

令和元年6月26日現在

機関番号：34322

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K01179

研究課題名(和文) 蛍光寿命測定による有機質文化財の経年劣化状態の指標化に関する研究

研究課題名(英文) Research on indexing of aged deterioration state of organic cultural properties by fluorescence lifetime measurement

研究代表者

佐々木 良子 (SASAKI, YOSHIKO)

嵯峨美術大学・芸術学部・講師

研究者番号：00423062

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：黄檗に含まれるベルベリンの蛍光性を利用して、非破壊的に蛍光寿命を測定し、ベルベリン分子の周辺環境を測定したところ、経年等で劣化した染織品に用いられたベルベリンの蛍光寿命<sup>2</sup>が短くなることをから、ベルベリンの劣化生成物の生成量と蛍光寿命が劣化の指標化に用いることができるのではないかと提案した。

基底材が絹の時にはベルベリンの劣化生成物の生成量と蛍光寿命の間に強い相関がみられ、非破壊分析による劣化の指標化の可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

文化財染織品等有機質文化財の劣化状態を判断することは、非常に困難である。しかしながら指標化、すなわち劣化状態を数値情報として非破壊的に提供することができれば、資料の状態の現状把握や保存修復において貴重な情報となることは明らかである。本研究は劣化の指標化を目指し、天然黄色染料である黄檗のベルベリンをマーカーに用いてHPLCを用いた破壊分析結果と比較検討することで、非破壊分析である蛍光寿命測定の可能性を探ったものである。

研究成果の概要(英文)：The fluorescence lifetime of the berberine contained in amur cork tree was measured nondestructively using the fluorescence of berberine, and the surrounding environment of the berberine molecule was measured. Since <sup>2</sup> of the fluorescence lifetime of the berberine used in cultural textile that have deteriorated over time, becomes short, it is proposed that the amount of degradation products of berberine and the fluorescence lifetime could be used to index the degradation.

研究分野：文化財科学

キーワード：材質分析 色材 劣化 指標化 HPLC 蛍光寿命

## 1. 研究開始当初の背景

(1)有機分子が光エネルギーを吸収して生成する励起状態 ( $S_1$ ) からエネルギーを放出して元の基底状態 ( $S_0$ ) へ戻る緩和過程には、蛍光発光による過程 ( $k_f$ ) の他に内部変換と呼ばれる無放射過程 (通常は熱的過程、 $k_i$ ) と励起三重項 ( $T_1$ ) への項間交差 (ISC) を経る燐光発光の光放射を伴う過程 ( $k_{isc}$ ) が存在する。励起状態の緩和速度定数  $k$  はこの3つの物理過程に化学反応による緩和過程  $k_r$  を加えた4つの速度定数の和 ( $k = k_i + k_f + k_{isc} + k_r$ ) で示され、この逆数 ( $1/k = 1/[k_i + k_f + k_{isc} + k_r]$ ) は励起状態  $S_1$  の寿命をあらわす蛍光減少における重要な動力学パラメータである。

(2)この  $(1/k)$  は一般に蛍光寿命 ( $\tau$ ) と呼ばれ、 $k_f$  と  $k_{isc}$  は物質に固有の値であるため、熱緩和過程である  $k_i$  が一定の条件下において  $\tau$  は物質に固有の値を示す。そのため  $\tau$  は蛍光励起・発光極大波長に加えて第3に指標として物質の同定に用いることが出来るパラメータである。また、 $k_i$  の値は観測分子種周辺のミクロ構造の変化に敏感であり、その構造変化による  $k_i$  の変化は  $\tau$  の値のわずかな揺らぎとしてとして直接反映される。そのため、蛍光寿命の揺らぎを観測することで高分子物質のミクロ構造の物理化学的变化を非破壊的に捉えて数値化することが可能になる。このような観点から蛍光寿命測定を有機質文化財資料における物質の同定と材質の劣化状態の非破壊的評価手法として利用可能であるものと考えられる<sup>1-3)</sup>。また、東洋における伝統的な黄色染料として多用されている黄檗の蛍光寿命の非破壊的な測定に成功している<sup>4,5)</sup>。

## 2. 研究の目的

蛍光寿命は周辺環境が同じ条件で物質固有の値を示し、蛍光スペクトルの発光・励起波長に加えて第三のパラメータとして蛍光性物質の非破壊的・非接触的な同定手法として用いることができる。また、周辺環境により微妙に変化するため有機・高分子材料に含まれる蛍光性物質からの蛍光発光に対してこの寿命の測定を行うことで、その有機材料そのものの物理的状态を非破壊的に数値化することが可能である。本研究では、蛍光寿命測定を新たな非破壊分析手法として文化財分析の分野に初めて導入し、蛍光性物質の同定および高分子材料の物理的状态、特にこれまでに有効な非破壊的指標がなかった経年と劣化に関する非破壊的定量評価法としての有効性を検討する。

## 3. 研究の方法

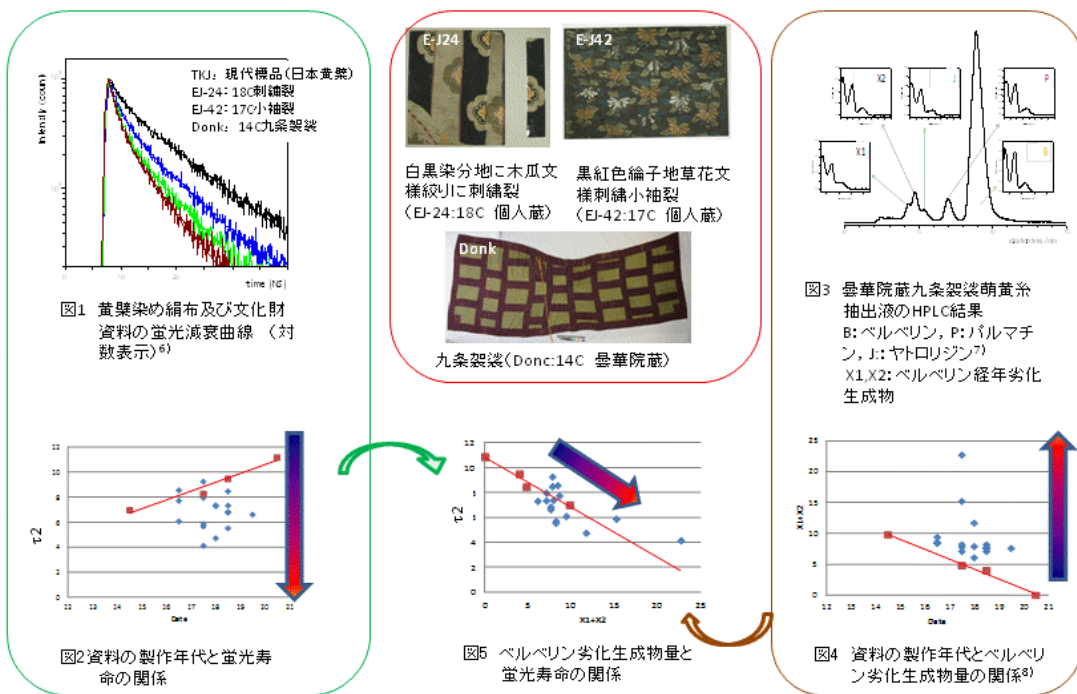
蛍光寿命測定は、浜松ホトニクス PLP10 パルスレーザ (410 nm) を励起光源とし、Delay 及び Pulse generator は Stanford research DG535 を使用し、浜松ホトニクス C-5094 (波長走引幅 250 nm) で分光した後に、浜松ホトニクス C4334 ストリークカメラで Photon を検出し、た。データは浜松ホトニクス U8167 データ処理システムを用いて解析した。

## 4. 研究成果

(1) 蛍光寿命は周辺環境が同じ条件で物質固有の値を示し、蛍光スペクトルの発光・励起波長に加えて第三のパラメータとして、蛍光性染料などの非破壊的・非接触的な同定手法として用いることができる。また、周辺環境により微妙に変化するため、有機・高分子材料に含まれる蛍光性物質からの蛍光発光に対してこの寿命の測定を行うことで、その有機材料そのものの物理的状态を非破壊的に数値化することが可能である。これまで、蛍光寿命測定を新たな非破壊分析手法として文化財分析の分野に導入する為の基礎研究を開始し、黄檗染め文化財資料から

得られた黄檗の蛍光寿命での評価を試みた。その結果、染織資料の劣化の指標として、ベルベリン分子周りの環境変化を表す非破壊分析である蛍光寿命(図 1)と資料の年代については、目視調査で劣化が軽微であると考えられた萌黄色系の資料ではある程度の相関がみられた(図 2)。

(2)これまで経年劣化資料の HPLC よりベルベリン劣化生成物 Xn に注目し、これらの和が劣化の指標となりうるか、検討してきた。蛍光寿命は非破壊分析であり、破壊分析である HPLC とは測定原理も手法も全く異なる為、相互に検討することは、文化財資料の劣化状態を表すうえで非常に有意義であると考えられる。HPLC から求めたベルベリンに対する劣化生成物の生成量 (X1+X2) (図 3)と資料の年代については、目視調査で劣化が軽微であると考えられた萌黄色系の資料ではある程度の相関がみられた(図 4)。逆に、このラインから外れる資料は、経年劣化以上の劣化が進行している可能性が考えられる為、同じ劣化が軽微である資料について、ベルベリンに対する劣化生成物の生成量 (X1+X2) とベルベリンの微細環境を表す蛍光寿命の値 ( $\tau_2$ )(図 5)を比較してみた結果、理想的な条件ではベルベリンに対する劣化生成物と資料の年代との関係と同様に、両者に相関がみられる可能性が示された。



(3) これまで HPLC の分析結果より得られたベルベリン劣化生成物の生成や、蛍光寿命測定から得られるベルベリン分子周りの環境変化と資料の年代の関係が染織資料の劣化の指標として用いることができないかを検討してきた。これらの結果を踏まえて、強制劣化した試料を用いて、劣化状態の再現を試みた。可視光で強制劣化させた黄檗染絹布資料より抽出した成分の HPLC での分析を行い、成分比の変化を追跡した。その結果、文化財資料で見られたベルベリンの劣化生成物 X1 及び X2 の生成が確認できた。また、これらベルベリン劣化生成物のベルベリンに対する量比について、照射時間との関係をまとめたところ、照射時間が長くなるに従ってその生成量が増加していることが明らかになった。今回の可視光照射がもたらした黄檗の劣化の一部の過程が、文化財染織品に見られた劣化過程の一部と同じであると考えられる。

## 文献

- 1) Ken Sasaki *et. al. J. Org. Chem.*, **71**, 4872-4877 (2006)
- 2) Ken Sasaki *et. al. Chem. Commun.*, **2004**, 408.
- 3) Ken Sasaki *et. al. J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 1182-1183 (2002).
- 4) 佐々木良子他 文化財科学会第 31 回大会研究発表要旨集 2014, 374-375
- 5) 佐々木良子他 文化財科学会第 31 回大会研究発表要旨集 2015, 310-311
- 6) 佐々木良子他 文化財科学会第 31 回大会研究発表要旨集 2016, 88-89
- 7) 佐々木良子他 文化財科学会誌 (考古学と自然科学) 2012, **63**, 71-88
- 8) 佐々木良子他 文化財科学会誌 (考古学と自然科学) 2017, **73**, 15-28

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 13 件)

西村太良, 佐々木良子, 並木誠士, 京都工芸繊維大学美術工芸資料館収蔵染織品の収集状況の推移, 日本繊維機械学会誌「せんい」 解説 2018, **71**, pp.163-169 3月

西村太良, 佐々木良子, 平芳幸浩, 並木誠士, 京都工芸繊維大学美術工芸資料館収蔵品における染織品の位置 収集状況から, 日本繊維機械学会誌「せんい」 解説 2019, **72**, pp.113-117 2月

並木誠士, 森本一成, 中森伸行, 藤田和弘, 西村太良, 浦川宏, 佐々木健, 萩原理一, 吉岡悠, 佐藤忠孝, 佐々木良子, 染織技術のデータベース化を目指した IoH 対応繊維テクノロジーに関する研究, 平成 30 年度ネオファイバーテクノロジープロジェクト研究報告会講演要旨集及び補助事業報告書, 京都工芸繊維大学繊維科学センター pp.32-37  
2019年3月18日

Yoshiko SASAKI, Junko MATSUBARA and Ken SASAKI, Red Dye Analysis for Historical Textiles with Multiple Spectroscopic Methods: An Example for Coptic Textiles in the Nara Silk Road Exchange Museum *The Diversity of Dyes in History and Archaeology*, 107-115, 2017 Aug 14

Yoshiko SASAKI, Tomio KOIKE, Toshiaki YANO and Ken SASAKI, Non-Destructive Dye Analysis for the Reconstruction of a 17th-Century *Haori* Fragment in the Tokugawa Art Museum *The Diversity of Dyes in History and Archaeology*, 257-264, 2017

Yoshiko SASAKI and Ken SASAKI, Dye Analysis of a 17th-Century Historic Japanese Textile: A Non-Destructive Approach, *The Diversity of Dyes in History and Archaeology*, 265-277, 2017

I. Irving Ziderman, Yoshiko Sasaki, Masanori Sato and Ken Sasaki, Thermochromic Behaviour of 6-Bromoindigotin: Key to Understanding Purple Dyeing with Banded Dye-Murex, *The Diversity of Dyes in History and Archaeology*, 398-403, 2017 国際共著

西村太良, 佐々木良子, 並木誠士, 京都工芸繊維大学美術工芸資料館収蔵染織品の収集状況の推移, 日本繊維機械学会誌「せんい」 解説 2018, **71**, pp.163-169

並木誠士, 佐々木良子, 西村太良, 藤井健三, 萩原理一, 吉岡悠, 佐藤忠孝, 森本一成, 中森伸行, 藤田和弘, 佐々木健, 美術工芸資料館蔵染織関連資料からみる幕末明治期の欧州産プリント裂事情, 平成 29 年度ネオファイバーテクノロジープロジェクト研究報告会講演要旨集及び補助事業報告書, 京都工芸繊維大学繊維科学センター pp.23-37 2018  
佐々木良子, 藤井健三, 深江亮平, 佐々木 健, 黄檗の成分分析による染織文化財の産

地同定に関する研究(2) 日本と中国の染織品流通に関する一考察, 文化財科学会誌(考古学と自然科学) 2017, 73, 15-28 3月 査読付き

佐々木良子, 美術工芸資料館染織資料調査研究会活動報告, 京都工芸繊維大学繊維科学センター 平成27年度活動報告書 2016 3月 p207

佐々木良子, 佐々木健, 大阪城跡発掘調査による出土裂地の非破壊化学分析, 『大阪城跡7 公益財団法人大阪府文化財センター調査報告書第269集』, 公益財団法人大阪府文化財センター, 2016 Apr pp.210-218

大原嘉豊, 佐々木良子, 富澤千砂子, 森本有佳, 梅垣淑子, 池田素子, 岡田愛, 釈迦金棺出現図 科学分析調査報告及び復元模写事業概要, 学叢 38号 2016 May pp.59-85

### 〔学会発表〕(計 14件)

西村太良, 佐々木良子, 並木誠士, 京都工芸繊維大学美術工芸資料館収蔵染織品の収集状況の推移, 日本繊維機械学会第71回年次大会(大坂) 2018年6月2日研究発表論文集講演要旨集 (B2-01) pp. 92-93

佐々木良子, 萩原理一, 佐藤忠孝, 藤井健三, 佐々木健, 幕末の紅毛船端物切本帳(京都工芸繊維大学美術工芸資料館所蔵 AN.90) 貼付裂地に用いられた色材の非破壊分析 文化財保存修復学会第40回大会(高知) 2018年6月17日 講演要旨集 pp. 264-265

佐々木良子, 佐々木健, 有機質文化財の経年劣化状態の指標化に関する研究 2, 日本文化財科学会第35回大会(奈良女子大学) 2018年7月7, 8日 研究発表要旨集 pp. 300-301

Yoshiko SASAKI, Masahiko TSUKADA, Ryohei FUKAE, and Ken SASAKI, Research on indexing of deterioration state of silk cloth dyed with Amur cork tree, 37<sup>th</sup> Meeting of Dyes in History and Archaeology, 25-26 October 2018, Lisbon, Portugal, p.59

並木誠士, 浦川宏, 佐々木健, 小溝久美子, 佐々木良子, 西村太良, 藤井健三, 吉岡悠, 佐藤忠孝, 藤田和弘, 中森伸行, 森本一成, 京都工芸繊維大学美術工芸資料館蔵染織関連資料調査研究会の研究・教育活動, 日本色彩学会関西支部大会オープンカラーラボ カタログ, p.4 2019年3月2日

西村太良, 佐々木良子, 並木誠士, 京都工芸繊維大学美術工芸資料館収蔵染織品の収集状況の推移, 日本繊維機械学会第70回年次大会(大坂) 2017年6月2日研究発表論文集講演要旨集 (B1-13,P1-17) pp. 84-85

佐々木良子, 佐々木健, 蛍光寿命測定による有機質文化財の経年劣化状態の指標化に関する研究 1, 日本文化財科学会第34回大会(東北芸術工科大学) 2017年6月9, 10日 研究発表要旨集 pp. 200-201

佐々木良子, 箭木康一郎, 関地久治, 上江洲安亨, 仲政明, 佐々木健, 首里城管理センター蔵絹本着色『孫億作・花鳥図』(三幅)に用いられた色材分析, 文化財保存修復学会第39回大会(金沢) 2017年7月2日 講演要旨集 pp. 244-245

田中直子, 大林賢太郎, 佐々木良子, 醍醐寺蔵「仏涅槃図」の色料についての考察 象徴的文様の復元, 文化財保存修復学会第39回大会(金沢) 2017年7月1日 講演要旨集 pp. 242-243

Yoshiko SASAKI, Ryohei FUKAE, and Ken SASAKI, Research on indexing of aged deterioration state of organic cultural properties by fluorescence lifetime measurement, 36<sup>th</sup> Meeting of Dyes in History and Archaeology, 26-27 October 2017, London UK, p.4

佐々木良子, 吉田直人, 佐々木健, 蛍光寿命測定 of 文化財材料への応用に関する基礎研究 3, 日本文化財科学会第 33 回大会(奈良大)2016 年 6 月 4,5 日 研究発表要旨集 pp. 88-89

佐々木良子, 佐々木健, 黄色天然染料「黄檗」の化学分析から文化財染織品について得られる情報について, 文化財保存修復学会第 38 回大会(東海大学) 2016 年 6 月 25 日 講演要旨集 pp.34-35

田中直子, 大林賢太郎, 佐々木良子, 醍醐寺蔵「仏涅槃図」の色料に関する研究, 文化財保存修復学会第 38 回大会(東海大学) 2016 年 6 月 26 日 講演要旨集 pp.208-209

Yoshiko SASAKI, Ryohei FUKAE, and Ken SASAKI, Preliminary Research about the Application of the Fluorescence Lifetime Measurement for Cultural Properties, 35<sup>th</sup> Meeting of Dyes in History and Archaeology, 7-8 October 2016 Pisa, Italy, p. 60.

#### 【図書】(計 1 件)

佐々木良子 絹 p182 天然繊維 pp.450-451 木綿 p 691 「化学史事典」化学史学会編 執筆分担者 2017 31, Mar.

#### 【産業財産権】(計 0 件)

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

#### 【その他】(計 0 件)

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

佐々木 良子 (SASAKI, Yoshiko)

嵯峨美術大学・芸術学部・講師

研究者番号：00423062

#### (2) 研究分担者

佐々木 健 (SASAKI, Ken)

京都工芸繊維大学・分子化学系・准教授

研究者番号：20205842