一般報文

(平成3年8月5日受理)

古代エジプトの織物断片の劣化状態について

昭和女子大学 家政学部 小原奈津子・菊地美知子・中山 栄子・豊田 春和

NATURAL AGEING OF THE ANCIENT EGYPTIAN LINENS

Natsuko Kohara, Michiko Kikuchi, Eiko Nakayama, and Harukazu Toyoda

Department of Home Economics, Showa Women's University

Taishido 1-7-57, Setagaya-ku, Tokyo, 154 Japan

ABSTRACT: Over 150 mummies had been found in one of the noble tombs (B. C. 15 - 16 C.) on the west bank of the Nile in Luxor, Egypt. UAR by Egyptian culture center of Waseda University. The tombs were the rock-cut graves built in the slope of the low terrace. Six linen specimens, which had been used for mummy-cloth or a bandage in this tomb, were analysed and compared to modern linen with no chemical treatment. 56 - 126 mmol/glucose unit of aldehyde groups and 31 - 102 mmol/glucose unit of ketone groups were formed in the ancient linen by oxidation over the long period of time, while carboxyl groups were hardly detected. The linens exhibited low D. P., although neither the cellulose crystallinities nor the crystallite sizes in the lateral dimension, estimated with the (020) reflection, were significantly different from each value of the modern linen. These facts suggest that the slow oxidation proceeded in such dry and dark environment as the tomb, and that the reaction especially in the crystalline regions were accompanied with the cleavage of the molecular chains rather than that of the inter-molecular hydrogen bonds by hydroxyl groups.

(Received August 5, 1991)

1. 緒 論

早稲田大学古代エジプト調査委員会は、昭和57年以来、エジプト・アラブ共和国ケナ州ルクソール市西岸クルナ村で「貴族の墓」の発掘調査を行ってきた。この遺跡は、クルナ村のシェイク・アブド・アル・クルナ地区(Shikh' Abd al-Qurna)の標高約85 mの低位段丘の斜面にうがたれた岩窟墓からなる。このうちの317号墓は、第18王朝トトメスⅢ世の時期(B. C. 1502 - 1448頃)のもと考えられている「アメン神の穀倉の書記」の称号を持つジェフティネフェルの墓とされている。墓の内部には光は入らず暗いが、外部の空気とは通じている。同調査委員会によって、この墓から150体以上のミイラや人骨、およびこれらに伴う包帯、布片などが発掘された[1]が、別報[2]で報告したように、これらの包帯や布片は、その繊維形態と地理および歴史的背景から麻布と考えられた。それらは約3000年も前のものと推定されているにもかかわらず、また、強度はかなり低下してい

るものの、予想外に当時の形態を維持している。

セルロース繊維の光による劣化に関する研究は19世紀後半に始められ、劣化機構の解明を目的として、光によって起こる粘度低下と重量減少との関係やセルロースの光酸化反応の生成物の分析など、種々の角度から研究されている[3]。この遺跡のように乾燥地帯の光の当たらない環境下で、麻繊維の劣化がどのように進むのかを解明することは、セルロースの保存科学の点からも興味深い。本研究では、これらの古代エジプトの麻布におけるセルロースの劣化機構の解明を最終目的として、この317号墓から発掘された布および包帯断片の中から6片の麻布について、アルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基の定量によってセルロース分子の酸化度を、試料のニトロ化誘導体の粘度測定によって重合度を、またX線回折により結晶化度と微結晶の幅(D_{020})を、現代の麻布と比較して評価し、その劣化状態について検討した。

a)

d)

b)

e)

c)

f)

Fig. 1. Photographs of the ancient Egyptian linens.

a) EW1; b) EW2; c) EW3; d) EW5; e) EW6; f) EW7.

2. 実 験

2.1 試 料

試料はエジプト・アラブ共和国ケナ州ルクソール市西岸クルナ村のシェイク・アブド・アル・クルナ地区 (Sheikh' Abd al-Qurna) の標高85 m の低位段丘の斜面にうがたれた岩窟墓から発掘されたものである。その岩窟墓は128, 129, 317, 318, W2(未登録)号墓が連結しており、前述のように、317号墓からは150体以上のミイラ

や人骨、それに伴う包帯の断片が発見されているが、本研究では、これらの中から EW1, EW2, EW3, EW5, EW6, EW7 を試料として用いた。EW1 および 2 には彩色が施されており、中でも EW1 にはオシリス神やアヌビス神、ヘビの姿などが描かれている (図 1-a および b)。EW3~7 には図柄が描かれておらず、現在の色は黄土~茶色であるが、おそらく当時は彩色はなされていたものと見られる (図 1-c ~ f)。

EW2 以外の試料布には耳組織がなく、織物の経およ

び緯方向が明確でない。そこで、便宜上、EW1についてはオシリス神の立っている方向を経方向とし、この他の試料布については、織り密度の高い方向を経方向とした。

2.2 織物の構造特性および機械的性質

織り組織などの試料布の構造特性および機械的特性は、基本的にはJIS L-1096に準じて測定した〔2〕。

2.3 酸化度

2.3.1 変質基の定量法

1) カルボニル基の定量法(セミカルバジッド法)〔4〕

セミカルバジッド溶液50 mLに試料0.1-0.2 gあるいは亜塩素酸塩酸化試料0.1-0.3 gを精秤して加え、25℃で168時間攪拌し、反応させた。反応終了後、試料を除去し、溶液2 mLを分取した。これに6 N 硫酸6 mL、0.02 N ヨウ素酸カリウム5 mLをこの順序で加え、振り混ぜながら室温で20分間反応させた。反応後、5%ヨウ化カリウム2 mLを加え、遊離してきたヨウ素を0.1 N チオ硫酸ナトリウムで滴定し、以下の式を用いて算出した。

カルボニル基量(mmol/glucose unit)

$$= 62.5 \times (a-b) \times f / \text{試料 g 数}$$

a : 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の滴定量(mL)

b : 同上空試験値(mL)

f : 0.1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の factor

ただし、セミカルバジッド溶液はセミカルバジッド塩酸塩1.74 gに0.2 N 重フタル酸カリウム250 mLを加え、水酸化ナトリウムでpH 4.0に調整し、全量を1 Lとして調製した。

2) カルボキシル基の定量法〔5〕

試料0.2 gを精秤し、これに0.1 N 塩酸15 mLを加え、振り混ぜながら室温で30分間洗浄した後、あらかじめ秤量してあるガラスフィルターを用いて口過した。この試料を少量の0.1 N 塩酸で洗浄し、続いて酸がなくなるまで水洗した。水洗後、吸引口過により、できるだけ水分を取り除き、フィルターごと秤量して試料中に残存する水分量を算出した。次に、分液ロートに0.34 mN 酢酸カルシウム溶液60 mLをとり、試料の入ったフィルターに滴下し、この操作を、溶液を循環させながら30分間繰り返した。この後、口液10 mLを分取し、緩衝溶液0.3 mLを加え、指示薬としてEBT試薬を加え、溶液の赤色が完全に消失するまでEDTA溶液で滴定し、以下の式を用いて算出した。

カルボキシル基量(mmol/glucose unit)

$$= 0.162 \times \{60 \times (a-b) - b \times c\} / \text{試料 g 数}$$

a : カルシウム溶液濃度(mN)

b : 口液濃度(mN)

c : 水分量(g)

緩衝溶液：28%水酸化アンモニウム(アンモニア水)中に、塩化アンモニウム67.5 gを溶解させ、全量1 Lとして調製した。

EBT 指示薬：メタノール100 mL中にエリオクロム・ブラック T(EBT)0.5 gとヒドロキシルアミン塩酸塩4.5 gを溶解させた。

EDTA 溶液：EDTA2 ナトリウム塩1 g、塩化マグネシウム($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)約0.025 gを1 Lの水に溶解させた。

2.3.2 亜塩素酸酸化法〔6〕

試料布0.7 gに水10 mL、亜塩素酸ナトリウム0.7 gを加え、さらにpH 3.0緩衝溶液10 mLを加え、40℃で72時間酸化させた。反応終了後、メタノール50-100 mL注加してから口過し、メタノールで洗浄した後乾燥させた。

pH 3.0緩衝溶液：溶液1 L中に酢酸5.8 gと酢酸ナトリウム8.2 gを溶かし、さらに少量のシュウ酸でpH 3.0に調整して得た。

2.3.3 重合度

試料布の重合度は、Staudinger と Mohr の方法〔7〕に準じてニトロセルロースに誘導体化し、このもののアセトン溶液の粘度から求めた。

ニトロ化：乾燥させた試料0.1-0.2 gを100 gの発煙硝酸、オルソリン酸および五酸化リン(6:5:4)の混合溶液中で0℃で12時間反応させた後、得られたニトロ誘導体を口別し、冷却した50%酢酸および冷水で十分洗浄した。洗浄後、試料の安定化処理として、100倍量のメタノール中で2時間還流した。

重合度測定：上記の方法で得られたニトロ化試料をアセトンに溶解させ、このアセトン溶液の25℃における粘度より次の式〔7〕を用いて重合度を求めた。

$$[\eta] = K_m \cdot P^\alpha$$

ただし、

$$K_m = 11 \times 10^{-4}$$

$$\alpha = 1$$

2.4 結晶化度および結晶領域の幅

X線回折装置ガイガーフレックス RAD-Ⅲ B(理学電機製)でゴニオメーター CN2155*6を用いてX線回折法(反射法)で測定した。X線は、ニッケルフィルターで単色化したCuK α 線を用いた。試料は総じて引張りなどの外力により容易に破断するため、試料をそのまま試料枠に固定し、測定に供した。各試料の020面等の回折強度および干渉幅から、Segalらの方法〔8〕により結晶度指数を結晶化度として(式1)、また、Scherrer式〔9〕(式2)を用いて、020面に垂直な微結晶の大きさを結晶領域

Table 1 Constructions of the Ancient Linens and the Weaving Yarns

Sample	Thickness (mm)	Yarn density		Diameter of yarns (mm)		Twist direction		Twist number (turns/inch)	
		ends/cm	picks/cm	end	pick	end	pick	end	pick
EW1	0.73	11.4	16.8	0.44	0.33	S	S	19.4	18.8
EW2	0.75	22.6	12.6	0.38	0.38	S	S	14.5	15.2
EW3	0.61	22.6	11.0	0.28	0.37	S	S	18.8	27.1
EW5	0.65	23.6	10.4	0.27	0.39	S	S	29.6	15.8
EW6	0.77	18.2	11.4	0.41	0.39	S	S	15.2	13.7
EW7	0.64	20.2	10.6	0.33	0.36	S	S	15.5	21.4
SW1-a	0.63	15.0	13.7	0.45	0.44	Z	Z	8.3	8.4

の幅として求めた。

$$\text{CrI}(\%) = |(I_{020} - I_{am}) / I_{020}| \times 100 \quad (1)$$

I_{020} : $2\theta = 22.8^\circ$ における (020) 面の干渉強度

I_{am} : $2\theta = 18.0^\circ$ における非晶領域による干渉強度

$$D(A) = k \cdot \lambda / (B \cdot \cos \theta) \quad (2)$$

K : 0.9 (定数)

θ : 回折角 (degree)

B : 半価幅 (radian)

λ : 入射 X 線の波長 (1.54×10^{-1} nm)

3. 結果と考察

3.1 試料

EW1 および 2 は顔料でオシリス神やアヌビス神などが描かれた彩色布片であるが、他の試料は彩色されていないものであり、これらの写真を図 1 に示す。これらの試料が発掘された墓内は光が全く入らず、1990年12月29日から翌年1月4日までの測定では、温度は 27°C で一定で湿度は 22.0 - 26.0% R.H. の範囲にあり、これらの値は一年を通じて大きくは変動しないとのことである [10]。

EW1 および 2 の彩色されていない部分と EW3, 5, 6 および 7 の現在の色は、黄土～茶色である。EW1 に関しては、ピンセット等で織物表面の顔料を削り取ったのみで分析に用いた。EW2 の彩色されていない部分およびその他の試料については、メタノールおよび水中に浸漬し、室温で振とうした。この洗浄によって、樹脂などに起因すると思われる茶色の着色物質の一部が抽出され、試料重量の 14 - 16% が減少した。発掘試料はすべて平織の麻 (すなわちリネン) であった。試料の織り組織、織り糸の構造と引張り強度については別報 [2] で報告するが、簡単に表 1 に示す。また、比較のため、これらの発掘試料布に近い番手の糸で織られた現代の麻布も

Table 2 Physical Properties of the Yarns of the Ancient Linens

Sample	Tensile strength (g/mm ²)		Elongation (%)	
	end	pick	end	pick
EW1	45	89	10.5	23.1
EW2	331	806	5.3	5.2
EW3	603	490	14.5	11.4
EW5	516	358	12.6	8.9
EW6	273	545	18.1	10.5
EW7	399	399	14.3	6.6
SW1-a	15971	17895	10.5	6.1

試料 (試料名 : SW1-a) として用いた。

表 2 に示すように、発掘試料の織り糸の引張り強度は、同一試料でもバラツキがあるが、総じて、SW1-a の 1/22 - 1/328 にも低下している。一方、引張り伸度の値には大きな差は認められず、現代の麻布よりむしろほとんどの発掘試料の方がわずかに大きい。

3.2 酸化度

光によるセルロースの分解は酸素の存在で促進されることが一般に知られている。これらの試料は、光の当たらない岩窟墓で発掘されたが、この場所は、外界の空気が流入しうる場所であるため、発掘試料のセルロース分子は酸化を受けている可能性がある。そこで、セルロース分子中のケトン基、アルデヒド基およびカルボキシル基の定量分析を行った。

繊維中のケトン基量およびアルデヒド基量はセミカルバジッド法 [4] で測定した。セミカルバジッド塩酸塩は、pH4 の溶液中でカルボニル基に定量的に付加する。過剰のセミカルバジッドと試料繊維を反応させ、下式に示すように、溶液中に残留しているセミカルバジッ

ドを酸化還元滴定することによって繊維中のカルボニル基量を測定する方法である。

まず、同法でカルボニル基量を、ケトン基とアルデヒド基量の和として求めた。次に、亜塩素酸ナトリウムを用いて同試料中のアルデヒド基のみを選択的にカルボキシル基に酸化させ、この酸化試料について再びセミカルバジッド法でケトン基量を測定した。アルデヒド基量は、先に求めたカルボニル基量とケトン基量との差として求めた。

カルボキシル基量は、ダイナミックイオン交換法〔5〕により測定した。過剰の酢酸カルシウム溶液と試料繊維を接触させて、繊維中のカルボキシル基と反応させた後、溶液に残存している未反応の Ca^{2+} イオンを EDTA 滴定で定量することによってカルボキシル基量を求めた。試料と分析試薬との反応時間を、セミカルバジッド法では7日間以上、ダイナミックイオン交換法では72時間以上に延長しても得られた変質基量が増加することはなかった。

これらの分析で求めた試料中のアルデヒド基、ケトン基およびカルボキシル基量を表3に示す。現代の麻布に

Table 3 Oxidation Stages of Ancient Linens

Sample	Aldehyde group	Ketone group (mmol/glucose unit)	Carboxyl group
EW1	56	102	1
EW2	75	50	5
EW3	70	31	6
EW5	126	38	6
EW6	67	57	5
EW7	117	51	8
SW1-a	15	6	5

比べ、カルボキシル基量はほとんど変化していないが、アルデヒド基は約4-8倍、ケトン基は5-17倍に増加している。表3から、たとえばEW1の場合、100個のグルコース残基あたり、平均5-6個のアルデヒド基および10個のケトン基が存在することになる。このように、発掘試料のセルロースは明らかに酸化を受けているが、少なくとも現時点では、生成したアルデヒド基あるいはケトン基がさらに酸化されカルボキシル基を生成するには至っていないことがわかる。

3.2 重合度

これらの試料の劣化の原因の一つとして、少なくとも

酸化が起こっていることが先の結果からわかったが、このような部分的に変性したセルロースの正確な分子量を測定することは、容易ではない。粘度による測定法についても、発掘試料のように部分的に酸化あるいは変性したセルロース分子の重合度測定に必ずしも最適な方法とはいえないが、現時点でセルロースの分子量の最も一般的な測定法である粘度法を用いて重合度の測定を試みた。測定に先立ち、Staudinger と Mohr の方法〔7〕に準じて試料をニトロ化しアセトンに可溶化してからアセトン溶液として粘度を測定した。

Table 4 Degrees of Polymerization of Ancient Linens Nitrated

Sample	D. P.
EW1	420
EW2	250
EW3	236
EW5	253
EW6	309
EW7	281
SW1-a	3090

表4で示すように、現代の麻布の重合度が3090であるのに対して、発掘試料の重合度はその1/7-1/13に減少していることがわかる。Kleinert〔11〕は紀元前2000年および同1500年の古代エジプトのリネンの重合度が、それぞれ269および225であることを報告しているが、これらの値は本研究で得られた値とよく一致している。

3.3 結晶化度および結晶領域の幅

X線回折法で Segal の方法〔8〕に準じて試料繊維の結晶度指数を結晶化度として、また、結晶領域の幅として、Scherrer 式〔9〕を用いて020面の干涉幅よりこれに垂直な方向の微結晶の大きさを測定した。これらの結果を表5に示す。発掘試料の結晶度指数は現代の麻布とそ

Table 5 Crystallinity Indices (CrI) and Crystallite Sizes in the Lateral Dimension (D_{020}) of the Ancient Linens

Sample	CrI (%)	D_{020} (nm)
EW1	73	4.3
EW2	62	5.8
EW3	73	5.1
EW5	71	5.5
EW6	63	4.7
EW7	68	5.3
SW1-a	62	4.7

れほど大きな差は認められず、むしろやや増加している傾向が見られた。また、すべての試料の D_{020} の値は4.3-5.8nmの範囲にあり、各試料間に顕著な差異は認められない。これらのことは、結晶構造は、020面に垂直な方向においては大きな変化がなかったことを示している。一方、SW1-aとEW2のX線回折写真を比較すると、SW1-aで観察された002面の干渉がEW2では見られず、結晶の軸方向に規則性がなくなっていることが先の研究で示唆された[12]。これらのことから、結晶領域におけるセルロース分子の変質は繊維表面から内部へ均一に進行するよりもむしろ、繊維軸方向に不連続的に起こっていることが考えられる。

4. 結 論

以上の結果を総合すると、この遺跡のような低湿度で光の当たらない環境下では、セルロース分子の分解反応の一つとして遅い酸化反応が進行しており、アルデヒド基およびケトン基は生じているが、カルボキシル基の生成には至っていなかった。また、セルロース分子鎖の切断も起こっており、重合度は、比較試料として用いた現代の麻布の1/7-1/13に低下していた。これらの結果に加えて、(020)面の回折強度を用いて求めた結晶度指数は現代の麻布の値とほぼ等しかったこと、結晶領域の幅(D_{020})も比較試料の値と比べ、大きな差は認められなかったこと、先の研究結果から示唆されたように、結晶の軸方向の規則性が失われていることも考慮すると、次のことが結論される：乾燥した暗所での長期にわたる保存により、麻布のセルロースでは、主としてグリコシド結合の酸化がゆっくりと進行し、分子鎖の切断が起こっていると考えられる。一般に、このような酸化を含む分解反応はまず非晶領域で起こり、さらに劣化が進むにつれ、結晶領域へと進行していくことが予測されるが、今

回得られた結果から、結晶領域におけるセルロース分子鎖の分解は、繊維表面から内部へ進行するよりもむしろ、繊維軸の方向に不連続的に進行している可能性が高い。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、御指導いただいた昭和女子大学家政学部故大野泰雄教授、発掘試料を御提供いただいた早稲田大学文学部桜井清彦教授、また、発掘場所の気候に関し御教授いただいた昭和女子大学家政学部故江本義理教授に深謝の意を表します。

文 献

1. 桜井清彦, 吉村作治, 吉成 薫, 近藤二郎, 考古学ジャーナル, **253**, 35 (1985)
2. 菊地美知子, 小原奈津子, 投稿準備中
3. B. Ranby, "Wood Processing and Utilization", (J. F. Kennedy, G. O. Phillips and P. A. Williams Ed.), Ellis Horwood Limited, Chichester, p. 353 (1989)
4. 山本純三郎, 宮田 徹, 工化, **62**, 1433 (1959)
5. M. Sobue and M. Okubo, *Tappi*, **39**, 415 (1956)
6. W. K. Wilson and A. A. Padgett, *Tappi*, **38**, 292 (1955)
7. H. Staudinger and R. Mohr, *Ber.*, **70**, 2296 (1937)
8. L. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin, Jr., and C. M. Conrad, *Text. Res. J.*, **29**, 786 (1959)
9. J. L. Hengstenberg and H. Mark, *Z. Krist.*, **69**, 271 (1928)
10. 江本義理, 日本文化財科学会, 日本文化財科学会第8回大会研究発表要旨集, p. 43 (1991)
11. T. N. Kleinert, *Holzforschung*, **26**, 46 (1972)
12. 中山栄子, 菊地美知子, 小原奈津子, 昭和女子大学紀要「学苑」, **614**, 26 (1990)