

## 〔報告〕 紫外線照射および電子線照射した劣化絹における 経年変化の挙動予測とその作業性

早川 典子・中村 恵里花\*・佐藤 千晴\*\*・岡 岩太郎\*\*・川野邊 渉

### 1. はじめに

電子線照射を利用して劣化させた絹を絹本絵画の修復に用いる手法は、昭和40年代に開発され<sup>1)</sup>、昭和41～49年度（42年度を除く）の8ヵ年にわたる群馬県指定文化財「十六羅漢図（長楽寺所蔵）」修理事業での使用を端緒<sup>2)</sup>に、国指定文化財においては、昭和45-47年の重要文化財「両界曼荼羅（敷曼荼羅）（教王護国寺所蔵）」、国宝作品としては昭和54-56年「伝源頼朝像・平重盛像・藤原光能像」において使用され<sup>3)</sup>、現在では多数の作品にて活用され、絹本文化財修復の基本的な選択肢として広く広まっている。昭和40年代にこのような開発がなされた経緯としては、文化財修復の件数が増加する中、従来は似たような組織の古絹を探して使用していたが、量的に間に合わなくなったことが挙げられるが、また、文化財修復という概念が公的に発展しつつある時代であり、文化財修復の行為の中で、古い資料の破壊につながるような作業を避けるようになったことも背景にあったと考えられる。

現在では、電子線照射絹は、国宝修理装演師連盟が取りまとめて独立行政法人日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所と連携して作製する事業が安定的に行われ、東洋絵画の修復において欠かせない材料となっている。これは、今後の修復作業に使用する予定の画絹（未精練の平織絹）を各工房から提出し、それを指定の照射回数で照射して作製するという形をとっている。

その一方で、現在使用されている電子線劣化絹については、使い勝手や入手方法に課題がないわけではなく、よりよい材料を検討する研究は継続されている。

開発当初から糸の痩せ具合、上擦れ（著者注：絹繊維上部の物理的な損傷と考えられる）、古色などが不足していることや、触感としても繊維の折れ方が異なること、裏打ちの接着が経年劣化絹より悪いこと、補彩がしにくいことなどが『表具の科学』で述べられている<sup>1)</sup>。これらの性質の差異は技術者側の対応熟練により現在では課題と認識されなくなったものもあるが、依然として経年劣化した絹にもう少し類似した材料を得たいという希望は潜在的に存在している。

これらに対応するために川野辺らは紫外線とオゾンを用いた絹の人工劣化を試みている。その結果、オゾンを用いた劣化絹が経年劣化絹と最も近い風合いを持つものが短時間で得られたが、何らかの副反応の懸念があることとオゾンの管理が難しいことから、オゾン照射に比較的類似した劣化状態を示す長波長紫外線を用いた劣化絹が電子線劣化絹の代替として提案されているが、作製に長時間を要することが課題とされている<sup>4)</sup>。その後、佐野らが電子線劣化絹と紫外線照射絹の変化について、化学構造含めて解析し、電子線照射絹では全体的にランダムな分解が生じて分子量が低下するのに対し、長波長紫外線照射では芳香族アミノ酸の分解が、短波長紫外線照射ではペプチド結合部位での分解が優先して起きると推定している<sup>5)</sup>。そして、

\*2019年度～2021年度に東京文化財研究所在籍、\*\*株式会社 岡墨光堂

紫外可視分光スペクトルで江戸期の試料と鎌倉期の試料を測定したところ、江戸期の試料においては芳香族アミノ酸のピーク強度がペプチド結合のピーク強度より大きく減少しており、鎌倉期の資料になると芳香族アミノ酸のピークはほぼ認められなくなっていることから、経年劣化資料は長波長紫外線による劣化促進と類似した経過を辿っているのではないかと推定している<sup>6)</sup>。また、江戸期の絹試料の走査電子顕微鏡とレーザー顕微鏡の観察でも長波長紫外線照射のものが電子線照射や短波長紫外線照射の試料より近いことも記載されている<sup>5)</sup>。

これらを踏まえて、紫外線照射、特に長波長紫外線照射を用いて劣化させた絹は電子線照射絹よりも作品に負担をかけない材料として認識はされてきたものの、一方で作製に長時間必要であることから、修復現場では積極的な導入はなされていないのが現状である。

近年、電子線照射による劣化絹の他にも、手元で少量の絹の劣化をさせたい、あるいは画絹ではなく、表装裂に用いる絹を他の裂に合わせて少し弱めたい等の絹に関する細かい需要が生じている。そこで、本稿では、紫外線照射した絹と電子線照射した絹について、経年変化の予測として、照射絹に強制劣化を行うことで、評価したことを報告する。併せて、実際に使用する技術者からの所感についても記録する。

## 2. 劣化方法

平織絹（経糸65本/cm、緯糸80本/cm、21デニール）を用いて85℃のお湯で表・裏面ともに湯引きした上で以下の方法で劣化させ、試料絹を作成した。

紫外線照射、電子線照射それぞれの方法は以下の通りである。

### 紫外線照射絹

紫外線ランプ：極東蛍光灯40 W（詳細情報を図1に示す）

照射装置：内寸87 cm × 55 cm の装置内にランプを5 cm 間に1本の間隔で18本を並べ上から照射。下から加湿しつつ照射した（図2）。装置内は結露も生じる程度の湿度環境であったため、100% rh に近いと考えられる。

対象物までの距離・その距離での紫外線量：4 cm（2 mW/cm<sup>2</sup>）

照射時間：4週間

### 電子線劣化絹

発生装置：コッククロフト・ウォルトン装置

照射：電子線およびX線

加速電圧：1.99 MeV

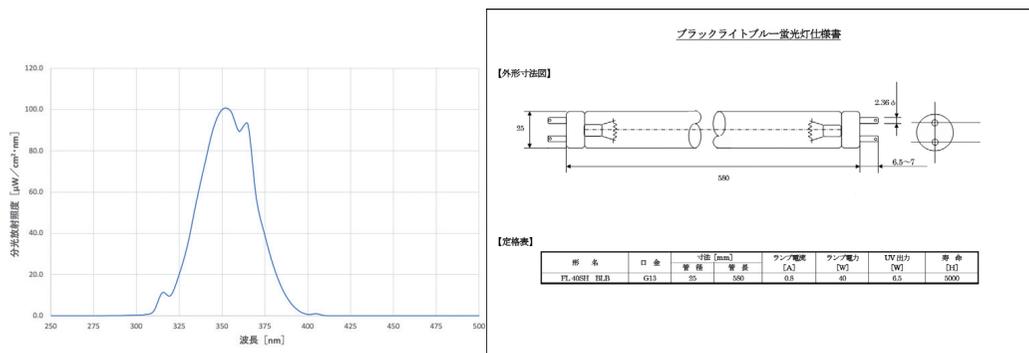


図1 紫外線照射に使用した蛍光灯の分光放射照度と仕様



図2 紫外線照射装置

電流：4.20 mA  
照射量：20 kGey  
コンベアー速度：2.39 m/min  
照射回数：8回照射

### 3. 評価方法

#### 3-1. 強制劣化を用いた経年変化の変化予測試験

作製した各劣化絹について、その後の経年劣化を想定してさらに湿熱処理（80℃、65% rh）を4週間施し、2週間ごとに変化を評価した。

##### 3-1-1. pH測定

イオン交換水1 mL に対して絹12 mg を30分間浸漬し、その浸漬液を測定した。測定はHORIBA 製コンパクト pH メータ LAQUA twin pH-33B を使用した。

##### 3-1-2. 引張試験

試験試料を長さ2 cm、糸5本ずつの幅に切断した試料を30本用意し、測定に供した。測定はAutograph AGS-G（株式会社島津製作所製）を用い、引張速度は5 mm/min であり、23℃、50% rh 条件下で測定した。

得られた測定結果のうち、最大値と最小値を除いた平均値をその試験片の引張強さとして算出した。

##### 3-1-3. 色差測定

コニカミノルタセンシング製分光測色計 CM-2600d を用いて測定を行った。各試験片の  $L^*a^*b^*$  値を正反射光除去法により3回測定して平均値を算出し、未処置の絹の湿熱処理前のデータとの色差  $\Delta E^*ab (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$  を算出してその試験布の色差として評価した。なお、測定は3 cm 四方の試料を3枚重ね、それをろ紙10枚の上に置いて行った。

### 3-1-4. 走査電子顕微鏡 (SEM) 観察

試料をプラチナ蒸着した上でスライサー (ジヤスコエンジニアリング社製 HW-1-S) にて切断し、その断面と側面を ThermoFisher 製 Phenom Prox G6により観察した。観察条件は真空度1.0 mPa、電圧10 kV、観察倍率5000倍である。

### 3-2. 技術者による作業上の使用感の評価

平織絹 (経糸65本/cm (21デニール)、緯糸100本/cm (14デニール)) を用いて85℃のお湯で表、裏面ともに湯引きした上で2.の方法で劣化させ、試料絹を作成した。それらに通常の文化財修復で使用する工程を施し、使用感を確認した。

行なった作業は、矢車を用いた下染め、絵具の適用 (膠・絵具が定着するか、水への馴染みやすさ、作業性の確認)、布の削り (補絹を行なった後の端の整形のために行う) である。具体的な作業方法は以下の通りである。矢車による下染めは、中村漢方薬店 (京都府京都市) より購入した韓国製矢車を、室温のイオン交換水と重量比1:9で混合した上で1時間浸漬後、20分煮出して抽出した液を刷毛にて塗布し乾燥させた。乾燥後に水洗いを行い、pH 7.5に調整した炭酸カリウム水溶液を媒染液として10分浸漬し、水洗い後、乾燥させた。絵具の適用は特製黄土上汁、代赭、黄土 (以上、放光堂製) と墨 (古梅園製) を膠 (ナカガワ胡粉製) と混ぜ (比率: 特製黄土上汁7 g + 代赭3 g + 黄土1 g + 墨0.5 g + 膠1.5 g + 浄水100 g)、刷毛で絹の上に塗布した。

## 4. 結果と考察

### 4-1. 強制劣化を用いた経年変化の予測試験

得られた結果を図3~6に示す。

全ての試験において、電子線照射および紫外線照射では同様の傾向が得られたものの、個々の試験によって、傾向の強弱は異なることが明らかになった。色差と引張強度に関しては、紫外線照射試料の方が、電子線照射試料よりも未処理の試料に近い値を示したが、pHについては、紫外線照射試料の方が電子線照射試料よりも低く、かつ変化も大きいことが明らかになった。これは先行研究で述べられている分解機構の差異が反映していると考えられる<sup>5),6)</sup>。フィブロインの紫外線照射による変化については、西が2537 Åの水銀灯を用いて、*p*-オキシフェニルピルビン酸、*p*-オキシフェニル酢酸、*p*-オキシ安息香酸が生成することを報告している<sup>7)</sup>。西が用いたのは短波長の紫外線ではあるものの、芳香族アミノ酸に変化があることが確認されており、電子線劣化絹とは異なる劣化機構を持つとの佐野らの報告と矛盾しない。つまり絹へ

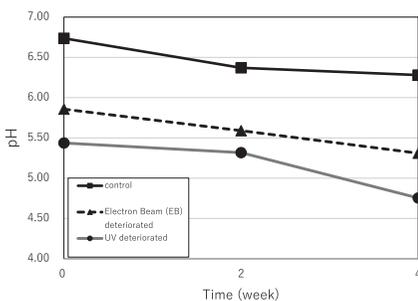


図3 強制劣化による pH の変化

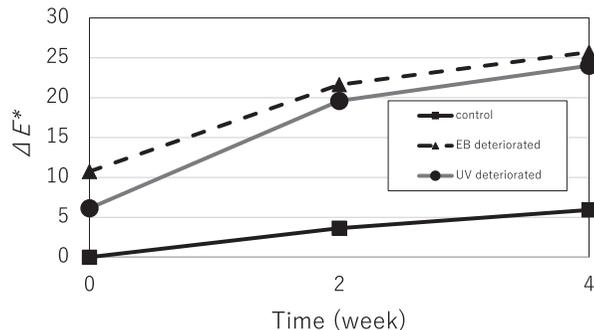


図4 強制劣化によって生じた色差

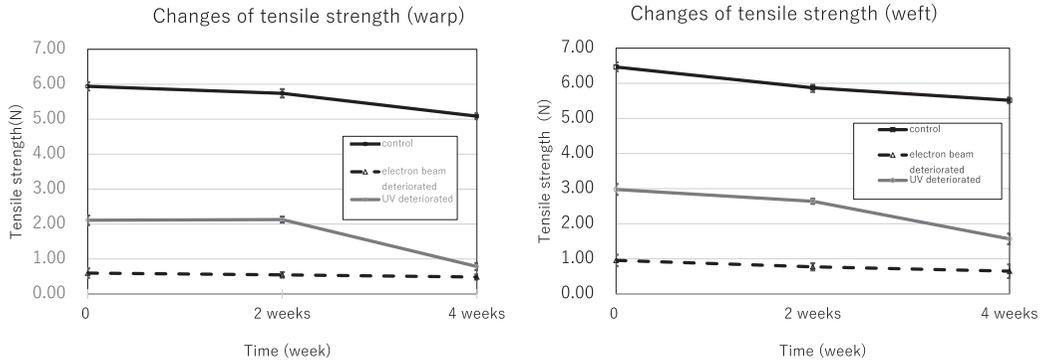
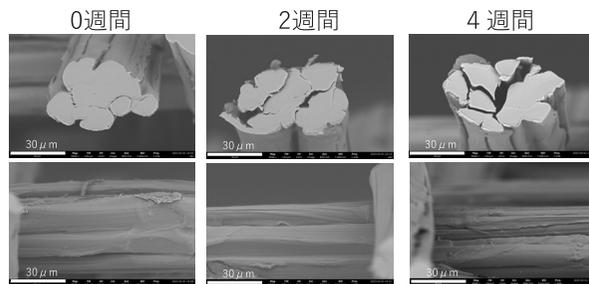
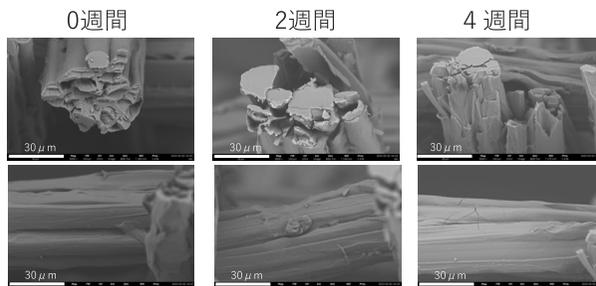


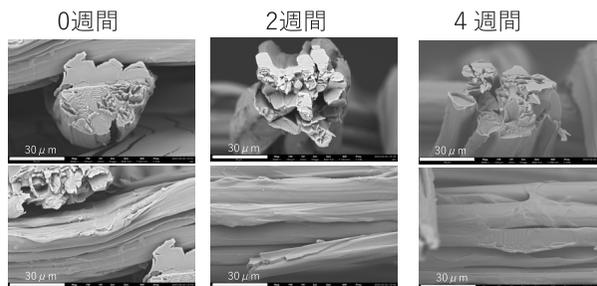
図5 強制劣化によって生じた強度変化 (左: 経糸、右: 緯糸)



未処置の絹の強制劣化による変化 (上段: 断面、下段: 側面)



紫外線 (UV) 照射した絹の強制劣化による変化 (上段: 断面、下段: 側面)



電子線(EB)照射した絹の強制劣化による変化 (上段: 断面、下段: 側面)

図6 強制劣化させた絹糸の走査電子顕微鏡画像

の紫外線照射においては電子線を用いた場合と異なり、優先的に有機酸が生成する変化が生じるため、今回の試験の pH の変化についてはこの点が影響していると考えられる。電子線照射による絹への影響と反応機構が異なることはこのことでも裏付けられる。現在、世界的な潮流として、作品修復中の作品および修復材料の pH については、両者が近い値を持つことが望ましいとの方向性になっている<sup>8)</sup>。pH が紫外線照射絹の場合の方が低い値になることを認識した上で、使用する周辺材料（古糊や本紙料絹）の pH を把握し、使用していくことが望ましいと考えられる。また、使用前に水を通すことで劣化絹の pH を中性にするなどの方法もあることは認識しておきたい。

SEM 画像においては、未処理の絹は大きな変化はないが、紫外線照射した絹においては4週間後に繊維表面に亀裂が確認される。このような亀裂は経年劣化した絹や今回作製した紫外線照射絹より高い強度で劣化させた絹でも確認されており<sup>6)</sup>、経年劣化した絹に近い経過をたどる場合、このような変化を生じると考えられる。一方、電子線を照射した絹は、特に断面で明確であるが、作製した段階でかなり空隙が確認されており、これが引張試験における強度の低さと照応していると考えられる。そのためすでに強度が落ちているため、その後の湿熱劣化においても大きな変化が生じにくいと考えられる。これは、作品上に使用した場合の安定性があるとも捉えられる。

#### 4-2. 技術者による作業上の使用感の評価

今回使用した紫外線照射絹についての作業者の所見は以下のようなものであった。色は良好である。曲げたら折れるが、切れる事はなく柔軟性がある。カッターで切断した場合の発色は、「切りにくく芯があるような感じがする」。

また、実際の作業工程と、その際の使用感について、表1に示す。各工程においての使用感覚には大きな差異はなかったものの、絵具の定着状況と裏打ちした場合の糊浮きの発生に大きな違いが生じた。絵具の定着状況は、電子線照射した絹では不均一な部分が生じており、さらに着色程度も低く、色が薄い傾向となった。顕微鏡でも、糸の色が薄く、ムラがあることが確認される。画像を図7に示す（撮影機材：Dino-Lite Edge/5MP AM7915Series）。また、糸自体も電子線照射した絹は細くなっている傾向が見受けられる。これらは、電子線により繊維全体がランダムに分解していると示唆した佐野らの考察とも矛盾しない。裏打ちの浮きについては、未処置のものが最も大きく、ついで紫外線照射絹、電子線照射絹では糊浮きはほぼ確認されなかった。これも劣化の程度との関連性があると考えられ、劣化した絹糸は脆弱なため、接着時に被着材の形状に添いやすいためと推察される。

また、これらの作業を通じて得られた電子線劣化絹と紫外線劣化絹との使用感覚の比較は下記のようなものであった。

・糸の切れやすさ	電子線照射＞紫外線照射
・水が入った場合の糸の伸縮	未処置＞＞紫外線照射＞電子線照射
・水が入った場合の糸の揺らぎ	電子線照射＞紫外線照射
・染めやすさ	紫外線照射＞電子線照射
・絹目の痩せ	電子線照射＞紫外線照射

表1 作業工程と技術者による所見

作業名称	作業内容	所見
染料染め	1. 試験絹をレーヨン紙で挟み、刷毛にて矢車抽出液を塗布する。	いずれの絹にも特に変化なし
	2. 染色した試験絹を吊り干して乾燥させる。	いずれの絹にも特に変化なし
	3. 乾燥状態の試験絹のレーヨン紙を外し、新たなレーヨン紙で挟み水洗、定着しなかった染料を流す。	いずれの絹にも特に変化なし
	4. 水洗した試験絹を吊り干して乾燥させる。	いずれの絹にも特に変化なし
	5. 乾燥状態の試験絹を炭酸カリウム媒染液 (pH 7.5) に10分浸す。	いずれの絹にも特に変化なし
	6. 媒染液を流し、試験絹を水洗い、乾燥させる。	いずれの絹にも特に変化なし
絵具染め	1. 乾燥させた試験絹をレーヨン紙で挟み、10%の膠で溶いた絵具を刷毛で塗布する。※使用絵具は特製黄土上汁、代赭、黄土、墨の混色	絵具染めの工程では、作業性に特段変化は感じられなかった(絵具の絡み具合や作業性)
	2. 試験絹上のレーヨン紙を剥がし、ドライヤーで絵具が垂れない程度に乾かす。	いずれの絹にも特に変化なし
	3. ある程度乾かした試験絹を毛氈の上に置き、下のレーヨン紙を剥がしドライヤーで乾燥させる。	いずれの絹にも特に変化はなかったものの、絵具の付着状況に差異が生じた
仮裏打ち	1. 楮紙と布海苔を用いて試験絹を裏打ちした。	※乾燥後に未処理の絹に顕著な糊浮きあり、紫外線照射絹には部分的に糊浮きあり、電子線照射絹にはほぼ糊浮きなし

## 5. おわりに

東洋絵画の保存修復では欠失した本紙料絹部分に、電子線照射して劣化させた絹を補うことが通例化しており、安定した修復作業の一端を担っている。しかし、電子線照射絹は、一括して作製しておくため、修復現場で生じた細かなニーズに対応することが難しい現状がある。また、電子線照射絹においては、補彩作業が不均一になりやすく、発色が控えめになりやすい等の改善を要する点の指摘もある。本稿では、紫外線照射を使用した劣化絹を作製し、その上で電子線劣化絹と同様に、経年変化予測のための強制劣化試験と、作業者により使用感の比較を行なった。

紫外線照射絹は、電子線照射絹よりも経年劣化した絹に近い変化を示すことが明らかになったが、pHの変化については電子線照射した絹よりも早く、これは経年劣化に近い加水分解挙動を取るためと考えられる。また、色の着色などは紫外線照射した絹の方が定着が安定している傾向が確認されたが、糊浮きなどについては電子線照射絹より生じやすい傾向があった。引張強度は電子線照射絹の方が落ちており、紫外線照射絹の方が健全に近い状態であった。現在では電子線照射した絹に、現場の多くの技術者が適応してきているため、強度の残る紫外線照射絹を用いる場合は、今までの作業性と異なる可能性があることには注意が必要であろう。紫

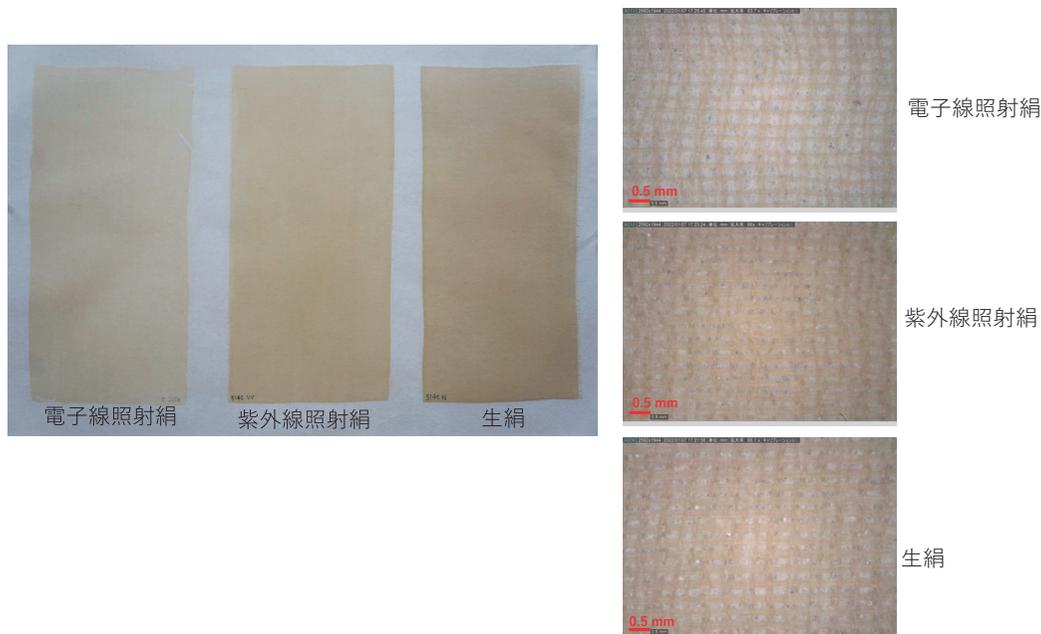


図7 作業前の試験布（上）染色工程終了後の繊維顕微鏡画像（右）

外線照射は、装置の調製なども電子線照射よりは行いやすく、現場での調整が行いやすい利点がある。また、画絹のみならず表装裂の表面調整などにも用いることが可能である。さらに、近年には、乾繭を用いない伝統技法の絹の場合、経年後の劣化が生じにくい傾向があることも明らかになっており<sup>9)</sup>、これらの情報を正確に把握し、作品の状態に合わせて、様々な選択肢から適切な材料を使用していくことが、文化財の保存においては重要であると考えられる。

### 参考文献

- 1) 樋口清治、西浦忠輝：「6. 電子線による補修用絹の劣化促進処理」、『表具の科学』第四章軸装作品の保存と修復、155-163（1977）
- 2) 岡興造（談）：第8回 新しい材料と技術（1）電子線劣化絹の開発、web 修復、2021年1月号、[https://www.bokkodo.co.jp/web/2101\\_vol8.html](https://www.bokkodo.co.jp/web/2101_vol8.html)（2024年11月23日参照）
- 3) 株式会社岡墨光堂編集：国宝伝源頼朝像・国宝伝平重盛像・国宝伝藤原光能像修理報告」（1983）
- 4) 川野辺渉、佐野千絵、米山めぐ美、三浦定俊、田畔徳一、岡岩太郎：紫外線劣化絹の修復材料への応用の可能性、保存科学、35、40-48（1996）
- 5) 佐野千絵、米山めぐ美、川野邊渉、増田勝彦、三浦定俊、馬淵久夫：電子線劣化など各種劣化促進処理された補修用絹の劣化機構に関する考察、保存科学、40、1-13（2000）
- 6) 佐野千絵、増田勝彦：絹繊維の放射線劣化による美術工芸品の補修材料の開発、繊維学会誌（繊維と工業）、57(4)、8-14（2001）
- 7) 西寿己：フィブロインの紫外線とアルカリによるチロシン残基の分解物（1）、日本蚕糸学会雑誌、43(2)、119-128（1974）
- 8) 東京文化財研究所保存科学研究センター修復材料研究室、クレモネージ・パオロ『文化財修復

処置に関するワークショップ：『ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法』（2021）

- 9) 早川典子、岡部迪子、濱田翠、山府木碧、菊池理予、古川攝一、秋本賀子、志村明：画絹の物性に及ぼす断面形状・殺蛹方法の影響—大和文華館所蔵作品調査データ含めて—、保存科学、58、1-20（2019）

キーワード：劣化絹（artificial deteriorated silk）；紫外線（UV irradiation）；電子線（electron beam）；劣化予測（accelerated aging test）；東洋絵画修復（East Asian painting）

## The Comparison of Ultraviolet-Ray Irradiated Silk and Electron Beam Irradiated Silk on the Prediction of the Changes after Conservation Treatment and its Workability

HAYAKAWA Noriko, NAKAMURA Erika\*, SATO Chiharu\*\*,  
OKA Iwataro\*\* and KAWANOBE Wataru

In the conservation treatment on East Asian silk paintings, electron beam irradiated silk has been used for over 50years as infill silk. Before the development of this method, conservators used to old silk under natural deterioration, however it had been gradually difficult to acquire the suitable silk for conservations on not only the quantity but also quality point of view. Conservators prepare the electron beam irradiated silk (EB-silk) using suitable silk which has similar to original's weave structure and thread width. On the other hand, electron beam irradiated silk has several issues to solve in its color, strength, adhesiveness with paste, colorability, and so on. In addition, electron beam irradiation needs large-scale device, so conservators can prepare the irradiated silk only a few times in a year. The demand to adjust the deterioration degree of silk has been potentially in the conservation site.

In this paper, we evaluated the changes of characters of the ultraviolet-ray irradiated silk (UV-silk) and electron beam silk after used them and also verify their workability for conservation treatments. The tensile strength of EB-silk showed clearly lower than UV-silk at the starting point, but the strength UV-silk was gradually decreasing its strength during acceleration ageing test to close to EB-silk. Color change was similar to both silks, UV-silk kept the slightly lower change for the accelerated aging test. It is noted that pH value of UV-silk showed lower than EB-silk, while the tensile strength of UV-silk showed higher than EB-silk. It is assumed that the result was affected by the degradation mechanism of silk by UV which reported in references, UV makes silk generate organic acids, while EB irradiation just breaks down the silk molecules. On the workability evaluation by conservators, UV-silk was good stability of strength, colorability, stability of woven structure than EB-silk. These results will be useful in the case of conservators select suitable infill silk based for each original.

---

\*Enrollment in TRICP FY2019-FY2021

\*\*OKA Bokkodo Co., Ltd