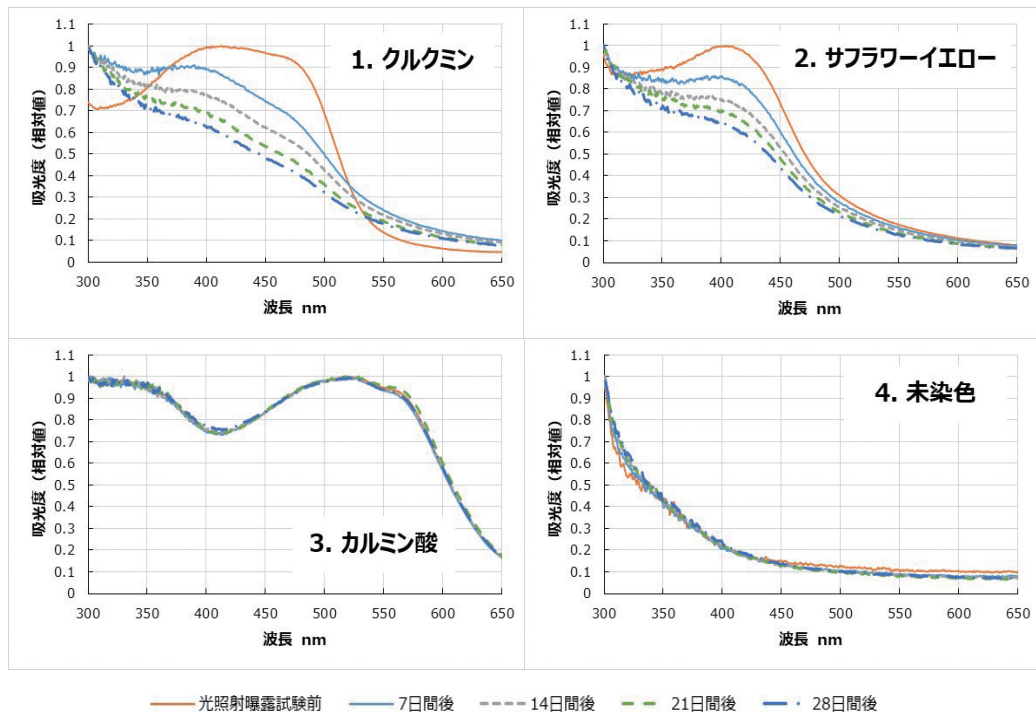


図5 各種試料に D65標準光源蛍光ランプを照射した場合の吸光度の推移

した、340 nm をのぞく吸収ピーク波長よりも短波長側の光を照射した試料では、吸光度が減少した。一方、530 nm, 540 nm, 600 nm の各種シャープカットフィルターを通した光のもとでは、吸光度の減少は認められなかった (図 6 (A.))。

サフラワイエローの吸収極大波長は、400 nm~408 nm¹⁵⁾にみられ、本実験で用いたサフラワイエロー試料では350 nm~500 nmあたりの範囲が吸収帯であった。クルクミンと同様に、吸収波長より長波長の530 nm, 540 nm, 600 nm の各種フィルターを通した光のもとでは、吸光度の減少は認められなかった (図 6 (B.))。

カルミン酸の吸収極大波長は490~497 nm^{16,17)}で、本実験で用いたカルミン酸試料では420~600 nm あたりが吸収帯であった。試験後の吸光度は、試験前からほぼ変化しなかった (図 6 (C.))。

未染色試料では、特異的な吸収ピークはないが450 nm 付近より短波長になるにつれ、吸光度が増大した。曝露試験後は、全波長照射、および340 nm, 370 nm のバンドパスフィルターの試料の場合に吸光度の増加が認められた (図 6 (D.))。前述の試料には黄色みが増加していた。

3-3. 曝露試験前後の色差による評価

曝露試験前後の各種試験試料3枚の色差の平均値を図7に示す。

クルクミン試料、およびサフラワイエロー試料では、全波長照射試料、440 nm, 370 nm の各種フィルターを通した試料の順に色差が大きく変化した (図 7 (a.), (b.))。紫外線が劣化の要因である報告が多数挙げられているが、短波長側の340 nm のバンドパスフィルターを通した試料の色差は、長波長側の530 nm のシャープカットフィルターを通した試料と変わりな

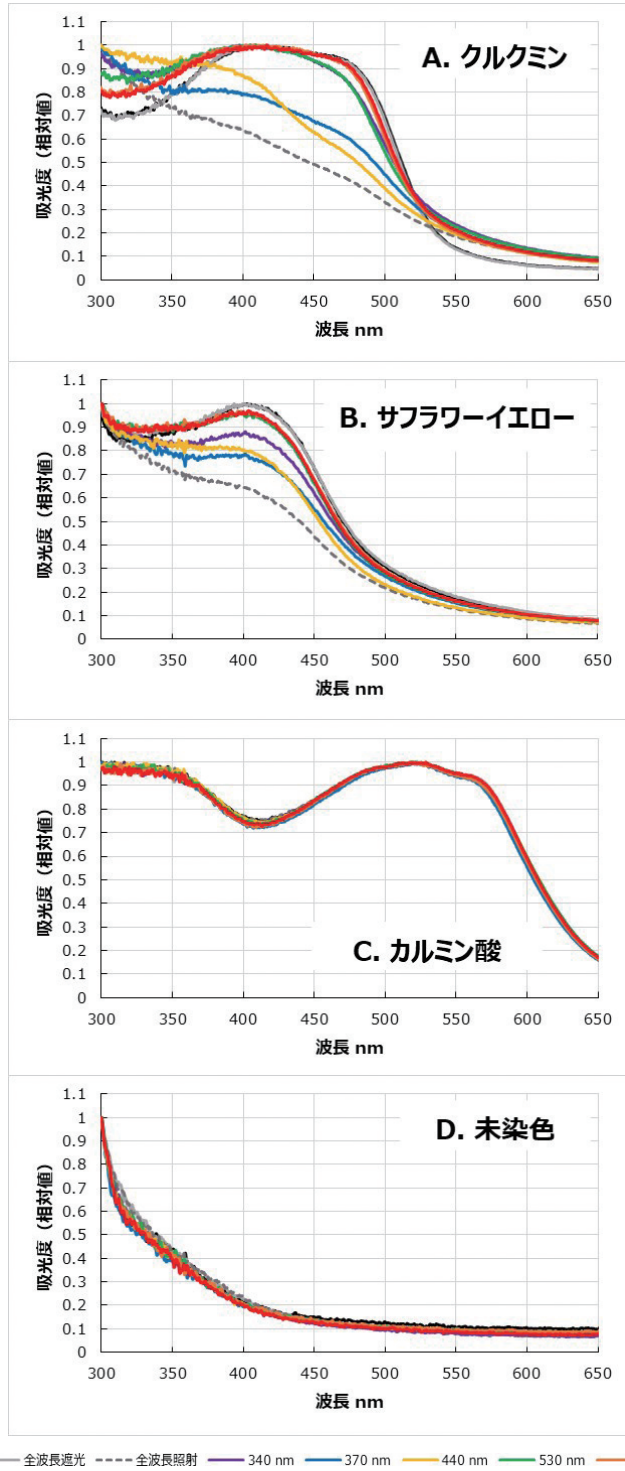


図6 各種試験試料の吸光度（光照射曝露試験前，28日間曝露後）

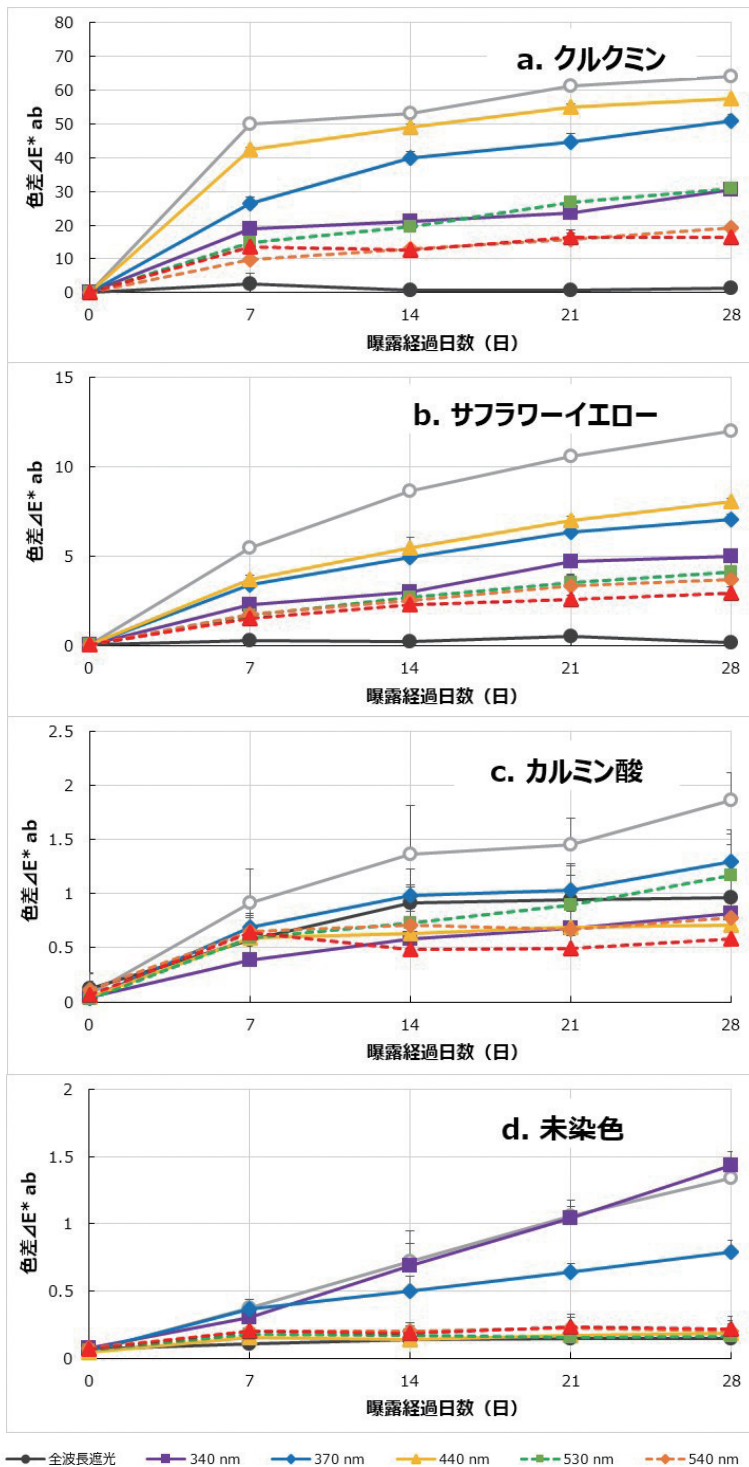


図7 各種試験試料の色差（光照射曝露試験前，28日間曝露後）

表2 各種染料の退色に影響する照射エネルギーの積算値 (W/m²)

	光源と設置フィルター						
	D65	340 nm	370 nm	440 nm	530 nm	540 nm	600 nm
クルクミン (360 nm～530 nm)	6.5171	0.1514	1.1632	4.1334	0.2417	0.0075	0.0035
サフラワイエロー (360 nm～480 nm)	3.9985	0.1512	1.1625	1.7674	0.0081	0.0035	0.0034

い結果となった。また、クルクミン試料は、他の染色布試料と比較して色の退色度合が顕著であり、光に対し応答度が高いことが確認できる (図7 (a.))。

カルミン酸試料では、8パターンの試料のほぼ全てで変化しなかった。曝露試験前後の吸収スペクトルの比較でも、試験前からほぼ変化せず、ほとんど重なっていたため、非常に耐光性が高いことが確認された (図7 (c.))。この理由として、カルミン酸はミョウバン内のアルミニウムとレーキを作り、光励起寿命が著しく短く、分解する二次反応に進まずに消光するからと考えられる¹⁸⁾。この推測を確かめるには、アルミニウムと異なり結合を作らないカルシウムや鉄などで媒染し退色試験を行う必要があると考える。

未染色試料では、被覆せずに曝露した試料と340 nm, 370 nmのバンドパスフィルターを通した試料には、曝露試験日数を経るごとに変退色が生じていた。未染色試料の440 nm以降の長波長フィルター試料では変退色が生じていなかった (図7 (d.))。

クルクミンおよびサフラワイエロー試料について、色差の変化が全波長試料>440 nm シャープカットフィルター試料>370 nm バンドパスフィルター試料>340 nm バンドパスフィルター試料の順になる理由として、照射光エネルギーに相違があると考え、試料の測定位置に各種光学フィルターを設置して分光照射エネルギーを計測した。クルクミンについては吸収波長端の530nmまで、サフラワイエローについては480 nmまで積算した結果が表2である。単位時間の照射エネルギーは、クルクミンではD65>440 nm >370 nm >530 nm >340 nm >540 nm >600 nm, サフラワイエローではD65>440 nm >370 nm >340 nm >530 nm >540 nm >600 nmとなった。光化学反応の進行は光照射エネルギーだけでは説明できないが、色差変化の傾向とは合致した。

4. まとめ

本研究では、異なる波長応答特性を持つ有機染料の変退色特性の検討を目的とし、変退色の大きい黄色系染料に対して、D65から各種フィルターで抽出した特定波長域による曝露試験を行い、曝露前後の試料の色度を用いた色差の算出、吸収スペクトル測定を行った。

抽出した特定波長域の光源下で変退色に差が観察された。吸光度と照射光源による劣化について結論を得るには、染料および媒染剤 (カルシウム・鉄・銅など) の種類を変えた染色布試料について、更なる曝露試験の実施が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) Cuttle, C.: A proposal to reduce the exposure of light of museum objects without reducing illuminance or the level of visual satisfaction of museum visitors, Journal of the American Institute of Conservation, 39, pp.229-244 (2000)

- 2) 国際照明委員会技術報告書 (CIE-157-2004) Control of Damage to Museum Objects by Optical Radiation
- 3) 日本照明委員会: 博物館展示物の光放射による損傷の抑制 (CIE-157-2004: 日本語訳)
- 4) 片野真意子、齋藤昌子、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)
- 5) 霜鳥真意子、河本康太郎、齋藤昌子: 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)
- 6) 齋藤昌子、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) 見城敏子: 赤色色素の変退色、保存科学、26、pp.31-34 (1987)
- 8) Padfield, T. and Landi, S.: The Light-fastness of the Natural Dyes, Studies in Conservation, 11, pp. 181-196 (1966)
- 9) 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)
- 10) 齋藤昌子、後藤純子、柏木希介: 植物色素染色布の退色に及ぼす NO₂ ガス濃度の影響、古文化財の科学、38、pp.1-9 (1993)
- 11) 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)
- 12) 笠作奈樹、霜鳥真意子、河本康太郎、齋藤昌子: 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)
- 13) D 成分規格・保存基準各条: <https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzenshu/0000192868.pdf> 一般財団法人機能水研究振興財団、pp.445-446 (2020年12月1日参照)
- 14) 坂田佳子: 天然染料「ウコン」の色素クルクミンの染着性～水—エタノール混合溶媒について～、京都女子大学宗教・文化研究所研究紀要、28、pp.79-89 (2015)
- 15) D 成分規格・保存基準各条: <https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzenshu/0000192868.pdf> 一般財団法人機能水研究振興財団、p.913 (2020年12月1日参照)
- 16) D 成分規格・保存基準各条: <https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzenshu/0000192868.pdf> 一般財団法人機能水研究振興財団、pp.603-604 (2020年12月1日参照)
- 17) 厚生労働省食品安全部基準審査課: カルミン 指定のための検討報告書 (2011)
- 18) 坂田佳子、長嶋直子、片山明: カルミン酸の染色化学的性質、日本蚕糸学雑誌、67-2、pp.117-122 (1998)

キーワード: 有機染料 (organic dye); 黄色系染料 (natural yellow dye); 染色布 (dyed fabrics); 変退色 (color difference of dye); 吸光度 (absorbance)

Color Degradation of Textiles with Organic Dyes under Specific Portions of D65 Sources Using Optic Filters

SOMA Shizuno , YOSHIDA Naoto* and SANO Chie**

The present study investigates the color degradation of textiles with organic dyes under specific portions of D65 sources using optic filters. After irradiation, curcumin dyed fabric and safflower yellow dyed fabric showed higher color difference compared with undyed fabric and carminic acid dyed fabric. Additionally, the results showed that exposure testing may be needed to determine the relationship between color difference of dye and the property of light source with combination of mordant metal.

*The National Center for the Promotion of Cultural Properties

**Emeritus Researcher of the Tokyo National Research Institute for Cultural Properties