

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

那須佳子, 中沢文子, 柏木希介

I. はじめに

染色古文化財は殆んどすべて有機物によって構成されているので、古いものほど劣化が激しい。染色には多くの場合、植物色素染料が用いられている。例外的に顔料が用いられ、その場合には蛍光 X 線分析によって鑑別できることはすでに著者によって示されている。¹⁾ 染料の非破壊分析法としては、反射スペクトル測定による同定があるのみである。¹⁾ しかし劣化した染織遺品の特徴は反射スペクトルでは明確にとらえられない場合が多い。

そこで今回新たに、染布の発光および励起スペクトルを同時測定して、退色前後の染布のスペクトル特性を調べた。代表的な古代紅色染料である茜・紅花・蘇芳・コチニールの染色絹布と、それらを J I S の条件によって光退色させたものを用いて実験を行った。その結果、光退色による著しい色調変化が認められるにもかかわらず、退色前後の発光、励起スペクトル特性は保たれ、染料の鑑別ができることが確認されたので、本方法は古代染料の有効な非破壊同定法であることが示された。

II. 実験試料と方法

(1) 試料

染色布は伝統的方法によって作製したものをを用いた。染色条件は染料により異なるが、ここでは一例として蘇芳について述べる。試料に対し、1.5 倍の量の粉碎した蘇芳幹材を、20 分ずつの熱煎で 8 回煎汁を取り、合わせて染液とする。染液を熱して布を漬け、1 時間加熱染色した後、1 晩置いてから 2 % の媒染液に漬けて 30 分間媒染する。陰干しの後、この工程をもう一度繰り返して試料とする。退色布は、染色布にスガ試験機 K. K. 製 F A L - 25 A X - H C 型のフェードメーターでキセノン光を 40 時間照射する事によって得た。照射条件は J I S - L O - 843 に基づいた。

(2) 発光測定

図 1 は発光スペクトル及び励起スペクトルの測定系である。発光スペクトルは励起用分光器 (D M) の波長を固定して受光用分光器 (G M) の波長を変化する事によって測定し、励起スペクトルは G M の波長を固定して D M の波長を変化する事によって測定した。光源の強度、2 つの分光器、

集光レンズ，光電子増倍管の感度はそれぞれ波長特性を持っているので，正しい発光，励起スペクトルを得る為に記録計に現われたデーターを次の様に補正した。

発光スペクトル：標準光源の強度分布を，発光スペクトル測定に用いたレンズ，受光用分光器，光電子増倍管を用いて測定し，受光波長特性を得た。記録計に記録された発光スペクトルのデーターを，各波長についてこの受光波長特性値で割り，正しい発光スペクトル形状を得た。今後この方法で補正したスペクトルを発光スペクトルと呼ぶ。

励起スペクトル：励起用分光器を通過した光源の強度分布をサーモパイルによって測定し，励起光の波長特性を得た。記録計に現われた励起スペクトルのデーターを，この励起光の波長特性値で割り，正しい励起スペクトルを得た。この補正したスペクトルを励起スペクトルと呼ぶ。

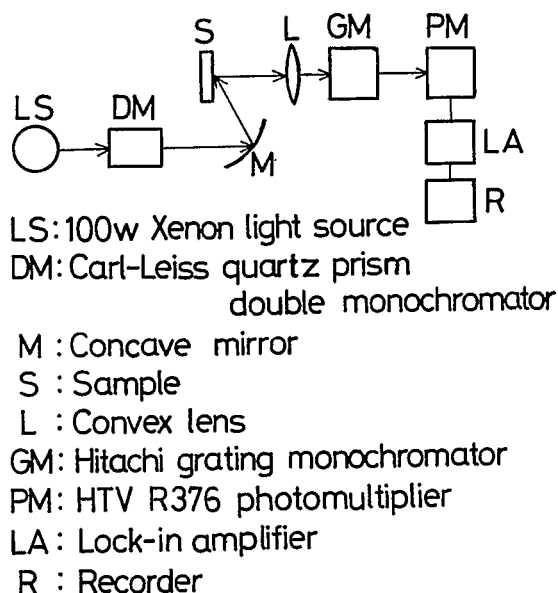


図1. 発光スペクトルと励起スペクトルの測定に用いた装置の概略図。

Fig. 1. Schema of the apparatus used for measurement of emission and excitation spectra.

Ⅲ. 実験結果と考察

蘇芳，紅花，西洋茜，五倍子コチニールは紅色の染料で，これらの染色布の色合いは似かよっており区別がつけにくい。

表1は蘇芳（媒染剤，塩化アルミニウム），蘇芳（明礬），紅花（クエン酸），西洋茜（酢酸アルミニウム），五倍子コチニール（錫酸ナトリウム：クエン酸＝1：3）で染色した絹布の色相，

明度、彩度をあらわしているが、これらの染色布の色は赤色系で似かよっていて区別がつけにくい事がわかる。

表 1. 発光を測定した染色絹布の染料、媒染剤と染色布の色

Table 1. Hue, Value and Chroma of dyed silk cloths used for the measurement of emission spectra. Those are all colored with red dyes.

染料	蘇 芳	蘇 芳	紅 花	西 洋 茜	五倍子コチニール
媒 染 剤	塩化アルミニウム	明 礬	クエン酸	酢酸アルミニウム	錫酸ナトリウム + クエン酸
色 相	7 R	1 R	7 R	7 R	1 R
明度 / 彩度	3.7 / 8.6	4.8 / 4.7	6.0 / 8.7	4.2 / 8.9	3.8 / 9.1

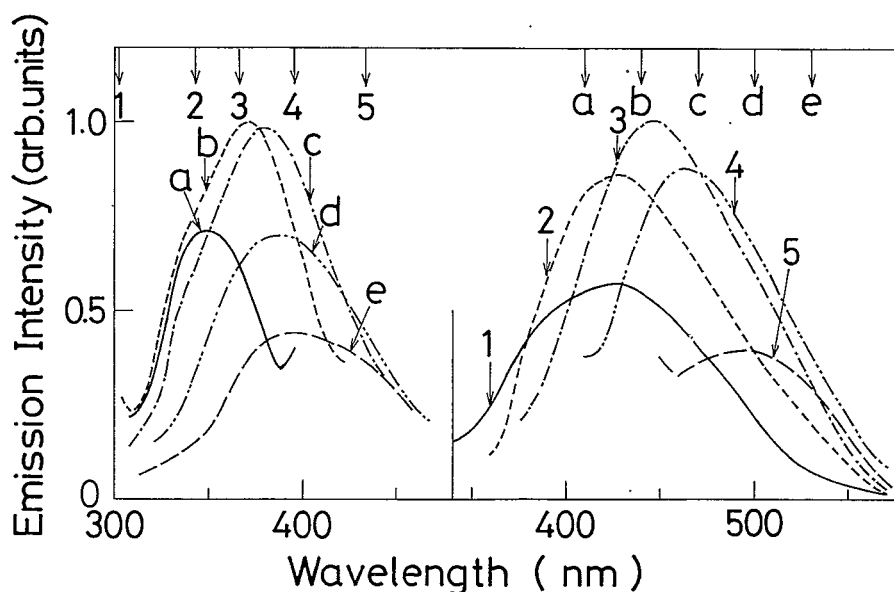


図 2. 用いた白絹布の発光スペクトル（右）と励起スペクトル

(矢印 1～5 は発光スペクトル 1～5 の励起波長で、矢印 a～e は励起スペクトル a～e の受光波長である)

Fig. 2. Emission (right) and excitation (left) spectra of used silk cloth.
(Emission spectra 1～5 are excited with wavelengths indicated by arrows 1～5 and excitation spectra a～e are measured for the emission with wavelengths denoted by arrows a～e, respectively.)

図2は実験に用いた白絹布の発光，励起スペクトルである。曲線 a， b， c， d， eは矢印 a， b， c， d， eで受光した励起スペクトルで，曲線 1， 2， 3， 4， 5は矢印 1， 2， 3， 4， 5で励起した発光スペクトルである。図2より白絹布は 300nm～450nmの光励起によって 350nm～550nmの発光を生じ，励起波長の移動に伴って発光スペクトルも移動する事が明らかになった。染色布の発光，励起スペクトルを考察する際には，絹布のこの発光を常に考慮に入れた。

表1の蘇芳（塩化アルミニウム）a，紅花b，西洋茜c，五倍子コチニールd，蘇芳（明礬）eの染色布の発光スペクトルを図3に，励起スペクトルを図4に示した。

図3の発光スペクトルの励起波長はb，cが395nm(1)，a，dが455nm(2)，eが517nm(3)であり，図4中の矢印1，2，3でスペクトル中の位置を示した。また図4の励起スペクトルの受光波長はa，b，c，dが650nm(1)，eが680nm(2)であり，図3中の矢印1，2でスペクトル中の位置を示した。図3，4のスペクトルは，図2の絹布の発光，励起スペクトルと異なるから染料による発光である。

励起光の波長を変化させても図3と殆んど同じ発光帯を得る励起波長領域と，受光の波長を変化させても図4と同様な励起帯を得る受光波長領域を，それぞれの染料について表2に示した。発光帯，励起帯のピークの波長も示してある。

図3，4の曲線aとeは染料が共に蘇芳であるが，媒染剤は塩化アルミニウム，明礬と異なっている。表2のピーク波長でも示されているように，同じ染料でも媒染剤が異なれば発光，励起スペクトルが異なる事は明らかである。

表2. 図3，図4と同じ発光スペクトル，励起スペクトルを得る励起光の波長領域と受光の波長領域。（スペクトルのピーク波長も示されている。）

Table 2. Region of excitation and emission wavelength which corresponds with the same emission and excitation spectra as shown in Fig. 3 and Fig. 4

染 料	励起波長領域	発光帯ピーク	受光波長領域	励起帯ピーク
蘇 芳 (塩化アルミニウム)	340～470	610	550～720	490
蘇 芳 (明 礬)	340～520	660	680～720	570
紅 花	340～520	600	600～720	550
西 洋 茜	340～520	630	490～700	380
五倍子コチニール	340～520	640	560～720	480

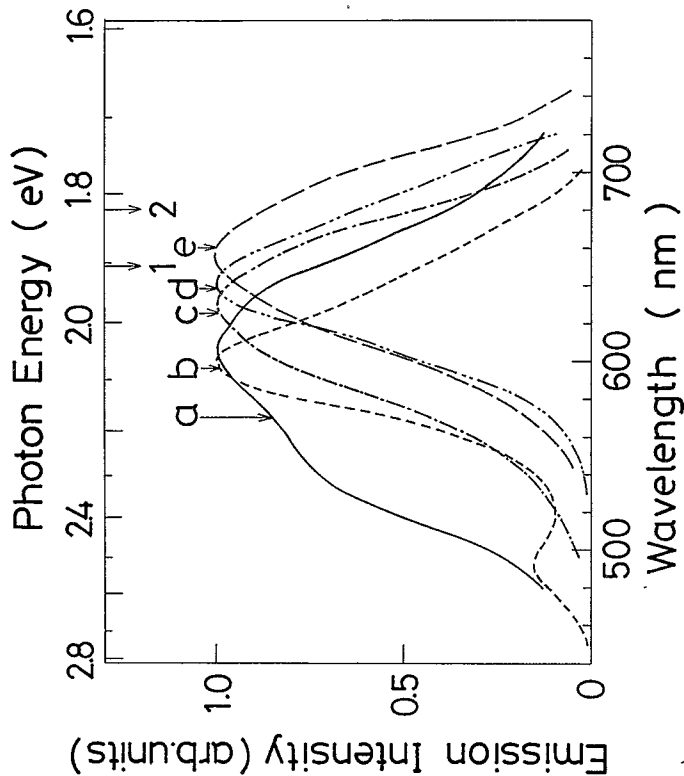


図 3. 蘇芳 (塩化アルミニウム) a, 紅花 b, 西洋茜 c, 五倍子コチニール d, 蘇芳 (明礬) e で染めた絹布の発光スペクトル。
(励起波長は b, c が 395 nm(1), a, d が 455 nm(2), e が 517 nm(3) であり, 図 4 中の矢印 1, 2, 3 でスペクトル中の位置を示した。)

Fig. 3. Emission spectra of silk cloths dyed with sappan wood (aluminum chloride, 455nm) a, safflower (395nm) b, madder (395nm) c, a combination of Chinese tannin and cochineal (455nm) d and sappan wood (alum, 517nm) e, respectively. (The wavelength in parentheses shows excitation wavelength and it is also shown by arrows 1, 2 and 3 in Fig. 4.)

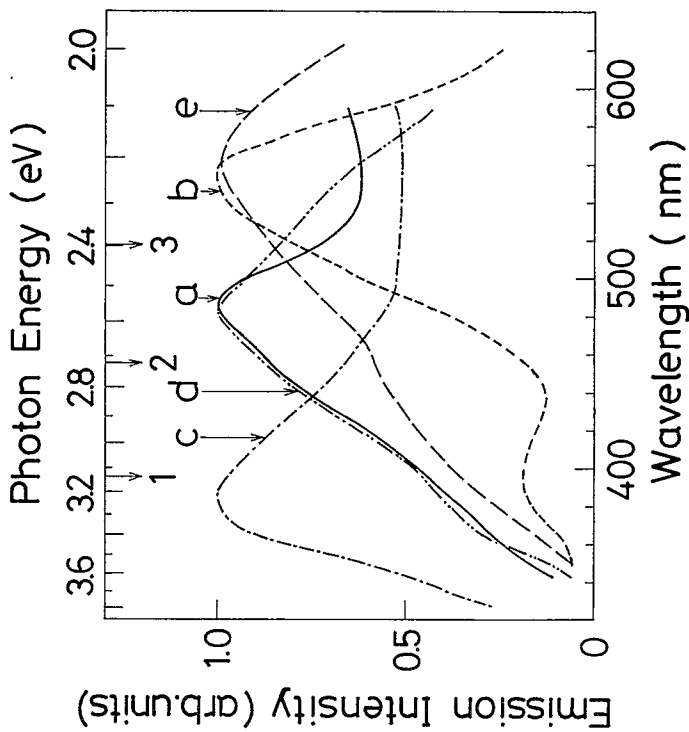


図 4. 図 3 の染色絹布の励起スペクトル。受光波長は a ~ d が (650 nm(1), e が 680 nm(2) で, 図 3 中の矢印 1, 2 でスペクトル中の位置を示した。)

Fig. 4. Excitation spectra for 650nm emission (a, b, c, d) and 680nm emission (e) of the same cloths as shown in Fig. 3. (The positions of 650nm and 680nm are also shown by arrows 1 and 2 in Fig. 3.)

同じ染料、媒染剤を用いても条件によっては外見上異なった色に染色される場合がある。外見上異なった紅花染色布の色相、明度、彩度が(1R, 6.6, 7.2), (4R, 6.5, 6.3), (7R, 6.8, 5.5), (7R, 6.0, 8.7)の4種について発光、励起スペクトルを求めたところ、視覚される色が異なっている、染料、媒染剤が同じ紅花染色布では図3, 4の曲線bと同じスペクトルが得られた。

以上の結果、染料又は媒染剤が異なれば発光スペクトル、励起スペクトルが異なる事が明らかとなり、未知の染色布の発光スペクトル、励起スペクトルを測定し比較検討すれば、図3, 4で示した染料については鑑別が可能であると考えられた。

古代の染織遺品の鑑定をする場合、染色布は当然退色していることが予想される。そこで次に退色布の発光、励起スペクトルを調べ、発光、励起スペクトル測定による古代染織遺品の染料の同定の可能性を検討した。図3, 4のスペクトル測定に用いた絹布をJIS-L0-843の条件に基づいて退色させた。退色前後の絹布のCIE色差 ΔE は次の通りである。

蘇芳(塩化アルミニウム): 10.50, 蘇芳(明礬): 6.33, 紅花: 27.00, 西洋茜: 3.57, 五倍子コチニール: 0.42. ΔE の値が5以上になると肉眼でも退色が目立つから、これらの染色布はかなり退色しているといえる。

蘇芳(塩化アルミニウム)a, 紅花b, 西洋茜c, 五倍子コチニールd, 蘇芳(明礬)eの退色布の発光スペクトルを図5に、励起スペクトルを図6に示した。図5の発光スペクトルの励起波長はcが423nm(1), a, b, dが455nm(2), eが517nm(3)で、図6中の矢印1, 2, 3で示してあり、図6の励起スペクトルの受光波長はすべて650nmで、図5中の矢印1で示した。

蘇芳(塩化アルミニウム)aは退色前後の色差が $\Delta E=10.50$ と大きく、退色が著しい。そのため励起スペクトルは退色前後で大きく変化して蘇芳(明礬)eに近いスペクトルとなり、また絹布の発光も無視できなくなった。一方発光スペクトルは退色前後で殆んど変わらず610nmの発光帯が現われ、この発光スペクトルから蘇芳(塩化アルミニウム)と同定できることが明らかになった。

紅花の退色布の発光スペクトル図5-bは、原布の発光スペクトル図3-bと大きく異なっている。一方励起スペクトルは620nm~680nm受光の場合にのみ図5-bと同様なスペクトルが得られた。これらの事からこの実験に用いた紅花退色布は、退色前後の色差 $\Delta E=27.00$ を反映して発光スペクトルは大きく変化をきたしたが、励起スペクトルは620nm~680nmの波長で受光すると退色前と同じ550nmの励起帯が生じることが明らかとなった。

退色布西洋茜(色差 $\Delta E=3.57$), 五倍子コチニール($\Delta E=0.42$), 蘇芳(明礬, $\Delta E=6.33$)の3種は退色前後の色差が大きいこともあり、発光スペクトル、励起スペクトル共に図3, 4に示したスペクトルと退色後も変らなかった。但し、波長領域によっては、絹布の発光も検出されたので、図2に示した絹布の発光帯の強度が大きい波長領域を避ければよい。

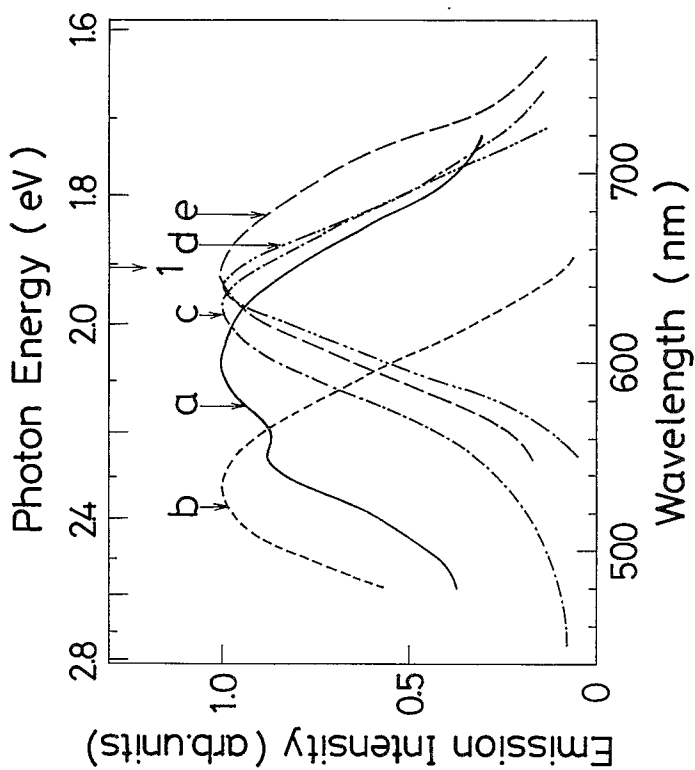


図 5. 図 3 と図 4 で示した染色布の退色後の発光スペクトル。(退色前後の C I 色差は a : 79.70, b : 27.00, c : 3.57, d : 0.42, e : 6.33 である。励起波長は c が 423nm(1), a, b, d が 455nm(2), e が 517nm(3)で、図 6 中の矢印 1, 2, 3 でスペクトル中の位置を示した。)

Fig. 5. Emission spectra of same as in Figs. 3 and 4. after fading (Color difference ΔE is a : 79.70, b : 27.00, c : 3.57, d : 0.42, e : 6.33. Excitation wavelengths are 423nm (c), 455 nm (a, b, d) and 517nm (e), respectively, and they are shown by arrows 1, 2 and 3 in Fig. 6.)

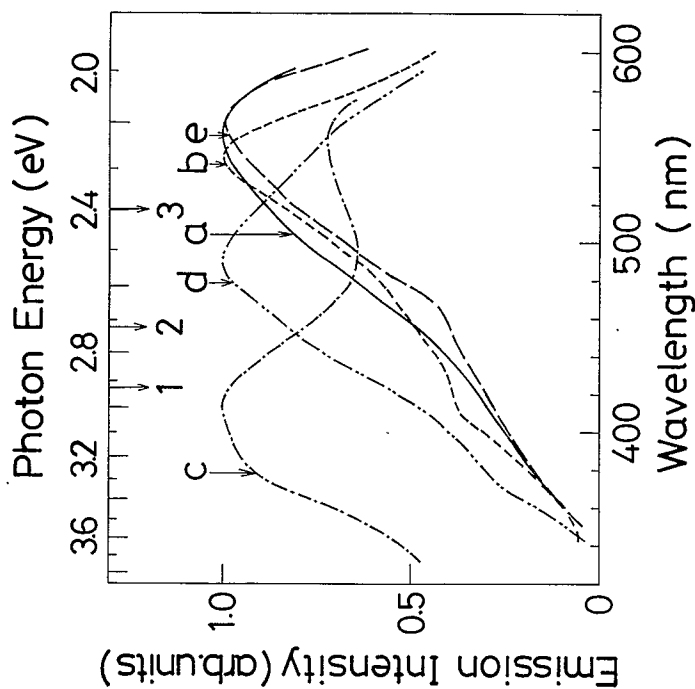


図 6. 退色布の励起スペクトル。(受光波長はすべて 650 nm で、図 5 中の矢印 1 で示した。)

Fig. 6. Excitation spectra for 650nm emission of the same faded cloths as shown in Fig. 5. (The position of 650nm is also shown by arrow 1 in Fig. 5.)

以上の結果から染色布と退色布は発光，励起スペクトルの両方または少なくとも一方は共通であることが明らかとなり，退色の程度が違っても染料の同定が可能であることが示された。表3には各染色布を455nmで励起，630nmで受光した際のおよその発光強度比を示した。

表3. 染色絹布の退色前後の455nm励起，630nm受光のおよその発光強度比

Table 3. Approximate relative intensity ratios before and after fading (630nm emission and 455nm excitation).

	蘇 芳 (塩化アルミ)	蘇 芳 (明 礬)	西 洋 茜	五倍子コチニール	紅 花
原 布	1	1	1	2	200
退色布	1	1	1	2	

結論として，紅色の染色布は，発光，励起スペクトル，及び発光スペクトルの励起波長依存性，励起スペクトルの受光波長依存性を測定し比較検討すれば染料の鑑別は可能であり，この方法は紅色の染織遺品を非破壊的に染料鑑別する有力な手段になるものと考えられた。

本研究の実験は東京大学物性研究所神前研究室において行いました。神前教授，および研究室の皆様にご心から感謝致します。進化生物学研究所の林孝三先生には，多くの御助言をいただきました。また試料の作製については共立女子大学の杉本令子助手に多大な協力をいただきました。ともに心から御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 柏木希介(1982) 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.
- 2) 湊 幸衛(昭和58年) 染料の分光学的同定ならびに非破壊的同定法の開発，文部省特定研究古文化財昭和57年度年次報告書: 265—266.

Emission and Excitation Spectra of Natural Dyes on Silk Cloth before and
after Color Fading as a Means to identify Ancient Dyes

Yoshiko NASU, Fumiko NAKAZAWA and Maresuke KASHIWAGI
Kyoritsu Women's University, Hitotsubashi, Chiyoda—ku, Tokyo 101

A novel method to identify the natural dyes used to color silk cloth is suggested by making use of their optical properties. This method is different from other conventional chemical methods in that it is strictly undestructive, and consists of the measurements of their emission and excitation spectra.

It was applied to silk cloths before and after fading which were dyed with some of the typical vegetable dyes such as saflower, sappan wood, madder, and a combination of Chinese tannin and cochineal, each with different kinds of mordant. It was found that each dye manifested its characteristic structure in emission and excitation spectra with a little change, in spite of its apparent color difference before and after fading. Thus this method can be a succesful tool to identify the dye of ancient textile fabrics without destruction.

© 2000 Blackwell Science Ltd *Journal of Internal Medicine* 247: 105–112

© 2006 John Wiley & Sons, Ltd.

Schizothorax sinensis (Steindachner) is a common species in the Yangtze River basin.

Figure 1. The effect of the concentration of the inhibitor on the rate of polymerization of α -methylstyrene.

• • • • •