

シンクロトロン顕微赤外分析による古代絹の材質分析

はじめに 周知のとおり、遺跡からは各種の有機質遺物、たとえば動植物繊維、漆、琥珀などが出土することが多いが、有機質遺物は一般に劣化分解して断片化あるいは粉末状になっている。このような場合、それらの材質同定は困難であるが、出土後の保存処理や考古学的知見として不可欠の重要な情報である。本研究所では約十年以前から有機質遺物の材質同定の重要性に留意し、顕微赤外分析法 (FT-IR: フーリエ変換赤外分析) による研究を進めてきた。その結果、約 1 mg 以下の微小な試料が採取できれば複雑な試料調製をせずに迅速に材質同定が可能となってきた。研究所では以前から各時代の出土絹についての赤外スペクトルを測定しデータを蓄積しているが、その中でも注目されるのは古墳時代、たとえば 3 世紀後半の下池山古墳や 6 世紀の藤ノ木古墳から出土した絹繊維の赤外スペクトルである。これらの試料では絹分子の主要吸収ピークであるアミド I (1650cm^{-1} 付近) およびアミド II (1550cm^{-1}) の吸収強度が減少すると共に 2 つのピークが次第に合一して幅広い 1 つの吸収になっている。現在までこのようなスペクトルの変形は、国内外の試料でも報告されておらず、変形理由について検討することが重要である。(図61)

シンクロトロン顕微赤外分析法の特色 赤外吸収スペクトルの所見から長年月間の埋蔵に伴う有機質遺物の劣化機構の解明が進んでくるに従い、一層精細な分析法が必要となってきた。そのため兵庫県播磨にある高輝度光科学研究所の SPring-8 の高輝度放射光を利用する実験を開始した。高輝度放射光はシンクロトロンで加速された電子が蓄積リング中で進行の接線方向に放出する電磁波であり、その赤外波長部分を利用する顕微赤外分析法は、従来の顕微赤外分析法に比べて次に記すような優れた特色を持っている。

①放射光源の輝度の高さ 光源の輝度がきわめて高いので試料に入射する光束径を小さくすることができる。従来の方法では約 $50\mu\text{m}$ 必要であったが、今回の方法では約 $5-10\mu\text{m}$ で測定可能である。この結果、採取試料量をさらに微量化できるので文化財にとって一層望ましい分析法である。さらに本法では光源の輝度が高いので従来

法よりも厚みの大きい薄層でも赤外光が透過できる。したがって劣化の著しい試料でも過度にプレスしなくてよいので分子構造の著しい変形が生じる可能性をできるだけ避けることができる。試料はプレスした後、金属台と共に測定試料台に載せ反射配置の透過法でスペクトルを測定する。

②偏光スペクトル測定の容易さ 高輝度放射光は本来偏光性を有する光源であり、微小試料に対して指向性の鋭い直線偏光、あるいは楕円偏光を照射することができるので、たとえば古代絹繊維の偏光赤外スペクトルの測定が容易である。

絹繊維の偏光赤外分析 先に説明したアミド I、II の吸収帯はいずれも絹繊維を構成するフィブロイン分子のアミノ酸同士を連結するペプチド結合に由来することが既に知られているが、上記の吸収帯の変形はフィブロイン分子の立体構造を形成する、 α -helix, β -sheet, random coil などの成分構成比が長期間の埋蔵に伴う絹繊維の劣化分解により変化するためと推定される。このため既にカーブ・フィッティング法によるシミュレーションでスペクトル曲線を解析し、変形は主としてランダムコイル成分の分解による可能性を明らかにした²⁾。しかし構成成分の正確な帰属検討には偏光スペクトルの測定が必要であるが、研究所の顕微赤外分析計には偏光測定用付属装置がない。さらに極微量の試料に対しては上述のように高輝度放射光を光源とする偏光測定のほうが一層優れた特色を持っているので、平成16年後半から SPring-8 と協力して予備的検討を続け、著者らの研究目的に有効な方法であることを確認した。たとえば現代参照品の絹について、シンクロトロン放射光による偏光赤外スペクトルは図62に示してあるが、それぞれのアミド I、II の吸収帯についてカーブ・フィッティング法によるシミュレーションをおこない構成成分ピークの帰属を検討した。その成果を出土絹試料に応用してどの構成成分が長年月の埋蔵環境下で変化しているか検討する。平成17年度前期からは本研究に関する課題申請「赤外顕微鏡による絹染織文化財の劣化機構に関する研究」が放射光利用研究促進機構によって承認され、4月以降本格的な実験をおこなうことになっている。

研究に協力された佐々木良子博士に謝意を表す。

(佐藤昌憲/客員研究員)

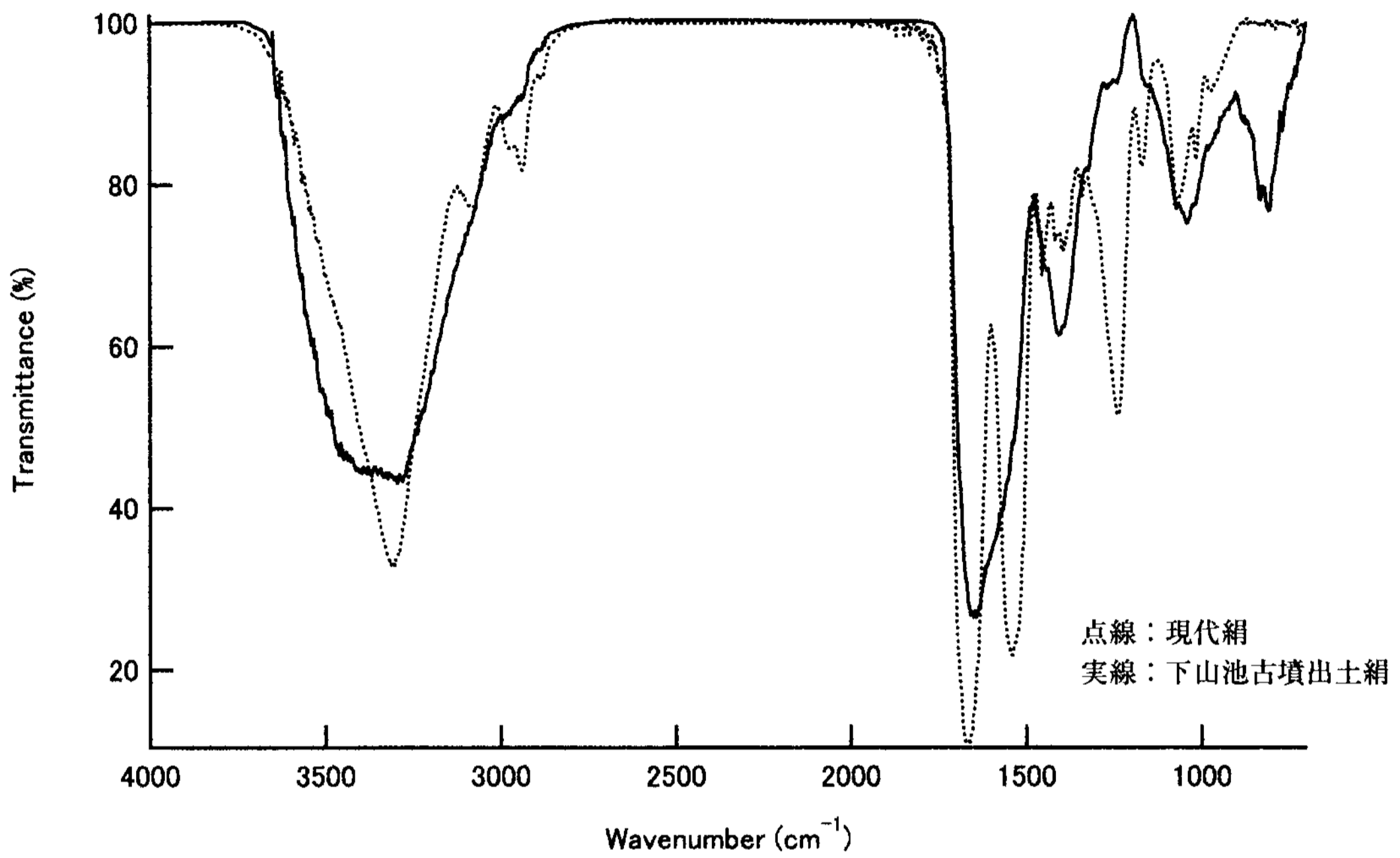


図61 下山池古墳出土の絹の赤外スペクトル

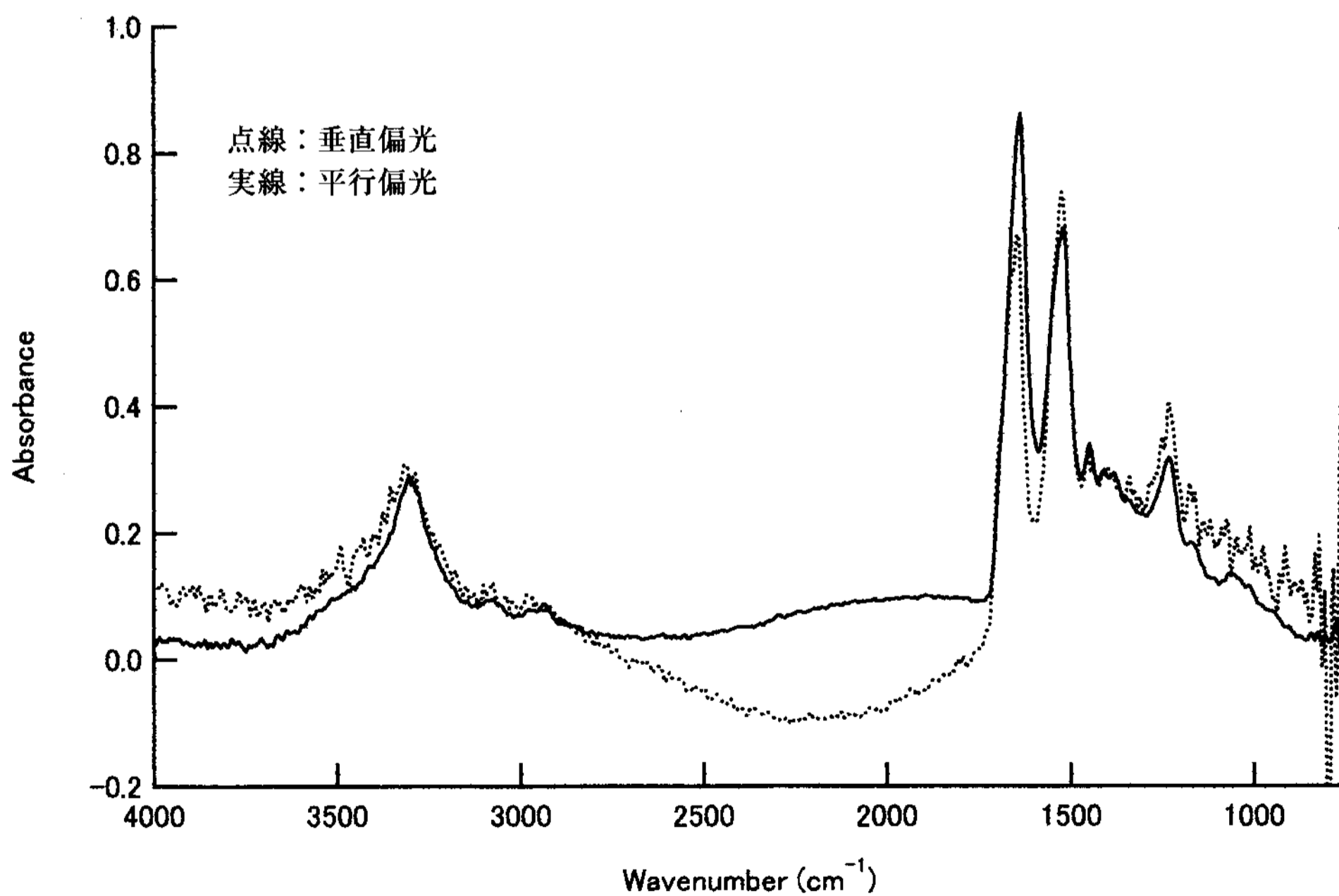


図62 現代絹の偏光赤外スペクトル

註)

M. Sato and Y. Sasaki; "Microscopic identification of textile fibres, natural dyestuffs and Japanese lacquers", Post Proceedings of the 6th conference of Infrared and Raman User's Group (Florence, Italy) (2004)

M. Sato and Y. Sasaki; "Studies on ancient Japanese silk fibres using FT-IR microscope", Post Proceedings of the First Annual Conference, Textile Conservation Centre, University of Southampton, Winchester, U.K. (2004)