

# 紅花染色布の変退色挙動に関する分光学的研究

ーファイバーオプティクスシステムを導入した三次元蛍光スペクトル観測の応用

A Spectroscopic Study on the Color-fading Behavior of Safflower-dyed Textiles : Application of Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy Attached with a Fibre-optics System

松田 泰典

MATSUDA Yasunori

The author has intended to develop the practical uses and availability of the 3-dimensional fluorescence spectroscopy as a non-destructive method for the prior research of conservation treatments. In this paper, the introducing the fiber optics system into the fluorescence spectrophotometer (Hitachi F-4500) is studied for the purpose of possibility of measuring samples of large sizes. Another aim is a spectroscopic study on fading behavior of the safflower ("Benibana") dyeing. Measurements of 3-dimensional fluorescence spectra and of reflection spectra in the visible region were carried out for the textile samples with the artificial fading and the old textile works. Through several experiments the following results have been made clear: 1) the introduction of the fiber optics system was profitable for practices of the measurements of 3-dimensional fluorescence spectroscopy; 2) as well in optical reflection, fading phenomenon of the safflower dyeing was dependent upon the behavior as in fluorescence, because the safflower dyeing has intense fluoresces in the visible region; 3) during the exposures to the sunlight or the artificial lights the samples showed that the color of safflower changed from pink to white, and the orange-colored fluorescence weakened gradually; 4) the textile works had the similar fluorescence characteristics, but changes in spectra were also observed, which was due to the fading behavior. The data obtained are considered to be profitable to analyze and preserve textile works, especially the safflower dyeing.

## 1. はじめに

最近の文化財保存修復においては、対象となる文化財資料の構造、構成する材質、劣化状態などについての事前の科学的調査分析が不可欠とされる。そのため各種の電磁波や画像解析を利用した非破壊的方法や微小試料採取と機器分析等を組み合わせた微破壊的方法に大別される多種多様な方法論が開発されてきている。非破壊法は試料の採取はおろか、試料に対するダメージも与えないで情報を得る方法とされる。一般的にいて、微破壊法は非破壊法に比べ提供される情報の正確さにおいて優っているが、わずかでも試料採取をとまなうという、文化財資料にとって決定的な欠点を持ち合わせる。そのため本邦では特に貴重な資料を扱う場合は微破壊法の採用に制限を受けることが少なくなく、その場合は材質同定などの事前調査に限界が生じることも止むをえない。このような事情から、非破壊法の実用性を高めるべく新たな方法論の開発や既存法の改良を推進していく必要に迫られているのが現状である。筆者らは1983年頃から文化財材質の非破壊的調査法の一つとして蛍光分光分析法を提唱し、実験的研究を重ねてきた<sup>1-6)</sup>。

その基礎に当たる紫外線蛍光検査法は1925年頃に開発され、これまで紙幣や古美術品の真贋鑑定など犯罪科学の分野を始め、岩石・鉱物の調査など自然科学の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、西洋古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<sup>6-9)</sup>。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非破壊法である。暗所があれば大がかりな装置は必要とせず（紫外線灯だけでよい）簡便に「面」的調査ができるので、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<sup>10-13)</sup>。

蛍光分光分析法<sup>14-16)</sup>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紫外線灯および人間の眼を精密でかつ高感度な分析機器（各種光源およびモノクロメータ等）に置き換え観測する技術と理解できる。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液体試料はもちろんのこと固体試料の「点」的な非破壊蛍光分析が可能となり文化財資料へも応用されている。さらに近年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が短時間で測定可能となった。本法は従来法に比べて供給する情報量が飛躍的に増し、三次元蛍光スペクトルは試料固有の「指紋」と同等の情報を得ることができる。最近では文化財保存修復分野への導入も図られ、各種材質の同定や劣化機構の解明等に有効であることがわかってきている。著者も三次元蛍光分光分析法を文化財材質分析へ応用した研究を推進してきた<sup>5,6)</sup>。

先述のように蛍光分光分析法における測定そのものは非破壊なのであるが、装置内試料室の大きさで測定に制限が加わる。現実的な問題として、これまでの市販の蛍光分光分析装置は試料室が狭く、小型の試料（資料断片等）には対応できても染織遺品や絵画等の大型資料を測定することが不可能であった。そこで本研究では本法の実用的改良を目指し、装置外部で蛍光を検出することを考えた。具体的には、本学所有の日立製分光蛍光光度計F-4500型に付属できるファイバーオプティクス（光ファイバー）システムを製作しこれを本体に導入・装着することで、空間の制限で試料室に設置できない大型試料への対応を図った。また、ファイバーオプティクスは照射光束を絞ることができるため、大型試料における特定の部位の情報の提供にも期待をかけることができた。

一方、ファイバーオプティクスを通すことにより生じる欠点、すなわち光源からの照射光やさらに試料か

らの蛍光が減衰することは事前に十分予測できたが、そのデメリットと上述のメリットを比較してもなお本研究を推進する価値があると考えた。最近のファイバー技術革新は本研究で構想した測定の可能性に期待をもたせた。

さて、本研究のもう一つの目的は山形県の県花であるキク科植物、ペニバナを用いた「紅花染」の変退色挙動を明らかにすることにある。ペニバナ花卉がもつ赤色色素や黄色色素で染める紅花染は独特の蛍光をもつ発色に美しさが秘められている<sup>17)</sup>。紅花染は天然染料を使用したわが国の代表的な伝統的染色技法に位置付けられていることは周知の通りであるが、一般にはその美しさとは裏腹に、耐候性ことに耐光性に乏しい染色であることはあまり知られていない。赤色色素は天然染料の中では最も光に弱いものの一つといっても過言でない。

紅花染は染料植物の栽培や採取に手間のかかる紅花を大量に必要とし、染色方法も特殊である。そのため昔から高価で、濃色は禁色とされた時代もあった。江戸時代には栽培地山形と染色地京都は紅花を介して盛んに産業や文化の交流がおこなわれた。紅花染は、現在では伝統産業の一つとして位置付けられるとともに、染織品は美術工芸の域にも高められている。紅花染についてはこれまで文化史、商業史、染色技法史、天然物有機化学（色素）など様々な角度から論じられて来た経緯がある<sup>18,19)</sup>。

ところで、染織品の変退色や劣化を未然に防ぐためには保存科学的な観点から展示や保管の際にその環境について十分配慮する必要がある。最も重要な点として、照明方法（照度や照明時間、照明器具など）や温湿度管理が挙げられる。資料の公開は、即資料の変退色につながることを意識しなくてはならないが、照明方法の具体的な指針については各染料によって耐光性がまちまちなこともあって詳しく示されていないのが実情である。

先に述べたように紅花は光エネルギーを吸収し変質しやすいことが知られている。しかし、他の天然染料と同様に、紅花染の変退色挙動についてはまだ未解明の点が多い。そのため、その真の姿に迫るためには、蛍光現象を含めた紅花染の分光学的特徴の変化に注目し、これまでとは違う各種の分光分析技術に頼る必要があった。ここにおいて、本研究の主眼である蛍光分光分析法の改良研究と紅花という格好の材料を対象とした変退色挙動の分光学的研究を関連付けることは重要な意味をもつに

至った。

本研究では具体的には、紅花染の変退色の挙動を明らかにするために人工的変退色促進（光曝露）試験布の蛍光分光分析を始めとした光学的測定を実施した。太陽光、キセノン光、蛍光灯の各種天然および人工光源がもつ分光学的性質や強度が変退色にどのように関係するかを調査するために、また三者の関係も明らかにする目的で試験を実施した。これは先述の染色遺品の照明方法に直接関係する事項である。

また自然劣化した江戸時代の染色遺品を対象に同様の測定を試みた。ここでは、これまでおかれた環境が資料にどのような影響を及ぼしているのか、言い替えば、変退色の状況がどのようなものであるのか、染色遺品の分光学的性質を分析することで明らかにしようと考えた。これらの実験によっていくつかの有益な知見を得たので以下に報告する。

## 2. ベニバナと紅花染について<sup>20), 21)</sup>

実験報告の前に、本研究と関係あるベニバナと紅花染の知識について若干触れることにする。

紅花染はエジプト地方ナイル川流域原産といわれるキク科の越年草ベニバナ (*Carthamus tinctorius* L.) の花卉に含まれる色素で染色する技法をさす。紀元前2500年のエジプトのミイラの墓で発見された巻布の黄または淡赤色の染料が紅花であったことがわかっており、また2000年前の遺跡からは栽培された種が発見されている。紀元前1世紀前後シルクロードを通り中国へ栽培と染色技術が伝来し、さらに飛鳥時代に日本に伝わり広く栽培され染料として用いられた。日本では暖地では秋播きであるが、山形では春に種を播く。6～7月頃に黄色の管状花をつけ、やがて黄色と紅色の入り交じった花に変わる。花は薬用にもされ、生薬名は紅花（こうか）という。また紅色素を沈殿させてつくったレーキ顔料を絵皿に塗ったものが紅皿で絵画や友禅染、口紅にも用いられる。

花卉のもつ色素成分のうち、黄色色素は水溶性のサフラワーイエローであり、先述のように古代から染料として使用されていたが、定着力が弱いのでその後注目されていなかった。しかし、錫媒染によって定着することがわかってからは重要視されている。

一方、紅色色素成分は1930年日本人女性化学者、黒田

チカによってカルタミン (*Carthamin*) として構造決定された。また、その後の化学者によって黒田の構造はカルタミンのピリジン塩であることがわかった。サフラワーイエローとカルタミンの構造は、それぞれ酸化体と還元体の関係にあり、開花後の時間経過で花の色が変わるのもここから理解できる。紅色色素成分は水に不溶、アルカリに可溶の成分で、酸を加えると沈殿する性質がある。花卉からの抽出は弱アルカリ溶液で冷時におこなう。熱をかけると色素が分解するため煎じることはできないし、染液も40℃以上にはできない。

古来紅花染には、黄色素を可能な限り水に流出させた後で染めた、まだ黄色味の残っている紅（くれない）と、黄色素を全部除いた紅色素でやや濃い目に染めた韓紅花（からくれない）、また他の黄色を染める植物（黄蘗や支子、鬱金など）で黄色に染めた上に紅色素だけで染め重ねた朱華（はねず）がある。

伝統的な紅染は、花卉の黄色色素成分を除去した後、藁灰の灰汁のようなアルカリ性溶液で紅色色素を抽出する。この液に梅酢などを加え弱酸性にした後、繊維を浸し染色する。さらに酸で定着し、水洗、乾燥し、完了する。濃色は染色操作を繰り返すことによって得られる。

## 3. 実験材料と方法

### 3.1 紅花染染料と染色試験布作製方法

ベニバナ花卉染料として、山形県最上産の紅餅を用いた。先述のように紅花染料は紅色色素と黄色色素を含むが、今回の染色は「紅染（韓紅花）」のみを対象とした。紅餅は黄色素洗い出した後の花卉を発酵させ、臼でついて煎餅状にした紅色色素を多く含む紅染用染料である。染色基質繊維には絹布を採用した。染料、絹布はいずれも市販品を用いた。

染色は山崎青樹の方法<sup>20)</sup>にならい、以下の通り実施した。基質絹布はあらかじめ湯通しして染色に使用した。まず紅餅を水に長時間浸し、黄色色素を抽出した。紅染は黄色色素を大部分除去した紅餅を炭酸カリウム水溶液に浸し、アルカリ性下で紅色色素を抽出した。抽出液はクエン酸で中和後、染色に供した。さらに発色剤として酢酸を用いた。1回の染色に用いた紅花の量は絹布1gに対し、紅餅5gであった。

紅染染色は1回染（淡色）と3回染（濃色）をおこな

い、7 cm角に切断しその後の染色試験布とした。

### 3.2 人工変退色促進（光曝露）試験

作製した染色試験布を対象に三種類の光源（太陽光、キセノン光、蛍光灯）を利用し、人工的な変退色促進試験、すなわち光曝露試験を実施した。

日光曝露試験はつぎのように実施した。試験布をベニヤ板に固定し、山形市の緯度38度に傾け、直接日光に曝露した。実験には1997年10月22日から12月25日の晴天日の昼間を選んだ。全曝露時間数は64時間で、1、2、4、8、16、32、64時間毎に試料の測定をおこなった。曝露時間帯以外においては試験布を暗黒下に置いた（以下の試験も同様である）。

本学所有のスガ試験機製フェードメータXF-1を用いてキセノン光曝露試験を実施した。試験布は装置のターンテーブルに設置され1.5kWの高圧キセノン光（紫外線を含む強い光）光源の下で曝露される。キセノンランプの照度は試験布面で9930～12640ルクスの範囲で、紫外線量は460～500mW/cm<sup>2</sup>であった。試験室内気温は外気温プラス約10℃程度（25～35℃）であった。キセノンランプは可視部の色温度が約6000Kの自然日光に近似している。全曝露時間数は512時間で、1、2、4、8、16、32、64、128、256、512時間毎に試料の測定をおこなった。

外光の入らない恒温室（約20℃）内に設置した蛍光灯による曝露試験は以下に示す方法で実施した。使用した蛍光灯は東芝製昼白色蛍光灯FL15N（15W）・2本で、試験布（ベニヤ板に固定）との間隔を20cmあけ曝露した。蛍光灯の照度は試験布面で3800～4800ルクスであり、紫外線量は0.05mW/cm<sup>2</sup>であった。全曝露時間数は1024時間で、1、2、4、8、16、32、64、128、256、512、1024時間毎に試料の測定をおこなった。

### 3.3 自然変退色を起こした紅花染色資料

山形県河北町紅花資料館蔵の紅花染襦紗資料3点（紅絞縮緬地松竹梅柄刺繍襦紗、紅絞縮緬地鴛鴦柄刺繍襦紗、綸子地紅絞友禅襦紗）を借用し、測定に供した。いずれも基質は絹であった。試料の大きさは、資料1が48×53cm、資料2が55×55cm、資料3が53×53cmであった。各資料の保存状態はほぼ良好と判断されたが、一部に変退色を確認した。資料2を写真1に示した。



写真1 紅花染色資料（紅絞縮緬地鴛鴦柄刺繍襦紗：紅花資料館蔵）

### 3.4 ファイバーオプティクスの製作と三次元蛍光スペクトル測定

既報<sup>5,6)</sup>と同様に、三次元蛍光スペクトル測定装置（本体）には日立製分光蛍光光度計F-4500型を使用した。本装置はその内部に小型試料室を備えており、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。一方、今回の様な5cm角を超える試料は空間の制限で試料室に設置できないため、これまでは測定不能であった。そのため下記のファイバーオプティクス装置を導入し、その欠点の克服を図った。

本装置に付属し大型資料の測定に対応でき、かつ特定の目的部位の測定を可能ならしめるファイバーオプティクスの設計・製作を日立製作所へ依頼した。ファイバーの外径は69mm・長さは1.5m（有効長）とし、照射観測室は内径40mm・高さ30mmの暗室とした。試料とファイバーの距離は、可変（2mm～10mm）とした。

分光蛍光光度計F-4500型装置本体に上述のファイバーオプティクスを付属させ、試料（試験布および紅花資料館蔵の紅花染色資料）の目的の箇所照射観測室を静置し、覗き窓でファイバー光の照射位置を確認後、三次元蛍光スペクトル測定を実施した。試料の測定の様子を写真2、3に示した。

装置本体からの出力情報は、主に通常の二次元の蛍光・励起スペクトルのほか、本装置の最大の特徴である三次元蛍光スペクトル（Y・X軸にそれぞれ励起波長・蛍光



写真2 ファイバーオプティクスを導入した日立製分光蛍光光度計F-4500型と測定風景



写真3 ファイバーオプティクス先端の照射試料室

波長をとったとき、励起波長軸と蛍光波長軸からなる平面に対してZ軸に蛍光強度を示す。蛍光強度は同じ強度を結ぶ等高線状に描かれる)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した。測定中試料には紫外線が直接照射されるが紫外線はきわめて微弱でかつ測定時間も数分程度であるため、試料の変質は全く生じなかった。

### 3.5 色彩測定

染色試験布の人工変退色に関する色彩測定には日立製大型積分球付属可視紫外分光光度計U-4000型および内蔵した色彩分析プログラムを用いた。本法での出力表示には、分光反射スペクトル(380~780nm)、色度座標( $x \cdot y$ )、および色差( $\Delta E$ )を使用し、色彩の数量的把握をおこなった。

分光反射スペクトルは、照射光と試料による吸収(反射)の状況を各波長毎に表示することで変退色をスペクトル上で解析し、色相、明度、彩度の変化の細部について観測できる。色度座標表示はCIE1931によるXYZ表色系(2度視野)のxy色度図により色味の変化を示すことができる。色差は、曝露前試験布のCIE L\*a\*b\*を基準にし、曝露後の試験布の測定値との差異を定量的に示す数値である。光源にはD65を用いた。

一方、同分光光度計では試料室の大きさの関係で大型資料の測定ができないため、先述の紅花染襪紗資料に対してはミノルタ製分光測色計CM2002型を用いて色彩測定をおこなった。

## 4. 実験結果

### 4.1 ファイバーオプティクスの導入

実験前に予想したのは、ファイバーオプティクス導入によって発生する感度の減衰であった。これは具体的には、ファイバーを通った励起光の減衰とさらに試料から発する蛍光のファイバーによる減衰とからなる。この危惧について紅染試験布を用いてピーク位置での蛍光強度を測定したところ、ファイバーオプティクス使用時の蛍光強度は通常の試料室測定約20%と推定された。これは、言い替えれば、ファイバーオプティクス使用によって励起光と蛍光を合わせた光の約80%が減衰したことを示している。しかし本研究においては測定に支障となるようなことはなかった。

一般論として、このような減衰現象は蛍光の微弱な材質の測定においてなどでの実用上の問題がないわけではない。通常の試料室測定では感度のあった試料でもファイバーオプティクス使用によって蛍光が観測できないといった事態は十分予測できる。しかし、大型試料の三次元蛍光スペクトル測定が可能になったメリットは大きいので、新たな方法の開発によりこの実用上のデメリットを解決しなくてはならないと考える。

### 4.2 紅染試験布を用いた人工変退色促進試験

#### 4.2.1 三次元蛍光スペクトル測定

新鮮な紅染試験布(図1(1回染)、および図2(3回染))は励起波長540~550nm、蛍光波長595~600nm(以下[540~550・595~600]のように表示)の位置に顕著

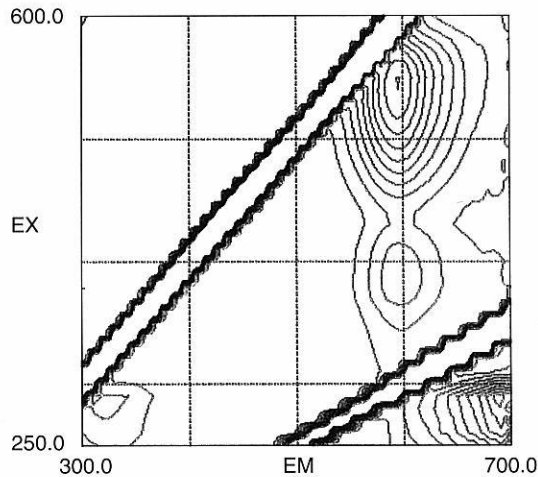


図1 紅染（1回染）の三次元蛍光スペクトル

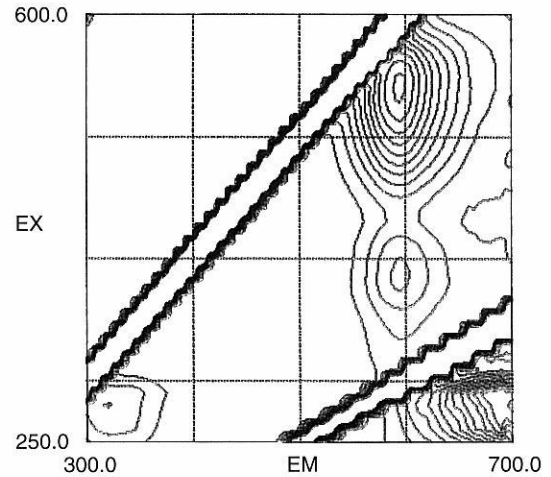


図3 日光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：試験前）

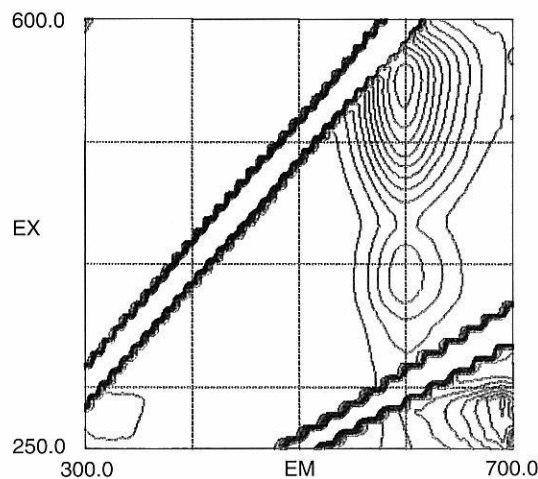


図2 紅染（3回染）の三次元蛍光スペクトル

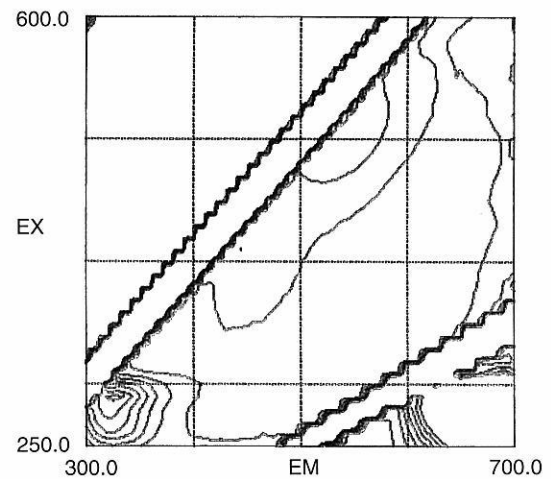


図4 日光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：64時間後）

な蛍光ピーク（以下、紅染主蛍光と呼ぶ）を、さらに [380・595] に小さな蛍光ピーク（以下、紅染副蛍光と呼ぶ）を示した。二つの蛍光ピークの強度比は、1回染で2.67（3箇所平均）、3回染で2.44（同）であった。これらのピークは黄染では観測されないことから紅色素に基づく蛍光と考えられ、紅花染料同定に用いられている。

日光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル測定結果を図3、4（1回染）、および図5、6（3回染）に示す。これらによれば、1回染試験布の場合、64時間曝露で蛍光ピークが消失し、痕跡が確認できるに過ぎなく変化したのに対し、3回染試験布では蛍光ピーク [550・600] 強度が50%程度に減衰し、蛍光ピークは [530・570] 付近へシフトすることがわかった。その一方で、蛍光ピークは十分確認することができた。この事実は、試験前と64

時間曝露後の蛍光ピークの強度比においては、試験布に吸着された色素量と光吸収による分解（あるいは昇華）した色素量との間に相関関係があることを示唆した。

また、紅染主蛍光と紅染副蛍光のピーク比は、1回染試験布では測定不能であったが、3回染試験布では2.45（曝露前）から3.82（64時間曝露後）へ増加した。このことは曝露時間の経過にしたがって主蛍光が相対的に副蛍光を圧倒していくことを示した。

つぎに、キセノン光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル測定結果を図7～9（1回染）、および図10～12（3回染）に示す。これらによれば、1回染試験布の場合、試験前 [540・595] にあった蛍光ピークが64時間曝露後 [540・580] へ移動し、512時間後には蛍光波長はさらに短波長側にシフトしながらも蛍光の痕跡は確認できた。

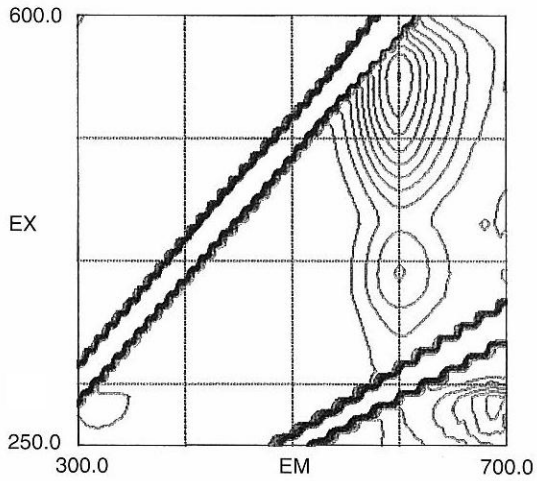


図5 日光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：試験前）

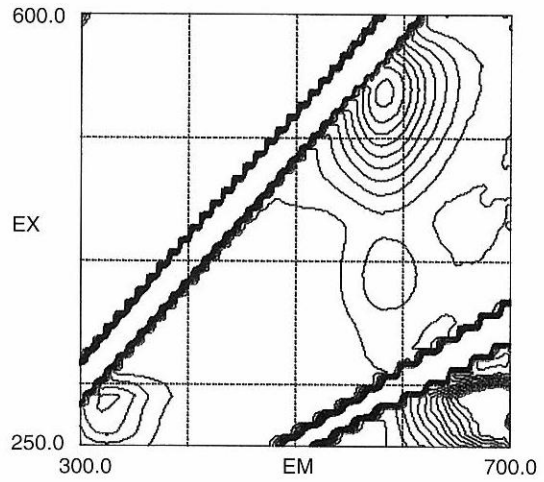


図8 キセノン光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：64時間後）

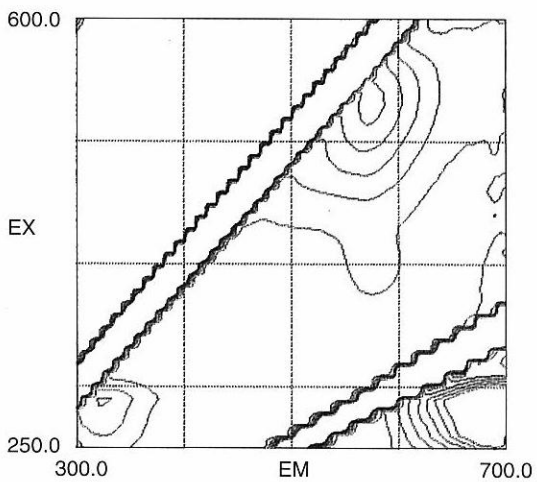


図6 日光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：64時間後）

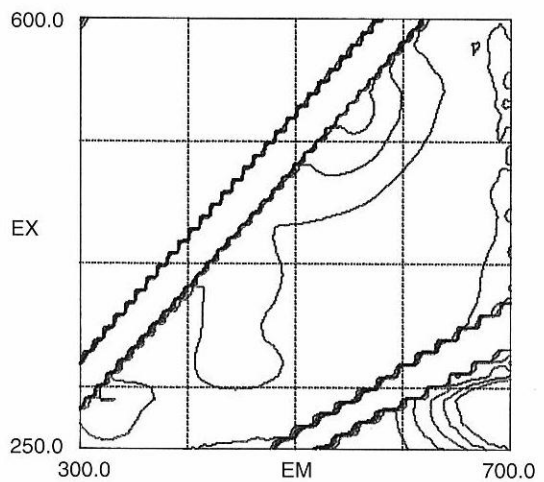


図9 キセノン光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：512時間後）

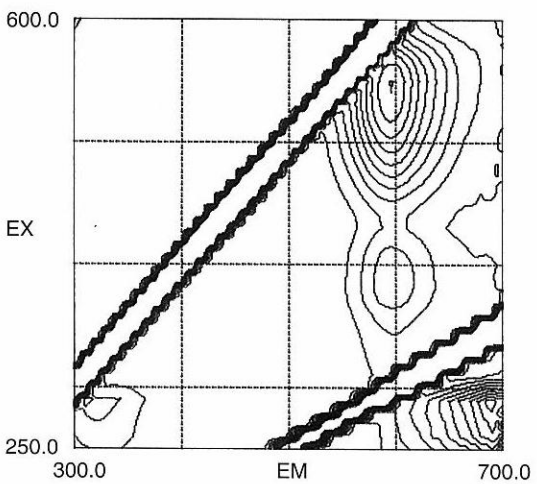


図7 キセノン光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：試験前）

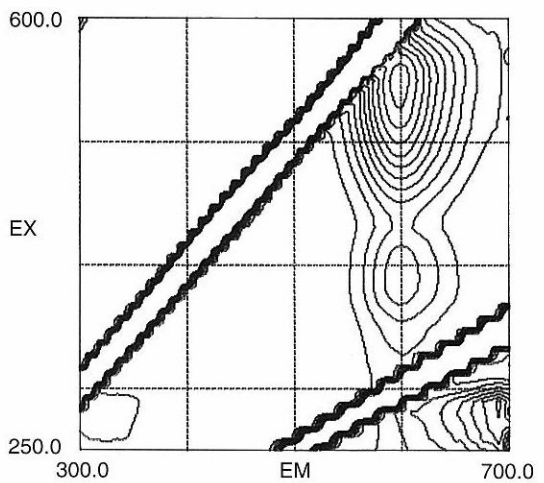


図10 キセノン光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：試験前）

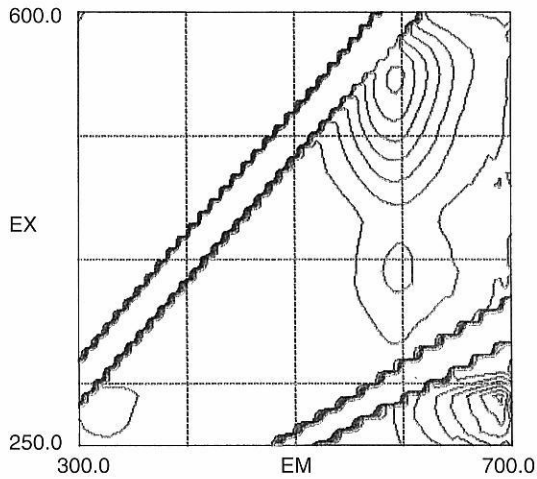


図11 キセノン光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：64時間後）

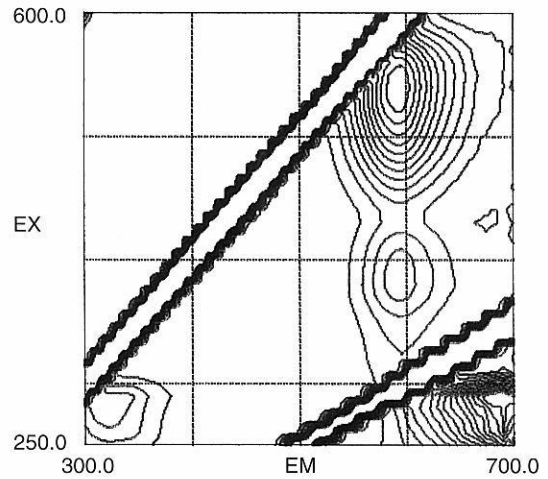


図13 蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：試験前）

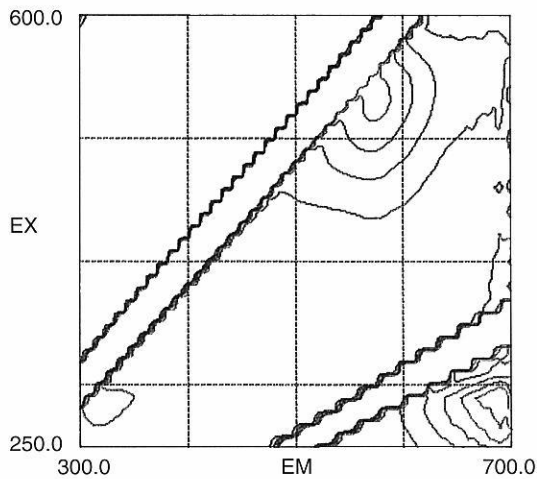


図12 キセノン光曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：512時間後）

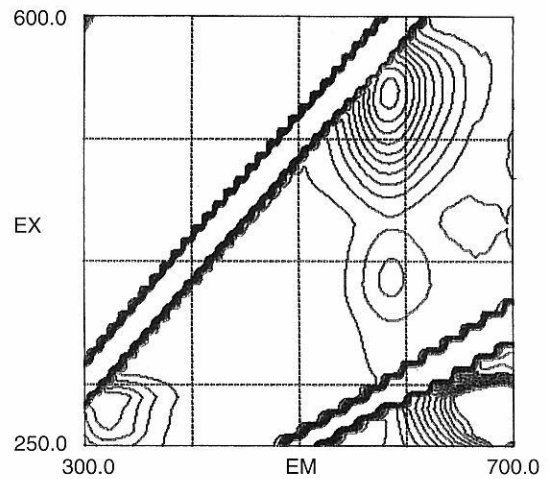


図14 蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：64時間後）

蛍光強度については64時間曝露後でもほぼ同等であったが、512時間後には32%まで減衰することがわかった。

一方、3回染試験布の場合、試験前 [550・600] の蛍光ピークが64時間曝露後 [540・595] へ動き、さらに512時間後 [530・575] へシフトした。蛍光強度も64時間曝露後で試験前の約60%、512時間後では約35%程度まで減衰したが、等高線の形状は紅染を推測することができた。

また、紅染主蛍光と紅染副蛍光のピーク比は、1回染試験布で2.67（曝露前）から4.46（512時間曝露後）へ増加し、3回染試験布でも2.37（曝露前）から3.96（512時間後）へ増加した。この点において、日光曝露試験結果と同様の傾向が確認された。

最後に、蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル測

定結果を図13～16（1回染）、および図17～20（3回染）に示す。この結果も前の二つの試験結果とほぼ同様の傾向を示した。1回染試験布の場合、試験前 [540・595] にあった蛍光ピークが64時間曝露後 [540・580] へ移動し、512時間後には [530・570] へシフトし、さらに1024時間後には痕跡程度にまで弱まった。蛍光強度については64時間曝露後で試験前の約90%、512時間後には約41%に減衰し、1024時間後ではそれ以下で計測不能であった。

一方、3回染試験布の場合、試験前 [550・600] にあった蛍光ピークが64時間曝露後 [550・595] へわずかに移動し、512時間後には [540・585] へ、さらに1024時間後には [530・580] へシフトすることが確認された。蛍光強度は64時間曝露後で試験前の約95%とほぼ変化ないも



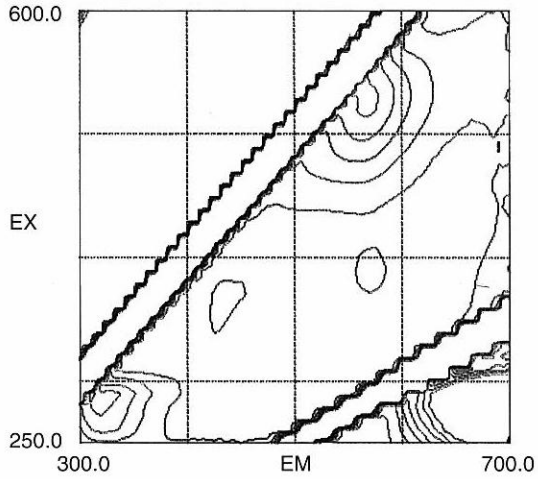


図15 蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：512時間後）

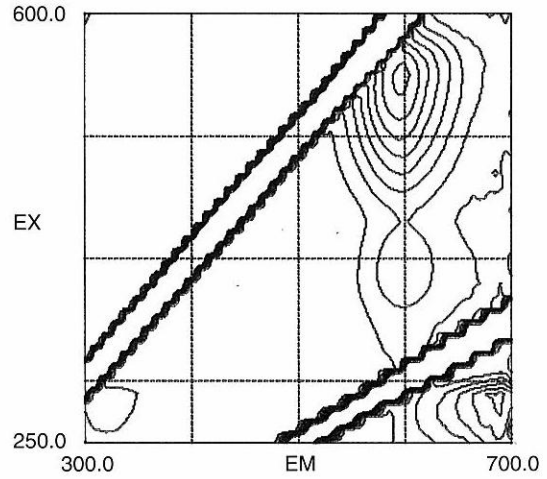


図18 蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：64時間後）

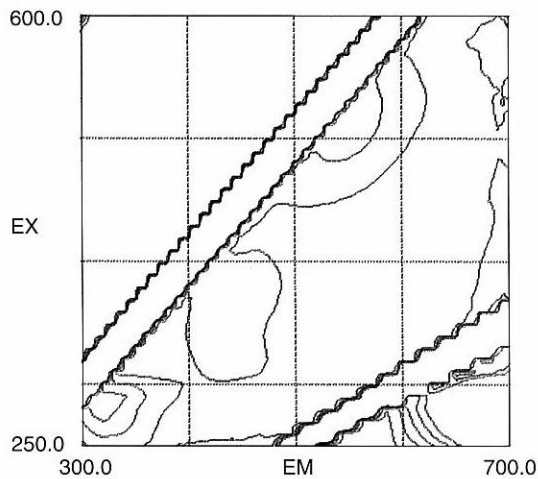


図16 蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（1回染：1024時間後）

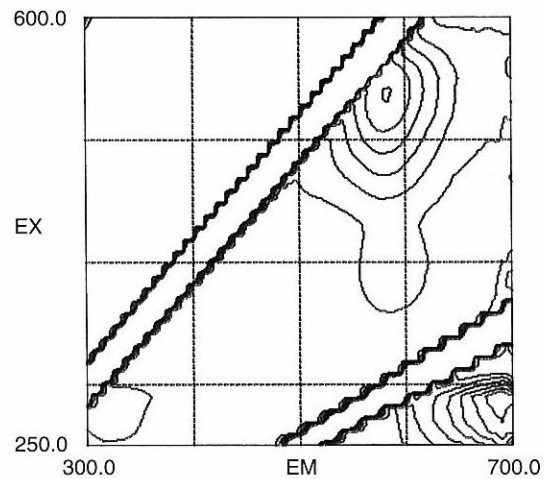


図19 蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：512時間後）

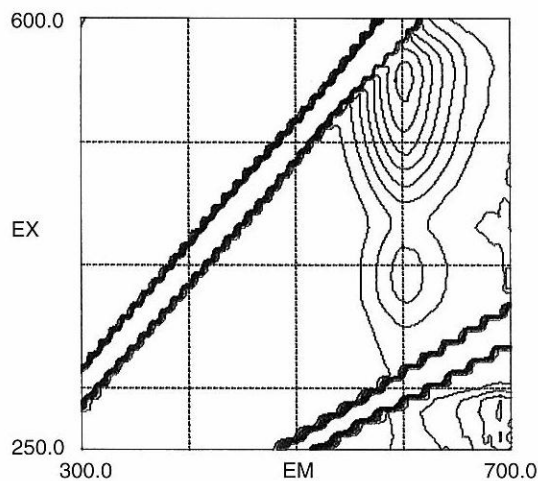


図17 蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：試験前）

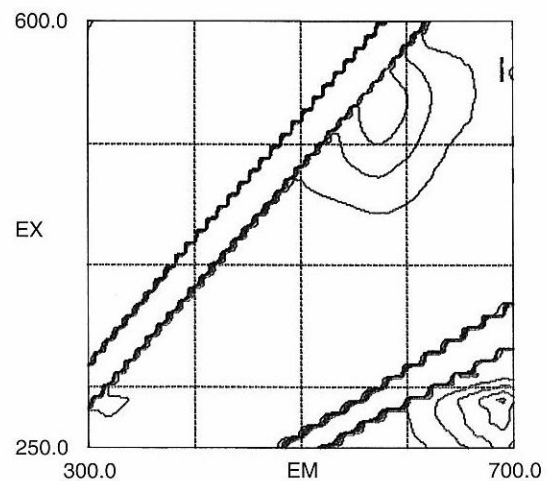


図20 蛍光灯曝露試験布の三次元蛍光スペクトル（3回染：1024時間後）

の、512時間後には約70%、1024時間後には約42%まで減衰した。

また、紅染主蛍光と紅染副蛍光のピーク比は、1回染試験布で2.75（曝露前）から4.74（512時間曝露後）へ増加し、3回染試験布でも2.53（曝露前）から5.27（512時間後）へ増加した。この点において、他の二つの曝露試験結果と全く同様の傾向が確認された。また曝露初期段階において主蛍光は減衰傾向をほとんど示さないものの、副蛍光は減衰することも明らかとなった。

#### 4.2.2 分光反射スペクトル測定

紅染試験布による人工変退色促進試験の分光反射スペクトル測定結果を図21～26に示す。各試験前の新鮮な紅染試験布（1回染）は640nm付近より長波長側は比較的高い反射率（約50%）を示し、600nm付近から急激に反射率を下げ520nmで極小値（12%）をもつ。その後、短波長側で徐々に反射率が上昇し、450nm付近で極大値（約30%）を迎える。さらにその後、短波長側で反射率を下げる。3回染の濃色試験布でも反射率の変化点（600nm）、極小点（520nm）、極大点（450nm）位置は同様であるが、640nm付近より長波長側は1回染と同じ程度の反射率を示すものの、極小点での反射率は約7%と全体的に変化の幅が大きいこと、極大点での反射率は約20%と黄色付近の反射率が低いことが特徴である。

日光曝露によって、曝露時間の経過にしたがい極小点および極大点が短波長側へシフトすること、さらに曝露が続くと極大点はわずかに長波長側へ移動することが確認できた。またそれぞれの反射率（極小値、極大値）も増加し全体的に振幅の少ない（山と谷の差が小さい）スペクトルへ変化した。しかし640nm付近より長波長側は変化が観測されなかった。これらの事実は、言い替えば、色調の変化とともに彩度が低下し明度が上昇することを示している。

キセノン光曝露試験においては、日光曝露試験とまったく同様の傾向が確認された。

蛍光灯曝露試験においても、先の二つの曝露試験結果と同様であった。

#### 4.2.3 色度座標および色差測定

図27、28は紅染試験布による人工変退色促進試験の色度図表示結果である。新鮮な紅染試験布1回染の色度座

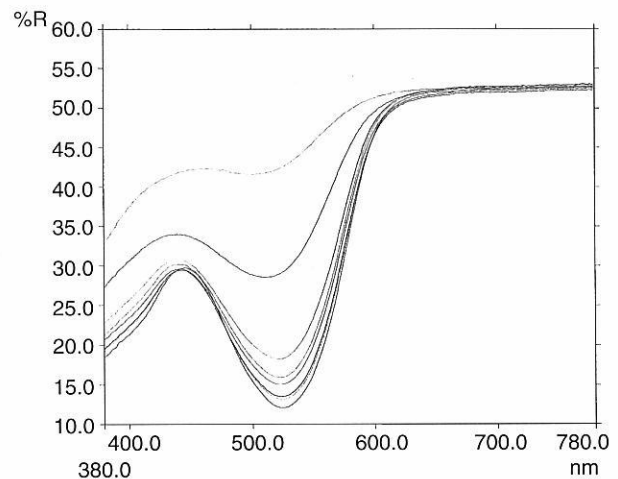


図21 日光曝露試験布の反射スペクトル（1回染：曲線は上から64、32、16、8、4、0時間照射を示す）

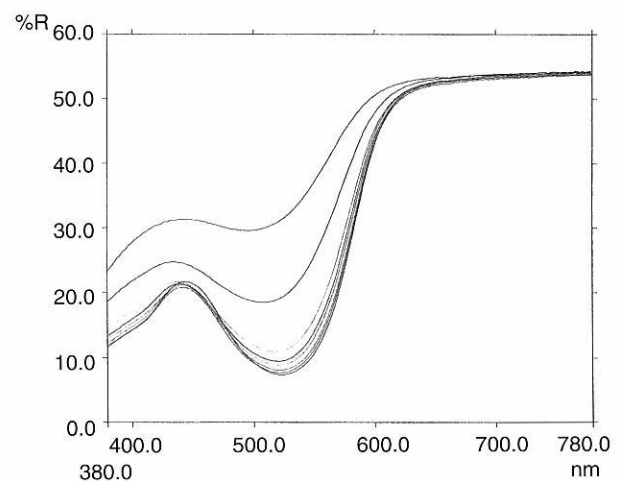


図22 日光曝露試験布の反射スペクトル（3回染：曲線は上から64、32、16、8、4、0時間照射を示す）

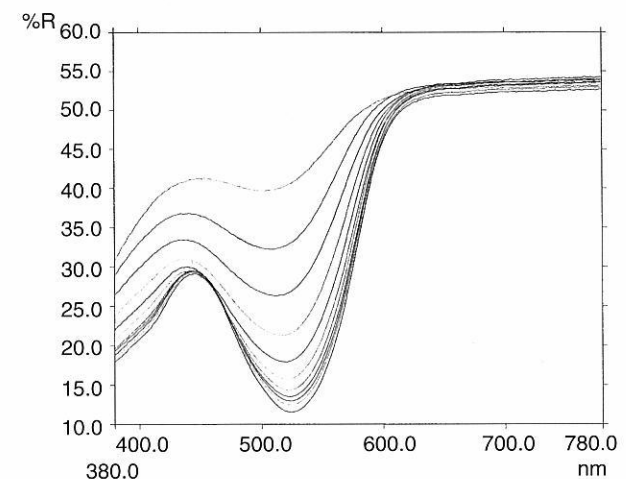


図23 キセノン光曝露試験布の反射スペクトル（1回染：曲線は上から512、256、128、64、32、16、8、4、0時間照射を示す）

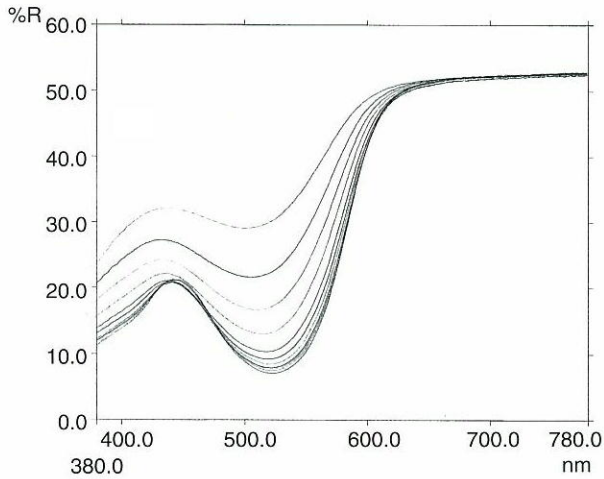


図24 キセノン光曝露試験布の反射スペクトル（3回染：曲線は上から512、256、128、64、32、16、8、4、0時間照射を示す）

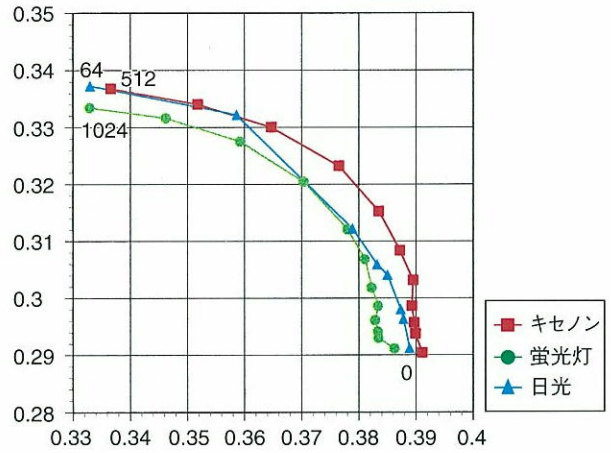


図27 紅染試験布（1回染）の色度図表示（図中の数字は開始、および終点の照射時間を示す。各測定点の時間表示は省略）

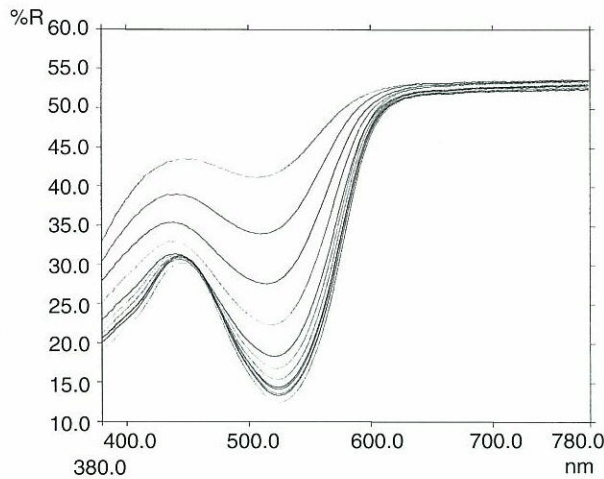


図25 蛍光灯曝露試験布の反射スペクトル（1回染：曲線は上から1024、512、256、128、64、32、16、8、4、0時間照射を示す）

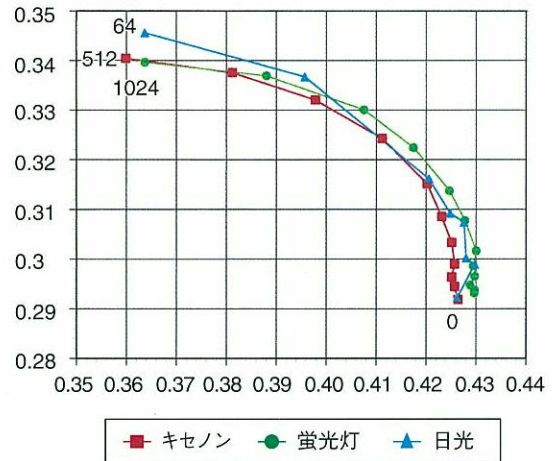


図28 紅染試験布（3回染）の色度図表示（図中の数字は開始、および終点の照射時間を示す。各測定点の時間表示は省略）

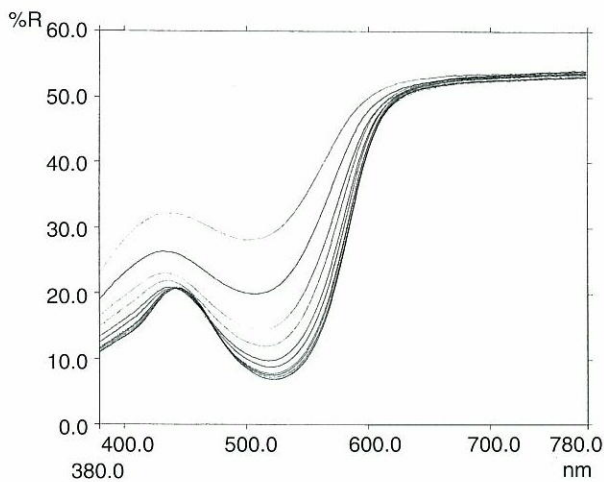


図26 蛍光灯曝露試験布の反射スペクトル（3回染：曲線は上から1024、512、256、128、64、32、16、8、4、0時間照射を示す）

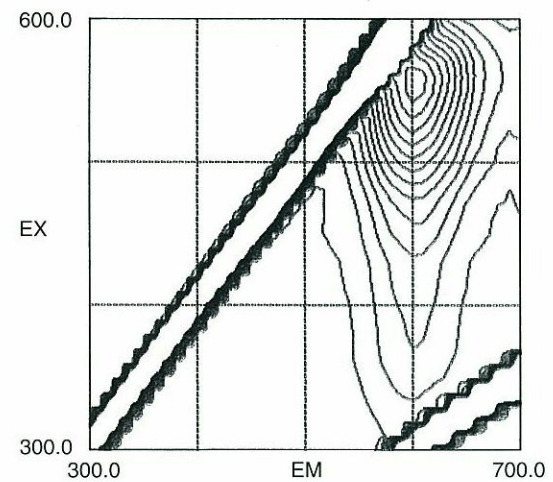


図29 紅染資料（紅絞縮緬地鴛鴦柄刺繍袱紗）の三次元蛍光スペクトル：変退色の小さい部分

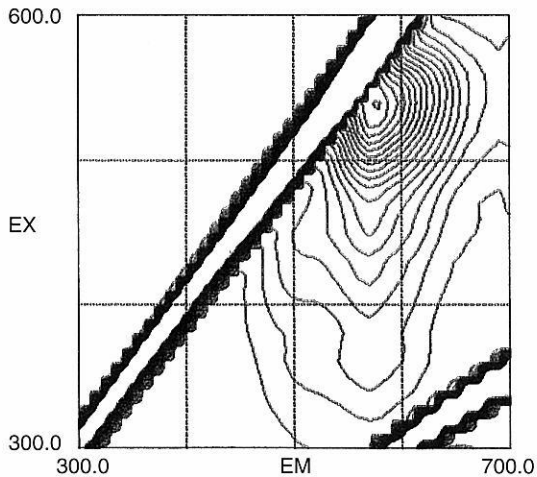


図30 紅染資料（紅絞縮緬地鴛鴦柄刺繍襦袢）の三次元蛍光スペクトル：変退色の大きい部分

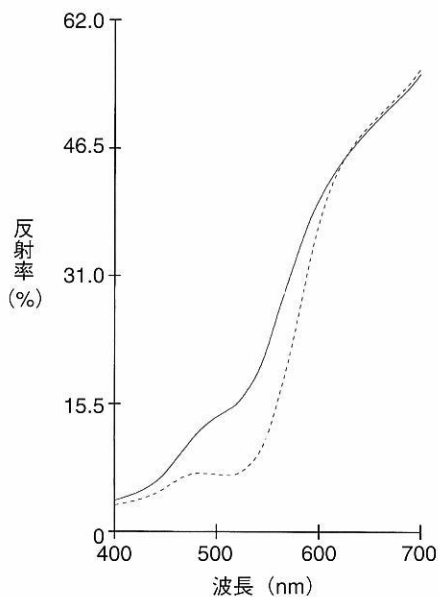


図31 染色資料（紅絞縮緬地鴛鴦柄刺繍襦袢）反射スペクトル測定結果（実線：淡橙色部分、破線：濃橙色部分）

標  $[x \cdot y]$  は  $[0.385 \sim 0.392 \cdot 0.291]$  に、3回染は  $[0.426 \sim 0.430 \cdot 0.291 \sim 0.292]$  に位置した。

1回染の試験布においては、速度の違いはあるものの、三種類の曝露光源とも左肩上がりのほぼ同様の曲線を示した。偶然ではあるが、結果として日光曝露64時間、キセノン光曝露512時間、蛍光灯曝露1024時間の色度座標上の各ポイントが近接していた。また濃色（3回染）でも淡色（1回染）と同じ様な左上がりの曲線を提示したが、座標上の移動距離は若干3回染の方が長かった。JIS系統色名表示では、日光曝露試験では1回染、3回染ともに

試験布がピンク（曝露前）から薄いピンクを経由して白（64時間後）へ変化することが確認された。

色差変化については試験結果を表1に示した。曝露光源の三者を比較すると、1回染、3回染ともに色差変化速度は日光、キセノン光、蛍光灯の順で速かった。1回染と3回染を比較してみると、各光源ともに1回染の方が3回染に比べて若干大きな色差を示す傾向が認められるが、試験終了時においてはほとんど同じ色差を示した。この結果は先述の色度図表示結果とよく符合する。

#### 4.3 自然変退色を起こした紅花染色資料の測定

図29、30に自然変退色を起こした紅花染色資料（紅絞縮緬地鴛鴦柄刺繍襦袢）およびその代表的な三次元蛍光スペクトルを示した。図29は資料2の濃橙色部分（変退色がさほどでない大半の部位）の測定結果であり、 $[560 \cdot 600]$ に顕著な紅染主蛍光ピークを示したが、紅染副蛍光ピークは肩状であり確認できなかった。また図30は同資料の淡橙色部分（変退色が進行した部分的な部位）の測定結果であり、 $[540 \cdot 580]$ に顕著な紅染主蛍光ピークを示したが、紅染副蛍光ピークは確認できなかった。両者の蛍光強度は後者の方が大きい値を示したが、これは一般的に濃色染色の場合にみられる蛍光の自己吸収現象が少ないためと推測された。また両者の蛍光ピーク位置が淡橙色部分で短波長側に存在することは、今回の変退色促進試験で得られたデータとよく符合する。

色彩測定結果（図31）からは同資料における色調の差異が明瞭に確認された。濃橙色部分では、600nm付近から急激に反射率を下げ530nmで極小値をもつ。その後、短波長側で少し反射率が上昇し、470nm付近で極大値を迎える。さらにその後、短波長側で反射率を下げる。淡橙色部分では、全体に反射率が高く（明度高く）極大・極小が不明瞭であるが、スペクトルの変化は光曝露後のデータと類似していた。

本資料における濃橙色部分および淡橙色部分は変退色促進試験で得られた各データを考慮に入れば、前者においても変退色が生じていることは明らかであろう。後者においては、前者とは何か別な要因が働き大きな変退色に至っていると考えられる。しかし、その原因の特定は本実験からは困難である。今回の測定によって光曝露による変化の挙動との類似点が認められたことは今後の参考になろう。

## 5. 考 察

### 5.1 紅染試験布の変退色に関する分光学的分析

本研究の重要なテーマであった紅花染の変退色について、とくに紅染試験布の人工変退色促進試験の結果からいくつかの点を考察する。

まず、新鮮な紅染の色調は分光反射スペクトルから赤系の波長成分の反射率が高く、また青系の反射が少しこれに加わり、橙～緑系の波長成分が吸収されていることがわかる。すなわち赤に青が少し加わりピンクを呈していることになる。具体的には、520nm付近の大きな吸収、および450nm付近の極大およびそれより短波長側の吸収に特徴付けられる。一方、新鮮な試験布における三次元蛍光スペクトルから300～600nm（とくに450～600nm）の可視光を吸収し550～650nm（黄～橙）に山をもつ大きな蛍光が存在していることが確認された。これは黄～橙の蛍光色の存在を意味している。したがって人間の眼には、ピンクの実態色と黄～橙系の蛍光色の両者が混ざり合い知覚されている。本実験方法によっては、両者の強度比についての情報は得られないが、日光など通常の光源で観察した場合には紅染の色調は両者によって支配されていると考えられる。

さて、紅染試験布の変退色を促進させた後の分光反射スペクトルの変化をみると、各光源共に曝露時間の経過にしたがって橙～緑系の波長成分の吸収が徐々に弱まり、吸収位置も短波長側へシフトしている。またスペクトル全体の反射率の上昇が確認された。色差測定から光源により変退色の速度に差は認められたものの、これは三つの光源に共通な傾向であった。この事実は吸収が黄～緑系の波長成分に狭められたこと、逆に言えば黄～橙系色調が増加したこと、また同時に明度が上昇したことを示している。さらに、これも三つの光源に共通な傾向であるが、三次元蛍光スペクトルにおける550～650nm（黄～橙）の大きな蛍光は、光曝露にしたがってピーク位置がわずかに短波長側へシフトしつつ、蛍光強度は減衰した。この事実により、若干黄味を増した蛍光が曝露によって生じ、その後色調への蛍光の関与は薄れることがわかった。

これまで得られた実験結果と考察から、紅染試験布に染着された紅色素（カルタミン）は光エネルギーを吸収

し変化すること、カルタミン分子による実態色だけでなく同分子が与える蛍光も大きく変化すること、この変化はカルタミン分子（さらに配糖体との結合）の変質だけでなく同分子の昇華も起こっている可能性があること、などが推定された。

### 5.2 光源の性質の違いによる変退色への影響

本研究では、3種類の光源に曝露し試験布を人工的に変退色させた後、その挙動について経時的な調査をおこなった。3種類の光源は分光学的にはそれぞれ違った性質をもっており、これらが変退色にどのように関与しているのか、また互いの違いがあるのか、等について興味深く観察した。

三次元蛍光スペクトルにおいては、スペクトル変化の速度に関しては3種類の光源に大きな差が認められたものの、スペクトル変化の性質に関してはほぼ同じ傾向を示した。速度については、3種類の光源の照度の大きな違いがそのままスペクトル変化に結び付いたと考えられる。一方、性質については、3種類の光源の分光分布の違いがスペクトル変化に現われることも予測されたが、蛍光ピーク位置が蛍光および励起波長とも短波長側へシフトしながら減衰するという共通の性質を確認するにどまった。

反射スペクトルにおいても、三次元蛍光スペクトルと同様に、スペクトル変化の速度に関しては3種類の光源に大きな差が認められたものの、スペクトル変化の性質に関してはほとんど同じ傾向を示した。

以上のことから、本研究で用いた3種類の光源においては照度の違いが紅花染色の変退色や蛍光の変化速度に差異を生じさせるものの、分光分布の違いによるこれらへの影響は認められないことがわかった。

ところで、図27、28に認められるように、人工変退色促進試験終了後の各試験布の色度座標上の位置はほぼ一致している。平均照度が不明であった日光以外の各光源の露光量（＝照度×時間）を算出してみると、キセノン光（512時間）で約5,000,000、蛍光灯（1024時間）で約4,500,000であった。紫外線の変退色への影響を考えなければ、この結果から今回の実験における日光（64時間）の平均照度は70,000～78,000ルクス程度であることが推定された（現実的には、紫外線量や波長分布が変退色へ影響を及ぼしていると考えられる）。

## 6. む す び

筆者が本研究に至った経緯は冒頭に述べたいいくつかの問題点に着目していたことももちろんであったが、さらに本学が山形県民・市民の熱意で設立されたことも本研究推進の大きな動機付けとなっている。山形にとって紅花は県花であるだけでなく、紅花栽培は江戸時代の初めから現在もなお最上川流域に息づいている産業として歴史的文化的に重要な存在である。山形と紅花の密接な関係は、うつろいやすいと称されるその色とは裏腹に、色褪めることなく今へ続いているし、今後もそれは変わらないであろう。ここに改めて筆者が自己の研究において山形との結び付きを強く意識したことを付記しておきたい。

ところで本研究は、1) 三次元蛍光スペクトル法を文化財資料に対応すべくプラクティカルに応用する局面を想定し、ファイバーオプティクスを導入し冒頭に述べた課題の解決を図ったこと、2) 紅花染という染色化学や色彩科学から大変興味のある素材を取り上げ、この変退色の挙動の分光学的理解に迫ったこと、に大きくまとめられる。

とくに1)においては、これまでの蛍光分光分析法は「点」的な情報しか収集できず、汎用されてきた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。資料の大局をみることができるか否か、との観点からは弱点があった。しかし、ファイバーオプティクス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くと同時に、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。

今後は、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が可能となれば、例えばクロスセクション試料の各層の異なる材質を明らかにできるなどの新たな展望が開ける。顕微蛍光法の装置開発とあわせて文化財資料を対象としたこの分野の研究も遠からず開始されるであろう。

本研究結果から、紅花染色資料の保存科学に関する知見も得られた。それらは紅染染色布を日光に曝せばきわめて短時間で大きな変退色が出現すること、例えば数時間程度でも目視で判別できる程度の色差が生じることで

ある。また、蛍光灯といえども本試験条件では100時間を超えれば大きな変退色が現われることも明らかとなった。実際の展示現場では数百ルクスで照明することが多いため数千時間程度で劣化が著しくなろう。紅花染資料の変退色を未然に防止するためには、紫外線をカットしできるだけ照度を低くして(50ルクス程度)展示すること、展示時間も短時間にかつ継続的でないこと、さらには今回対象からははずれているが、環境中の水分および光が変退色と密接な関係にあることもわかっており、これらの諸点に留意する必要があるだろう。

## 謝 辞

本研究は、筆者が指導した本学芸術学科文化財保存科学コース卒業生、大室美幸君の協力を得ておこなわれ、その一部には平成9年度東北芸術工科大学特別研究費の援助を受けております。また、山形県河北町紅花資料館のご好意によって貴重な資料を拝借できました。資料の色彩測定にはミノルタ株式会社のご協力を得ました。関係各位に対し衷心より深謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 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)
- 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発光と反射スペクトル、古文化財の科学、**32**、47-53 (1987)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 松田泰典：黄色系天然染料の三次元蛍光スペクトル測定による非破壊染料分析、文化財保存修復学会誌、**41**、54-63 (1997)
- 6) 松田泰典：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、東北芸術工科大学紀要、**4**、42-51 (1997)
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 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)

- 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、亘理俊次、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)、全国宝玉石学協会
- 13) Oddey,A.: Introduction, “The Art of the Conservator” ,(1992), British Museum Press, London
- 14) 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
- 15) 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）”、日本化学会編、p.339 (1992)、丸善
- 16) 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
- 17) 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)
- 18) 柏木希介編：“染色の美と技術”、p.268 (1983) 丸善
- 19) 木村光雄：伝統工芸における染色技法 (11)、染色工業**37**、323-327 (1989)
- 20) 山崎青樹：“草木染の事典”、(1981)、東京堂出版
- 21) 紅花資料館出版の冊子類が参考となる