

出土有機質付着物の 材料分析

1 はじめに

2012年から奈良文化財研究所都城発掘調査部と保存修復科学研究室は共同で、土器に残存する有機質物質の同定分析をはじめた。これは、これまで肉眼観察で漆とされていた有機質物質の一部が、実際には油脂成分に由来する物質であることがわかったためである。近年、有機質分析はGC/MSが主流となってきたが、GC/MSは現状では高価な分析方法であり、本研究ではGC/MS分析による確認を必要最小限利用しながら簡便なFT-IRによる分析方法を確立しようとするものである。今回、燈明皿黒色付着物質についてフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)による有機質分析をおこない、そのスペクトルパターンの解析をおこなった結果、一部の試料において油脂成分と特定できる可能性を示すことができたので報告する。

2 分析試料と分析方法

分析対象の土器8点の試料番号を表18に示す。これらは奈良時代から中世のもので、口縁部に黒色のススのような物質が集中的に付着していることから、燈明皿とみてまちがいない。黒色の付着物質は微量採取しFT-IRによる分析(Bruker社Alpha 4 cm^{-1} ,128scan,ATR1ref)をおこなった。その中で詳細な分析が必要と判断した試料に対して、二段階加熱熱分解ガスクロマトグラフィ質量分析法(Pyro GC/MS)による分析をおこなった。Pyro GC/MSについては住友金属テクノロジー株式会社に分析を依頼した。

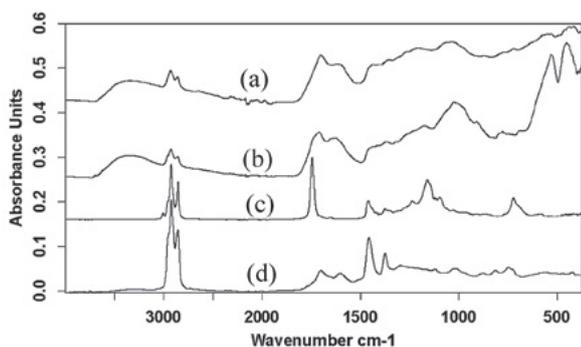


図100 試料のIRスペクトル

(a) 出土漆試料 (b) 漆塗手板 (c) 荳胡麻油 (d) アスファルト

3 燈明皿黒色付着物質の調査

図100に有機質物質の参考試料として (a) 出土漆試料のIRスペクトル、(b) 漆塗手板(現代の漆)、(c) 荳胡麻油(油脂成分)、(d) アスファルトのIRスペクトルを示す。(a)・(b)の漆試料を比較すると大きなピーク変化は見られず、劣化によるスペクトル変化が少ないことがわかる。また(a)・(b)の漆試料と(c)の燈明皿に用いる油脂成分はIRスペクトルが異なるため、FT-IRを使うことで区別することができる。ところが油脂成分は、酸化分解や、土壌、胎土などの無機成分の混入によって、IRスペクトルは漆と非常に酷似したパターンとなる。今回分析対象とした燈明皿黒色付着物質についても図100(c)の様な油脂成分のIRスペクトルよりも(a)・(b)といった漆のIRスペクトルに酷似したパターンが得られた。そこで、これらのデータが漆なのか油脂成分が変質したものなのか、検証をおこなった。

試料No.5の分析結果 図101に試料5のIRスペクトルを示す。この試料は8点の分析試料の中で最も漆に近いスペクトルパターンが得られた。各ピークの帰属としては、高波数側に3,350 cm^{-1} にOHが、2,926-2,855 cm^{-1} にメチル基(CH₃)またはメチレン基(CH₂)が、低波数側では1,701 cm^{-1} にカルボニル基(C=O)が見られ、黒色付着物質が有機質物質であることを確認した。さらに1,586 cm^{-1} にカルボン酸塩のC-Oと見られるピークが、1,407 cm^{-1} にメチレンのCH_xまたは炭酸塩のCOO⁻と推定されるピークが見られた。1,010 cm^{-1} の強い吸収はSi-O-Siなどの無機成分や炭酸塩のC-Oなどに由来するものと思われる。全体のスペクトルパターンからは黒色付着物質は油脂成分よりも漆の特徴を有しているが、1,586 cm^{-1} 周辺のピークについて、漆であれば1,650~1,630 cm^{-1} に出現する傾向があることから、符合しない。そこで、この試料についてPyro GC/MSによる分析をおこない、含有成分をあきらかにすることで黒色付着物質の同定をおこなった。

図102に試料5のTIC(350℃)を示す。Pyro GC/MSの分析の結果、350℃では主にC₈~C₂₁の脂肪酸とカルバミン酸フェニルエステルが検出され、特にパルミチン酸(C₁₆)とステアリン酸(C₁₈)が、次いでオレイン酸(C₁₈:1)が顕著に検出された。550℃では、不飽和脂

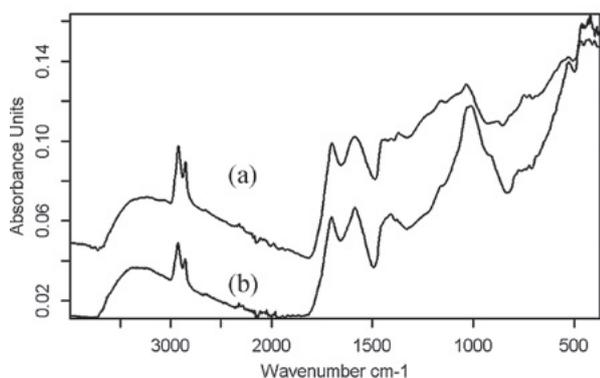


図101 試料5のIRスペクトル
(a) 出土漆試料 (b) 試料5

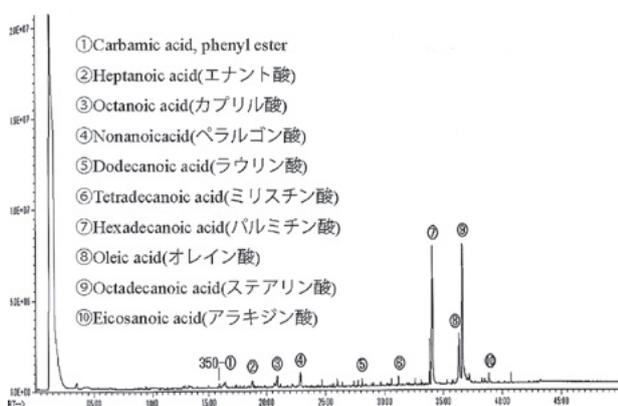


図102 試料5のTIC (350°C)

肪族炭化水素と飽和脂肪族炭化水素の2成分が1セットで検出された。これらのことから、試料は高級脂肪族炭化水素 (C18以上) を有する油脂成分に由来する物質であることがわかった。

主成分が高級脂肪族炭化水素であり、350°Cで漆に特徴的なウルシオールやラッカーゼが検出されなかったことから、試料5が漆である可能性は低く、油脂と結論付けるに至った。

その他の試料の分析結果 試料5が油脂成分であるとの前提に立つと、そのIRスペクトルから、1,650~30cm⁻¹前後にブロードなピークが検出される試料では漆、1,600~1,585cm⁻¹前後にブロードなピークが検出される試料では油脂成分として区別できることがわかった。また、試料が油脂成分であるならばIRスペクトルの1,407cm⁻¹周辺のピークは炭酸塩に帰属されると考えられ、IRスペクトルの1,450~1,400cm⁻¹の波数領域のピークトップの位置からも漆と油脂成分を区別することが可能と思われる。

図103に試料1~8までIRスペクトルを示す。上記の検証結果から、試料2・3・5・6・8の黒色付着物質

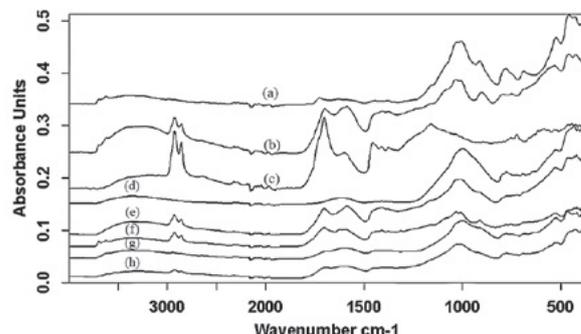


図103 分析試料のIRスペクトル

(a) 試料1 (b) 試料2 (c) 試料3 (d) 試料4 (e) 試料5
(f) 試料6 (g) 試料7 (h) 試料8

表18 試料の番号と試料名、油脂成分検出結果一覧

試料名	試料番号	油系材料
試料1	216次 6AAY GO31 大土坑 910123	-
試料2	259次 6AAD OJ10 橙黄色バラス 950718	○
試料3	314-7次 6AFJ OQ18 穴1 000728	○
試料4	140次 6ABI AM48 東西溝A R-80102	-
試料5	279次 6AFF DO69 土坑2層層 970225	○
試料6	309次 6BKF KT33 99110	○
試料7	279次 6AFF DO69 土坑2 970225	-
試料8	338次 6BVS KT67 東西溝 011205	○

についてはピークトップの波数位置から油脂成分であると判断した場合、これらが燈明皿であるとする考古学的所見と矛盾しない。特に試料3のIRスペクトルは全体のスペクトルパターンが酸化した油脂成分と非常に酷似した結果が得られた。それ以外の試料についても、油脂と同定するには至らなかったものの、その可能性を否定する結果ではなかった。

4 まとめ

今回の調査結果から、出土油脂は埋蔵環境中で劣化し、FT-IRで分析すると、出土漆とスペクトルパターンが非常に酷似するが、①1,650~1,580cm⁻¹の波数領域にあるブロードなピークトップが1,650~1,630cm⁻¹にあれば、このピークはカルボニル (C=O) に帰属し、漆と判断することができること、②ピークトップが1,600~1,580cm⁻¹にあれば、カルボン酸塩が生成された油脂成分と判断できることがわかった。今後は、油脂成分と判断できた場合の油の種類についても検証していきたい。

(赤田昌倫・高妻洋成・神野 恵)