

文化財非破壊分析から得られた情報を 化粧品開発に活かす

下山 進

日本古来の染料あるいは浮世絵版画などの着色料（絵具）として使用されたベニバナ赤色色素「カルサミン」は、390nm（ナノメートル）の青紫の色光と550nmの緑の色光を吸収（励起）して、605nmの橙色の色光（蛍光）を放出する。また、染料として使用されたクチナシ黄色色素「クロシン」は、370nmの紫外線領域の光を吸収（励起）して、545nmの緑の色光（蛍光）を放出する。さらに、この「カルサミン」と「クロシン」が共存すると、「カルサミン」は550nmの外光によって励起されるだけでなく、共存する「クロシン」から放出される545nmの光（蛍光）によっても励起（内部励起）され、「カルサミン」が放出する605nmの蛍光強度は強められる。我々は、この現象を文化財非破壊分析法として開発した三次元蛍光スペクトル非破壊分析法（3DF分析法）によって明らかにした。そして、昼光色あるいは白色蛍光灯の下でも化粧肌を綺麗に演出することができるファンデーションの開発に、この「カルサミン」の蛍光特性を活かした。また、この「カルサミン」と可視光領域に蛍光を放出しない赤色色素の「コチニール」が共存すると、「カルサミン」は橙色よりもさらに長波長側の赤の色覚を引き起こす625～635nmの色光（蛍光）を放出することがわかり、この新たな知見を現代の口紅に活かして新製品の開発につなげた。文化財を構成している素材を非破壊的に同定する分析方法として開発した3DF分析法は、色素固有の蛍光特性を明らかにし、それによって引き起こされる色覚効果を評価する上で有効であることが明らかとなった。

キーワード：三次元蛍光（3DF）スペクトル、天然色素、蛍光特性、化粧品、色覚効果。

1. はじめに

我々は、装飾建造物や染織物あるいは絵画などの文化財を彩色している植物由来の有機染料や鉱物由来の無機顔料あるいは人造の顔料などを文化財が設置保存されている現場で直接非破壊的に同定する分析法の開発を進めてきた。その結果、これまでに「低レベル放射線源を用いる蛍光X線非破壊分析法（RI-XRF分析法）」^{1) 2)}、「光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトル非破壊分析法（3DF分析法）」^{3) 4)}、「可視 - 近赤外分光反射スペクトル非破壊分析法（VIS-NIF-RF分析法）」⁵⁾などの非破壊分析法を構築してきた。これらの分析法では、放射線、紫外線、可視光線あるいは赤外線などのエネルギーレベルの異なる「電磁波」を、言い換えれば波長の異なる「光」を目的にそって使いわけ、物質表面に照射して、そのときの応答を解析する。すなわち、ある波長の光を物質に照射したとき、その光は“吸収”され、あるいは“反射”し、もしくは照射した光の波長とは異なる光が物質から“放出”する。このような様々な応答を計測して解析し、そこに存在する素材を非破壊的に同定する分析法である。上記の分析法で言えば、RI-XRF分析法は低レベル放射線を、3DF分析法は紫外線から可視光線を、そしてVIS-NIF-RF分析法は可視光線から近赤外線を物質に照射して、それぞれの波長領域における光の応答を解析する。その結果、RI-XRF分析法では物質を構成している元素由来の情報が得られ、3DF分析法やVIS-NIF-RF分析法では分子由来の情報が得られることになる。

今回は、3DF分析法によって明らかになった天然色素固有の蛍光特性を新たな機能性として捉え、その機能性を化粧品開発に活かした研究事例を報告する。また、文化財の非破壊分析法として開発した3DF分析法は、色素固有の蛍光特性によって生じる色彩的機能性（色覚効果）を評価する上で貴重な情報を提供してくれることが明らかとなったので報告する。

2. 光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトル非破壊分析法（3DF分析法）

3DF分析法では、**図1**の右下（写真）に示したように、まず分光蛍光光度計に光ファイバー（Fiber Optics）を装着して、試料（Sample）表面に波長の異なる紫外線から可視光領域の光を光ファイバーの先端から順次照射し、その都度試料から放出する蛍光スペクトルを測定する。

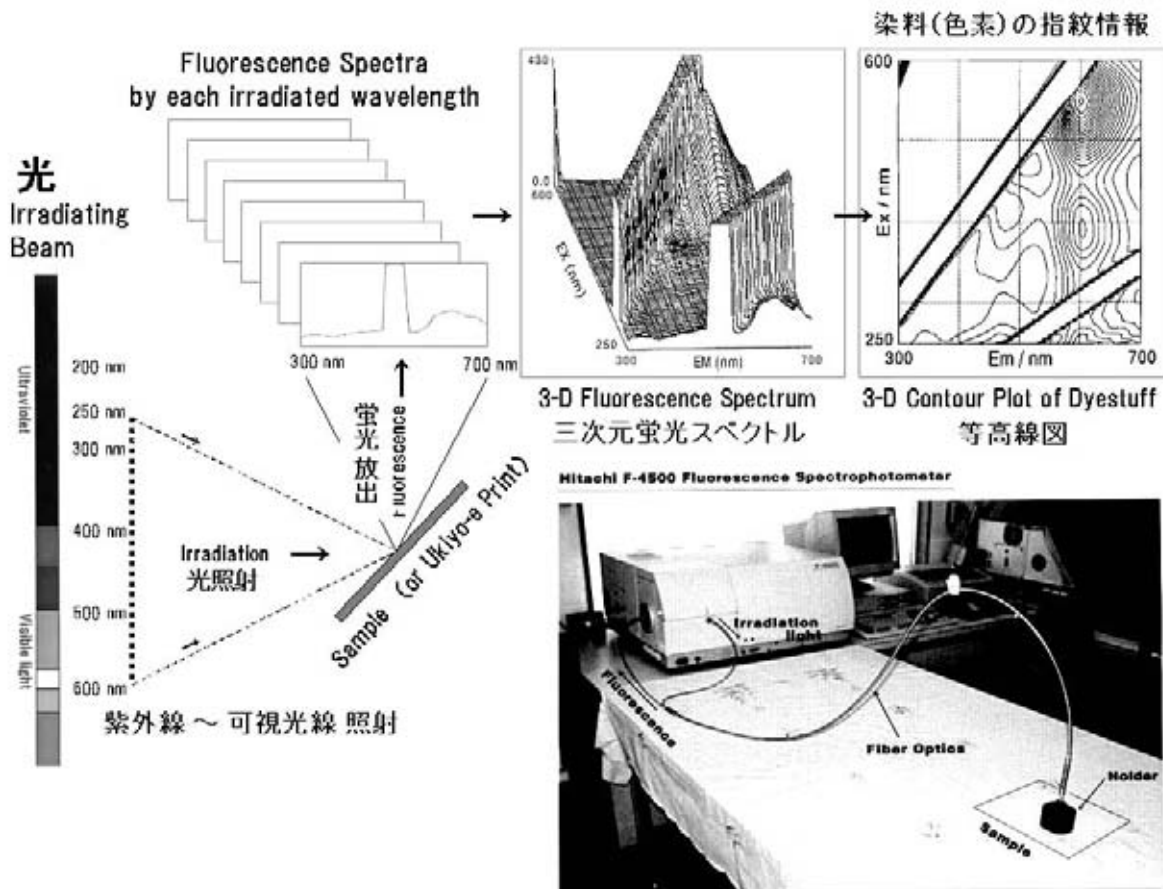


図1 三次元蛍光スペクトル非破壊分析法

次に、異なる波長ごとに測定された全ての蛍光スペクトルを**図1**の上段に示したように「照射した光の波長（励起波長：Ex）」と「試料から放出した蛍光の波長（蛍光波長：Em）」そして「放出した蛍光の強さ（蛍光強度）」の三つの直行軸からなる三次元の空間座標の中に“三次元蛍光スペクトル”として表示する。これによって、測定した試料固有の蛍光特性は、固有の山並みの形となって現れることになる。そして次に、**図1**の上段右端に示したように、三次元蛍光スペクトルに現れた山並みを地形図と同様に等高線図に書き換えてやる。この結果、試料固有の蛍光特性は、等高線図に描かれた指紋情報として捉えられることになる。

犯罪捜査では、人の指紋によって犯人を特定する。現場で採取した指紋と容疑者の指紋をそれぞれ

照合して一致すれば犯人と特定できる。この3DF分析法においても、染織物や絵画などの文化財を彩っている部分から三次元蛍光（3DF）スペクトルを測定し、その等高線のパターンと等高線ピークの位置を照合することによって未知の染料や着色料を同定する。この分析方法では、紫外線から可視光領域の光を試料に照射するだけで未知の着色料を非破壊的に同定することができる。すなわち、既知の染料や色素などの着色料から得られた等高線のパターンと等高線ピークの位置が一致すれば、それは同一の着色料であると決定できる。

3. ベニバナ赤色色素の蛍光特性

日本古来の色名のなかに“韓紅花”^{からくれない}の名が残されている。これは植物“紅花”の花弁を用いて染めた染織物の色名である。図2に示した等高線図は、この紅花の花弁に含まれている赤色色素「カルサミン」から得られた三次元蛍光スペクトル（3DF）を等高線図であらわした指紋情報である。この赤色色素に照射した光の波長（Ex：励起波長）は等高線図の縦軸から、そのとき赤色色素から放出した光の波長（Em：蛍光波長）は等高線図の横軸からそれぞれ読み取ることができる。この等高線図には、二つの等高線ピークが現れている。この等高線ピークAとBの位置から、赤色色素「カルサミン」固有の蛍光特性、すなわち赤色色素「カルサミン」が最も吸収する光の波長（ λEx ：励起極大波長）と、そのときに放出する光の極大波長（ λEm ：蛍光極大波長）を読み取ることができる。まず、等高線ピークAの位置から、この赤色色素は390nmの光を吸収して励起し、そのとき605nmの光を蛍光として放出することがわかる。また、等高線ピークBの位置から、550nmの光を吸収して励起し、そのとき605nmの光を蛍光として放出することがわかる。言い換えれば、このベニバナ赤色色素「カルサミン」は、可視光領域における390nmの光と550nmの光を吸収して、605nmの光を放出する特性をもっていることになる。

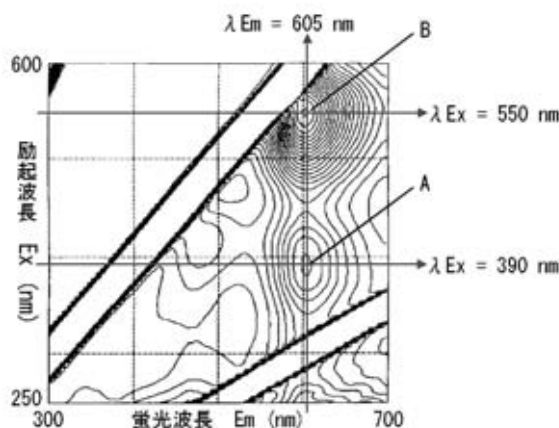


図2 ベニバナ赤色色素から得られた3DF等高線図

4. 光の波長と色覚

人の眼の網膜には、波長感度の異なる三つの色覚細胞（視細胞）があり、網膜に達した光の波長によって異なる色覚が生じる。この色覚細胞は、青錐体、緑錐体、そして赤錐体の三つであることが知られている。この三つの錐体が持っている感度曲線を図3に示した。およそ青錐体は390nm～530nmの光、緑錐体は450nm～650nmの光、そして赤錐体は500nm～700nmの光をそれぞれ感知して、その

刺激の強弱を電気信号に変えて大脳の視覚野に伝達する。そのとき、人は、大脳で「色」を認識する。この三つの錐体の感度曲線は、図3に示したように重なっている。網膜に達した光の波長によって、それぞれの錐体が刺激される割合が異なるために様々な色覚が生じることになる。例えば、緑錐体と赤錐体が同時に刺激されたとき、人は「黄色」と認識する。

3DF分析法によって、ベニバナ赤色素「カルサミン」は、390nmの光と550nmの光を吸収して、605nmの光を放出する。それぞれの波長の光が引き起こす色覚（色光）は、図3の感度曲線から明らかのように、390nmの光は青錐体のみを刺激して「青紫色」の色覚を、また550nmの光は緑錐体を強く刺激するため「緑色」の色覚を、そして605nmの光は赤錐体を刺激すると同時に緑錐体も刺激して「橙色」の色覚を引き起こすことになる。すなわち、赤色素「カルサミン」は、「青紫」と「緑色」の光を吸収して、「橙色」の色覚を引き起こす光を放出する。

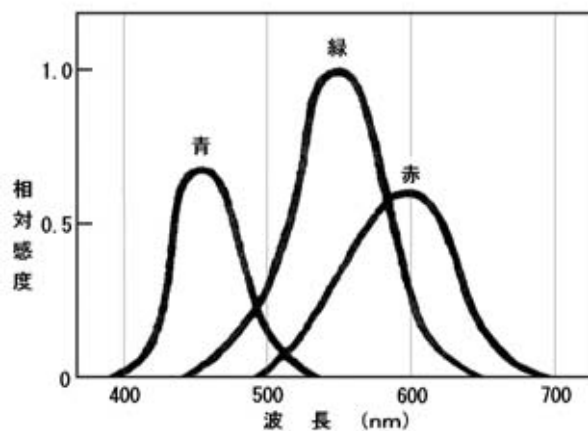


図3 人の色覚細胞（錐体）の感度曲

5. 蛍光灯下における見え色の変化

現代日本の多くの室内照明には、昼光色あるいは白色蛍光灯が使用されている。これらの蛍光灯から放出される光（発光スペクトル）は、図4に示したように、青や緑の色覚を生じさせる光が主であって赤の色覚を生じさせる光は乏しい。そのために、女性の化粧肌は青白く“くすんで”見えてしまう。艶やかに化粧した女性にとっては、好ましくない現象である。もし、“蛍光灯から放出される青や緑の光を吸収し、自ら赤の光を放出する”そのような機能性をもった素材が存在し、それが化粧品原料として使用できれば、それをフェースメイクアップ等に配合することによって、この好ましくない“くすみ”現象は、解消できることになる。このような発想に基づいて開発した素材がベニバナ赤色素を微粉末のセルロースパウダーに染着し固定した“ベニバナ赤処理セルロースパウダー”である。このパウダーをブラックランプ（紫外線灯）の下で観察すれば、橙色の光（605nmの光）を放出して発光する現象が観察できる（カラー図版1の1a：ベニバナの発光色）。

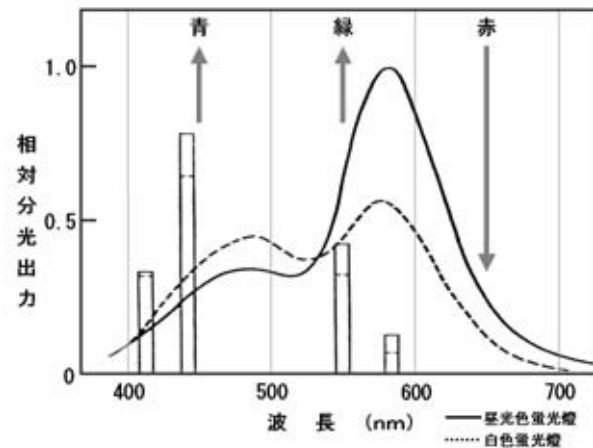


図4 蛍光灯から放出される光

6. ベニバナ赤処理セルロースパウダーを配合した新ファンデーションの商品化

図5に“ベニバナ赤処理セルロースパウダー”を配合したファンデーションAと既製（未配合）のファンデーションBをそれぞれ使用して化粧した肌の分光反射スペクトル（全ラジアンズファクター）を示した。素肌（Non make up skin）の分光反射スペクトルは、私達の肌の色を決めている血液中の赤色ヘモグロビンと黒褐色のメラニンによるものである。図5に示したそれぞれの分光反射スペクトルを比較すれば明らかなように、“ベニバナ赤処理セルロースパウダー”を配合したファンデーションAで化粧した肌は、未配合のファンデーションBで化粧した肌よりも、600nm以上の赤の色覚を生じさせる光が強く反射（放出）し、彩度の高い（鮮やかな）赤味の発色を引き起こし、透明感のある肌色を演出していることが分かる。

このファンデーションは、新製品（カラー図版1の2：紅花配合ファンデーション）として1994年に製品化され現在も販売が続いている。⁶⁾

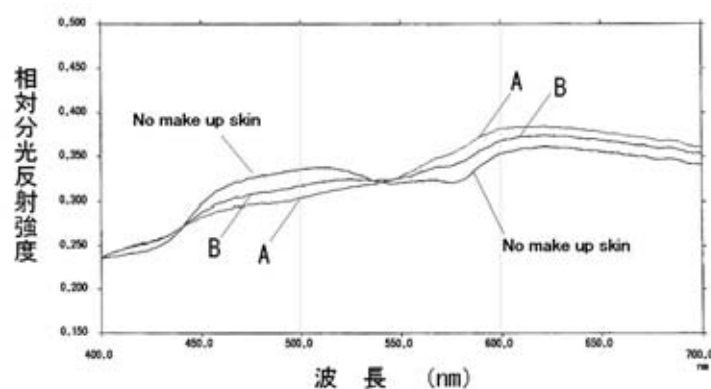


図5 化粧肌の分光反射スペクトル

7. クチナシ黄色色素の内部励起によるベニバナ赤色色素の発光現象

ベニバナ赤色色素は、図2に示したように、可視光領域の「青紫（390nm）の光」と「緑（550 nm）の光」を吸収して励起し、「橙色（605nm）の光」を放出する。これに対して植物のクチナシの実から得られる黄色色素「クロシン」は、ベニバナ赤色色素とは異なる分子構造を持つため、異なる蛍光特性を示すことになる。図6にクチナシ黄色色素から得られた三次元蛍光スペクトル（3DF）の等高線図を示した。この等高線図から明らかなように、クチナシ黄色色素は、紫外線領域の370nmの光を吸収して励起し、可視光領域の545nmの光（緑の色光）を蛍光として放出する。ベニバナ赤色色素と対比すれば、クチナシ黄色色素が放出する545nm（蛍光極大波長）の光は、ベニバナ赤色色素が吸収して励起する光の波長550nm（励起極大波長）と近接している。それぞれ異なる蛍光特性を持つベニバナ赤色色素とクチナシ黄色色素が共存した場合、どのような現象が引き起こされるのであろうか。

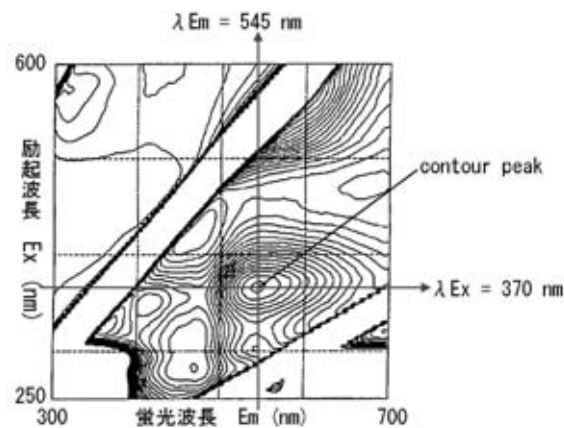


図6 クチナシ黄色色素の3DF等高線

図7にベニバナ赤色色素とクチナシ黄色色素が共存したとき、クチナシ黄色色素が放出する光（蛍光）によってベニバナ赤色色素が内部励起される現象を示した。ベニバナ赤色色素は、外光から照射された550nmの光によって励起されるだけでなく、そこに共存するクチナシ黄色色素が放出する545 nmの光によっても励起されることになる。すなわち、クチナシ黄色色素による内部励起によって、ベニバナ赤色色素は、単独で存在するよりも、より強く励起される。その結果、ベニバナ赤色色素から

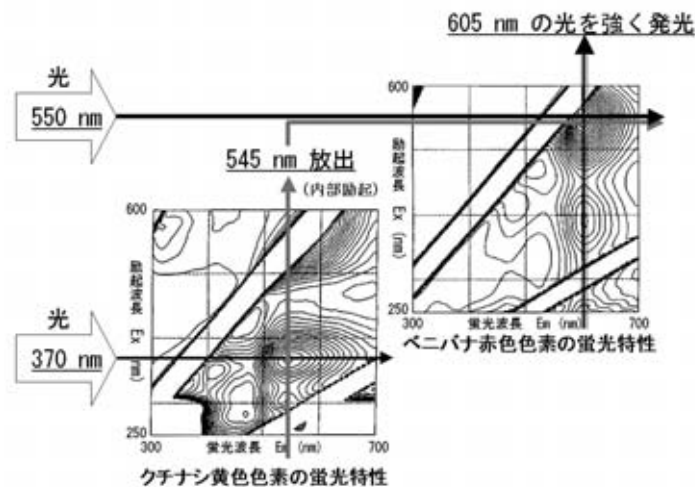


図7 クチナシ黄色色素の内部励起によるベニバナ赤色色素の蛍光発行現象

放出される605nmの蛍光強度は高められることになる。言い換えれば、橙色の色覚を生じさせる605nmの光がより強く放出されることになる。

この発想から誕生した新製品がクチナシ色素処理シルクパウダーとベニバナ赤処理セルロースパウダーを混合して配合した「フェースパウダー」であり、またシルクパウダーに両者の色素を日本古来の染色技術によって重ねて染着した“オウニパウダー”配合の「ファンデーション」である。

図8にベニバナ赤処理セルロースパウダーと“オウニパウダー”をそれぞれ同量配合したファンデーションの三次元蛍光(3DF)スペクトルを示した。両者を比較すれば明らかなように、ベニバナ赤色素とクチナシ黄色色素を重ねて染着した“オウニパウダー”配合のファンデーションは、ベニバナ赤色素のみを染着して配合したファンデーションに比べ、約2倍の蛍光強度を示している。すなわち、ベニバナ赤色素の蛍光強度は、クチナシ黄色色素による内部励起によって強められていることがわかる。

“オウニパウダー”の名称は、日本古来の色名に由来するものである。日本古来の染色技術は平安時代前期に確立し、日本独自の色彩名と共に染色に用いる染料植物が定められた。クチナシ黄色染料とベニバナ赤色染料の重ね染によって染め出される色名は“^{おうに}黄丹”とされ、皇太子の衣の色として禁色とされた。“オウニパウダー”の名称は、この重ね染の由来に因んだものである。

この内部励起効果を採用したフェースパウダーは2000年に、またファンデーションは2001年に新製品として商品化された。⁷⁾

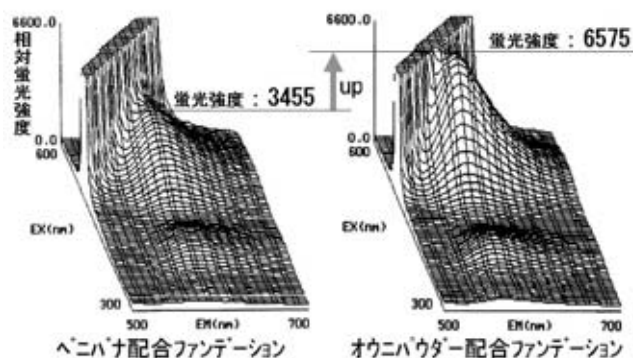


図8 ベニバナ(左)とオウニパウダー(右)配合ファンデーションの三次元蛍光スペクトル

8. ベニバナとコチニールによる赤色発光現象を採用した新口紅

ベニバナ赤色素は、前述の通り605nmの蛍光を放出する。この波長の光は、橙色(赤味のオレンジ色)の色覚を引き起こすが、純粋な赤の色覚を生じさせる色光ではない。深紅の赤の色覚を引き起こさせるためには、605nmよりもさらに長波長側の光を発光させる必要がある。しかし、これまでの研究では、純粋な赤と認識できる強い蛍光を放出し、化粧品に適用できる天然色素は見出せなかった。その発光現象は、意外にもフランスの化粧品メーカーが口紅のベースとして長年使用していた動物性の赤色素“コチニール”と出会うことによって発現した。ベニバナ赤色素とコチニール赤色素を混合した試料とコチニール赤色素のみの単一試料をそれぞれブラックランプ(紫外線灯)の下で観察したのである。その結果、コチニール単独では可視光領域の光は放出しないが(カラー図版1の1c:コチニール)、ベニバナとコチニールを混合した試料からは純粋に近い赤の光が放出したのである

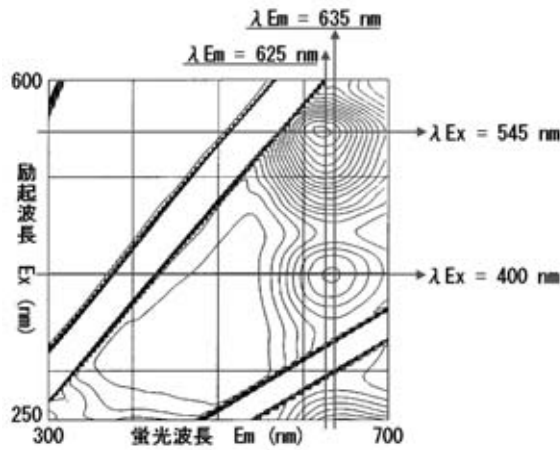


図9 ベニバナ・コチニール混合赤色色素の3DF等高線図

(カラー図版1の1b：ベニバナとコチニール)。この発見の過程は、昨年ヨーロッパと日本でテレビ放映された。⁸⁾

このベニバナとコチニールを混合した赤色色素から得られた三次元蛍光スペクトルの等高線図を図9に示した。この混合赤色色素は、可視光領域の400nmの光を吸収して励起し、そのとき635nmの光を蛍光として放出する。また、545nmの光を吸収して励起し、625nmの光を蛍光として放出する。前記した図2のベニバナ赤色色素の等高線図と比較すれば明らかのように、ベニバナとコチニールの混合色素から放出される光（λEm：蛍光極大波長）は、いずれもベニバナ単一赤色色素が蛍光として放出する605nmの光よりも20~30nm長波長側の光である。すなわち、図10に示したように“人の色覚細胞（錐体）の感度曲線”から、それぞれの波長の光が各錐体を刺激する割合をみれば明らかのように、625nmの光は、605nmの光に比べて、緑錐体の刺激が小さく、赤錐体を刺激する割合が高まる。このために、より純粋な赤の色覚を引き起こすことがわかる。

この新たな赤の発光現象は、口紅に採用され新製品“ルージュ・ドAKA”の名で昨年（2004年）の秋に日本で限定発売され（カラー図版1の3：紅花&コチニール配合口紅）、ファッション雑誌にも紹介された。⁹⁾

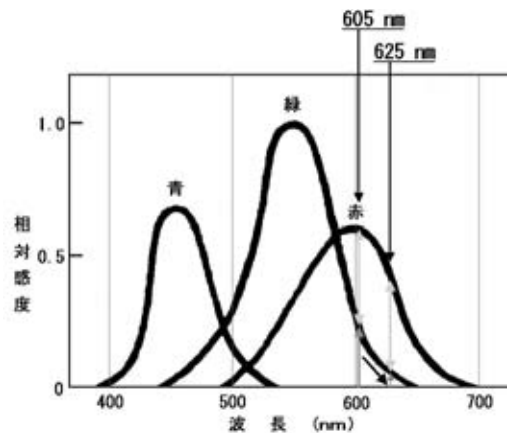


図10 605nmの光と625nmの光による錐体刺激

まとめ

今回は、文化財非破壊分析法として開発した3DF分析法が天然色素の機能性評価に活用できることを紹介した。文化財には現代に活かすことができる情報が隠されている。これまでの文化財調査で蓄積した知見を新素材開発に活かしていくとともに、これからも文化財から学んでいきたい。

参考文献

- 1) 下山進, 野田裕子: 低レベル放射性同位体を線源として用いる簡易携帯型蛍光X線分析装置及び日本古来の絵馬に使用された無機着色料の非破壊分析への応用、分析化学, 49, 1015-1021 (2000).
- 2) Y. Noda, S. Shimoyama: Non-Destructive Analysis of Ukiyo-e, Traditional Japanese Woodblock Prints, Using a Portable X-ray Fluorescence Spectrometer, Dyes in History and Archeology, 18, 73-86 (2002).
- 3) S. Shimoyama, Y. Noda; NON-DESTRUCTIVE ANALYSIS OF DYES IN A CHINESE BROCADE: Determination of Plant Dyestuffs a 16th/17th-Century Textile by a Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technique with Fibre Optics, Dyes in History and Archeology, 15, 70-84 (1997).
- 4) 下山進, 野田裕子: 勝原伸也、光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる日本古来の浮世絵版画に使用された着色料の非破壊同定, 分析化学, 47, 93-100 (1998).
- 5) 下山進, 松井英男, 藤村忠範, 下山裕子: 可視 - 近赤外分光反射スペクトルによる浮世絵版画「富嶽三十六景シリーズ」に使用された青色着色料の非破壊同定, 文化財保存修復学会 第26回大会研究発表要旨集, 30-31 (2004).
- 6) デンマテリアル, 資生堂: 平成8年特許出願公開第59427号
- 7) デンマテリアル, ちふれ化粧品: 2000年特許出願公開第44828号
- 8) NHKハイビジョンスペシャル「赤とルージュ」(2004).
- 9) SPUR シュプール 11月号「シャネル“赤”の秘密」(集英社, 2004).

本研究は、文部科学省学術フロンティア推進事業（平成15年度～平成19年度）による私学助成を得て行われた。

