

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 19 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25560136

研究課題名(和文) 蛍光寿命測定 of 文化財材料への応用に関する基礎研究

研究課題名(英文) Preliminary research about the application to the fluorescence lifetime measurement for cultural properties

研究代表者

佐々木 良子 (SASAKI, YOSHIKO)

京都工芸繊維大学・学内共同利用施設等・研究員

研究者番号：00423062

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：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た。蛍光性染料である黄檗の主成分であるベルベリンの蛍光寿命について溶媒を変えて測定し、得られた蛍光減衰曲線蛍光寿命を算出したところ、水中よりもメタノール中の方が、寿命が長い結果となった。また、染絹布では、メタノール中よりも10倍程寿命が長くなり、無放射過程(通常は熱的過程)の減少が示唆された。文化財染織品中の黄檗染料について、蛍光寿命測定を試みた。

研究成果の概要(英文)：The preliminary research for the fluorescence lifetime measurement of berberine and silk dyed with Amur cork tree had started. Fluorescence decay profiles of berberine in various solvents and dyed silk were showed that fluorescence intensity of berberine rapidly decreased and the curve was fitted by single- or two-exponential decays. Longer fluorescence lifetime than in water were observed in MeOH, DMF and on silk. Prolonged lifetime (10 times more) of dyed silk compared with in MeOH was observed, suggesting the decrease of non-radiative thermal process. The application of fluorescence lifetime measurement to cultural textile dyed with Amur cork tree has been also reported.

研究分野：文化財科学

キーワード：蛍光寿命 時間分解蛍光スペクトル 黄檗 文化財

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 ($k = k_f + k_{isc} + k_i + k_r$) で示され、この逆数 ($1/k = 1/[k_f + k_{isc} + k_i + k_r]$) 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的パラメータである。

(2)この $(1/k)$ は一般に蛍光寿命 (τ) 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 τ は物質に固有の値を示す。そのため τ 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 τ 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。

(3)このような特性を利用して、蛍光寿命を用いた研究は、近年、近接クロモファー間の励起エネルギー移動 (FRET) による分子間相互作用の解析手法を応用した生体内における分子間相互作用の評価法として汎用されている。また、航空機塗膜のミクロ環境変化から塗膜下金属の微小クラックの非破壊的検査手法として用いられ、さらに、人の皮膚のメラニンターゲットとする蛍光寿命変化の評価からメラミン周辺の皮膚組織の劣化 (老化) 状態の評価やがん細胞の早期検出手法として応用されている。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¹⁻³⁾。

2. 研究の目的

(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。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的評価法としての有効性を検討する。

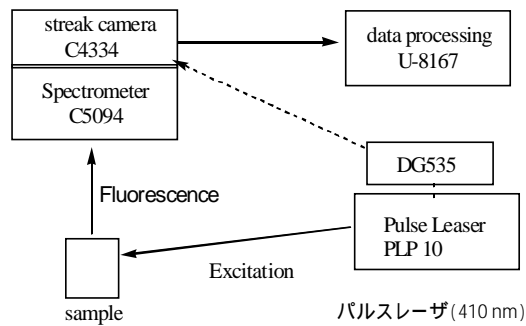


図1 蛍光寿命測定システムの構成

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、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)パルス幅 70 ps の 410 nm パルスレーザを励起光源としたとき、天然染料である黄檗の主成分ベルベリンの蛍光は、図2に示す様に時間の経過に従ってスペクトルの強度が変化した。

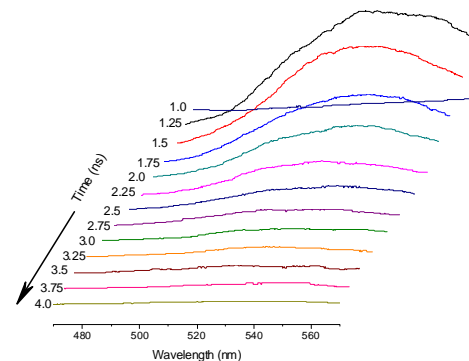


図2 メタノール溶液中ベルベリンの蛍光スペクトル変化

この変化を、時間軸を横軸に用いて表すと指数関数的な蛍光減衰曲線が得られる。通常これの縦軸を対数表示にして直線としてフィッティングを行い、蛍光寿命を求める。メタノール溶液中の蛍光性黄色天然染料の成分であるベルベリンとクルクミンは 410 nm で励起した時、450 nm 近傍の近い波長での蛍光発光を示す。一波長励起で得られる蛍光のみでの両者の区別は難しいが、クルクミンについても同様の条件で蛍光寿命を求めたところ (図3)、減衰曲線の傾きが明らかに異なる

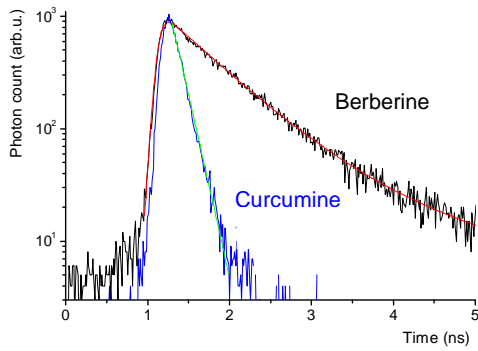


図 3 メタノール溶液中ベルベリンとクルクミンの蛍光減衰曲線（対数表示）

り、寿命が極めて短いことを示した。この事より、同一条件で蛍光寿命を測定するとその化学種の違いが寿命に反映し、同定に用いる事が出来る事を示した。

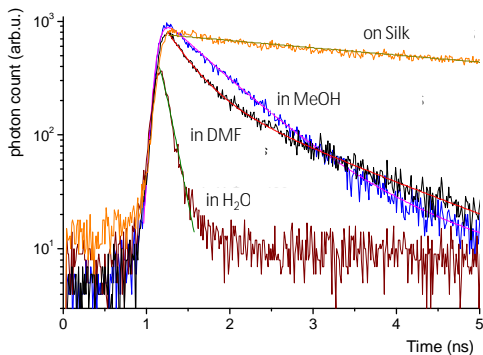


図 4 媒体の異なるベルベリンの蛍光減衰曲線（対数表示）

ベルベリンの蛍光寿命を、媒体を変化させて測定したところ、媒体によって大きく変化し、水溶液から絹染色資料において寿命が増大した(図4)。絹上では蛍光緩和過程において、熱緩和過程の寄与が極めて小さい為蛍光寿命が大きくなったものと考えられ、蛍光寿命が周辺環境によって大きく変化することを示した。この様に蛍光寿命は周辺環境の影響を大きく受けるので、染織文化財の材料評価に対する数値パラメータの一つとしての利用の可能性を示す。

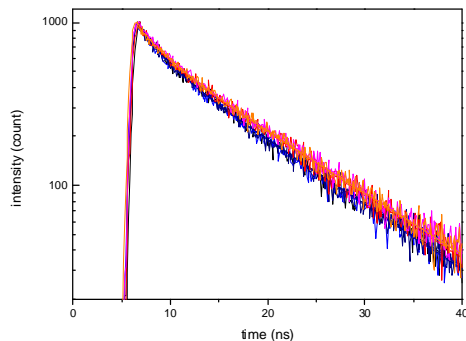


図 5 黄檗染絹布の蛍光減衰曲線（対数表示）：黄檗の産地の影響
青：日本産，赤：中国産

(2)現在日本各地で収蔵されている文化財染織品に用いられている黄檗には、日本産と中国産があり、染布の抽出液を HPLC に供することで、主成分であるベルベリンを含むプロトベルベリン成分の組成比が分かり、組成比の違いから日本産と中国産が区別可能であることを、これまで我々は明らかにしてきた⁴⁾。そこでこの蛍光寿命測定が産地の違いを反映するか、すなわちベルベリン以外の成分の共存の蛍光寿命測定への影響を調べたところ(図5), 干渉しないことが分かった。従ってこの蛍光寿命測定では、黄檗の産地を考慮せずに測定できると言える。

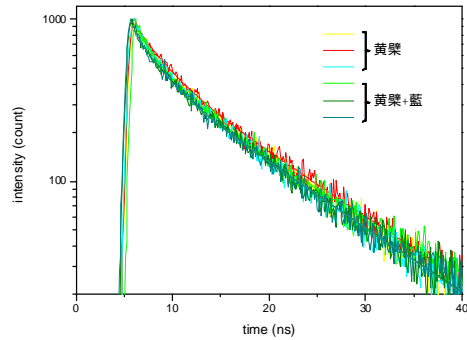


図 6 黄檗染絹布の蛍光減衰曲線（対数表示）：藍の共存の影響

更に、黄檗の染色に置いては、単体として黄色を表現するだけでなく、藍と重ね染をして緑色を、紅の下染めに用いられて赤色を表現することが知られている。そこで、同様の重ね染標品を作製し、黄檗の蛍光寿命への共存する染料の影響を調べた。まず藍の共存の影響を調べたところ(図6), 干渉しないことが明らかとなった。

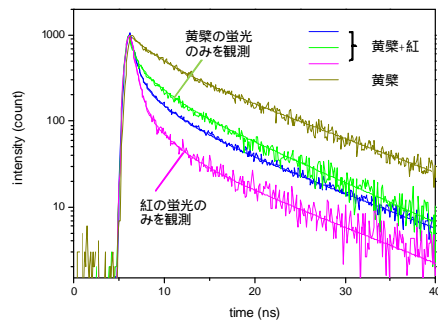


図 7 黄檗染絹布の蛍光減衰曲線（対数表示）：紅の共存の影響

蛍光モニター波長(nm)の変化
青:500-600 緑:500-510 桃:610-620

次いで、紅との共存の影響を調べたところ(図7), 大きく変化し、紅の共存の影響が確認できた。モニター波長を変えて観察したところ、励起波長 410nm では紅が励起されることが無いにもかかわらず、黄檗と紅の両方の蛍光が確認された。時間毎の蛍光スペクトル(図8)で明らかのように、紅の蛍光がまず観察され、黄檗の蛍光が非常に小さくなって

いる。これは黄檗から紅へのエネルギー移動が起こっていると考えられ、黄檗のベルベリンと紅のカーサミンが極めて近接した位置に存在することを示す。

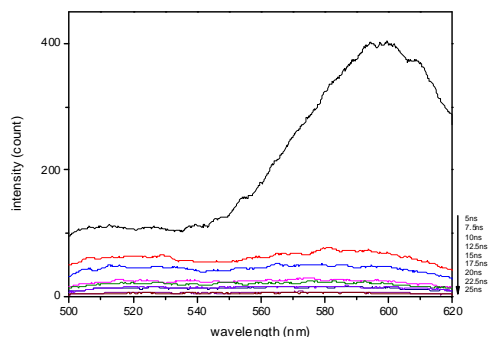


図8 紅黄檗染絹布の蛍光スペクトル変化

この様に、黄檗染絹布の測定により、黄檗のベルベリンの蛍光寿命が共存するプロトベルベリンや重ね染の藍の影響を受けずに測定できることが明らかになった。

(3)上記の結果を踏まえて、文化財染織品に用いられている黄檗染めの試料について、蛍光寿命の測定を試みた(図9)。現代の試料と比べて14世紀の袈裟の織糸(萌黄色)の蛍光寿命は明らかに短くなっており、絹上では蛍光緩和過程において、熱緩和過程の寄与が極めて小さいにもかかわらず、絹上でのベルベリンの自由度が高くなっている事が考えられる。すなわち、経年等で絹が劣化したことが反映した可能性が示唆された。

(4)これまで文化財染織品の劣化に関して、染料として用いられた黄檗の主成分であるベルベリンの劣化性生成物に着目してLCMSを用いて研究を進めてきた⁵⁾。今回の研究で、染織品の劣化の指標として、絹の状態をベルベリンの周辺環境の測定手法である蛍光寿命測定で誌評価できる可能性が示された(図9)。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。

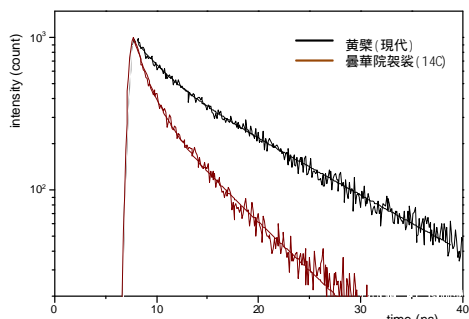


図9 黄檗染絹布の蛍光減衰曲線(対数表示): 経年劣化の影響

<引用文献>

1) Ken Sasaki *et. al. J. Org. Chem.*, 2006 **71**,

4872-4877.

2) Ken Sasaki *et. al. Chem. Commun.*, **2004**, 408.

3) Ken Sasaki *et. al. J. Amer. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1182-1183.

4) 佐々木 他 文化財科学会誌(考古学と自然科学) 2012, **63**, 71-88.

5) 佐々木 他 文化財科学会誌(考古学と自然科学) 2015, **68**, 21-38.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

佐々木良子, 萩原理一, 藤井健三, 並木誠士, 佐々木健, 京都工芸繊維大学美術工芸資料館蔵『色染標本古裂見本(阿蘭陀輸入品 AN.71)』の調査,(査読有), 日本繊維機械学会誌「せんい」, 2016, **69**, 109-116

佐々木良子, 藤井健三, 深江亮平, 佐々木健, 経年黄檗染織品に含まれるプロトベルベリン誘導体の質量分析による同定,(査読有), 文化財科学会誌(考古学と自然科学), 2015, **68**, 21-31

吉田直人, 早川泰弘・村岡ゆかり, 徳島大学附属図書館所蔵「伊能図」の彩色材料調査結果,(査読有), 保存科学, 2015, **55**, 63-78

佐々木良子, 佐々木健, 『梁必達詩唱和詩』に塗布された色材の非破壊化学分析,(査読無), 首里城公園管理センター 調査研究・普及啓発事業年報 No.5 平成25年度号(一財)沖縄美ら島財団首里城公園管理部, 2015, 145-148

吉田直人, 膠の主成分ゼラチンの蛍光特性変化について—濃度依存性と硫酸アルミニウムカリウムの影響—,(査読有), 保存科学, 2014, **54**, 185-191

佐々木淑美, 吉田直人, 小椋大輔, 安福勝, 水谷悦子, 石崎武志, ハギア・ソフィア大聖堂をはじめとした歴史的建築物の内壁の劣化と材料に関する調査(査読有), 保存科学, 2014, **54**, 215-226

佐々木良子, 仁王胴具足に使用された染織品の染料分析,(査読無), 一宮市博物館資料調査報告1 仁王胴 具足調査報告書 一宮市博物館, 2014, 44-56

佐々木良子, 書跡「馬執宏」掛軸装修理に伴う本紙塗布赤色染料の化学分析,(査読無), 首里城公園管理センター 調査研究・普及啓発事業年報 No.4 平成24年度号(一財)沖縄美ら島財団首里城公園管理部, 2014, 107-123

佐々木良子, 深江亮平, 佐々木健, 臘脂綿に用いられた赤色成分の化学分析,(査読有), 文化財保存修復学会誌, 2013, **56**, 37-50

吉田直人, 鷹野佳世子, モノクローム写真の明暗から直接彩色情報を取得する可

能性の検討,(査読有),保存科学,2013,53,97-104

佐々木淑美,小椋大輔,吉田直人,安福勝,石崎武志,アヤ・イリニ聖堂の保存環境に関する調査報告(査読有),保存科学,2013,53,177-194

Yoshiko SASAKI and Ken SASAKI, Analysis of Protoberberines in Historical Textiles: Determining the Provenance of East Asian Textiles by Analysis of Phellodendron, (査読有), *e-PRESERVATION SCIENCE*, 2013, 10, 83-89.

<http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/TOC.html>

Yoshiko SASAKI and Ken SASAKI, Protoberberine Dyes in Historical Textiles of East Asia. Determination of Dye Plants and Origin. (査読無), *The proceeding of the Second Symposium of the society for Conservation of Cultural Heritage in East Asia*, 2013, 188-192.

佐々木良子,佐々木健,天然染料の分析技術(その1)文化財染織品に用いられた天然染料の非破壊分析を例にして,(査読有),繊維製品消費科学会誌,2013,54,298-303

佐々木良子,佐々木健,天然染料の分析技術(その2)文化財染織品に用いられた天然染料の破壊分析を例にして(査読有),繊維製品消費科学会誌,2013,54,409-416

[学会発表](計 35 件)

Yoshiko SASAKI, Ryohei FUKAE and Ken SASAKI, Mass spectrometric Study of protoberberines in historical textiles dyed with *Kihada* (*Phellodendron* spp.) #72 ENVR61, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 15 Dec. 2015, Honolulu, USA.

Yoshiko SASAKI and Ken SASAKI, Mass spectrometric Study of Protoberberine Alkaloids in Aged Textiles dyed with Amur Cork Tree (*Phellodendron* spp.), 34th Meeting of Dyes in History and Archaeology, 22 October 2015 Thessaloniki, Greece, Abstract p.17

Yoshiko SASAKI, Masaaki NAKA and Ken SASAKI, Chemical Analysis for Coloring Materials Used for Guanyin with Rainbow Halo stored in Scripps Collage, USA, 34th Meeting of Dyes in History and Archaeology, 22-23 October 2015 Thessaloniki, Greece, Abstract p.54

Yoshiko SASAKI, Ryohei FUKAE and Ken SASAKI, ESI Mass Spectrometric Analysis of the Early Synthetic Dyes imported to JAPAN, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2015 ACH011 (Abs_11469_43879) 30 Aug. 2015, Dresden Garman.

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 2, 日本文化財科学会第 32 回大会(東京,東京)2015年7月11,12日 研究発表要旨集 pp.310-311

佐々木良子,関地久治,仲政明,佐々木健,米国スクリプス大学所蔵観音菩薩像(光背付)の修理と色材の化学分析,文化財保存修復学会第 37 回大会(京都,京都)2015年6月28日 講演要旨集 pp.252-253

田中直子,佐々木良子,醍醐寺蔵「仏涅槃図」の色料に関する研究 蓮葉染使用の可能性について探る,文化財保存修復学会第 37 回大会(京都,京都)2015年6月28日 講演要旨集 pp.254-255

佐々木良子,行谷吉男,萩原理一,藤井健三,並木誠士,西村太良,佐々木健,色染標本古裂地見本(阿蘭陀輸入品 AN.71)の調査(京都工芸繊維大学美術工芸資料館所蔵染織品の調査 10),繊維機械学会第 68 回年次大会(大阪,大坂)2015年6月6日 研究発表論文集講演要旨集 pp.118-119

佐々木良子,藤井健三,佐々木健,黄檗で染色された文化財染織品に含まれるプロトベルベリン誘導体の定量分析を用いた劣化評価についての一考察,日本文化財科学会第 31 回大会(奈良・奈良)2014年7月6日 研究発表要旨集 pp.118-119

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 1, 日本文化財科学会第 31 回大会(奈良,奈良)2014年7月5,6日 研究発表要旨集 pp.374-375

佐々木良子,深江亮平,佐々木健,ラックの成分分析を用いた産地特定に関する研究,文化財保存修復学会第 36 回大会(東京・東京)2014年6月8日 講演要旨集 pp.46-47

Yoshiko SASAKI, Ryohei FUKAE and Ken SASAKI, Red Dyes used for Rouge Cotton (*Enji-wata*), 32nd Meeting of Dyes in History and Archaeology, 3-5 October 2013 La Rochelle France, Abstract p.18

Yoshiko SASAKI and Ken SASAKI, The usage of the red insect colorant in the Asia based on the chemical analysis, 3rd International Symposium on Conservation of Cultural Heritage in East Asia 5-6 September 2013 Gyeongji Korea, Abstract pp.87-90

Yoshiko SASAKI and Ken SASAKI, HPLC Analysis of Yellow Dye "Phellodendron" to Determining the Provenance of Historical Textiles of East Asia, 44th World Chemistry Congress, 11-16 Aug. 2013, Istanbul Turkey, Abstract p.203.

佐々木良子,藤井健三,佐々木健,黄檗の成分分析による産地同定法を用いた文化財染織品の日中間の流通に関する一考察,文化財保存修復学会第 35 回大会(宮城,

仙台) 2013 年 7 月 20 日 講演要旨集 pp. 64-65

佐々木良子, 行谷吉男, 梶原俊明, 萩原理一, 藤井健三, 並木誠士, 浦川宏, 森本一成, 佐々木健, 明治期の絹黒染(京都工芸繊維大学美術工芸資料館所蔵染織品の調査 9), 文化財保存修復学会第 35 回大会(宮城, 仙台) 2013 年 7 月 20 日 講演要旨集 pp. 230-231

佐々木良子, 矢野俊明, 佐々木健, ラック及びコチニールに含まれる色素成分の化学的性質, 日本文化財科学会第 30 回大会(青森, 弘前) 2013 年 7 月 6 日 研究発表要旨集 pp.226-227

〔図書〕(計 1 件)

Monica BETHE and Yoshiko SASAKI, Reds in the Land of the Rising Sun--Cochineal and Traditional Red Dyes in Japan--A Red like no other--How cochineal colored the world-- The catalog of the exhibition The Red That Colored the World at the Museum of International Folk Art, Ed; Carmella PADILLA and Barbara ANDERSON, Skira Rizzoli Press (New York) 2015 pp. 76-81

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 良子 (SASAKI, Yoshiko)
京都工芸繊維大学・美術工芸資料館・研究員

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

(2) 研究分担者

吉田 直人 (YOSHIDA, Naoto)
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・保存環境研究室長
研究者番号：80370998