

セルローズ繊維の土壤埋没による劣化について

山本良子

(平成2年9月29日受理)

On the Deterioration by Soil Burial of Cellulose Fiber

Ryoko YAMAMOTO

(Received September 29, 1990)

1. はじめに

衣料素材の多くは有機材料であることから、古代の染織品で現存するものは少なく、よほどよい条件で保存管理されていたもの以外は、いずれも劣化し自然にかえってしまい見ることができない。

繊維の劣化に大きく影響のある要因としては、光・酸素・水分・酸・アルカリ・微生物の食害や大気汚染などでこれらに関する報告は多数ある。^{1) - 4)}

遺跡などから発見された現存する繊維製品類の多くは、自然環境の特異な地域や、砂漠など水分の殆んどない土壤中に埋没していたものが出土されているか、または埋蔵されていた状況が非常に良い条件下にあったものの一部の裂地の破片等が今日発掘発見されている。しかしこれらの出土品も損傷は、はげしくすこしの刺激で分解してしまうような状況にあり、文化財の保存研究の上でも土壤中における自然条件下での劣化の解明が必要である。

そこで本報では、土壤埋没における材質の変化を検討することを目的として土中に埋蔵される場合、特に劣化に影響を及ぼす要因とされるものは、水分・酸・アルカリ・微生物等と考えられるので、この点についてセルローズ繊維の土壤中での初期の影響について、形態変化の観察および物性変化について検討をした。

2. 実験方法

1) 試料

試料には表1に示す綿布および麻布を用い、試料の精製は非イオン界面活性剤の0.1%溶液で浴比を1:50、温度は80°Cで1時間処理し、水洗を十分におこない自然

服飾美術科

表1. 試料布の諸元

種類	材質	糸番手(Tex)		糸密度(本/cm)		組織	厚さ(mm)
		たて	よこ	たて	よこ		
生木綿	綿100%	14	14	52	26	平織	0.306
麻	麻100%	25	27	24	23	平織	0.318

乾燥して用いた。試料の調整は埋土処理後の物性試験に必要な試料が得られるように、2×25cmの大きさで、たてよこ方向から採取し試料とした。

2) 埋土用土壤の調整

土壤には砂漠地の出土品の多いことから砂地用には入手しやすい市販の川砂を用い、これとは対症的に劣化の促進を考え微生物の繁殖豊かな園芸用の腐葉土を埋土用の土壤とした。

3) 試験期間と装置

試験期間は当初2ヶ月を予定したが、予備試験の結果腐葉土の影響は大きく短期間で変化が著じるしいことがわかったので、腐葉土は全期間を2週間に設定することになり、3・5・7・10・12日間の変化を見ることにし、川砂は一週間毎に8週間の経過を観察測定することにした。

土壤埋没試験方法は、微生物による材質劣化の試験方法⁵⁾による装置を参考に30×15×15cmの木製容器を作り、それぞれの中に腐葉土と川砂を入れ、図1に示す通り容器の中に試料を長さ方向25cmを2つ折りの形で、へらを用い10cmの深さで土壤中に埋没させる。試料の両端約2.5cmは地表面に出しておくようにする。そしてこの容器を一定の温湿度条件で長期間保持するためにLHL-112 Tの恒温恒湿器を用い、温度32°C、湿度95% R. H

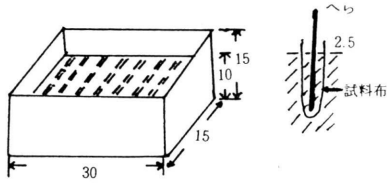


図1. 土壌埋没試験装置

の状態にコントロールして静置し、所定の期間毎に取り出し試料の土壌をおとして、蒸留水で静かに洗浄して自然乾燥し、24時間以上恒温恒湿室に放置し標準状態に調整した後測定試料とした。

4) 劣化度の測定方法

劣化度の測定は次の方法により、形態観察と物性および化学構造の変化を測定した。

i) 繊維の形態観察

繊維の形態観察には走査型電子顕微鏡SEM(日立SE-450)を用い、繊維の側面形状は約200倍前後の倍率で、断面形状は1,000倍の倍率で形態変化を写真撮映により観察した。

ii) 強・伸度の測定

物性変化は劣化の程度を強・伸度の測定をテンシロン(東洋ポールドウインUTM-4-100)を用い、試料布から糸状にはぐしてJIS-L-1095の一般紡績糸の試験方法に準じて測定した。ただし試験長は10cm測定回数は30回の平均値を求め、強度はtex当りのg数で表示した。

iii) 赤外吸収スペクトル

土壌埋没による繊維の化学構造の変化は、赤外吸収スペクトルでセルロースの結晶崩壊から考察する。方法は土壌埋没試験後の試料をKBr錠剤法で作成し、日立赤外分光光度計(I.R)215型を用い測定した。

3. 実験結果および考察

土壌埋没試験による繊維の形態変化から劣化の状態を観察すると、写真1は原布の表面(側面)および断面のSEM写真で綿試料布および麻試料布の繊維の特徴がきれいに観察される。

写真2は砂土壌埋没後のSEMによる形状変化で、綿試料は1週間目では、繊維断面の変形がはじまっているがまだ中空(ルーメン)は判別することができ、側面には殆んど変化はみられないが、2週目以降だんだんと断

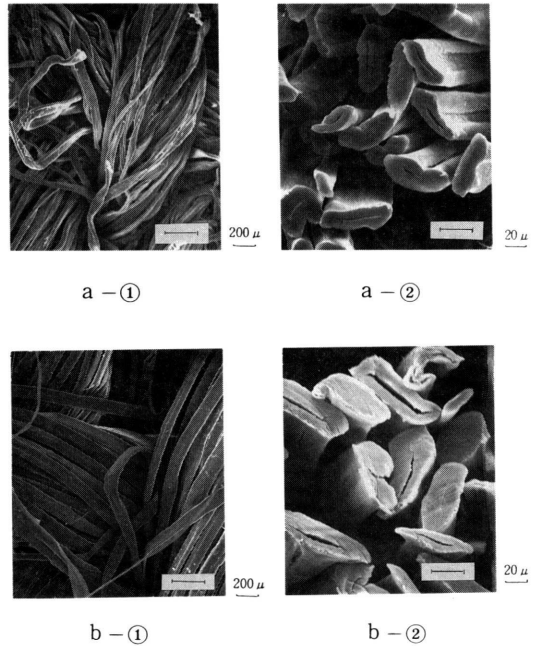


写真1. 試料原布のSEM像

a : 綿, b : 麻, ① : 側面, ② : 断面

面形態が変形し、ルーメンがつぶれたようになり表面もわずかに変形がみられる。3週間目では側面は繊維同士の間で糸状の付着物の密着しているのがみられ、6週目以降次第に繊維同士の癒着や繊維方向のひび割れが起っているのがみられ、次第に切断に至っている。

また麻試料布の場合は、綿にくらべわずかに形状変化は大で1週間目で繊維の表面および断面に変形がみられ、2週間目には繊維同士が圧縮され、くつつきはじめ繊維表面に亀裂が生じ、土壌菌とみられる付着物がみられる。

3週目以降繊維の表面は、亀裂が生じているのが目立つようになっている。

腐葉土壌埋没後のSEMによる形状変化は、写真3に示す通りで綿・麻試料布ともに変化が著しく、綿は3日目で既に断面・形状の特徴であるルーメンの形は殆んど見られず、断面の端のなめらかさは失われ、ぎざぎざしたざらつきが目立ち、7日目にはすでに断面の端からぼろぼろと崩れかけてきているのがわかる。

麻試料では、3日目で繊維の断面は平たくなり隣同士の繊維が接着しはじめている。側面では繊維間に糸の橋

セルローズ繊維の土壌埋没による劣化について

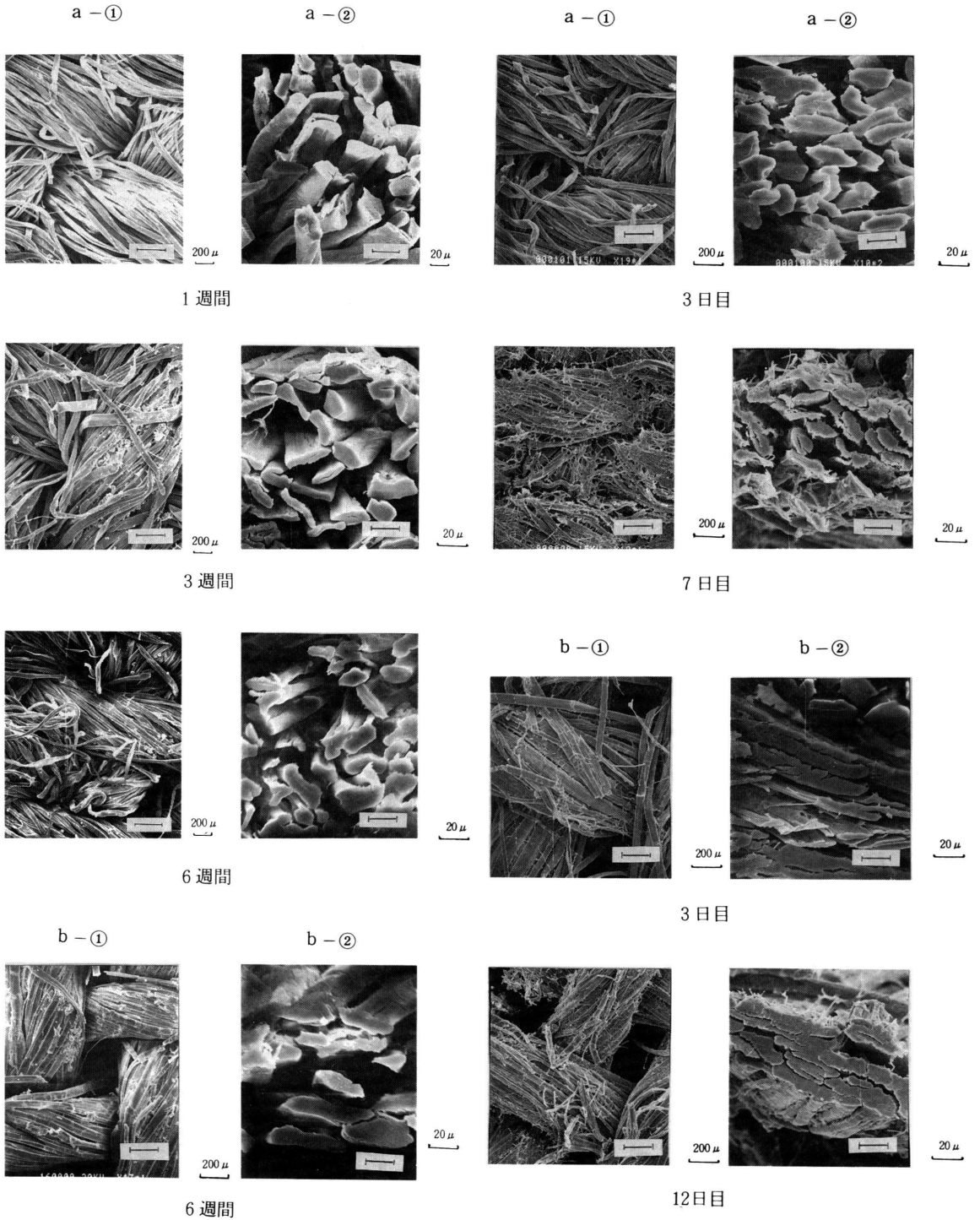


写真2.
砂土埋没試験後のSEM像
a : 綿, b : 麻, ① : 側面, ② : 断面

写真3.
腐葉土埋没試験後のSEM像
a : 綿, b : 麻, ① : 側面, ② : 断面

かけがみられ、繊維の軸方向に対して直角に筋が入っている。6日目になると、ところどころで繊維の切断が始まっており繊維間にかかる糸の橋かけは更に密になっている。断面では繊維の軸方向に対し亀裂が入り始める。こうした亀裂や裂け目が次第に進行して切断されていく状態が観察できる。

同じセルローズ繊維であるが土壌の性質の違いにより繊維間の影響はかなり異なり、また土壌中の汚染菌・バクテリアの作用が大きく影響を左右していることを示している。

砂土埋没による強伸度の結果は、図2に示す通りで強度は初期の低下がいちじるしく、その後バラツキが目立ち3週間目では、麻のよこ糸を除き、綿のたて、よこ糸および麻のたて糸の強度が強くなって、それ以降はいずれも低下の傾向にあることが示されている。

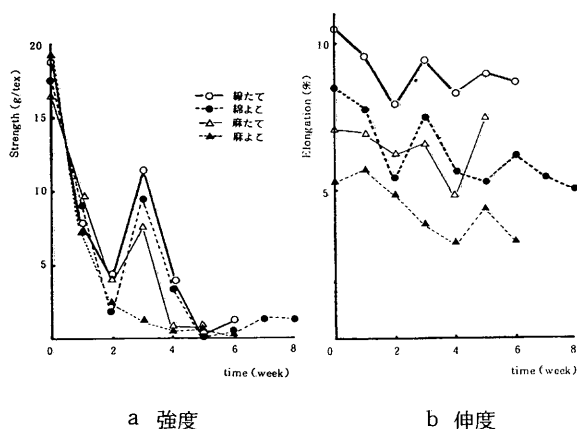


図2. 砂土埋没試験後の強伸度

また伸度は、バラツキがあるがやはり伸びが減少し、固くもろくなっていることが示されている。

腐葉土埋没後の強伸度結果は、図3に示す通りで、綿・麻試料共に短期間で低下を示し、7日目以降では試料布より糸状にほぐすことができず測定が不能となり劣化の著じるしいことが示された。

化学構造の変化を考察する赤外吸収スペクトルの砂土埋没結果は、図4に示す通りで、綿の場合のスペクトルでみられるように3週目は原布の吸収と似た吸収を示しているが7週目は吸収のピークは小さく、セルローズの結晶バンド 1430 cm^{-1} の吸収や 1640 cm^{-1} 付近の吸収が認められず構造変化が示される。麻の場合も同様の変

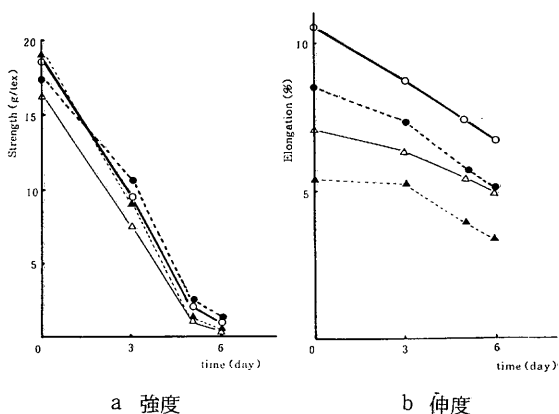


図3. 腐葉土埋没試験後の強伸度

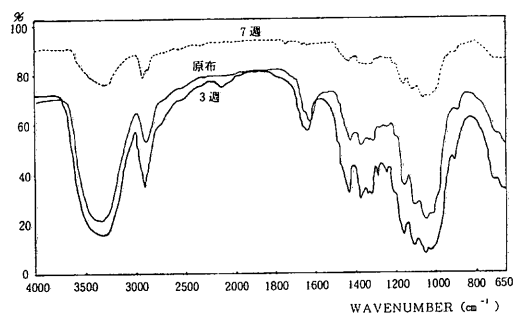


図4. 砂土埋没綿布の赤外吸収スペクトル (4-a)

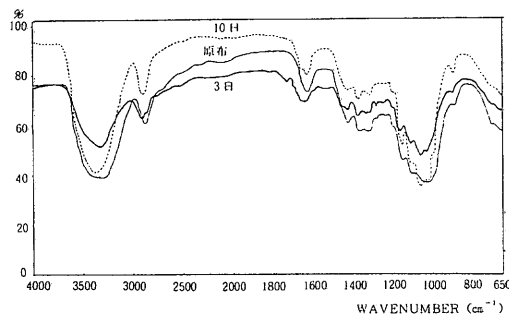


図5. 腐葉土埋没麻布の赤外吸収スペクトル (5-b)

化を示している。

又腐葉土埋没結果は、図5に示す通りで、麻布の場

合3日目でIRスペクトルは違った様相を示している。特に1160～900 cm⁻¹付近のC-O, C-C伸縮, CH₂の横ゆれの部分では、吸収が原布よりも大きく、この部分に変化のあらわれたことを示している。吸収量が全体的に減少していることが見られる。このあたりに土壌成分の影響が出ているものとみられる。

4. まとめ

土壌成分の異なる2種の土壌を用いて、セルローズ繊維の土壌埋没による劣化について検討した結果、次のような結果を得た。

1. 土壌による影響は、砂・腐葉土壌いずれの場合も綿・麻とも量的な差はあるが、微細な付着物により繊維の表面からすこしずつ亀裂や裂け目が入り侵食されて脆化していくことが明瞭にみられた。

2. 劣化の程度は、強伸度の測定で明らかなように影響のはげしい腐葉土壌の場合、綿・麻とも反比例に近い形で低下し脆くなっていったが、砂土壌の場合には、強伸度ともにバラツキは目立ったが、形状変化でも示されるように劣化の進行に比例していることが明らかである。これは繊維と土壌との接触面における微妙な差異によるとみられる。

3. 化学構造の変化に関しては、土壌の差異により吸収スペクトルの吸収量に差異を生じているが、いずれの場合にもC-O, C-C伸縮, CH₂横ゆれ, 吸着水などのセルローズの化学構造の根幹をなす部分に変化があらわれている。

4. 以上のほか肉眼で観察された変化として、砂土壌

に埋没した綿・麻布にはところどころに黄色い斑点状のしみができ次第に広がり、腐葉土壌埋没のものには、赤ワインのような赤紫色のしみが次第に広がって行き、色の付着した部分の糸のとりはずしが困難となり切断しやすく、明らかに微生物による劣化が認められた。これらの結果は綿繊維の形態的变化の過程が、渡辺ら⁶⁾の報告による *Aspergillus* spp. および *Penicillium* spp. による形態的劣化とよく一致していることから明らかにこれら微生物によって産生された Cellulase による劣化とみることができると考える。

最近繊維の産業用への利用から、ジオテキスタイルの研究も盛んで自然条件下での劣化の問題が重要となり土壌による高分子材料の劣化のメカニズムを究明する上でも必要で、今後はモデル土壌中での各種繊維の劣化を検討したいと考える。

本稿を終るにあたり実験に協力していただいた近藤奈緒美、高橋厚子の両氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 平林 潔：古文化財の科学, 26, 24, (1981)
- 2) 柏木希介：古文化財の科学, 27, 54, (1982)
- 3) 榎本 睦, 瀬戸山幸一：織学誌, 28, 147 (1972)
- 4) 菊池裕子, 齊藤昌子, 柏木希介：家政誌, 38, 33, (1987)
- 5) D.W.Lovelock, R.J.Gilbert編：微生物による材質劣化, 講談社(東京), 1979,
- 6) 渡辺 敬, 森田紀美, 津脇弘子：織学誌, 36, 75, (1980)