

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：84604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22700846

研究課題名（和文） 絹文化財の簡易的な劣化指標の作成

研究課題名（英文） Creating a deterioration index for silk cultural properties

研究代表者

赤田 昌倫 (AKADA MASANORI)

独立行政法人国立文化財機構 奈良文化財研究所・埋蔵文化財センター・特別研究員（アソシエイトフェロー）

研究者番号：90573501

研究成果の概要（和文）：

出土絹製文化財の劣化について検証するために、中赤外、近赤外分光分析を用いて様々な劣化形状の絹製文化財と現代参照絹との比較をおこなった。その結果、劣化した絹製文化財は、フィブリンのアミド基に帰属するピークの変化が大きく、また分解生成物に帰属されるピークが強く検出されることがわかった。このデータを基に織構造を維持した試料のアミド基のマッピングをおこなった結果、特に強度変化が大きく現れる部位があり、劣化状態が顕著であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

In order to examine the degradation of excavated silk cultural properties, study was performed comparing with modern reference silk using mid-infrared and near infrared spectroscopy. As a result of the analysis of excavated silk cultural properties, it was found that amide peak was preferentially changed, and degraded products peak was strongly appeared according to the progress of the degradation. On the basis of these results, the mapping analysis for amide groups of sample fibers having a woven structure was performed. The results clarified that there is a particular area where a distinct change appears. This is a useful index of the degradation for silk cultural properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：文化財科学

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：文化財・絹・中赤外分光分析

1. 研究開始当初の背景

日本では縄文時代から編布や簾状製品など様々な用途で繊維が使用されてきた。繊維製品は当時の生活習慣を知る上で重要な資料であり、有機物文化財の中で繊維文化財という一つの分野として認識されている。一方

で、繊維文化財の中で、絹製文化財は非常に保存が難しい文化財であると言える。これは、長い年月埋蔵環境にあったことで様々な劣化が発生し、絹繊維が断裂し最終的に微粉末化してしまうことや、鏡布など金属製文化財に付属しているものは、錆が絹繊維を包んで

しまい、最終的に絹繊維が金属化してしまうためである。

このような劣化した絹製文化財は外見上、繊維形状が良く残っているように見えていても、実際は非常にもろく、発掘現場からの取り上げ時や保存処理時に崩壊し、繊維製品としての形を維持できないことがある。このような背景から絹製文化財の保存をおこなうため繊維の劣化を調査研究することは文化財保存の面で非常に重要な要素である。

2. 研究の目的

本研究の目的としては、出土絹製文化財が、現在どのような劣化状態にあるのかを検証するために、劣化によって顕著に変化する要素を見出すこと。さらに織構造が残る試料の中でどの部位が特に劣化や変質を示すのかを明らかにすることである。

3. 研究の方法

劣化した出土絹繊維は、アミド基の変化が顕著に発生していることから、中赤外分光分析 (FT-IR) を行うと、非常に特徴的なスペクトルが現れることがわかっている。そこで本研究では、出土絹製文化財から絹の糸または糸がほぐれ複数の単繊維の状態になったものを選出し、中赤外分光分析と近赤外分光分析 (NIR) 分析をおこなった。得られた各種スペクトルについては現代の精練絹糸のスペクトルと比較し、相違点について検証をおこなった。また、劣化や変質状態が異なる試料を大別し、試料ごとの比較もおこなった。最初に (1) 出土絹繊維の外観的な特徴を観察し、(2) データを現代の精練絹糸と比較する。精練絹糸と特に異なる要素を劣化と判断し、劣化による二次構造の変化について検証をおこなった。この工程を複数回繰り返し、それぞれの試料における劣化の傾向について判断をおこなった。

(1) 出土絹繊維の外観的特徴と特徴的な IR スペクトル

図 1 に分析試料 A-D の実体顕微鏡写真を示す。分析試料 A-C については藤ノ木古墳から出土した絹繊維を用いた。今回の研究ではこれらの微小片について、(A) 錆化が顕著な試料、(B) 織組織が確認できる試料、(C) 織組織から脱落し、単繊維化、粉末化が顕著な試料として区分し、各種調査をおこなった。また、出土繊維製品の中で、非常に残存性が良好な試料を (D) として分析試料とした。各試料について実体顕微鏡を使用し錆の影響の有無、繊維形状の残存状態を中心に現在の外観的特徴の観察をおこなった。

(2) 使用分析機器と分析方法

A-D の各試料について約 20 点の繊維片を採取し、各種分析に用いた。以下に使用した機器の詳細について記す。

中赤外分光分析 (FT-IR) : Bruker Optics 社製 ALPHA (ATR platinum Diamond 1 Ref) を

使用した。分析条件は 4cm^{-1} , 256scan である。それぞれの試料で ATR のダイヤモンドプリズムに対して 90° と 0° の赤外スペクトルの測定をおこなった。 90° は繊維軸平行方向 (縦方向 //)、 0° は繊維軸横断方向 (横方向 \perp) の分子配向に依存し、各ピークの強度が変化する。

紫外可視及び近赤外波長領域分光分析 : 日立社製分光分析装置 U-3500 を使用した。分析条件は、測定波長 $200\sim 2500\text{nm}$ 、スキャンスピード $15\text{nm}/\text{min}$ 、PbS 感度 2nm である。

今回の調査ではフィブロインの分光特性が出現する 2500nm までを測定範囲とした。この分析では主として近赤外波長域について検証をおこなうため、この分析方法を NIR 分析法とし、スペクトルは NIR スペクトルと表す。

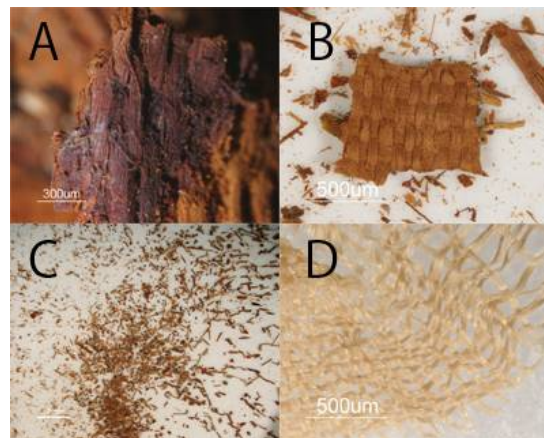


図 1 分析試料 A~D の実体顕微鏡写真

4. 研究成果

(1) 出土絹繊維の特徴

図 2 に試料 A, B, C, D 繊維軸方向 (//) の IR スペクトルを示す。以下は各試料の外観的な特徴と、FT-IR スペクトルの傾向についての検証結果である。

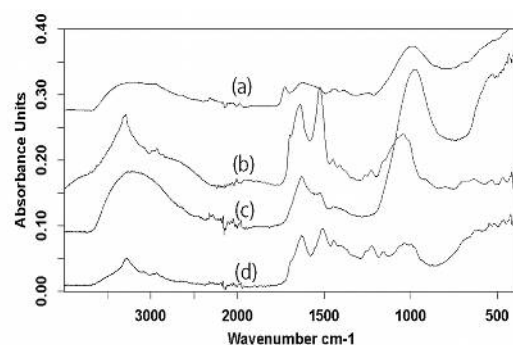


図 2 精練絹糸繊維軸方向 (//) と

試料 A, B, C, D 繊維軸方向 (//) の IR スペクトル

(a) 試料 A (b) 試料 B (c) 試料 C (d) 試料 D

試料 A：試料 A は織組織が確認でき、繊維の残存状況も良好な試料である。しかしながら色調は赤黒く、鉄さびの影響を強く受けているものと推測された。分析の結果、赤鉄鉱(α - Fe_2O_3)を主とするスペクトルが検出された。この試料からは絹に関連する有機成分のピークが確認できなかったことから、絹繊維は完全に鏽化(Positive Casting)してしまっているものと思われる。

試料 B：試料 B も織組織が確認でき、繊維の残存状況も良好な試料である。色調は黄土色で、試料 A と同様に鉄さびの影響を受けているものと推測された。分析の結果、試料の中で Amide 基に特徴的な変化がみられたが、動物性繊維と判断することが可能な IR スペクトルが得られた。

試料 C：試料 C は繊維の断裂によって単繊維化、粉末化が顕著な試料である。顕微鏡下では繊維形状の残存状況が良好なものが複数確認でき、繊維軸方向の裂けや断裂が発生していると推測された。色調に関しては様々で、試料 A と同様に赤黒く、鉄さびの影響を強く受けているものから、試料 B と同様に黄土色のもの、さらには乳白色に近い色のものまで確認することができた。

繊維直径に関しては、小さいものでは 10 μm 前後の単繊維と思われるものも確認することができた。これらは試料 C1 の分析試料とした。

一方で実体顕微鏡下でも繊維形状が明確に確認できないものも多く見られた。これらは粉末化繊維として試料 C2 の分析試料とした。粉末化試料は蒸留水で洗浄、蒸留水ごとピペットで採取し試料台に滴下した。分析は試料の乾燥後におこなった。試料 C2 は繊維軸方向が確認できないため方向不明のまま分析をおこなった。

分析の結果、試料 C1 では試料 B と同じく Amide 基に特徴的な変化がみられたが、動物性繊維と判断することが可能な IR スペクトルが得られた。試料 C2 に関しては Amide 基の崩壊が顕著なものが多く、Amide I, II のピーク幅が拡大し、スペクトルが重なり合っているものが特徴として見られた。これらの試料は偏光特性も確認できない場合がほとんどである。

試料 D：分析の結果、Amide 基や他のピークに関しても精練絹糸との大きな変化はほとんど見られず、動物性繊維と判断することが可能な FT-IR スペクトルが得られた。ただし、低波数側の 1065 cm^{-1} , 1035 cm^{-1} , 996 cm^{-1} に強い吸収を示し、精練絹糸との違いが見られた。これらの特徴的なピークは絹の分解成分に帰属すると考えられる。

(2) 現代の精練絹糸との比較：図 3 は試料 B の FT-IR スペクトルを、図 4 は試料 C1, C2 の FT-IR スペクトル(1800-400 cm^{-1})である。

試料 B は、埋蔵環境中の加水分解や有機酸が原因とみられる劣化の影響により、精練絹糸とは多少異なるピークパターンを示すことが分かった。高波数側では Amide A(N-H stretching)や Amide B(Overtone of Amide II)などのピーク強度低下が多く見られ、一部試料では Amide A が OH のブロードな吸収と同化しているのが分かった。試料 C1, C2 に関してはこの現象が顕著で、ブロードな OH のピークは Amide B と 2930-2860 cm^{-1} (CH stretching) のピークが確認できない試料が多く見られた。

低波数側では、どちらの試料からも Amide II (N-H bending, C-N stretching)、Amide III (C-N stretching, N-H bending)のピーク強度の低下とピークパターンの変化が特徴としてみられた。Amide I よりも Amide II のピーク変化が顕著であり一部試料ではショルダー化していることから、ペプチド結合の中でも C-N、N-H 結合の切断が発生したと推測される。この傾向が顕著なものほど劣化が進行している可能性が考えられた。また、1100~1000 cm^{-1} のピークが強く検出されるスペクトルが多く見られたが、この波数位置に関しては土壌成分や無機物の成分、絹の分解物成分など様々な成分が出現するため、詳細な帰属については不明である。

(3) 劣化による絹フィブロインの二次構造の変化について

図 5 に試料 B の FT-IR スペクトルに対して二次微分をおこなったスペクトルを示す。試料 B は Amide 基のピーク変化がわかりやすいことからこの試料のピーク変化について集中的に検証をおこなった。精練絹糸繊維軸方向(//)と出土絹繊維軸方向(//)を比較すると、Amide I では 1696 cm^{-1} の結晶性のピーク強度の低下と、1630 cm^{-1} と 1621 cm^{-1} のピーク形状が変化しているのがわかった。1630 cm^{-1} のピークは α -helix と amorphous に帰属し、1621 cm^{-1} のピークは β -sheet/disorder に帰属することから、amorphous 成分が減少し、相対的に結晶性の成分が増加していることが考えられた。一方で 1696 cm^{-1} のピーク強度低下と、1621 cm^{-1} のピークが精練絹糸よりもシャープになっていることを確認することができた。これはどちらも結晶性のピークであることから、結晶質にも何らかの変化が発生していることが分かった。長年月劣化や変質の影響を受けた絹製文化財の特徴であるといえる。

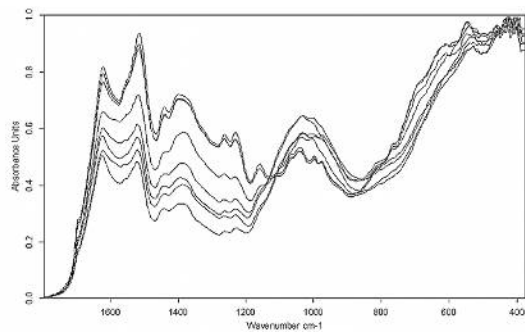


図3 試料B 繊維軸方向(//)のIRスペクトル

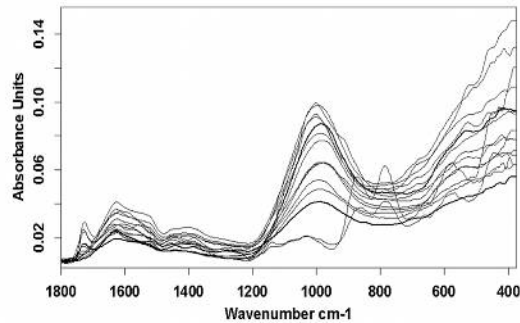


図4 試料C1,C2のIRスペクトル

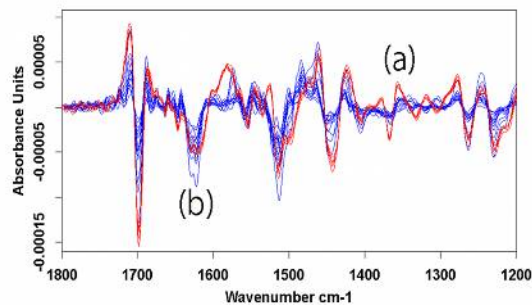


図5 (a)精練絹糸繊維軸方向(//)と(b)試料B 繊維軸方向(//)の二次微分スペクトル(青)

図6に試料Dと精練絹糸のNIRスペクトルを、図7に二次微分スペクトルを、表1に試料DのNIRスペクトルにおける主なピークの帰属を示す。試料Dに関しては、非常に残存状況が良かったため、見た目の劣化は少ないように見られた。そこで、FT-IR分析とともにNIR分析による調査をおこなった。

分析の結果、精練絹糸繊維軸方向(//)と比較すると、Amide Iでは 1630cm^{-1} に強い吸収が、Amide IIでは 1515cm^{-1} 、 1504cm^{-1} に強い吸収ピークが得られた。特に 1504cm^{-1} のピークは精練絹糸よりも強い吸収が得られた。

NIRスペクトルを見ると、精練絹糸で 1925nm に見られたO-Hのピークは、試料Dにおいてブロードな 1920nm のピークと 1942nm のショルダーピークに分かれていることがわかった。特に 1942nm のピークは水素結合の寄与が大きい水分子であると考えられ、二

次微分スペクトルにおいても 1585cm^{-1} に結合水(O-H bending)のピークが顕著に検出されたことから、出土絹繊維の二次構造変化に何らかの影響を与えていると考えられる。

その他、図6から 2057nm のピーク強度の低下を確認することができた。このピークはAmide A, Amide IIに帰属し、FT-IRスペクトルでもAmide IIのピーク強度の低下が確認された。Amide IIの変化は試料B, C1, C2では顕著に見られることから、絹の埋蔵環境中での劣化による一つの変化であることを確認することができた。

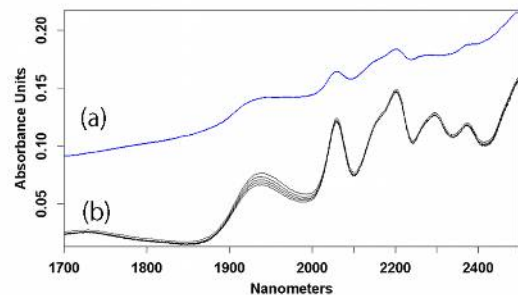


図6 精練絹糸と試料DのNIRスペクトル

(a) 出土絹繊維 (b) 精練絹糸

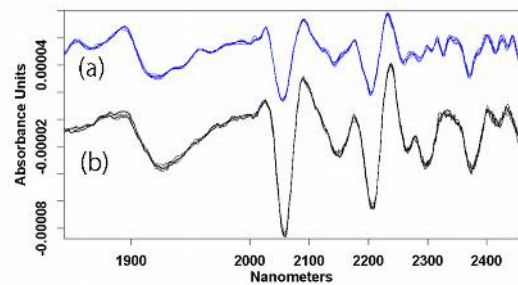


図7 精練絹糸と試料DのNIRスペクトル

(a) 出土絹繊維 (b) 精練絹糸

表1 精練絹糸のNIRスペクトル帰属表

Nanometers	Assignment
1940	$\nu(\text{O-H})$ and $\delta(\text{O-H})$
2057	Amide A and Amide II
2199	Amide A and Amide III (β -sheet)
2291	$\nu(\text{C-H})$ symmetric and $\delta(\text{C-H})$ antisymmetric
2371	Antisymmetric C-H stretching and Amide III

(4) 絹製文化財の劣化部位可視化への応用

前述までの研究によって、絹製文化財は劣化によって Amide 基が最も顕著に変化していることがわかった。そこで、繊維形状と織構造を維持している絹製文化財における劣化部位を可視化するため、FT-IR によるマッピング分析をおこなった。試料は今回使用した試料の中から最も状態が良い試料 D を使用し、 $300 \times 300 \mu\text{m}$ の範囲でケミカルマッピングをおこなった。

図 8 に試料 D の分析範囲を示した顕微鏡写真を、図 9 に試料 D の Amide I, Amide II における偏向 90° と 0° イメージングデータを示す。分析の結果、偏向 90° と 0° のどちらのデータも Amide I, Amide II のピークの違いによるイメージの変化は見られなかった。一方で偏光 90° と 0° のデータを比較するとイメージが大きく異なることがわかった。これは経糸と緯糸による偏光特性の差が現れていると考えられる。

次に劣化に大きく関与していると思われるピークを複数選択し、各イメージングデータについて比較をおこなった。図 10 に試料 D の偏向 90° イメージングデータを示す。調査には (a) Amide I, II ($1630 \sim 1515 \text{cm}^{-1}$), (b) エステル ($1733 \sim 1729 \text{cm}^{-1}$), (c) Amide A (3300cm^{-1}), (d) メチレン基 ($2950 \text{cm}^{-1} \sim 2820 \text{cm}^{-1}$) のピークを使用した。

その結果、(a) Amide I, II と (c) Amide A (3300cm^{-1}) のイメージは全体的に非常に酷似した分布状態が見られた。この二つのイメージにおいて画像中央 $X = -25 \sim 25 \mu\text{m}$, $Y = 25 \sim 100 \mu\text{m}$ の座標範囲において特にピーク強度が低い部位が見られた。一方で (b) エステルでは同座標範囲において高いピーク強度であることがわかった。さらに (d) メチレン基は全体的に強度が低いものの、ピーク強度の強弱は明瞭であり、(b) に近い強度分布の結果が得られた。この傾向は分析範囲全体で確認することができ、(a), (c) のデータでピーク強度が高い部位は (b), (d) のデータではピーク強度が低くなっていることがわかった。さらに、(a), (c) のデータでピーク強度が低い部位は (b), (d) のデータではピーク強度が高い傾向が見られた。

エステルとメチレン基のピークに関して劣化による二次生成物に帰属すると推測され、ピーク強度の増大は劣化の進行を表していると考えられる。また Amide 基のピーク強度の低下についても劣化の進行によることが分かっていることから、(a), (c) においてピーク強度が低く (b), (d) のデータではピーク強度が高い部位については特に劣化が進行していると考えられる。

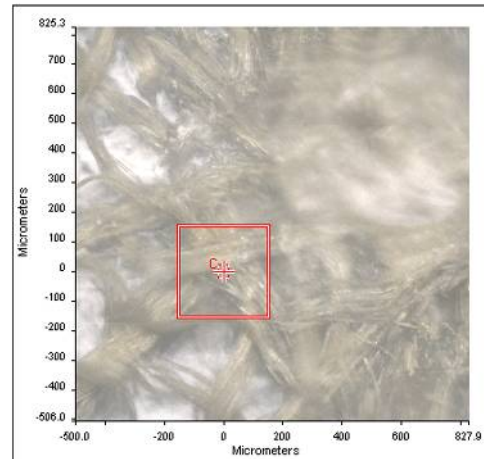


図 8 試料 D の分析範囲

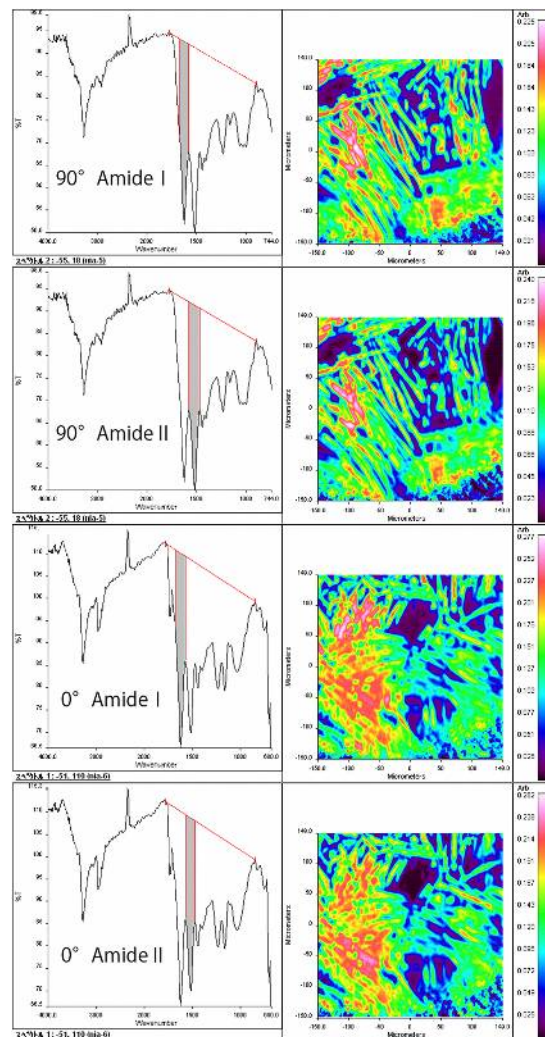


図 9 試料 D の Amide I, II イメージングデータ

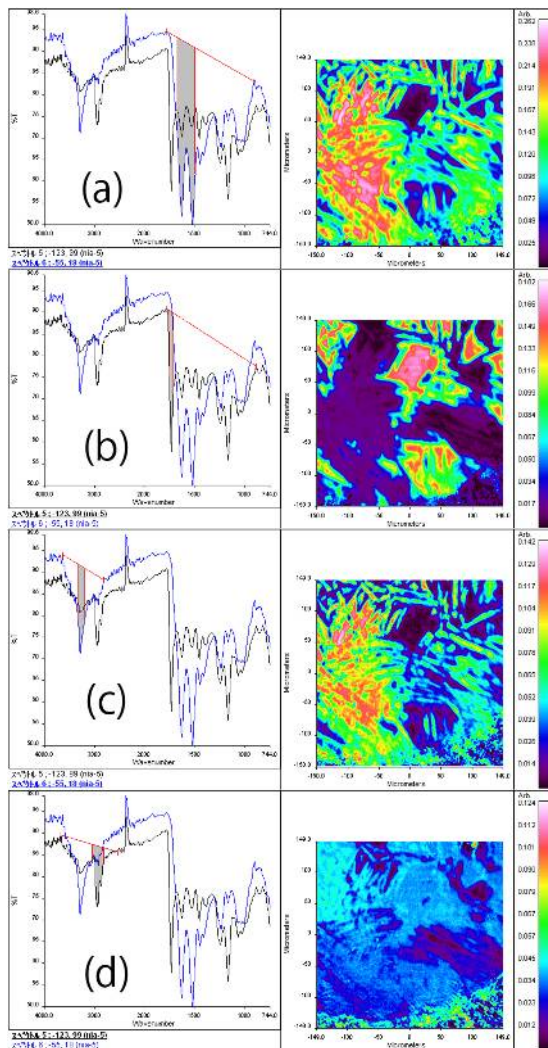


図 10 試料 D の偏向 90° のイメージングデータ

(a) 1650nm~1550nm (b) 1750nm (c) 3300nm
(d) 2950nm~2820nm

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

①Akada Masanori, Studies on the Degraded State of Excavated Archaeological Silk Fibers using Infrared Micro-Spectroscopy, 査読なし, Spring8 Research frontier 2010, 2011, pp. 104-105

②赤田昌倫, 顕微赤外分析法による考古出土絹繊維の材質同定と劣化状態の解析に関する研究, 査読なし, 繊維学会誌 68(2), 2012, pp. 55-58

[学会発表] (計 2 件)

①赤田昌倫, 顕微赤外分析による絹製文化財の劣化状態の研究, 日本文化財科学会第 28

回大会, 2011 年 6 月 11 日, 筑波大学

②赤田昌倫, 絹製文化財の劣化研究 ~出土絹製文化財の劣化と二次構造変化の関連性について~, 古代の繊維 —古代繊維技術研究の最近の動向—, 2013 年 1 月 17 日, 奈良文化財研究所

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤田 昌倫 (Akada Masanori)

独立行政法人国立文化財機構奈良文化財研究所・埋蔵文化財センター・特別研究員 (アソシエイトフェロー)

研究者番号: 90573501

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: