

紫外線蛍光検査法と蛍光分光法の文化財材質調査分析への応用

Application of Fluorescence Observation and Fluorescence Spectroscopy to the Examination and Analysis for Materials of Artistic and Historic Works

松田 泰典

MATSUDA Yasunori

After the invention of ultraviolet light source, fluorescence examination for determining previous restoration treatments in works of art and materials used has been widely accepted because of its availability and simplicity. It is dependent upon the fact that different materials may exhibit different colors and intensities of fluorescence. Nevertheless, it is vagueness in the way of expression and poor in reproducibility of the results. The author discussed the points to notice in practice of this method and mentioned nature of fluorescence. On the other hand, the development of fluorescence spectroscopy as a spot analysis in 1950s has greatly changed the way of studying on fluorescence phenomena. In consequence of several improvements for instruments, 3-dimensional fluorescence spectra can be recently measured non-destructively. The research history in application of fluorescence spectroscopy to artistic materials was arranged in this paper. Furthermore, some new data for 3-dimensional fluorescence spectra of natural dye-stuffs and resins were presented, and from the results the method was proved to be very effective to characterize and identify materials used in artistic and historic works.

1. はじめに

紫外線灯下での蛍光検査法は1925年頃に開発され、紙幣や古美術品の鑑定など犯罪科学の分野を始め、多種多様な場面で応用されてきた。文化財保存修復の分野では油彩画や陶磁器、西洋楽器などの修復箇所の判定や文化財資料を構成する材質の非破壊調査法として活用されている、これは紫外線照射により発する試料表層部からの蛍光の色彩や強度に基づく映像を目視観察する方法である。暗所があれば大がかりな装置は必要とせず簡便に「面」的な非破壊調査ができるので、従来から科学者のみならず修復家などに広く受け入れられてきた方法であり、多くの実績をあげてきた。

文化財を構成する材質、とくに天然有機化合物はその組成のみならず劣化生成物が非常に複雑であるため保存修復の上で必要となる情報を得ることが難しい。今世紀、とくに戦後はガスクロマトグラフィー法を始めとする分離分析法や赤外分光分析法やGC-MS法などの各種の優れた機器分析法が登場し、欧米を中心として文化財資料の有機材質分析においても活用されてきた。しかしこれらの方法はわずかでも試料採取をとまなう方法であり、貴重な文化財資料を扱う場合は利用に制限を受けることが少なくない。そのため問題解決においては一層困難を生じている。

ではこれらの方法に代わりうる有機材質を対象とした高感度、高精度の非破壊分析法が開発されてきたのだろうか。答えは否である。残念ながら文化財資料保護の思

想と分析科学的な観点の両方を満足する方法はまだない
といてよい。これを解決するのは分析技術的に非常に
難しい問題であろう。しかし、本邦のような文化財資料
からの試料採取に極端な抵抗感をもってきた国にあって
は技術開発の重要度が高いことも事実である。

ところで、筆者は先の問いへの答えの一つとして蛍光
分光分析法を提唱してきた。これは単色光源の線束を絞
り、照射部位において材質から発する蛍光を分光分析す
る方法で、紫外線蛍光検査法における光源および人間の
眼を精密な分析機器に置き換え観測する技術と考えれば
理解しやすい。分光技術の開発やコンピュータの高品位
化の結果、現在市販の装置では固体試料の「点」的な非
破壊蛍光分析が可能となった。さらに本論で詳述する、
最近開発された三次元蛍光スペクトル法では蛍光スペク
トルの等高線表示（本文では「蛍光マップ」と呼ぶ）が
短時間で収集されるに至った。この蛍光観測法は従来法
に比べて供給する情報量が飛躍的に増し、蛍光マップは
試料固有の「指紋」的情報として取り扱うことも可能で
ある。これまで蛍光分光分析法は蛍光性をもつ化合物、
とくに薬学、分子生物学や染料化学等、あるいは蛍光試
薬の付与による分析化学の諸分野で応用されてきたが、
文化財保存修復分野への導入も各種材質の同定や劣化機
構の解明等に有効であり、今後大いに活用される可能性
が潜在している。

しかし蛍光分光分析法は分析技術のなかでも赤外分光
分析法のように普及されておらず、ましてや保存修復
の分野ではまだ認知されているとは言い難い。また、紫
外線蛍光検査法においても正確な情報がないうまに利用
されている状況が垣間見られる。このような背景をふま
えれば科学者のみならず修復技術者や美術館関係者も
蛍光観測の基礎と応用についての知識を共有し、理解を
広める必要性が示唆されよう。これらのことを動機づけ
として本報では、1) 蛍光現象の本質とそれによる調査分
析法の実際、2) 紫外線蛍光検査法の文化財資料への応
用例と問題点、3) 蛍光分光分析法による文化財材質分
析の経緯、4) 三次元蛍光スペクトル法の文化財材質分
析の諸例（可能性と問題点）、の順に論じた。ただし
1) についてはその性格上、科学的な記述が多く専門的
傾向が強いことを事前に記しておく必要がある。この
小文の記述が紫外線蛍光検査法や蛍光分光法の本質と有
効性の認識に資するのみならず、これらの技術による文

化財資料調査への応用研究が活性化すれば幸いである。

2. 蛍光観測のための基礎知識

(1) 蛍光現象の原理^{1~3)}

ある種の物質は、紫外線や可視光線などの光のエネル
ギーを吸収して再び光を放射する。この光ルミネセンス
とよばれる現象に属する蛍光は、光の吸収によって物質
を構成する原子や分子に引き起こされる電子のエネル
ギー準位の変化、すなわち電子遷移にかかわる現象と理
解される。光の吸収により過剰なエネルギーをもった分
子が励起状態から安定な基底状態に戻る経路（失活過
程）には3通りあるが、そのうち蛍光は光ルミネセンス
現象として失活する放射遷移過程に含まれる。一般に励
起一重項から基底一重項への光放射失活を蛍光といい、
励起一重項から基底一重項へ失活するエネルギーは放射
する光エネルギーに等しい。蛍光は励起一重項状態の最
低振動準位から各種振動準位へ放射遷移する。したがっ
て吸収スペクトルの吸収バンドの間隔は励起状態（励起
一重項）の振動準位のエネルギー差に対応し、蛍光スペ
クトルの発光バンドの間隔は基底状態（基底一重項）の
振動準位間のエネルギー差に等しい。励起状態と基底状
態の振動準位間の間隔が類似しているときには一般に吸
収スペクトルと蛍光スペクトルとはほぼ鏡像をなしてい
る。

多くの分子では吸収した光のエネルギーは振動、熱エ
ネルギーとして一部が失われるので、蛍光の波長は吸収
した光の波長よりもエネルギーの小さい長波長側へ移る
のが普通である。また蛍光の強度には吸光度法におけ
る吸光度のような絶対的な数値はなく、他者との相対値
で表現される。

(2) 紫外線蛍光検査法の実際⁴⁾

紫外線蛍光検査においては、光源として紫外線検査灯
を必要とする。文化財資料調査に用いられているのは、
1) ハンディな小型ブラックライト検査灯（乾電池電
源）あるいは20~40W程度のブラックライト蛍光灯
（1~数本セット）、2) 大型資料用の高圧水銀灯など
であり、目的に応じて使い分けられる。このような光源
では大部分の可視光線をカットフィルターで除去し、主
として近紫外線（UV-A）および／あるいは中紫外線

(UV-B)とわずかな短波長領域の可視光(紫色)を含んでいる。暗室において光源から出た光は試料の表面に到達し、その材質を励起させ既に述べた過程を経て瞬時に蛍光を発する。蛍光分光分析法でもまったく同じであるが、一般に紫外線は試料の表層部の材質を励起させるのであって赤外線のように試料の内部へは侵入しないと考えられるが、ニスや乾性油はその例外で、マスタック樹脂では $\sim 30\mu\text{m}$ 程度の薄い層では350nmの紫外線を50%程透過(可視光では80%以上)することも知られている⁵⁾。

紫外線照射により、観察者の眼には表面材質からの蛍光と光源からの紫色の光の両方が飛び込むことになる。材質からの蛍光が強い場合は問題にならないが、微弱な時は紫色の光を蛍光と見誤ることがある。蛍光の色彩や強度を表現することは、相当習熟した者にとっても難しいことが多い。カラー写真はカメラに紫外線カットフィルターを装着し、長時間露光で撮影する。これは二者以上の試料の比較には適するが、単独の試料ではカラーチャートのような蛍光の比較対照がないと色彩表現に曖昧さが残る。また本法においては可視光を励起源とはできないので、可視光を照射したときに発する蛍光を観測することができる蛍光分光分析法とは性能において比べようがない。

(3) 蛍光分光分析法の実際^{2,6,7)}

蛍光分光分析法は蛍光分光光度計や分光蛍光光度計などの装置を必要とする(5章を参照のこと)。分光蛍光光度計は、基本的には光源、励起光側分光器、ビームスプリッター、試料室、蛍光側分光器、光検知器(増幅器)、データ処理部および記録計からなる。蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトル(通常は励起スペクトルと略称)の両方を観測するためには連続光が必要であり、光源には高圧キセノンランプが用いられることが多い。また、輝線光源として水銀灯や窒素レーザーなども使用できるが、この場合には蛍光の励起波長依存性は観測できない。単色光を取り出すための分光器としてプリズムや回折格子(モノクロメーター)、バンドパスフィルターが使われる。光電子増倍管(フォトマルチプライア)は微弱な蛍光を検知し、印加電圧の調整により光電流の増幅をおこなう。装置からの試料測定データとしてつぎの情報が出力される。

(a) 励起スペクトル

励起スペクトルは励起波長(あるいは波数)を連続的に変化させたときのある波長における蛍光強度の変化を表わしたグラフである。励起極大波長は蛍光強度を最大にするための最適波長である。また励起スペクトルを測定するという事は、蛍光量子収率が励起波長に依存しないとすると、吸収スペクトルを測定しているのと同じであるが、励起光には光源の特性や分光器の特性を含むので補正を必要とする。

(b) 蛍光スペクトル

励起側分光器の波長を蛍光が認められる波長にセットし、蛍光側分光器の波長を掃引することにより蛍光スペクトルが得られるが、真の蛍光スペクトル以外に各種のバンドも観察される。これには励起光の散乱と反射、溶媒およびセルの蛍光、励起光の散乱と分光器からの二次光があり、これらの妨害を除去し、さらに装置定数の影響を補正することで真の蛍光スペクトルが得られる。

(c) 相対蛍光強度

蛍光の強度は吸収された光と発光の比率によって決まる。すなわち蛍光量子収率であるが、これは吸収された光量子が熱、その他に無放射変換する頻度に左右されるもので、一定の環境下ではその物質に固有の値を示す。したがって、蛍光分析の検出限界や感度を示す時には重要である。蛍光強度は分析対象間の相対的な数値で示され、蛍光スペクトル上の強度は規格化されていることが多い。

さらに液体試料などでは濃度による消光(内部濾光)や再吸収などの現象も起こることがあるので十分な注意を必要とする。

3. 紫外線蛍光検査法の文化財資料調査への応用

冒頭でも述べたが、紫外線灯が商業的に生産・販売され始めた1925年頃から蛍光現象による非破壊検査法が古い絵画の調査に使われ出し、1928年にはハンブルグにおいて美術品の真贋をめぐる裁判が行われたとき、署名の処理を証明するのに紫外線検査灯が初めて応用された⁴⁾。本邦にもその後程なくして導入され、染織資料の染料同定⁸⁾や正倉院の密陀絵や法隆寺の玉虫の厨子など絵画・工芸資料の制作技法や材質の鑑定^{9~11)}、真珠・螺

鈿の母貝鑑別^{12,13)}などに様々な分野で応用されてきた。欧米では陶磁器やガラスを始め多くの美術品の鑑定や修復に活用され、実績を上げている¹⁴⁾。とくに油彩画、西洋楽器等の表面に施されたニスが発する蛍光の色調・強弱を経験的な知識として、過去の修復箇所の特定やニスの判別に援用する技術は広く知られ受け入れられている^{15,16)}。写真1にその一例(古バイオリンの調査)を示す。

この例からもわかるように、本法は蛍光の色彩や強弱に基づく映像を目視観察する技術であり、異なった材質は異なった色調や強さの蛍光を発する現象に依拠している。さらに各種材質のそれぞれの蛍光に関する情報を集積しておけば、これをデータベースとして未知試料の材

質を同定することも可能となる。紫外線蛍光検査法はこのような二つの側面を同時にあるいは単独で利用している方法である。後述する文化財資料を対象とした蛍光分光分析法は、後者の延長線上に構想された技術である。

ところで紫外線による蛍光で絵画を調査すると、ある程度までその保存状態(例えば化学劣化や生物劣化による変質の有無など)について知ることができるし、条件によっては顔料の定性分析まで可能なことさえある。油彩画では古くは画家の手による天然のニス、近年は修復家による合成樹脂が施されてきた。天然ニスが経年劣化の結果、紫外線照射により蛍光を発することは経験的に知られていた。しかしニスの種類や経年劣化、添加物などによる蛍光のバリエーションに加え、補彩や加筆の手の入った部分とオリジナルな部分の蛍光の相違などが複雑な様相を呈する。また先述のように、ニスは塗膜が薄ければ紫外光を透過させるため下の層からの蛍光もニス層を通して反映される場合もある。そのため相当習熟した経験者でないと、これらからの複合した情報を正確に解釈することは難しい。一方、ニス層がないテンペラ画や油彩画、日本画などを調査すると、ときには一部の顔料から特徴的な蛍光を検出できることがある。しかしこのような場合においては、十分な基礎的情報がなければ顔料の特定が不可能なことは言うまでもない。

紫外線蛍光検査法は紫外線灯があれば誰にもできるきわめて簡便な方法であるため、利用者に過大評価され、誤った使い方をされていることが少なくない。先述のように、本法における観測結果はその精度や再現性に乏しい方法でもある。なぜなら判定の主体は人間の眼(あるいは写真)のみであり、当然のこと蛍光の強度や色彩は客観性がとても低い恣意性の残る情報として与えられるからである。とくに検査灯からわずかに出る紫色の光を蛍光と見誤ることもしばしば見受けられる。その技術には科学的器具が使われているが、利用者の経験と習熟に頼っている点や結果表現においては統一性に欠ける点などからして科学的に不十分である。本法を応用するに当たっては、このような限界や落とし穴があることを承知の上で実施せねばならない。今後はフィルター等を援用し蛍光波長域の特定をおこなうなど、より客観性の高い方法へ改善する必要がある。

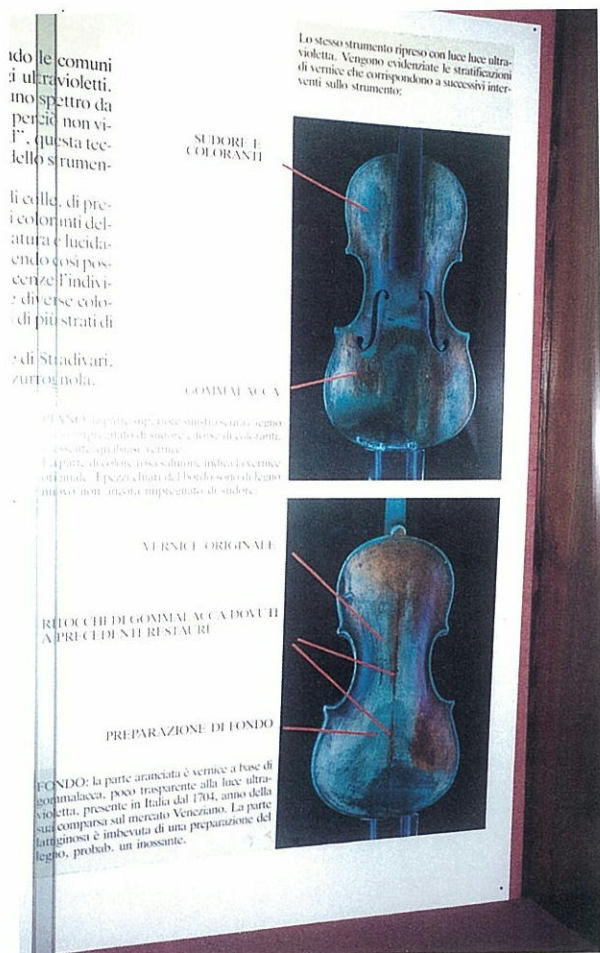


写真1 古バイオリンの紫外線蛍光検査の一例(イタリア・ミラノのスフォルツェスコ城内の市立美術館(Museo Artistico)に展示されていた解説。「楽器に繰り返し修復処置が施されたのに対応するニスの層状構造が明らかにされている」[「オレンジ色の部分はセラックからなるニスで、紫外線はあまり透過していない」などの文字が読み取れる。]

4. 蛍光分光法の文化財資料分析への導入と発展

さて筆者は1970年代末から紫外線蛍光検査法の改良が文化財資料の非破壊調査法として活用できるのでないかと考えていた。蛍光分光光度計自体は1950年代に登場していたが、その後高性能の装置が出現し、またコンピュータやレーザの技術改良が盛んに発表されるにつれ、これらの技術の統合が従来の目視による蛍光検査法に比べはるかに精度の高い分析を可能とするであろうことが想起された。

折しも1982年にアムステルダムの Central Research Laboratory for Objects of Art and Science の René de la Rie 氏（当時）が顔料、油絵具、乾性油などの蛍光スペクトルの測定結果を *Studies in Conservation* 誌に3部作として発表し、1) 亜鉛華やカドニウムイエローなどの顔料で固有の蛍光スペクトルを観測したが、他の多くの顔料では蛍光が微弱かあるいは全く発しなかったこと、2) 新鮮な亜麻仁油は蛍光が見られないが、日光の下で3、4週間乾かすと微弱な蛍光が観測され時間経過とともに次第に強くなること（この現象は可視領域では黄変と並行して現われた）などの知見を得た^{5,17,18)}。

この研究では、どのような大きさの試料でも測定できるように、カールツァイス製装置のユニットを開口部（窓）に観測部位を合わせられるよう構築した。励起光源として中圧水銀灯の輝線スペクトル（313～578nmまでの6本）を干渉フィルターで選択し使い分け、9×3mmの開口部から試料に照射した。蛍光は照射光に対し90度の角度で同開口部で受光し、モノクロメーターで分光、観測後に記録する方法をとっている。

1982年頃から山口大の三好正毅助教授（当時）との共同研究を開始した筆者は、同じような発想をもつ外国の科学者の存在に驚くとともに、この研究に大いに啓発された。三好助教授は既に水銀灯や窒素レーザが発する紫外線を励起光とした絵画材料の蛍光スペクトルや時間分解スペクトルを独自に組み上げた装置で測定していた¹⁹⁾。一方筆者は、少し遅れてキセノン光を励起光源とする既成の分光蛍光光度計を用い蛍光スペクトルの観測を始めた。そして共同して高密度情報が得られるレーザ励起発光法（Laser-induced Fluorescence）による真珠の非破壊母貝鑑別法の確立を目指し^{20～22)}、その後古代天

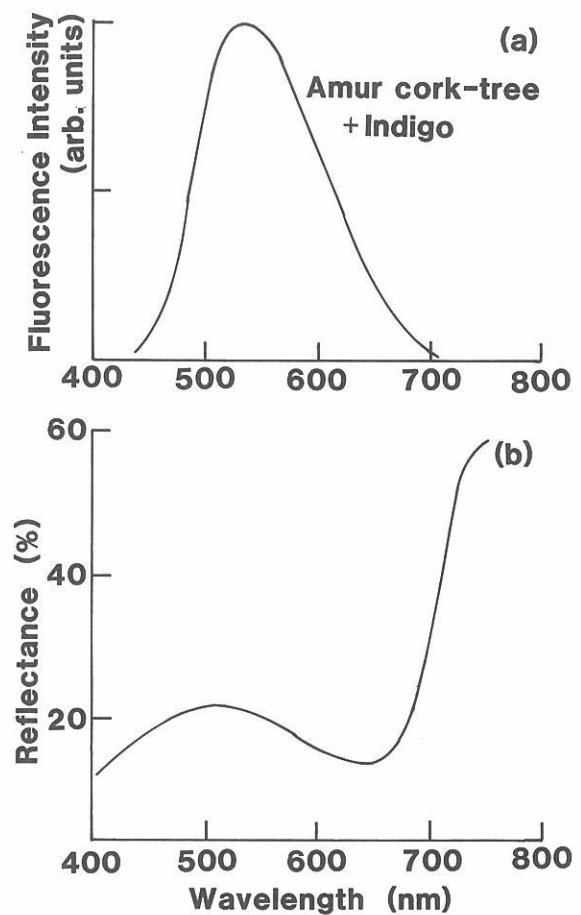


図1 黄蘗および藍の交染布の蛍光 (a) および反射 (b) スペクトル^{2,7)}、縦軸は (a) が任意単位の蛍光強度 (b) は反射率 (%), 横軸は両者とも波長 (nm) を示す。

然染料^{23～27)} や日本画・油彩画絵具、乾性油、天然樹脂などの絵画材料^{28～31)} や漆関連塗料³²⁾ の蛍光挙動の研究をおこなった。その頃、共立女子大の柏木希介教授のグループも天然染料の蛍光および励起スペクトルを報告した³³⁾。当時は、光源が何であるにせよ励起波長を固定した二次元蛍光スペクトル（あるいはその逆で、蛍光波長を固定した励起スペクトル）が本法の主たる観測方法であった。

蛍光分光法においては、赤外分光法における「分子の双極子モーメントの変化に起因する振動と分子固有の官能基との間の経験則」のような法則性を導くことは困難のようである。そのため既知の化合物と蛍光情報を関係づけるためのスペクトルライブラリーを作成し、それとの照合により未知試料の同定を試みる方法が採られる。文化財資料を対象としたとき、観測データは試料の蛍光および励起スペクトルと相対蛍光強度の情報からなり、

試料とリファレンスのデータを照合することにより資料を構成する材質を特徴づけることができる。

しかし一般に両スペクトルのピークはシャープでなく、これらだけでは特定の材質の特徴づけをするには不十分な情報量であったため、筆者らは古代天然染料の同定においては分光反射スペクトル法を取り入れ、両者を結び付けることで蛍光分光法を補完させた²⁷⁾。図1にその結果の一例を示す。筆者らの研究成果は蛍光現象を応用した分析法の一つとして美術材料関係の有機化学総説書にも引用された^{34,35)}。

その後80年代末からコンピュータの高品位化や低価格化が急速に進んだため分析機器の制御にコンピュータが導入されるようになった。分光蛍光光度計にもこの波は押し寄せ、1988年になって日立が励起波長を逐次変えながら蛍光スペクトルを測定することで三次元蛍光スペクトルを高感度観測できる機種(FP-4010型)を発表した³⁶⁾。この出現で蛍光スペクトルは従来の二次元表示(縦軸に蛍光強度(任意単位)・横軸に蛍光波長(nm)、図1参照)から後述する三次元蛍光スペクトル表示が可能となった。FT-IRにみられたような光学系の大幅な改良はないが、三次元スペクトル観測の導入は材質の同定にとって視認性にすぐれた高密度の情報を増やし、材質同定の精度面からみて画期的な変貌をとげるに至った。

さて筆者は1993年、波長掃引を高速化した改良型後継装置(F-4500型)の導入を図るとともに天然染料の三次元蛍光スペクトル測定を開始した。現在は従来法では困難であった染料同士の識別や変退色と蛍光スペクトル挙動の関係解明など実験的な研究を進めている^{37,38)}。またそれ以外の文化財を構成する有機材質、とくにニスの主成分である天然樹脂や天然・合成繊維等にも対象を広げ、本法の可能性と限界についての研究が開始された³⁹⁾。一方、デン・マテリアル株式

会社色材科学研究所の下山進氏らも天然染料等の色材の三次元蛍光スペクトル非破壊測定を推進しており、吉野ヶ里遺跡出土の貝製腕輪に付着している染織物の染料を貝紫と同定するなどいくつかの研究成果が発表されている^{40~42)}。

5. 三次元蛍光スペクトル法の文化財資料への応用

(1) 三次元蛍光スペクトルの観測方法⁷⁾

つぎに筆者の研究のなかから三次元蛍光スペクトル法を文化財材質分析へ応用した例のいくつかを報告する。これらは、a.各種文化財材質の三次元蛍光スペクトル特性を明らかにするとともに、それらの情報をスペクトルライブラリー化し各々の材質を特徴づける、b.スペクトルライブラリーを用い、未知試料とリファレンスのデータを照合する作業により材質の同定をおこなう、c.非破壊測定方法の技術改良を図ることを目的に企画された一連の研究(「三次元蛍光スペクトル法による文化財材質の非破壊分析の開発」)である。

観測装置には先述の日立製分光蛍光光度計F-4500型(図2、写真2)を使用し、常温・固相で測定した。本装置はその内部に試料室を備えているため、そこに収まる大きさの試料しか測定できないが、逆に励起光の試料表面における照射領域は1~2mm角程度であるので試料の支持さえできれば極微量試料(糸なら1本、バルクなら数mg以下)でも測定可能である。出力情報は主に通常の二次元の蛍光・励起スペクトルのほか、本

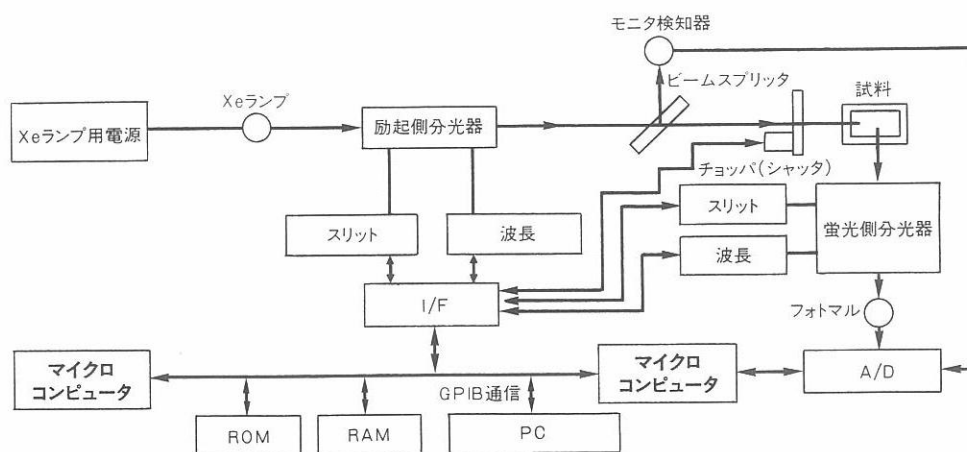


図2 日立製分光蛍光光度計F-4500の構成概略(同機種のパンフレットから引用)

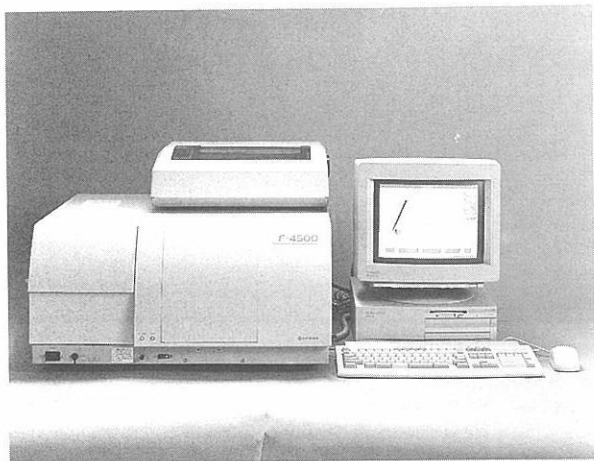


写真2 日立製分光蛍光光度計F-4500型の外観(日立製作所提供)

装置の特徴である三次元蛍光スペクトル(縦・横軸にそれぞれ励起波長・蛍光波長をとり蛍光強度にしたがってスペクトルが等高線状に描かれる「蛍光マップ」)である。現在本装置の励起波長はローダミンB溶液、蛍光波長は副標準光源で補正をおこなっている。試料には紫外線が直接照射されるが紫外線は微弱で、かつ測定時間も数分程度であるので観測中の試料の変質についてはまったく問題なかった。

(2) 文化財材質のキャラクタリゼーション

ここでは筆者が現在おこなっている研究のうち文化財材質のキャラクタリゼーション、とくに天然染料や天然・合成樹脂の三次元蛍光スペクトル法による分析例について述べる。

(a) 天然染料⁴³⁾

古代染織遺物がどのような染料で染められていたかを知ることは保存修復のみならず染織工芸史や考古学の観点からもきわめて重要である。これまでペーパークロマトグラフィ法から最新の高速液体クロマトグラフィ法まで様々な分離方法や分析技術が応用されてきた。先述のように著者らは非破壊分析の重要性を強調し、蛍光分光法を染料同定に試みてきたが、従来法単独では限界があったことも否めない。

本研究では、まず本邦で古代から現代にわたって使用されたとされる天然物起源の染料を黄色、赤～桃色、藍～紫色などの色系統に分類し、系統内で各染料が固有の蛍光マップを示すかどうか、蛍光強度などの情報を加え

たときに非破壊染料同定が可能かどうかを検討した。供試試料は染色家の故吉岡常雄氏や筆者らが伝統的技法で製作したもので、基質はすべて絹である。天然染料は一般的にそれぞれ固有の染料分子を一つあるいは複数有し、これが他の成分とともに基質に吸着することで染色される。色素分子や基質はほとんどが二重結合をもつため光照射により励起した後、遷移過程を経て失活しこのとき主色素から固有の蛍光を発すると考えられる。

現在著者は各種天然染料の三次元蛍光スペクトルライブラリーの作成を試みている。これまでに測定を終わった染料は合計すれば三十種以上を数えており今後も増えていくであろう。図3にその一例として山形県産の重要な染料である紅花の蛍光マップを示す。天然染料群の測定結果から一般に染料はそれぞれが特徴をもつ指紋的なスペクトルパターンを示すこと、2次元座標上のピーク位置[蛍光波長(nm)、励起波長(nm)]は各染料が固有の値を示すことが明らかになり、同色系染料相互間の非破壊的識別が可能になったことがわかった。この結果から染着した主色素が試料の色調のみならず、蛍光の主演ともなっており、他の共存成分は蛍光に大きな影響力をもっていないことが推察された。ただし黄色染料である黄蘗と黄蓮は同様のスペクトルパターンを示した。これは両染料の主色素が「ベルベリン」で共通しているため、スペクトルパターン、ピーク位置ともにほぼ同じ結果となったものと考えられる。したがって両者の判別、すなわち同じ主成分色素をもつ染料間の識別は本法では本質的に不可能であることが判明した。いずれにせよ染料同定の精度はライブラリー数にも依存するので、つぎに述べる変退色資料も含めライブラリーの充実を図らねばならない。

残念ながら文化財に含まれる染料は保存環境が適切でなければ紫外線などの光や大気中の有害ガスなどの影響を強く受け、徐々に変退色を起こしていく。これは染着している色素分子の変質等が原因と考えられるが、このような劣化現象についても人工劣化促進試験により作製した試料の蛍光マップにどのような変化が起きるかを検討しておく必要がある。なぜなら、保存修復の現場では常に多種多様な状況下に置かれてきた資料の分析が要求されるからである。さらに変退色の程度によっては染料の同定が困難なケースも予測されるため各種のデータの蓄積が要求される。現在、この問題に対応できるよう新

たな試験を実施している。

(b) 天然および合成樹脂³⁹⁾

油彩画の画肌の保護や艶出しに古くからニスが利用されてきた。ニスの主成分である樹脂は経年による自然劣化により変色し、絵具層を覆い隠してしまう。このとき古い樹脂からは強い蛍光が観測されることが多い。ニスの劣化挙動に関する科学的な研究は、天然樹脂であるダンマールについての劣化生成物や劣化後の蛍光についての研究がいくつか報告されている。それらによりダンマール樹脂の劣化機構はわずかに解明されているが、蛍光観測においては従来法を用いており、とくに劣化過程での蛍光挙動の全体像を把握するのに十分な知見は得られていない。またダンマール樹脂以外の天然樹脂や近年修復家が用いるようになった合成樹脂のニスについては、その劣化機構や蛍光挙動に関して報告例はないのが現状である。

このような背景のもとに、著者は各種樹脂間の非破壊的識別が蛍光マップの応用で可能かどうかの検討を開始した。採用した天然樹脂は、欧州から入手したアンバー、マスチック、サンダラック、シェラック、コロフォニーですべて異なる起源をもつ。合成樹脂はパラロイドB72である。これら新鮮な樹脂を極く少量のアセトンに溶解したのち、石英板に塗布し乾燥後測定に供した。図4に試料の蛍光マップの一例としてマスチック樹脂を掲げた。測定の結果、供試した試料は各々が固有の

蛍光ピークをもち、特徴的な蛍光マップを示すことから、これらの情報を基にすれば相互間の識別が可能であることがわかった。この研究は端緒についたばかりであるので、今後はまず樹脂の劣化が蛍光マップ上でどのような挙動を示すのか調査し、その上で油彩画におけるニスの変色や塗料としての樹脂の変質などの具体的な事例の検討を重ねようと考えている。

(3) 三次元蛍光スペクトル法の可能性と問題点

一連の研究から三次元蛍光分光分析法は、蛍光および励起波長を2軸とした二次元座標上で蛍光強度を等高線表示し、1) その結果蛍光ピーク位置を化合物と対応づけることができるとともに、2) スペクトルパターン(等高線表示)が化合物に特有の指紋的情報を与えることで視認性にすぐれており、これが文化財材質の同定に有効であることが明らかになった。また未知試料の同定には、特定の材質に関連する化合物群のスペクトルライブラリーを必要とし、この情報との照合作業により可能となること、同定の精度はライブラリーの構成資料数にも依存することも述べた。さらに従来法と比較すれば各種文化財構成材質における本法の有意は情報量の豊富なことや測定の迅速性において特筆すべきであり、今後の研究に大きな期待を抱かせる。

一方で、これまでの蛍光分光分析法は三次元スペクトル測定を含め試料の調査部位として「点」的な情報しか

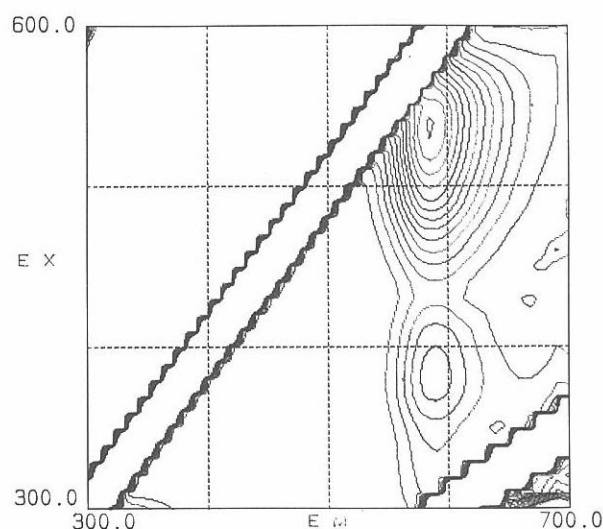


図3 紅花染色絹布の三次元蛍光スペクトル(蛍光マップ);同一蛍光強度を等高線表示している。蛍光強度は任意単位である。(図4も同じ)

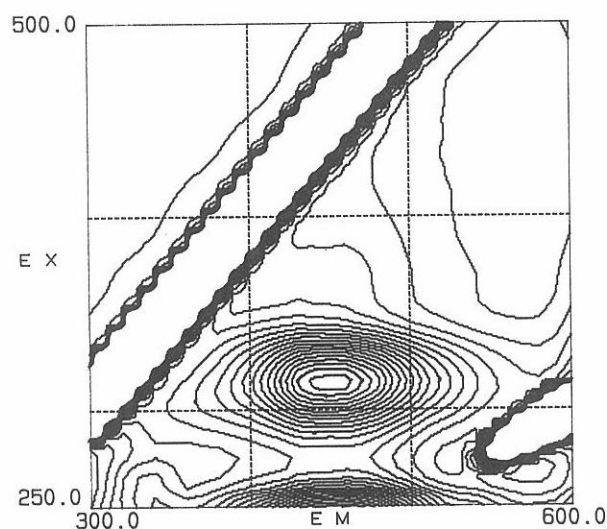


図4 マスチック樹脂の三次元蛍光スペクトル

収集できず、紫外線蛍光検査法の供給する「面」的な画像情報とは不連続な位置にあった。その意味で同法は材質の特徴づけにおいては高感度・高精度ではあるが、資料の大局を察するためには不相当といえる。しかし、光ファイバーを利用した三次元蛍光スペクトル測定は、この問題を解決に導き、今後に大きな期待を抱かせる画期的な技術となりうる。光ファイバーによる減衰が蛍光観測感度を大幅に低下させないなら、将来は「面」的な三次元情報の収集が可能となり平面文化財の材質調査にとって大きな進歩となるだろう。

逆に、光学顕微鏡による拡大観察下の微小領域で非破壊三次元蛍光スペクトル測定を可能とすれば、例えばクロスセクション（微小採取試料の断層）の各層の異なる材質を明らかにでき、X線マイクロアナライザー法などと組み合わせることで、資料の性質の特定に有効となるだろう。顕微鏡法による装置も開発されているようなので文化財資料を対象とした研究も遠からず開始されるにちがいない。

6. おわりに

著者は本論文で蛍光現象の科学や蛍光現象を応用した文化財材質の科学的調査分析法の研究史を概観し、また最新の研究データや今後の展開について、文化財の保存修復の観点を中心に論じた。本分野は日進月歩で研究が進展しており、この状況は今後しばらく続くと思われる。著者が今あえて研究半ばの段階で総説的に記したのは、本邦では文化財保存における修復家と科学者の連携が不十分でありお互いの基礎的な情報でさえ共有できていないこと、また保存のための基礎的な科学研究を育成し、活用するシステムがまだ整備できていないため興味深い研究が埋もれてしまう危険性にさらされていることなどが動機となっている。とくに個に依存した基礎研究はそれを応用できる別な個がなければ（あるいは別な個に十分な理解を得られなければ）、その研究のもつ潜在的な能力を発揮できないのは明らかである。その意味において冒頭に述べたように今後は蛍光現象を活用した非破壊調査分析法が科学者のみならずより多くの美術館関係者や修復技術者に正しく理解され、各種文化財の材質調査や分析に寄与することを期待したい。

謝辞

筆者が本論文を著わすことができたのは、山口大学工学部三好正毅教授の長年にわたるご助言とご協力によるものです。記して深謝の意を表します。また樹脂試料を提供されたアムステルダムの Central Research Laboratory for Objects of Art and ScienceのDr. Wilma, G.Th. Roelofs 女史に感謝いたします。

参考文献

- 1) 渡部光夫：蛍光光度法（含りん光光度法），“機器分析ガイドブック”、日本分析化学会編、p.26（1996）、丸善
- 2) 吉岡経太郎、太田信広、山崎巖、住谷、小林徹、平山鋭實：蛍光スペクトル、“実験化学講座、第4版（7）分光”、日本化学会編、p.339（1992）、丸善
- 3) 西川泰治、平木敬三：蛍光・りん光の本質を理解しよう、“蛍光・りん光分析法”、p.1（1984）、共立出版
- 4) 黒江光彦監修、黒江信子、大原秀之訳：フィルターを使用した紫外線による検査、“絵画学入門”、p.277（1985）美術出版社
- 5) de la Rie, E.R.: Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part II), *Studies in Conservation*, **27**, 65-69 (1982)
- 6) 西川泰治、平木敬三：蛍光分析はどのように実施するか、“蛍光・りん光分析法”、p.49（1984）、共立出版
- 7) 松田泰典：蛍光分光分析法、“考古資料分析法”、田口勇、斎藤努編。p.68（1995）、ニュー・サイエンス社
- 8) 林孝三、涼野元：古代裂に於ける植物染料の同定（補遺）蛍光による植物色素の鑑別について、*古文化財の科学*、**3**、36-39（1952）
- 9) 山崎一雄：宝物の調査、“古文化財の科学”、p.35（1987）、思文閣出版
- 10) 山崎一雄：法隆寺玉虫厨子と密陀絵、“古文化財の科学”、p.98（1987）、思文閣出版
- 11) 大賀一郎、小清水卓二、瀧庸、山階芳麿、益富寿之助、朝比奈貞一、大槻虎男、亙理俊次、山崎文男、石渡達六郎、山崎一雄、森八郎、西脇昌治：昭和28、29、30年度正倉院御物材質調査、書陵部紀要、**8**、57-81（1957）
- 12) 和田浩爾：真珠の蛍光、“真珠”、p.134（1982）、全国宝石学協会
- 13) 和田浩爾、赤松蔚、松田泰典：宝物真珠の材質調査報告、正倉院年報、**14**、1-20（1991）
- 14) Oddey, A.: Introduction, “The Art of the Conservator” (1992), British Museum Press, London
- 15) 黒江光彦監修、黒江信子訳：紫外線検査、“絵画鑑識事典”、p.86（1988）、美術出版社

- 16) 神庭伸幸：油彩画の加筆および補筆について、古文化財の科学、**26**、74-80(1981)
- 17) de la Rie,E.R.: Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part I), Studies in Conservation, **27** , 1-7 (1982)
- 18) de la Rie,E.R.: Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part III), Studies in Conservation, **27** , 102-108 (1982)
- 19) Miyoshi,T.,Ikeya,M.,Kinoshita,S. Kushida T.: Laser-induced Fluorescence of Oil Colours and Its Application to the Identification of Pigments in Oil Paintings, Japanese Journal of Applied Physics, **21** , 1032-1036 (1982)
- 20) 三好正毅、松田泰典：光学的方法による真珠の母貝鑑別、応用物理、**57**(2) 235-240(1988)
- 21) Miyoshi,T., Matsuda,Y.,Komatsu,H.: Fluorescence from Pearls to Distinguish Mother Oysters Used in Pearl Culture, Japanese Journal of Applied Physics, **26** ,587-581 (1987)
- 22) Miyoshi,T., Matsuda,Y.,Komatsu,H.: Fluorescence from Pearls and Shells of Black Lip Oyster, *Pinctada margaritifera*, and Its Contribution to the Distinction of Mother Oysters Used in Pearl Culture, Japanese Journal of Applied Physics, **26** , 1069-1072 (1987)
- 23) 三好正毅、松田泰典：天然染料による染色布のレーザー励起発光、考古学と自然科学、**17**、51-59(1984)
- 24) 松田泰典：色料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)
- 25) 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発光と反射スペクトル、古文化財の科学、**32**、47-53(1987)
- 26) Miyoshi,T., Matsuda,Y.: Laser-induced Fluorescence and Optical Reflection Spectra of Japanese Natural Dyes on Silk, Japanese Journal of Applied Physics, **26** ,239-245 (1987)
- 27) 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)
- 28) Miyoshi,T.: Fluorescence from Oil Colours, Linseed Oil and Poppy Oil under N₂ Laser Excitation, Japanese Journal of Applied Physics, **24** ,371-372 (1985)
- 29) Miyoshi,T.: Fluorescence from Varnishes for Oil Painting under N₂ Laser Excitation, Japanese Journal of Applied Physics, **26** ,780-781 (1987)
- 30) Miyoshi,T.: Fluorescence from Colours Used for Japanese Painting under N₂ Laser Excitation, Japanese Journal of Applied Physics, **27** ,627-630 (1988)
- 31) Miyoshi,T.: Fluorescence from Resins for Oil Painting under N₂ Laser Excitation, Japanese Journal of Applied Physics, **29** ,1727-1728 (1990)
- 32) 寺田晃：古代塗料“金漆”の謎を追って、化学、**45**、851-855 (1990)
- 33) 那須佳子、中沢文子、柏木希介：紅色天然染料による染色絹布の退色前後における発光および励起スペクトル挙動、考古学と自然科学、**16**、105-113 (1983)
- 34) Mills, J.S., White, R.: Analytical Methods, “The Organic Chemistry of Museum Objects, 2nd. ed.”, (1994), Butterworth-Heinemann, Oxford
- 35) Mills, J.S., White, R.: Dyestuffs and Other Coloured Materials, “The Organic Chemistry of Museum Objects, 2nd. ed.”, (1994), Butterworth-Heinemann, Oxford
- 36) 嶺岸久子、越裕之、大和田実：三次元蛍光スペクトルの応用、The Hitachi Scientific Instrument News, **31**, 23-26(1988)
- 37) 松田泰典：蛍光分光法による古代染料の非破壊分析、第16回古文化財科学研究会大会講演要旨集、p.28 (1994、佐倉)
- 38) 松田泰典：蛍光分光法による古代染料の非破壊分析(Ⅱ)、第17回古文化財科学研究会大会講演要旨集、p.24 (1995、横浜)
- 39) 松田泰典：文化財材質の分光蛍光特性について、日本文化財科学会第12回研究発表要旨集、p.92 (1995、奈良)
- 40) 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、分析化学、**41**、243-250(1992)
- 41) 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、**42**、(1993)
- 42) 下山進、野田裕子：吉野ヶ里遺跡甕棺内から出土した貝製腕輪付着染織物の染料の三次元蛍光スペクトル非破壊同定法による再同定、第16回古文化財科学研究会大会講演要旨集、p.26 (1994、佐倉)
- 43) 松田泰典：三次元蛍光スペクトル法による黄色系天然染料の非破壊同定、文化財保存修復学会誌、**41**、(1996)投稿中