

SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS

HITACHI

MAY / JUL. 1992
VOL.35 NO.3

U.D.C. 902

目次

特集 蘇る古代の世界——考古学

巻頭言

人間の歴史を探る科学 …馬淵久夫- 1
報 文

金、銅と鉄の古代史と科学……………
……………田口 勇- 3

考古・人類・古生物学領域における
微細形態観察……………井上貴央- 7

U-6000形日立顕微分光光度計の
黒曜石水和層年代測定への応用
——新しい非破壊分析による石
器の年代測定……………
……………近堂祐弘 松井 繁-11

古代染織物の演色性——“紅花”の
染料で染色された古代色彩“韓
紅花”の色光……………
下山 進 野田裕子 片岡邦雄-15

解 説

F-4500形日立分光蛍光光度計 ……
越 裕之 大和田実 高橋健一郎
榎本 勝 飯田 洋 網 雅子-22

G-5000形日立ガスクロマトグラフ
……………飯田圭一
吉原桃八 永井久晃 千葉英康-26

新製品紹介

液クロ用カラム……………29

学会発表 ミニファイル

……………30

技術資料 新刊紹介

テクニカルデータ最新版ダイジェ
スト……………20

ラウンジ

働き者がさらに働き者になった話 - 2
トピックス

第35回液体クロマトグラフ研究発
表会 開催さる……………10

'92ビッツバーク会議／展示会開催
さる……………32

特集 蘇る古代の世界——考古学

巻頭言

人間の歴史を探る科学

Science in Search of the History of Human Beings

馬淵 久夫*



最古の文字は、今から5000年ほど前のメソポタミアで発達したシュメル文字だと言われている。漢字は、元をたどれば甲骨文字に辿りつくが、約3300年前と意外に若い。私もふだん歴史と呼んでいるものは、このような文字による記録を解読し、照合し、誤りない部分を再構築したものである。この種の歴史は古くなるほど支配者や王朝の記録であり、庶民の生活に関するものは少ないが、人類が発生して250万年、火の使用を知って40万年という長さから較べれば、たかだか5000年という最近の出来事である。

“歴史”再構築のもう一つの材料は遺跡・遺物であるが、それらを扱う近代考古学の出発はヨーロッパで18世紀、我が国で19世紀後半と、歴史は浅い。こちらの方は王侯貴族のみならず、広く一般庶民の日用品や食物までも扱う。国によってarchaeologyともanthropologyとも呼ばれる近代考古（人類）学は、自然科学を取り入れて、文献史学の届かない遙か昔を復原したり、また文献史学の時代枠の中で細部を補強する。

考古学研究に科学技術を取り入れようとする傾向は、1970年代後半になって世界的に顕著になった。その原因の一つにアポロ計画の終了がある。月やその岩石の非接触探査、年代測定、微量分析などを目的に、世界中で巨費を投じて開発改良した機器類が考古学に流用出来ることがわかり、研究者の中にも“転向”する人が出てきたからである。アポロ計画の目的の一つが、月を通して太陽系と宇宙の起源を探るという、“物”による“歴史”研究だったから共通の手法が多いのは当然である。

1980年代に地固めされた“考古科学”は、1990年代になっていよいよ本領を発揮する段階に入っている。真価を問われる時代と言ってもよいだろう。月は自然界の法則の下で誕生したが、考古遺物には自然界の法則でできた物質に、さらに人の手が加わっている。それだけ解析と解釈は難しくなり、科学者としての厳しい姿勢が

* 前東京国立文化財研究所 保存科学部長 理博

要求される。分析を例にとると、まず何のために測るかをよく考え、結果については測定の実差の範囲で言えること、言えないことは明確に区別する必要がある。この分野はすでに厳密科学になっているのである。

筆者略歴

氏名	馬淵 久夫
生年月日	昭和5年9月13日
現職	作陽短期大学部長 (〒708 岡山県津山市八出)
学歴	東京大学大学院 博士課程 (化学系; 昭和33年)
学位	理 博 (東京大学; 昭和33年)
職歴	東京大学理学部 助手, 助教授を歴任 (昭和33年~50年) 東京国立文化財研究所 化学研究室長, 保存科学部長 (昭和50年~平成4年3月) 作陽短期大学部長 (平成4年4月~現在に至る)
所属学会	日本化学会会員 日本分析化学会会員 日本地球化学会会員 日本文化財科学会会員 古文化財科学研究会会員 国際文化財保存科学会 (IIC) 会員
著書	考古学のための化学10章 (東大出版会 昭和57年) 続 考古学のための化学10章 (東大出版会 昭和62年)
自宅	〒144 大田区西蒲田1-4-8 Tel. 3753-6660

私のアイデア・工夫・失敗談



人は8時間労働、機械は24時間稼働という考え方が自動化に適用されている。機械には十分働いてもらって、その分、人の労働を出来るだけ減らして効率をあげようとするのがその狙い。

液体クロマトグラフィのオートサンプラーは装置の自動化という点では著しく貢献をしているが、しかし、良く考えて見ると1回試料を注入してしまうと展開分離が終了して次の試料を注入するまではこのオートサンプラーは休憩している。そこで出てきたのが、液体クロマトグラフィで試料分離中にもオートサンプラーには働いてもらおうという発想である。

神経芽細胞腫という小児癌があるが、これは生後2年以内に発見すればほとんど治癒できる。従って新生児全数のスクリーニングテストが行われる。すなわち、新生児の尿が濾紙に採取され、そこに含まれるカテコールアミン代謝物の量を尿の濃度

働き者がさらに働き者になった話

を補正するためにクレアチニンに対してその比を求めて測定されるのである。カテコールアミン代謝物は液体クロマトグラフィで測定されるがクレアチニンはマイクロプレートリーダーを用いる比色法 (Jaffé法) で測定される。かなり煩雑である。そこで考えられたのが用いたオートサンプラーは休ませないでクレアチニン測定にも一役買ってもらおうというもの。

オートサンプラーはAS-4000形を使用した、これは試料に試薬を混合

し、攪拌反応させた後に注入出来る液体クロマトグラフィ用である。測定システムの構成は図1に示した。液体クロマトグラフィでカテコールアミン代謝物を分離するのに要する時間は10分間である。従って、この間に反応を終了させ、クレアチニンの測定を完了させねばならない。すなわち、試薬添加量、反応温度等の最適化を図り、Jaffe反応を10分以内に完了するようにして同時分析が可能になった。ちょっとした工夫で、機械はさらに働き者になるもの。

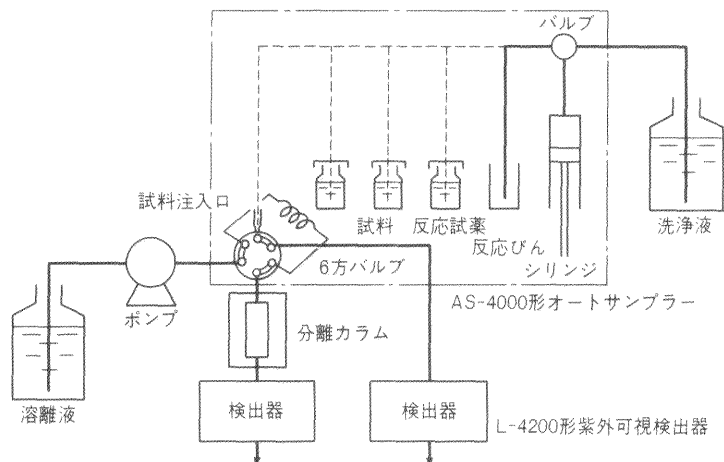


図1 液体クロマトグラフィと吸光光度法同時分析システム

報 文

金、銅と鉄の古代史と科学

Gold, Copper and Iron in Ancient Times from the Scientific Viewpoint

田口 勇*

(平成4年1月20日受理)

1. 序 言

人類の文明は金、銅、鉄などの金属との出会いからスタートした。金属の歴史はそのまま人類の歴史でもあると言われる。最近、特に金属の歴史の研究には自然科学的研究が重要視され、その物性、年代、産地、製法などの解明を目的として、体系的な研究がはじまったが、まだ十分な成果をあげるに至っていない。本文においては、金、銅と鉄の古代史を自然科学的研究例を挙げながら述べ、さらにその自然科学的研究の現状を述べ、本ニュースの読者の関心と参画を期待する。

2. 金属との出会い

人が金属に出会ったのは、BC7000年頃で、まず砂金を拾って装飾品とした。人にとって、金が大きな意味を持つてくるのは、古代エジプトの王が、太陽を神と崇め、金を太陽の象徴として収集しはじめてからである。エジプトの金はスーダンの北部のヌビア（エジプト語で金を意味する）地方の砂金で、多数の奴隷によって採掘された。古代エジプトが多量の金を産したことは、ピラミッドの中の多数の金製品や古文書から明らかである。1922年にエジプトの西テベで発見された、少年王ツタンカーメン（BC1371～1353年）の墓の中には、有名な「黄金のマスク」、黄金の棺など、総計110 kgにのぼる金製品が見いだされた。

超古代においては、エジプトにかぎらず文明の発祥地ではどこでも金は重要視され、多くの金の遺物が出土している。世界最古の金貨（図1）は、BC7～6世紀リディア（現在のトルコの西部）で造られた。これはエレクトロンと呼ばれる天然の金銀合金（金約73%、銀約27%）の粒に動物や人物を打刻したもので、エレクトロン貨とも呼ばれている。

世界で最も古いとされる銅器は北イラクのハラフ遺跡から出土したもので、自然銅を叩いて造っており、BC5500～4500年といわれている¹⁾。BC3700年頃のエジプトの遺跡からは青銅器が出土している。東アジアで最も早く銅を使用したのは現在のところ中国青海省の齐家文化（瀧山文化）であると言われている。

商時代（BC約1500～約1200年）には、青銅器は全盛を極める。商時代の青銅器は、工芸的に極めて優れた製品で現代でも造り得ないと言われる。これらの青銅器には二つの大きな特徴がある。すなわち、他国の青銅器が鍛造で造られたのに対して、鑄造で造られたことと、これらの青銅器

は祭祀に使用され日常には使われなかったことである。商時代の青銅器の例を図2に示した。図2は觥（こう）で祭祀用酒器である。商時代の優れた青銅器の鑄造技術は、その後、鑄鉄技術に引き継がれた。

現在、最も古い鉄器は1911年、エジプトのピラミッドの中で発見された、隕鉄製の二連の首飾り（BC約3000年、大英博物館蔵）とされている²⁾。隕鉄を叩いて管状にし、貴石とともに首飾りにしたものであるが、全体は錆がはげしい。鉄部分のニッケル分析値は7.5%と報告されている。1931年に中国河南省の濬県で出土した、鉄刃青銅製鉞（まさかり、全長17.1 cm、米国フォーリア美術館蔵）と鉄刃青銅製戈（短剣、全長18.3 cm、同蔵）は西周時代（BC11世紀～771年）とされる。刃部が鉄であったので、出土当時は西周時代に中国では鉄器時代に入った証拠とされた。しかし、米国のスミソニアン博物館において刃部を自然科学的に研究した結果³⁾、隕鉄製であることが判明し、上記は否定された。この研究は、隕鉄研究者や冶金研究者が参加し、古代の金属に



図1 世界最古の金貨（リディア、BC7～6世紀、11 mm×13 mm、日本銀行貨幣博物館蔵）

* 国立歴史民俗博物館 情報資料研究部 教授 工博



図2 中国商時代の青銅器(觥, 高さ25.9 cm, 上海博物館蔵)

対する, 初めての自然科学的研究であった。

人類が鉄鉱石を還元して鉄を得た最初については諸説があるが, BC13世紀ごろのヒッタイト(現在, トルコ)とする説が強い。現在, 日本の中近東文化センターではトルコのカマン・カレホック遺跡の発掘を行っており, ヒッタイト時代の鉄が出土している。筆者は出土した鉄遺物の分析を担当しているが, 遺物の中には金属鉄も残存している。同遺跡は粘土質で, 粘土に包まれ, 脱酸素状態にあり錆が進行しなかったためと考えられる。中国における隕鉄によらない鉄の始まりは, 現在のところ, 昨年の1月に発見された, 河南省三門峡上村嶺の西周時代の銅柄鉄剣である。漢時代には図3に示すような本格的な製鉄所ができ, 多量の鉄を生産した。

3. 日本に渡来した金属

金, 銅と鉄が大陸から日本に渡来したのはほぼ同じ時期, すなわち, 縄文時代から弥生時代に移る頃(BC4~3世紀)と考えられる。前章で述べたように, 当時の大陸では金, 銅と鉄は普及し, 製造技術も進歩していた。



図4 志賀島出土の金印の記念切手(1989年発行)

中国の「後漢書」に57年皇帝光武帝が, 奴国(なのくに, 現在の福岡市を中心とする地方とする説がある)からの使者に印綬を授けたことが書かれてある。この印(図4)が784年に, 現在の福岡市の志賀島で発見された。印は「漢倭奴国王」と凹刻されている。「倭」は日本人に対する古い呼び名である。印は国宝に指定され, 現在福岡市立美術館に所蔵されている。一辺23 mmの正方形, 厚さ8 mm, 重さ108 gで, 純金にちかい組成で, つまみの部分は蛇がとぐろを巻いたような形をしている。1979年に発見された稲荷山古墳鉄剣(国宝, 長さ73.5 cm)には115個の金象嵌文字が発見され, 不明なところが多かった5世紀の日本の様子を文字で示した。この象嵌文字は金72%, 銀28%であった。

日本に初めて金が産したのは陸奥国の涌谷(宮城県涌谷町)で, 749年のことであった。この金約38 kgは砂金で朝廷に献上されたと記録されている。朝廷では当時東大寺に大仏を建立しており, 大仏を鍍金するために多量の金が必要としていた。金は日本には産しない当時考えられていたので, この産金は大きな出来事として喜ばれた。大仏の金が水銀を含むことから, 大仏はアマルガムメッキされたと考えられている。当時の日本と朝鮮半島には銅(青銅)の地に金メッキした遺物が(金銅という)が多く出土する。



図3 中国古代(漢)の製鉄所復元模型(河南省鄭州市古荊鎮製鉄跡博物館蔵)

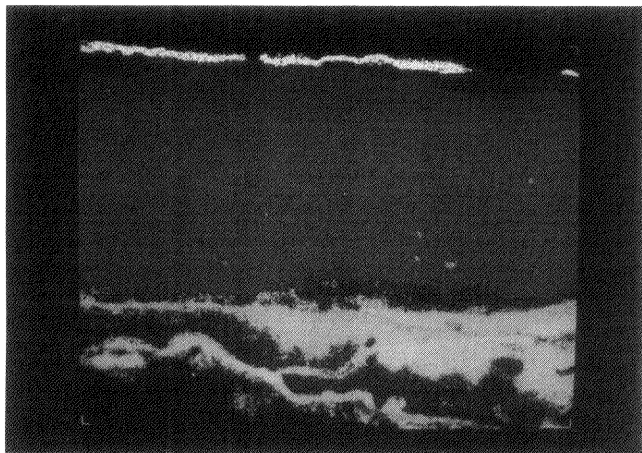


図5 電子顕微鏡マッピング分析法による明神山古墳出土馬具金具の断面ミクロ分析（原写真：カラー，黄：金，青：銅，赤：鉄，空：鉛）

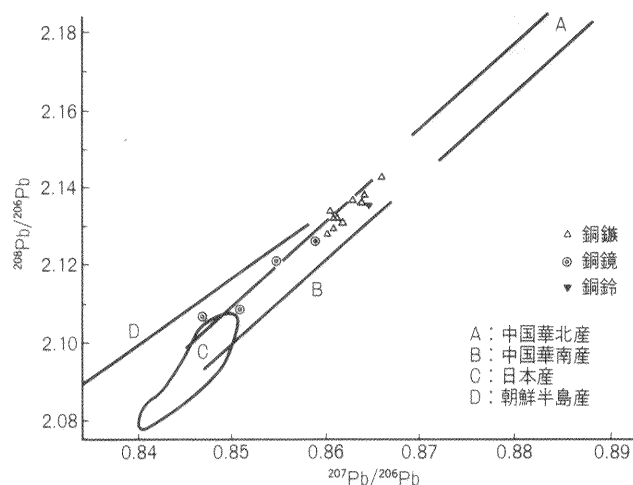


図6 鉛同位体比質量分析法による日本東海地方古墳時代出土遺物の分析結果

冠、仏像、馬具に金銅製品は多い。電子顕微鏡に付属したエネルギー分散型X線マイクロアナライザーで、馬具の金メッキ層の断面を分析した結果の例を図5に示した。図5（原写真：カラー）は足利市の明神山古墳出土の馬具金具である。この金メッキ層（最上層，黄）の厚さは5 μ mで、錆などの理由で欠落している部分以外はほぼ一定しており、優れた技術であることがわかる。なお、次の層は銅（銅層の厚さ：約80 μ m，青，空色の点：鉛），続いての層は鉄（赤）である。銅と鉄は鋳留めされている。日本で最初の金貨「開基勝宝」が760年に発行された。現在、この金貨は32枚発見されている（東京国立博物館蔵）。

佐賀県の国特別史跡の吉野ヶ里遺跡で、昨年10月青銅器鑄造の遺物が発見され、一緒に出土した土器からBC3世紀と確定された。発見された遺物はふいごと、銅と錫を調合するためのつぼである。これまでは同遺跡から出土した

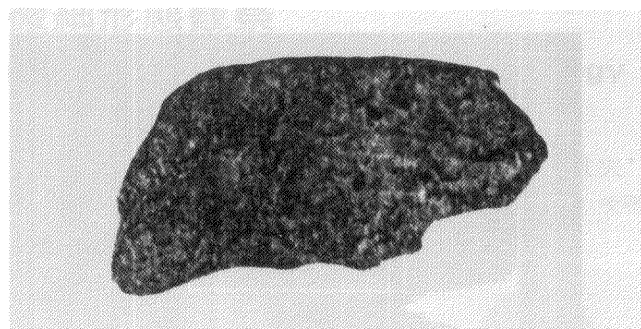


図7 日本最古の鉄器，板状鍛造鉄斧の頭（福岡県教育委員会蔵）

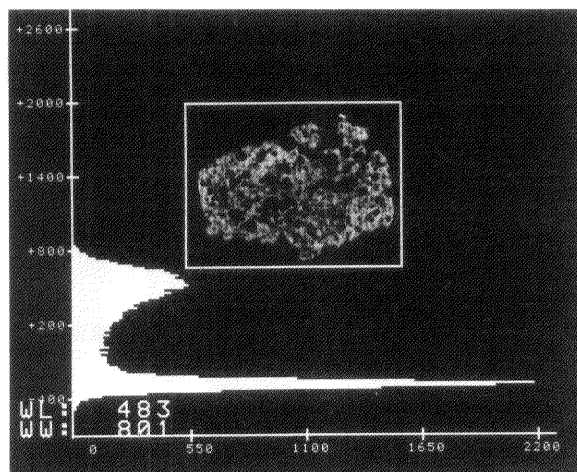
銅矛鑄型（BC1,2世紀）が最古であった。古代日本の銅（青銅）で代表的なものは銅鏃，銅鐸，銅鏡，銅剣，銅釧，銅鈴，と銅銭である。昨年12月に東京都新宿区高田馬場で弥生時代の小銅鐸（高さ58 mm，底部径34 mm，重さ48 g）が発見された。東日本では珍しい例である。

これらの青銅（銅）器遺物については、最近、鉛同位体比質量分析法が適用され、産地が決定されている。鉛同位体比質量分析法の結果の例を図6に示した¹⁾。図6は日本の東海地方から出土した、古墳時代の銅鏃，銅鏡と，銅鈴の結果を、縦軸を $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ，横軸を $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ で示したものである。図6にはこれまでの同法についての研究結果から、中国華北産，中国華南産，日本産，朝鮮半島産のそれぞれの鉛の範囲が示されている。すなわち，中国華北産はAの範囲，中国華南産はBの範囲，日本産はCの範囲，朝鮮半島産はDの線上に位置する。図6から，上記の銅鏃，銅鏡と，銅鈴の結果は種類に関係なく，いずれもBの中国華南産の範囲に入り，中国華南産であることがわかる。

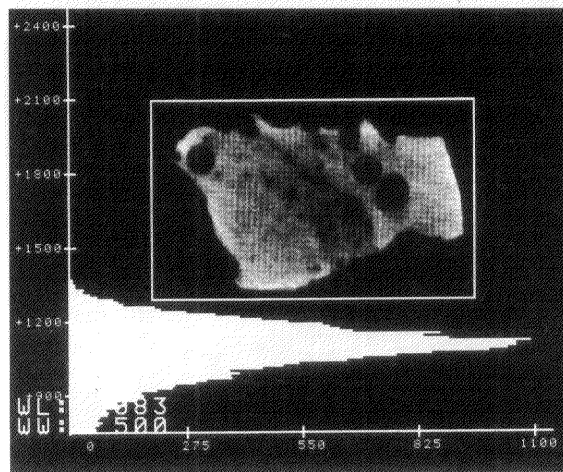
鉛同位体比質量分析法の分析結果¹⁾によれば，6世紀までに日本で出土した青銅器の原料はいずれも中国華北産，中国華南産と朝鮮半島産の範囲に入り，日本産の範囲に入るものはない。すなわち，6世紀までの製品で日本の銅や鉛を原料として使用したものはないことを示す。日本産の銅としては，708年に鑄造された和銅開珎が著名である。以後，760年の萬年通宝まで，いわゆる皇朝十二銭が鑄造された。これらの皇朝十二銭は，図6の日本産の範囲に入る。

以上から6世紀から708年の間に入る銅（青銅）遺物が調査された。その結果，水落遺跡（660年に創建された天智天皇の水時計の遺跡）の2種類の銅管が分析された。分析結果は日本産であることを示した。現在のところ，日本産原料の使用ではこれらの銅管が最古である。

日本での最古の鉄器（図7）は，曲り田遺跡（BC4世紀頃，福岡県糸島郡二丈町大字石崎曲り田）の板状鍛造鉄斧の頭（福岡県教育委員会蔵，幅約3 cm）である²⁾。弥生時代に入ると，斧，鏃，戈，矛，剣など，極めて多数の鉄製品が出土している。特に後期には鋏，鋤先，鎌などの農具の出土が増え，鉄製品が，農耕，とくに稲作に広範囲に使用され，その普及を助けた。日本の鉄製造の始まりは大陸から入ってきた鉄廷（板状鋼素材）を，道具や武器に二次的に加工することであったとされる。すなわち，鍛冶である。その始まりは鍛冶滓や鍛冶炉から推定することがで



(a)



(b)

図8 X線CTによる鉄滓の判別 [(a): 製錬滓, (b): 鍛冶滓, 縦軸: CT値, 横軸: 頻度]

きる。現在のところ、最古の鍛冶滓は扇谷遺跡（弥生時代前期末～中期初頭，京都府）から発見されている。

鉄鉱石を還元して鉄を得ること，すなわち，製錬の開始は，大蔵池南遺跡（岡山県），金くろ谷遺跡（広島県），コノリ池遺跡（福岡県）などに製錬炉が発見されたので，6世紀後半から7世紀前半と現在考えられている。日本の鉄の歴史の大きな特徴は，砂鉄を原料とするタタラという製鉄法を創始し，ほとんど全国で長年実施したことである。タタラのように，砂鉄を原料とした製鉄法は中国⁴⁾などにも見られるが，一部の地域と時代に限定されている。

タタラ製鉄では，地面に筒状の穴を掘り，粘土で炉を構成し，その中に砂鉄と木炭を入れ，自然通風やふいごによって燃焼させ，砂鉄を還元し，鉄滓を分けて捨て，鉄を得た。多賀城市の柏木遺跡（8世紀前半）の3号製鉄炉は円筒形半地下式型炉で，径約40 cm高さ約1 mであった。現在，製鉄遺跡は比較的多量に発掘される鉄滓で研究されることが多い。鉄滓の研究では原料砂鉄の推定（Ti分析値による），鉄滓の種別などが重要である。図8に，代表的な製錬滓と鍛冶滓のX線CTによる観察結果と解析結果を示した。この観察は3分間と迅速であり，解析結果であるCT値分布（縦軸：CT値，横軸：頻度）により，鉄滓の種別，すなわち炉壁，製錬滓，鍛冶滓と金属鉄の分類ができる。

4. 自然科学的解析方法

金属の古代史の解明には多くの自然科学的解析方法が用いられている。解明の主目的は上記のように，①物性，②年代，③産地，④製法とされる²⁾。こうした歴史試料の解析は原則として非破壊で実施することが必要なので，方法の選択に留意する必要がある。試料採取が許される場合もあるが，極めて少ない量である。

①の物性については，X線透過測定装置，X線CTスキャナー，走査電子顕微鏡などによるマクロ，ミクロの観察，化学分析，発光分析装置，蛍光X線分析装置，質量分析装置などによる元素や同位体の分析，X線回折装置，オージェ電子分光装置，SIMS，ESCA，メスbauer分光装置などによる状態分析が実施される。

②の年代については，鉄についてタンデム型加速器，C14質量分析装置で実施されているが，金と銅についての実施例はない。鉄の場合，鉄鉱石が木炭で還元されたとし，木炭の年代を鉄の製造年代とする。鋳鉄は酸溶解して，鋼は酸素流中で燃焼させて炭酸ガスとし，さらに還元する。いずれの場合も炭素として，上記の装置で測定する。

③の産地については，青銅や銅の場合，上記のように鉛同位体比を質量分析法で測定し，決定する。鉛には4種の同位体があり，原料鉛の産地により，その比率が異なることを利用する。この方法は最近普及し，実施例が多くなり，データ・ベースの構築や国際共同実験が実施されている。金と鉄の場合には鉛の含有率は小であり，鉛同位体法の実施例はまだない。砂鉄を原料とした製鉄遺物ではTi/Vが産地の指標になる場合がある。

④の製法は，上記の結果をもとにし，現在の製法を参照し，また必要に応じて再現実験を行い，推定する。

5. 結 言

自然科学的見地から，金，銅と鉄の古代史の概要を述べた。さらに，金属の古代史解明に使用する自然科学的解析方法を述べ，この解明の一段の進展のための，本ニュースの読者の関心と参画を期待した。

参考文献

- 1) 平尾良光：Material Analysis and Characterization Science 4, 22 (1991)
- 2) 田口 勇：『鉄の歴史と化学』，裳華房 (1988)
- 3) R.J. Getteens, R. Clarke, Jr. and W.T. Chase: Two Chinese bronze weapons with meteoritic iron blades, Smithsonian Institution (1971)
- 4) 原 善四郎：金属 No. 7 61 (1991)

考古・人類・古生物学領域における微細形態観察

Observations on Ultrastructures in Archaeology, Anthropology and Paleontology

井上 貴央*

(平成4年4月3日 受理)

1. はじめに

化石の英語名は, fossilで, これには「掘り出されたもの」という意味がある。しかし, 和訳の「化石」は, 本来の構造や機能を失って, 石と化したものの意である。化石は, 本来の微細形態が著しくそこなわれてしまっている場合が多いが, 生物の進化をたどる唯一の証人であり, その微細形態の研究は, 系統発生を追求するうえで, 有用な手段であるといえる。

ところで, 筆者は, 生物の細胞や組織を電子顕微鏡を用いて, その微細形態を観察している「生物屋」であるが, かねてから太古への夢をいだいており, 折にふれて, 「古いもの」の形態の観察をおこなってきた¹⁾。もともとは, 古生物学に関心をいだいていたが, 解剖学を専攻している関係上, 遺跡から掘り出された動物遺存体の分析や人骨の同定などの仕事にもたずさわってきた^{2),3)}。「掘り出されたもの」という意味では, 古生物学も考古学も人類学も, ある種の共通点がある。さらに, これらの「掘り出されたもの」は, たとえ小さなかけらであろうとも, 同じものは二度と掘り出すことができない貴重なものであるという点でも共通点を持っている。

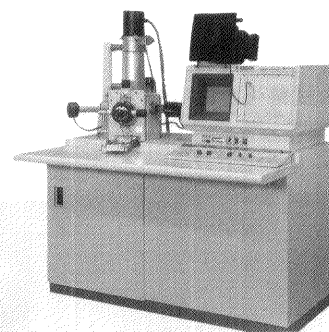
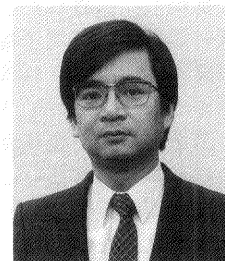
かつて, これらの学問は記載学的な手法が主流であったが, 近年の科学機器の発達に伴って, 種々の分析学的な手法が導入されてきた。本特集に組まれた, 諸家の報告はその好例といえるであろう。「掘り出された」貴重なものに対しては, 非破壊的な検査が望ましい。本稿では, その微細形態観察のための新しいアプローチについて述べ, いくつかの応用例を紹介したい。

2. 低真空反射電子モード走査電子顕微鏡の誕生

化石をはじめ, 人骨, 遺物などの微細形態の観察には, 表面形態を観察できる走査電子顕微鏡が適している。通常の走査電子顕微鏡観察のための試料を作製するには, 観察中の帯電現象の防止のために, 金属コーティングを施す必要がある。しかし, これでは貴重な試料を汚染することになり, 望ましい検査方法とはいえなかった。

1975年, オーストラリアのRobinsonは, 水分を含んだ試料を観察するため, 試料室を低真空に保ち, 反射電子像で試料の微細形態を観察する方法を考案した⁴⁾。この方法では, 試料に帯電した電子は低真空下の状況にある電離イオンによって中和され, 試料のチャージアップ現象を防止しながら観察できるので無蒸着での観察が可能である。しかしながら, 電子線を発生する電子銃の部分は, 高真空に保たなければならない。このため, 電子銃の部分と試料室

は, 差動排気によって真空度に差をもたせる必要がある(図1)。このような装置にX線微小分析装置を装着すると, 反射電子像を観察しながら, 必要な部位の元素分析が可能である。分解能は二次電子像に比べて劣ることは避けられない。反射電子像でも, 試料室の真空度さえ良ければ高分解能観察は可能であるが, 低真空下での無蒸着観察の場合は, 今のところ実用上は数千倍が限界であろう。このような方法によって, 試料を観察することができる走査電子顕微鏡は, 国内でもいくつかのメーカーによって開発されてきた⁵⁾。試料を大気に近い低真空に置くと, 含水試料の観察も可能で



Natural SEM (S-2250N形日立走査電子顕微鏡)

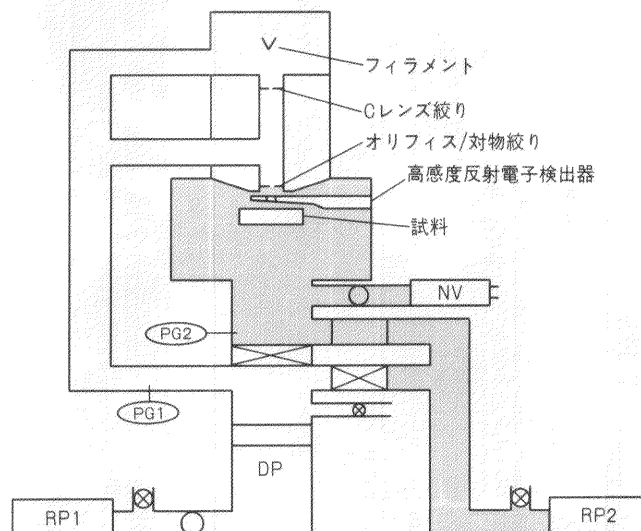


図1 観察時におけるNatural SEMの排気系統 網点は低真空部を示す。

* 鳥取大学 医学部 解剖学第二講座 教授, 医博

あり、含水試料や水滴そのものの観察もおこなわれているが、本稿では、「古い試料」の無蒸着観察とX線分析を中心に応用例を紹介することにする。

3. 考古学試料への応用

古墳時代の古墳や横穴墓などの埋葬遺構には、人骨に伴って種々の副葬品が検出されることが多い。そのひとつとして金耳環があげられる。金耳環は、数センチの直径で、通常、銅の芯に鍍金が施されている。鳥取県米子市陰田横穴墓から掘出された金耳環⁶⁾の反射電子像を図2に示す。反射電子像は、電子番号に依存し、原子番号の高いものほど高輝度に観察されるので、いわゆる組成像を得ることができる。

図2に示した金耳環には、三段階のコントラストが認められる。肉眼あるいは実体顕微鏡下での観察においては、この耳環は銅製の芯のまわりに均一に鍍金が施されているように見えたが、反射電子像では、鍍金の薄膜の中にパッチ状に他の成分が混入していることがわかる。それぞれの部分をX線微小分析をおこなってみると、芯は銅、表面の大部分は金からできており、パッチ状に観察されたものは銀であることがわかった。ところで、金と銀は完全固溶体をなすと言われている。なぜパッチ状に銀が入っているのか。私はこれまで数人の金属関係の方に尋ねたことがあるが、明確な回答を得ていない。パッチ状に混在する銀は、ただ単に金耳環の一部から銀が検出されたというだけではなく、金耳環の作製方法や鍍金の方法に関連してくる問題ではなかろうかと考えている。

もう一例、考古試料への応用例をあげてみよう。遺跡か

ら発掘される獣骨は、ヒトの手によって解体され、食料として利用された後に廃棄されたものが多い。島根県松江市西川津遺跡からは、縄文時代前期から弥生時代中期までの遺物が検出された、いわゆる複合遺跡であるが、この遺跡から多量の獣骨が検出された。時代によって、検出された動物遺存体の構成に差が認められたが、各時代の骨を詳細に検討していくと、解体様式にも差があるように思われた。

縄文時代には、まだ鉄器は普及しておらず、石器によって動物の解体がおこなわれていたが、骨から筋肉を剥ぎ取る際に石器による傷が骨に付く。この傷は、筋肉が強固に骨に付着している部位に顕著に認められる。縄文時代前期のイノシシの下顎骨に認められた石器による解体痕を図3(a)に示した。二条の直線的に走る溝が、その解体痕である。詳細に観察してみると、この溝の断面はV字形を示しており、石器の刃角を反映した解体痕である。

同遺跡から検出された弥生時代中期のシカの下顎骨を図3(b)に示した。さきに認められた石器による解体痕とは違って、多数の平行に走る細い線条が解体痕として認められる。このような解体痕は、石器によって形成されることはまず不可能で、これは鉄器によって筋肉をこそぎとるようにして解体した際、鉄器の刃こぼれの部分が平行な線条となって認められたものと推察される。このように、検出された動物の年代差によって解体痕に相違が認められることは興味ある所見であり、解体痕を調べることによって、解体に用いた道具の推定ができるわけである。ここで強調しておかなければならないのは、非破壊検査の有用性についてである。これらの解体痕の観察においては、特にお願いして、大型の試料ステージを装置していただいたが、遺物全体を試料室に入れて観察することによって、試料を小片にすることなく、また、金属コーティングによって試料を

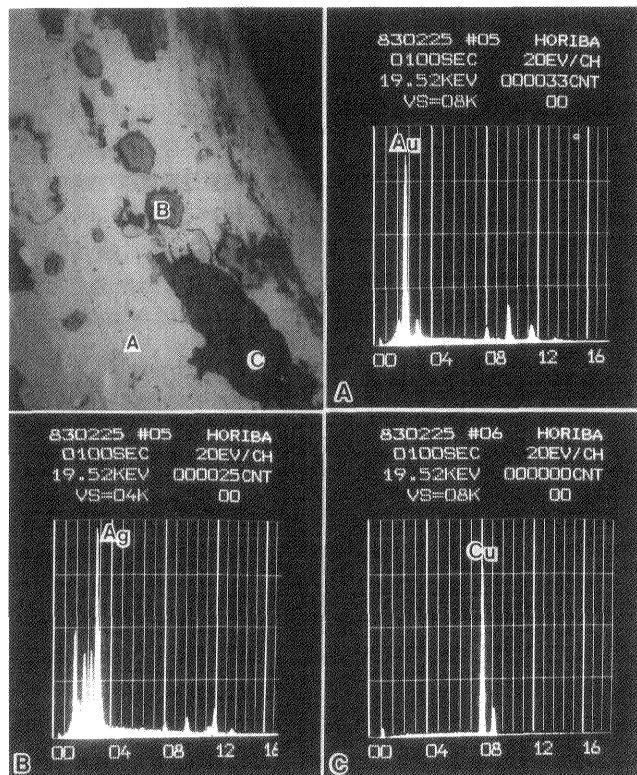


図2 古墳時代金耳環の反射電子像 A, B, Cの部分の分析結果を示した。

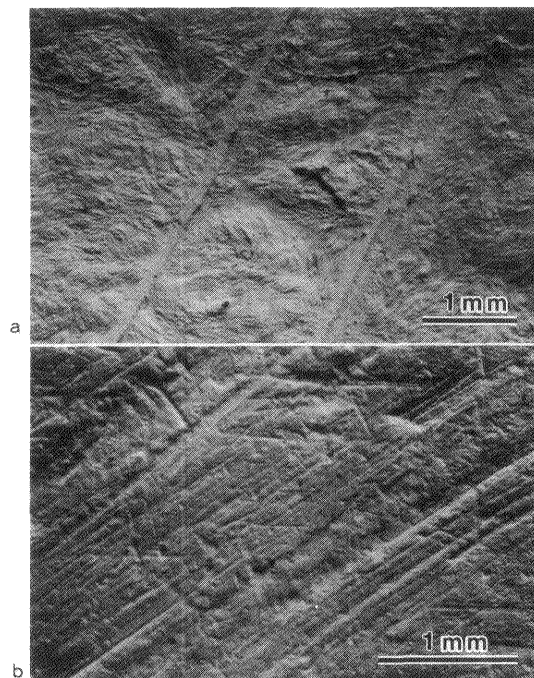


図3 縄文時代のイノシシ(a)と弥生時代のシカ(b)の骨に付いた解体痕

汚染することなく、微細形態が観察できる利点は大きい。

4. 人類学試料への応用

弥生時代から古墳時代の権力者の遺骸には、しばしば赤色の顔料が塗布されている。一度埋葬した遺骸をある期間を経てからもう一度取り出し、骨に付いている汚物を洗って、赤色顔料が塗布される。いわば再埋葬がおこなわれるわけである。

赤色顔料の塗布は、「魔よけ」とか「死者の霊を呼びもどす」ためと考えられているが、本当の意義はわからない。赤色顔料として用いられるのは、鉄を主体とするベンガラと、水銀を主体とする水銀朱である。国内では、水銀の産地は限定されており、水銀朱は、当時から貴重なものであったにちがいない。したがって、人骨に塗布された赤色顔料がベンガラであるのか水銀朱であるのか、という問題は、被埋葬者の社会的地位を考察する際の判断材料ともなる。

通常、水銀朱はベンガラよりも鮮やかな紅色を示すので、肉眼的な同定もある程度可能である。試料室が大きい装置であれば、頭蓋骨をそのまま挿入して観察分析が可能であるが、頭蓋骨は高さがあるので、通常的大型ステージでは試料室に入れることができない。そこで、赤色顔料の付着した頭蓋骨の小片を剥ぎとり、分析に供した⁷⁾。図4は、鳥取県日南町印賀古墳群から検出された赤色顔料の付着した人骨片の反射電子像とそのX線分析のデータである。白く顆粒状に見える物質からは高い水銀のピークが検出され、水銀朱であることが同定できた。

5. 古生物試料への応用

近年、走査電子顕微鏡の古生物学への応用には、めざましいものがある。有孔虫や珪藻などの微化石試料の観察にいち早く走査電子顕微鏡が導入されてきた^{8),9)}。また、最近、千葉県衛生研究所の福田芳生氏は、恐竜の骨細胞（正確には骨小腔のレプリカ像と呼ぶべきであろう）の走査電子顕微鏡像を検討することによって、恐竜は温血動物であったことを主張するなど、走査電子顕微鏡の導入によって、新たな古生物学が展開してきている感がある¹⁰⁾。古生物学は、下等動物から高等動物までその範疇は広い。また、動物のみならず植物や生痕等を含めると、その範囲は莫大なものになるであろう。ここでは、二つの例について紹介する。

珪藻や有孔虫などのように、顕微鏡でないと観察できない化石を微化石と総称するが、その三次元的な形態観察に走査電子顕微鏡が役立つことは言うまでもない。有孔虫や貝形虫の標本は、通常、紙製の微化石用スライドの上に特殊な糊で接着し保存される。このような微化石を走査電顕で観察する場合は、試料を金属製の試料台上に銀ペーストや両面テープを用いて固着させ、帯電現象を防止するため試料に金などの金属を薄くコーティングし、観察に供されてきた。今回の低真空反射電子モードで観察する方法は、紙製のスライドそのものを鏡体に入れて観察することができ、金属コーティングが不要なので電顕用試料作製時間を大幅に短縮できる。しかも、コーティング金属による試料汚染がまったくないので、貴重な模式標本なども損なうことなく観察することができ、今後ますます応用が広がってくるであろうと思われる¹⁰⁾。このような紙製のスライドに載せ

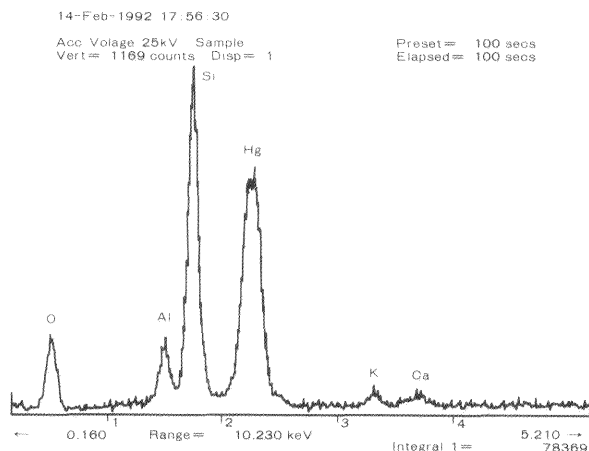
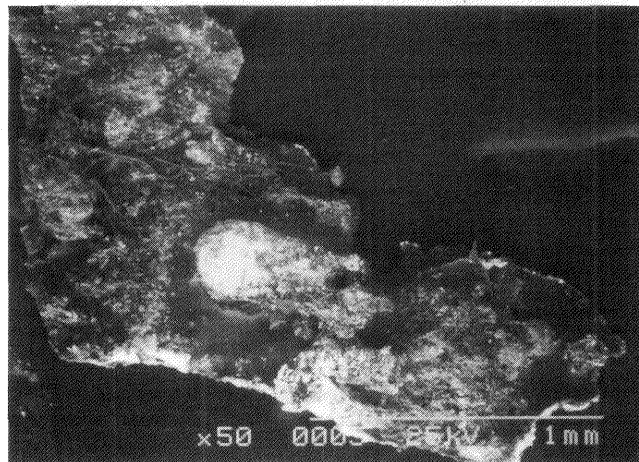


図4 赤色顔料の付着した小骨片の反射電子像
白い部分を分析してみると水銀が検出されている。

た試料の観察例として有孔虫〔図5(a)〕と陸産微小貝であるスジケシガイ〔図5(b)〕を示した。

第二の応用例として、貝化石の微細形態の例をとりあげたい。筆者は、かつて、二枚貝の貝殻の微細形態を観察していたことがある¹¹⁾。大部分の二枚貝は、左右両殻の微細形態は同じであるが、ワタゾコツキヒガイ(*Propeamussium*)の仲間は、左右の殻で、微細形態が大きく異っている。また、微細形態のみならず、肉眼的な形態も、内肋の発達程度や、殻表面の彫刻が左右で異っている。現生のワタゾコツキヒの右殻の最外層は、方解石を成分とする稜柱層からなっており、脱灰すると稜柱をとり囲む有機質が網目のように観察される〔図6(a)〕。*Propeamussium*は、貝殻が極端に薄いので、貝殻は溶けてしまい保存されることが少ない。一部でも貝殻が残っている場合は、貴重な標本となる。鳥取県岩美郡国府町上地からは、直径が7cmに達する大型の*Propeamussium*の化石（新生代中新統）が産出するが、現在では、このような大型種は存在しない。最近、幸いにして殻が残っている化石が、村田宣博氏（鳥取県岩美郡国府町美敷在住）によって採集された。この殻の部分に大型ステージを装着したNatural SEMで観察してみると、

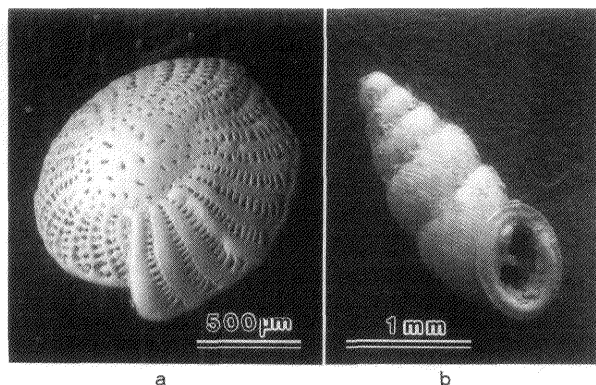


図5 星砂のなかの有孔虫(*Elphidium craticulatum*) (a)と洞窟内から検出された陸産微小貝(*Carychium noduliferum*) (b)

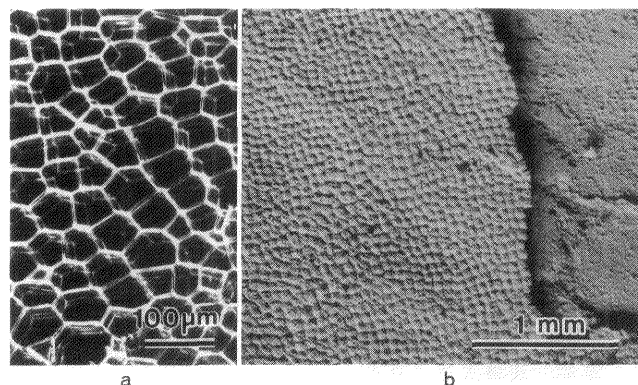


図6 現生ワタソコツキヒ右殻を脱灰して得られた陵柱層の有機物質の光顕像(a)と、殻の残ったPropeamussium化石の電顕像(b)

現生種同様の稜柱構造が観察され、大古からの形質を今でも保持していることがわかった〔図6 (b)〕。また、殻の溶出した母岩の印象(outer mold)には、これまで細かな網目状構造物が確認されていたが、この構造物の網目こそ、稜柱の構造を反映していることが明らかになった。言い換えると、殻が完全に溶出してしまった場合にでも、化石の外形雛型を観察することによって、貝殻の有していた微細表面形態を推察することができるわけである。

6. おわりに

これまで私が観察した「古いもの」を中心に無蒸着観察とX線分析の有用性についてその一端を述べてみた。今回紹介した低真空中で貴重な試料を観察する試みは、考古・人類・古生物学関係のみならず、もっと広い範囲で応用が進むものと思っている。

最後に、貴重な試料を御提供いただいた、島根県文化課、鳥取県米子市教育委員会、鳥取県日南町教育委員会、鳥取大学教育学部の赤木三郎教授、長野県大町市立仁科台中学校の藤江明雄先生、村田宣博氏に御礼申し上げる。また、今回用いた観察装置は、Wet-SEM(旧明石製作所)とNatural-SEM(日立製作所)であり、観察に便宜をはかっていただいた関係諸氏に厚く御礼申し上げたい。

参考文献

- 1) 大久保雅弘, 井上貴央: 化石の顕微鏡写真 島根大学地質学研究報告(1987)6: 1-28
- 2) 井上貴央, 井上晃孝: 黒島2号横穴発掘調査報告書 安来市教育委員会(1983) pp. 14~19.
- 3) 井上貴央: 長瀬高浜遺跡発掘調査報告書VI 鳥取県教育文化財団(1983) pp. 285~312.
- 4) Robinson, VNE: A wet stage modification to a scanning electron microscope. (1975) J. Microsc. 103, 71
- 5) 島倉昌二, 井上貴央: WET-SEMとその応用 電子顕微鏡(1985)19: pp. 172~176
- 6) 井上貴央: 陰田, 一般国道9号線米子バイパス改築工事に伴う埋蔵文化財発掘調査報告書 米子市教育委員会(1984) pp. 124~132.
- 7) 井上貴央: 印賀古墳群発掘調査報告書 日南町教育委員会(1992) pp. 27~32
- 8) 高柳洋吉: 微化石研究マニュアル(1978) 朝倉書店
- 9) 日本古生物学会: 化石の科学(1987) 朝倉書店
- 10) 福田芳生: ミクロの恐竜学(1989) 筑摩書房
- 11) 大久保雅弘, 井上貴央: 地学試料の電子顕微鏡の観察その1プロペアムシウムの貝殻構造 島根大学文理学部紀要理学科編IX(1975) PP. 133~141

Topics

第35回 液体クロマトグラフ 研究発表会 開催さる

去る1月23日・24日の2日間にわたって例年どおり「かんばーる京都」で約150人余りが参加され盛大に開催された。

研究発表は18件、カラム充填剤や分

離機構に関する研究のほか、光学分割、LC/MSや電気化学検出器の応用例、超臨界流体クロマト、キャピラリ電気泳動法、Carbon-60(サッカーボール)を固定相としたクロマトなど、広い範囲にわたって熱の入った討議が行われた。

特別講演は、(1) Dr. Hawthorne (ノースダコタ大学) からSFE-GC(超臨界流体クロマトーガスクロ)の環境分析への応用について、(2) 原教授(東薬大)から光学活性物質の分離と分子識別機構について、(3) 植野助教授(大阪医大)

からアミノ酸分析をはじめ旧Moore研究室(ロックフェラー大)の成果について、(4) 波多野教授(神奈川歯大・国際解析研)から液晶カラムによるダイオキシン異性体の分離機構について、以上4題をそれぞれ紹介された。

研究会終了後、本年秋開かれる予定のECOWFORMA '92(環境生態情報交流国際会議)に因(ちな)んで解析技術コロキウムが行われ、FT/IRを堀場製作所、ケミカル・バイオハザードを日立冷熱によって紹介された。

(鷹野 重威 記)

U-6000形日立顕微分光光度計の黒曜石水和層年代測定法への応用 —新しい非破壊分析による石器の年代測定—

Application of Obsidian Hydration Dating with HITACHI Model U-6000 Microscopic Fourier-Transform Spectrophotometer

—Dating of Stone Implements by using a New Nondestructive Analysis—

近堂 祐弘* 松井 繁**

(平成4年1月31日 受理)

1. はじめに

日本の火山地域に産する黒曜石(岩)は、ケイ長質(SiO_2 平均73.5%)な火山ガラスで、かつ含水量が少なく $\text{H}_2\text{O}^+ < 0.5\%$ が大多数である。黒曜石は北海道、本州の東北・関東・中部・山陰地方および九州地方に集中して産出し、先土器時代から縄文時代にわたって良質の石器用石材として広く使用された。特に火山地域では、黒曜石産地を中心に多くの遺跡で、出土石器に占める黒曜石石器の割合が非常に高い。ところで、このガラス質溶岩から作られた石器表面には、時間経過とともに内部に拡散した水による薄い水和層($\text{H}_2\text{O}^+ = 1.9 \sim 3.5\%$)が発達している¹⁾。長期間にわたる黒曜石内部への水の拡散に伴い、オリジナルなガラス構造の分解が進行し、この分解部分=水和層は内部に比べ高屈折率となる。例えば、新鮮な流紋岩質黒曜石($\text{H}_2\text{O}^+ 0.345\%$)の屈折率 $n = 1.4862$ の場合、水和後の水和層の $\text{H}_2\text{O}^+ 3.35\%$ 、屈折率 $n = 1.4960$ と高くなる²⁾。この水和層厚は、ガラス組成、浸透していく水の組成、温度、時間などの複雑な関数となる。これらの要因のうち最も重要なのは、時間、温度およびガラスの化学組成である。

Friedmanら^{3)~5)}は、水和層の厚さ x と、水和を受ける時間 t との間に次式が成立するとした。

$$x^2 = kt \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 x : μm 、 t : 10^3 年、 k : 定数 ($\mu\text{m}^2/10^3$ 年)、 k は温度($^\circ\text{K}$)との間に次の関係を持つ。

$$k = Ae^{-E/RT} \dots\dots\dots(2)$$

ここに、 A : 定数、 E : 活性化エネルギー (cal/mole)、 R : 気体定数

これらの関係を使って、 ^{14}C 法、フィッシュン・トラック法などにより、絶対年代既知の黒曜石石器の水和層厚の測定結果から、水和速度に関する検量線を描き年代未知の石器年代を決定するのが、「黒曜石水和層年代測定法」(Obsidian Hydration Dating)である。この測定法は、米国のFriedmanとSmith³⁾により開発され、それ以降30年間に世界各地の黒曜石石器の年代測定に応用された。日本ではKatsuiとKondo^{6),7)}により、初めて北海道の石器群の年代測定に試みられた。この報文では、筆者らが最近北海道の石器群を対象に、従来の薄片法に代わる新しい非破壊分析法として、日立顕微分光光度計による水和層年代の測定を試

みたので、その概要について報告したい。

2. 薄片法による年代測定とその問題点

日本の遺跡から出土する黒曜石石器の水和層厚は、経過年代、効果温度(土壌温度)および黒曜石の化学組成の違いによって大きく変動するが、これまでの薄片法による測定結果では約 $1.0 \sim 11.0 \mu\text{m}$ である^{6)~9)}。この測定法の信頼度を上げるためには、地域の気候条件(特に年平均土壌温度)や、黒曜石の化学組成(特に K_2O 、 N_2O 、 Na_2O 含量)などの要因が同一で、しかも同一層位の石器群について多数個の測定を行い、統計処理をすることが必要である。水和層測定のための石器の薄片製作法は、通常の岩石薄片の場合と同じ方法を採用している^{5)~7),10)}。上記のとおり、水和層はきわめて薄層なため、特に水和層を破壊せずにできるだけ薄い切片を作ることが肝要である。そのため、図1に示すような石器試料の一部分を必ず不飽和ポリエステル系樹脂で保護し、試料の破面に直角にダイヤモンド・カッターをあて、薄く輪切りする。輪切り切片は、岩石薄片製作の方法によって厚さ約 0.02 mm まで研磨し、カナダバルサムでカバーガラスに封じ込む。図2に示したように、水和層の前面はきわめて薄い拡散面(diffusion front; 幅約 $0.1 \mu\text{m}$)となっており、水和層と黒曜石内部の間に、顕微鏡下で明瞭(りょう)なBeckeの線が観察される。筆者の一

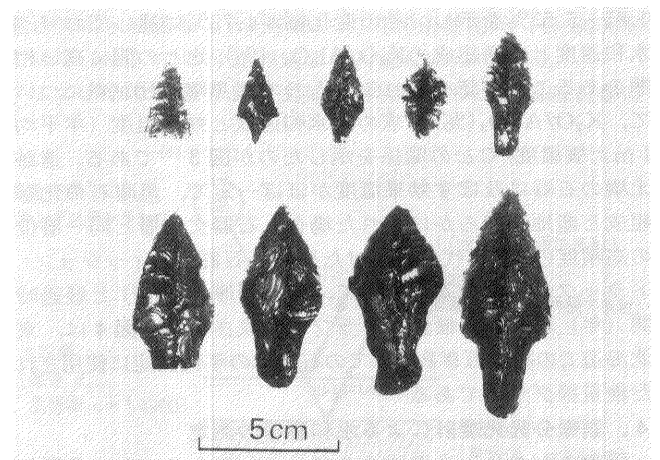


図1 黒曜石の石器
縄文時代の石鏃(上段)と石槍(下段)

* 帯広畜産大学 畜産学部 教授 理博

** 株式会社 日立製作所 計測器事業部 科学機器
システム本部第二設計部

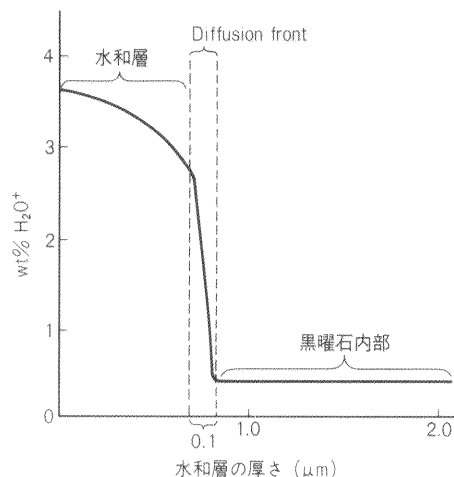
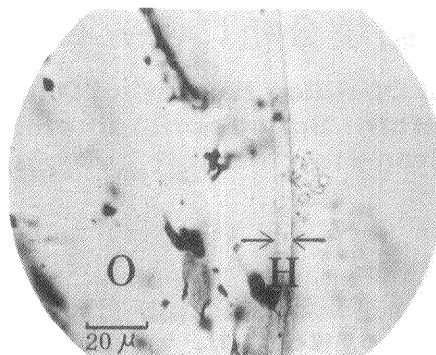


図2 (a) 水和層の模式断面図



O: 黒曜石内部 H: 水和層
水和層厚5.3 μm, 年代約18,000年B.P.
(b) 水和層の顕微鏡写真⁶⁾

人である近堂¹⁰⁾は、今までオリンパス顕微鏡に「デジタル測微接眼装置」を接続し、総合倍率1,000倍で直接水和層の厚さをカウンタ(4けた表示)で読み取っている(最小読取り単位0.1 μm)。同一薄片での個々の測定値は比較的集中が良く、多くの場合標準偏差σは0.1~0.2 μmである^{6)~8)}。薄片法による水和層厚の測定誤差を小さくするため、UCLAのObsidian Hydration Laboratoryでは、水和層厚2.0 μm以下の薄片の場合、顕微鏡写真フィルムを5,000倍に拡大し、マイクロメータによる読取り単位を0.05 μmかそれ以下として精度の向上を図っている¹¹⁾。

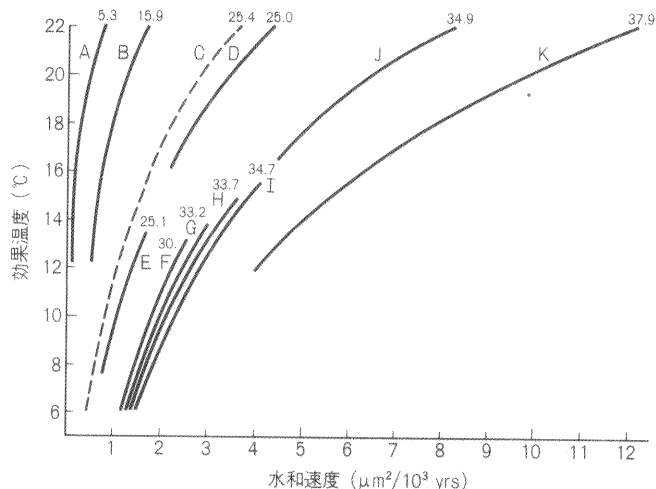
以上述べたとおり、従来の水和層年代測定法は、石器試料の一部を切断し、水和層を破壊することなく約0.02 mmにまで研磨し、良好な薄片を製作することが前提条件となっている。そのため、以前から石器表面の水和層厚を非接触・非破壊で、しかも多数個の石器試料について高速・高精度に測定するニーズが国内外で高まってきている。

3. 年代測定の検量線グラフ

石器の破面に発達する水和層の発達速度(μm²/1000年)を規制する要因は、主に黒曜石の化学組成と効果温度である^{3),5),7),8),12)}。日本産黒曜石の化学組成をみると、K₂O量が0.81~5.53%を示し、その変化幅が4.72%に達しており、水和速度と化学組成のK₂O/Al₂O₃(%)比との間に高い相関のあることが認められる^{7),12)}。日本産黒曜石10試料について、K₂O/Al₂O₃(%)を求め、水和速度と効果温度(年平均1 m土壌温度)℃との関係を示したのが図3¹³⁾である。遺跡土壌の石器に及ぼす効果温度がほぼ一定で、黒曜石の化学組成と産地が明らかにされた場合、石器文化層と同一層位の高精度の¹⁴C年代値が焼けた黒曜石石器のフィッシュ・トラック年代値を基準として、水和層厚(μm²)と経過時間(年)に関する検量線グラフが作成される。図4は、東北海道での約3万年B.P.までの石器群の年代測定に使用された検量線グラフである^{6),10),12),14)}。

4. 顕微分光光度計による水和層厚の測定

周知のとおり、半導体やオプトエレクトロニクス分野などでは、高集積化や構造の微細化に伴い、顕微鏡下での

図3 水和速度と効果温度の関係¹⁴⁾

黒曜石のカリ/アルミナ比(%)は各曲線の上に示した。破線はFriedman and Long (1976) による室内実験の結果を示す。

黒曜石: A, 箱根 B, 上多賀 C, アイスランド・ケルリグーフィヨルド, D, 神津島 E, 出来島(青森県) F, 置島(北海道) G, 白滝(北海道) H, 十勝三股(北海道) I, 赤井川(北海道) J, 霧ヶ峰 K, 十和田峠

文 献: Suzuki (1973), Friedman and Long (1976), 近堂ほか (1980)

試料の微小領域の反射、透過、蛍光スペクトルの測定が必要となっている。最近開発された日立製作所の顕微分光光度計^{15)~17)}は、こうしたニーズに対応した高速・高感度な顕微分光装置であり、黒曜石石器のような天然ガラス表面の水和層を非接触・非破壊で測定できる応用面を持っている。特に、石器に特有な再調整による微細な貝殻状断口の凹凸があっても、その表面の微小領域について反射スペクトルの測定が可能である。筆者の一人である松井は、1988年からU-6000形日立顕微分光光度計(図5)を用い、原産地・出土遺跡・種類を異にする石器試料の反射スペクトルを測定し、水和層厚の測定値について従来の薄片法による数値

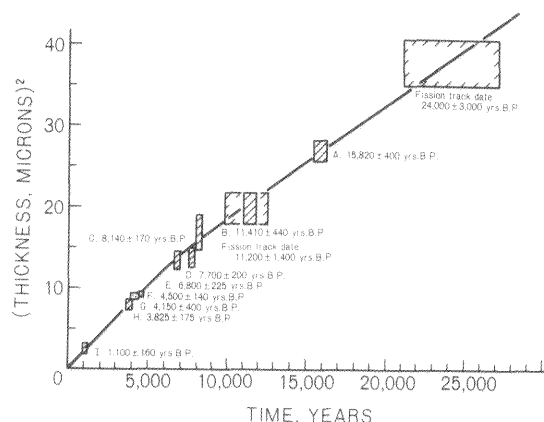


図4 北海道東部における黒曜石水和層の厚さ(二乗)と ^{14}C 、フィッシュン・トラック、年代値(年B.P.)の関係^{6),9),13),15)}

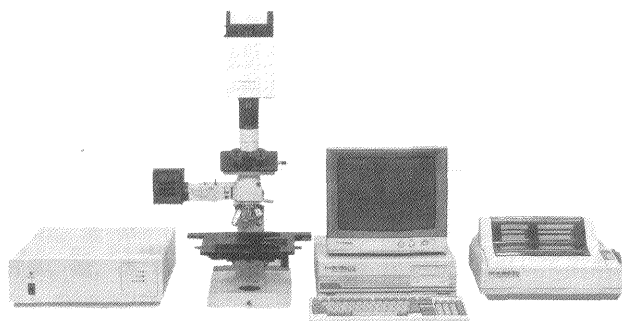


図5 U-6000形日立顕微分光光度計

と比較検討を行っている。

4. 1 顕微分光光度計の特徴

回折格子分光器に替わる干渉計を採用した、新しい原理(フーリエ分光方式)のU-6000形日立顕微分光光度計は、主にオプトエレクトロニクス関連材料の分光特性や液晶ギャップの測定などを行う目的で開発された。測定の一例として、液晶を封入した状態で、液晶ギャップを $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以下の再現性で測定できる¹⁶⁾。この顕微分光光度計は、世界で初めて可視域顕微分光測定にフーリエ分光方式を採用した製品であり、次のような特徴を持っている。

- (1) 光学顕微鏡により、試料上の測定したい領域を直接観察しながら位置出しすることができ、観察している箇所がそのまま測定できる。また、光学顕微鏡に2種類の光源を備えることにより、反射と透過の2種類の測定が試料をセットしたままで切替可能であり、同一箇所両方のスペクトルが得られる。
- (2) スキャン機構を必要としない新しい方式の干渉計と、高速演算プロセッサの採用により、最短4秒でスペクトル測定が可能である。
- (3) T-5000形日立高速膜厚測定装置¹⁵⁾と同一原理の光学

系を採用しているため、液晶ギャップ($2\sim 18\text{ }\mu\text{m}$)や比較的厚い膜厚($1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$)を高い再現性で測定できる。

4. 2 測定原理と測定例

図6のように、黒曜石ガラス(屈折率 $n=1.4862$)表面に発達した透明な水和層(屈折率 $n=1.4960$, 厚さ d)に光を照射すると、水和層表面での反射光1と水和層に入り、水の拡散面と内部の黒曜石との境界で反射する反射光2を生じるが、反射光2は反射光1に対して水和層内を往復した分、すなわち $2nd$ だけ遅れを持つ。干渉計は、測定する光の中にどのような位相差を持つ成分が含まれているかを検出する測定器であるから、これらの反射光を干渉計に導いて測定することにより、二つの反射光間の位相差 $2nd$ を検出することができる。図7(a)に黒曜石石器(先土器文化の石刃)の反射スペクトルの例を示したが、さらに微分スペクトルとすることにより、同図(b)のような明瞭な周期パターンがみられる。隣接する二つのピーク(または谷)のピーク波長を λ_1 , λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$) とすると、次の関係式から水和層厚 d が求められる。

$$\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{2nd} \quad [n: \text{屈折率}, d: \text{水和層厚}(\mu\text{m})]$$

水和層の屈折率 $n=1.4960$ として、上記の石器試料の水和層厚を8か所の平均値で求めた結果、 $4.02 \pm 0.07\text{ }\mu\text{m}$ (Max= $4.16\text{ }\mu\text{m}$, Min= $3.94\text{ }\mu\text{m}$)となり、水和層年代値は表1に示したように、 $10,800 \pm 400$ (年B.P.)と求められた。この年代値は、先に薄片法で測定した年代値 $10,900 \pm 600$ (年B.P.)とほとんど一致し、顕微分光光度計法で求めた水和層の標準偏差(σ)は、薄片法に比べ小さくなっている。同表には、北海道の先土器文化に属する5遺跡の石器試料について、水和層厚の測定値と年代値(年B.P.)を示したが、黒曜石ガラス中に微晶・晶子の少ない透明度の高い試料であれば、非破壊でしかも迅速・高精度の測定値が得られることがわかった。

5. むすび

U-6000形日立顕微分光光度計は、フーリエ分光方式の採用により、水和層などの薄膜による光路差を干渉計で直接測定することによって、高性能を達成した新しいタイプの膜厚測定装置である。また最近では、さらに感度と機能の向上を図ったU-6500形日立顕微分光光度計¹⁷⁾が開発され、最小スポット径 $1\text{ }\mu\text{m}$ (対物レンズ100倍使用時 U-6000形では $3\text{ }\mu\text{m}$)での分光測定まで可能になっている。

このような顕微分光光度計の出現により、黒曜石石器の

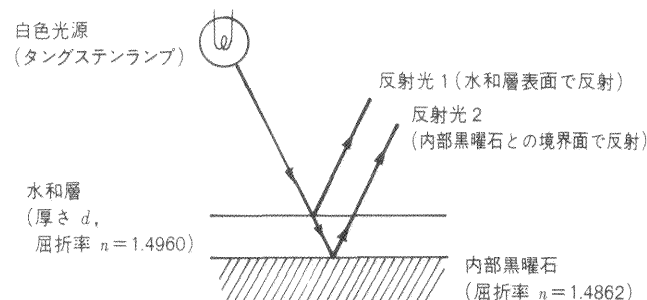
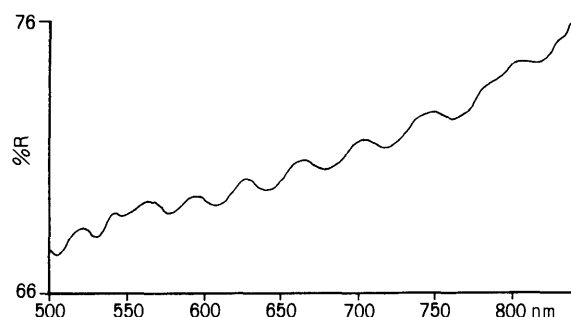
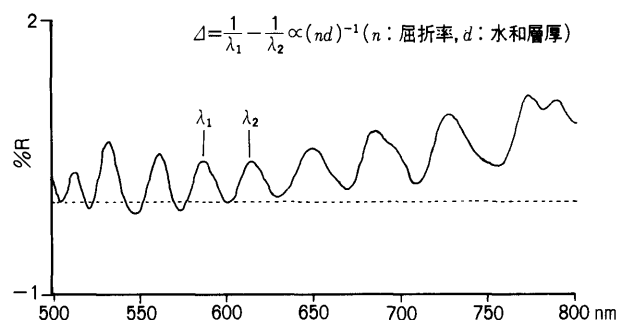


図6 水和層厚測定原理¹⁵⁾



(a) 黒曜石器の反射スペクトル, 北海道北見市広郷20遺跡出土の石刃 (先土器文化)



(b) 上図(a)の微分スペクトル, 石刃の水和層厚4.00 μm

図7 黒曜石器の反射スペクトルの測定例

表1. 水和層年代測定における顕微分光光度計法と薄片法の比較

遺跡名 (北海道)	石器の 種類	黒曜石 原産地	効果温度 (℃)	水和速度 (μm ² /10 ³ 年)	顕微分光光度計法		薄片法 (従来の方法)	
					水和層厚(μm)	年代値(年B.P.)	水和層厚(μm)	年代値(年B.P.)
北見市広郷20	石 刃	置 戸	8	1.50	4.02±0.07 ^a	10,800±400	4.04±0.11	10,900±600
北見市川東羽田	石刃鏃	置 戸	9	1.60	1) 3.95 9,800 2) 3.99 10,000		3.70±0.19	8,600±900
木古内町新道4	石 刃	赤井川	10	2.30	1) 4.90 10,400		4.89±0.14	10,400±600
富良野市東麓郷2	尖頭器	白 滝	8	1.60	1) 4.90 15,000 2) 4.97 15,400		4.39±0.10	12,000±600
苫小牧市美沢10	剥 片	白 滝	8	1.60	1) 5.25 17,200 2) 5.49 18,800		5.21±0.14	17,000±900

注: a: 同一石器表面のスポットの位置を8回変えて測定した平均値と標準偏差(σ)
水和層厚の測定値1), 2)は, 石器表面のスポットの位置を変えて測定した。

ような凹凸の激しいガラス質試料 (例えばガラス質溶岩・火山ガラス・古代ガラス製品など) の微小領域での分光測定ニーズは高まるものと考えられる。岩石や鉱物の研磨片, 薄片についての顕微可視スペクトルの測定については, すでに中嶋¹⁸⁾の詳しい報告がある。シンプルな測定原理によってもたらされる信頼性の高さを生かし, 今後, 文化財科学・考古学・地球科学分野での応用が期待される。

参考文献

- Lee R.R., D.A. Leich, T.A. Tombrello, J.E. Ericson and I. Friedman: *Nature*, **250**, 44~47 (1974).
- Ross C.S. and R.L. Smith: *Amer. Miner.*, **40**, 1071~1089 (1955).
- Friedman, I. and R.L. Smith: *Amer. Antiq.*, **25**, 476~522 (1960).
- Friedman, I., R.L. Smith and W. Long: *Geol. Soc. Am. Bull.*, **77**, 323 (1966).
- Friedman, I. and W. Long: *Science*, **191**, 347~352 (1976).
- Katsui, Y. and Y. Kondo: *Jap. Journ. Geol. Geogr.*, **36**, 45~60 (1965).
- Katsui, Y. and Kondo Y.: *In Advances in obsidian glass studies* (ed. R. E. Taylor), 120~140, Noyes Press (New Jersey) (1976).
- Suzuki, M.: *J. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec. V 4*, Part III, 241~318 (1973).
- Suzuki, M.: *J. Fac. Sci., Univ. Tokyo, Sec. V. 4*, Part IV, 395~469 (1974).
- 近堂祐弘: 考古学と自然科学, No. 8, 17~29 (1975).
- Findlow, F. J. and S. P. De Atley: *In Advances in obsidian glass studies* (ed. R. E. Taylor), 165~172, Noyes Press (New Jersey) (1976).
- 近堂祐弘・勝井義雄・戸村健児・町田 洋・鈴木正男・小野 昭: 古文化財編集委員会編「考古学・美術史の自然科学的研究」, 68~81 (1980).
- 近堂祐弘: 文部科研特定研究「古文化財」総括班編「古文化財に関する保存科学と人文・自然科学」, 817~821 (1984).
- 近堂祐弘: 北海道考古学, 第22輯, 1~15 (1986).
- 松井 繁・松尾 渉・榎本 勝: *The Hitachi Scientific Instrument News*, **31**, 2821~2823 (1988).
- 松井 繁・根本 勲・笹田勝弘: *The Hitachi Scientific Instrument News*, **32**, 2906~2909 (1989).
- 御法川雅恵: 日立テクニカルデータ, UV-VISシートNo. 112 (1991).
- 中嶋 悟: *The Hitachi Scientific Instrument News*, **34**, 3278~3284 (1991).

古代染織物の演色性

— “紅花”の染料で染色された古代色彩“韓紅花”の色光 —

Color Rendering Properties of Ancient Coloring Cloth / Color Stimulus of Ancient Coloring Cloth “KARAKURENAI” by Dyestuff from the Plant “BENIBANA”

下山 進* 野田 裕子** 片岡 邦雄***

(平成4年2月17日受理)

1. はじめに

日本は四季おりおりに訪れる草花の色彩に恵まれ、古代からこの自然の美しさを染織の中に残している。

日本の古代色彩は、今から1389年前の飛鳥時代に登場する。女帝推古天皇の兄の子“聖徳太子（厩戸皇子）”が西暦603年・和暦推古11年12月に制定した日本最初の冠位制“冠位十二階”がそれである。この冠位制は、衣服と冠（衣冠）の色（紫・青・赤・黄・白・黒）で官職の序列（位階）を表したものであった。

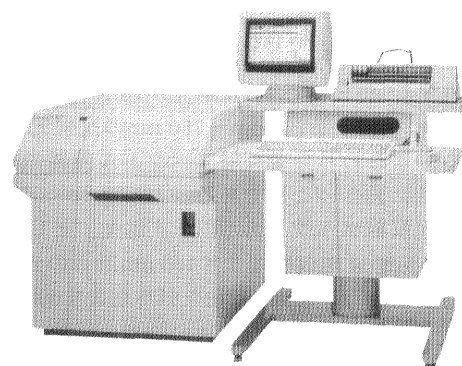
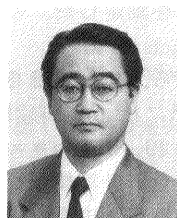
この冠位制によって登場した日本古代の色彩は、奈良時代・西暦701年に制定された“大宝律令”によって、我が国の服色制として定まり、平安時代・西暦904年の律令施行規則“延喜式”をもって完成した^{1),2)}。

“延喜式”巻第十四「縫殿寮」の雑染用度³⁾には、古代の色彩名と染色に用いた染料植物などの用度が定められている。紫草（紫根）、蘇芳、藍、茜、紅花、支子、苋、黄蘗、櫨、搗、橡など、数少ない染料植物を使用して重ね染などの染色方法により数多くの色彩を染め出していることがわかる。この“延喜式”に定められている古代色彩の多くは、古代学研究所（京都）講師前田雨城氏によって復元されている。“延喜式”の用度に従って復元された古代色彩は、非常に鮮やかな光輝性のある色感覚を引き起こすものが多い。

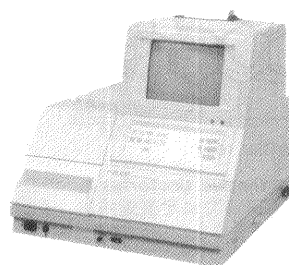
人間の色感覚は、光が人間の眼の網膜に達して、網膜の錐体細胞を刺激し、これによって生じたパルスが脳の視覚中枢に伝えられることによって引き起こされる。色感覚を引き起こす光「色光（色刺激 color stimulus）」は、多くの場合、光源から放射された光が物体に当たり、そこで反射してくる物体固有の光「反射光」である。

しかし、色光は「反射光」のみではない。光源から放射された特定波長の光によって物体が励起し、励起状態から基底状態に戻る過程で放出される可視光領域の光「蛍光」も色光として捉えることができる。

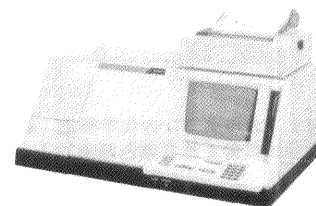
太陽光と蛍光ランプでは、その分光エネルギー分布は極端に異なる。照明光源の分光エネルギー分布が変化すれば物体の色も変化する。しかし、古代色彩の中には太陽光の中で見ても、また蛍光ランプの下で見ても、色の見えに大



U-4000形 日立自記分光光度計



F-2000形 日立分光蛍光光度計



F-4010形 日立分光蛍光光度計

きな変化を起こさない色光を放っているものがある。その一つが、古代色彩“韓紅花”である。

本稿では、太陽光と燃焼光だけの世界で生まれた古代の色彩“韓紅花”が、現代の人工光源の中でどのような色光を放ち、演色性を高めているのか考察した。

2. 古代色彩“韓紅花”

“延喜式”縫殿寮・雑染用度に“韓紅花”という古代色彩が定められている。この“韓紅花”の色彩は、韓呉藍・辛紅色・呉藍・紅花色・紅色・紅・深紅色（こきべにいろ）・紅・火色等ともよばれ¹⁾、キク科の二年草“ベニバナ（紅花）*Carthamus tinctorius* L.⁴⁾”の花弁から抽出される染料で染められた。

紅花の花弁には、赤色染料と黄色染料の両方が含まれて

* イハラケミカル工業株式会社 研究所 次長
前田植物染色科学研究グループ、現在 デンマテリアル株式会社
色材科学研究所 所長
** デンマテリアル株式会社 代表取締役
*** イハラケミカル工業株式会社 研究所 主任研究員
前田植物染色科学研究グループ

いる⁵⁾。古代色彩“韓紅花”は、紅花の花弁から黄色染料を取り除き、残った赤色染料のみで染色される^{1),6)}。この赤色染料の色素成分は、図1に示した化学構造をもつカルタミン Carthamine (safflor red)⁷⁾であり、古くは口紅としても使用されていた。

3. 古代色彩“韓紅花”の「反射光」

3.1 分光反射スペクトル

積分球 (60 mm) を内蔵した日立U-4000形分光光度計に古代色彩“韓紅花”の木綿染織布を直接セットし、人間の目の網膜に到達することができる可視光領域380 nm~780 nmまでの光を当て、その分光反射スペクトルを測定した。この測定結果を図2に示す。

また、測定された分光反射スペクトルから、標準光源をC光源とする2度視野でのL*a*b*表色系における色彩計算を行った。この色彩計算の結果は、 $L^*=49.4513$, $a^*=45.9760$, $b^*=-7.8302$ であった。尚、この色彩計算結果をマンセル表色系(色相記号Hと明度値v/彩度値C)に置き換えると、 $H\cdot V/C=4RP5/10$ (中明度で高彩度側の赤紫)となる。

この分光反射スペクトル(a)の特性は、スペクトル曲線の「谷」に相当する540 nm近辺の反射光が10%に満たないほど低く、「谷」に相当する700 nm~780 nmの反射光が80%を超えている。すなわち分光反射スペクトル曲線の山と谷の高低差が非常に大きいことである。

また、分光反射スペクトル(a)を「色光」として見ると、弱い「青」の色感覚を引き起こす450 nm近辺の光と、強い「赤から深赤・紫赤」までの色感覚を引き起こす600 nm~780

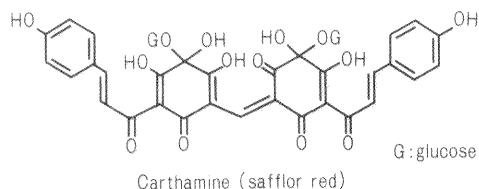
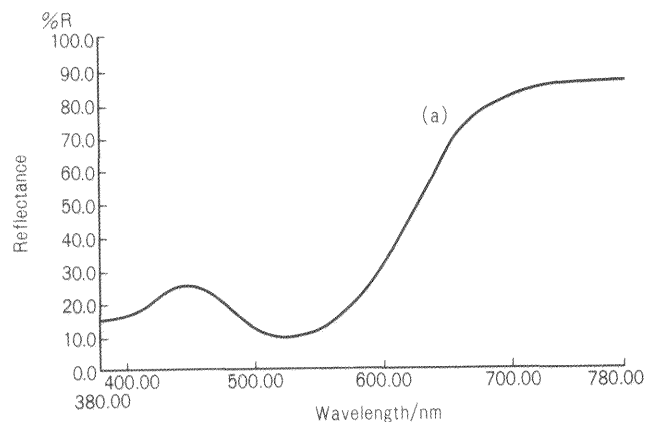


図1 カルタミンの化学構造 紅花 *carthamus tinctorius* L. の花弁に含まれる赤色色素



Scan Speed 120(300)nm/min Slit 6.00nm

図2 古代色彩“韓紅花”の分光反射スペクトル

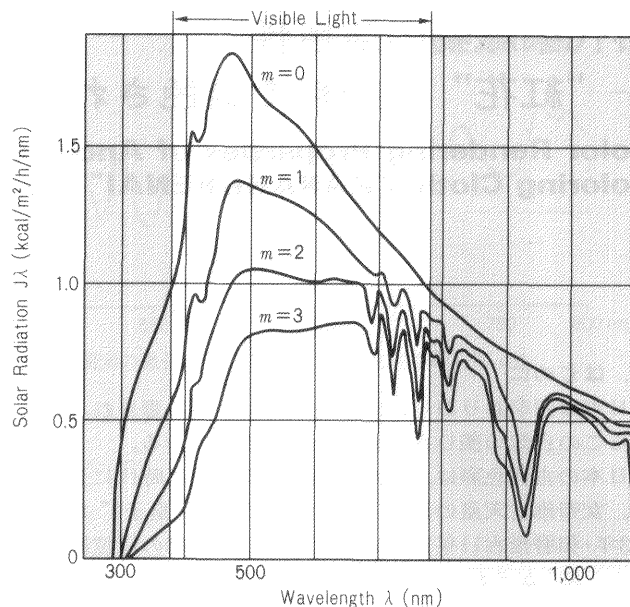


図3 太陽光の分光エネルギー分布

$m=0$ は大気圏外における分光分布

$m=1, 2, 3$ は、太陽高度が90°, 30°, 20°のときの地表における分光エネルギー分布

nmの光を「反射光」としてもっている。

“緑”の色感覚を引き起こす540 nm近辺の光は、10%以下の反射率であり、この程度の「反射光」では人間の網膜にある錐体細胞を刺激することは困難である。

分光反射スペクトル曲線の谷と山の高低差は、鮮やかな色彩(彩度の高い色彩)ほどより大きくなる。すなわち、この分光反射スペクトル(a)が示す古代色彩“韓紅花”の「反射光」は、“鮮やか”で“青味を持った紫赤に近い濃い赤”の色感覚を引き起こすこととなる。このことは、上記の色彩計算の結果からも理解できる。

3.2 太陽光線を光源としたときの「反射光」

同じ物体でも照明光源の分光分布が変われば、反射光の分光分布も変化し、物体の色の見えは異なってくる。太陽光の分光エネルギー分布⁸⁾を図3に示した。太陽光の分光分布は、太陽が位置する高度によって時々刻々と変わる。太陽光の中に“韓紅花”の色彩を置いたときには、その「反射光」の分光分布も時々刻々と変化し、色が変化するはずである。

しかし、人間の眼は照明光源の分光分布の変化を打ち消すように、色感覚を自動的に調節する。例えば、太陽光に比べて、600 nm~700 nmの“赤”の光が強い白熱電球光の中では、“赤”の光に対する感度を低下させて、色彩の恒常性(color constancy)を保つように順応(色順応 chromatic adaptation)する⁹⁾。したがって、太陽光の分光分布が図3に示すように変わっても十分に色彩恒常性が成り立ち、色の見えに大きな変化は起こらない¹⁰⁾。

また、太陽光の分光エネルギー分布は、時々刻々と変化するとはいえ、ほぼ均一なエネルギーを持つ光で構成されており、青・緑・赤の色感覚を引き起こす光を一様に充分持

っている。このようなことから、この“韓紅花”の色彩を太陽光の中に置いた場合には、図2に示した分光反射スペクトル(a)と概ね一致する「反射光」が生じていると考えてよい。

3. 3 蛍光ランプを光源としたときの「反射光」

一般に日常使用している白色蛍光ランプの分光エネルギー分布を測定した。日立F-2000形分光蛍光光度計の受光部に、光度計本体が置かれている部屋の天井に据え付けられた、白色蛍光ランプの照明光を取り込み、その分光エネルギー分布を測定した。この測定結果を図4に示す。

室内の照明用光源として日常使用している白色蛍光ランプは、364 nm (紫外線)、403 nm (青紫)、434 nm (青)、479 nm (青)、546 nm (緑)、そして564 nm~577 nm (黄緑) にスペクトルピークがあり、異なるエネルギーを持った光で構成されている。

人間の眼の色順応機能も完全なものではなく、この白色蛍光ランプのように、波長毎のエネルギー分布が不均一な光源の下では、色彩恒常も成り立たなくなり、色の見え方が大きく変化し、別の物にさえ見えることがある。

この白色蛍光ランプの下で生じることとなる古代色彩“韓紅花”の「反射光」は、“韓紅花”の分光反射率と白色蛍光ランプの分光分布の積として現れる。すなわち、3.1で測定した分光反射スペクトル(a) (図2) の分光反射率と、ここで測定した白色蛍光ランプの分光エネルギー分布(b) (図4) の相対値を積算して求めたスペクトルが「反射光」となる。この積算結果を図5に示した。

この“韓紅花”の色彩を白色蛍光ランプの下に置いたとき、図2の分光反射スペクトル(a)は、反射スペクトル(c)に変化する。もし、“韓紅花”の色彩がこの反射スペクトル(c)の状態に止まっていれば、“赤”特に“深赤”の色感覚を引き起こす長波長領域の光が失われ、“青緑”“緑”の色感覚を引き起こす短波長側の光が強まり、赤味が薄れて“青紫に・くすんだ暗い赤”に変化するはずである。しかし、実際には“韓紅花”の色彩の見えは大きく変化しない。後述するように、“韓紅花”の色彩は、色の変化を引き起こす光を吸収して、自ら持っている色相を補うような「蛍光」を放出するために、色の見えが大きく変化しないのである。

4. 古代色彩“韓紅花”の「蛍光」

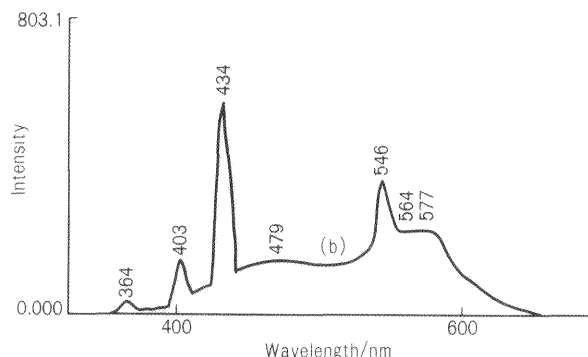
4. 1 三次元蛍光スペクトル

日立F-4010形分光蛍光光度計にシリアルインターフェース基板(日立No.986-1143)を取り付け、ケーブル(RS-232C)でパーソナルコンピュータ(PC-9801)と接続し、双方向通信可能な状態とする。そして、光度計本体の試料室に古代色彩“韓紅花”の木綿染織布を直接セットし、反射方式で三次元蛍光スペクトルを測定した。

パーソナルコンピュータにインストールされた日立F3Dプログラムによって、単波長毎に測定され記憶された全ての蛍光スペクトルを三次元で表示させ、走査終了後にその等高線図を描き出させた。この三次元蛍光スペクトルとその等高線図を図6に示す。

4. 2 吸収波長(励起波長)と蛍光波長

上記の通り測定された三次元蛍光スペクトルとその等高線図(図6)から、“韓紅花”の最大吸収波長(最大励起波



EX Bandpass 10nm Scan Speed 60nm/min
EM Bandpass 10nm Response AUTO
 Photomultiplier 700V

図4 白色蛍光ランプの分光エネルギー分布

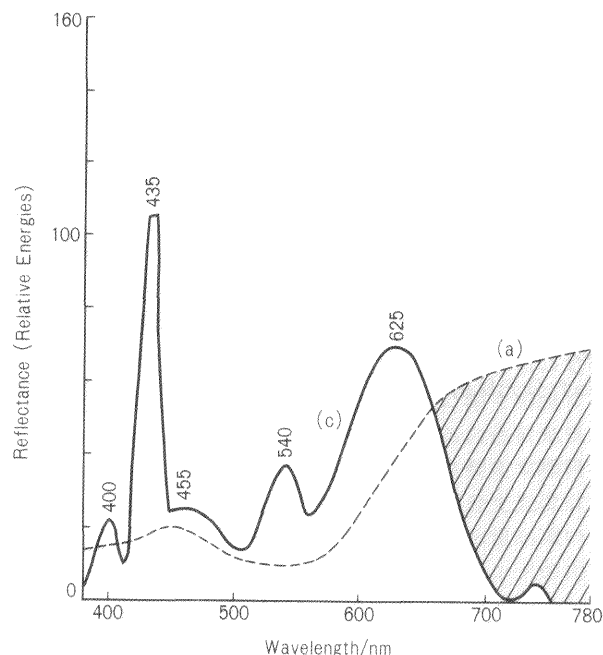


図5 白色蛍光ランプを光源とする古代色彩“韓紅花”の「反射光」

長)と最大蛍光波長を求めた。そして、同様にして日立F-4010形分光蛍光光度計を用い、当該波長における“韓紅花”の励起スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ測定した。

蛍光側の波長を594 nmに固定して測定した励起スペクトルを図7に、また励起側の波長を556 nmに固定して測定した蛍光スペクトルを図8に示した。

この“韓紅花”の色彩は、紫外線領域の光から“青紫”の色感覚を引き起こす350 nm~410 nmの光と、“緑”の色感覚を引き起こす500 nm~570 nmの光を吸収して励起し、“橙”の色感覚を引き起こす597 nmの光を「蛍光」として放出している。

単一波長に近い「蛍光」が引き起こす色感覚は、反射光による色感覚と比べ、光輝性に富んでいる。

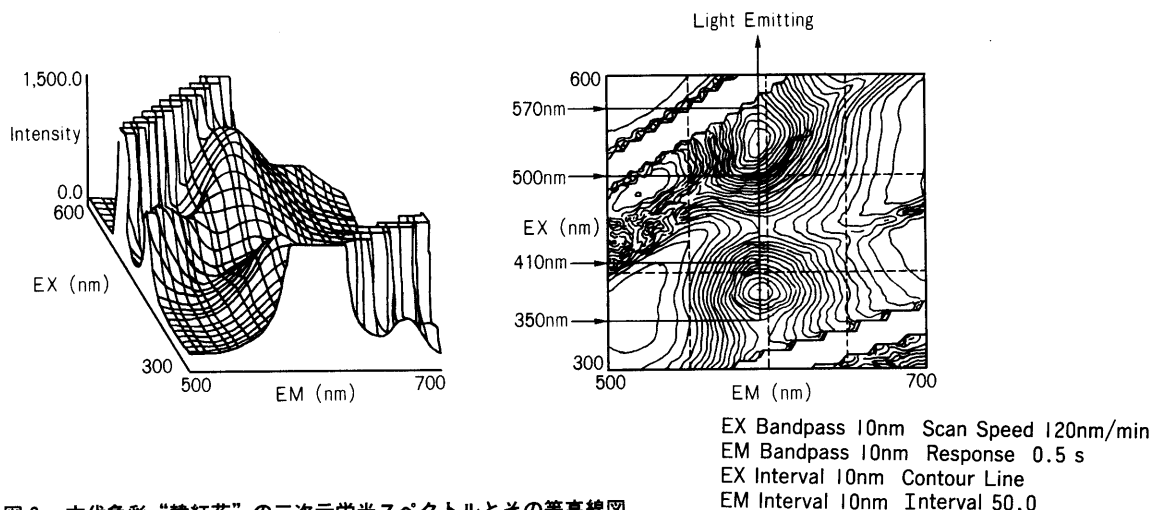


図6 古代色彩“韓紅花”の三次元蛍光スペクトルとその等高線図

5. 光源と古代色彩“韓紅花”の色光

人間の色感覚を引き起こす色光は、「反射光」のみではない。物体から放出される「蛍光」も色光としても捉えることができる。「蛍光」を放出している物体は、「反射光」に「蛍光」が加わった色光によって色感覚を引き起こすことになる¹⁾。

古代色彩“韓紅花”は、まさに「反射光」に「蛍光」が加わって生じる「色光」が色感覚を引き起こしている。

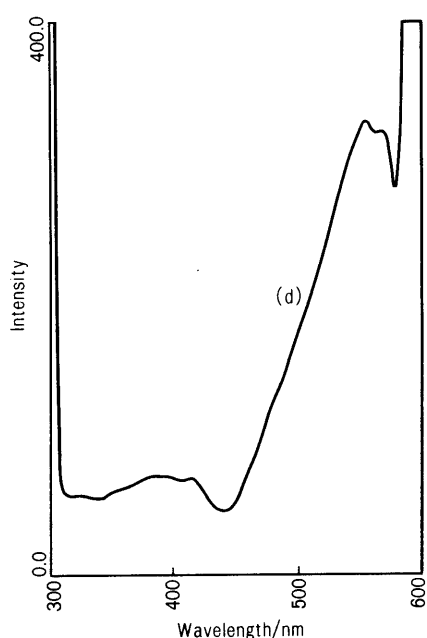
5. 1 太陽光の下で生じる“韓紅花”の色光

この“韓紅花”の色彩を太陽光の下に置いた場合、図2に示した分光反射スペクトル(a)と概ね一致する「反射光」

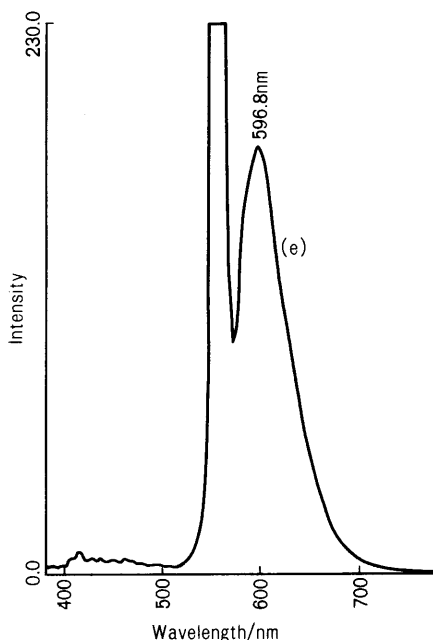
が生じる。そして、図6の三次元蛍光スペクトルとその等高線図が示すように、太陽光の中の350 nm～410 nmの光と500 nm～570 nmの光によって励起し、放出される597 nmの「蛍光」が加わる。すなわち、図9に示したように、「分光反射スペクトル(a)」に図8で示した「蛍光スペクトル(e)」が加わり、「スペクトル(f)」が生じることとなる。この「スペクトル(f)」が太陽光の下で生じる古代色彩“韓紅花”の色光となる。

5. 2 白色蛍光灯の下で生じる“韓紅花”の色光

それでは“韓紅花”の色彩を、白色蛍光灯の下に置いた場合には、どのように「色光」が生じているのであろうか。



EM Wavelength 594nm
EX Bandpass 5nm Scan Speed 60nm/min
EM Bandpass 5nm Response 2 s



EX Wavelength 556nm
EX Bandpass 5nm Scan Speed 60nm/min
EM Bandpass 5nm Response 2 s

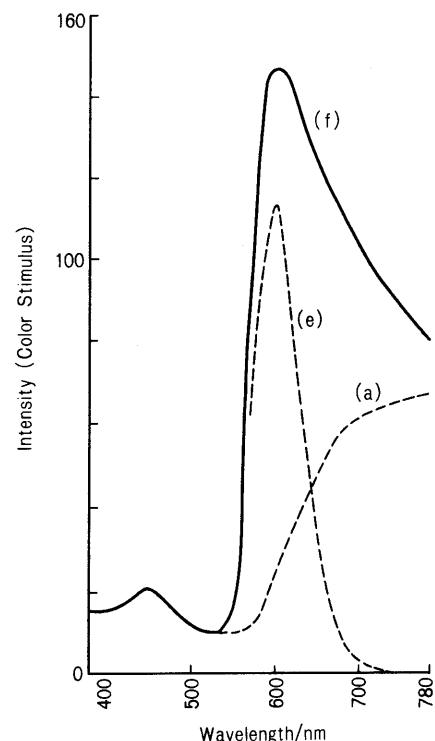


図9 太陽光の下で生じる古代色彩“韓紅花”の色光

図7 古代色彩“韓紅花”の励起スペクトル

図8 古代色彩“韓紅花”の蛍光スペクトル

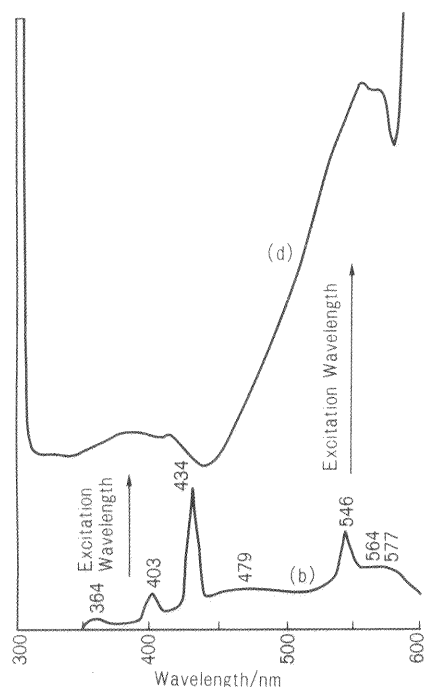


図10 古代色彩“韓紅花”を励起する白色蛍光ランプ

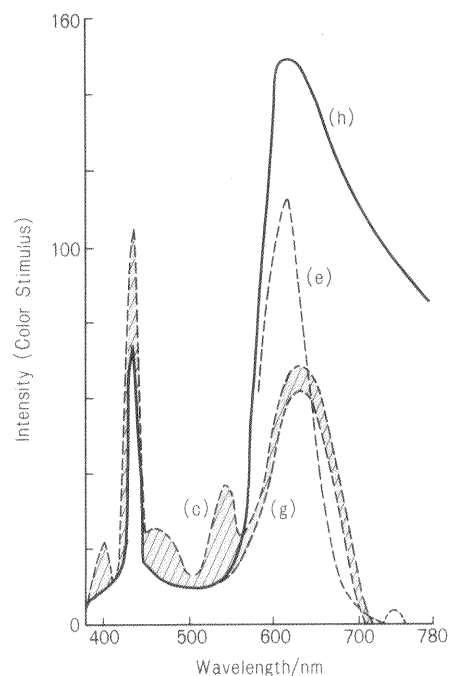


図11 白色蛍光ランプの下で生じる古代色彩“韓紅花”の色光

図10に3.3で測定した白色蛍光ランプの分光エネルギー分布(b) (図4)と4.2で測定した“韓紅花”の色彩がもつ励起スペクトル(d) (図7)を同一波長上に示した。

この図10が示しているように、白色蛍光ランプがもっているスペクトルピークのうち434 nm (青)の光は「反射光」となるが、その他の全ての光は、“韓紅花”の色彩を励起する光となり、吸収されることとなる。この結果、図11に示す通り、白色蛍光ランプの下で生じることとなる「反射スペクトル(c)」 (図5)は、「スペクトル(g)」に変化し、変化した「スペクトル(g)」に図8で示した「蛍光スペクトル(e)」が加わり、「スペクトル(h)」が生じることとなる。この「スペクトル(h)」が白色蛍光ランプの下で生じる“韓紅花”の色光となる。

6. まとめ

「蛍光」が加わって生じる「スペクトル(f)」と「スペクトル(h)」は、どちらも「青」の色感覚を引き起こす短波長の光と非常に強い「赤」の色感覚を引き起こす長波長の光をもったスペクトルとなる。したがって、この“韓紅花”の色彩は、白色蛍光ランプの下で見たとき、若干「青味」が強まるが色の見えは変化せず、太陽光の中で見たときと同じように、“青味を持った鮮やかな紫赤に近い濃い赤”に見えるのである。

照明光源の分光分布の変化が、物体の反射光の分光分布を変化させ、色の見えに影響を及ぼすことになり“演色性(color rendering properties)”の問題を引き起こす。しかし、本稿で紹介した古代色彩“韓紅花”は、照明光源の分光分布の変化を打ち消すように光を吸収して、自ら持っている色相を強めるような蛍光を放出することによって、照明光源の分光分布が変化しても、色の見え方に影響が出ないように機能している。

このような古代色彩がもっていた機能を現代の色材に付加できれば、照明光源の分光分布の変化にとらわれることなく演色性の問題を解決できるのではないと思われる。

最後に、古代色彩について常日頃ご指導を頂いている古代学研究所(京都)講師の前田雨城氏に深く感謝する。また、日立F-2000形分光蛍光光度計による白色蛍光ランプの分光エネルギー分布を測定して頂いた日製産業(株)科学機器センター長の神道千秋氏、日立U-4000形分光光度計による分光反射スペクトルを測定するにあたりお世話頂いた日立計測エンジニアリング(株)テクノロジーリサーチセンタの山田英雄氏、網 雅子氏に対し厚くお礼を申しあげる。

参考文献

- 1) 前田雨城：日本古代の色彩と染，p.38, p.159(1984)，(河出書房)
- 2) 前田雨城：ものと人間の文化史/色一染と色彩—38 p.84(1985) (法政大学出版局)
- 3) 黒坂勝美編：新訂増補・国史体系「延喜式」中編，p.400(1990)，(吉川弘文館)
- 4) 石川林寧，井上頼数：最新園芸大辞典・第1巻，p.270(1978)，(誠文堂新光社)
- 5) 谷村顕雄，他：天然着色料ハンドブック，p.324(1979)，(光琳)
- 6) 吉岡常雄：天然染料の研究，p.89(1974)，(光村推古書院)
- 7) 後藤力雄：カラーケミカル辞典，有機合成化学協会編，p.155(1988)，(シーエムシー)
- 8) 小田幸康，西田孝：光の科学，p.84(1985)，(朝倉書店)
- 9) 森礼於，他：色彩の辞典，p.82(1987)，(朝倉書店)
- 10) 洲田隆義：色材，64(5)，321(1991)
- 11) 江藤寿一：カラーケミカル辞典，有機合成化学協会編，p.362(1988)，(シーエムシー)



テクニカルデータ 最新版ダイジェスト

1. H-7000形TEMにおける高解像度極低倍率観察例 (EM No.46)

極低倍率観察 (50～1000倍) を広視野高コントラストで行うため

のLow MAGモードの応用方法が、ラット小腸繊毛を例にとりて説明されています。

2. H-9000NARによる金属結晶粒界の分析 (EM No.47)

超高分解能レンズとKevex Super Quantum検出器によるSUS304の結晶粒界のCr濃度の定量分析例。

5 nmオーダの空間分解能で高精度分析が可能であることが示されています。

3. HF-2000形200kV FE-TEMによる鋼中極微小析出物の分析 (EM No.48)

鋼中の1 nm×8 nm厚さ(推定) 4～8 nmの析出物をプローブ径約0.6 nmで分析し、バ

ナジウム炭窒化物であることを突き止めた。(図1)

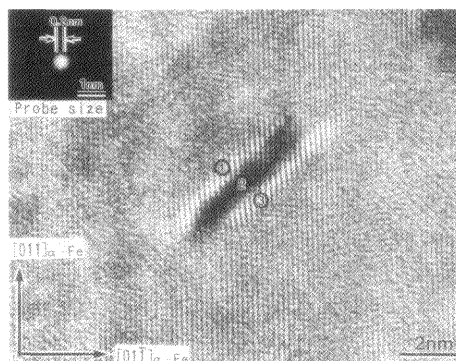


図1 鋼中に析出したバナジウム炭窒化物とEDX分析点

4. 走査電子顕微鏡による三次元計測応用例 (SEM No.56)

RD-500形三次元計測システムの応用例として、光ディスクのほかスタンパ、ビッカース

圧痕(こん)、毛髪などが紹介されています。(図2)

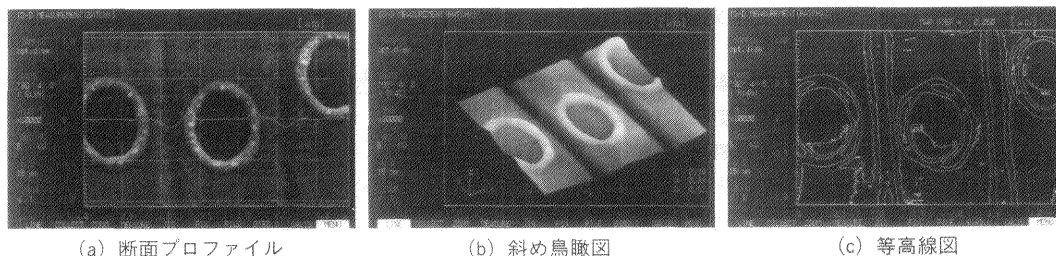


図2 光ディスクの三次元計測

5. Kevex Dry検出器とその応用例 (SEM No.57)

液体窒素による冷却を必要としないDry検出器を用いてNBS標準試料を分析し、正確度を

確認しました。このほか、岩石のデジタルマッピングの例が紹介されています。

6. フラットミリング装置の応用例 (SEM No.58)

直径約 5 nm の範囲を平たんにミリングできるという能力を生かし、各種試料を表面処理

したSEM像の紹介です。多層膜試料の断面観察にも威力を発揮することが示されています。

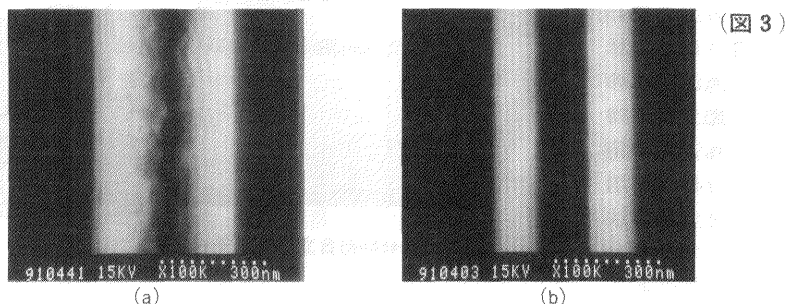


図3 ミリング前のPt-Co多層膜試料(a)とミリング後のPt-Co多層膜試料(b)

7. 大気圧噴霧LC/EI-MS測定例 (MS No.43)

LC-MSのインタフェースとして、電気衝撃イオン化法(EI)を用いることにより、無極性、低極性化合物を測定しました。ステロイドの測定では分子イオンピークのほか、フラグメントイオンが検出され、分子構造解析の重要な手掛りです。このほか、多環芳香族化合物の測定例を紹介しています。(図4)

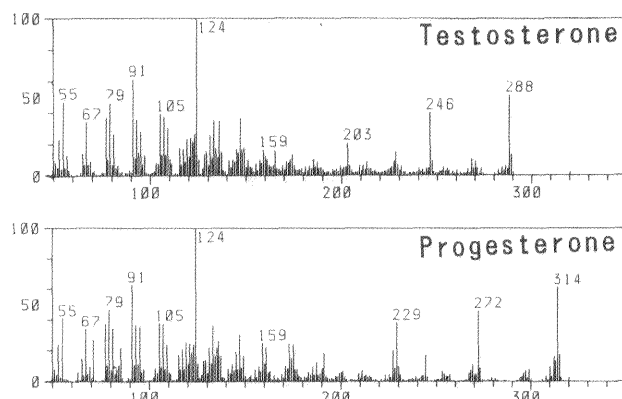


図4 ステロイドのマスペクトル

8. OPAプレラベル化アミノ酸分析 (LC No.112)

プレラベル化法によるアミノ酸分析は、迅速で高感度な反面、感度の反応時間依存性が高いため再現性が難点とされていました。AS-4000形前処理機能付きオートサンプラを用いることにより、再現性の問題を解決するとともにシスチン、プロリン、アンモニアを含めたアミノ酸各成分の一斉分析のためのソフトが開発されました。(図5)

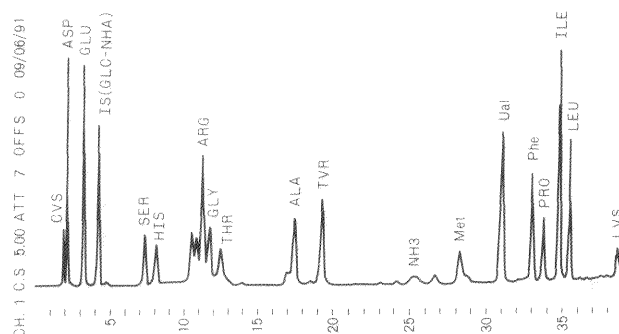


図5 アミノ酸標準試料の分析

解 説

F-4500形日立分光蛍光光度計

Model F-4500 HITACHI Fluorescence Spectrophotometer

越 裕之* 大和田 実* 高橋健一郎*
榎本 勝** 飯田 洋** 網 雅子**

(平成4年2月17日受理)

1. はじめに

蛍光分析が高感度測定法として、ますます多方面で使われるようになってきたのに伴い、分光蛍光光度計にも、単に高感度化だけでなく、測定時間の短縮、りん光測定への対応などの要求が強くなっている。これは、蛍光分析の持つ豊富な情報量、選択性の良さを利用した三次元蛍光測定を、サンプル間のわずかな違いを判別する定性分析に応用する、または蛍光／散乱光成分を除去可能な高感度測定法として、りん光を利用するなどの動きによるものである。

F-4500形は、以上のような蛍光分析の多様化に対応して、特に、30,000nm/minのスキャン速度、1 msの時間分解など、従来機と比較して50倍以上の高速化を達成し、三次元蛍光測定機能、りん光寿命測定機能を世界で初めて標準搭載するなど飛躍的な性能向上を実現した分光蛍光光度計である。

2. 装置の概要

F-4500形分光蛍光光度計の外観を図1に示す。同図のように、F-4500形は操作部・データ処理部にパーソナルコンピュータを使用しており、システムプログラムは現在急速に普及しつつあるMS-Windows上で動作する。このため、他の作表、図形表示用ソフトウェアで、測定結果を処理できるなど、特に、データの管理が容易になっている。画面表示の一例を図2に示す。

記録計は、熱転写プリンタとロールチャート式プロッタを一体化させたプリンタ・プロッタを標準構成としている。これにより、スペクトルなどのグラフはプロッタできれいに、定量結果などの表形式データはプリンタで速く、印字することができる。

光度計部は、飛躍的な高速化を実現するため、波長駆動機構、信号処理系を大幅に改良しているほか、りん光を標準状態で測定可能とするため、チョッパを分光器に内蔵させるなど、従来機とはかなり違ったものとなっている。また感度についても、従来機との光源部の互換性を保ちながら、光学系の見直しを行い、高感度化を達成している。このほか試料室の大形化、測定スタート入出力信号ほかの外部装置との各種接続端子追加などにより、今後の応用分野の拡大に対応していけるよう、拡張性を持たせている。

F-4500形の主な仕様を表1に示す。

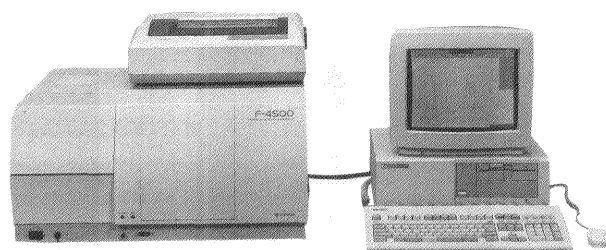


図1 F-4500形日立分光蛍光光度計

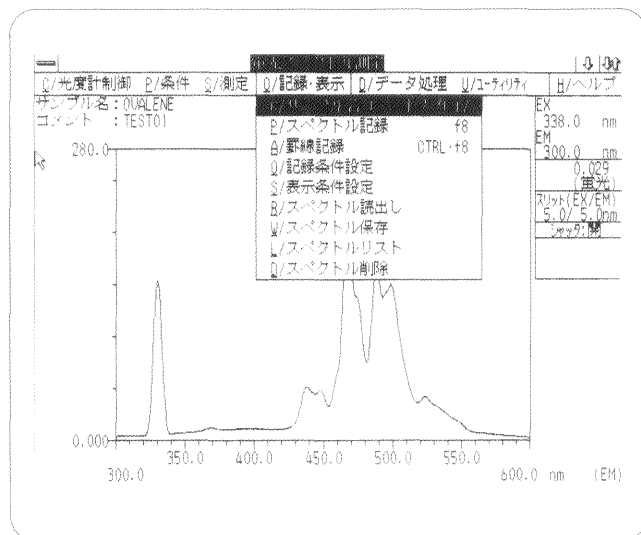


図2 画面表示の例

表1. 主な仕様

項 目	仕 様
最大スキャン速度	30,000nm/min
波長移動速度	60,000nm/min
分 解	1.0nm
最小データ間隔	1.0ms
測 定 項 目	●三次元蛍光（等高線） ●励起・蛍光・りん光スペクトル ●蛍光・りん光時間変化 ●りん光寿命 ●蛍光・りん光定量

* 株式会社 日立製作所 計測器事業部

** 日立計測エンジニアリング株式会社

3. 主な特長

3.1 高速スキャン

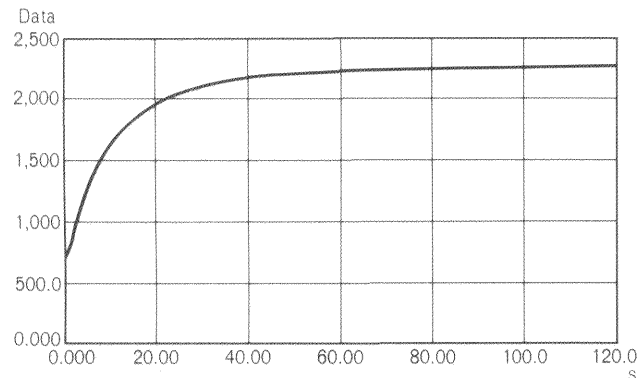
蛍光分析では、強い励起光を試料にあてるため、特に光に敏感な試料では、できるだけ測定時間を短くし、試料の励起光による劣化を抑えることが望まれていた。

F-4500形では、特にこの測定時間の短縮に重点を置き、最大スキャン速度30,000 nm/min (500 nm/s) と、従来の分光光度計の常識を破る高速化を達成した。この結果、従来2～3分を要していた励起・蛍光スペクトル測定時間は、わずか1秒程度に短縮された。

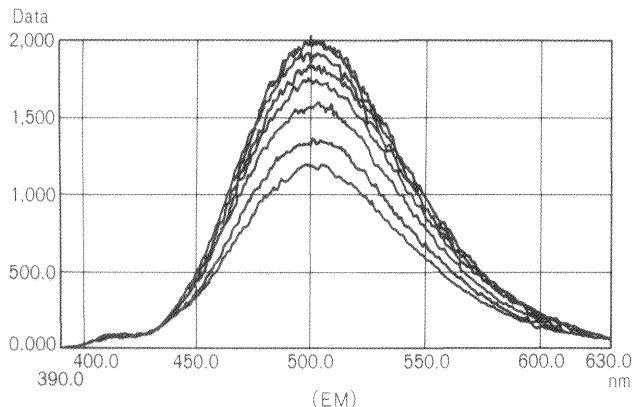
この大幅な高速化は、従来考えられなかった測定を可能とする。その一例に、スペクトルによる反応過程の追跡がある。図3はこの例として、灯油中クマリンの紫外線による異性化過程¹⁾を、12秒間隔のスペクトル測定によって追跡したものである。従来は、この例のように1分以内に變化する反応は、波長固定で測定する以外になかったが、F-4500形は1秒以内でスペクトル測定が行えるため、このように速い変化にも十分追従することができる。同図を見ると、スペクトル形状は変わらず、蛍光強度だけが増大していくことがよくわかる。

3.2 三次元蛍光測定

励起・蛍光スペクトルを測定するのが、従来行われている一般的な蛍光分析法であるが、蛍光は本来、励起波長、



(a) 波長固定 (EX360nm/EM500nm) の時間変化



(b) 12秒間隔のスペクトル測定 (EX360nm)

図3 クマリンの紫外線による異性化

蛍光波長、蛍光強度の三次元情報を持つ。この全情報を、一つのデータとして扱うのが三次元蛍光測定法²⁾である。三次元蛍光データの表示法には、鳥瞰図、等高線図の2種類があるが、特に等高線図は試料の指紋と言えるものであり、試料間のわずかな違いを見分ける定性分析に有効である。

数年前から、この三次元蛍光測定法の利点は、よく紹介されるようになっていたが、実際に応用された例は少ない。これは、従来機では、1試料の測定に30分から1時間以上かかることから、用途がかなり限定されていたためである。F-4500形は、スキャンの高速化により、この測定時間を、従来の蛍光スペクトル測定時間とほぼ同じ2～3分以内に短縮し、三次元測定を日常の分析に使用できるようにした。

三次元測定の応用分野として、従来考えられてきたものとしては、図4のような公害汚染源調査³⁾ (犯人捜し)がある。これは、公害物質およびその流出源として考えられる場所 (図4の場合は、工場A、船B) から採取した各試料の等高線図を比較することにより、汚染源を特定するものである。

このほか、測定時間が大幅に短縮されたことから、石油、塗料、薬品などの生産工程で、異物混入、変質をチェックする品質管理にも有効と考えられる。図5は、この例として広く使われている蛍光性マーカーペンの等高線図を測定したものである。黄、緑、赤およびそれらの混合色の4種類について、白紙に塗り測定した。この結果、黄と緑が同じパターンを持つことから、蛍光色で見ると二つは同じものであること、混合色は黄、赤のパターンの重ね合わせになっていることがわかる。これは、各試料がおのおの固有のパターンを持っており、異物混入などを容易に判別できることを示している。

3.3 りん光測定

りん光は蛍光と同じく、物質が光 (エネルギー) を吸収した後、そのエネルギーの一部を光として二次的に放出する現象である。蛍光とりん光の違いは、その寿命 (発光持

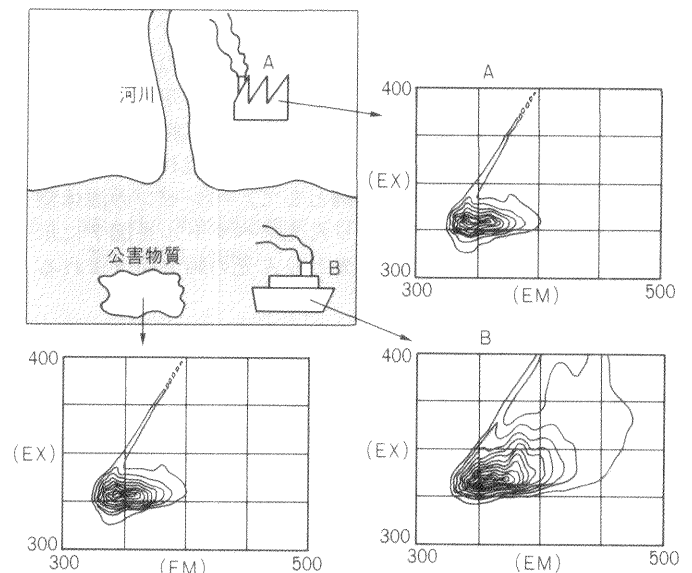


図4 公害汚染源の調査

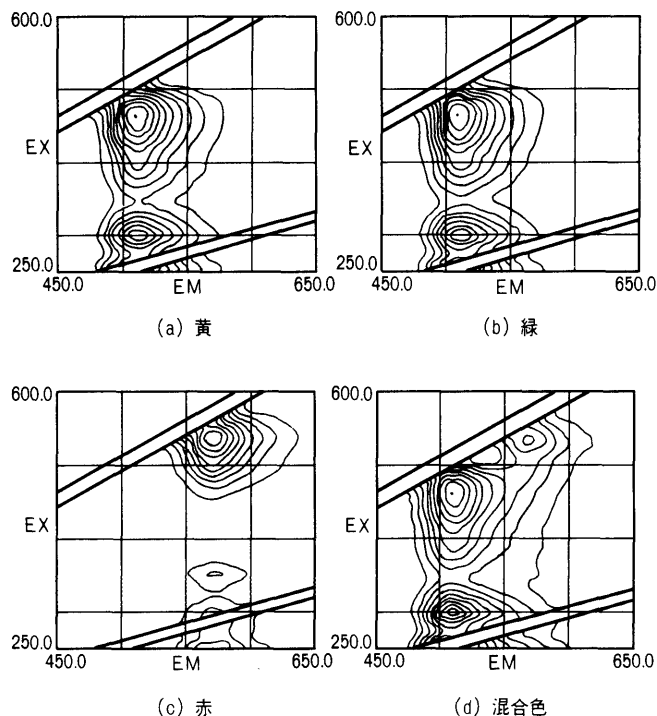


図5 蛍光性マーカーペンの三次元測定

続時間) にあり、蛍光寿命はナノ秒オーダーであるのに対して、りん光寿命はミリ秒以上と長い。また、りん光は蛍光と比較して普通は弱く、固体試料の場合には常温でも測定できるが、液体試料の場合には、液体窒素温度に冷却して測定する必要があった。しかし最近、液体試料でも濾紙に吸着させるなどの方法により、常温でも測定できるようになった⁴⁾。さらに、りん光は蛍光と比較して、バックグラウンド(励起光の散乱光、迷光、蛍光)の影響を受けにくいので、場合によっては蛍光よりも高感度になることがわかってきたことから、りん光測定への関心が高まっている。

連続点灯のキセノンランプを光源としている蛍光光度計では、蛍光スペクトルに、蛍光とりん光が重なっている。この中からF-4500形では、図6のように寿命の違いを利用して、りん光成分を分離している。りん光測定モードでは、チョップが回転し、励起光がaの部分だけ試料にあたるようにし、励起光が消光した後に残光として現れるりん光だけを検出する。りん光測定の例として、ベンゼンの液体窒素温度での蛍光スペクトル、りん光スペクトルを図7に示す。蛍光スペクトルには、蛍光とりん光の両方が含まれることがよくわかる。

りん光がバックグラウンドの影響を受けにくい理由は、寿命が長いため、比較的容易に目的とするりん光成分だけを分離できることにある。この寿命は、試料によって違うことから、同じ波長にピークを持つ成分の混合物についても、寿命の違いを利用できれば各成分ごとの分析ができる。このように、りん光測定では寿命を知ることが、特に重要である。このため、F-4500形は、0.5 ms以上のりん光寿命を測定する機能を持っている。図8は、りん光寿命測定の例としてベンゼンを測定したものである⁵⁾。りん光減衰曲

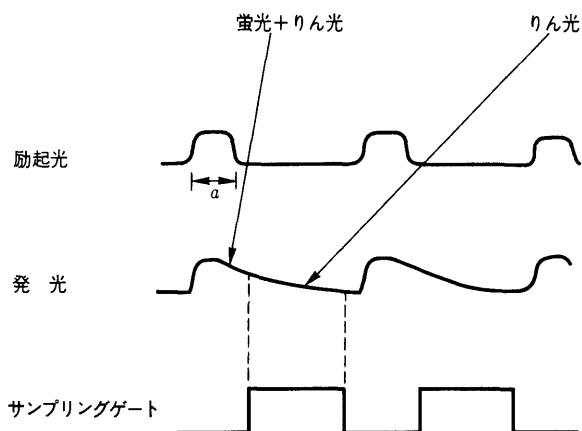
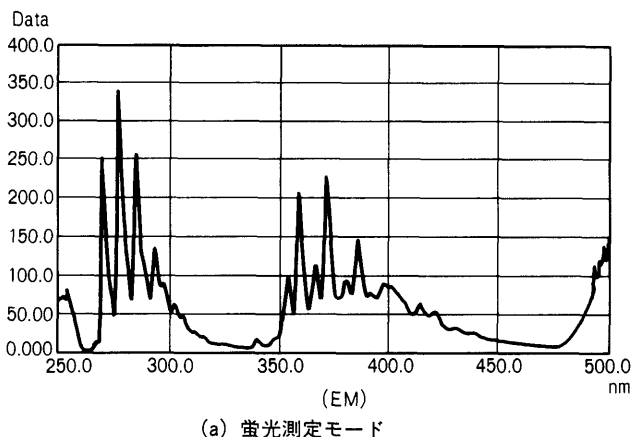
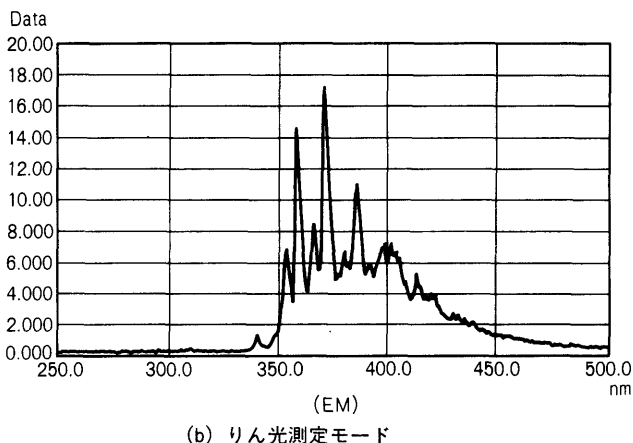


図6 りん光測定原理



(a) 蛍光測定モード



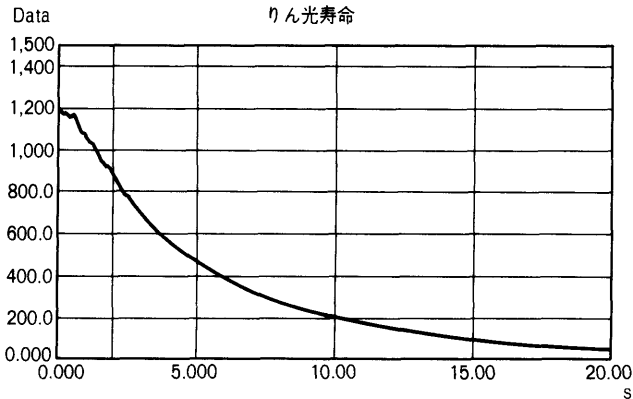
(b) りん光測定モード

図7 液体窒素温度におけるベンゼンの測定

線からりん光寿命を算出し、結果をグラフとともに印字した。

3.4 シャッタ制御機能

蛍光分析に期待される第一の特長は高感度である。一方、蛍光強度は励起光量に比例する。このため、高感度測定を行う場合には、励起側スリットを広くし、励起光を強くする。しかし、試料にあてる光を強くすると、試料の励起光



サンプル名：Benzene

コメント：Low Temperature ACC (Decay Curve)

EX：250.0nm EM：372.0nm データモード：りん光(長寿命)

初期待ち時間：0s スリット(EX/EM)：5.0nm/5.0nm

ホトマル電圧：700V レスポンス：2.0s

T1=2,000s

T2=7,050s

t=5,050s

図8 ベンゼンのりん光寿命の測定

による劣化も大きくなる。これは、光に敏感な試料の場合、特に重大な問題である。従来はこのような場合、高感度を犠牲にし、励起側スリットを絞って測定していた。

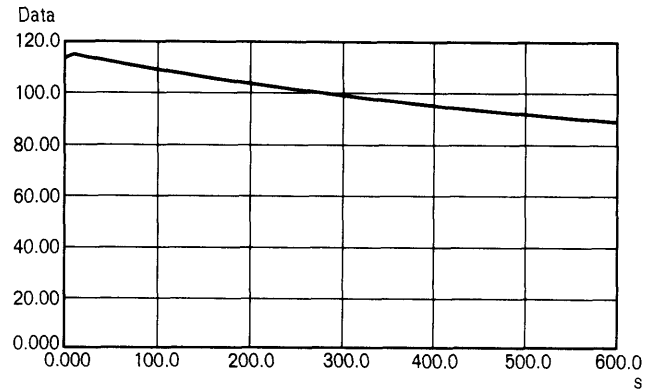
F-4500形では、この問題を解決するため、光度計に内蔵されているチョッパを高速で動作するシャッタとして使用し、蛍光信号をサンプリングしている時間以外は、自動的にシャッタを閉じる、シャッタ制御機能を持たせた。この効果は、特に、長時間の反応過程をモニタする場合、顕著に現れる。従来は、反応による変化なのか、励起光による劣化なのかの判定が困難であったが、この機能によって反応過程以外の変化を除くことができる。図9はシャッタ制御機能の効果を示す例として、セロトニンの励起光による減衰を測定したものである。セロトニンは血液中に含まれ、特に、神経科学の分野で重要な物質であるが、紫外線(励起光)に対して敏感なため、測定しにくい試料である。同図からシャッタ制御をオフにした場合に見られる減衰が、オンにするとほぼなくなっている。

3.5 その他

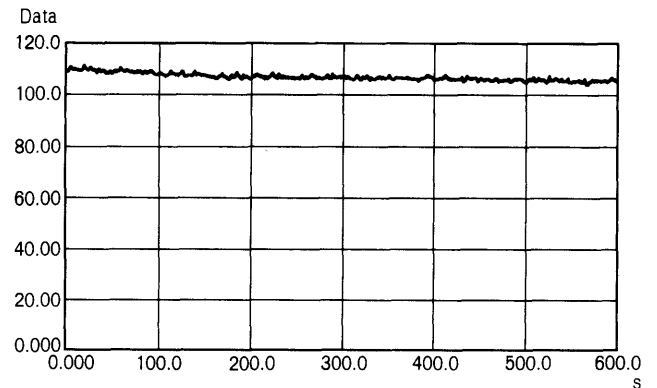
以上、他の装置には見られない機能を説明してきたが、そのほかにも、わずか30秒程度で未知試料の最適励起・蛍光波長を自動的に検索する自動プリスキャン機能⁶⁾など、操作性を考慮した優れた機能を持っている。また、定量測定的面についても、検量線作成を含む豊富な機能を持たせている。

4. おわりに

以上述べたように、F-4500形は従来機には見られない優れた特長を持っており、これまで考えられなかったような測定が可能となった。しかし、分析内容の多様化に伴って、標準機能だけでは対応できない場合がますます増えてくる



(a) シャッタ制御オフ



(b) シャッタ制御

図9 セロトニンの紫外線による蛍光減衰

と考えられるため、いかにフレキシブルにユーザーの要求にこたえられるかが重要となる。今後、この点を特に考慮して、各機能を発展させていきたい。

参考文献

- 1) 日立テクニカルデータ, FL, No. 34
- 2) 嶺岸, 外: 日立SIニュース, Vol. 31, No. 2, 2849 (1988)
- 3) J.A. Siegel: Anal. Chem., 57, 934 (1985)
- 4) 西川, 外: 「蛍光・りん光分析法」共立出版 (1984)
- 5) 日立テクニカルデータ, FL, No. 13
- 6) 越, 外: 第23回応用スペクトロメトリー東京討論会要旨集, 2BO4 (1988)

G-5000形日立ガスクロマトグラフ

HITACHI Model G-5000 Gas Chromatograph

飯田 圭一* 千葉 英康*
永井 久晃* 川村 典男*

(平成4年1月27日受理)

1. はじめに

ガスクロマトグラフは、分離分析、定量分析の手段として欠くことのできない装置で、石油化学工業をはじめとして、医薬品、食品、香料、環境分析など幅広い分野で研究開発や製品管理などに利用されている。

近年でのガスクロマトグラフの進歩で、最も特徴的なものの一つは、フューズド・シリカ・キャピラリーカラムを用いた、高分離能分析の目覚ましい進展である。キャピラリーカラムの性能を十分に発揮させるためには、キャピラリーカラムに適した注入口と、高精度の温度制御を持つカラムオーブン、そして、高感度な検出器を装備したガスクロマトグラフが必要不可欠となる。

一方、分析技術の進歩や応用分析範囲の拡大は、高沸点成分の分析に対応可能であること、あるいはさまざまな応用分析システムに容易に対応可能であることなどの新たな要求を生み出した。

今回、これら現在のキャピラリーガスクロマトグラフに求められる多様なニーズにこたえ、G-5000形ガスクロマトグラフを製品化したので、その内容について述べる。

2. 特長

(1) 保持時間（リテンションタイム）の再現性良好

温度分布の良好なスクエアオープン、また、周囲温度や電源電圧など環境の変動に強いマイクロコンピュータによるデジタル温度制御方式の採用により、保持時間や定量精度の高い再現性が得られる。

(2) 高速昇温分析が可能

高速昇温分析（カラムオープン温度50℃～350℃まで約8.5分以内）ができる。これにより、ピーク検出の高感度化、高沸点試料の分析時間短縮などが可能となる。

(3) 多様な応用分析システムに容易に対応可能

(a) 自動化システム

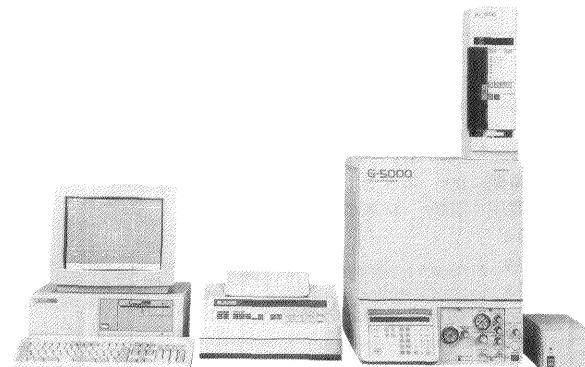
D-5000形GCマネージャおよびAI-1000形オートインジェクタとの組み合わせにより、信頼性の高い自動化システムの構成が可能である。

(b) マルチ検出器化

最大3個のイオン化検出器を同時装着することができるため、ガスクロマトグラフ台数、床面積の省力化が可能である（従来の2～3台分として使用可能）。

(c) マルチキャピラリーカラム対応

最大3本のキャピラリーカラムを装着することができるため、一度の注入によって3本のカラムで同時分析を



G-5000形日立ガスクロマトグラフ自動化システム

行い、短時間で複数の分離情報を得ることが可能である。

3. カラムオープンの温度分布

キャピラリーカラムを用いて分析を行う際に、保持時間の高い再現性あるいはシャープなピークを得るための重要なポイントの一つは、カラムオープンの温度分布である。

G-5000形では、スクエアオープンと高効率なプロペラファンの採用によって、非常に優れた温度分布特性が得られた。

設定温度250℃でのカラムオープン温度分布特性を図1に示す。温度分布としては、巻径 $6\frac{1}{2}$ インチのカラムの各点で、設定温度の±1%以内を保証している。

4. 保持時間および定量精度の再現性

G-5000形とAI-1000形オートインジェクタによるシステムで、保持時間および定量精度の再現性を測定した例を表1、表2に示す。

5. 分析例

G-5000形による分析例を図2、3、5に示す。

図2は、高速昇温によって分析性能を向上させた例である。従来機種の昇温速度は、カラムオープン温度350℃まで、15℃/minが最高であったが、G-5000形では、30℃/minを達成したことにより、分析時間短縮 $\frac{1}{2}$ 、ピーク高さ向上2倍という結果が得られた。これは、高沸点成分の分析を行う石油、高分子材料、油脂関係あるいはGC-MSなどの分野での分析性能の向上につながるものである。

図3は、マルチ検出器によるペパーミントオイルの同時分析例であり、1本のキャピラリーカラムで分離した試料を、FPD、FID、FTDという3種類の検出器で分析したものである。流路図を図4に示す。通常、2～3台のガスクロマトグラフで分析しないと検出不可能な、ペパーミントオイル中のS成分やN成分を、1台のガスクロマトグラフ

* 株式会社 日立サイエンスシステムズ

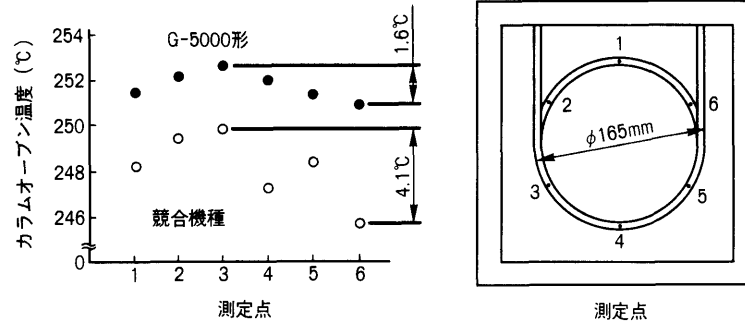


図1 カラムオープンの温度分布特性

表1. G-5000形+AI-1000形オートインジェクタによる保持時間の再現性

単位: min

成 分	測 定 回 数										$\bar{X}$	CV%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
①2-Octanone	1.776	1.770	1.770	1.770	1.766	1.760	1.770	1.763	1.776	1.763	1.768	0.304
②n-Decane	2.216	2.210	2.210	2.210	2.206	2.196	2.206	2.200	2.213	2.203	2.207	0.275
③1-Octanol	2.950	2.946	2.950	2.946	2.943	2.940	2.946	2.940	2.950	2.940	2.945	0.141
④2,6-Dimethylphenol	3.200	3.196	3.200	3.196	3.193	3.186	3.193	3.190	3.200	3.190	3.194	0.152
⑤n-Undecane	3.483	3.483	3.483	3.483	3.476	3.473	3.480	3.473	3.483	3.473	3.479	0.134
⑥2,6-Dimethylaniline	3.773	3.776	3.776	3.776	3.770	3.766	3.770	3.766	3.776	3.766	3.771	0.118
⑦Naphthalene	3.990	3.990	3.993	3.990	3.986	3.983	3.986	3.980	3.990	3.980	3.986	0.114
⑧n-Dodecane	4.576	4.580	4.583	4.580	4.576	4.573	4.576	4.570	4.580	4.570	4.576	0.096
⑨n-Tridecane	5.570	5.576	5.580	5.573	5.573	5.570	5.573	5.570	5.573	5.563	5.572	0.079
⑩n-Hexadecane	8.743	8.756	8.766	8.763	8.760	8.760	8.760	8.756	8.746	8.743	8.755	0.095

表2. G-5000形+AI-1000形オートインジェクタによる面積百分率の再現性

単位: %

成 分	測 定 回 数										$\bar{X}$	CV%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
①2-Octanone	8.474	8.635	8.548	8.477	8.499	8.548	8.534	8.535	8.491	8.536	8.527	0.554
②n-Decane	11.403	11.559	11.436	11.415	11.371	11.525	11.543	11.457	11.399	11.529	11.463	0.603
③1-Octanol	10.035	10.048	10.046	10.016	10.004	10.017	10.008	10.052	10.014	10.042	10.028	0.181
④2,6-Dimethylphenol	9.880	9.872	9.982	9.939	9.937	9.861	9.919	9.915	9.945	9.902	9.915	0.377
⑤n-Undecane	11.849	11.890	11.784	11.818	11.774	11.876	11.850	11.849	11.772	11.870	11.833	0.368
⑥2,6-Dimethylaniline	10.021	10.945	10.128	10.049	10.101	9.954	10.044	10.004	10.068	9.991	10.030	0.593
⑦Naphthalene	13.117	12.980	13.241	13.198	13.209	13.033	13.138	13.094	13.236	13.100	13.134	0.664
⑧n-Dodecane	12.014	11.934	11.821	11.921	11.920	12.064	11.877	11.936	11.945	11.957	11.938	0.559
⑨n-Tridecane	11.727	11.677	11.556	11.676	11.703	11.641	11.574	11.668	11.642	11.614	11.647	0.465
⑩n-Hexadecane	1.482	1.461	1.458	1.491	1.481	1.481	1.513	1.491	1.488	1.460	1.480	1.157

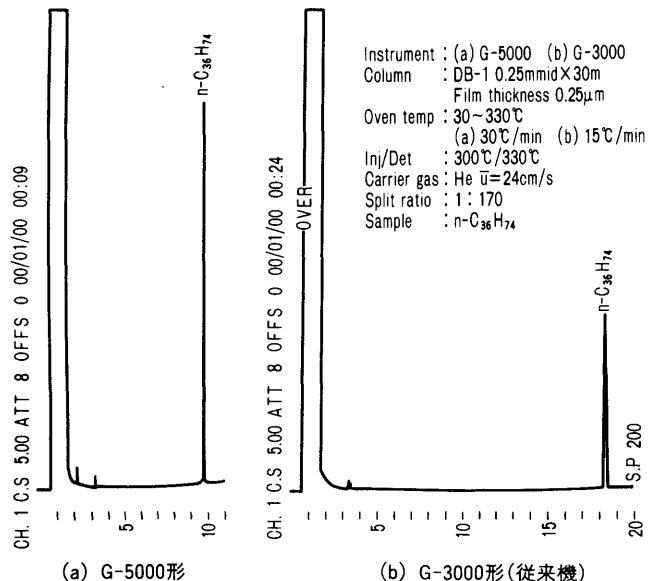


図2 高速昇温による分析例。

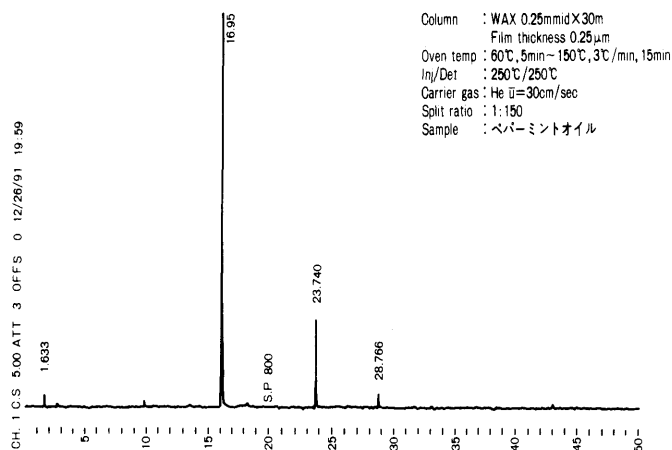
で、しかも同時に検出することが可能になった。これは、香料分析、環境分析などの分野での分析性能の向上につながるものである。

図5は、マルチキャピラリーカラム分析による有機溶剤(23成分)の分析例である。流路図を図6に示す。パックドカラムの場合、3～4台のガスクロマトグラフで分析しないと分離不可能な各成分を、1台のガスクロマトグラフで、しかも、同時に全成分を同定することが可能になった。これは有機溶剤製造あるいは環境分析、塗料などの分野での分析性能の向上につながるものである。

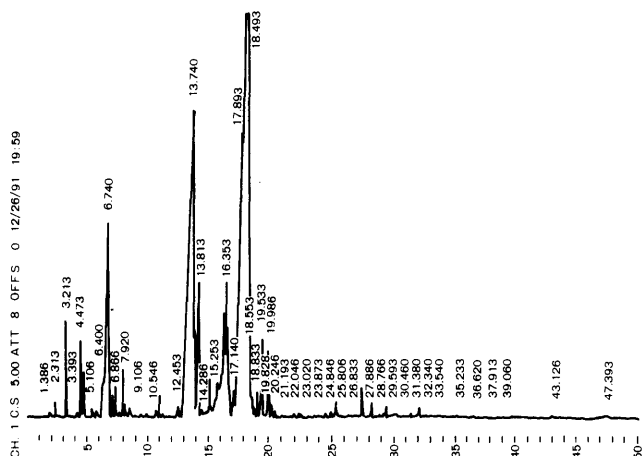
6. おわりに

以上、G-5000形の特長および応用例について述べた。

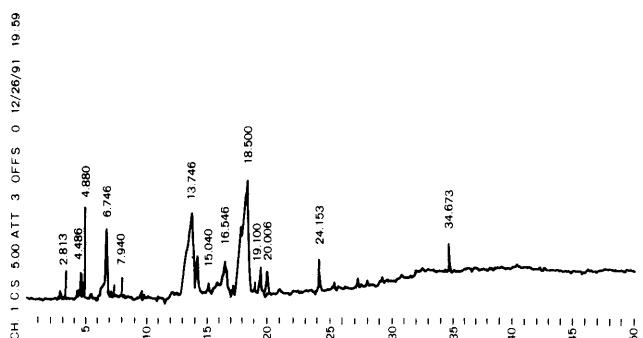
今後、G-5000形用の周辺装置の開発による、さらなるシステム化を進めるとともに、応用例のよりいっそうの充実を図り、ガスクロマトグラフに関する幅広いニーズにこたえたい。



(a) FPD



(b) FID



(c) FTD

図3 マルチ検出器分析例(ペパーミントオイル)

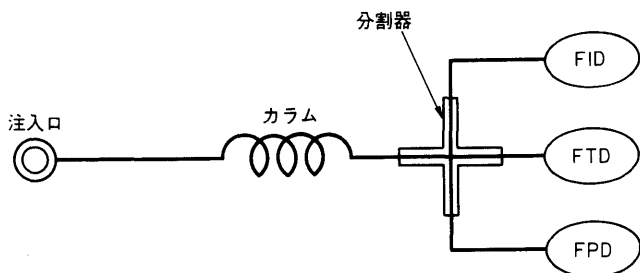
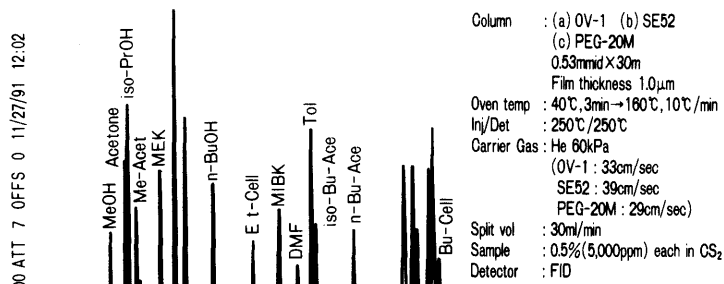
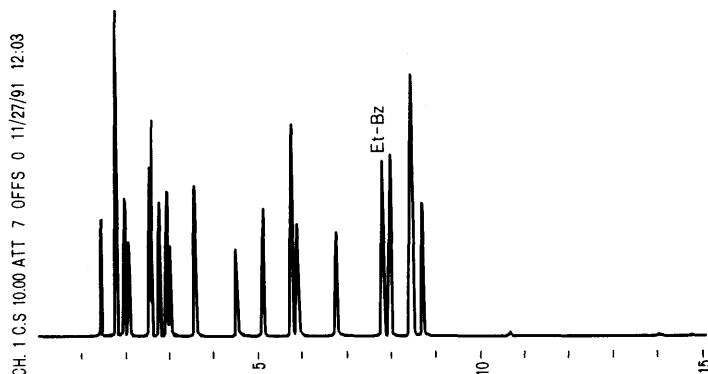


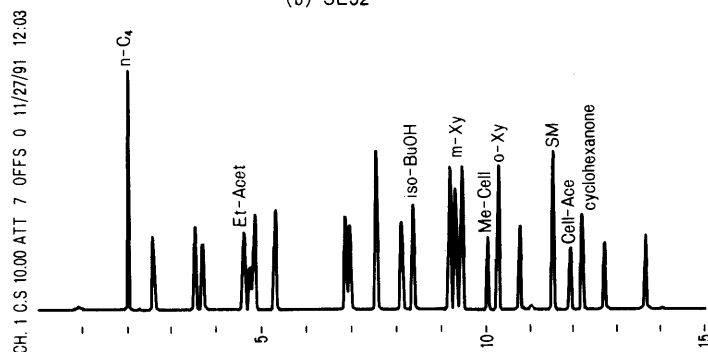
図4 マルチ検出器分析時の流路例



(a) OV-1



(b) SE52



(c) PEG-20M

図5 マルチキャピラリーカラム分析例(有機溶剤)

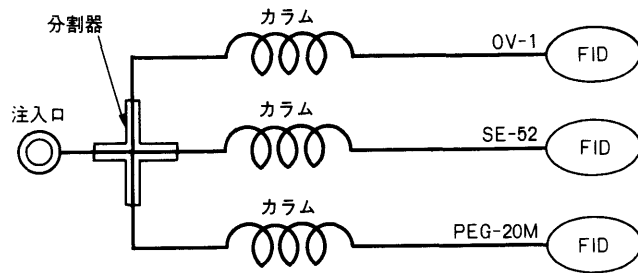


図6 マルチキャピラリーカラム分析時の流路例

参考文献

- 1) 正田芳郎, 小島次雄編：高分解能ガスクロマトグラフィー, 化学同人 (1983)
- 2) 船坂 渡, 池川信夫編：最新ガスクロマトグラフィー第1巻, 廣川書店 (1968)
- 3) 池川信夫編：最新ガスクロマトグラフィー第4巻, 廣川書店 (1980)

新製品紹介

液クロ用カラム

液体クロマトグラフィーは、常に高感度、高速高分離、そして良好な再現性へとその期待はとどまることがありません。このようなニーズに合わせ、テクノロジーセンターでは分析ソフトウェアに加え、標準品から特殊品までご希望に合わせたカラムの提供を行っております。特殊カラムには、糖分析に用いるミニサイズカラム (図1)、近年話題となったゴルフ場農薬分析用ポリマ形C-18カラム (図2)、食肉中抗菌剤分析用フェノール基を持つカラム (図3) など、汎 (はん) 用性のあるもの以外に個別のご相談にも応じています。

(浜野 吉政 記)

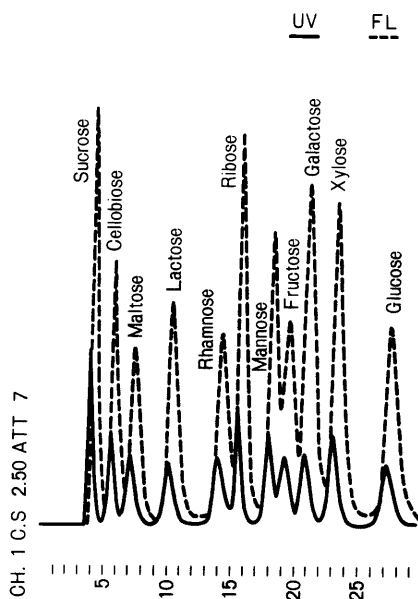


図1 フェニルヒドラジンによる糖のクロマトグラム
Chromatogram of Sugars reacted with phenylhydrazine
(Column: #3013-N4 mm I D×50 mm)
(Sample: 1 µg each)

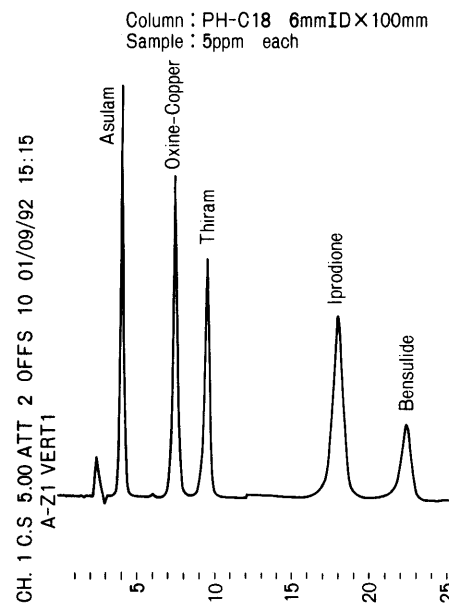


図2 ゴルフ場農薬の分離
Separation of pesticides in Golf course

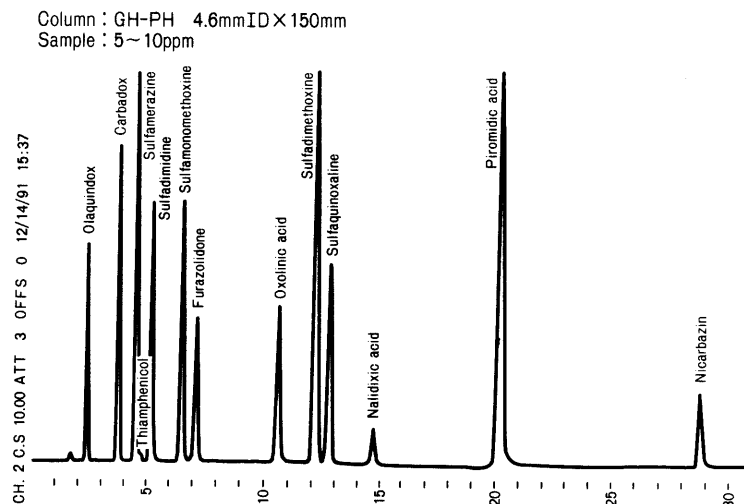
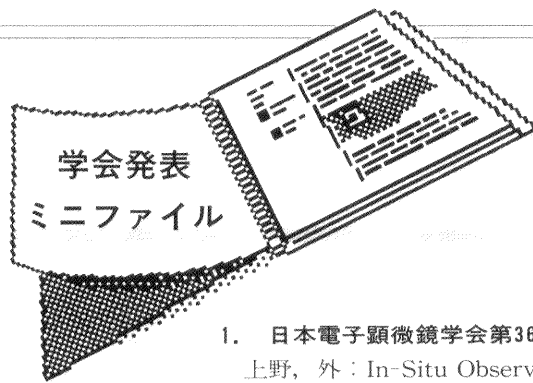


図3 抗菌剤の分離 Separation of Antibacterial agents



1. 日本電子顕微鏡学会第36回シンポジウム (10/11, 山形大)

上野, 外: In-Situ Observation —最近の進歩—

電子線照射されたPd触媒微粒子表面の原子が、その担体であるアルミナ上に拡散し新たな微結晶が成長するようすを観察すると同時に、分析に成功し、金、鉛についても発表した (図1)

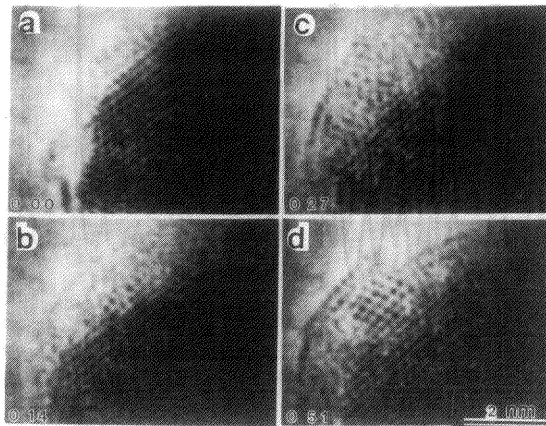


図1(a) Pd触媒微粒子の担体との反応

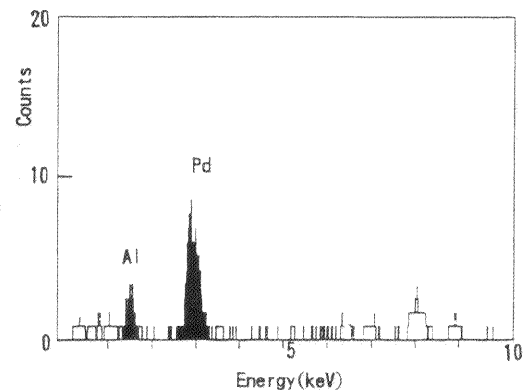


図1(b) 微結晶の分析

2. SCAN TECH '92 (1/29, 工学院大)

鈴木, 外: イオンミリングによるSEM試料測定

イオンミリングによって半導体デバイスのパッシベーション膜を除去し、配線パターンを観察した。このほか、ステンレス鋼、多層膜への応用を試みた。(図2)。

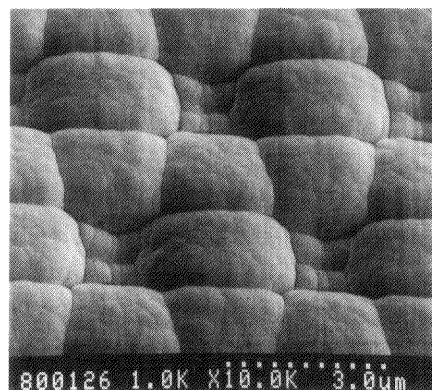


図2(a) ミリング前

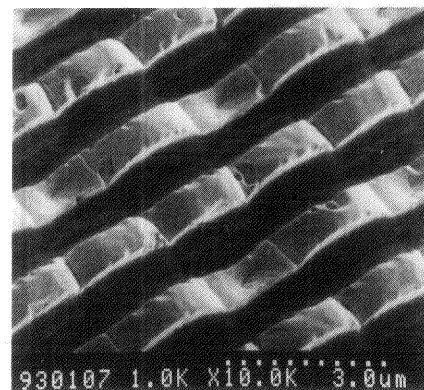


図2(b) ミリング後

3. 第2回クロマト科学会 (10/29, 日本学会館)

甲田, 外: 高架橋度イオン交換樹脂によるアミノ酸分析法

高架橋度樹脂により, 分析時間が短縮できるがノルロイシンの分離が不十分になるという課題があった。これを含めて, 全アミノ酸を分離できる分析ソフトを完成した (図3)。

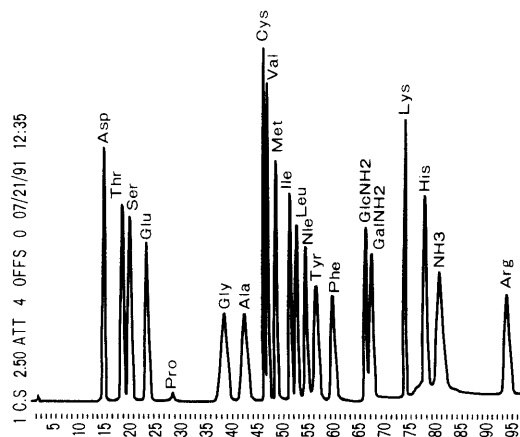
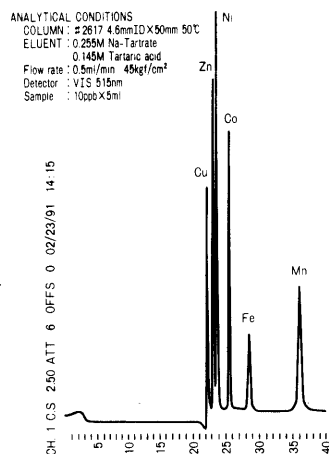


図3 高架橋度樹脂による同時分析例

4. 第8回イオンクロマトフォーラム (11/15, 栃木県)

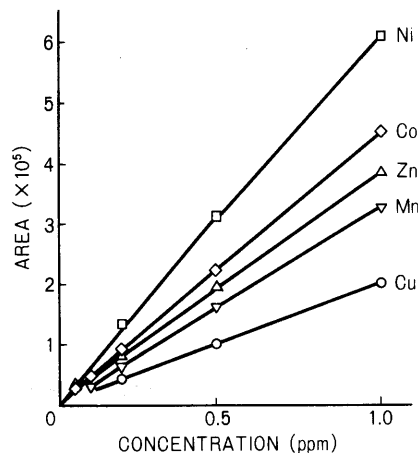
浜野, 外: 低濃度金属イオンの分析

イナーポートポンプを用いたカラム濃縮法によってppbレベルの各種金属イオンを分析した (図4)。



濃縮時のクロマトグラム

図4(a) 濃縮時のクロマトグラム



直線性

図4(b) 直線性

5. 第11回表面科学講演大会

住谷, 外: イオン注入法を利用した高感度Ga-LMIS SIM像の検討

田村, 外: SIMSの三次元分析における位置決め法の検討

6. 第14回情報化学討論会

佐久間, 外: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMRスペクトルデータベースによる検索同定システムの開発と実用化の検討

Topics

'92ピッツバーグ会議 ／展示会開催さる

今年のピッツバーグ会議が3月9日から12日にわたってニューオーリンズで開催された。3月11日現在の登録者が2万8,000人と昨年よりも1,000人も少なかった。主催者側では湾岸戦争も終わったので、3万5,000人を予定していたが、不況の影響か意外に少なかった。しかし、発表件数は1,866件と昨年よりも260件多かった。

Pittcon.というとあまりにも規模が大きいため、分野についても焦点が絞りにくいものであったが、今年は意外な

ほど焦点が絞れていた。一つはバイオテクノロジーで、この中でも蛋白質のモデリングに関するもの、他は蛋白質の分析、キャラクタリゼーションに関係するものに焦点が絞られた。他の一つは環境分析に関するもので、日本の20余年前を彷彿とさせた。しかし、内容はまったく変わってきている。例えば、河川水、飲料水中のAs, Cd, Hg, Cr, Pbの測定では、測定下限はppbになっている。さらに、人間にどう関係しているのか血中のPbの測定と合わせて考えている。

ハードウェアの面からみると、試料の前処理の自動化に興味の中心が移行している。人間は8時間労働、装置は24時間稼働という図式がさらに明確になった。ことばは悪いかも知れないが、3K職場の改質と言えよう。オートサンプラーに入れる試料は調整された溶

液でなく、葉っぱであり、土壌そのものである。

原子1個を観(み)る、分子1個を数えると言われていたが、今年はさらにそれより具体的に進み始めた。電子顕微鏡と光学装置と一緒に使われる日が、蛋白質1分子でアミノ酸のシーケンスを決める日がそう遠いものではないことを期待したのは、あながち私一人ではなかったのではないと思う。

われわれ日立製作所も、電子顕微鏡、分光光度計、液体クロマトグラフ、蛍光光度計、原子吸光光度計、NMR、LC/MSなどを展示し、さらにこのような形でユーザーに装置のアフタサービスや分析の相談にこたえていることを示した。

(保田 和雄 記)

日立産業株式会社

本社 電話 東京(03)3504-7211
筑波支店 電話 土浦(0298)23-7391
千葉営業所 電話 千葉(043)247-4151
新潟営業所 電話 新潟(025)241-3011
中部支店 電話 名古屋(052)583-5841
四国営業所 電話 高松(0878)62-3391
九州支店 電話 福岡(092)721-3501

北海道支店 電話 札幌(011)221-7241
北関東営業所 電話 大宮(048)653-2341
横浜支店 電話 横浜(045)451-5151
北陸営業所 電話 富山(0764)24-3386
京都営業所 電話 京都(075)241-1591
岡山営業所 電話 倉敷(0864)25-1316
沖縄出張所 電話 那覇(0988)78-1311

東北支店 電話 仙台(022)264-2211
西関東営業所 電話 八王子(0426)43-0080
厚木営業所 電話 厚木(0462)96-6831
豊田営業所 電話 豊田(0565)28-5191
関西支店 電話 大阪(06)366-2551
中国支店 電話 広島(082)221-4514

〈編集後記〉

- 本号は、特集のテーマに考古学の問題を採上げ、斯界の専門の諸先生方にご執筆頂きました。近年、新たな遺跡の発掘が相次ぎ、この分野においても、私共で製造、販売している科学機器がお役に立っているということは、大変有難いことです。
- 本ニュースの読者である日立科学機器のユーザーの方々の中で、この分野がご専門の方々には勿論のこと、ご専門外の一分野の話題としても興味を持って頂ければ幸いです。

■本ニュースに関するお問い合わせは、下記へ、または、日立産業株式会社の上記各事業所へご連絡ください。

- 日立計測エンジニアリング株式会社
テクノリサーチセンタ
〒312 茨城県勝田市市毛882番地
電話 勝田(0292)73-2111(代)
- 日立産業株式会社
科学システム企画開発部
〒105 東京都港区西新橋1-24-14
電話 東京(03)3504-7195(ダイヤルイン)
FAX (03)3504-7756

HITACHI
SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS
MAY/JUL. 1992 VOL.35 NO.3

発行 平成4年7月1日
発行人 上村 昌司
編集人 高田 芳矩
発行所 株式会社 日立製作所 計測器事業部
マーケティング部
〒100 東京都千代田区丸の内1-5-1新丸ビル
電話 東京(03)3214-3121(直通)
印刷所 日立印刷株式会社