

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：12606

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16H03099

研究課題名(和文) 光に脆弱な文化財材料の光劣化機構の研究 -低酸素環境での劣化挙動と波長依存性-

研究課題名(英文) Studies on the photodegradation mechanism of cultural heritage materials vulnerable to light fading: degradation behavior under anoxic condition and wavelength dependence

研究代表者

塚田 全彦 (TSUKADA, Masahiko)

東京藝術大学・大学院美術研究科・准教授

研究者番号：60265204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：光劣化が生じやすい材料が用いられた文化財の安全を保ちながら、活用の機会を広げるために、天然染料で染めた染色布を対象として、低酸素濃度環境に密閉した際の光劣化の抑制効果と、光劣化の波長依存性について検討した。低酸素濃度環境と通常の大気下で光劣化のスピードを比較した実験結果から、低酸素濃度環境により染織文化財の光劣化をある程度抑制することが期待できるが、その度合いは染料、基質の繊維の違いにより異なることが確認できた。また波長ごとの光で劣化実験を行った結果から、光変退色の波長依存性は材料により異なり、可視域でも波長が短い光の方が光劣化への影響が大きいとする一般化は必ずしも妥当ではないことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低酸素濃度環境での展示手法は光の影響が大きく年間限界露光量が厳しく設定される文化財の展示機会を広げる可能性を持つ。本研究はそれを実施する上で留意すべき情報を提供し、光劣化しやすい文化財のより安全で自由度の高い展示の実現に寄与する。また従来文化財の展示照明のガイドラインには波長が短いほど光劣化への影響が大きいという一般化された相対分光応答度が用いられているが、本研究では材料ごとの光劣化の波長依存性をより詳細に検討した。それに基づき分光分布の異なる光源を文化財の展示照明に利用する上でのリスクの有無を明確にし、より詳細で安全な光源開発、照明管理を行うための情報を提供することに寄与する。

研究成果の概要(英文)：Aiming to extend the possibility to display the cultural heritage objects vulnerable to photodegradation, while keeping their safe preservation, we studied the inhibitory effect of anoxic environment against the light fading of textiles dyed with natural dyes, and the wavelength dependence of their photodegradation. Comparison of the light fading speed of dyed textile samples by accelerated fading experiments under anoxic condition and under normal atmosphere demonstrated that the anoxic environment can slow down their photodegradation to a certain extent, but its effectiveness depends on the dyes in its combination with the substrate fiber type. Also through the accelerated fading experiments with monochromatic light within visible light region, we understood that wavelength dependence characteristics of the light fading are different depending on the materials, and it is not always valid to consider that the light with shorter wavelength has larger effect on photodegradation.

研究分野：文化財保存科学

キーワード：保存科学 光劣化 低酸素濃度環境 波長依存性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 光劣化が起こりやすい材料が用いられた文化財は、鑑賞・研究に供すると同時に光劣化を最小限に抑制するために、博物館・美術館等では展示の際の照明、展示期間が厳しく管理されている。これらの文化財の安全を保ちながら、より活用の機会を広げる可能性として、文化財を低酸素濃度環境下に密閉して展示を行う試みが近年行われている。これは大気中の酸素が光劣化に関与することを考慮したもので、例えば非常に光劣化を生じやすいために従来レプリカのみが推奨されてきた初期カラー写真のオリジナルを低酸素濃度環境に密閉して展示し成果を得た例¹⁾がある。しかし光劣化への酸素の影響は材料により異なり、各材料についてその評価を行う必要がある。これはすなわち光劣化の化学反応のメカニズムが材料により異なるため、さらに共存する物質にも影響を受けるためである。

(2) 天然染料など一般的に光劣化しやすいことが知られている材料については、大気中での変退色挙動の現象面での研究²⁾はこれまでも数多く行われており、その研究成果は博物館・美術館等で文化財を展示する際の照明基準を策定するのに生かされてきた。現行の国際的なガイドライン³⁾では各種材料を光劣化の起こりやすさ(光退色応答度)で4段階に分類し、それぞれの年間限界露光量を規定しており、天然染料の多くは光退色応答度が高い方から2つのカテゴリーに分類されている。この光退色応答度への、光の波長ごとの影響度合いの違い(波長依存性)に関しては、比較的単純な曲線で一般化された相対分光応答度が用いられている。これは紫外域、および可視域でも波長が短い方が光劣化への影響が大きいことを考慮したもので、これを基に放射波長分布の異なる光源の光劣化への影響度を比較することも行われてきた⁴⁾。波長が短いほど光劣化への影響が大きいという点は一般的に妥当な傾向ではあるが、一方で光変退色の波長依存性が材料により異なることは、波長ごとの変色への影響を示す作用スペクトルを測定した実験結果⁵⁾でも明らかである。相対分光応答度を一般化する考え方は多くの材料の光劣化をできるだけ少なく抑えるということには適しており、文化財を展示する場で用いる上でも単純化した方が広く普及するのに役立つ。しかし、これに外れる材料がもしある場合にはその材料だけ劣化が進行し、外見のバランスを損なう可能性もある。白色LEDなどのこれまでの光源とは放射波長分布が異なる新規の光源が開発され普及してきた現在において、特に光劣化しやすい材料についてはその作用スペクトルを確認し、材料ごとの光劣化応答度を把握しておくことが重要である。

2. 研究の目的

本研究では光劣化しやすいと考えられている日本古来の天然染料を中心に、様々な染料で染色した染色布を作製し、上記2項目について知見を集積することを目的とした。

(1) 製作条件の異なる試料で通常大気下、および低酸素濃度環境下で光劣化実験を行い、その変退色挙動を比較し、低酸素濃度環境の抑制効果について検討する。またこれにより各環境における光化学反応機構に関する知見を得ることを目指す。

(2) 各試料について波長ごとの変退色への影響を示す作用スペクトルを測定し、一般化された相対分光応答度との比較を行う。またそれに基づいて、一般化された相対分光応答度により各種光源の影響を評価した場合の妥当性を検討するとともに、現行のガイドラインの示す年間限界露光量に調整を加える必要性の有無を検討する。

3. 研究の方法

蓼藍、茜、紅花、黄檗など、日本古来の天然染料の代表的なものを中心に34種の染料で、絹、毛、綿の染色堅ろう度試験用添付白布(JIS L0803:2011)を染色した試料を作製した。このうち、2種の染料については媒染剤が異なる条件でも染色し試料とした。使用した染料、媒染剤の種類は表1に示した。

これらの試料を用いて、上記の(1)、(2)の各条件で光劣化実験を行った。本研究では光劣化実験はマイクロフェイディング・テスター(MFT)を応用して行った。この実験装置(図1)はWhitmoreらが考案した⁶⁾もので、光ファイバーとレンズを利用して微小スポットに耐光試験のための光を照射すると同時に、反射スペクトルの継続的な測定が可能である。すなわち、光源から射出される光を、フィルターを通して紫外放射、赤外

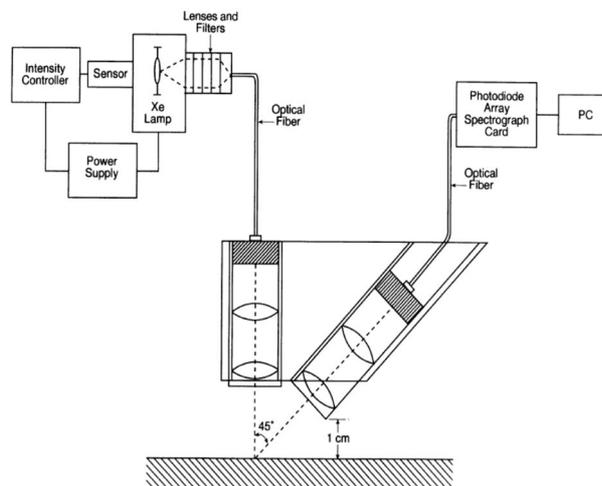


図1 マイクロフェイディング・テスターの概略図⁶⁾

放射を除去したのちに光ファイバーに入射し、光ファイバーの出口でレンズにより集光して、試料表面で約 400 μm 径の微小スポットに照射する。これにより試料の光加速劣化を行うが、同時に試料表面で反射した光を 45 度の位置でもう一本のレンズと光ファイバーを用いて分光器に導入し、試料の反射スペクトルを試験中継続的にモニターすることが可能となる。この装置はもともと微小スポットで実物の文化財の光安定性を直に計測することを目的として考案されたが、本研究では必要な構成要素を新規に部品から選定し、再構築した。その際、布の織や染色によるバラつきを考慮して照射スポットを大きくし、試料表面で約 2.4 mm 径のスポットとした。また光源にはレーザー励起光源 (EQ-99XFC、Energetiq 製) を使用し、照射側レンズから射出する可視域の光束は約 1.7 lm、照射スポットにおける照度を約 0.4 Mlx とした。さらに (1) (2) の各条件ではそれぞれ以下の機構を組み込み、実験を行った。

(1) では低酸素濃度環境による光劣化の抑制効果について検討するために、光ファイバーとレンズ部を真空グローブボックス内に設置し、通常大気下と Ar 置換による低酸素濃度環境下で光劣化実験を行った。実験時のボックス内温度は室温程度、相対湿度は導入するガスを蒸留水を通して 40% 程度に制御した。酸素濃度は酸素モニタ (OXY-1、JIKCO 製) で計測し、低酸素濃度環境下の実験時は 0.1% 以下に保った。いずれの環境下でも光照射は 30 分間行い、開始時からの色差 (CIE76) の変化を ISO ブルーウール耐光試験標準布 (BWS) 1~3 級と比較して評価した。上記のように照射スポットにおける照度が約 0.4 Mlx で 30 分の光照射による積算照度は約 0.2 Mlx \cdot hr となり、これは博物館等で 1 日に 8 時間、50 lx の展示照明をした場合の約 500 日分に相当する。

(2) では光劣化機構の波長依存性を検討するために、光源から光照射・集光プローブの間に分光器またはバンドパスフィルターを導入し波長別の光を試料に照射、また一定時間ごとの測定時のみ別の光源からの白色光と光路を切替える機構を導入した。光劣化のための各波長の光を照射する側の光源には上記のレーザー励起光源、測定用にはハロゲン光源を用いた。また光路の切替えスイッチはオープンソース・プラットフォームの Arduino からの TTL 信号で制御し、光劣化のための照射を 1 分間行った後に光路を切替え、分光器の測定積算時間を 90 ミリ秒程度として 5 秒間測定する、というサイクルを波長ごとに 30 回または 90 回繰り返した。これにより開始時からの色差の変化を計測した。

4. 研究成果

(1) 低酸素濃度環境による光劣化の抑制効果について

本研究の開始当初は、将来的に実物の文化財の低酸素濃度環境での計測も可能なように、照射側・集光側の 2 本のレンズを 45 度の角度で保持するプローブヘッドの周辺だけを環境制御して実験を行うことを試みた。しかし、本研究で作製した MFT のプローブヘッドは従来のものより大きく、そのため今回検討した方法ではリークが大きくなり、制御が不十分で、また低酸素濃度環境を構築するには置換用 Ar ガスの消費が大きくなることが判明した。そのため、内部容積がより大きい真空グローブボックスを用いたが、密閉性が非常に高く、結果的に酸素濃度、相対湿度を安定に制御することが可能となった。

この装置機構で行った実験結果の例として、図 2 に紅花と紫根 (無媒染) で絹を染めた試料の通常大気下と低酸素濃度環境下での結果をそれぞれ示した。比較のために通常大気下で行った BWS の 1~3 級の結果を合わせて示す。またこの光劣化実験の結果を表 1 にまとめて示した。紅花は 30 分の光照射により通常大気下では $\Delta E^*_{ab} = 13$ 程度まで変化し、BWS の 1 級よりも変化が

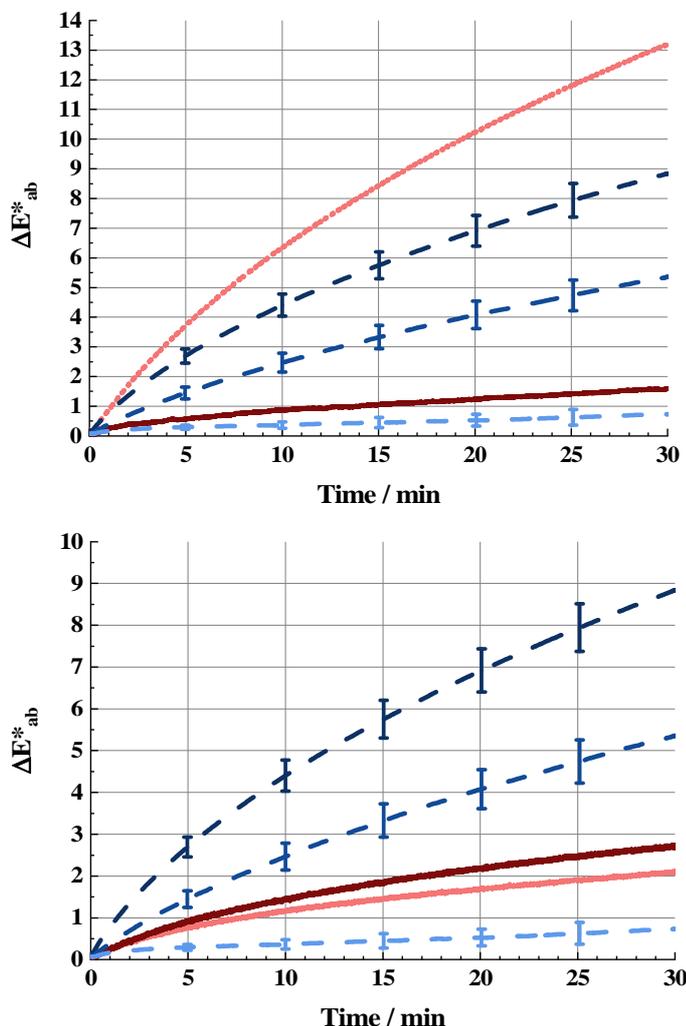


図 2 紅花 (上) と紫根 (無媒染; 下) の染色布 (絹) の実験結果 (赤線: 通常大気下、茶線: 低酸素濃度環境下、点線は BWS 1~3 級)

表1 通常大気下と低酸素濃度環境下での光劣化実験結果

染料	媒染材	絹				毛				綿			
		通常大気化		低酸素濃度環境下		通常大気化		低酸素濃度環境下		通常大気化		低酸素濃度環境下	
		BWS等級	30分後の色差	BWS等級	30分後の色差	BWS等級	30分後の色差	BWS等級	30分後の色差	BWS等級	30分後の色差	BWS等級	30分後の色差
蓼藍	なし	3	0.6	3	0.6	3	0.5	3	0.5	3	0.1	3	0.3
日本茜	Al	3	1.5	3	1.3	2-3	2.1	2-3	2.0	3	1.5	3	0.2
西洋茜	Al	3	1.0	3	1.2	2-3	2.0	2-3	2.1	3	1.4	3	0.3
インド茜	Al	2-3	1.9	3	1.5	2-3	2.4	2-3	3.0	3	1.3	3	0.3
蘇芳	Al	2-3	3.0	3	1.6	2	5.2	2-3	2.8	3	1.3	3	0.4
紅花	なし	1	13.2	3	1.6	1	9.1	3	1.1	1-2	7.2	3	1.0
コチニール	Al	2-3	2.6	3	1.2	2-3	4.0	2-3	1.8	1-2	6.7	3	1.1
コチニール	Sn	2-3	2.0	3	0.9	2-3	2.0	3	0.6	-	-	-	-
コチニール	Fe	3	0.4	3	0.6	3	0.6	3	0.6	-	-	-	-
ラック	Al	2-3	2.6	3	0.7	2-3	2.2	3	0.8	2-3	2.5	3	0.5
紫根	なし	2-3	2.1	2-3	2.7	2-3	1.7	2-3	1.7	2-3	1.8	2-3	1.7
紫根	Al	3	1.5	3	0.5	3	1.4	3	0.7	2-3	2.2	3	0.9
アルカンナ	Al	3	1.0	2-3	2.2	3	1.1	3	1.3	3	1.3	3	1.4
刈安	Al	2-3	3.7	3	0.4	1-2	6.5	3	0.7	2-3	2.2	3	0.6
小附草	Al	2-3	2.6	3	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
黄檗	なし	1	15.1	1	8.2	1	10.7	2	6.0	2	5.2	2-3	4.0
鬱金	なし	1	39.0	1	26.0	2-3	3.3	3	1.5	1	13.3	1-2	6.6
梔子	なし	2-3	2.2	3	1.6	1	21.1	1	13.1	2-3	3.0	3	1.2
柘榴皮	Al	1	16.0	2-3	3.5	1	9.6	2-3	2.5	2	5.0	3	1.2
山桃	Al	2	4.7	3	0.9	2	4.5	3	0.9	3	1.1	3	0.3
樺	Al	2	5.1	3	1.0	1-2	6.6	3	0.9	2	4.4	3	0.7
福木	Al	1	8.7	3	0.8	1	11.2	3	1.4	2	5.0	3	1.2
槐	Al	1	8.7	3	1.1	1-2	7.7	3	0.9	3	1.0	3	0.2
五倍子	なし	3	1.4	3	0.5	2-3	2.4	3	0.8	3	1.1	3	0.5
ウェルド	Al	2	6.2	3	0.8	2	5.6	3	0.8	2-3	2.7	3	0.5
Saffron	なし	2-3	3.3	2-3	2.5	2	6.4	2-3	3.8	2-3	2.3	3	0.8
黄木	Al	2	4.3	3	0.6	1-2	7.0	3	0.5	2-3	3.5	3	0.8
ベルジャンベリー	Al	1-2	7.9	2-3	1.8	1	9.5	2-3	1.7	-	-	-	-
アナトー	なし	2	5.8	2-3	2.8	2	6.5	2-3	3.1	3	1.5	3	0.6
サフラワニエロー	Al	2	4.8	3	1.2	2	5.3	3	1.4	2-3	2.9	3	1.0
キバナマツムシソウ	Al	1-2	7.2	3	1.0	2	6.3	3	0.8	3	0.8	3	0.1
Tansy	Al	2-3	2.9	3	0.5	2-3	3.1	3	0.4	3	1.1	3	0.6
St. John's Wart	Al	2-3	2.2	3	0.5	2-3	3.8	3	0.6	3	0.8	3	0.4
Birch Bark	Al	3	0.7	3	0.6	3	1.5	3	0.6	3	0.5	3	0.2
Alder Buckthorn Bark	Al	3	1.0	3	1.1	2-3	3.1	2-3	3.0	3	1.2	3	0.4
Quillava Saponarin	Al	2-3	2.0	3	0.5	2-3	2.4	3	0.7	3	1.2	3	0.3
Franquial Cortex	Al	3	0.6	3	0.8	2-3	1.9	2-3	2.6	3	0.9	3	0.4

ただし BWS 等級は数字が大きい方が光に安定であることを示し、1 級が光照射でもっとも変色しやすい。

大きかったのに対し、低酸素濃度環境下では $\Delta E^*_{ab} = 1.6$ 程度に変化が抑制された。これに対し、紫根の試料では通常大気下で $\Delta E^*_{ab} = 2.1$ 程度であったのに対し、低酸素濃度環境下では $\Delta E^*_{ab} = 2.7$ 程度と逆の傾向ではあったが、測定のパラッキの範囲内では変化はないと考えられる。このように、通常大気下で BWS 2 級より変化が大きいものは、概ね低酸素濃度環境下では BWS の 2 級と 3 級の間程度まで変化を抑制できたが、黄檗、鬱金など、通常大気下で BWS 1 級より大きな変化を示したもので、低酸素濃度環境下でも BWS 1 級程度までしか変化が抑制されないものもあった。また通常大気下で BWS 2 級以下の変化を示したものでは、低酸素濃度環境下で BWS 3 級以下まで変化を抑制できたものと、通常大気環境とほぼ違いがみられないものがあつた。これらの結果は染料の種類により、その光劣化に酸素が関与する度合いが異なることを示し、同一の染料でも光による化学反応に複数の反応経路があるためと考えられる。

同一染料で染めた布で、繊維の違いによる比較では、紅花のように通常大気下では絹が最も変化が大きい低酸素環境下ではどれもほぼ同程度の変化を示すもの、コチニール (Al 媒染) のように通常大気下では綿が最も変化が大きい低酸素環境下では絹と毛の方が同程度に大きい変化を示すもの、など、染料により異なる挙動を示した。染料の分子構造により基質の繊維との結合に違いがあり、光劣化での酸素の関与の度合いにも違いが生じるためと考えられる。

上記の結果から、低酸素濃度環境により染織文化財の光劣化をある程度抑制することが期待できるが、その度合いは染料、基質の繊維の違いにより異なることが確認できた。各材料の低酸素環境での変退色挙動に加え、その化学反応、劣化生成物、等についても今後検討したい。

(2) 光劣化の波長依存性について

本実験では波長別に光を試料に照射するのに、分光器またはバンドパスフィルターを用いた。分光器には光ファイバースキャニングモノクロメーター (MonoScan2000, OceanOptics 製) を用いた。各波長で半値幅 10 nm 程度の光を精度よく照射することができ、作用スペクトルを詳細に測定できるが、光の減衰が比較的大きく、測定に時間がかかる。一方、バンドパスフィルターには半値幅 25 nm で高透過率 (OD 4.0) のものを用い、中心波長を 400-750 nm の間で 25 nm ごとに測定を行った。

測定により得られたデータは照射した光の波長ごとの照射した時間に対する色差の変化であるが、光源の放射や光ファイバーの透過の分光特性に従って、試料に照射される各波長の放射束は一定ではないため、以下のようにして積算照射エネルギーと色差との関係を示す作用スペクトルに補正した。すなわち、今回用いた装置では試料に光照射中にその放射束をモニターすることはできないため、本実験では 1 試料の 1 波長での実験の前後にそれぞれ 2 分間、その波長の放射束をパワーメーターで計測し、その平均値を実験で照射した放射束として、照射時間ごとに積算照射エネルギーを求めた。具体的には、各波長の放射束は 1.8~3.2 mW で、照射スポットを試料表面で約 2.4 mm 径とすると、放射照度は 0.39~0.70 kW/m² となる。これと照射

時間との積を積分照射エネルギーとして、これに対する色差の関係を変退色特性として求め、さらにその特性曲線より積算照射エネルギー 1 MJ/m^2 または 3 MJ/m^2 における色差 ΔE^*_{ab} を波長ごとにプロットして、作用スペクトルとした。その1例として、図3に紅花で絹を染めた試料の積算照射エネルギー 1 MJ/m^2 における作用スペクトルを示す。参考に補正前の照射時間 30 分での色差を点線で示した。これは既報⁷⁾で示された紅花染色布の作用スペクトルとほぼ一致し、可視光の領域で特に $500\sim 600 \text{ nm}$ で顕著に変退色することが確認できた。なお、図3には実験開始時の試料の反射スペクトルを Kubelka-Munk 補正したスペクトルを合わせて示した。この結果から、この試料では光の吸収帯と変退色に影響が大きい領域がおおよそ重なっているが、変退色には吸収帯よりやや広い波長域で影響が生じていると考えられる。

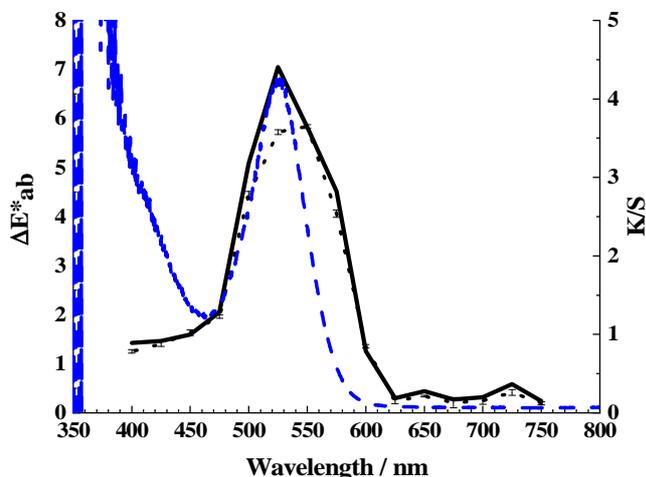


図3 紅花の染色布(絹)の光照射30分による波長ごとの色差(黒点線)、積算照射エネルギーに補正した 1 MJ/m^2 における光退色の作用スペクトル(黒実線)、および反射スペクトルを Kubelka-Munk 補正したスペクトル(青破線)

このように BWS 2 級程度までの試料については本研究で用いた装置で作用スペクトルを測定することが可能であった。一方で、BWS 2 級より光に安定な試料については光の照射時間を長くしてもバラツキが大きく、変退色に影響が大きい波長域が明瞭でない場合もあった。例として図4に蓼藍と日本茜で絹を染めた試料の積算照射エネルギー 3 MJ/m^2 における作用スペクトルを示す。日本茜の試料は BWS 3 級程度で、バラツキは大きいものの $400\sim 500 \text{ nm}$ の波長域が他よりも影響が大きいことが認められたが、蓼藍の試料は BWS 3 級より安定で、どの波長域にも明瞭な差は認められなかった。これらの試料は光に比較的安定で、可視光による変退色への影響は小さいためと考えられる。

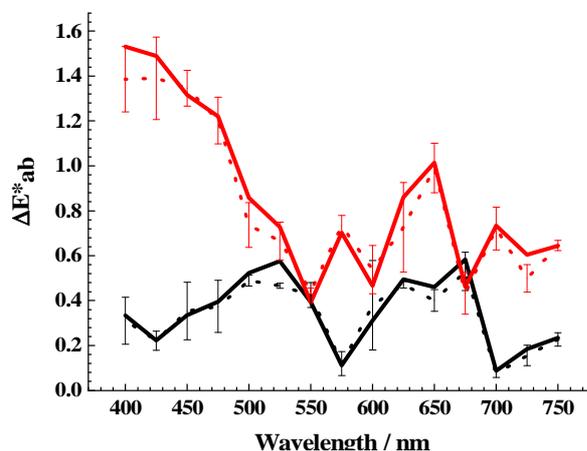


図4 蓼藍(黒)日本茜(赤)の染色布(絹)の光照射30分による波長ごとの色差(点線)と積算照射エネルギーに補正した 3 MJ/m^2 における光退色の作用スペクトル(実線)

以上のように、光変退色の波長依存性は材料により異なり、波長が短い光の方が光劣化への影響が大きいとする一般化された相対分光応答度には必ずしも従わない。そのため、違う光源での照明の影響を評価する上では、同じ照度基準であっても光源の分光放射分布に従って影響度合いは材質ごとに異なり、一律には評価できないと言える。それ故、年間限界露光量も一律ではなく、光源の種類、材質により調整を加える必要がある。しかし、この成果の一部を博物館等でコレクションの保存を担当する学芸員に示した際に、一般的には今回示した考え方は理解が難しいこともわかった。そのため、各種光源を用いて光劣化実験を行い、今回得られた成果と合わせて、より明瞭に理解できる形で示せるように工夫することが今後必要である。

< 引用文献 >

- 1) L.Casella, M.Tsukada, Journal of the American Institute for Conservation, 51(2), 2012, 159-174.
- 2) 石井美恵、河本康太郎、斉藤昌子、照明学会誌、90(5)、2006、281-287.
- 3) International Commission on Illumination, CIE Technical Report, CIE157:2004.
- 4) 黄川田翔、吉田直人、古田嶋智子、佐野千絵、文化財保存修復学会第36回大会要旨集、2014、304-305.
- 5) D.Saunders, J.Kirby, Wavelength-dependent fading of artist's pigments, in Preventive Conservation: Practice, Theory and Research, London: IIC, 1994, 190-194.
- 6) P.Whitmore, X.Pan, C.Bailie, Journal of the American Institute for Conservation, 38(3), 1999, 395-409.
- 7) 芳住邦雄、工藤たか子、今泉麗、藤波奈津子、57(9)、2001、253-258.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 塚田全彦
2. 発表標題 美術品に用いられる様々な材料について
3. 学会等名 全国美術館会議第53回保存研究部会会合（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塚田全彦、石井美恵、佐野千絵、桐野文良
2. 発表標題 低酸素濃度環境による天然染料染色布の光劣化の抑制効果
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第31回研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	桐野 文良 (KIRINO Fumiyoshi) (10334484)	東京藝術大学・大学院美術研究科・教授 (12606)	
研究分担者	石井 美恵 (ISHII Mie) (30555008)	佐賀大学・芸術地域デザイン学部・准教授 (17201)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	佐野 千絵 (SANO Chie) (40215885)	独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・保存科学研究センター・部長等 (82620)	