

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：44523

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H01362

研究課題名（和文）染織物の二次微分スペクトル解析による完全非破壊・非接触染料鑑別の実現

研究課題名（英文）Second derivative spectrum analysis of dyed textiles for non-destructive, non-contact dye identification

研究代表者

古濱 裕樹 (KOHAMA, Yuuki)

武庫川女子大学短期大学部・生活造形学科・准教授

研究者番号：60449874

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：ハイパースペクトルカメラを活用した染織物の非破壊分析に向けて研究を進めてきた。ハイパースペクトルカメラで染織物の可視反射スペクトルの二次微分スペクトルを取得し、多くのリファレンスデータと照合する分析である。ハイパースペクトルカメラで得られるスペクトルはノイズが多かった。微分スペクトルはノイズを増幅するため、鈍い色の染料鑑別の精度は低かった。赤や紫などの鮮やかな色は鑑別できる可能性が示された。蛍光X線分析による元素分析やマイクロ스코プの併用で鑑別を補助する有益な情報が得られた。ガウス関数を用いたスペクトルの新規解析手法についても検討した。これらの知見をもとに近代染織物の分析を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近代以前の貴重な染織品を非破壊で分析して使われた色材の情報を得ることは染色文化財の保存管理のため、極めて有益である。本研究では、多量のリファレンスをもとにその手法の検証を行い、天然染料や無機顔料の非破壊鑑別の低くない精度での有効性を確認した。国内外の貴重染織品の分析に応用できる成果であり、既に他機関が管理する染織物の分析を実施し、使われ色材やその使われ方などについて様々な発見をしている。この成果は今後も染織品の分析に活用できる。貴重な染織品を適切に維持管理し、後世に受け継いでいくことに貢献するであろう。

研究成果の概要（英文）：Non-destructive analysis of dyed textiles using hyperspectral cameras was studied. The analysis involved acquiring second-order differential spectra of the visible reflection spectra of dyed fabrics with a hyperspectral camera and matching them with a large amount of reference data. Spectra obtained with hyperspectral cameras were noisy. Derivative spectra amplify noise, so the accuracy of dull-coloured dye differentiation was poor. Vivid colours such as red and purple were shown to have the potential to differentiate. Elemental analysis by X-ray fluorescence analysis in combination with microscopic analysis provided useful information for differentiation. A new method of analysing spectra using Gaussian functions was also discussed. These findings were used to analyse dyed textiles before the early 20th century.

研究分野：被服学，染色学

キーワード：染料 色彩 染色 染織 非破壊分析 顔料 二次微分スペクトル ハイパースペクトル

1. 研究開始当初の背景

古い染織物は人類の貴重な文化遺産である。しかしながら、有機化合物である繊維や色素は分解が早く、特に天然染料で染められたものは顕著である。これらの貴重染織物を後世までできるだけ長く継承せねばならない。分析によって材料を正確に捉え、適切な管理の実施が重要である。

研究開始当初において、世界での染料分析において、信頼性の高い分析法の主流は HPLC 等の破壊分析であった。博物館の中には破壊検査を嫌がり、一切の分析を拒んでいるところも少なくなかった。そのため、貴重な染織物の色材分析が積極的に行われている状況ではなかった。染織物の劣化が進行し、変褪色が進んでしまう前に、非破壊で適切な分析を進めていくことが急務であると考えられた。

2. 研究の目的

信頼性の高い非破壊・非接触分析が可能となれば、貴重な染織物の分析も可能となる。そして、元の染織物と同じ色材を用いての維持、修復が可能となる。貴重な染織物を本来の色を維持したまま後世に受け継ぐことが可能となる。保存科学において世界的な革新をもたらすことになる。

貴重な染織物に対する完全非破壊の鑑別分析法として、分光反射率を用いた微分スペクトル法の検討を行うことにした。筆者らが所有する膨大な数のリファレンスデータを活用すれば、筆者らにしかできない信頼性の高い分析が期待できる。この分析手法の博物館等での実地展開を目指し、微分スペクトル法の精度を高め、同法を主とした完全非破壊の染料鑑別技術を創出することを目的とする。ハイパースペクトルカメラを活用することで、非接触、高効率の分析も期待される。

3. 研究の方法

筆者は極めて多数の染色物の色彩データを収集して「天然染料色彩データベース」を構築している。データベースには約1万にもおよぶ天然染料染色物の反射スペクトルを収納している。その解析から二次微分スペクトル(リファレンスデータ)が算出できる。そのデータベースのさらなる拡充を行った。既存染色物(現有または新規購入)の計測を継続するとともに、サンプル数が少なかった色材による染色物や、近代以前の染色法などの文献調査によって当時の染色法で再現した染色物などのデータも取得し、リファレンスデータを更に充実させた。

ハンドヘルド型ハイパースペクトルカメラ (Specim IQ) で取得した反射スペクトルの染料分析における有効性の検討を行った。撮影条件や光源(外部光の差し込みを含む)の最適化を試みた。また、反射スペクトルの適切な平準化処理を検討した。

非破壊分析の信頼性を更に高めるため、ハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置 (Bruker S1 Titan 600) による元素分析と、可視 (50~800 倍) および紫外線 (380nm, 50~200 倍), 赤外線 (840nm, 50~200 倍) マイクロスコープ (可搬型) による拡大撮影画像による分析を行った。また、貴重な染織物の繊維を非破壊で鑑別するために、反射型の近赤外分光器 (InnoSpectra NIR-S-G1) を用いて近赤外分光法 (900~1700nm) による繊維鑑別も検討した。

スペクトルの数値処理においては、二次微分スペクトル法以外の新規手法創出の検討として、反射スペクトルの複数のガウス関数の和によるカーブフィッティングを試みた。

これらの知見を携えて、外部の博物館等の染織物の非破壊分析を試みた。

4. 研究成果

(1) 天然染料や天然顔料, 合成染料の染色データの拡充

① 天然染料における藍の色彩的価値 — 藍が存在しなかった場合の日本の色 —

青色染料の藍, クサギ, ログウッド, また青色顔料のプルシアンブルーについての色彩のデータを拡充し, それらを比較した。それぞれの色彩の特徴を色度図および近似色によって視覚的に表した。染色濃度 (明度 L^*) によって異なる色調を明らかにし, それぞれの染料の色差から色調が類似する明度域を示した。ログウッドの色調は狭く, 藍と近い色が得られる明度は L^* が 41 未満の場合に限られた。また, プルシアンブルーも明るい色では藍よりも鮮やかであり, これもまた L^* が 41 未満の場合に藍と近い色が得られた。青色天然色素の色彩について比較考察した研究は前例がなく, 意義深いことであった。これらの色彩の特徴に関する知見は, 染織物の非破壊分析においては, 色彩値から染料の候補を絞ることに活用できた。

② クサギの染色性と色彩的特徴

クサギについて (1)①の報告時点ではデータ数が乏しかったため, 詳細な実験的検討を行った。クサギで染まる色彩の詳細を明らかにするとともに, クサギの萼のアントシアニンや葉のフラボノイド, 木質部のタンニン等による

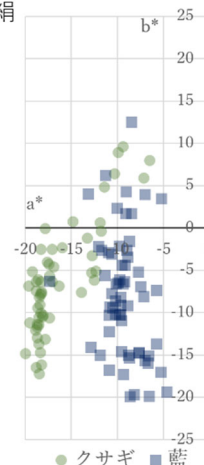


Fig.1 CIELAB

染色結果も得た。特に藍との色彩 (Fig. 1) や二次微分スペクトルの相違を見出し、非破壊鑑別に活用できる有用な知見を獲得した。

③ 廃棄物中の汎用金属を利用した鉱物染料による染め替え

この研究は廃棄家電等廃棄物と酢などの天然物のみを使って繊維製品の染め替えを提案するものであったが、その検討の中で、鉄、銅、マンガンから得られる酸化鉄やマンガンブラウン、硫化銅など鉱物染料の色彩に関する知見を得た。近代以前の染織物に使われた鉱物染料や無機色素の鑑別に必要な情報を拡充することができた。

④ 赤色無機顔料で捺染された染織布の二次微分スペクトル分析

種々の弁柄 (赤色酸化鉄)、水銀朱 (バーミリオン)、クロムレッドなどの捺染布を様々な固着剤によって作成し、その色彩情報を得た。色彩は類似するものが多かったが、二次微分スペクトルでは鑑別が可能であることが示された。また、これらの二次微分スペクトルはコチニールや茜、蘇芳、紅花などの赤色天然染料とも異なっていた。近代以前の染織物に使われた赤色無機顔料を非破壊分析するうえでの有益な知見が得られた。

その他、報告していない収集データは多数ある。今後、これらのデータを活用した報告を随時実施していく。

(2) ハイパースペクトルカメラで取得した反射スペクトルの染料分析における有効性の検討

ハイパースペクトルカメラでは照射光に測定波長の全成分が含まれることが要求される。太陽光は光源として好適であるが、文化財等の貴重な染織品を屋外に一時的であるとはいえ設置することは現実的ではない。そこで、室内の人工光源下で測定することになる。Specim IQの測定波長は397~1004nmであり、今回は人工光源としてハロゲンランプを使用した。ハロゲンランプは短波長の可視光成分が乏しいが、紫外線をほとんど含まないので染織品が受けるダメージは抑えられる。室内にてハロゲンランプの光量や光源からの距離を変えて様々な照度で測定したところ、LEDや蛍光灯等の他の光が混在することに起因するノイズが発生したため、暗室で測定することが望ましいことがわかった。暗室では低照度でも安定したスペクトルが得られた。照射時間も数分間であり保存科学的観点から染織文化財に適用可能な方法だといえる。

Specim IQで得られた反射スペクトルの図形曲線をWebPlotDigitizerによってリファレンスデータと同じバンド幅である5nmごとの反射率に変換してから二次微分スペクトルを得ると多数のノイズが現れ、そのままではリファレンスデータとの照合が困難であった。そこで、WebPlotDigitizerにおける反射率の変換条件を調整し、さらに移動平均(単純、線形加重、指数加重)、多項式近似などいくつかの平滑化法を試み、二次微分スペクトルにおける染料固有のピークの検出にむけた検討を行った (Fig. 2)。ハイパースペクトルカメラの非接触鑑別の有効性はTable 1に示した。二次微分スペクトルのピーク強度が大きく、特徴的な染料では分析が可能であった。現時点ではハイパースペクトルによる染料鑑別技術の精度は限定的なものであった。

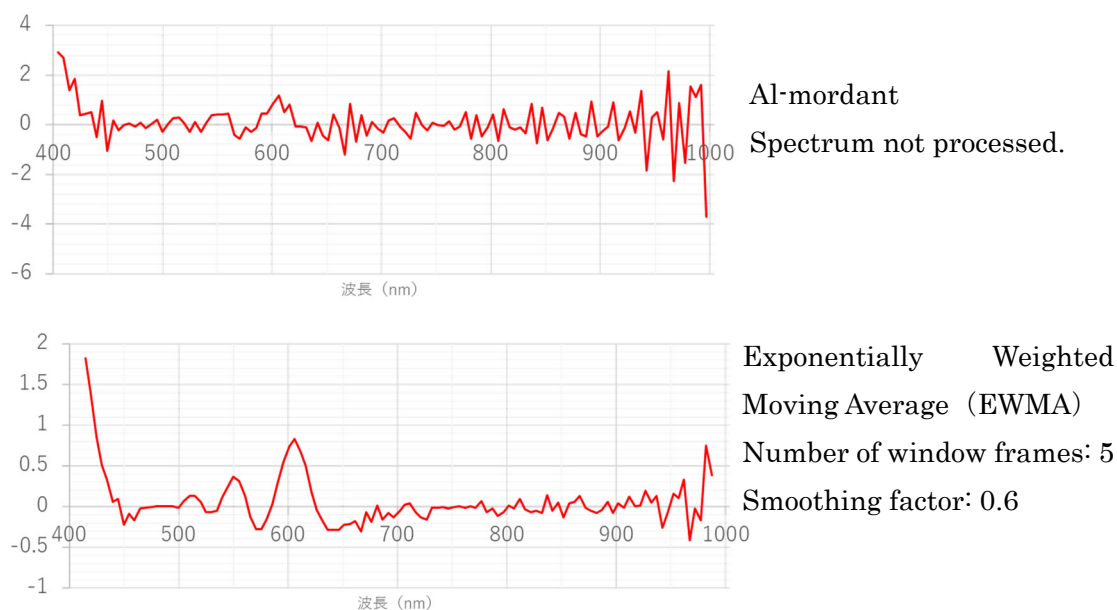


Fig. 2 Second derivative spectra of dyed silk fabrics with *Lithospermum erythrorhizon*. (Measurements with hyperspectral cameras.)

Table1 天然染料のハイパースペクトルカメラによる二次微分スペクトル鑑別の有効性
(○：可能，△：やや困難，×：現時点では不可能)

		無媒染	アルミニウム	鉄	スズ	チタン
紫根	綿	△	○	-	-	-
	絹	×	○	-	-	-
ヤマモモ	綿	×	×	×	-	-
	絹	×	△	×	-	-
コチニール	綿	×	△	×	×	△
	絹	△	○	×	○	△
キハダ	綿	×	×	-	-	-
	絹	○	○	-	-	-
スオウ	綿	×	△	×	-	-
	絹	×	△	×	-	-

(3) 蛍光 X 線分析装置による元素分析とマイクロ스코プによる拡大撮影画像，近赤外分光法による分析

① 蛍光 X 線元素分析による染色由来の金属検出の検討

染料の二次微分スペクトルを活用した非破壊分析を補助するため，非破壊手法として蛍光 X 線分析によって染料由来の元素を検出することを試み，報告した。天然染料の媒染金属の検出が可能であることを明らかにした。非破壊での分析では大気雰囲気での測定となり，ピーク強度が小さな元素の検出は容易ではないことが予想されたが，今回の分析の結果，アルミニウムの検出も可能であることがわかった。鉄や銅，クロム，スズなどの金属がいずれも低濃度の媒染条件でも検出できた。色彩と二次微分スペクトルに加えて，媒染金属の情報を得ることで，天然染料の非破壊分析の精度の大きな向上が期待できる。

② 近代の着物地に使われた無機顔料の分析

日本の江戸時代末から大正時代にかけての着物地に使われた無機顔料を調査した。蛍光 X 線元素分析で元素を見出し，可視光マイクロSCOPEで染料と顔料の区別を行い，赤外線マイクロSCOPEで補助的な情報を得て，黄色酸化鉄，赤色酸化鉄，プルシアンブルー，水銀朱，クロムイエロー，硫化ヒ素，白色顔料，墨など様々な無機色素を検出した。元素分析と紫外線マイクロSCOPEから初期の合成染料を特定できる可能性がある情報も得た。染織物の非破壊分析に活用できる成果である。

③ 小型ポータブル機器を使った近赤外分光法による繊維の非破壊鑑別

近代以前の染織物には，外観や風合いでは綿と絹の区別が容易でないことも珍しくはない。繊維が異なれば染色される色や二次微分スペクトルも変わるため，繊維を正しく把握することは重要である。繊維の非破壊鑑別としてポータブル型の近赤外分光器の有効性を検討した。その結果，綿と絹，毛の鑑別は容易であることを示した。繊維の形状（布，糸，ワタ），媒染金属や染料，染織物に付着した汚れや糊剤，繊維の経年酸化などの影響も確認し，多くの場合は鑑別に影響を及ぼさなかった。一方で，プルシアンブルーと墨で染められたものについては近赤外反射スペクトルが影響を受け，繊維の鑑別が困難になることが分かった。

その他，元素分析では色素分子に臭素を含有する貝紫などの特異な元素を有する色素の検出が可能であることも報告した。

(4) スペクトルの解析と数値処理

染色物の反射スペクトル分析では，紫外域において染料の主要色素成分の特性が表れやすいとの見解もあるが，被染物への影響を考慮すると可視域での測定が望ましい。一方，計算機による分光スペクトルの分析においては，その近似式の導出が重要であり，各種スペクトルの可視域における色彩の構成成分の検討などを想定した場合には，混合ガウスモデル (Gaussian Mixture Model) によるカーブフィッティングが有効であると考えられる。

茜，藍などの天然染料と，アリザリン，インジゴなどそれらの主要構成色素の合成物について得られた染料溶液の吸光度，染色物の反射率などの分光スペクトル実測値から，可視域でのフィッティングに重点を置いてカーブフィッティングを試み考察した。なお，今回のフィッティングでは，一旦求められた近似式による計算値と，実験値の差分におけるピーク検出を行い再計算することで，スペクトルのショルダー部分の検出を可能とした。さらに，測定波長間隔が大きい場合には，スプライン補間を行うなど適用範囲の拡大や精度の向上を図った。

天然染料において得られたガウス関数成分では、合成物で得られたものと、近似する部分も多いが、半値幅が比較的大きく、また合成物には無いガウス関数成分が表出するなどの特徴が明らかとなった。(Fig. 3)

二次微分スペクトルとは異なる新たな天然染料の非破壊分析手法の可能性が見出された。

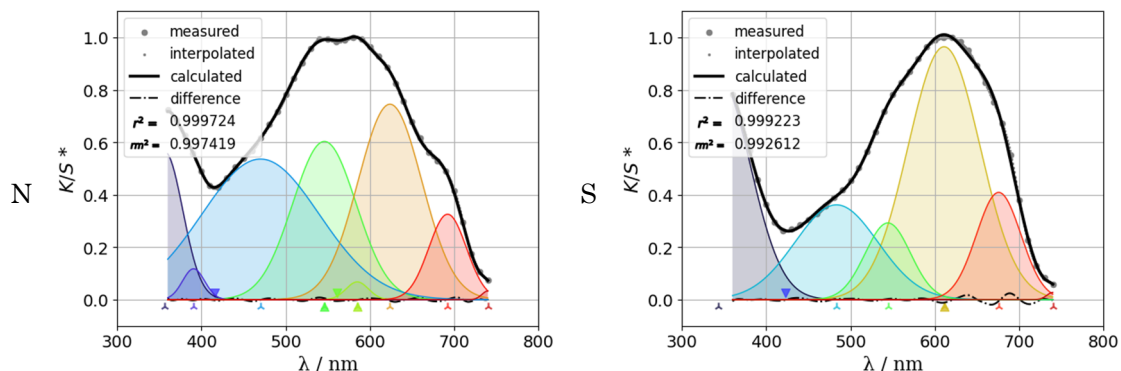


Fig. 3 Comparison between natural (N) and synthetic (S) indigo after interpolation.

(5) 外部の博物館等の染織物の非破壊分析

筆者らの所属機関に加えて、複数の外部機関の染織物の非破壊分析を開始した。たとえば、京都服飾文化研究財団 (KCI) が所有する 18C を中心としたドレスの生地、26 点である。分光反射スペクトル分析のみ行った。藍やコチニール、紅花、ウエルド等の染料が検出できた。19C 半ばのものにはプルシアンブルーを鉍物染料として糸に染めたものもあった。現在も引き続き分析を継続している。本研究課題で得られた知見は、染織物の分析に活用され、その適切な保存・管理につなげていくことに活用できた。

ハイパースペクトルカメラでの分析は現時点では期待した精度が得られていないため、貴重な染織物への適応は保留している段階である。今後、さらに精度を高めることができれば、貴重染織品の非接触、非破壊の分析も可能となるであろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 古濱 裕樹	4. 巻 80
2. 論文標題 天然染料の色彩を追究する	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 繊維学会誌	6. 最初と最後の頁 180-185
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 小林 政司, 谷 明日香, 伊豆田 友美, 古濱 裕樹	4. 巻 14
2. 論文標題 スペクトルの数理的処理による天然染料の分析	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 大阪樟蔭女子大学研究紀要	6. 最初と最後の頁 214-223
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 古濱 裕樹	4. 巻 38
2. 論文標題 小型ポータブル機器を使った近赤外分光法による繊維の非破壊鑑別	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 日本家政学会被服材料学部会部会報	6. 最初と最後の頁 8-17
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 古濱 裕樹	4. 巻 2
2. 論文標題 武庫川女子大学附属総合ミュージアム所蔵着物資料の色彩分析 第2報 蛍光X線元素分析による染色由来の金属検出の検討	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 武庫川女子大学附属総合ミュージアム紀要・年報 = Bulletin of the Mukogawa Women's University Museum	6. 最初と最後の頁 31~49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14993/00002267	査読の有無 有
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 谷田貝 麻美子, 古濱 裕樹	4. 巻 65
2. 論文標題 明治時代の着物地に施された金属糸の刺繍の調査と元素分析	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本衣服学会誌 = Japanese journal of clothing research	6. 最初と最後の頁 73 ~ 80
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 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 古濱 裕樹, 坂本 ゆか	4. 巻 9
2. 論文標題 天然染料における藍の色彩的価値 藍が存在しなかった場合の日本の色	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 生活環境学研究	6. 最初と最後の頁 18 ~ 23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14993/00002195	査読の有無 有
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 古濱 裕樹	4. 巻 1
2. 論文標題 武庫川女子大学附属総合ミュージアム所蔵着物資料の色彩分析 第1報 天然染料で染まる色および現代衣 料用テキスタイルとの比較から見出した色彩的特徴	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 武庫川女子大学附属総合ミュージアム紀要・年報 = Bulletin of the Mukogawa Women's University Museum	6. 最初と最後の頁 17 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14993/00002144	査読の有無 有
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12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 古濱 裕樹
2. 発表標題 ポータブル機器を使った近赤外分光法による古着の繊維鑑別における吸着物質の影響
3. 学会等名 日本繊維機械学会第77回年次大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 小林 政司、伊豆田 友美、古濱 裕樹
2. 発表標題 スペクトルの数理的処理による天然染料の分析（第2報）
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会2024年年次大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 古濱 裕樹
2. 発表標題 収蔵絹織物の二次微分スペクトルを活用した色彩分析
3. 学会等名 18世紀ヨーロッパの織物染色研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古濱 裕樹
2. 発表標題 天然染料の色彩と非破壊分析
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 恵、古濱 裕樹
2. 発表標題 赤色無機顔料で捺染された染織布の二次微分スペクトル分析
3. 学会等名 日本家政学会関西支部研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林 政司, 伊豆田 友美, 谷 明日香, 古濱 裕樹
2. 発表標題 スペクトルの数理的処理による天然染料の分析
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古濱 裕樹, 小林 政司
2. 発表標題 ハイパースペクトルカメラによる天然染料の非破壊分析の試み
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 古濱裕樹
2. 発表標題 繊維の媒染金属イオンの蛍光X線元素分析による検出 第1報
3. 学会等名 第43回日本家政学会関西支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古濱裕樹
2. 発表標題 繊維の媒染金属イオンの蛍光X線元素分析による検出 第2報
3. 学会等名 第43回日本家政学会関西支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 古濱裕樹、坂本ゆか
2. 発表標題 藍の青色染料としての重要性についての考察 - 藍がなかった場合の色彩を考える -
3. 学会等名 第42回日本家政学会関西支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安本知世、古濱裕樹
2. 発表標題 様々な染料で染色した天然皮革や天然皮革・人工皮革素材がもつ色の傾向について
3. 学会等名 第42回日本家政学会関西支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古濱 裕樹，樋口 温子，横川 公子
2. 発表標題 分光測色によって見出された近代着物の色彩的特徴
3. 学会等名 日本繊維製品消費科学会2019年年次大会
4. 発表年 2019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	後藤 純子 (GOTO Sumiko) (20413057)	共立女子大学・家政学部・教授 (32608)	

6. 研究組織（つづき）

	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	小林 政司 (KOBAYASHI Masashi) (60225539)	大阪樟蔭女子大学・学芸学部・教授 (34409)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関