

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：84602

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25750107

研究課題名(和文)古墳出土繊維製品からみた繊維劣化過程の復元的研究

研究課題名(英文)Study of fiber degradation process by textile fibers excavated from tumulus

## 研究代表者

奥山 誠義 (Okuyama, Masayoshi)

奈良県立橿原考古学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：90421916

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、顕微FT-IR分析やラマン分光分析等の振動分光法による組成成分分析によって、資料間の化学結合や化学種の差異、各振動分光法に反映される特長の把握を行った。また、新たな手法として光音響分光分析法を文化財へ導入し、大きな成果を得た。さらに、繊維の変質過程の再現実験を行い、劣化・変質の進行状況、特に化学的な変化の確認を行った。本研究により、金属腐食生成物が繊維上に生成し、繊維を脆弱化している可能性が示唆される結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we mainly used spectroscopy for identifying to material analysis of the fibers. Newly we were applying Photoacoustic Spectroscopy (PA FT-IR). We have reproduced the deterioration of fiber. And analyzing the chemical changes of the fibers was studied one end of the degradation mechanisms occurring in excavated textile fibers. This study, metal corrosion products were generated on the fibers. It is considered that metal corrosion products weaken strength of fibers.

研究分野：文化財保存科学

キーワード：出土織物 染織文化財 FT-IR 埋蔵環境 劣化

## 1. 研究開始当初の背景

出土染織文化財に対しては、構造や材質・染料等を同定するための観察・分析が主として行われている。筆者らは、大型放射光施設 (SPring-8:兵庫県佐用郡佐用町) を利用し、顕微赤外分光分析法 (Fourier Transform Infrared Microspectroscopy: FT-IR Microspectroscopy または顕微 FT-IR と称す) による出土染織文化財の微量分析について研究を進めてきた[1]。これによりきわめて少量 (0.2mm 長程度の単繊維) の資料から十分な精度の分析が可能であることを確認してきた。これらの測定では、出土資料の年代や出土状況等により分析結果に差異が生じることも確認してきた。

出土染織文化財は埋蔵環境中で様々な影響を受け変質・劣化しており[2]、製作当初の構造・組成を示していることは多くない。現在まで変質・劣化の差異がどのような原因によるものかは、わずかな研究[3]が行われているのみで、多くは明らかになっておらず、出土染織文化財の同定等を行う際の妨げになっている[4]。

- 1: 奥山誠義, 佐藤昌憲, 赤田昌倫, 森脇太郎, 「放射光顕微赤外分光分析法による出土繊維文化財の材質同定及び劣化状態の解析」『分析化学』 Vol.59, pp513-520, 2010
- 2: 赤田昌倫, 後藤卓真, 佐藤昌憲・奥山誠義 「出土絹製遺物の顕微赤外分析による研究」『日本文化財科学会第24回大会研究発表要旨集』 p100-101, 2007
- 3: 手代木 美穂, 佐藤 昌憲 「出土金属製品に付着した文化財繊維品の鉍物化機構 (1)」『繊維学会誌』, Vol. 65, No. 4, pp.113-117, 2009
- 4: 「下池山古墳出土繊維の科学的分析結果について」佐藤昌憲・奥山誠義『橿原考古学研究所研究成果第9冊下池山古墳の研究』 p150-171, 2008 奈良県立橿原考古学研究所

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、古墳から出土する織物に焦点を絞り、古墳埋蔵環境中における織物素材 (繊維) の劣化メカニズムを探る基礎的研究である。

出土織物は分子レベルで繊維を観ると、埋蔵環境が異なることにより劣化状態が全く異なる場合もあれば、埋蔵環境が異なりながらも似たような劣化状態を示すものもあり、埋蔵環境のみから繊維の劣化状態を推し量ることは困難である。このような繊維の劣化のメカニズムはこれまでほとんど明らかにされていない。

本研究では、繊維の劣化・変質メカニズム解明のため、奈良盆地に所在する古墳から出土した資料を基礎資料として、その劣化状態を調査すると共に、埋蔵環境を再現しながら劣化現象を復元的に研究した。

## 3. 研究の方法

本研究では、奈良県及び一部県外地域の古墳出土資料を主な研究対象として、その研究を進めた。出土染織文化財は、出土することが非常に稀であり、貴重な資料であることから、主として脱落片などを利用した。

試料の観察は、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡を用いた。素材分析調査は、顕微 FT-IR 等の振動分光法による組成成分分析によって、資料間の化学結合や化学種の差異、各振動分光法に反映される特長の把握を行った。

また、染織文化財が地下埋蔵中に鉍物化していく過程を模して、変質過程の再現実験を行った。再現実験によって繊維上に生じる様々な変化に対し各種の調査を行った。

変質過程は、繊維が金属に接触し、金属錆に起因して鉍物化していく過程を模した。実験に用いた繊維は植物性繊維の大麻と苧麻である。

鉍物化は、繊維に人工的に銅錆を形成させるため、銅粉を敷き詰めた polyethylene terephthalate (PET) 製不織布の上に各繊維の織物片を置き、酸 (塩酸: HCl) 及びアルカリ (水酸化ナトリウム: NaOH) により pH 調整した水溶液を滴下後、密閉し、45 °C の恒温庫内に静置保管した。測定には、任意の期間経過 (1ヶ月, 6ヶ月, 14ヶ月, 41ヶ月) ごとに一部を採取し、実験試料とした。

## 4. 研究成果

### (1) 出土染織文化財の調査法の検討 ~ 光音響赤外分光法の応用 ~

赤外分光分析法は、特に有機質材料から成る物質の材料分析に非常に有効であり、文化財分野でも塗装材料や天然繊維、接着材などに広く利用されてきた。これまで文化財に用いられてきた赤外分光分析法は、主に KBr 法や透過法、全反射法 (ATR 法) などである。これらの場合、錠剤化粉末に混ぜる・加圧するなど、わずかながらでも資料の破損を伴うことがあった。一方、光音響赤外分光法 (FT-IR Photoacoustic Spectroscopy 以下、PA FT-IR と称す) は、理論上、一切の資料の損傷を伴わず、繰り返し測定が容易である特長をもつ。

本研究ではこの特長に注目し、これまで文化財分野で利用例の少ない PA FT-IR を用いて、透過法や ATR 法による各種資料の測定との比較を行い文化財への適性を検討した。

本研究では、天然繊維 (精練絹糸・植物繊維) を測定試料とした。試料は試料室に十分収納可能なサイズの破片を選択し測定に供した。測定は、PekinElmer Spectrum100 に Gasera 製 PA-300 を装着し、PA スペクトルを取得した。測定条件は、測定波数領域 4000 ~ 450 $\text{cm}^{-1}$ 、波数分解 8  $\text{cm}^{-1}$ 、積算 64 回である。

精練絹糸の PA スペクトルを Fig.1 に示した。PA FT-IR では、ATR スペクトルと同等なスペクトルが得られ、IR スペクトルとして十分に

用可能であることを確認した。Fig.2に、精練絹糸の小片(1×3mm)と精練絹糸単繊維のPAスペクトルを比較した図を示した。小片にくらべはるかに小さな単繊維試料のPAスペクトルも、小片のPAスペクトルに遜色ない程度の強度を示した。

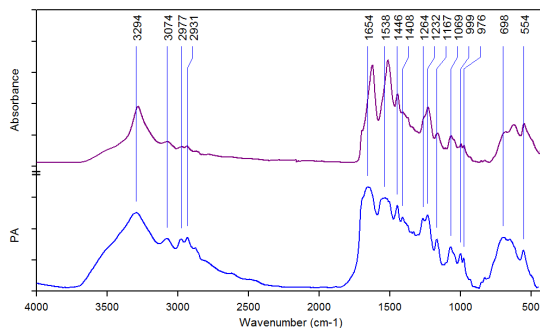


Fig.1 精練絹糸のPAスペクトル  
上:ATR法、下:PA FT-IR法

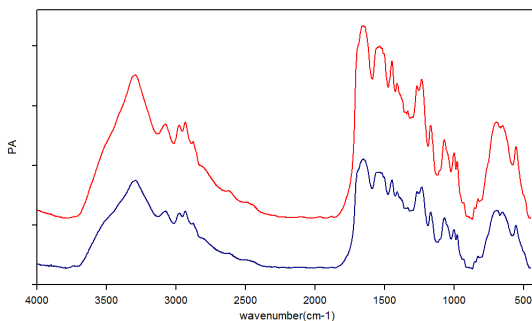


Fig.2 試料量の異なる同一素材試料のPAスペクトル。上:1×3mmの試料,下:単繊維試料

PA FT-IR法は、これまで赤外分光分析法が用いられてきた染織文化財について十分に利用可能である。また、非常に小さな試料に対しても十分な感度を備えている。PA FT-IRは資料(試料)の将来への保存や同一試料による再測定を可能にすることから、文化財には非常に有効な分析手法の一つである。ただし、PA FT-IRは試料全体を測定し、全容を把握しているに過ぎない。今後も適用できる試料や試料構成、試料量などの検討を加えながら文化財資料への適性に対する検討が必要である。

## (2) 変質過程の再現実験～鈹物化繊維の作製～

本研究には、本実験課題に取り組む以前より試料作製を試みていた実験試料を用いた。鈹物化繊維の作製方法は、先述「3.研究の方法」に記載した通りである。

実験の結果、実験開始1ヶ月後(Fig.3)には、大麻及び苧麻に酸性度の低い試料から変色(青変)及び生成物が確認された。さらに6ヶ月後(Fig.4)には、苧麻では酸性度が異なる4資料全てにおいて、変色(青変)が確認された。一方、大麻では酸性度が高い試料でのみ、変色等の変化が確認されなかった。41ヶ月経過後(Fig.5)には全資料に変色と生成

物が確認された。

大麻および苧麻には、鈹物化の変化に対する速度に差異がある可能性が考えられる。

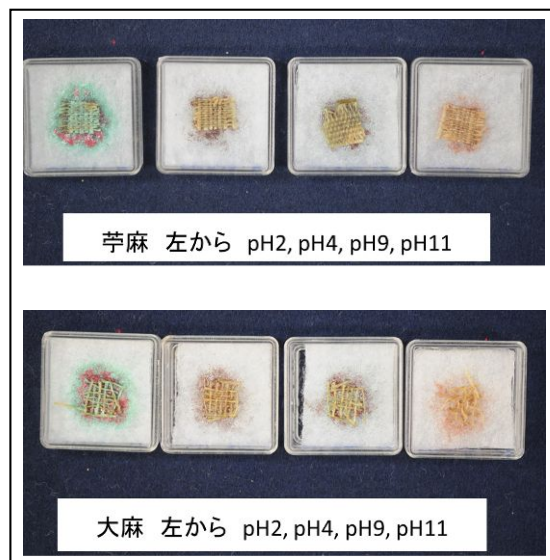


Fig.3 1ヶ月後の試験片

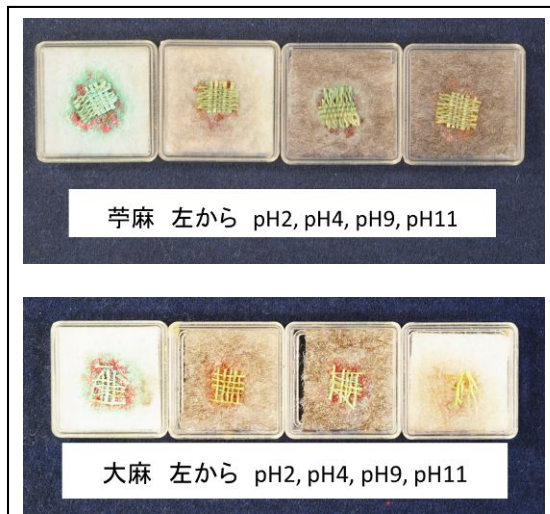


Fig.4 6ヶ月後の試験片

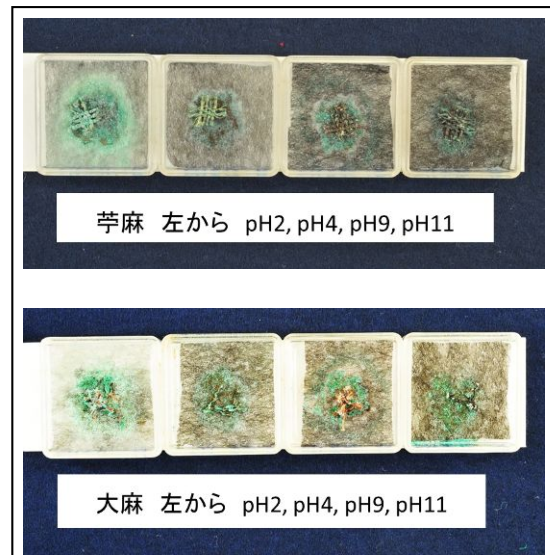


Fig.5 41ヶ月後の試験片

## (3) 出土染織文化財及び鈹物化を試みた繊維

### 試料等の粉末 X 線回折分析

本研究に用いた試料は、出土繊維と鉱物化を試みた天然繊維である。出土繊維は、古墳時代最初期の古墳である下池山古墳より出土した出土繊維および後期古墳時代を代表する古墳である藤ノ木古墳出土繊維の断片（いずれも数 mg）である。天然植物繊維は家蚕精練絹糸（Silk）1 点と先述の鉱物化繊維作製処理を施した大麻（Hemp）および苧麻（Ramie）それぞれ 5 試料（いずれも数 mg）の計 11 試料であった。

出土繊維試料は鉱物化している現状を捉えるための試料である。家蚕精練絹糸はこれらの比較資料である。

出土繊維および天然繊維は単繊維数本を資料より採取し 0.5 mm 径のガラスキャピラリーに詰めた。これらを測定試料として、大型放射光施設（SPring-8）BL19B2 において、粉末 X 線回折測定装置を用いて測定した。測定にはデバイ-シェラーカメラと分解能 50  $\mu\text{m}$  の IP を利用し、回折パターンを IP に撮影し、回折プロファイルを得た。実験条件は、20 keV、1 測定 6 分で行った。

実験の結果、藤ノ木古墳出土品と下池山古墳出土品では、同じ材質である絹繊維でありながら各々異なる回折パターンを示した (Fig. 6)。藤ノ木古墳出土品は回折パターンから硫化水銀 (HgS) が確認できた。これは埋蔵環境中に共存した硫化水銀が繊維に付着していたために得られた結果と考えられる。硫化水銀以外の回折線は確認できなかったため、現時点では本研究に用いた藤ノ木古墳出土試料は「鉱物化している」状態ではなかった。下池山古墳出土品では、回折パターンから石英 (Quartz) およびリン酸銅カルシウム ( $\text{CuCa}_{10}(\text{PO}_4)_7$ ) と考えられるピークを確認した。試料は 1500 年近くの長期にわたって地下埋蔵環境中で青銅鏡に接していたことから、青銅鏡中の Cu イオンが繊維に浸透し Cu 化合物が形成された可能性が考えられる。

続いて、地下埋蔵中に鉱物化した繊維製品を模して作製した植物性繊維の XRD 測定を行った。測定結果では、植物繊維の主成分のひとつであるセルロースに由来する Cellulose I の回折プロファイルが顕著に現れていた。大麻繊維の測定結果を Fig. 7, 8 に、苧麻繊維の測定結果を Fig. 9, 10 に示す。大麻繊維では、実験開始 1 ヶ月後には、pH2 に調整した大麻では変化が現れ始め、散乱角  $2\theta = 33, 36, 39, 61^\circ$  にピークが現れていた。pH11 では変化が見られなかった。実験開始 41 ヶ月後では、pH2 に調整した大麻では変化が現れ、ピークが著しく増加し、繊維に何かの変化が生じている様子が確認できた。pH11 では Halite (NaCl) の回折パターンが現れていた。これは試薬が乾燥・固化し、残留していたものと考えられる。苧麻繊維では、実験開始 1 ヶ月後には、pH2 に調整した苧麻では変化が現れ、 $2\theta = 32, 35, 50, 53, 62, 68^\circ$  にピ

ークが現れていた。大麻とはわずかに異なった。pH11 では変化が見られなかった。実験開始 14 ヶ月後では、pH2 で顕著な変化が現れ、ピーク数が増加していた。実験開始 41 ヶ月後では、pH2 に調整した苧麻では大麻同様に変化が現れ、ピークが著しく増加した。pH11 では Halite の回折プロファイルが現れていた。大麻と苧麻はほぼ同様な挙動を示した。酸性環境下では、共存する銅から銅イオンが溶出し、繊維の表面に銅化合物が生成されていたと考えられる。Cellulose I の回折プロファイルも鮮明に残っていることから、繊維自体に変化は生じていないものと考えられる。

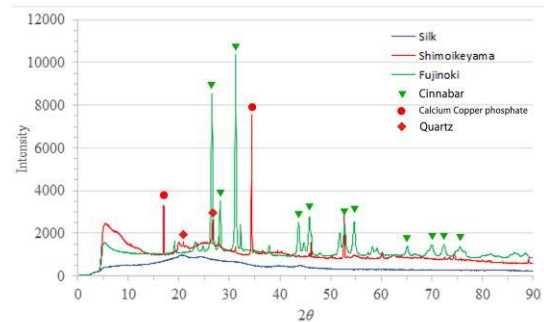


Fig. 6 下池山古墳出土品（絹織物）および藤ノ木古墳出土品（絹織物）の X 線回折プロファイル。

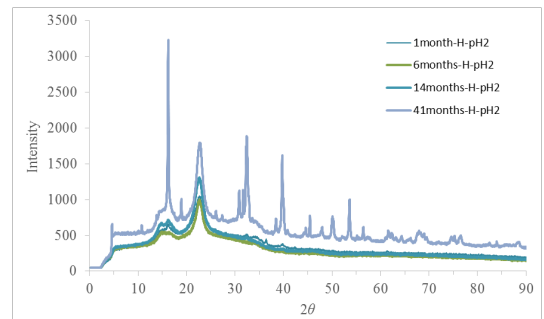


Fig. 7 鉱物化繊維（大麻）の X 線回折プロファイル。pH 2 の条件で鉱物化

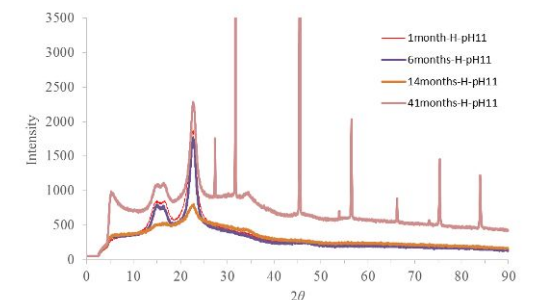


Fig. 8 鉱物化繊維（大麻）の X 線回折プロファイル。pH 11 の条件で鉱物化

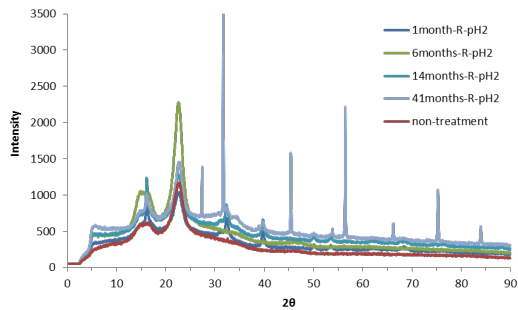


Fig.9 鈳物化繊維（苧麻）のX線回折プロファイル . pH 2 の条件で鈳物化

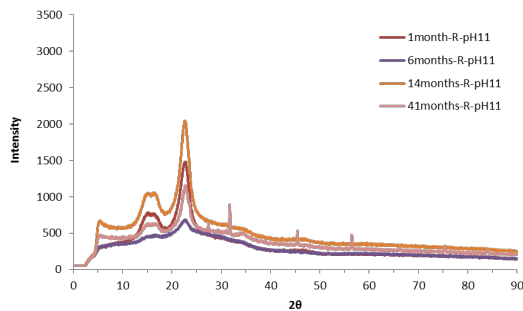


Fig.10 鈳物化繊維（苧麻）のX線回折プロファイル . pH 11 の条件で鈳物化

(4) 鈳物化を試みた繊維試料の光音響赤外分光分析

染織文化財に用いられた繊維が鈳物化する過程を再現する実験により得られた試料について、その分子構造の変化を把握するため、非破壊的な分析が可能である光音響赤外分光分析(PA FT-IR)を実施し、PA スペクトルを取得した。

苧麻および大麻について、鈳物化実験 1 ヶ月後から 41 ヶ月後まで、断続的に入手した試料を測定に供した。

測定の結果、大麻・苧麻ともに、酸性度や実験期間にかかわらず、低波数領域(1660~1030 cm<sup>-1</sup>)にはほぼ変化が生じていなかった。一方、酸性度が低いいずれの試料も、未処理試料で一つのピークであった 3400cm<sup>-1</sup>のピークが、時間経過とともに 3350cm<sup>-1</sup>と 3450 cm<sup>-1</sup>に2分したことが確認された。この 3400 cm<sup>-1</sup>ピークの変化は、染織文化財が酸性度の低い条件に晒された結果生じたことを示唆するものと考えられる。特徴を示すピークに注目することによって、染織文化財が置かれてきた環境を推測する可能性を示す結果と考えられる。この点に留意して、これまでも測定した出土染織文化財に対して、同様な現象が生じていないか、改めて確認してみる必要がある。

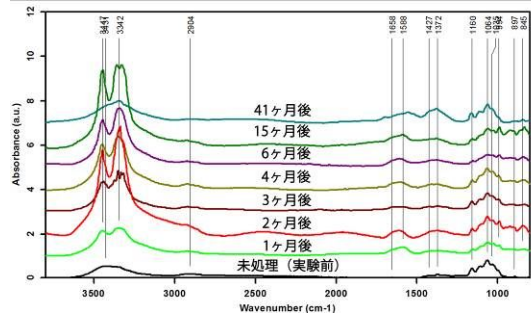


Fig. 鈳物化繊維（苧麻）のPA スペクトル . pH 2 の条件で鈳物化した繊維

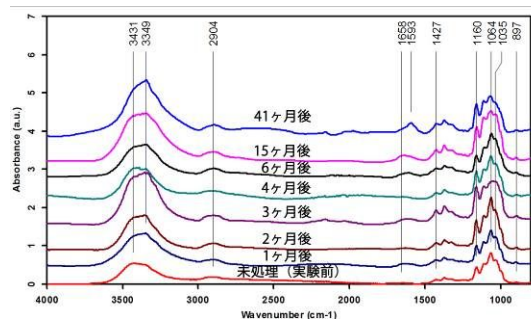


Fig.11 鈳物化繊維（苧麻）のPA スペクトル . pH 9 の条件で鈳物化した繊維

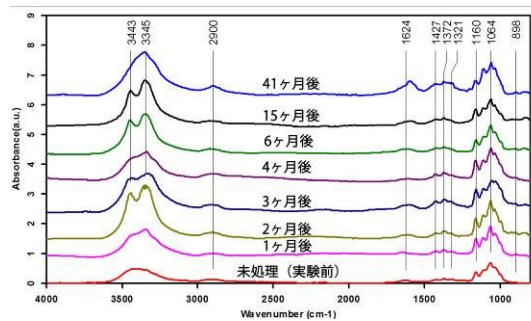


Fig.12 鈳物化繊維（大麻）のPA スペクトル . pH 2 の条件で鈳物化した繊維

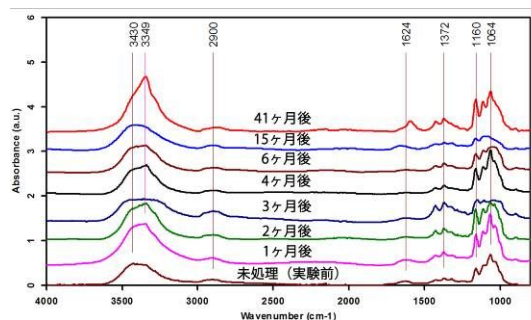


Fig.13 鈳物化繊維（大麻）のPA スペクトル . pH 9 の条件で鈳物化した繊維

(5) 研究のまとめ

出土織物が出土した状況や資料が保存され得た環境の整理を進めた。理化学分析等が可能で織物については、観察及び材質分析を実施し、各資料の劣化状況等を確認した。素材分析調査は、顕微 FT-IR 分析やラマン分光分析等の振動分光法による組成成分分析によって、資料間の化学結合や化学種の差異、各

振動分光法に反映される特長の把握を行った。さらに、変質過程の再現実験を行った。変質過程の再現実験は、金属粉を pH の異なる数パターンの溶液に浸漬し、そこへ織物材料を接触させ、定期的に観察と資料採取・素材分析調査を行い、変質過程を追跡調査した。劣化・変質の進行状況、特に化学的な変化の確認を行った。

素材分析調査は、顕微 FT-IR 分析法を中心に進めたが、新たな手法として「光音響分光分析法 (Photoacoustic Spectroscopy : PA FT-IR)」を導入した。PA FT-IR は測定時に試料の前処理が不要であることから、貴重な文化財資料を破壊せずに分析可能な手法である。しかし、文化財への応用は今まで行われておらず、本研究により試験的に導入し、大きな成果を得た。

出土繊維の調査と同時に、現代製織物を銅粉とともに pH が異なる数パターンの溶液に浸漬し、鉍物化を再現し、劣化・変質の進行状況、特に化学的な変化の確認を行った。

本研究における実験条件は極めて限定的な条件であったが、本研究において、植物性繊維の変質は緩慢であるものの、金属腐食生成物が繊維上に生成し、繊維を脆弱化している可能性が示唆される結果が得られた。本研究は、鉍物化過程の一つを想定して実験したに過ぎず、出土資料すべてが同様な状態であるとは考えがたいので、今後、錆化の再現を再度検討し、天然繊維の地下埋蔵中の鉍物化メカニズムを検討する必要がある。

## 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3件)

1. 奥山誠義・佐藤昌憲、「遺跡から出土した鉍物化した染織繊維製品の鉍物化過程解明への粉末 X 線回折応用研究」、『Spring-8/SACLA 利用研究成果集』(電子版) 査読有、3 巻 1 号 2015、pp.45-49
2. 奥山誠義・佐藤昌憲、「光音響赤外分光法(PAS)による文化財分析の基礎的研究-繊維文化財への適用性の検討-」、『繊維学会誌』、査読有、71 巻 1 号、2015、pp.6-9
3. 奥山誠義・佐藤昌憲、「偏光顕微 FT-IR 法による出土植物性繊維製品の材質調査の基礎的研究(II) - 現代産苧麻における赤外偏光特性について -」、『繊維学会誌』、査読有、70 巻 1 号、繊維学会、2014、pp.14 ~ 18

[学会発表](計4件)

1. 奥山誠義「科学で紐解く古代の染織技術とその材料」天然染料顔料会議 大和郡山市市民交流館(大和郡山市)、2014.11.16
2. 奥山誠義・佐藤昌憲、「光音響赤外分光

法(PA FT-IR)による文化財資料非破壊分析の基礎的研究」、日本文化財科学会第 31 回大会、奈良教育大学(奈良市)、2014.7.5

3. 奥山誠義・佐藤昌憲・森脇太郎・池本夕佳、「シンクロトロン顕微赤外分光法による出土染織文化財の材質及び劣化現象解明の研究」、第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島国際会議場(広島市)、2014.1.12
4. 奥山誠義・久保邦江、「奈良市西大寺旧境内より出土した繊維製品の素材調査」、日本文化財科学会第 30 回大会、弘前大学(弘前市)、2013.7.6 ~ 7

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

奥山 誠義 (Okuyama, Masayoshi)  
奈良県立橿原考古学研究所 企画部資料課 主任研究員

研究者番号：90421916