

## 短報

FTIR/ATR 微分スペクトルによる  
天然繊維の劣化状態の評価

谷田貝麻美子

## 1. はじめに

フーリエ変換赤外分光分析法 (FTIR) は、古代染織品を構成する繊維の同定的手段としてしばしば利用されている。迅速で簡便な方法であり、全反射 (ATR) 法で測定を行えば、試料を非破壊で分析できるという利点もある。さらに、古代染織品の繊維や、保存科学的研究において人工的に促進劣化させた繊維に対し、その劣化状態を IR スペクトルから評価しようとする試みもなされている。しかし、劣化により繊維分子の化学構造変化が生じたとしても、それがもたらすスペクトルの変化はいっばんに微小で、見出しにくく定量的な取扱いが困難であることが多い。

そこで本研究では、近年、繊維加工の分野などにおいて、微小なスペクトル変化を解析する方法として注目されている微分スペクトル法により、繊維の劣化状態を検討することを試みた。

吸収スペクトルの解析における微分スペクトルの利用については、いくつかの総説や解説がある (Bridge et al.: 1987, Jasse: 1987, 市川: 1983)。微分スペクトルの測定法には光学的方法もあるが、広く用いられているのは、吸収スペクトルをもとにコンピュータによって演算を行う方法である。現在では、分光光度計の標準的なデータ処理機能として内蔵されていることが多い。スペクトルの微分を行うとバンド幅が狭くなるので、ブロードなバンドのピーク位置の決定や、ショルダーピークや近接したバンドの分離などに有効である。また、微分スペクトルにおけるバンドの大きさは濃度に比例するため、定量的な取扱いが可能である。高次微分を行うほど分解能は向上するが、スペクトルが複雑となり S/N 比も悪くなるため、目的に応じて適当な次数を選ぶ。通常は、1 次または 2 次微分が用いられる。微分スペクトルは元の吸収スペクトルの変化の割合を波長 (または波数) に対して示したものであるから、元のスペクトルにおけるピークは、1 次微分ではゼロに、2 次微分では元のピークと逆向きのピーク (トラフ) となる。繊維加工の分野では、種々の化学処理によって酸化や還元を受けた羊毛繊維に対する応用例が報告されており (Gomez et al.: 1995, Carr et al.: 1993, Douthwaite et al.: 1993)、2 次微分スペクトルにおいて、羊毛を構成するケラチンの化学構造変化が見い出されている。

---

千葉大学教育学部: 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

キーワード: フーリエ変換赤外分光分析法 (Fourier transform infrared spectroscopy), 微分スペクトル (derivative spectroscopy), 天然繊維 (natural fiber), 光劣化 (photodegradation), 熱劣化 (thermal degradation)

本報では、人工的に光劣化または熱劣化させた種々の天然繊維を試料として、FTIR/ATR スペクトルを測定し、さらにその2次微分スペクトルを求めて解析した。その結果、従来の方法では明瞭に見出すことのできなかった、劣化に伴うスペクトルの変化をより容易に検出することができた。それにより、種々の保存環境や保存状態におかれた古代染織品の繊維の劣化状態の差異について、より詳細に検討できる可能性を示すことができた。

## 2. 実験

### 2.1 試料布

たんぱく質繊維として羊毛と絹、セルロース繊維として綿と麻の、計4種類の天然繊維の平織白布（衣生活研究会）を用いた。40℃の0.1%非イオン界面活性剤水溶液中で1h浸漬洗浄を行った後、イオン交換水で十分すすぎ、自然乾燥して使用した。

### 2.2 試料布の促進劣化処理

太陽光近似光源を用いた光照射または熱処理のいずれかの方法により、異なる時間促進劣化処理を行って、劣化状態の異なる試料を作成した。光照射は、促進耐候性試験機（島津製作所サンテスタXF-180）を用い、キセノンランプ/ホウケイ酸ガラスフィルタを光源として、放射照度663 W/m<sup>2</sup>（300～800nm）で行った。熱処理は、150℃の恒温器中に試料布を吊るして行った。

### 2.3 FTIR/ATR 微分スペクトルの測定

光劣化または熱劣化させた試料布を10mm×35mmに裁断し、ATRプリズム（KRS-5）の両面に密着させ、島津製作所FTIR-8200PCにより、波数範囲4000～400cm<sup>-1</sup>でFTIR/ATRスペクトルを測定した。積算回数100回、分解能2cm<sup>-1</sup>とした。得られたスペクトルは、内蔵のデータ処理機能を用いてATR補正、ならびに、平滑化処理を適宜行った後、2次微分を行った。2次微分スペクトルにおける各バンドのピーク位置ならびに強度を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 たんぱく質繊維の劣化とFTIR/ATR微分スペクトルの変化

図1に、羊毛の未処理試料（a）と240h露光試料（b）のFTIR/ATRスペクトルを示す。露光試料を未処理試料と比較すると、amide I（1630cm<sup>-1</sup>）、amide II（1515cm<sup>-1</sup>）、amide III（1230cm<sup>-1</sup>）に由来する各バンドの吸収強度の相対的な変化や、1650～1750cm<sup>-1</sup>付近のC=Oに由来すると考えられる吸収の増大が認められる。このようなスペクトル変化は、光による羊毛ケラチンのポリペプチド鎖の切断を示唆していると考えられる。さらに羊毛のIRスペクトルの特徴として、1200～1000cm<sup>-1</sup>の領域に、S-O伸縮振動に由来する吸収が多数現れることが知られてい

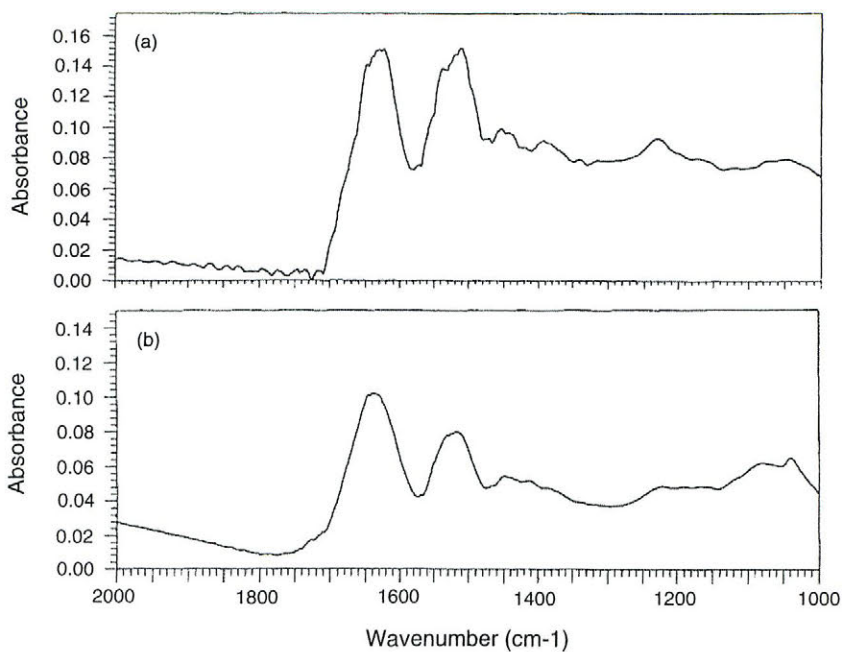


図1 未処理羊毛(a)および240h露光した羊毛(b)のFTIR/ATRスペクトル (2000~1000 $\text{cm}^{-1}$ )  
 Fig. 1 FTIR/ATR spectra in the region between 2000 and 1000 $\text{cm}^{-1}$  of (a) untreated wool and (b) wool exposed to light for 240

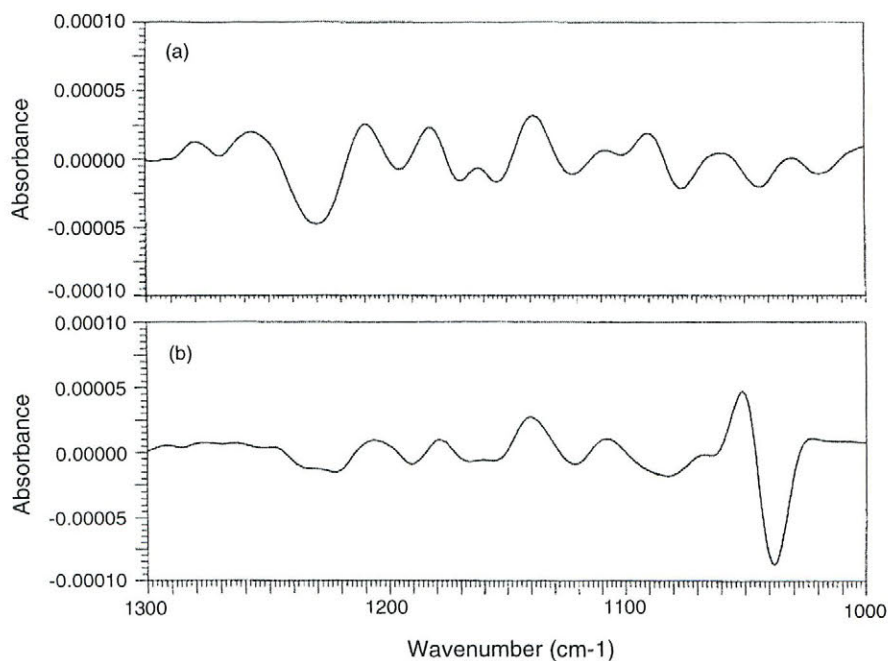


図2 未処理羊毛(a)および240h露光した羊毛(b)のFTIR/ATR 2次微分スペクトル (1300~1000 $\text{cm}^{-1}$ )  
 Fig. 2 Second-order derivative FTIR/ATR spectra in the region between 1300 and 1000 $\text{cm}^{-1}$  of (a) untreated wool, and (b) wool exposed to light for 240

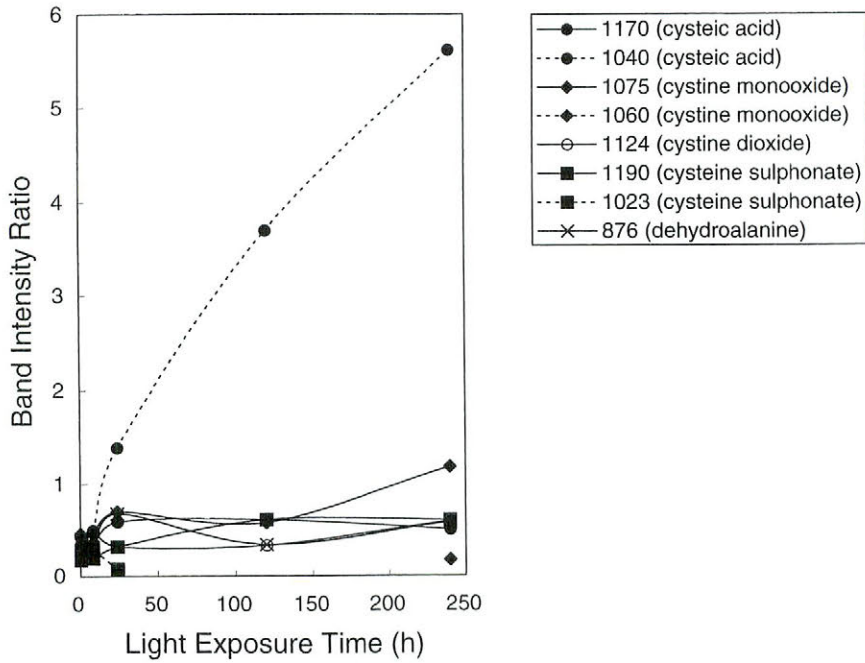


図3 羊毛のバンド強度の露光時間による変化 (amide IIIのバンド強度に対する比)  
 Fig. 3 Band intensities of wool as a function of light exposure time (Ratios to that of amide III band)

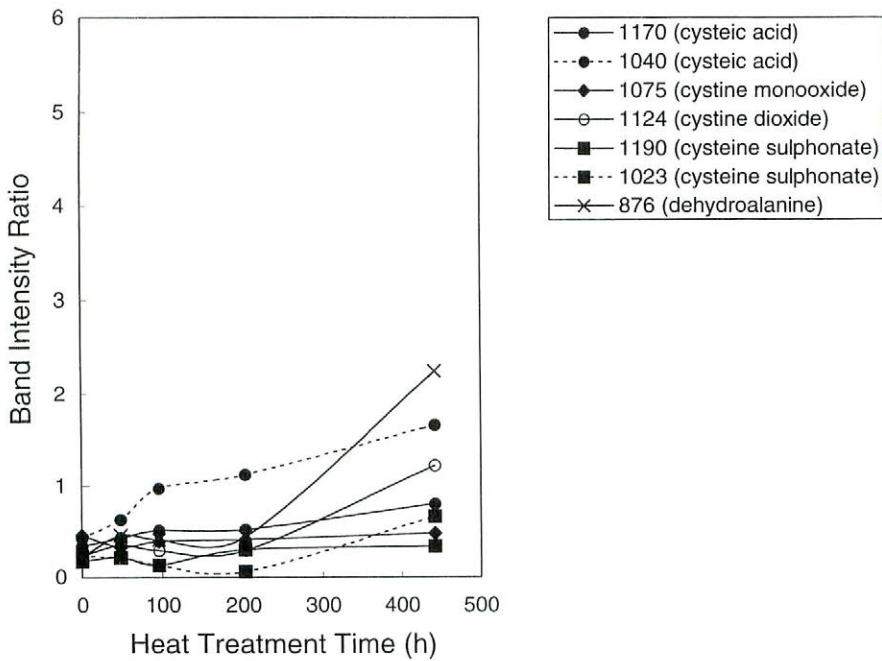


図4 羊毛のバンド強度の熱処理時間による変化 (amide IIIのバンド強度に対する比)  
 Fig. 4 Band intensities of wool as a function of heat treatment time (Ratios to that of amide III band)

る。図1の未処理試料と露光試料では、この領域に明らかな変化が認められるものの、バンドの重なり合いが詳細な解析の妨げとなっている。そこで、これらのスペクトルの2次微分を求めたところ、図2に示すように近接したバンドが分離し、それぞれのバンドのピーク位置とバンド強度の決定が可能となった。バンド強度はベースラインからピーク（元の吸収スペクトルと逆向き）までの値をとり、Gomezら（1995）の方法に従って、 $1230\text{ cm}^{-1}$ のamide IIIのバンド強度を基準として強度比を求めた。図3は、露光時間の異なる羊毛試料について、 $1200\text{ cm}^{-1}$ より低波数に現われる主なバンドのamide IIIのバンドに対する強度比を露光時間に対してプロットしたものである。バンドの帰属はGomezら（1995）、Carrら（1993）、Douthwaiteら（1993）に従った。この図より、光劣化した羊毛ケラチンにおいては、cystine残基のジスルフィド結合の開裂により種々の酸化物が生成されること、そのうち主な生成物は、 $1040\text{ cm}^{-1}$ に吸収をもつcysteic acidであることがわかる。Carrら（1993）は、羊毛を太陽光に20週間暴露して同様の結果を得ている。また、熱劣化した羊毛について同様に求めた結果を図4に示す。熱劣化の場合も光劣化と同様にcysteic acidの生成が認められるが、他のcystine酸化物の生成と比較してさほど顕著でないことがわかる。この結果は、光劣化と熱劣化では、羊毛ケラチンの酸化の反応経路が異なることを示している。

一方、絹たんぱく質であるフィブロインは構成アミノ酸にcystineを含まないので、劣化に伴うIRスペクトルの変化は羊毛と比べて特徴に乏しく、一般に見出しにくい。しかし、光劣化または熱劣化した絹において、amide I、amide II、amide IIIの相対的な強度の変化やC=Oの吸収の増大など、羊毛の場合と同様に、ポリペプチド鎖の切断を示唆する変化が観察された。2次微分スペクトルでは、その変化を一層明瞭に観察することができた。

### 3.2 セルロース繊維の劣化とFTIR/ATR微分スペクトルの変化

セルロース繊維が光や熱によって酸化劣化を受けると、カルボニル基やカルボキシル基を生成することが知られている。これらの官能基はIRスペクトルにおいて、 $1600\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 付近および $1700\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 付近にそれぞれ吸収を示すが（Cardamone：1989、Cardamone et al.：1992、Ferrero：1998）、低濃度ではその吸収は明瞭でなく、また、吸着水の吸収に妨害されるなどして検出しにくいことも多い。

図5に、綿の未処理試料（a）と120 h露光試料（b）のFTIR/ATRスペクトルを示す。未処理試料と比較すると、露光試料では $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近や $1730\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収の増大が認められる。これらのスペクトルの2次微分を行うと（図6）、その違いをよりはっきりと観察することができる。露光時間の異なる綿試料について、Cardamone（1989）の方法に従い、CH伸縮振動による $2900\text{ cm}^{-1}$ のバンド強度を基準として、これらのバンドの強度比を求めた。結果を図7に示す。図7（a）において、露光時間の増大に伴い、綿セルロース中にカルボニル基およびカルボキシル基の増加する傾向が認められ、その増加はカルボニル基の方がカルボキシル基よりも大きいことがう

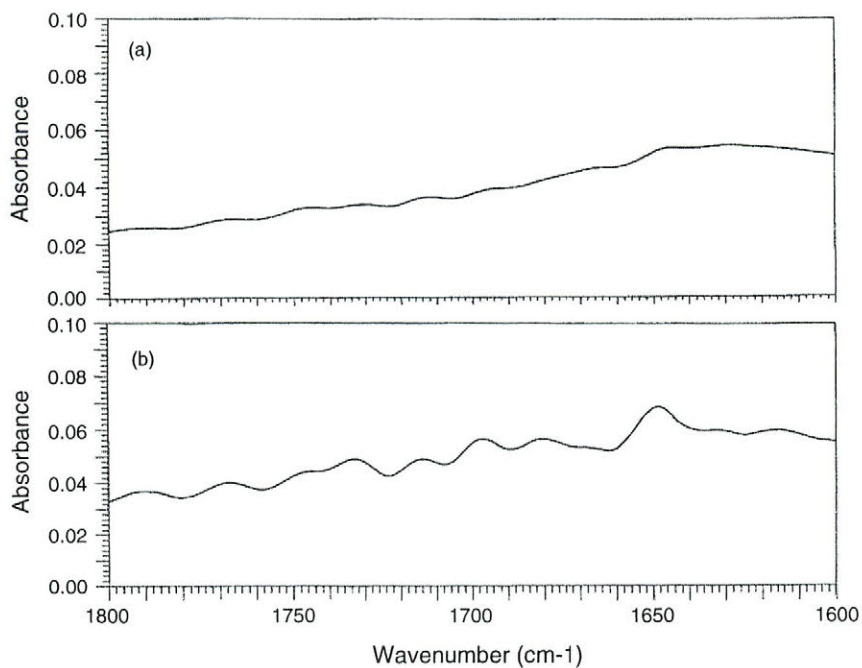


図5 未処理綿 (a) および 120h 露光した綿 (b) の FTIR/ATR スペクトル ( $1800 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ )  
 Fig. 5 FTIR/ATR spectra in the region between  $1800$  and  $1600 \text{ cm}^{-1}$  of (a) untreated cotton and (b) cotton exposed to light for 120

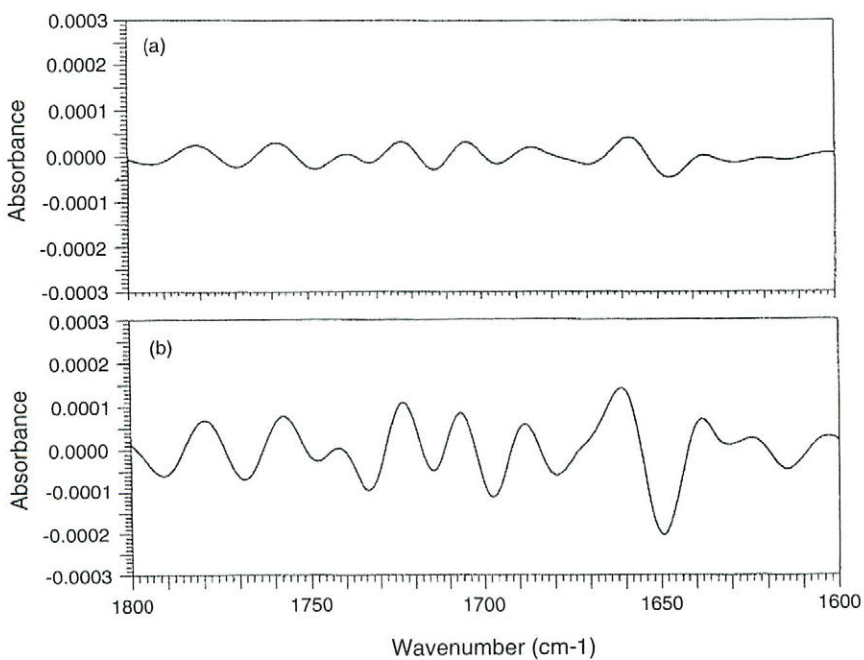


図6 未処理綿 (a) および 120h 露光した綿 (b) の FTIR/ATR 2次微分スペクトル ( $1800 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ )  
 Fig.6 Second-order derivative FTIR /ATR spectra in the region between  $1800$  and  $1600 \text{ cm}^{-1}$  of (a) untreated cotton, and (b) cotton exposed to light for 120

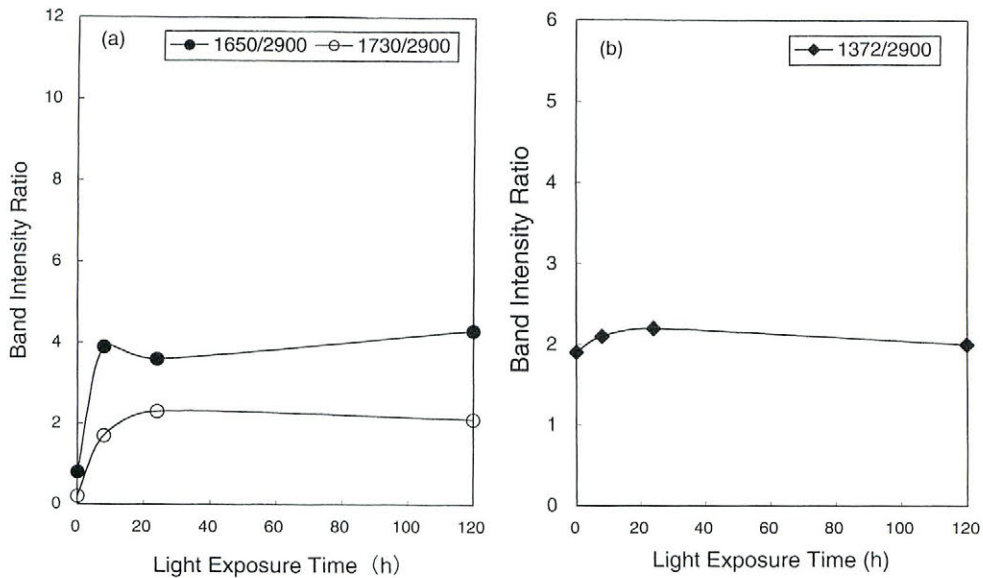


図7 CH (2900 cm<sup>-1</sup>) のバンド強度に対する綿のバンド強度比の露光時間による変化:

(a) 1650 cm<sup>-1</sup> バンド(カルボニル基)および 1730 cm<sup>-1</sup> バンド(カルボキシル基)、(b) 1372 cm<sup>-1</sup> バンド(結晶化度)

Fig. 7 Band intensity ratios for cotton to that of 2900 cm<sup>-1</sup> CH band as a function of light exposure time.

(a) 1650 cm<sup>-1</sup> band (carbonyl) and 1730 cm<sup>-1</sup> band (carboxyl), (b) 1372 cm<sup>-1</sup> band (crystallinity index)

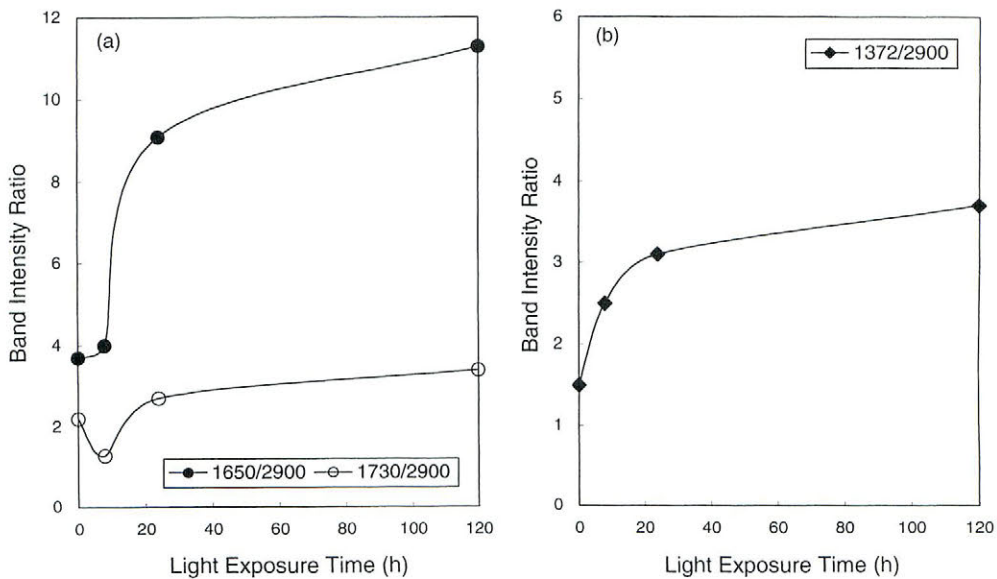


図8 CH (2900 cm<sup>-1</sup>) のバンド強度に対する麻のバンド強度比の露光時間による変化:

(a) 1650 cm<sup>-1</sup> バンド(カルボニル基)および 1730 cm<sup>-1</sup> バンド(カルボキシル基)、(b) 1372 cm<sup>-1</sup> バンド(結晶化度)

Fig. 8 Band intensity ratios for linen to that of 2900 cm<sup>-1</sup> CH band as a function of light exposure time.

(a) 1650 cm<sup>-1</sup> band (carbonyl) and 1730 cm<sup>-1</sup> band (carboxyl), (b) 1372 cm<sup>-1</sup> band (crystallinity index)

かがえる。また、図7 (b)には、 $2900\text{ cm}^{-1}$ のバンドに対する $1372\text{ cm}^{-1}$ のバンドの強度比もあわせてプロットした。 $1372/2900$ バンド強度比は、IRスペクトルから求められるセルロース繊維の結晶化度の相対的な尺度として知られており、X線回折によって求めた結晶化度とよく対応するとされている (Nelson et al.: 1964)。経年劣化または促進劣化に伴うセルロース繊維の結晶化度の変化については、増加するという報告 (Wentz: 1986, Berry et al.: 1977) と、低下するという報告 (Chen et al.: 1996) の両方が見られる。図7 (b)に示すように、2次微分スペクトルから求めた綿の結晶化度は、露光時間の増大に伴って微増する傾向が認められる。

露光した麻についても同様に検討を行った。結果を図8 (a)および(b)に示す。綿と同様に、光劣化した麻においても露光時間の増大に伴ってカルボニル基とカルボキシル基の増加や、結晶化度の増加の傾向が認められる。いずれの変化も綿の場合に比べて顕著なことから、綿よりも麻の方が光による影響を受けやすいと考えられる。さらに、熱劣化した綿、麻の場合も、光劣化した綿、麻と同様の変化が見られたが、その変化は光劣化よりも小さい結果となった。

ここで促進劣化させた試料は、繊維の種類や促進劣化の方法・条件によって程度は異なるものの、いずれも強度低下、黄変、pHの低下を示しており (谷田貝: 1997 および未発表データ)、このことから分子鎖の切断や官能基の生成がうかがえる。今後、IRスペクトルのより詳細な解析を行うことで、劣化に伴うこうした物理的・化学的性質の変化との関連を議論できる可能性が期待される。

#### 4. まとめ

古代染織品の繊維や、保存科学的研究において人工的に促進劣化させた繊維の劣化状態をIRスペクトルを用いて評価する際、繊維の化学構造の変化が微小なときには、スペクトルの変化が見出しにくいことが多い。このような場合、微分スペクトルを求めることにより、スペクトルの微小な変化を検出し、定量的に検討を行える可能性を確認することができた。本報では、光や熱により人工的に酸化劣化させたたんぱく質繊維およびセルロース繊維に対し、この方法を応用した。その結果、露光時間や熱処理時間の増大に伴う官能基の増加が示唆され、劣化に伴う繊維の化学構造変化に関して若干の知見を得ることができた。今後、この方法を用いて、保存環境の違いによる古代染織品の繊維の劣化状態の差異や、保存科学的見地から種々の環境要因が及ぼす繊維の劣化機構への影響について、より詳細な情報が得られるものと期待される。

本研究の一部は日本文化財科学会第17回大会 (2000, 佐倉市) で発表した。

(2000. 8.28 受理)

#### 参考文献

市川哲生 (1983) 多波長情報の処理による効果. 「微小スペクトル変化の測定—生体試料を中心として」(井上頼直編) 学会出版センター pp. 57-81



- 谷田貝麻美子 (1997) 染織品の劣化における酸性化—人工的に劣化させた布の表面 pH および抽出 pH の測定. 東横学園女子短期大学紀要 32 : 37-43
- Berry, G. M., S. P. Hersh, P. A. Tucker and W. K. Walsh (1977) Reinforcing Degraded Textiles. Part I : Properties of Naturally and Artificially Aged Cotton Textiles. "Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value". American Chemical Society pp. 229-248
- Bridge, T. P., A. F. Fell and R. H. Wardman (1987) Perspectives in Derivative Spectroscopy, Part I - Theoretical Principles. Journal of the Society of Dyers and Colourists 103 : 7-27
- Cardamone, J. M. (1989) Nondestructive Evaluation of Aging in Cotton Textiles by Fourier Transform Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy. "Historic Textile and Paper Materials II". American Chemical Society pp. 239-251
- Cardamone, J. M., K. M. Keister and A. H. Osareh (1992) Degradation and Conservation of Cellulosics and their Esters. "Polymers in Conservation". The Royal Society of Chemistry pp. 108-124
- Carr, C. M. and D.M. Lewis (1993) An FTIR Spectroscopic Study of the Photodegradation and Thermal Degradation of Wool. Journal of the Society of Dyers and Colourists 109 : 21-24
- Chen, H. L., K. A. Jakes and D. W. Foreman (1996) SEM, EDS, and FTIR Examination of Archaeological Mineralized Plant Fibers. Textile Research Journal 66 : 219-224
- Douthwaite, F. J., D. M. Lewis and U. Schumacher-Hamedat (1993) Reaction of Cystine Residues in Wool with Peroxy Compounds. Textile Research Journal. 63 : 177-183
- Ferrero, F., F. Testore, G. Malucelli and C. Tonin (1998) Thermal Degradation of Linen Textiles : The Effects of Ageing and Cleaning. Journal of the Textile Institute 89 : 562-569
- Gomez, N., M. R. Julia, D. M. Lewis and P. Erra (1995) The Use of FTIR to Investigate Modifications to Wool treated with Sodium Sulphite and Cationic Protein Hydrolysate. Journal of the Society of Dyers and Colourists 111 : 281-284
- Jasse, B. (1987) Use of Curve Analysis to Analyze Overlapping Bands in the Infrared Spectra of Polymers. "Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers". Plenum Press pp. 245-259
- Nelson, M. L. and R. T. O'Connor (1964) Relation of Certain Infrared Bands to Cellulose Crystallinity and Crystal Lattice Type, Part II. Journal of Applied Polymer Science 8 : 1325-1341
- Wentz, M. (1986) Experimental Studies on the Effect of Aqueous and Nonaqueous Treatments on Historic Textiles. "Historic Textile and Paper Materials" American Chemical Society pp. 211-230

## The Use of FTIR/ATR Derivative Spectroscopy to Evaluate Degradation of Natural Fibers

Mamiko YATAGAI

Faculty of Education, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

In evaluation of degree of degradation in naturally or artificially aged fibers by infrared spectroscopy, it is often difficult to detect slight changes in the spectra caused by chemical structural changes of the fiber. In this study, derivative spectroscopy was applied to improve band resolution on FTIR analysis of degraded fibers.

The FTIR/ATR spectra were measured on the protein and cellulosic fabric samples artificially aged by light exposure with a xenon arc lamp or by heat treatment at 150 °C, and then differentiated to the second order derivative. In the second derivative spectra, the spectral changes were observed and followed quantitatively. Formation of some functional groups in the fiber molecules, such as cysteic acid in wool keratin, and carbonyl and carboxyl groups in cotton cellulose, was observed with increasing in exposure time to light or heat.