

|             |   |
|-------------|---|
| 氏 名         | あかだ まさのり<br><b>赤田 昌倫</b>                        |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 ( 学 術 )                                     |
| 学 位 記 番 号   | 博 甲 第 5 4 2 号                                   |
| 学位授与の日付     | 平成 21 年 9 月 25 日                                |
| 学位授与の要件     | 学位規則第 4 条第 1 項該当                                |
| 研 究 科 ・ 専 攻 | 工芸科学研究科 先端ファイブ科学専攻                              |
| 学 位 論 文 題 目 | <b>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</b>     |
| 審 査 委 員     | (主査)教授 鋤柄佐千子<br>教授 濱田泰以<br>教授 藤井善通<br>特任教授 佐藤昌憲 |

## 論文内容の要旨

本研究は、文化財のような非常に古く、劣化し、かつ残量も少ない繊維に対して、繊維の劣化状態や劣化の過程を検証するために、赤外分光法を用いた有益な手法を見いだすことを目的とした。研究対象とした考古学絹繊維は奈良県の藤ノ木古墳（6世紀）と下池山古墳（3世紀）から出土した考古学的価値が極めて高い資料である。

第2章では、本論文で劣化状態を論ずるにあたり基準となる家蚕の赤外スペクトルを選定した。測定の結果、家蚕という種類に属する絹糸であればデニール数や家蚕の種類にかかわらず、赤外スペクトルはほぼ同一のスペクトルパターンを示すことがわかった。これによって、以後の諸検証では、京都工芸繊維大学農場産精練絹糸の赤外スペクトルを劣化していない絹の基準スペクトルとした。

第3章では、赤外スペクトルは絹の二次構造を捉えるために有効であることから、解析方法を提案した。それは、二次微分スペクトル使用することである。このスペクトルの算出時に使用するデータ点数の検討、さらに、二次構造の変化を数値化するために絹の結晶化度の算出を Amide I と Amide III のピークを使用して行った。その結果、絹は劣化すると Amide I, II のピーク強度が低下し、劣化によって結晶化度が上昇する傾向にあるという点に着目した。この二つのパラメータについて加水分解によって強制的に劣化させた絹に対し劣化していない基準の絹の値をプロットした結果、劣化指標を作成することができた。これまで文化財繊維に対する劣化の指標や定量的表現はほとんど考えられなかった。今回の方法は破壊分析ではあるが、採取試料は極微量で済み、測定と解析は簡単で定量的であるため、繊維文化財の保存修復に有効な情報を提供できることが明らかになった。

第4章では藤ノ木古墳出土繊維について、現代参照品と出土試料との赤外スペクトルの比較をはじめとし、二次微分スペクトルや偏光赤外スペクトルを利用した様々な検証を行った。その結果、同一遺跡から出土し、ほぼ同一の期間、同じ石棺内に存在していたと考えられる繊維製品でもその赤外スペクトルや劣化度は大きく異なることがわかった。特に劣化度については、第2章で定めた現代参照品や第3章で用いた強制劣化実験試料よりも高い結晶化度の数値を示すこと、また出土品は Amide I / II の数値の上昇、すなわち劣化によって、結晶化度が下降する傾向にある

ことがわかった。

第5章では藤ノ木古墳出土繊維とはまったく異なるスペクトルパターンを示す、下池山古墳出土繊維の劣化状態について検証した。試料のFTIRとSEM-EDXによる分析結果から、銅の影響を受けていることがわかった。FTIRでは一部の試料において、動物性タンパク質、または劣化したフィブロインに特徴的なピークが存在することがわかった。これらのことから分析試料は銅の影響を受けた、動物性タンパク質に由来する物質であるといえる。

第6章では、第5章の出土試料にみられた銅の影響を受けた繊維がどのようなスペクトルパターンを示すのかを理解するために、シミュレーション実験を行った。すなわち銅板と絹を接触させて酸化劣化を与えるいくつかの実験である。その結果、一部試料において下池山古墳の分析試料と近いAmide I, IIのピークパターンが得られることがわかった。さらに一定期間ごとに精練絹布に対して可視紫外スペクトルを計測した結果から、経時変化による銅の浸透量の増加は、銅イオンとフィブロイン分子との配位結合の増加につながることを確認でき、銅イオンの浸透が結果的に絹の劣化に起因することがわかった。

文化財のように大きく劣化した試料は、赤外スペクトルライブラリに存在するようなパターンではない。本研究で用いた赤外分析法は様々な劣化した繊維文化財の同定に大きく役立ち、赤外スペクトルパターンは絹が劣化した場合の顕著な例として考えることができる。

## 論文審査の結果の要旨

本論文の特徴は、これまで経験に基づいた観察調査が主であった考古出土品の材質評価に、顕微赤外分析の手法を適用し、科学的に劣化の変化を明らかにした点である。出土品の繊維は、劣化し、かつ残量も少ないため繊維の劣化状態や劣化の過程を検証することは非常に難しい。そこで本論文では、出土品のなかから絹繊維を試料として選択し、顕微赤外分光法によって、少量の試料でも絹繊維の二次構造ピークを解析できる手法を提案した。さらに考古出土品にみられる劣化状態を考慮した上で強制的に劣化させた試料を作製し、そのスペクトルから本論文で提案した手法を用いて解析を行った。そして得られた結晶化度、スペクトルパターンの変化を基盤に、絹出土品の劣化のめやすとなる劣化指標の作成を試みている。これは、将来文化財の保存修復を考える上でも価値ある結果である。また本論文では考古学的価値が極めて高い資料である奈良県の藤ノ木古墳（6世紀）と下池山古墳（3世紀）から出土した絹繊維に対して、新しく提案した解析方法を用いて劣化の特徴を抽出している。

文化財のように大きく劣化した試料に適用できる、赤外スペクトルライブラリは存在しない。本研究で用いた赤外分析法は、劣化した繊維文化財の同定に大きく役立ち、赤外スペクトルパターンは絹が劣化した場合の顕著な例として考えることができる。今後さらにデータが蓄積され文化財特有のスペクトルライブラリが構築されることを期待する。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に1篇が報告され、3編が掲載予定である。全て申請者が筆頭著者である。

- (1) Masanori Akada , Masanori Sato and Masayoshi Okuyama, Studies on the Degraded State of Excavated Archaeological Silk Fibers using Infrared Micro-Spectroscopy and Curve Fitting Analysis ,SENI GAKKAISHI, Vol.65. No10 (2009) 掲載予定

- (2) 赤田昌倫, 佐藤昌憲, 奥山誠義, 今津節生, 顕微FT-IRを用いた遺跡出土絹繊維の劣化に関する研究, *Journal of Textile Engineering* (2009), Vol.55, No5, 掲載予定
- (3) 赤田昌倫, 佐藤昌憲, 奥山誠義, 顕微偏光赤外分析による文化財絹繊維の劣化状態に関する定量的評価, *Journal of Textile Engineering* (2009) Vol.55, No6 掲載予定
- (4) 赤田昌倫, 小滝雅也, 佐藤昌憲, 鋤柄佐千子, 絹/ナイロン 66 ブレンドナノファイバー集合体の摩擦特性, *Journal of Textile Engineering* (2007), Vol.53, No6, 245 -248