

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：35308

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K01201

研究課題名(和文) 反射スペクトルの多変量解析に基づく顔料および染料の非破壊同定法の開発

研究課題名(英文) Development of nondestructive identification method for pigments and dyes based on multivariate analysis of reflectance spectra

研究代表者

大下 浩司(Oshita, Koji)

吉備国際大学・外国語学部・准教授

研究者番号：40412241

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：反射スペクトルを非破壊測定し、これを多変量解析することによって顔料および染料などの色材を同定する方法を開発しようとした。まず色材の反射スペクトルを非破壊測定するための光ファイバ一分光光度計を構築し、本装置を用いて精度・確度・再現性良く反射スペクトルを測定するための条件を検討した。更に非破壊かつ非接触で反射スペクトルを測定する方法も検討した。そして本装置を用いて反射スペクトルの標準データを蓄積し、色材を同定するための多変量解析法を探索した。このほか色材同定に資する反射スペクトル以外の色材データを非破壊かつ非接触で測定する方法の開発にも着手し可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の分析法では、油彩画・日本画・染織品などの文化財に使用された顔料および染料は、蛍光X線スペクトル分析法・X線回折分析法・三次元蛍光スペクトル分析法・反射スペクトル分析法などにより非破壊同定される。本研究の分析法が開発され実用に至れば、反射スペクトル分析法により全ての色材を同定できるようになる。このことから文化財の非破壊科学調査に有用であり学術的な意義がある。また本分析法は、色材の成分や化学構造に由来する反射スペクトルを測定し、これを多変量解析することによって色材を非破壊同定する。このため文化財に使用される色材に限らず他の色材も分析可能であることから波及効果が期待され社会的な意義もある。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to develop a nondestructive identification method for pigments and dyes based on multivariate analysis of reflectance spectra. First, an optical fiber spectrophotometer was constructed for nondestructive measurement of the reflection spectrum of color materials, and the measurement conditions for obtaining the reflection spectrum with good precision, accuracy and reproducibility were examined using this device. Also, a method of measuring the reflection spectrum in a nondestructive and noncontact manner was also investigated. Then, the standard data of the reflection spectrum were accumulated using this device, and the multivariate analysis method for identifying the coloring material was examined. In addition, this study also examined other methods for nondestructive and noncontact measurement of reflectance spectra and colorant data, and found the possibility of developing a colorant identification method.

研究分野：文化財科学

キーワード：色材同定 反射スペクトル 非破壊測定 多変量解析 顔料 染料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 文化財に彩色された色材の非破壊同定法(従来法)

油彩画・日本画・染織品などの文化財に彩色された顔料および染料の同定は非破壊で行われる。従来は、蛍光 X 線スペクトル分析法や X 線回折分析法により顔料を判別し、三次元蛍光スペクトル分析法によって蛍光性染料の判別を行い、これらの分析法と反射スペクトル分析法を併用することによって文化財に使用された色材が同定される。

(2) 従来法の課題

従来の分析法のうち蛍光 X 線スペクトル分析法および X 線回折分析法は、X 線を用いて色材を測定するため人体への安全の確保に注意を払う必要がある。三次元蛍光スペクトル分析法は、蛍光性の染料であれば同定可能であるが、非蛍光性の染料の同定は難しい。そして、反射スペクトル分析法は、従来から行われている反射スペクトルの解析法では、顔料および染料を同定するには至らない。このように従来の分析法は、X 線を使用するため人体に対する安全確保の必要があること、複数の分析法を併用するため煩雑になることなどの課題があった。

2. 研究の目的

(1) 本研究の着想

本研究は、従来法に比べて人体に対する安全を確保しやすく、1つの分析法により文化財に使用された顔料および染料を非破壊同定する方法を開発しようとした。前述の蛍光 X 線スペクトル分析法・X 線回折分析法・三次元蛍光スペクトル分析法・反射スペクトル分析法は、文化財に彩色された色材の科学調査に既に用いられている。このうち三次元蛍光スペクトル分析法と反射スペクトル分析法は X 線を用いず色材を非破壊測定できる。三次元蛍光スペクトル分析法は蛍光性物質を対象としているが、反射スペクトル分析法は蛍光性・非蛍光性を問わず全ての色材を測定できる。しかしながら、色材同定するための反射スペクトルの解析法がないことから、これを開発することによって、顔料および染料を同定しようとした。

(2) 反射スペクトルの新しい解析法

先行研究において、三次元蛍光スペクトル分析法は、農作物の産地識別や異動識別に適用されている。三次元蛍光スペクトルを多変量解析することによって、物質間に微小な形状の差しかない三次元蛍光スペクトルであっても農作物の産地識別や異動識別に成功している。この先行研究に着想を得て、本研究は、反射スペクトルの多変量解析法を開発すれば、顔料および染料を非破壊同定できると考えた。

3. 研究の方法

(1) 光ファイバー分光光度計の構築

反射スペクトルを多変量解析するためには十分なデータ量が必要になる。従来の反射スペクトル分析法では可視光線の波長域を中心に測定していた。しかしながら多変量解析に十分な量の反射スペクトルのデータが得られない恐れがあることから、本研究は、紫外線・可視光線・赤外線波長域の反射スペクトルを非破壊測定できる光ファイバー分光光度計を新たに構築した。本装置は、紫外線・可視光線・赤外線の光を発光する光源 1 台、紫外線・可視光線の光にตอบสนองする分光検出器 1 台と赤外線の光にตอบสนองする分光検出器 1 台、光源の光を色材へ送光し反射した光を受光して各分光検出器へ送光するための三分岐光ファイバー 1 本のデバイスから構成される。各分光検出器で得た反射スペクトルのデータを取得し解析するために、コンピュータと各分光検出器を USB ケーブルで接続した。本装置の構築によって、広い波長域の反射スペクトルを非破壊測定することができるようになった。

(2) 反射スペクトルの非破壊測定法

反射スペクトルの多変量解析により顔料および染料を同定するためには、精度・確度・再現性良く色材の反射スペクトルを測定しなければならない。また、各色材の反射スペクトルの標準データを多く蓄積して多変量解析へ供することが大切である。本装置は、紫外線・可視光線用の分光検出器と赤外線用の分光検出器の計 2 台を使用するため、2 台の分光検出器で得られた異なる波長域の反射スペクトルを結合する必要がある。このことから、まず反射スペクトル結合のための校正や測定などの諸条件を検討した。次に、本装置を用いて色材の反射スペクトルを精度・確度・再現性良く測定するための条件を検討した。測定時、光ファイバー先端部を固定し、色材面に対して光ファイバー先端部から色材に対して一定の角度と間隔で光を照射し反射した光を受光するために治具を用いた。これにより光ファイバー先端部から色材に対する光の照射および色材が反射した光を光ファイバー先端部で受光する操作を正確に行うことができた。しかしながら、当初予定していたこの方法は、反射スペクトルを非破壊で測定することはできるが、色材面に接触することがある。この課題を解決するために、光ファイバー先端部の固定法を改良することによって、色材の反射スペクトルを非破壊かつ非接触で測定するための方法も探索した。

(3) 反射スペクトルの多変量解析法

・多変量解析の特徴

多変量解析は、不規則に見えるデータを統計解析することによって微小な規則性を見出し分析する方法である。多変量解析はデータ量の多い方が正確な分析が可能になるため、この特徴に着目して先行研究では、物質間に微小な形状の差しかない三次元蛍光スペクトルを多変量解析することによって、農作物の産地識別や異同識別に成功していた。二次元蛍光スペクトルに比べて三次元蛍光スペクトルは測定によって得られるデータ量が多いことから、これらの分析が可能になった。このため、本研究は、従来の狭い波長域の反射スペクトルではなく、広い波長域の反射スペクトルを測定して多くのデータを得て多変量解析する方法を検討した。

・広い波長域の反射スペクトルを多変量解析

従来から行われている顔料および染料の反射スペクトル分析は、可視光線の波長域を中心とした反射スペクトルを測定し、色材の標準試料と測定試料の反射スペクトル形状を比較していた。反射スペクトル形状には色材の成分や化学構造に由来する色相・明度・彩度などの特徴が反映されるが、可視光線を中心とした狭い波長域の反射スペクトル形状は、類似の色相をもつ色材間では微小な差しかなく、反射スペクトルの照合のみでは色材を同定するには至らないことが多い。このため、本研究では、光ファイバー分光光度計を新規に構築することによって、紫外線・可視光線・赤外線の広い波長域の反射スペクトルを測定し十分なデータ量を得て多変量解析した。測定から十分なデータ量を確保するために、先行研究では二次元蛍光スペクトルではなく三次元蛍光スペクトルを測定し解析したように、本研究は狭い波長域から広い波長域の反射スペクトルを測定し解析した。

・多変量解析の手法

現在、多変量解析の手法は、不規則に見える社会現象や自然現象の分析に活用されている。本研究は、色材の成分や化学構造に由来する規則的な反射スペクトルのデータを統計的に解析することによって、顔料および染料などの色材を同定しようとした。まず、多変量解析により色材を同定するためには、色材の標準試料の反射スペクトルデータを多量に蓄積し、色材同定に資する反射スペクトルの多変量解析法を見出す必要がある。このため、入手可能な顔料および染料の標準試料を調製するところから着手し、本研究で構築した光ファイバー分光光度計を用いて反射スペクトルを測定し、多変量解析に供するデータを蓄積した。反射スペクトルのデータがある程度蓄積された後、判別分析や主成分分析をはじめとする種々の多変量解析法によって色材同定の成否を検討した。この結果、データ量が未だ十分ではないため全ての色材を同定するには至らなかったが、多変量解析に基づく色材同定に一定の目途が立った。今後も引き続き反射スペクトルのデータ量を増やし、色材同定のための最適な多変量解析法を探索する。

(4) 色材の非破壊・非接触測定法の探索

本研究で検討した反射スペクトル測定法は非破壊であるが非接触ではない。この課題を解決するために、デジタルカメラを用いて撮影した写真データから反射スペクトルを推定する方法も検討した。また、本研究は反射スペクトルを多変量解析することによって色材を同定しようとしたが、研究の進捗に伴い色材同定には色相の数値も有用であると考えた。しかし、現在市販されている測色計は非接触で測定することはできない。このことから、デジタルカメラを用いて撮影した写真データから色相を推定する方法も探索した。さらには、反射スペクトルや色相のデータに加え、色材の蛍光波長のデータも加われば多変量解析の性能向上も見込まれるため、写真データから蛍光波長を推定する方法も検討した。このように非破壊かつ非接触の方法により色材の反射スペクトル・色相・蛍光波長などのデータを測定する方法を探索し、これらの可能性を見出すことができた。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

本研究は、紫外線・可視光線・赤外線の波長域の反射スペクトルを多変量解析することによって顔料および染料を非破壊同定する方法を検討した。検討した結果、反射スペクトルの多変量解析による色材の非破壊同定に一定の目途が立った。

(2) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

従来の色材同定法は、蛍光X線スペクトル分析法・X線回折分析法・三次元蛍光スペクトル分析法・反射スペクトル分析法を併用する方法が主流であった。しかし、色材の反射スペクトルを測定しこれを多変量解析する本法が実用化されれば、反射スペクトル分析のみによって色材を同定できるようになる。

(3) 今後の展望

本法を実用化するためには、色材標準試料の反射スペクトルデータの蓄積量を増やし、反射スペクトルの多変量解析による色材同定の精度・確度・再現性を更に向上する必要がある。このため色材同定の実用化を視野に入れて今後も検討を続ける。

(4) 新たな知見

本研究期間を通じて光ファイバー分光光度計により測定した反射スペクトルを多変量解析することによって色材を非破壊同定する方法を検討してきたが、新たな知見も得られた。光ファイバー分光光度計を用いた測定法は、当初、非破壊を想定していたが、非破壊かつ非接触の方法も検討した。さらに、非破壊かつ非接触で反射スペクトルを測定するために、デジタルカメラを用いて撮影した写真データから反射スペクトルを推定する方法についても検討を行った。また、色材同定には蛍光波長や色相のデータも有用であることを見出し、写真データから蛍光波長や色相の数値を推定する方法の検討にも着手した。検討した結果、研究期間内に一定の成果を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 大下浩司	4. 巻 17
2. 論文標題 デジタル写真のソフトウェア解析による不透明水彩絵具のマンセル値簡易推定の試み	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 文化財情報学研究	6. 最初と最後の頁 1-4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 大下浩司	4. 巻 16
2. 論文標題 バンドパスフィルターを用いたスキャンニングによる反射スペクトルの簡易推定	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 文化財情報学研究	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 大下浩司	4. 巻 16
2. 論文標題 R・G・Bフィルターを用いた顕微鏡カメラ撮影による反射スペクトル簡易推定の試み	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 文化財情報学研究	6. 最初と最後の頁 7-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 大下浩司	4. 巻 15
2. 論文標題 蛍光写真撮影による紅花染色試料の蛍光波長推定	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 文化財情報学研究	6. 最初と最後の頁 1-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 大下浩司	4. 巻 15
2. 論文標題 紫外線写真撮影による不透明水彩絵具の紫外線反射率推定の試み	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 文化財情報学研究	6. 最初と最後の頁 11-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 大下浩司
2. 発表標題 デジタル一眼レフカメラを用いた蛍光写真撮影による紅花染色試料の蛍光波長推定
3. 学会等名 第55回染色化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

researchmap https://researchmap.jp/read0064444/
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----