

明治大学戦略的基盤形成推進事業

**Industry to support private universities building up their foundations
of strategic research**

**「歴史的な漆工芸品を科学分析評価するシステムの構築」
紀要**

**The bulletin of interdisciplinary studies on establishing a scientific
evaluation system of lacquer and investigation of lacquer culture in
2013**

第 1 号 (2013 年度研究成果報告書)

2014 年 4 月

明治大学バイオ資源化学研究所

2013 年度「漆の戦略的研究基盤形成支援事業」紀要

目 次

- はじめに 宮腰哲雄
1. 総説
- ・ Application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry in the research of lacquer: A review Xiao-Ming Ma, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi
 - ・ 琉球の丸櫃について 宮里正子
 - ・ 漆塗膜の科学分析からみたアンナン漆の利用法に関する調査・研究
山府木碧、本多貴之、岡田文男、宮腰哲雄
2. 論文
- ・ 二月堂木鉢(応量器)の塗膜構造調査にみる漆器の伝世と修理の関係 岡田文男
 - ・ 琉球漆器の化学分析 (百按司墓木棺) 伊郷 宗一郎、本多 貴之
 - ・ ミャンマーで作られた馬毛胎漆器に関する科学分析 神谷嘉美
 - ・ ベトナム産漆樹液の成分分析および乾燥性向上改質
安西健一郎、陸榕、宮腰哲雄
 - ・ ラッカーゼ酵素を用いたフェノール性化合物の酸化反応
曾我浩司、陸榕、宮腰哲雄
 - ・ 南遺跡における縄文時代の出土遺物の化学分析
湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄、早坂仁敬、目黒まゆ美
 - ・ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tracer による漆の産地推定に関する基礎研究
武藤龍一、本多貴之、中井俊一
3. 報告書
- ・ スペイン国立装飾博物館での漆器調査報告 本多貴之
 - ・ 首里城跡周辺遺構出土漆塗土器の胎土分析 河西学、本多貴之、宮腰哲雄
 - ・ これからの「漆分析」の課題 本多貴之

4. 活動報告

- ・ 「漆の戦略的研究基盤形成支援事業」の全体会議・研究発表会開催
- ・ 「琉球の漆文化と科学」研究発表会開催
- ・ 「スペインの南蛮漆器の文化と科学」講演会開催
- ・ 「縄文漆の歴史と文化」講演会開催
- ・ 「北海道の植物資源の利用」講演会開催

5. 2013 年度研究成果

おわりに

本多貴之、宮腰哲雄

はじめに

漆の戦略的研究基盤形成支援事業プロジェクト

代表 宮腰哲雄

漆を利用する文化は日本だけでなく中国・韓国・東南アジア等にもあり、先端的な科学分析で、新たな知見や文化を探る研究が重要になってきた。我々は、上記科学分析の観点から、熱分解—ガスクロマトグラフィー／質量分析法を開発し、多くの研究論文を発表してきたが、この方法だけで漆のすべての材料情報が得られるわけではなく、総合的な科学分析方法の開発が必要になってきた。

本プロジェクトでは、①科学分析方法を開発し、②この手法により、種々の歴史的な漆器について、使用された材料や技術等を海外の研究者と共に検討し、③文化的側面からの検討を加えることで、漆の流通経路、漆の伝統や文化の伝搬等、漆文化の究明を試みることを目的としており、将来的には漆器に限らず様々な歴史的な文化財等の分析に波及すると考えている。

本プロジェクトは本学理工学部教員3名が中心になり、本学文学部、東京大学、京都造形芸術大学及漆の人間国宝の室瀬和美氏など漆の研究者・技術者6名の総計9名で研究に取り組む。また産官学連携研究者5名（兼橋真二・本学理工学部講師・日本学術振興会特別研究員）、宮里正子（浦添市美術館）、日高薫（国立民俗博物館）、北野信彦（東京文化財研究所）、鈴木修一（小野屋漆器店）と連携し、また海外の漆研究者8名：Dr. Anne-Solenn（仏・ルーヴル博物館）、Dr. M.Sablier（仏・Ecole Polychnique 大学）、Dr. C.Ewellyn（米・North Carolina State 大学）、Dr. W.Eiadthong（タイ・Kasetsart 大学）、Dr.Phuc（Hanoi 工科大学）、Dr. 王章成（南京林業化学研究所）、Prof. 張飛龍（中国・生漆研究所）及び Dr. L.Nanhee（韓国・民俗博物館）に漆の資料提供を依頼し、また共同で漆研究に取り組む。アドバイザーは三浦定俊氏（前東京文化財研究所副所長、現・虫害文化財研究所長）と吉田孝（北見工業大学工学部教授、副学長）氏にお願いした。

漆の研究プロジェクトメンバーの専門分野と研究実績に基づき、3つのサブテーマを設定し、平成25-27年度は「歴史的な漆工芸品を科学分析評価するシステムを構築する」ことを研究し、平成26-27年度はそのシステムを利用して「歴史的な漆工芸品への応用」を研究する。その研究対象は主に縄文漆器、南蛮漆器、輸出漆器、琉球漆器などであり、歴史的な漆器がどのような漆材料を用い

て、どのような材料を組み合わせで作られたか、さらにどのような漆工芸技術が使われたかを解明する。そのために「伝統的漆技法を科学的に分析し評価する」ことも重要な課題で、平成 26-27 年度は分析評価システムを利用して、この課題についてもプロジェクト研究する。これらの研究課題は相互に深く関連し、漆を科学分析することで歴史的な漆器の産地同定、漆工芸技術の解明し、漆の伝統文化の継承、漆芸や漆の交易、文化交流を究明する。これらの課題を研究するために学際的なプロジェクトで取り組み、漆の研究拠点形成を目指す。

漆は、ウルシの木を植えて、それから得られる樹液を原料に用いた天然塗料であり、環境に優しい素材である。漆は日本や中国のみならず東南アジアにもあり、その資源調査、漆の特性評価及び応用を化学分野や学際的領域からの研究が重要になってきた。

本漆プロジェクトでは 9 名で研究する。また産官学連携研究者 5 名と海外の連携漆研究者 8 名とともに共同で研究を進める。

本プロジェクトは右のスキームに示した研究課題で共同研究を進める。

国内外の博物館や美術館には多数の歴史的な漆工芸品が所蔵されている。その漆工芸品は時代とともに劣化し保存修復が必要になる。その中には日本産の漆のみならず中国産の漆を利用した漆工芸品があり、また東南アジア産の漆工芸品もたくさん含まれていると言われている。これらを識別する手法は、まだ確立されていない。

我々はこれまで漆器の剥落片を用い、熱分解—ガスクロマトグラフィー／質量分析法を用いた漆の科学分析に取り組んできたが、本プロジェクトメンバーの岡田文男は漆膜のクロスセクション法を研究し、東京大学の吉田邦夫らはストロンチウム同位体を用いる科学分析法を研究してきた。本研究では、まず、これらの分析手法を組み合わせた先端的科学分析法をシステムとして統合した漆の科学分析法を構築し確立する。次に、その方法を応用し、歴史的な琉球漆器、輸出漆器、南蛮漆器を総合的に科学分析して漆の種類、漆の産地同定、漆とともに使われた材料を特定し、その技法について検討する。また、国内外の美術館や博物館に所蔵されている漆工芸品を、日本の漆研究者だけでなく、ヨーロッパやアメリカなど海外の漆研究者とともに検討し、国内外にある歴史的な漆工芸品の保存修復に関連してシステム化された科学分析法を用いて分析評価する。さらに、これらの検討結果に、総合大学たる本学の特色を活かした文化的側面からの検討を加えることで、漆の流通経路、漆の伝統や文化の伝搬等、

漆文化の究明を目指す。伝統的な漆工芸技術を解明し、漆原料の種類や産地の同定、漆材料に移動や交易を解明し、漆文化の広がりを研究することは世界から望まれており、その学術的な意義は大きい。以上の研究課題についてグローバルなプロジェクト研究として取り組むとともに、大学院生や若手研究者を育成し、明治大学を漆の研究拠点にしたいと考えている。

研究課題：「漆の科学分析評価システムの構築と漆文化の究明に関する学際的研究」

研究期間： 2013年度～2015年度 3年間

メンバー： 宮腰哲雄

阿部芳郎（文学部 教授）

本多貴之（理工学部 専任講師）

陸 榕（研究知財戦略機構 博士研究員）

吉田邦夫（東京大学総合博物館 元教授 現 特招研究員）

中井俊一（東京大学地震研究所 教授）

室瀬和美（漆の人間国宝認定者 目白漆芸文化財研究所長）

岡田文男（京都造形芸術大学歴史遺産学科 教授）

神谷嘉美（東京都立産業技術研究センター 博士研究員）

主な研究課題

1. 漆の科学分析評価システムの構築
2. 歴史的な漆工芸品への科学分析の応用
3. 伝統的漆技法を科学的に分析評価し漆文化を究明する

・分析手段は熱分解-GC/MS法、Sr同位体比分析、クロスセクションを中心に、年代測定、IRスペクトル、X線分析などを利用して、歴史的な漆器を総合的に分析評価するシステムを構築する。

・研究対象は、歴史的な日本の漆器、琉球漆器、南蛮・輸出漆器、アイヌ漆器およびアジアの漆器などを考えている。

以上の分析結果と漆器作りの技法・漆材料・漆の交易・文化などを学際的に研究する。

この研究を推進するために産官学の漆研究者にも連携研究員になっていただき、ご協力ご指導をいただきながら共同研究を進めたと思います。また海外の漆に関わる研究者（フランス、ポルトガル、スペイン、スウェーデン、ドイツ、アメリカ、アジアなど）とも連携し研究交流したいと考えています。

このプロジェクト研究を進めるためにプロジェクト全体の会議（年1回）、時々分科会などを開催し、研究の進行、問題をご相談しながら、一般向けには講演会・シンポジウムを年1～2回開催する予定です。

本プロジェクトはHPを作り情報発信しながら、毎年度末「紀要」を発行し、研究成果は関連する学科で報告し、成果は論文にまとめるともにデータ集や漆の本を出版したいと考えています。最終年度には漆の国際学会を本学で開催したいと考えています。どうぞよろしくご協力ください。

以上

1. 総説

- Application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry in the research of lacquer: A review
Xiao-Ming Ma, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi
- 琉球の丸櫃について
宮里正子
- 漆塗膜の科学分析からみたアンナン漆の利用法に関する調査・研究
山府木碧、本多貴之、岡田文男、宮腰哲雄

Review

Application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry in the research of lacquer: A review

Xiao-Ming Ma, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi

Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology, Meiji University,

1-1-1 Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki-shi, 214-8571, Japan

Highlights

► Progress in lacquer pyrolysis. ► Summarize the characteristics pyrolysis products for different kinds of lacquer tree. ► Identify types of binding medium. ► Guide a significant restoration and protection for ancient lacquerwares.

Abstract

The thermal degradation of natural and synthetic lacquer films examined by pyrolysis gas chromatography with mass spectrometry (Py-GC/MS) detection is reviewed. Due to the instantaneous heating decomposition, the side reaction of internal and/or between samples is hardly occurred, and the pyrolysis products can be retrieved with no any change. Py-GC/MS has been used in the composition analysis of the solvent insoluble polymers and investigation on degradation of resin materials. Lacquer film is a cross-linkage polymer that almost insoluble in any solvents. The aim of this review is to describe the successful application of Py-GC/MS on the analysis of lacquer, including natural lacquer sap, synthetic lacquer derivatives, and both of there films. After analyzing the chemical structure of the specific pyrolysis products from the mass spectrometry, the lacquer tree species and

grown region can be detected. These results have great guiding significance for the protection and restoration of the lacquer coating cultural treasures.

Keywords: Py-GC/MS; Lacquer film; Composition analysis; Chemical structure

1. Introduction

The oriental lacquer known as *Shengqi* in China and *Urushi* in Japan is the sap collected from *Rhus vernicifera* lacquer tree, the main lipid component is urushiol. Vietnamese and Chinese Taiwan lacquer is the sap from *Rhus succedanea* and the main lipid component is laccol. Myanmar and Thailand lacquer is the sap from *Melanorrhonea (Gulta) usitata* and the main lipid component is thitsiol. All the three lipid components are composed mainly of substituted catechol in 3- or 4-position which have long unsaturated side chain with 1~3 olefins. These saps have been utilized for coating materials because of peculiar beauty and high durability.

The lacquer wares have been used and valued highly due to the toughness and the beauty for a long time. In recent years, the use of renewable resources in the production of various industrial materials has been revived because of the environmental concerns. Lacquer is dried in natural conditions firstly for the enzymatic oxidation of its lipid component by laccase and subsequently auto-oxidation of the unsaturated side chains in the open air. The research on lacquer chemistry can be traced back to early in 1878 [1], and the combining pyrolysis method with gas chromatography and/or a mass spectrometry also have been reported for near 60 years. In 1983, Burmester [2] had first reported a classification of far Eastern lacquer by pyrolysis combined with mass spectrometry (Py-MS). In 1989, Shedrinsky [3] reported the application of pyrolysis-GC in art and archaeology. However, due to the complex chemical and physical features of the polymeric lacquer

film, a satisfactory analyzed result had not been obtained. After doing a full literature review, we believe that the first successful use of Py-GC/MS to analyze lacquer films was Niimura et. al [4]. They used urushiol, plant gum, and glycoprotein which are isolated from the same lacquer sap as a pyrolysis controlled substance to study the pyrolytic behavior of lacquer film. Although the pyrolysis results showed a very complex pyrogram, almost all peaks were assigned according to the mass spectrometry analyzed. Subsequently, the authors reported the characterization of laccol [5] and thitsiol [6] lacquer films by pyrolysis GC/MS, and alkenes, alkanes, alkenylphenols, alkylphenols, alkenylbenzenes, and alkylbenzenes were detected. In order to clear distinguish the characteristic pyrolysis products of lacquer film, the urushiol, laccol, and thitsiol derivatives were synthesized, and the synthesized lacquer film were analyzed compared with the natural lacquer. In addition, the application of Py-GC/MS in the important traditional lacquerware, our experiences on using this method, and how to effective and improve to use this method in lacquer chemistry also were discussed.

2. Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry (Py-GC/MS)

Py-GC/MS is a chemical analysis method first thermal degradation of sample to produce smaller and more analytically useful fragment that separated by GC column and detected in MS instrument (Figure 1). Because pyrolysis GC/MS is instant heating decomposition, the aggregate of pyrolysates and other side effects are difficult to occur. The pyrolysates can be detected without any chemical change. Pyrolysis GC/MS can be used to the composition analysis of polymer materials that difficult to dissolve in solvent, resin deterioration investigation, and analysis of volatile additives. However, because a lot of specimens cannot be deployed into the sample tube, it is difficult to analyze trace components. It is useful for polymer,

polymer blends, and copolymers that are difficult to analyze with other methods.

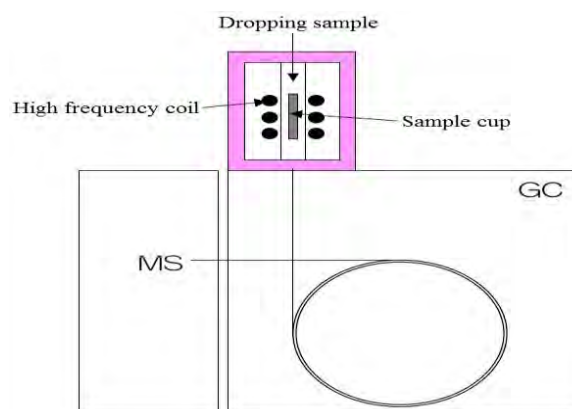


Figure 1. Configuration of pyrolysis-GC/MS system.

The analyzed method involves putting the sample in the inactivated sample holder of the microfurnace, dropping it into the reactor core wrapped with high frequency coils, which is filled with helium as the carrier gas using a switch, and then pyrolyzed. The pyrolysis results are rather stability due to comparatively lower temperature dispersion because of small capacity [7].

2.1. Single-shot Py-GC/MS

The easiest Py-GC/MS is a method in which only one heating performs the thermal decomposition, called single shot. The range of temperatures for thermal decomposition is 50-1000°C. After the sample being thermal decomposition, it was gasified and introduced into a gas chromatography. The gas separated by GC is measured by MS. The advantage of this technique is being able to analyze all components in the original sample by one measurement. This means that the ratio of components in the original solid can be measured.

2.2. Evolved gas analysis

Evolved gas analysis (EGA) is a method used to analyze the gas emitted during heated sample that undergoes decomposition or desorption [8-11]. The mechanical configuration characteristically uses a short column and detected by evolved gas detection (EGD). Because many organic macromolecules are decomposed at less than 1000°C, a set of unstring temperatures in the range of 50-1000°C is used. In the research of lacquer films, the temperature range is always set in 50 — 650°C according to our results.

2.3. Double-shot pyrolysis

Double-shot pyrolysis is an analysis method that can be performed using the results of EGA. Because volatile and non-volatile compounds can be analyzed separately, simple chromatograms are obtained. Double-shot pyrolysis applies heat to the same sample gradually and analyzes only the gas generated in a certain range. This method is a strong tool for characterization of plastics and rubber. There are two kind pyrolysis GC/MS measurements, direct and derivative methods. Because high polarity materials such as urushiol tend to adhere to a GC column and make down the analytical sensitivity, using thermal desorption additives such as tetramethyl-ammonium hydroxide (TMAH) can be analyzed separately and with pyrolysis the polymer can be determined [12-14]. This technique is convenient to remove only a plasticizer previously added to a sample or to remove a solvent that remains in very small quantity and very effective when components with clearly different heat decomposition points. However, this method cannot be used when a sample reacts with the energy of heating. In the case of a lacquer sap, various additive admixtures, such as tung oil, rosin and tar, may be present. The methylation of hydroxyl groups of urushiol is shown in Figure 2. The lacquer film and TMAH were combined in

the sample cup, and then pyrolysis at 500°C.

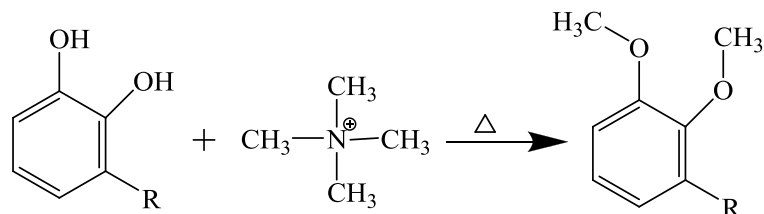


Figure 2. Methylation reaction of urushiol hydroxyl group with TMAH.

The history and scope of pyrolysis-GC and pyrolysis-GC/MS have been reviewed by Wampler [15], Sobeih [16], and Tsuge [17]. This review is mainly focus on the use in lacquer chemistry.

3. Mechanism of lacquer drying

Lacquer is a natural polymer tapped from lacquer trees and used for coating and adhesive materials. Lacquer drying is carried out under specific condition over 70% of relative humidity (RH) at room temperature overnight. Mechanism of drying progresses by oxidizing the main lipid compositions such as urushiol, laccol, and thitsiol by laccase has been revealed [18-20]. When the concentration of lipid composition monomer decreased to a certain concentration such as less than 30%, the unsaturated side-chain auto-oxidation reaction occurs, and then formed a very dense network lacquer film [21-23]. Once lacquer sap dries to form a lacquer film, this film will become very sturdy and cannot be melting in any solvent, as showed in Figure 3. This is a wonderful property as paint but would be severely impacted in its scientific analysis, because scientific analysis is usually dissolved in solvent.

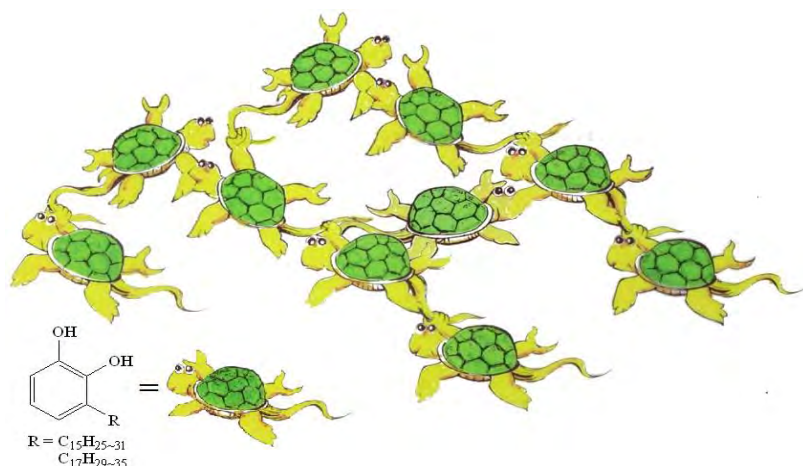


Figure 3. Image of lacquer polymerization.

4. Identification of lacquer species by Py-GC/MS

Lacquer film is a very hard material with a hardness of approximately 6 H of pencil hardness, and analysis of such a hardness lacquer film is very difficult. FT-IR and solid state NMR have been employed to analyze. However, FT-IR is difficult to make the distinctions which has a structure similar to the lacquer, and also cannot identification of various organic and/or inorganic materials that blended in the lacquer sap [24,25]. Of course, FT-IR also cannot distinguish species of lacquer tree. The peaks appeared at solid state NMR is very complex to analyze, and it is difficult to obtain clear results [26]. In order to analyze lacquer sample, pyrolysis GC/MS was employed. After heated by high temperature gasification and analyzed the gas productions, lacquer sample structure could be inferred. There are three steps in the process. The first is thermal decomposition of lacquer film, second is separating the gasification of lacquer, and third is weighing the weight of gas molecules. Based on the mass results, the lacquer film structure and the original liquid component was estimated.

In order to identify different lacquer tree species and reveal the chemical change during the polymerization process, we have synthesized three kind

lacquer liquid component derivatives and make film. The synthesized and natural lacquer films were analyzed by pyrolysis GC/MS, and the respective characteristic of pyrolysis products were summarized. After assigned the each mass chromatogram peak and each mass spectrum, the results showed that the characteristic pyrolysis products at $m/z=108$ are 3-heptylphenol (C7) for urushiol; 3-nonylphenol (C9) for laccol; 3-heptylphenol (C7), 2-(10-phenyldecyl)phenol (C16), and 3-(10-phenyldecyl)phenol (C16) for thitsiol; while, at $m/z=123$ are 3-heptylcatechol (C7) for urushiol; 3-nonylcatechol (C9) for laccol; 3-heptylcatechol (C7), 4-heptylcatechol (C7), 3-(10-phenyldecyl)catechol, and 4-(10-phenyldecyl)catechol for thitsiol, respectively [27,28]. Because liquid component (urushiol, laccol, and thitsiol) is a catechol structure with two hydroxyl groups ($-OH$) at a benzene ring, in the pyrolysis GC/MS products, phenol structure with one hydroxyl group at benzene ring was usually detected. This is because when lacquer hardens, the hydroxyl group is involved in the polymerization reaction (Figure 3), and the $-OH$ bond is easily broken during the pyrolysis. In generally, the left thermal decomposition reaction progress is easier than that in the right [29], as showed in Figure 4.

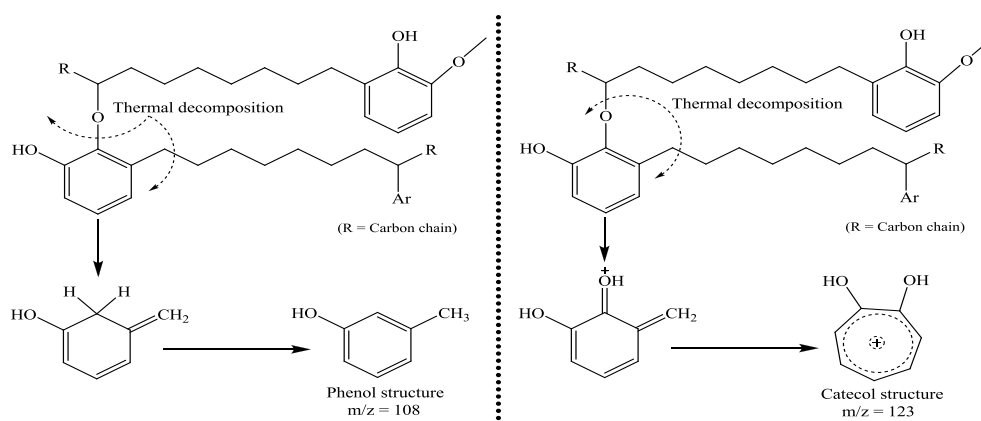


Figure 4. Phenol and catechol structures produced from thermal decomposition.

The results from the synthesized lacquer films showed that during the laccase-catalytic polymerization process, nucleus-nucleus (C-C) and nucleus-side chain (C-C, C-O-C) coupling were first occurred in urushiol derivatives, subsequently autoxidation side chain-side chain (C-C) occurred, like the natural urushiol lacquer [30]. These results also were confirmed by Niimura et al. used two-stage pyrolysis GC/MS and X-ray photoelectron spectroscopy [31]. Laccol derivatives showed a similar polymerization mechanism to the natural laccol lacquer [29, 32]. However, in the 3-(10-phenyldecyl)catechol of thitsiol derivative, quinone produced by laccase formed an ether bond not with the phenyl group but with catechol ring, and 3-(10-phenyldecyl)catechol is polymerized by only laccase catalyst without autoxidation, differ from the natural thitsiol lacquer [33]. In addition, it also confirmed that neither ω -phenylalkylcatechol nor ω -phenylalkylphenol were present in the natural urushiol or laccol lacquer saps [28, 34].

5. Application of Py-GC/MS in ancient lacquerwares

Lacquer has been used as an advanced coating material in Asian countries for thousands of years, and also is used appliances of modern daily life in furniture, decorative objects, architectural, and so on. A red lacquer vertical comb dating to 5500 years ago has been excavated from an early Jomon period in Japan. A Hemudu vermilion lacquer wooden bowl dating to be manufactured 7000 years ago also was found in 1977 in China. Lacquer has been used in human history and inextricably linked with people life due to its special properties, however, how the ancient people to get natural lacquer sap and make lacquerwares are not still clear. Addressing these questions requires scientific analysis. Chiavari and Mazzeo analyzed the paint layers in Chinese archaeological relics with pyrolysis GC/MS in 1999.

The results showed that Py-GC/MS technique offered a rapid means of differentiating between wax and proteinacious binders [35]. Niimura et al. also reported identification of ancient lacquer film by two-stage Py-GC/MS in 1999 [36]. There first pyrolysis at 400°C to detect fatty acid and then raise to 500°C to detect alkenes, alkanes, alkenylphenols, alkylphenols, alkenylcatechols, and alkylcatechols.

In the early pyrolysis analysis method, in order to obtain a good result, TMAH was usually used as a derivatizing reagent for the structure elucidation of alkyd, unsaturated polyester, epoxy, and phenol formaldehyde resins [37]. However, as the pyrolysis technology advances, lacquer can be analyzed by pyrolysis GC/MS directly without any derivatization. Because of these advance properties, pyrolysis GC/MS is widely used in the identification of lacquer spices of ancient lacquerwares, and the results are very important for conservation and restoration of lacquerwares for historical and cultural carrier. In 2005, Raffaely et al. reported the analysis of lacquer flakes excavated from a necropolis belong to early era in Mongolia by SEM, FT-IR, X-ray, GC/MS, and Py-GC/MS measurements [38]. The results showed that the Mongolia lacquerware coating with the sap tapped from *Rhus vernicifera* lacquer tree.

In order to improve the performance of lacquer or prepared color lacquer, some binding medium, such as tung oil, linseed oil, animal glue, colophon, plant gum, and inorganic minerals are usually mixed into lacquer sap during the lacquer process. Py-GC/MS method is one of the best methods to identify these added substances [39-41], especially for cinnabar, which is usually used for red pigment, showed a sharp peak at $m/z = 202$ for Hg obtained in mass spectrometry (Figure 5A, our unpublished data). In the pyrolysis GC/MS measurement, HgS broken down into Hg and S by heating, and Hg was detected. Like HgS, As_2S_3 also is usually used for yellow-green pigment

and As element can be detected at $m/z=74.9$ for $1\times\text{As}$, $m/z=149.8$ for $2\times\text{As}$, $m/z=224.7$ for $3\times\text{As}$, and $m/z=299.6$ for $4\times\text{As}$ in the mass spectrometry from a green ancient lacquerware (Figure 5B, our unpublished data).

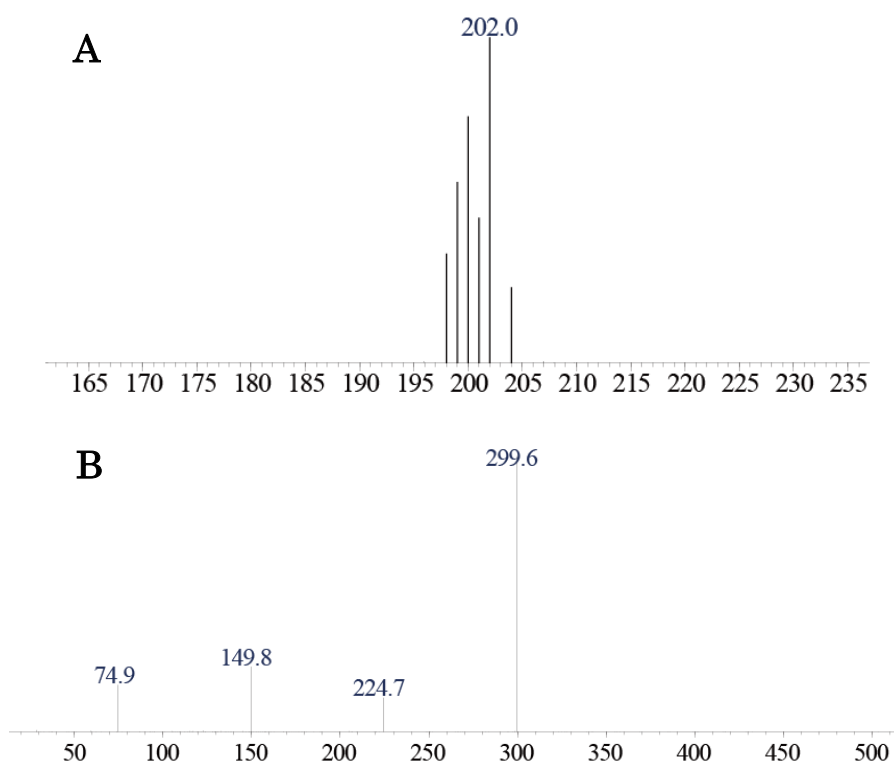


Figure 5. Mass spectrometry of (A) Hg and (B) As elements belong to vermilion and green lacquerwares, respectively.

As described in introduction section, there are three kinds of lacquer tree in the world, and main lipid component are different. Pyrolysis GC/MS also was used to identify the species of lacquer tree. In general, Chinese lacquer trees are belong to *Rhus vernicifera* family, however, the lacquer tree in Donglan area of Guangxi province of China was identified to be *Rhus succedanea* species by analyzing its characteristic pyrolysis products [42]. In the identification of lacquer trees, pyrolysis is an alternative and efficient technique [43]. Furthermore, we applied pyrolysis GC/MS on analysis of

ancient lacquer film that obtained from the surface of a wooden dish extracted from an excavation site that dates back to the 17-18th century A.D. at *Kinenkanmae Iseki* (the ruins in the front of museum) on the Meiji University campus in Tokyo, Japan; a *Nanban* lacquer film from the 17th century A.D.; an old lacquer film obtained from the surface of wooden crafts imported from an Asian country during the 17-18th century A.D.; and *Baroque* and *Rococo* lacquer films obtained from the wood surfaces of the Rococo church St. Alto in Altomunster, Munich, Germany. After comparing with the characteristic pyrolysis products of urushiol, laccol, and thitsiol, the ancient lacquer film and *Nanban* lacquer film were assigned to *Rhus vernicifera*, the old lacquerware imported from an Asian country that was assigned to *Melanorrhoea usitata*. However, although they were also called “lacquer,” the Baroque and Rococo lacquer films were identified as being made from a natural resin [44]. Meanwhile, the pyrolysis results of the six pieces of lacquer that obtained from Ryukyu lacquerware belonging to *Urasoe* Art Museum of Japan showed that some lacquerware were made from lacquer sap of *Rhus vernicifera* and some were made from lacquer sap of *Rhus succedanea* [45]. Furthermore, after analysis of a “four-eared” pottery container that was designated an important National Cultural Property in the 16-17th century ruins in Kyoto City of Japan with a pyrolysis GC-MS, the results showed that the lacquer fragment was *Melanorrhoea usitata* [46].

With the successful application of pyrolysis analysis in lacquer and lacquer film, many important cultural heritage significance lacquerwares that scattered in museums around the world were for analysis and identification by pyrolysis. The resin and oil components of period lacquer belong to the J Paul Getty Museum from both Asian and European sources were analyzed, and being built the database [47]. Frade et al. analyzed two

lacquer shields imported from Asia in the sixteenth century in Portugal, the results showed that the sample from Soares dos Reis National Museum was coating with *Rhus succedanea* lacquer sap and oil was used as binding medium; the other sample from the private collection showed characteristic pyrolysis products of *Melanorrhoea usitata* [48]. A lacquered wooden dish belong to Ryukyu kingdom [49], lacquer cabinet belong to 'Hofmobiliendepot Mobel Museum Wien' in Austria [50], and lacquer objects excavated from a Chu tomb in China [51] were analyzed by pyrolysis. The results showed that both lacquerwares are coating with lacquer sap tapped from *Rhus vernicifera* lacquer trees and linseed oil was found as a binding medium for drying oil. Recently, Le Ho et al. reported lacquerwares of 18-19th Japanese Buddhistic altar (muse Georges-Labit, Toulouse, France) and an archaeological Mongolian coated wooden sample from a chariot provided by the *Mission archeologique francaise en Mongolie* (MAFM) which dated between the 1st century B.C. and the 1st century A.D. [52]. After compared with the standard characteristic pyrolysis products, the results showed that MAFM was coated with lacquer sap from *Rhus vernicifera* lacquer tree, and it is surprising that the Japanese Buddhistic altar was used of lacquer sap from *Melanorrhoea usitata*, implying a commercial behavior between Japan and Southwest Asian. This result also agrees with the "four-eared" pottery container from Kyoto City of Japan [46].

The enzyme-catalyzed polymerization of lacquer sap process is also call lacquer drying hardening process. Because it is very important to investigate the process of functional expression in coating material science, Niimura and Miyakoshi reported the functional expression of oriental lacquer film by pyrolysis GC/MS during the hardening process and found that oriental lacquer expresses the functions as an extreme hardness and insolubility, accelerating nucleus-side chain (C-C, C-O-C) and side chain-side chain (C-C)

cross-linkages [53]. Pyrolysis GC/MS also was used to confirm the product structure of laccase catalyzed reaction [54-55]. Recently, on-line micro ultraviolet pyrolysis GC/MS [56], evolved gas analysis-ion [57], and Thermogravimetry-linked scan mass spectrometry [58] were used to analyze ancient lacquerwares and then compared the results with the standard lacquer film. These improved methods give a good result during the analyzed process and proved that pyrolysis GC/MS is a most effective to characterize the natural lacquer film and identify the organic coating of ancient lacquerwares.

6. Conclusions

Lacquer is a natural coating polymer drying by laccase catalyzed. Because laccase contained in the lacquer sap, lacquer is called drying by itself. The special drying mechanism and di-hydroxy phenol structure of lacquer liquid component (urushiol, laccol, thitsiol) make the lacquer film formed a dense network structure and almost insoluble in any solvent. In the primary lacquer research, although many existing methods of analysis, such as FT-IR, NMR, XPS are used for the lacquer film study, but the result is not satisfactory. With the progress of technology, pyrolysis GC/MS becomes an effective method for analyzing lacquer sap and lacquer film because there are characteristic pyrolysis products to discriminate a lacquer sample and that of other natural resins. After analyzing the structure of the specific pyrolysis products from the mass spectrometry, the lacquer tree species and grown region can be detected. These results can be used to guide the conservation and restoration of important ancient lacquerwares.

References

- [1] Ishimatsu S. On a chemical investigation of Japan liquor or urushi.

- Memoirs Proc Manchester Lit Phil Soc Series 3 1882; 7: 249-251.
- [2] A. Burmester. Far eastern lacquers: classification by pyrolysis mass spectrometry. *Archaeometry*, 1983, 25, 45–58.
- [3] A. M. Shedrinsky. Application of analysis to problems in art and archaeology: A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1989, 15, 393-412.
- [4] N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera, T. Higuchi. Thermal degradation of the lacquer film by pyrolysis gas chromatography mass spectrometry. *The Chemical Society of Japan*, 1995, 9, 724-729.
- [5] Niimura N, Miyakoshi T, Onodera J, Higuchi T. Characterization of *Rhus vernicifera* and *Rhus succedanea* lacquer films and their pyrolysis mechanisms studied using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1996, 37, 199-209.
- [6] Niimura N, Miyakoshi T, Onodera J, Higuchi T. Structural studies of *Melanorrhoea usitate* lacquer film using two-stage pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid. Commu. Mass Spectro.*, 1996, 10, 1719-1724.
- [7] M. Herreraa, G. Matuschek. Fast identification of polymer additives by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70, 2003, 35-42.
- [8] T. Arii. Complex thermal analysis: evolved gas analysis-mass spectrometry EGA-MS. *Rigaku Janaru*, 39, 2008, 17-25 (in Japanese).
- [9] T. Arii. Evolved gas analysis-mass spectrometry (EGA-MS) using skimmer interface system equipped with pressure control function. *J. Mass Spectro. Soc. Jap.*, 53, 2005, 211-216.
- [10] T. Tsugoshi, M. Furukawa, M. Ohashi, Y. Iida. Comparison of capillary and skimmer interfaces in evolved gas analysis-mass spectrometry (EGA-MS) with regard to impurities in ceramic raw materials. *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 64, 2001, 1127-1132.
- [11] G. Matuschek, A. Kettrup, A. Prior. EGA/MS investigations on the

- thermal degradation of diammoniumhexachloroplatinate. *J. Therm. Anal. Calorimetry*, 56, 1999, 471-477.
- [12] K. Urakami, A. Higashi, K. Umemoto, M. Godo, C. Watanabe, K. Hashimoto. Compositional analysis of copoly(DL-lactic/glycolic acid) (PLGA) by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry combined with one-step thermally assisted hydrolysis and methylation in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Chem. Pharm. Bull.*, 49, 2001, 203-205.
- [13] M. Fukushima, M. Yamamoto, T. Komai, K. Yamamoto. Studies of structural alterations of humic acids from conifer bark residue during composting by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide (TMAH-py-GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 86, 2009, 200-206.
- [14] H. Araki, N. Tatarazako, K. Kishi, K. Kuroda. Evaluation of bioaccumulation potential of 3,4,5-trichloroguaiacol in a zooplankton (*Daphnia magna*) by pyrolysis-GC/MS in the presence of tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 55, 2000, 69-80.
- [15] Wampler T. P. *Pyrolysis. Gas Chromatography*, 2005, 81-95.
- [16] Sobeih K. L., Baron M., Gonzalez-Rodriguez J. Recent trends and developments in pyrolysis-gas chromatography. *J. Chromatography A*, 2008, 1186, 51-66.
- [17] Tsuge S., Ohtani H., Watanabe C. *Pyrolysis-GC/MS data book of synthetic polymers*. Elsevier, first edition 2011, UK.
- [18] R. Oshima, Y. yamauchi, C. Watanabe, and J. Kumanotani., Enzymic oxidative coupling of urushiol in sap of the lac tree, *Rhus vernicifera*. *J. Org. Chem.*, 50, 2613-2621, 1985.
- [19] R. Takei, R. Lu, T. Miyakoshi., Dimer structures and laccase-catalyzed polymerization mechanism of laccol in fresh *Rhus succedanea* lacquer sap. *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 18: 1–12, 2013.
- [20] Rong Lu, Daisuke Kanamori, and Tetsuo Miyakoshi, Characterization of Thitsiol Dimer Structures from *Melanorrhoea usitata* with Laccase

- Catalyst by NMR Spectroscopy. *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, **16**: 86–94, 2011.
- [21] K. Nagase, Y. Kamiya, T. Kimura, K. Hodumi, and T. Miyakoshi, the relationship between the change of progress time in the urushi liquid by the enzymic polymerization and the natural drying property occurring under a low humidity environment. *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**, 587-593, 2001 (in Japanese).
- [22] K. Nagase, Y. Kamiya, K. Hodumi, and T. Miyakoshi, the relationship between the change in urushiol by repetitive “KUROME” of the urushi liquid and natural drying property occurring in a low humidity environment. *Nippon Kagaku Kaishi*, **3**, 377-384, 2002 (in Japanese).
- [23] K. Nagase, R. Lu, and T. Miyakoshi, Studies on the fast drying hybrid urushi in low humidity environment. *Chem. Lett.*, **33**, 90-91, 2004.
- [24] Kumanotani, J. “Super-durable structure of oriental lacquer films,” *Polym. Mater.* **1988**, **59**, 278-282.
- [25] J. Kumanotani, Urushi (oriental lacquer) — a natural aesthetic durable and future-promising coating. *Prog. Org. Coat.*, **26**, 163-195, 1995.
- [26] J. Lambert, J. Frye, G. Cariveau, The structure of oriental lacquer by solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Archaeometry*, 1991, **33**, 87-93.
- [27] Niimura N, Miyakoshi T., Characterization of natural resin films and identification of ancient coating. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **51**, 2003, 439-457.
- [28] Lu R., Kamiya Y., Miyakoshi T., Preparation and characterization of *Melanorrhoea usitata* lacquer film based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 2007, 172-179.
- [29] Lu R., Kamiya Y., Wan Y-Y., Honda T., Miyakoshi T., Synthesis of *Rhus succedanea* lacquer film and analysis by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 2007, 117-124.

- [30] Kamiya Y, Niimura Y, Miyakoshi T., Evaluation of synthesized lacquer films using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2000, 2621-2626.
- [31] Niimura N, Miyakoshi T, Iijima, Y., Characterization of synthesized lacquer analogue films by two-stage pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. *Analytical Sciences*, 17 supplement, 2001, i155-i158.
- [32] Kamiya Y., Satto W., Miyakoshi T., Synthesis and identification of laccol components from *Rhus succedanea* lacquer sap. *J. Oleo Sci.*, 51, 2002, 473-483.
- [33] Lu R., Kamiya Y., Miyakoshi T., Characterization of lipid components of *Melanorrhoea usitata* lacquer sap. *Talanta*, 71, 2007, 1536-1540.
- [34] Kamiya Y., Miyakoshi T., Synthesis of urushiol components and analysis of urushi sap from *Rhus vernicifera*. *J. Oleo Sci.*, 50, 2001, 865-874.
- [35] Chiavari G., Mazzeo R., Characterisation of paint layers in Chinese archaeological relics by pyrolysis-GC-MS. *Chromatographia*, 49, 1999, 268-272.
- [36] Niimura N, Miyakoshi T, Onodera J, Higuchi T., Identification of ancient lacquer film using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Archaeometry*, 41, 1999, 137-149.
- [37] Buzzini P, Stoecklein W., Paints, Varnishes, and Lacquers. *Forensic Sciences*, 453-464. 2005.
- [38] Raffaelly L, Pons E, Lacoudre N, Bleton J, Duy S, Tchaplal A., Characterisation physico-chimique de laques de Mongolie du Ier siecle ap. J.-C. *ArcheoSciences*, 29, 2005, 69-81.
- [39] Kamiya Y, Lu R, Kumamoto T, Honnda T, Miyakoshi T., Deterioration of surface structure of lacquer films due to ultraviolet irradiation. *Surf. Interface Anal.*, 38, 2006, 1311-1315.

- [40] He L, Maiqian N., Chiavari G., Mazzeo R., Analytical characterization of binding medium used in ancient Chinese artworks by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 2007, 85, 347-353.
- [41] Domenech-Carbo M. T., Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 621, 109-139.
- [42] Wan Y-Y., Lu R., Du Y-M., Honda T., Miyakoshi T., Does Donglan lacquer tree belong to *Rhus vernicifera* species? *International Journal of Biological Macromolecules*, 41, 2007, 497-503.
- [43] Frade J. C., Ribeiro I., Graca J., vasconcelos T., Rodrigues J. Chemotaxonomic application of Py-GC/MS: Identification of lacquer trees. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 2010, 117-121.
- [44] Lu R., Kamiya Y., Miyakoshi T., Applied analysis of lacquer films based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Talanta*, 70, 2006, 370-376.
- [45] R. Lu, X. Ma, Y. Kamiya, T. Honda, Y. Kamiya, A. Okamoto, and T. Miyakoshi, Identification of Ryukyu lacquerware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 80, 101-110, 2007.
- [46] T. Honda, R. Lu, N. Kitano, Y. Kamiya, and T. Miyakoshi, Applied analysis and identification of ancient lacquer based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *J. Appl. Polym. Sci.*, 118, 897-901, 2010.
- [47] Heginbotham A., Khanjian H., Rivenc R., Schilling M., A procedure for the efficient and simultaneous analysis of Asian and European lacquers in furniture of mixed origin. *ICOM Committee for Conservation*, 2, 2008, 608-616.
- [48] Frade J. C., Ribeiro M. I., Graca J., Rodrigues J., Applying pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to the identification of oriental

- lacquers: study of two lacquered shields. *Anal. Bioanal. Chem.*, 395, 2009, 2167-2174.
- [49] Niimura N., Determination of the type of lacquer on East Asian lacquer ware. *International Journal of Mass Spectrometry*, 284, 2009, 93-94.
- [50] Pitthard V., Wei S., Miklin-Kniefacz S., Stanek S., Griesser M., Schreiner M., Scientific investigations of antique lacquers from a 17th-century Japanese ornamental cabinet. *Archaeometry*, 52, 2010, 1044-1056.
- [51] Wei S., Pintus V., Pitthard V., Schreiner M., Song G., Analytical characterization of lacquer objects excavated from a Chu tomb in China. *Journal of Archaeological Science*, 38, 2011, 2667-2674.
- [52] Le Ho A-S., Regert M., Marescot O., Duhamel C., Langlois J., Miyakoshi T., Genty ., Sablier M., Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 710, 2012, 9-16.
- [53] Niimura N., Miyakoshi T., Structural study of oriental lacquer films during the hardening process. *Talanta*, 70, 2006, 146-152.
- [54] Wan Y-Y., Lu R., Akiyama K., Miyakoshi T, Du Y-M., Enzymatic synthesis of bioactive compounds by *Rhus* laccase from Chinese vernicifera. *Sci. China Ser. B-Chem.*, 50, 2007, 179-172.
- [55] Yoshida T., Lu R., Han S., Hattori K., Katsuta T., Takada K., Sugimoto K., Funaoka M., Laccase-catalyzed polymerization of lignocatechol and affinity on proteins of resulting polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47, 2009, 824-832.
- [56] Kamiya Y., Taketa S., Watanabe C., Miyakoshi T., Characyerization of volatile products from raw lacquer film during ultraviolet irradiation using on-line micro ultraviolet pyrolysis-GC/MS. *Bunseki Kagaku*, 60, 2011, 269-274 (in Japanese).

- [57] Tsukagoshi M., Kitahara Y., Takahashi S., Tsugoshi T., Fuji T., Characterization of Japanese lacquer liquid and films by means of evolved gas analysis-ion attachment mass spectrometry. *Anal. Methods*, 3, 2011, 1943-1947.
- [58] Niimura N., Thermogravimetry-linked scan mass spectrometry –detection of urushiol from an East Asian lacquer film. *Thermochimica Acta*, 532, 2012, 164-167.

1 はじめに

琉球漆芸には、俗称で丸櫃と呼ばれる円筒形の合子がある。そのほとんどが琉球王国の神女であるノロ（祝女）の祭祀具の伝承を伴う。丸櫃は、王国の歴史の中で、人々とカミを繋ぐ信仰儀式に用いられる祭祀具の勾玉や水晶やガラスの首飾り、簪などを納めた容器であるが、祭祀具と同様の格式の高い特別な漆器として伝世してきた。沖縄県の伊是名村や久米島町、鹿児島県の奄美市・瀬戸内町などには、現在も祭祀とともに継承されている丸櫃も存在する一方で、博物館や美術館などの施設で美術工芸・民俗資料として収蔵され、保存や展示に活用されている例品も相当数確認できる。

丸櫃は、琉球王国内で用いられた確実な漆器として琉球の漆文化を解明していく上での、第一級の基準資料といえる。

丸櫃の先行研究には徳川義宣氏が『琉球漆工芸』や『金鯨叢書』の収録論文が知られ、荒川宏和氏も琉球漆工芸におけるノロの丸櫃の重要性を説いておられる。

2 琉球王国の神女・ノロ（祝女）について

古来より沖縄では女性には強い霊力（セジ）があり、家族やとりわけ兄弟や夫、恋人などの男性を守る力があると信じられてきた。姉妹はウナイ（オナリ）とよばれ、その強い守護力を信仰する「オナリ神信仰」は沖縄各地に定着していた。オナリ神は、祝女（ノロ）や根神（ネガミ）とよばれ、地域信仰を司る神女としてとして大きな存在であった。そのため、琉球王国第二尚氏第3代尚真王（在位 1477-1526）代に、第二尚氏王統成立（1470）間もない王国の基盤安定を目的に、国家組織としての地方の神女も含めて神女組織制度を確立させ、地方民衆の支配をより盤石なものとした。

神女組織制度は、国王を守護するオナリ神として「聞得大君」を頂点に置き、その役には妻、妹、母などを就任させた。そして、直下には高級神女の「三十三君」を、さらに地方には多数のノロをおくというピラミット構造の体制の公的の神女組織とした。「三十三君」の中でも、特別に地方在住の高級神女がいた。

伊平屋の「阿母嘉那志」、久米島の「君南風」、宮古・八重山の「大阿母」だが、いずれも第二尚氏創設に関わる由来をもつ神女であり、これらの島々と第二尚氏王統との深い関係がうかがえる。

公的神女たちは、国王からの辞令書で任命され、簪や曲玉・小玉の首飾り類、神衣裳、神扇やそれらを納める漆器など高級な素材の祭祀具を下賜された。さらに、土地や利権なども与えられ国王の臣下としての神女の地位を揺るぎなきものとした。

神女組織制度は、王国崩壊する明治 12 (1879) 年まで継承される。但し、現在は鹿児島県下の大島地域(奄美大島、徳之島、喜界島、沖永良部島、与論島)は慶長 14 (1609) 年の薩摩の侵略により島津氏の直轄地とされた。当然琉球王国の神女組織からは外れたはずだが、島の信仰を司る神女や信仰儀礼などは島津の支配下でも根強く継承され祭祀具も伝世してきた。

3 丸櫃・円筒形の合子の呼称について

王国時代の丸筒形漆器については、ノロの祭祀具容器の丸櫃がよく知られているが、それ以外にも類例のある形態である。

丸櫃の名称は近年一般名称として定着した呼称と考えられる。例えば、久米島ノロの君南風の伝承を伴う丸櫃は「千代の真首玉容れ」と呼ばれ、奄美大島・大和家のオヤノロ伝承品は「タマザシ・玉座敷」、大島浦上神女の伝承丸櫃は「玉ちぶる」、と呼ばれている。現地の聞き取り調査でも、前述の名称以上の情報は得られていない。

ところで、祭祀具の丸櫃と寸法や形状の類似する 2 種類の漆器について述べよう。一つが「帕箱(ハチマチバク)」または「イリヤー」と呼ばれる丸櫃である。ハチマチとは、士族の正装で用いる絹織物の冠で、位階により色や文様などで区別された。直径と高さともにおよそ 25 cm で、構造は曲物で印籠蓋造り、身の内底に方形の突起を設け、底裏に凹形の切り込みを設けてある。内側の突起はハチマチが大きく動かない様に、底裏の切込みは持ち運びの際把手となる構造透き漆塗りで、身の側面に家紋を描いただけのシンプルな意匠で、文様などの加飾はまだ菅見したことがない。もう一つが「さすくい」や「差喰」と呼ばれる丸櫃である。「さすくい」の語は貝摺奉行所文書中に確認できる。貝摺奉行所は琉球王府の行政機構のセクションで、王府の奥向きを職掌する双氏庫理の配下におかれた。貝摺師はじめ、絵師、檜物師、磨物師、木地挽勢頭、御櫛

師、三線打、矢矯などの技術職の役人を配置した。初出が、万歴 40(1612)年に毛泰運（保栄茂親雲上盛良）が貝摺奉行職に就いた記録であることから、貝摺奉行所の組織はそれ以前からあったと考えられる。

1960年代に京都大学で、王府の公文書類が近世琉球関係の文書群「琉球資料」として確認された。「琉球資料」には、琉球漆芸の一級史料ともされる「貝摺奉行所関係文書」が一部含まれていた。

島津家への進上品を漆器の贈り先、意匠、材料、手間賃などが細かく記された、「大和江御進物道具図并目量帳」（道光 7、1827）、「当夏大和江御進物道具御内証様御用御道具図并目量帳」（道光 9、1829）、「大和江御進物道具図并目量帳」（同治 9、1870）の 3 件の文書である。

同文書中には、中央卓や料紙・硯箱、食籠など器物の挿図もある。円筒形の挿図には「さすくい」とあり 4 件確認できる。道光 7 年に「御前様と御内証様」へ夫々「沈金さすくい・・・高 5 寸 3 分 5 厘・・・差渡 7 寸三重曲・・・」、「孝姫様」へ「沈金さすくい・・・高 5 寸 3 分 5 厘・・・差渡 7 寸三重曲・・・」、道光 9 年に「種姫」へ沈金さすくい・・・高 5 寸 3 分 5 厘・・・差渡 7 寸三重曲・・・」が婚礼祝いの品として制作されている。いずれも、朱漆沈金でおよそ直径 21 cm、高さ 16 cm の三重の曲げ物構造である。直径に対して高さが低くやや平たい趣の合子の形体は、ノロの丸櫃と類似する。また、挿図の意匠は蓋と身に窓枠を設け楼閣山水を描き、七宝繋ぎの地文が描かれた中国的な意匠である。中国的な意匠の「さすくい」からは、武家社会の「唐風好み」が士族の女性たちにも浸透していたことがうかがえる。「さすくい」の用途は、今後の課題である。

また、「差喰」については、琉球国王第二尚家に伝世する朱漆鳳凰瑞運沈金丸櫃（2 点）の箱書きに記されている。



帕（ハチマチ）箱と身の底（上）・身の裏側（下） 「さすくい」の図（「貝摺奉行所関係文書」より）
（沖縄県立博物館・美術館蔵）

以上のことから、今後の丸櫃の用途に関してはノロの祭祀具以外にも視野にいれて考察する必要がある。

4 各地の丸櫃について

1) 伊是名村の丸櫃について

伊是名村は、本島北部に位置し周辺の小島とあわせて 5 島からなる。王国時代は、伊是名島と北方の伊平屋島及び周辺の小島は、伊平屋が転じた「いひゃじま」や「ゑひや」と呼ばれた。第二尚氏の始祖の地として王府の直轄地となり、特別な扱いを受けた。

昭和 14 年に伊平屋村と伊是名村に行政区が分かれ今日にいたる。

第二尚氏初代尚円王は金丸として伊是名島の農民として生まれるが、追われる形で本島に逃れた。その後首里に上り、第一尚氏に仕え出世した。そして、クーデターにより滅んだ第一尚氏の世子として明の冊封を受け代二尚氏を成立させた。伊是名島は、その後 400 年余続く琉球王国の始祖の地として、王国の正史にも位置づけられ、金丸の臍の緒を埋めた「御臍所」や「逆田」はじめ尚円王の父母の墓とされる「伊是名玉陵」など第二尚氏にまつわる史跡が今も祀られている。

尚円王、すなわち金丸の伊是名島の一族 4 家は「四殿内 (ユドウチ)」と呼ばれ、王国時代を通じて別格の処遇で要職に就く。一族の内、金丸の叔父の系統は、本島の銘苺の地頭職「銘苺大屋子」・現在の銘苺家、姉は高位の神女「伊平屋の阿母加那志 (アンジャナシ)」・現在の名嘉家、叔母は「二カヤの阿母 (アボ)」にさらに叔母の娘二人は、「南風の二カヤ田の阿母 (フェースタハタ)」・現在の玉城家と「北の二カヤ田の阿母 (ニシヌタハタ)」・現在の伊禮家に公職を与えた。四殿内には、王家に繋がる格式の高い家柄として、国王から下賜された曲玉や首飾りはじめ、簪や酒器、神衣裳とともに収納具として漆器が伝世している。

丸櫃は名嘉家に「潤塗山水楼閣人物箔絵丸櫃」、玉城家に「黒漆鳥花文点斜格子丸櫃」、伊禮家に「黒漆人物箔絵丸櫃」の伝世している。



潤塗山水楼閣人物箔絵丸櫃・名嘉家 黒漆鳥花文点斜格子丸櫃・玉城家 黒漆人物箔絵丸櫃・伊禮家

2) 久米島町の丸櫃について

久米島町は、那覇市の西方 100 km に位置する周囲 53 km の島で、川や溜池による灌漑が発達し稲作も古くから発達している。

島の歴史は古く、2000 年前貝塚時代の遺跡からは中国との交流を窺わせる貝符や古銭などが発掘されている。『続日本記』(714) にも〈球美の島人〉とあり、久米島の人と解されている。

神女の活躍は 13～16 世紀の古謡『おもろそうし』には、地元にはない貴重な玉類やまがね(鉄)を求めた神女を称えている。中でも「君南風」は首里王府に通じた久米島の最高位の神女で、その配下には多くのノロが従った。

「君南風」は「チンベー」と呼ばれ、『おもろさうし』には「きみはゑ」「きみはい」「きみはい」「きみはへ」などの表記がある。伝承では、「君南風」は 3 姉妹で長女は首里弁の御嶽、次女「君南風」は久米島、三女は八重山に居住し島の祭祀を支配したとされる。そのため、3 姉妹は首里または第二尚氏系に近い者ではないかと考えられている。

「君南風」は、弘治 13 年(1500)八重山のオヤケアカハチによるクーデターの討伐に神力でもって大きな功績があった。第二尚氏 3 代尚真王はその功績を称え、「千代の真首玉」や土地(ひららしや原)を下賜した。

下賜された「千代の真首玉」や丸櫃、衣裳櫃などは、「君南風」を継承する家に祭祀具として伝世する。

「千代の真首玉」容器として、「緑漆鳳凰雲点斜格子沈金丸櫃(緑塗鳳凰雲沈

金丸内櫃)」と「黒漆双鳥菊七宝繫沈金丸櫃（黒塗菊花鳥虫沈金外櫃）」（沖縄県指定有形文化財、（）は指定名称）の一連2合が伝世する。

現在も君南風以外のノロの丸櫃が、祭祀行事に用いられ祭祀時以外は霊験あらたかな“宝物”として、地域のカミヤ（祠）や博物館施設などに保管されている。



緑漆鳳凰雲点斜格子沈金丸櫃と黒漆双鳥菊七宝繫沈金丸櫃（一連2合）

（久米島博物館）

3) 奄美諸島の丸櫃について

鹿児島県下の奄美諸島は、沖縄諸島とトカラ列島の間に位置し、奄美大島を主島に8島の有人島と無人の小島から成る。

奄美の歴史は、琉球国始祖・阿摩美久が降臨したのに始まるとの伝承がある。また、『日本書紀』（657）（692）に〈海見島〉、〈阿麻弥人〉、『続日本書紀』（699）（754）〈奄美・度感〉、〈奄美〉などの記録がみえる。大きな時代の変遷は、〈クバヌ葉世〉（原始共同体社会）、〈按司世〉（土豪輪割拋社会）、〈那覇世〉（中山王府支配）、〈大和世〉（薩摩支配）を経て明治を迎えた。

奄美諸島は、第一尚氏・尚巴志が三山を統一し中山王となった宣徳4年（1429）以降、中山勢との反乱や討伐が奄美の島々で繰り返された。1571年まで、王兵による討伐記録がみえ、その後首里王府の支配下となった。

慶長14年（1609年）、薩摩島津氏の琉球侵略により奄美諸島は薩摩藩の直轄地となる。奄美産の黒糖の収益は、疲弊した薩摩藩財政の立て直しに大きな役割を果たした。明治以降は、沖縄戦直後の米軍統治下（1945～53）期間を除き

鹿児島県となる。

奄美諸島には、ノロの祭祀具の伝承を伴う丸櫃が各地に遺る。

「朱漆牡丹七宝繫沈金丸櫃」（奄美市歴史民俗資料館）は、大笠利間切大親を務めた樺山家の伝世品で、大親の任命は尚真 47(1523)年。大親の娘がノロになった際に与えられた祭祀具との伝承がある。

「黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃」（町指定文化財・瀬戸内町立図書館・郷土館）は、加計呂島・瀬武のアシャゲ（祠）で用いられてきた。「潤塗山水人物七宝繫箔絵丸櫃」（瀬戸内町立図書館・郷土館）は伊子茂・西家の伝世品。「潤塗葡萄唐草箔絵丸櫃」（瀬戸内町立図書館・郷土館）は玉チブルとも呼ばれ、菅鈍・勇家の伝世品である。また、奄美市博物館には、昭和 30 年代に鹿児島大島高校の郷土研究部が収集した「朱漆牡丹七宝繫沈金丸櫃」と「朱漆楼閣人物七宝繫箔絵丸櫃」を保管しているが、収集地の特定はできていない。

奄美のノロの伝世品一揃いが東京国立博物館に所蔵されている。奄美大島・太（旧姓：大和、1875 年頃改姓）家からオヤノロ（村最高のノロ）関係資料として簪や首飾り、衣裳等 26 件が寄贈された。そのうち 3 件が丸櫃で、「朱漆花鳥沈金丸櫃」、「朱漆楼閣山水人物箔絵」はタマザシとよばれ、ビーズ小玉を連ね



た首飾りのタマハビルやタマダスキの容器として用いられた。丸櫃のもう 1 点は深い被せ蓋造りの平たい変り塗り合子がある。

朱漆花鳥沈金丸櫃
(東京国立博物館)

朱漆牡丹七宝繫沈金丸櫃
(奄美市歴史民俗資料館)

朱漆楼閣人物七宝繫箔絵丸櫃
(奄美市博物館)



黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃

(瀬戸内町立図書館・郷土館)



潤塗山水人物七宝繫箔絵丸櫃

(同)



潤塗葡萄唐草箔絵丸櫃

(同)

4) 博物館などの収蔵作品の丸櫃について

明治12年(1879)年の琉球処分に寄り、琉球王国は崩壊し沖縄県として日本・明治政府に組み込まれる。琉球王府の解体は、神女組織も公的な位置づけは消滅する。最高神女の「聞得大君」も、旧王家一族がプライベートに祭祀儀礼を取り仕切るだけの立場となる。地方のノロ等も集落や私的な神女とはなるものの、記事には欠かせない存在として近年までは継承されてきた。

一方、近代以降は修学や生活ため仕事を求めて地元を離れる者も多く、村落共同体の象徴としての祭祀も執り行うことが困難になり、祭事具なども保存や継承の環境が悪化していった。

そのような環境下で、祭祀具類は地域の博物館や公民館等が収集保管し、民俗資料や工芸資料として研究や展示に活用されている。また、工芸技術の高い漆器の丸櫃などは美術品としての評価も高く、骨董商などの手を経て国内外の博物館施設や個人にも流出している。

県内では沖縄国際海洋博覧会管理財団は「緑漆鳳凰雲点斜格子沈金丸櫃」、足部分が候補の「黒漆日輪鳳凰雲点斜格子沈金丸櫃」、「黒漆牡丹七宝繫沈金丸櫃」などを所蔵する。浦添市美術館には「緑漆鳳凰雲点斜格子沈金丸櫃」「朱黒漆松竹梅箔絵沈金丸櫃」を所蔵している。

国外では、大英博物館の「緑漆孔雀牡丹点斜格子沈金丸櫃」は、身の内側や被いの部分には金属を用いた16-17Cの沈金の名品である。徳川・荒川氏らは、後世に丸櫃を手焙りに加工したとの見解である。



緑漆鳳凰雲点斜格子沈金丸櫃
(沖縄国際海洋博覧会管理財団)



黒漆日輪鳳凰雲点斜格子沈金丸櫃
(同)



黒漆牡丹七宝繫沈金丸櫃
(同)



緑漆鳳凰雲点斜格子沈金丸櫃
(浦添市美術館)



朱黒漆松竹梅箔絵沈金丸櫃
(同)



緑漆孔雀牡丹点斜格子沈金丸櫃
(大英博物館)

5、今後の課題

丸櫃は、琉球文化圏の人々の精神世界の中核となる祭祀儀礼の象徴となる簪や玉類などを納める容器ではあるが、中身と一体化して丸櫃ごと神格化され伝承されてきた。祭祀具は、王国内の人々に威信を示すインパクトのある憧憬をいだかせる品々であったのだろう。

今後は、美術工芸の視点から漆芸技術や意匠、科学的な視点から試料分析や光学調査を、さらに歴史民俗の視点の考察を重ね合わせ検証していくことが、王国の漆文化の解明に繋がるものと確信する。

【参考文献】

荒川宏和・徳川義宣『琉球漆工藝』昭和 52 年日本經濟新聞社
徳川義宣「伊是名島傳存の丸櫃について」『金鯨叢書』第十九輯 1992 年（財）
徳川黎明會
「貝摺奉行所關係」『那覇市史資料篇（五）』1989 年那覇市企画部文化振興室
『琉球国王尚家關係資料調査報告書』美術工芸編 2003 年那覇市市民文化部歴史
資料室
内田篤呉「琉球の沈金—運刀法の変遷をめぐって—」2001 年MOA美術館
上江州均「久米のきみはゑ」特別展図録『久米のきみはゑ五百年～祭祀用具に
みる神女の世界』2001 年久米島自然文化センター
『東京国立博物館目録—琉球資料篇』平成 14 年 5 月 15 日東京国立博物館
『沖縄大百科事典』1983 年沖縄タイムス社
『沖縄のガラス・玉等製品關係資料調査報告書』2011 年 3 月沖縄県教育委員会
『世界に誇る・琉球王朝文化展』—ヨーロッパ・アメリカ秘蔵平成 4 年ドイツ-
日本研究所

（浦添市美術館 館長）

総説

漆塗膜の科学分析からみたアンナン漆の利用法に関する調査・研究

山府木碧¹、本多貴之¹、岡田文男²、松尾良樹³、宮腰哲雄¹

¹ 明治大学理工学部応用化学科

² 京都造形芸術大学

³ 奈良女子大学古代学学術研究センター

概要

歴史的な琉球漆器や中国の古い漆器を科学分析すると日本や中国のウルシの木 (*Toxicodendron vernicifuum*) から得られる漆液とともにベトナムのハゼノキ (*Toxicodendron succedanea*) から得られるアンナン漆液が使われているものがかかりあった。それらの漆器の剥落片を熱分解-GC/MS ガスクロマトグラフィー/質量分析法で分析し、また漆膜のクロスセクションを観察することで、様々な利用法があることが認められた。そこにはアンナン漆の特性を活かした漆工芸品作りが行われていたことが分かったので本報にまとめた。

はじめに

漆液は、漆科植物 *Anacardiaceae* のうち漆属 *Toxicodendron* のウルシの木 *Toxicodendron vernicifuum* Stokes から採れる樹液である。漆液の成分組成は漆樹の種類、産地および季節により異なる。日本産漆液にはウルシオール (60~65%)、ゴム質 (多糖) (5~7%)、ラッカーゼ酵素 (0.1%程度)、水 (25~30%) および含窒素物 (糖タンパク) (3~5%) が含まれており、W/O 型 (油中水球型) エマルションを構成している。漆の脂質成分は漆属 *Toxicodendron* の種類により特徴的な化合物からなっている。日本、中国および朝鮮半島に生育するウルシの木 *Toxicodendron vernicifuum* Stokes の主要な脂質はウルシオールで 3-ペンタデセニルカテコール類である。ベトナムのハゼノキは *Toxicodendron succedanea* L. で、その脂質はラッコールと呼ばれ、3-ヘプタデセニルカテコール類である。この漆は、ベトナムのかつての古い都アンナンから産出したことからアンナン漆と呼ばれていたため、本稿でも以下アンナン漆と記述する。タイやミャンマーのウルシの木はビルマウルシ属 *Gluta usitata* Wall である。その脂質はチチオールと呼ばれ、4-ヘプタデセニルカテコール類、3-および 4-置換 ω -フェニルアルキルカテコール類の混合物である (図 1)¹⁻²⁾。

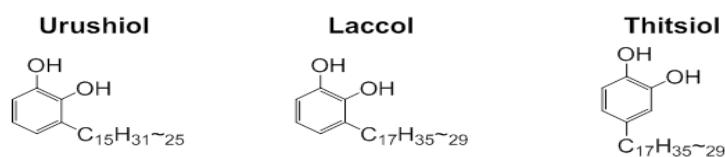


図1 漆液の主な脂質成分と構造

日本・中国産の生漆の水分は25～30%と多く、乳白色～薄褐色をしていて、W/O型エマルションであり、その粒子径はだいたい10 μm と大きい。そこで生漆を混練り攪拌してW/O型エマルションを分散処理して水分を蒸発させ3～5%にすると漆液は透明性のある濃色に変わる。この伝統的な工程を「なやし」（混練り攪拌する操作）、「くろめ」（加温脱水する操作）といい、この精製工程を経て漆は塗料化される。これにより得られる漆は精製漆と呼ばれ、その粒子径はおおよそ1 μm になり、上塗り用の漆塗料に使われる¹⁻²⁾。

このような精製漆を用いて作った漆膜のクロスセクションを観察すると多少の夾雑物が混入しているが微粒子は認められず透明で綺麗である（図2）。これに対してベトナム産漆から作った漆膜のクロスセクションは水滴型の微粒子が多数含まれており、全体的に濁っていて透明度は低い（図3）。



図2 日本または中国産の漆膜のクロスセクション

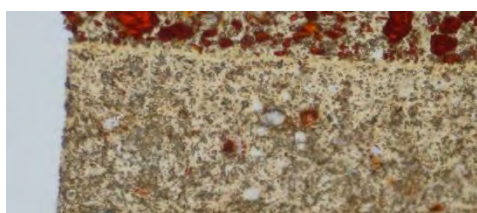


図3 全面に微粒子が認められるベトナム産漆の漆膜のクロスセクション
（辰砂層（上層）中に微粒子が認められる）

このことに対して筆者のひとりである岡田は琉球漆器の塗膜分析の研究に取り組む中で、ラッコールを主成分とするアンナン漆の塗膜の断面には微粒子が全面に分散しており、日本の漆工品に通常観察される塗膜断面とは顕著な違いがあることを報告している³⁾。

我々はこれまで歴史的な漆工芸品の剥落片を熱分解-GC/MS（ガスクロマトグラフィー/質量）分析法と、漆膜のクロスセクションを作成し観察してきたが、アンナン漆を利用した塗膜のクロスセクションには、このように濁った現象が多数認められたことから、その状況を分類し、考察を加えたので報告する⁴⁻⁵⁾。

2. アンナン漆の特性

アジアの3種類の漆液の成分組成の分析結果を表1に示した。この結果は、漆液の採取時期やその産地により若干の違いがあるものの、いずれの産地においても主成分はウルシオール、ラッコールあるいはチチオールなどの脂質成分であり、その含有量は66~71%を占めている。一方、アンナン漆は、ゴム質と水分が多く、タイ産漆はゴム質と含窒素分子が少ない傾向にあった（表1）^{1-2,6)}。

表1 産地別漆液の成分組成

漆液	脂質成分 (%)	水分 (%)	ゴム質 (%)	含窒素物 (%)
<i>Toxicodendron vernicifuum</i>				
日本産	71.5	18.3	7.5	2.6
中国産	66.0	24.6	6.0	0.3
韓国産	70.7	20.4	6.2	2.7
<i>Toxicodendron succedanea</i>				
アンナン産	47.2	34.9	15.0	2.8
<i>Gluta usitata</i>				
タイ産	67.2	29.5	2.2	1.1

またアンナン漆と、日本と中国産漆液の乾燥性を調べた結果を表2に示した^{1-2,6)}。

一般に、日本と中国産漆液の乾燥性は早いですが、アンナン漆のそれは遅い傾向がある^{1-2,6)}。

表 2 アンナン漆と日本・中国産漆の乾燥性の差異

漆液	温度 (°C)	湿度 (%RH)	速乾性 (時間、日)						文献
			2h	4h	6h	24h	2D	3D	
アンナン漆	30	80	ND	DF	DF	TF	HD	HD	1)
	20	70	ND	ND	ND	DF	HD	6B	1)
中国	30	80	TF	HD	3D	F	F	H	1)
	20	70	DF	DF	TF	5B	B	6B	1)
日本	20	70	DF	DF	DF	TF	5B	B	2)

略語 ND: 未乾燥、DF: 息乾燥、TH: 指接乾燥、HD: 硬化

アンナン漆は、日本の漆液の乾燥条件である 20°C、70%RH では 1 日かかって息乾燥し、2 日以上かかってようやく乾燥するが、30°C、80%RH の乾燥条件下では 4 時間で息乾燥し、1 日かかって指接乾燥する。このようなアンナン漆の乾燥性を改良するために温度と湿度を高める必要がある。あるいは乾燥性の早い日本産漆液をアンナン漆に添加しブレンドすることで乾燥性を早めることができる。その結果を表 3 と表 4 に示した⁷⁻⁸⁾。

表 3 アンナン漆と中国産漆液のブレンドの割合

Blend lacquer no.	Laccol lacquer (wt.%)	Urushiol lacquer (wt.%)
BL1	100	0
BL2	100	10
BL3	100	30
BL4	100	50
BL5	100	100
BL6	0	100

表 4 ブレンド漆の乾燥時間と乾燥性

Blend lacquer no.	Drying time ¹⁾ [h]			Hardness ²⁾									
	DF	TF	HD	1	2	3	4	5	6	7	14	21	28 [day]
BL1	8.7	11.3	24.0	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	6B	5B
BL2	6.0	7.1	11.3	6B	6B	6B	5B	5B	4B	3B	3B	2B	2B
BL3	3.8	7.0	7.1	3B	3B	3B	3B	3B	3B	B	B	F	F
BL4	2.3	3.0	4.3	3B	3B	3B	3B	B	B	B	B	F	F
BL5	1.9	2.4	3.8	3B	3B	2B	B	B	HB	F	F	F	H
BL6	1.0	1.7	2.9	3B	3B	2B	B	B	F	F	F	F	H

¹⁾Drying conditions: 25°C, 80%RH, thickness: 76µm, DF: dust free dry, TF: touch free dry, HD: harden dry.

²⁾Measured by pencil hardness test.

アンナン漆に日本産漆液を 30%程度添加し、ブレンドすることで乾燥がかなり早まり、

日本の乾燥条件である 20℃、70%RH の環境下で、一晩ほどで乾燥・硬化させることが可能になる。このようにアンナン漆の乾燥性が大幅に改善させることができた理由は、まずウルシオールがラッカーゼ酵素により酸化重合することでアンナン漆のラッコールの酸化も競争的に進行し、結果的に酵素酸化の遅いラッコールの反応が高まったことにある。その結果、全体的に漆液の乾燥が早まり、ラッカーゼ酵素によるフェノキシラジカルの転移を伴うクロスラジカルトランスファー反応が進行していることを質量スペクトルの測定から確認することができる (図 4~6) 7-8)。

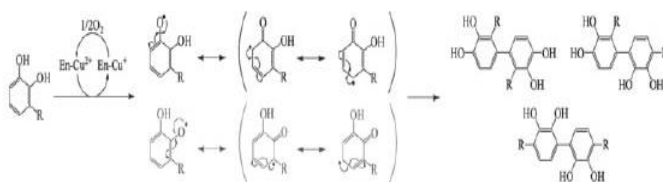


図 4 ウルシオールのラッカーゼ酵素による酸化重合機構

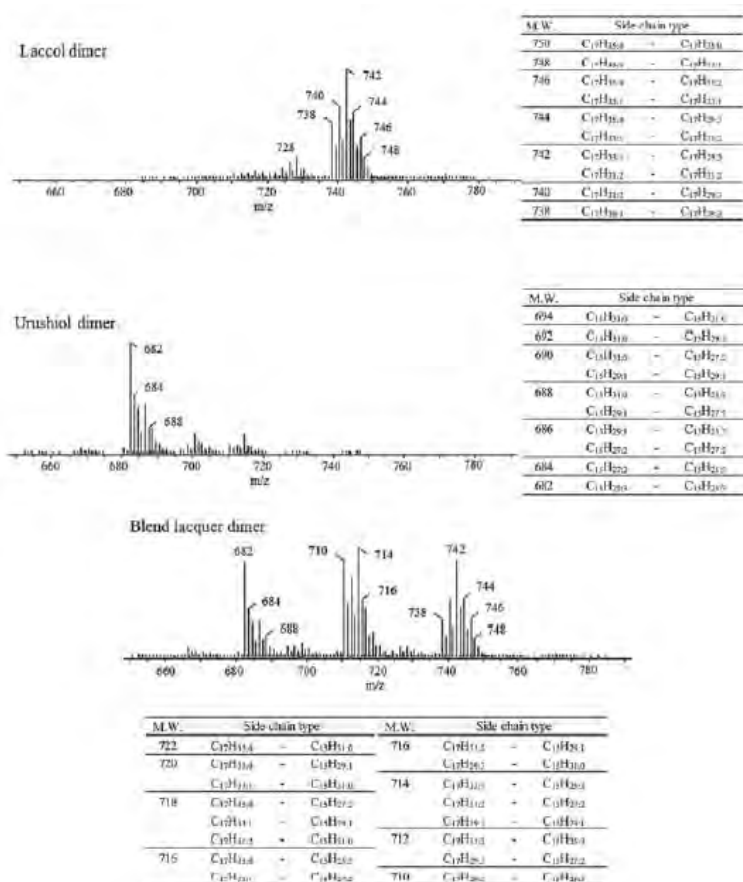


図 5 ウルシオールとラッコールのラジカルトランスファー重合物の FD-MS スペクトル

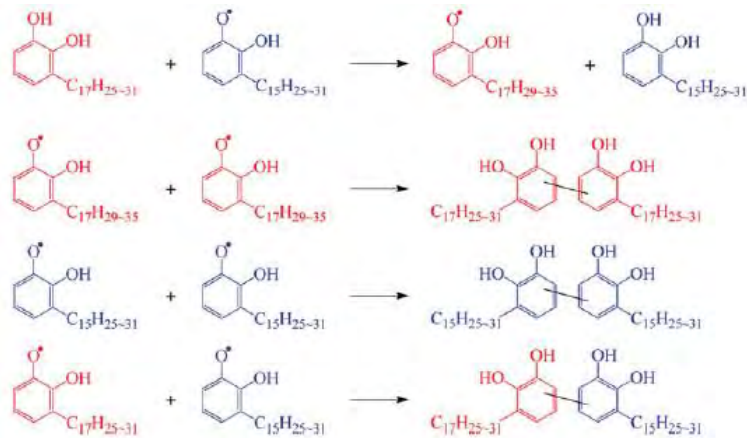


図6 ウルシオールとラッコールのクロスラジカル反応の経路

以上の反応例はアンナン漆と日本・中国産の漆液を混合して利用した場合の反応メカニズムである⁷⁻⁸⁾。

またアンナン漆膜と中国産漆膜のガラス転移点をPRT(振り子振動装置)で調べたところ、アンナン漆膜のT_gは、中国産漆膜のそれより低かった(図7)。一般に高分子化合物の重合が架橋反応で高度に進むとT_gは高くなる。そのようなことから中国産漆膜は剛直であり、アンナン漆膜は、それに比べて軟らかく柔軟であるといえる(表5)^{1-2,6)}。漆膜の硬さは漆の加飾で塗膜を刻む工程の操作の難易性・容易性に影響することから、使用する漆液の硬度が重要であると言える。その点においてアンナン漆は適した硬度を持っていると言える。

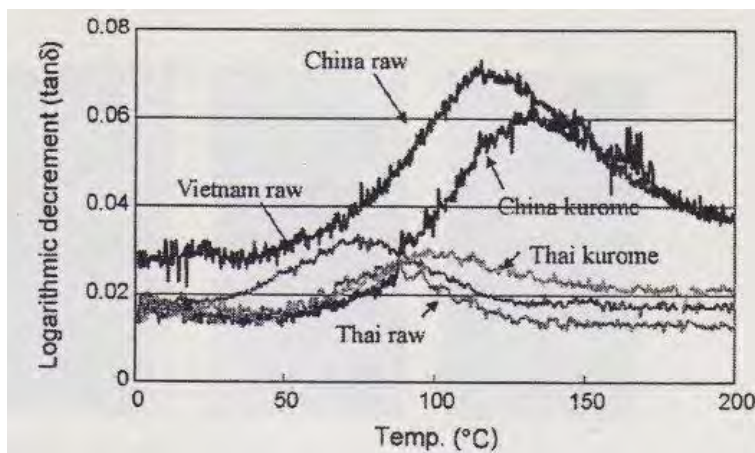


図7 各種漆膜のRPTスペクトル

表 5 各種漆膜の T_g 値

Entry	Kind of lacquer	T _g (°C)
1	China kurome	134.0
2	China raw	119.2
3	Thailand kurome	99.3
4	Vietnam raw	88.5
5	Thailand raw	78.7

またアンナン漆と日本・中国産漆の色味（色差）を調たところ、アンナン漆の方が日本・中国産漆よりも淡色であり、そのブレンド漆も淡色である^{1-2,6)}。

表 6 ブレンド漆膜の光沢、色差

<i>Lightness and coloration</i>			
<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>Gloss</i>
25.4	41.2	40.4	51.4
18.7	37.0	27.5	35.9
13.3	30.3	16.5	41.8
12.4	31.9	17.6	51.8
11.8	30.9	16.5	53.4
10.7	17.6	7.1	32.2

L*: Lightness, a*: +red/-green, b*: +yellow/-blue, measured by Spectroguide 45/0 (Gardner).

漆膜の色差を表す a* の数字が大きいと黄色味が強くなることから、日本・中国産漆はやや茶褐色であるのに対してアンナン漆は黄色味を有している。また b* 数字が大きいと赤味が強くなることから、日本・中国産漆はやや茶褐色であり、アンナン漆は少し赤色を有している。また L*は明度で、L*=0 は黒色を、L*=100 は白色を表すことから、日本・中国産漆はやや黒褐色系であり、それに比べてアンナン漆は淡黄白色系になる。アンナン漆膜の Gloss が大きいことから光沢はやや高いなどの特徴を有している（表 6）^{1-2,6)}。

3. アンナン漆の利用法

アンナン漆を利用した漆工芸品の制作はそれが生産されるベトナムに限らず、琉球、中国、韓国の歴史的な漆工芸品で認めることができる。

その特徴は、漆工芸品の塗膜からクロスセクションを作成し、顕微鏡下で観察することで見ることができる。

ラッコールを主成分とするアンナン漆の塗膜の断面には微粒子が全面に分散しており、日本の漆工品に通常観察される塗膜断面とは顕著な違いがある。我々は熱分解-GC/MS分

析法でアンナン漆が検出された歴史的な漆工芸品の剥落片の塗膜のクロスセクションを作成し、観察してきた。

アンナン漆のクロスセクション観察で、この濁った現象が認められる塗膜の状況を次のように分類し、それらに考察を加えた。

- 1) アンナン漆のみを使用した例 中国漆器（黒漆長方盆）
- 2) アンナン漆を上層に使用した例 中国漆器（黒漆円盆）
- 3) アンナン漆を下層に使用した例 中国漆器（梅鶯文長方箱）や琉球漆器「軟質の焼物・壺」
- 4) アンナン漆と漆を混合して利用した例 久米島の「櫃」

以下にアンナン漆のクロスセクションをこれら4つの分類に対して、それぞれ説明を加えた。ここではベトナム以外の琉球漆器、中国の漆器および韓国の漆器のクロスセクションでみられるアンナン漆の特徴を以下に記述した。

3-1. アンナン漆のみを使用した例

黒漆長方盆(中国漆器)⁹⁾

全面にヒビが入っており漆の質感がざらついている印象を受ける。裏面の底面も同様に、艶が少しある部分とない部分がまだらにあり手触りも良くない(図8)。

ヒビが入った部分から見込みと立ち上がりの継ぎ目で塗膜が剥がれていた。試料はそこから採取をした(図9)。



図8 黒漆長方盆 (表側)

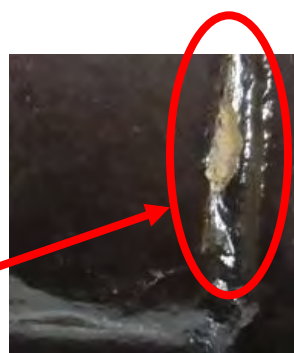


図9 採取部分拡大



図 10 中国漆器の剥落片 3層構造 全てアンナン漆

漆層全体に水滴型の微粒子が分散している。下地の上に微粒子が多い漆層が1層、少ない漆層が2層塗られている(図10)。

アンナン漆はベトナムの漆器だけでなく、歴史的な古い琉球漆器、中国漆器、韓国の漆器にも漆原料として使われてきた。これはアンナン漆が固化後、彫刻の容易さや漆材料費の価格が低いことが関連している可能性があると考えている。

3-2. アンナン漆を上層に使用した例

黒漆円盆(中国漆器)⁹⁾

四枚組の黒漆の小盆(図11)。重さはそれぞれ45.5g、50.0g、51.0g、51.5gで最も軽いものと最も重いものとの差が6gがある。夾紵(心材を苧麻布で挟んだもの)胎で銀の覆輪が施されているが劣化が進んでおり、場所によっては白銅色を呈している部分がある。ヒビなどは入っておらず全体的に綺麗だが、覆輪との接合部分は劣化が進んでおりそこから塗膜が剥がれているものがあった。試料はそこから採取をした(図12)。



図 11 黒漆円盆



図 12 覆輪接合部分の破損部

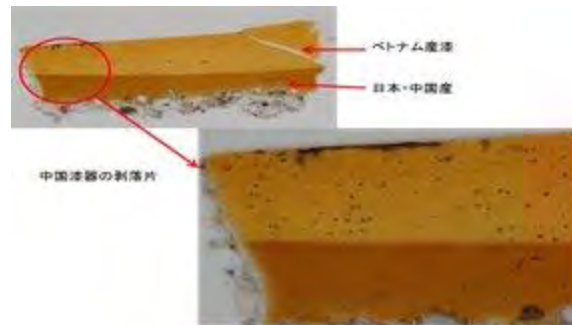


図 13 中国漆器の剥落片のクロスセクション

下地の上に漆層が2層塗られており、下の漆層は約 25 μm で、上の漆層は約 65 μm の厚さで水滴型の微粒子が塗膜の全面に分散している(図 13)。また上の層には左上に黒い薄い層があるが、偏光下では特に反応はなかった。

アンナン漆の塗膜は淡色で光沢があり美しいことから、中国漆器の上塗りに利用したのではないかと考えている。

3-3. アンナン漆を下層に使用した例

梅鶯文長方箱 (中国漆器)

蓋のついた長方箱 (図 14)。内側は朱塗りで仕切りがある。内蓋があり、描金で水鳥の様子が描かれている。外側には全面に梅と鶯の文様が金で、漢詩が赤漆で書かれている。劣化が激しく、剥落片が多い (図 15)。剥落した箇所からは下地ではなく素地が見えている。剥落片を試料とした。



図 14 梅鶯文長方箱



図 15 剥落片

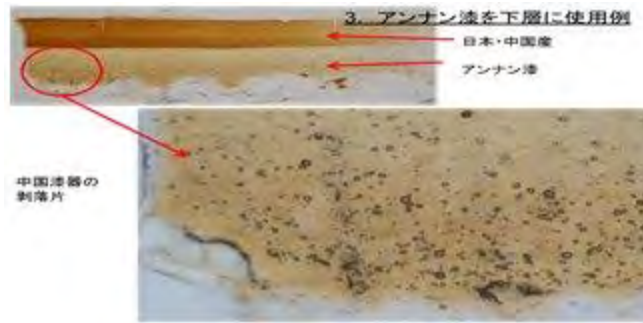


図 16 中国漆器の剥落片のクロスセクション

下地の上に漆層が2層塗られており、下の漆層には水滴型の微粒子が塗膜の下の部分に分散している。また上の層は劣化のためか、縦方向の亀裂(ヒビと思われる)が入っている(図 16)。

アンナン漆は乾燥が比較的遅いことから厚塗りが可能であり、厚手の下地層を作るために利用したのではないかと考えられる。日本産や中国産漆は乾燥が比較的早いため、漆液を厚く塗ると、漆膜は表面から乾燥するため乾燥皺が生じ、きれいな塗膜にならない。そのため日本産漆や中国産漆は厚塗りができず、漆液を薄く塗り重ねる必要がある。そのようなことからアンナン漆で下地層を形成し、その上を日本産や中国産漆できれいに上塗りしたのではないかと考えている。

円覚寺跡から出土した「軟質の焼物・壺」にアンナン漆を利用した例⁵⁾

「軟質の焼物・壺」(試料 No.196—2)：円覚寺跡の攪乱層から出土した資料で、土器外面は牡丹と思われる植物が描かれ、格子文様が彫られ、その上に赤色が塗られていた(図 17)。土器片の内外面は黒色を主体とし、外面の一部には赤色部分が残存する。内部の胎土は褐色を呈し、極めて細粒で緻密であり、粗粒な砂粒はほとんど見えず粒径サイズは揃っていた。



図 17 接合された「軟質の焼物・壺」(試料 No.196—2)



図 18 「軟質の焼物・壺」片

本壺の「小片」（図 18）を熱分解-GC/MS 法で分析した。その結果漆膜中のウルシオール重合物が熱分解して得られる 3-ペンタデシルフェノール（分子量 304）と 3-ヘプチルフェノール（分子量 198）が確認された。また漆膜中のラッコール重合物が熱分解して得られる 3-ヘプタデシルフェノール（分子量 332）と 3-ノニルフェノール（分子量 226）が確認された。これらのことから本小櫃には日本や中国のウルシ *T. vernicifluum* の漆液だけでなくハゼノキ *T. succedanea* の漆液成分が使われていることが分かった（図 19）。この塗膜の 1 層目だけを注意して剥離し、熱分解-GC/MS 法で分析したところウルシオール由来の化合物が認められたことから、これには日本や中国の漆 *T. vernicifluum* が使用されていたことが分かった（図 20）⁵⁾。

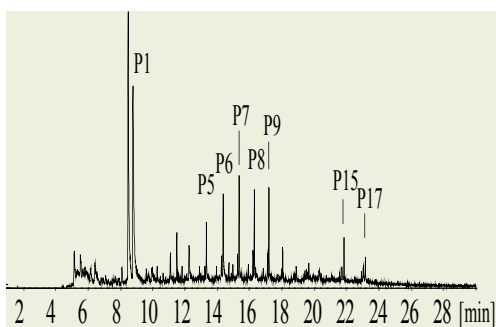


図 19 塗膜の熱分解-GC/MS 分析の結果

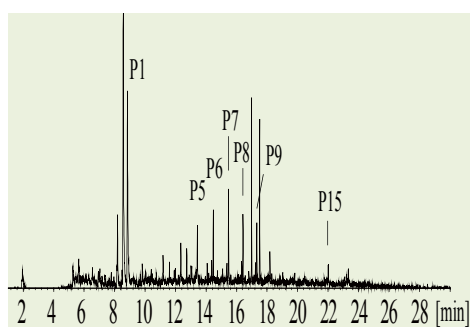


図 20 塗膜 1 層目の熱分解-GC/MS 分析の結果

赤色痕付きの「軟質の焼物・壺」片のクロスセクションから、3 層構造で 1 層目が日本・中国産漆であることがわかった（図 21）⁵⁾。

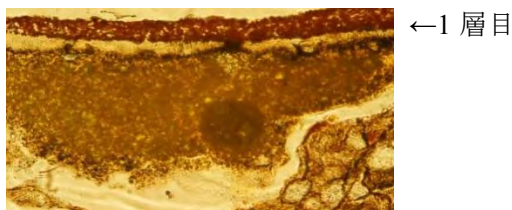


図 21 赤色塗膜のクロスセクション

この赤色の塗膜の顔料は、X線分析から水銀 (Hg) と鉄 (Fe) が認められたことから朱とベンガラが用いられていたと考えられる。また X線分析でヒ素 (As) とマンガン (Mn) が認められたことから、石黄 (硫化ヒ素) と鉛丹 (四酸化三鉛) も用いられていたと考えている⁵⁾。

この壺はアンナン漆で下地層を作り、その上層を日本産や中国漆できれいに上塗りしたと考えられる。

3-4. アンナン漆と日本・中国産漆を混合して利用した例

久米島の櫃に使われた漆⁴⁾

久米島博物館には君南風の衣を収めていたと伝承される「ミスビツ」、「黒漆牡丹唐草沈金小櫃」(図 22、以下略して小櫃という)がある。「ミスビツ」とは漢字で「御衣櫃」と書き、久米島では「ミスビチ」とも呼んでいる。小櫃は沈金の技法で牡丹と唐草紋が描かれており、本体側面に施された沈金は極めて精密であるが、残念なことに劣化が激しく、また蓋も無く、文様が判別しづらい状態となっている。



図22 黒漆牡丹唐草沈金小櫃の外観、表面の沈金模様および内部の様子

本「小櫃」の剥落片を各種の科学分析で検討した結果、小櫃に使われた漆液は日本や中国に生育するウルシの木 *Toxicodendron vernicifluum* の漆液だけでなくベトナムなどに生育するハゼノキ *Toxicodendron succedanea* の漆液も使われていた。

本「小櫃」の剥落片(試料 1~2)を熱分解-GC/MS法で分析した。その結果漆膜中のウルシオール(ウルシ)の重合物が熱分解して得られる 3-ペンタデシルフェノール(分子量 304、C15)と 3-ヘプチルフェノール(分子量 198、C7)が確認された。また漆膜中のラッコール(ウルシ)の重合物が熱分解して得られる 3-ヘプタデシルフェノール(分子量 332、C17)と 3-ノニルフェノール(分子量 226、C9)が確認された。これらのことから本小櫃には日本や中国のウルシの木 *Toxicodendron (Rhus) vernicifluum* の漆液だけでなくハゼノキ *Toxicodendron (Rhus) succedanea* の漆液が使われていることが分かった(図 23)。そのおおよその比はウルシオール:ラッコール=2~1:1であった。

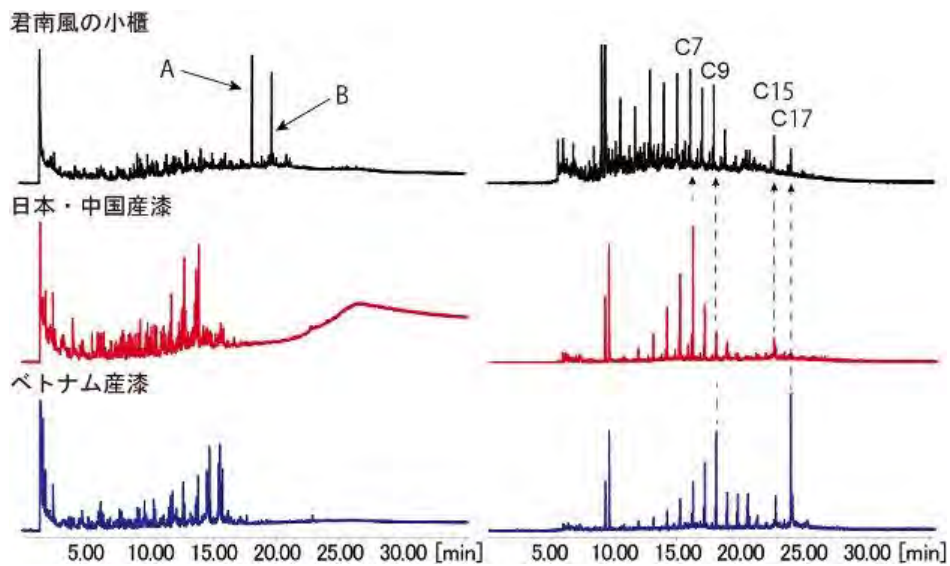


図 23 本小櫃漆膜の熱分解-GC/MS 分析の結果
(左 : TIC, 右 : m/z 108 質量クロマトグラム)

小櫃の剥落片を用いて熱分解-GC/MS 分析したところウルシの木 *Toxicodendron vernicifluum* の漆膜の熱分解生成物とハゼノキ *Toxicodendron succedanea* の漆膜の熱分解生成物を合わせ持つ結果が得られ、それら試料 1 と試料 2 の塗膜のクロスセクションを図 24 と図 25 に示した。いずれの塗膜の断面にも微粒子が分散していた。

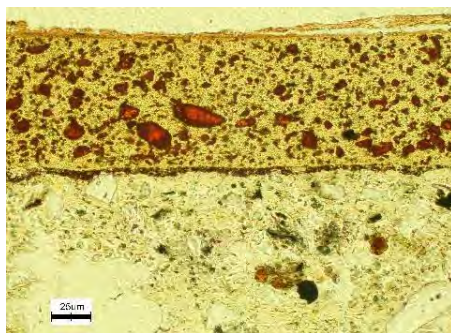


図24 試料1のクロスセクション

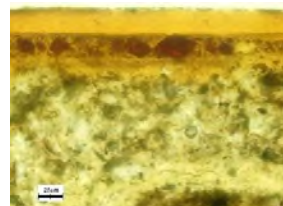


図25 試料2のクロスセクション

アンナン漆は乾燥が遅いことから、乾燥の早い日本産や中国産漆をブレンドすることで、乾燥性を早めて作業性を高め、漆器作りが行われたと考えている。乾燥の遅いアンナン漆に乾燥の早い日本産や中国産漆を混合すると、先に記述したクロスラジカルトランスファー反応が起き、漆液の改質が可能となる。先人の経験と知恵から生まれた手法である。

以上のようにアンナン漆を用いた漆工芸品の塗膜のクロスセクションを観察したところ、次のように1)～4)に分類することができた。

- 1) アンナン漆のみを使用した例 中国漆器（黒漆長方盆）
- 2) アンナン漆を上層に使用した例 中国漆器（黒漆円盆）
- 3) アンナン漆を下層に使用例 中国漆器（梅鶯文長方箱）と琉球漆器「軟質の焼物・壺」
- 4) アンナン漆と漆を混合して利用した例 久米島の「櫃」

それらはいずれもアンナン漆の特性を活かしたものづくりが行なわれていて、その原理や理由が分からない昔から、創意と工夫のなかで育まれた技術と知恵であろう。

おわりに

日本や中国産の漆膜のクロスセクションを観察すると透明で綺麗である。これに対してベトナム産漆膜のクロスセクションは水滴型の微粒子が多数含まれていて全体的に濁っていて透明度は低い。アンナン漆の塗膜の断面には微粒子が全面に分散しており、日本の漆工品に通常観察される塗膜断面とは顕著な違いがある。これはアンナン漆の成分組織に由来し、日本や中国産漆液のアセトンパウダー（主にゴム質と含窒素物）の含有量が約10%程度に対して、アンナン漆のそれは約倍量の20%含まれていることが、塗膜断面を顕微鏡下観察すると「濁って見える」大きな理由であろうと考えている。

このアンナン漆の利用は、当然アンナン漆のみを使用した事例が多いが、歴史的な琉球漆器、中国の漆器あるいは韓国の漆器の中にもアンナン漆を上層に使用した例やアンナン漆を下層に使用した例も認められる。またアンナン漆と日本または中国産の漆液を混合して利用した例もある。彫漆器にアンナン漆が用いられた例は、漆液の固化後の彫刻の容易さや材料費の価格なども関連している可能性がある。今後さらにアンナン漆を利用した事例を増やし、その利用に実体を調査することで、アンナン漆の利用技術や漆芸を究明したいと考えている。

謝辞

本研究の一部は、平成25年度漆の戦略的研究基盤形成事業（研究代表者：宮腰哲雄）と平成24年度科学研究費補助金基盤（B）（研究代表者：宮腰哲雄）の助成を受けたものである。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

1. 宮腰哲雄、永瀬喜助、吉田孝、漆の科学の進歩 — 「バイオポリマー漆の魅力」(2000)。

2. Rong Lu, Takashi Yoshida, and Tetsuo Miyakoshi, Review Oriental lacquer: A Natural Polymer, *Polymer Reviews*, 53:153–191, 2013.
3. 岡田文男、塗膜分析よりみた琉球漆器の特性と琉球漆器編年の再構築の可能性、明治大学学術フロンティア推進事業『次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究』論文集、2012年1月（明治大学バイオ資源化学研究所発行）。
4. 本多貴之、宮良みゆき、宮腰哲雄、久米島博物館所蔵の「黒漆牡丹唐草沈金小櫃」の科学分析と文化、久米島博物館紀要 13 号（2013）。
5. 本多貴之、湯浅健太、宮腰哲雄、円覚寺跡の遺物の科学分析の結果、沖縄県立埋蔵文化財センター紀要（2013）。
6. Takayuki Honda, Rong Lu, Risa Sakai, Takahisa Ishimura, Tetsuo Miyakoshi, Characterization and comparison of Asian lacquer saps, *Progress in Organic Coatings*, 61, 68-75(2008).
7. Ryo Takei, Rong Lu, and Tetsuo Miyakoshi, Dimer structures and laccase-catalyzed polymerization mechanism of laccol in fresh *Rhus succedanea* lacquer sap, *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 18: 199–210, 2013.
8. Kenichiro Anzai, Rong Lu, Bach Trong Phuc, and Tetsuo Miyakoshi, Development and characterization of laccol lacquer blended with urushiol lacquer, *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 19: 130–140, 2014.
9. 山府木碧、塗膜断面分析より見た唐物漆器の塗り直しの研究、京都造形芸術大学大学院修士論文（2014）。

2. 論文

- ・ 二月堂木鉢(応量器)の塗膜構造調査にみる漆器の伝世と修理の関係
岡田文男
- ・ 琉球漆器の化学分析 (百按司墓木棺) 伊郷 宗一郎、本多 貴之
- ・ ミャンマーで作られた馬毛胎漆器に関する科学分析 神谷嘉美
- ・ ベトナム産漆樹液の成分分析および乾燥性向上改質
安西健一郎、陸榕、宮腰哲雄
- ・ ラッカーゼ酵素を用いたフェノール性化合物の酸化反応
曾我浩司、陸榕、宮腰哲雄
- ・ 南遺跡における縄文時代の出土遺物の化学分析
湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄、早坂仁敬、目黒まゆ美
- ・ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tracer による漆の産地推定に関する基礎研究
武藤龍一、本多貴之、中井俊一

論文

二月堂木鉢(応量器)の塗膜構造調査にみる漆器の伝世と修理の関係

岡田文男
京都造形芸術大学

はじめに

2013年秋に、滋賀県に所在するミホミュージアムにおいて「根来」と題する朱漆塗りの漆器の特別展覧会が行われ、平安時代以降の漆器 400 点以上が展示された。

そのなかに、奈良東大寺二月堂の伝統行事である修二会(お水取り)において、練行衆(籠りの僧)が正式な食事作法で用いる什器である練行衆盤、木鉢、机が含まれていた。展覧会では東大寺に現在も伝来する練行衆盤が 11 枚、東大寺から市中に流出した 5 枚が展示に供された。これらの練行衆盤には「永仁六年(1298)」の銘があり、永仁六年に新調された練行衆盤は、長期にわたる使用によって摩耗や損傷が進み、役割を終えて一括して寺に収納・保管されたのである^(註1)。「永仁六年」の紀年銘は練行衆盤のみにみられるようで、展示された木鉢や机各 1 点には紀年銘が見られなかった。

ところで、近年では縄文時代から近世にかけて、考古資料を中心に漆器の塗装構造や成分を科学的に調査して、各時代における下地材料や施工方法の違い、漆の産地等の違い等を解明する研究が行われている。それによって、日本列島における約 1 万年近く続く我が国の漆工技法の変遷や、東アジアにおける漆工技法の伝播の過程の一端が解明されつつある。これまで、漆工品の自然科学的調査は考古資料を中心に進められてきたが、伝世品が科学的に調査される機会は非常に少なかった。その理由として、考古資料は通常、出土時に破損しており、接合不能な微細片を試料として塗膜断面の構造調査、成分分析が行われてきた。他方、伝世品の多くは寺社に伝来してきたものである。仮に市中に流出したものがあっても、それらの大半は現在、博物館や美術館に納まっている。そのため、伝世する漆工品については修理が行われて剥落片が生じ、しかも所有者の理解が得られない限り、科学的調査が行われることは難しいのが現状である。仮に、伝世した漆工品の科学的調査が進むならば、従来行われて

きた考古資料をもとに積み重ねられてきた漆工技法の知見に、これまで全く知られていなかった知見を加える可能性は高いのではないかと推測するものである。

筆者は近年、東大寺二月堂木鉢とされる漆器の塗装構造や材質調査を行う機会に恵まれた^(註²)。この木鉢の科学的調査を通して、東大寺二月堂修二会に用いられた漆器の制作技法、さらには大寺院に長年月漆工品が伝世するとはどのようなことなのか、その一端を明らかにすることができた。本報告は、寺社における漆工品の位置づけと、伝世の在り方に関する知見を提供することにつながった。

1. 試料および調査の方法

分析に供した二月堂木鉢は外面が黒、内面が赤の、平安時代より続く、いわゆる朱漆器である(写真 1)。木鉢の直径は 35 c m、高さは 13.0 c m、器壁の厚さは 1 c m である^(註³)。木鉢の内面は全体が赤色を呈しているが、中央付近は塗膜の一部が剥げて、木胎が数ミリの深さまで腐食している。この腐食した部分には赤色顔料が木地に直接塗られている。内面には赤色の異なる漆層が重なっており、下層は濃い赤色を呈しており、その上にやや明るい朱色を呈した漆層が重なっている。赤色漆の表面には掻き傷が全面にあり、塗直しを行う際に塗膜の表面を荒らして、塗装の食いつきを良くしたのであろう。塗直した赤漆層には下地が見えている(写真 2)。外面は全体が黒漆塗りである。外面底の畳摺り部分は直径が 10 センチ程度、塗膜がすり減って木胎が露出している(写真 3)。この木地が露出した部分に 3 か所、直径約 8 ミリの木釘を埋め、その上に布着せしているのが確認できる(写真 4 の赤丸内)。これは木鉢を轆轤挽きした際に生じた轆轤の爪痕に、木釘を充填した結果とみられる。轆轤の爪は本来 4 本であったとみられるが、右下の箇所は布着せで覆われており、正確な位置は判然としない。布着せの直上の漆は黒色を呈しており、その上に修理と見られるやや紫色を帯びた塗装と、さらにその上に光沢のある黒色の漆が塗り重ねられている。やや紫色を帯びた塗層の表面に何か所か赤色漆による文字の痕跡が遺存しているが、激しく摩耗しているため、文字は判読不能である(写真 5)。塗膜が剥げて腐食した木地が露出した箇所は側面にも数か所見られる。

この木鉢の内外面の塗膜から数ミリ角の試料を採取し(写真 6 - 1、6 - 2)、試料をエポキシ樹脂 (ADEKA レジン : 主剤 EP4100、硬化剤 EH217 を 5 : 2 で配合) に包埋し、断

面を研磨して厚さ約 $15\mu\text{m}$ の薄片に仕上げ、断面構造を光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡を用いて調査した。調査項目は、

(1) 塗装構造の概要

(2) 当初層と修理層における下地混和材の種類および赤色顔料の種類の確認である。

下地材料については走査型電子顕微鏡(HITACHI TM - 1000)を用い観察し、さらに電子顕微鏡付属の EDS により下地ならびに赤色顔料の半定量・定性分析を行った。



写真1 二月堂木鉢の全景



写真2 木鉢内面(見込)の全景(赤丸は試料採取箇所)



写真3 外面の全景(赤丸は試料採取箇所)



写真4 外面底に残る轆轤の爪を埋めた痕跡(○内)



写真5 外面に残る文字の痕跡(○内)

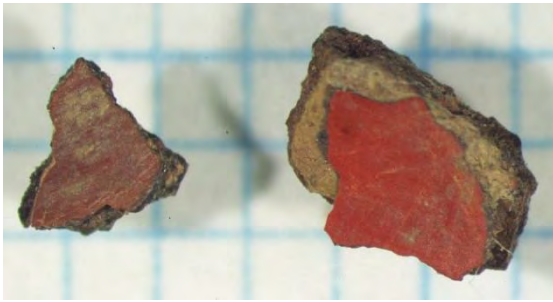


写真6 木鉢内面底部(写真2の○内)の試料片

2. 結果

内面および外面について、試料採取をもとに塗装構造調査を行った結果を報告する。

2. 1 内面の調査

2. 1. 1 内面の塗装構造

写真7-1に塗膜断面を薄片にして透過光下、写真7-2に偏光下、写真7-3に走査型電子顕微鏡下において観察した結果を示した。写真7-1は塗膜断面の全体像を示したもので、写真に示したように、塗膜断面には幾層もの塗り重ねが観察された。これは本漆器が長年月にわたり繰り返し修理を行いながら使用され続けたことを示している。写真7-1に塗り重ねの概要を示したが、写真右端の下方3分の1のところ、左に向かってやや斜め上がりに傾き、中ほどで途切れた塗装の断面がみえているが、この部分は木地から連続していることにより、当初層と考えられる(塗装の詳細は後述する)。写真7-2は薄片を偏光下において観察した結果である。写真のなかほどに、水平方向にのびている赤い線がある。これは塗直しに伴う赤色漆層である。水平方向にのびている赤い線はその上にも2本見えている。そして赤い線の上下を挟むようにして、偏光して輝く物質が密に分布しているが、これは赤漆を塗り直すたびに、鋳物を混和した下地を施したことを示している。写真7-3は同一部分を走査型電子顕微鏡によって観察した反射電子像(以下、SEM像と略)である。塗膜断面の最下端に沿って白く輝く物質が分散しているのは赤色顔料の存在を示している。赤色顔料の分布は写真の中ほどと、写真の最上部でも水平方向にのびている。写真8-1~写真8-3は、写真7-1で示した当初層の断面を拡大した結果であり、それぞれの画像の位置はほぼ対応している。写真8-1では塗膜断面の最下端に、

途切れがちに黒い粒子が分布しているが、これは写真 8 - 2 で示したように赤色顔料である。EDS による分析の結果、辰砂であることが判明している。写真 8 - 1 の当初層の下地は全体が黄褐色を呈した膠着剤に覆われており、漆分が多いことを示している。写真 8 - 2 は下地部分を偏光下において観察した結果であり、左側と中央付近、右側にやや濃い黄褐色を呈した 3 個の大きな塊状の部分がみえている。それぞれの塊の中に、角ばった均質な色調の鉱物が含まれている。下地層の上に何も含まずに偏光しない漆層があるが、その漆層の上面の左部分にごく薄く、赤色顔料層があり、そこにかろうじて赤い粒子が観察できる。写真 8 - 3 は下地部分の SEM 像であり、左側と右側にやや崩れた大きな塊があり、塊の中に角ばった形状の鉱物の断面が見えている。続いて写真 9 - 1、写真 9 - 2、写真 9 - 3 は当初層を覆う 1 回目の修理層を示したものである。この修理層には薄い下地と、その上に下地とほぼ同じ厚さを持つ赤色顔料層がある。下地層に含まれる鉱物類は写真 9 - 1 の透過光下においてほとんど識別できず、写真 9 - 2 の偏光下においても 10 ミクロン以下の鉱物がわずかに認められる。写真 9 - 3 の SEM 像では長径が 10 ミクロン以下で、やや扁平な鉱物類が密に混和されている様子が見える。赤色顔料は EDS 分析の結果、辰砂である。写真 10 - 1、写真 10 - 2、写真 10 - 3 に、1 回目の修理層の上にある 2 回目の修理層の下地層と赤色顔料層を示した。写真 10 - 1 に示すように、断面のほとんどを下地層が占めている。この下地層の粒子は細かく、透過光下において粒子を識別することは困難である。さらに写真 10 - 2 の偏光下においても、鮮明な形状を確認できる粒子は少ない。写真 10 - 3 は同一部分の SEM 像であるが、それにより 20 ミクロン以下で丸みを有した粒子がほぼ均等に分散している様子がわかる。写真 10 - 1、写真 10 - 2 では 2 回目の修理層上部の赤色顔料層のごく一部が写真に写っているが、写真 10 - 3 の SEM 像では上部に赤色顔料層が水平方向にのびている（写真の赤い矢印部分）。この層の赤色顔料の反射率は低く、後述するが EDS による分析の結果ベンガラであった。写真 11 - 1、写真 11 - 2、写真 11 - 3 は 3 回目と 4 回目の修理層を示したものである。写真 11 - 1 に示したように、3 回目と 4 回目の修理の境界はその下の修理層と比較すると明瞭でない。3 回目と 4 回目の修理であるとした根拠は、3 回目の修理とした上端に、厚みのほとんどない薄い層が水平方向に伸びており、この層を写真 11 - 3 の SEM 像で観察すると、赤丸で示した部分にごく薄く、辰砂層が水平方向に分布していることによったものである。写真 11 - 1 の透過光による観察では、3 回目の修理

層の下地中に粒子を観察することは困難であったが、写真 11 - 2 の偏光下においても 20 ミクロン以下の塊が目立たず、ごくわずかに分散する程度であった。写真 11 - 3 の SEM 像によって、20 ミクロン以下の塊がわずかに分布する様子が見て取れる。4 回目の修理の下地はごく薄く、その上に辰砂層があるが、この修理層の辰砂は他の層のそれよりも角ばっている。

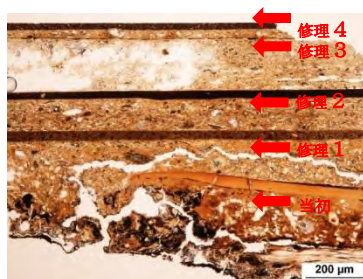


写真 7 - 1 塗膜断面全体像 (透過光)

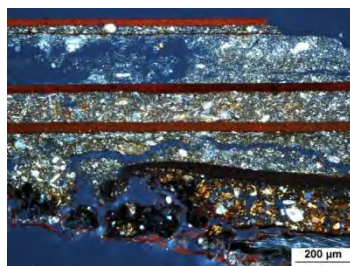


写真 7 - 2 同(偏光)

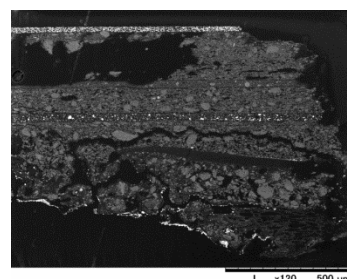


写真 7 - 3 同(SEM 像)

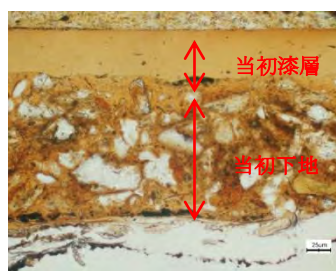


写真 8 - 1 当初層の拡大

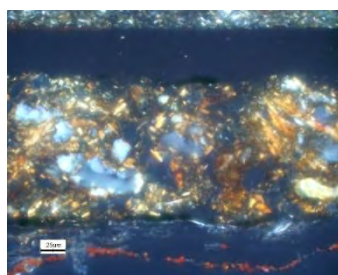


写真 8 - 2 同(偏光)

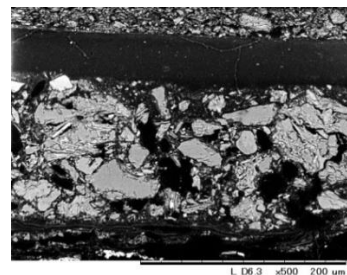


写真 8 - 3 同(SEM 像)

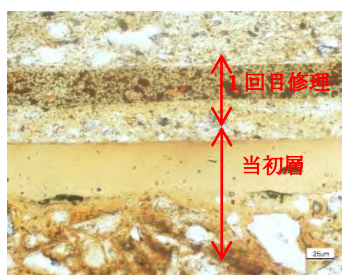


写真 9 - 1 当初層と 1 回目の修理層

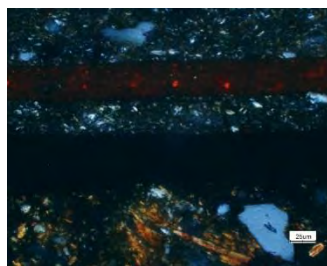


写真 9 - 2 同(偏光)

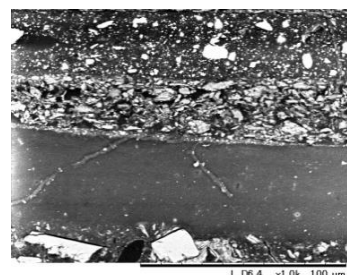


写真 9 - 3 同(SEM 像)

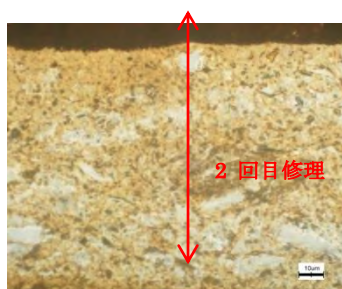


写真 10 - 1 2 回目の修理層

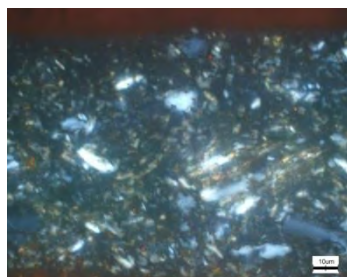


写真 10 - 2 同(偏光)

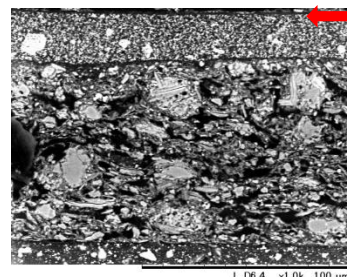


写真 10 - 3 同(SEM 像)

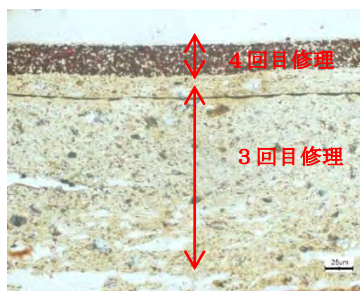


写真11-1 3回目と4回目の修理層

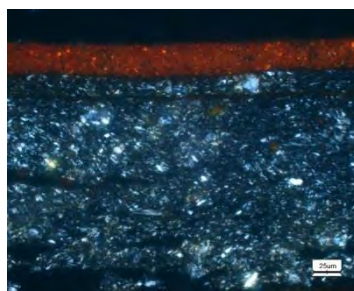


写真11-2 同(偏光)

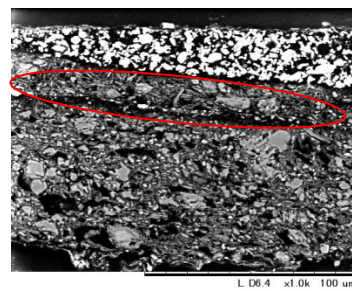


写真11-3 同(SEM像)

2. 1. 2 内面にみる下地混和材とその化学組成

木鉢内面には修理による4回の塗直しが行われていたが、塗直しのたびに下地が施されていた。このうち、下地層が比較的厚かった当初層(写真8-3)と、修理2回目(写真10-3)、修理3回目(写真11-3)を比較すると、修理を重ねるごとに下地の粒子が細粒化していく傾向が認められた。薄片下における下地層の観察では石英、長石類を中心とする無色鉱物が観察されている。ついで、各下地層の化学組成を電子顕微鏡付属のEDS装置を用いて調査した(表1)。表1によれば、当初層から修理4回目に至るまで、主要元素はケイ素(Si)であり、そのほかにアルミニウム(Al)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)を検出した。なかでもカルシウム(Ca)の検出と、10%前後の鉄(Fe)を検出した点が注目される。

表1 EDS分析による二月堂木鉢にみられる下地成分

二月堂木鉢の下地	下地構成物	写真対応番号
当初	Al(9.0),Si(70.6),K(6.6),Ca(6.7),Fe(7.2)	写真(8-1・8-2・8-3)
1回目修理	Al(13.3),Si(57.5),K(3.3),Ca(10.1),Fe(15.8)	写真(9-1・9-2・9-3)
2回目修理	Al(10.2),Si(67.4),K(6.4),Ca(8.8),Fe(7.3)	写真(10-1・10-2・10-3)
3回目修理	Al(14.7),Si(60.5),K(10.0),Ca(2.7),Fe(12.2)	写真(11-1・11-2・11-3)
4回目修理	Al(14.3),Si(62.5),K(8.4),Ca(4.2),Fe(10.6)	写真(11-1・11-2・11-3)

2. 1. 3 内面に用いられた赤色顔料の化学組成

木鉢の内面は当初、赤色漆が塗布されており、以後の修理においても内面は赤漆で塗装されている。その中で、当初層は写真 12 - 1 に示したように、木地直上にも反射率の高い粒子が分布しているが、塗膜は形成していない。EDS による顔料粒子の分析の結果、水銀とイオウが検出されたことから、粒子は辰砂であった。辰砂の粒子は 5 ミクロン以下のものがほとんどであり、やや角ばっている。ついで、写真 12 - 2 に示したように、当初層の漆層の表面左方には、厚さが 5 ミクロン程度の層がごくわずかに遺存している。層中にごくわずかであるが、粒径が数ミクロン以下の辰砂 (図 1) が分布している。ついで、修理 1 回目の赤漆層は写真 12 - 3 に示したように、厚さが 30 ミクロン近い。また、粒子の反射率は高く、EDS 分析の結果、水銀を検出した。辰砂の粒子は 10 ミクロン以下であり、角ばっている。修理 2 回目の赤色顔料層は写真 12 - 4 に示したように粒子の反射率が他の層よりも低く、EDS による分析の結果、鉄(Fe)が検出された。このことから、修理 2 回目の赤色顔料はベンガラである(図 2)。赤色顔料層の厚さは約 30 ミクロンである。修理 3 回目の赤色顔料層は写真 12 - 5 に示したように途切れがちで、塗膜の厚さは 5 ミクロン以下である。顔料粒子の反射率は高く、EDS 分析の結果、辰砂であった。辰砂の粒子の大きさは 2 ミクロン以下である。修理 4 回目の赤色顔料は写真 12 - 6 に示したように、粒子の反射率が高く、EDS の結果、辰砂であった。顔料粒子の最大径は約 10 ミクロンで、塗膜の厚さは約 25 ミクロンである。

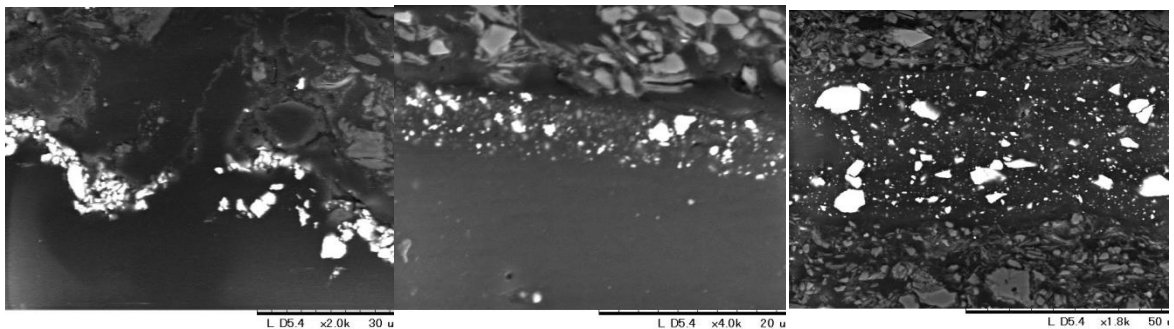


写真 12 - 1 木地直上の辰砂層(SEM 像) 写真 12 - 2 当初層表面の辰砂層 (SEM 像) 写真 12 - 3 修理 1 回目の辰砂層 (SEM 像)

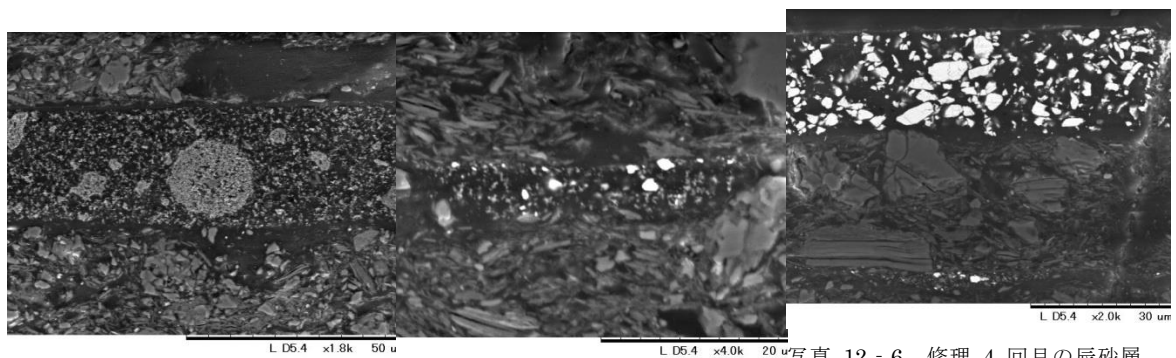


写真 12 - 6 修理 4 回目の辰砂層

写真 12 - 4 修理 2 回目のベンガラ層 写真 12 - 5 修理 3 回目の辰砂層 (SEM 像)

(SEM 像)

(SEM 像)

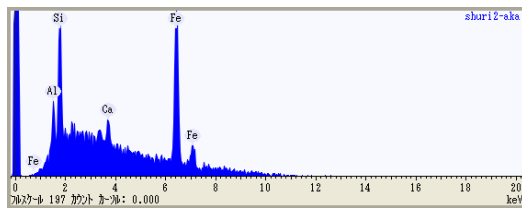


図 1 当初層の赤色顔料(辰砂)
(ベンガラ)

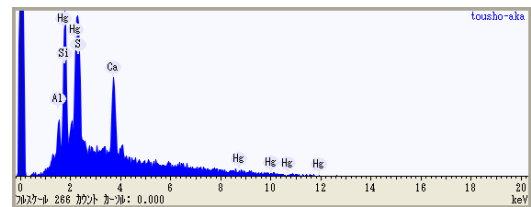


図 2 修理 2 回目の赤色顔料

表 2 二月堂木鉢にみられる赤色顔料の種類

二月堂木鉢の赤色顔料	検出元素と顔料の種類	写真番号
当初	水銀(Hg)、イオウ(S)、辰砂	写真(12 - 1・12 - 2)
1 回目修理	水銀(Hg)、イオウ(S)、辰砂	写真 12 - 3
2 回目修理	鉄(Fe)、ベンガラ	写真 12 - 4
3 回目修理	水銀(Hg)、イオウ(S)、辰砂	写真 12 - 5
4 回目修理	水銀(Hg)、イオウ(S)、辰砂	写真 12 - 6

2. 2 外面の調査

2. 2. 1 外面の塗装構造

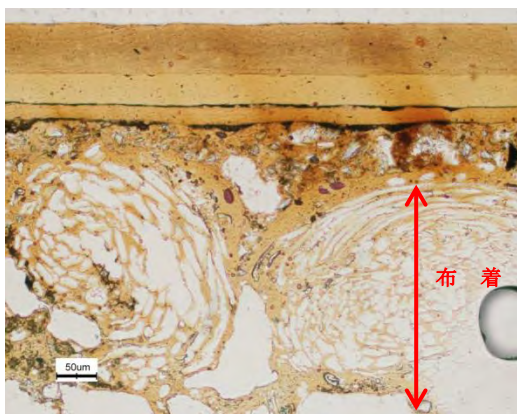


写真 13 - 1 外面の塗膜構造

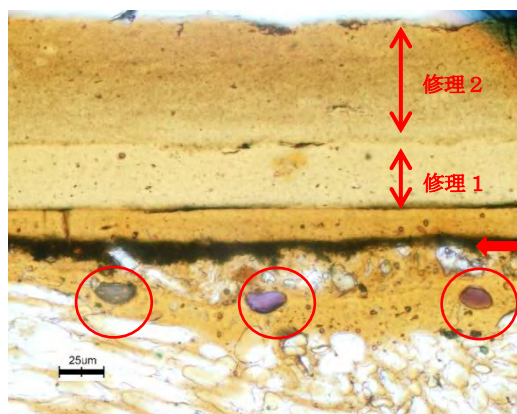


写真 13 - 2 同、拡大

写真 13 - 1 に示したように、外面の塗装構造は内面と比較すると単純であり、木地の上に布着せ層があり(矢印部分)、それを覆うように黄褐色の漆層がある。写真 13 - 2 に示したように、布層の直上にはヨウ素液で紫色に呈色した小麦澱粉粒子が含まれていた(赤丸内)。そしてその上に内面と同様の下地を施し、さらに黒色顔料を混和した下塗層(赤矢印)があり、その上に透明漆層がある。その上に、少なくとも 2 層の塗直し層が認められるが、この部分に限れば塗直しに際して下地を施していない。器物の外表から観察すると、1 回目の塗直し層はわずかに紫色を呈しているが、塗膜断面には特に顔料などの混和は認められなかった。

3. 考察

塗膜断面の顕微鏡観察結果に示したように、当初の下地混和材が粒径 100 ミクロン(0.1 ミリ)を超えるのに対し、修理層のそれは 20 ミクロン以下と、粒子の大きさに明らかな違いがみられた。このうち、当初層の下地に用いられている混和材は 100 ミクロンと粒径が大きく、土器や瓦などの碎屑物を下地に混和したのではないかと考えた。また、修理で用いられた混和材は 20 ミクロン以下と細粒であることから、現在京都市域で生産されている下地材料である山科地粉、山科砥粉との比較を試みることにより、用いられた混和材の起源について考察した(註4)。

まず、土器や瓦を粉末にした断面が顕微鏡下においてどのように観察されるのか調べるため、京都市内から出土した瓦器と土師器の小片を粉末にして、包埋に用いたエポキシ樹脂と混和してスライドガラスに塗布し、研磨して薄片に仕上げた(写真 14 - 1、14 - 2)。

ついで、二月堂木鉢の下地と比較するために、試作した土器の薄片を透過光、偏光、走査型電子顕微鏡下において観察し、さらに電子顕微鏡付属の EDS で下地の成分を分析した。

その結果、瓦器と土師器では透過光下において色調に差があることが判明し、瓦器は色が薄く、土師器は黄褐色の色味が濃かった。これは、瓦器と土師器表面の色調をそのまま反映した結果と言える。次に、走査型電子顕微鏡を用いて粒子を観察した結果、瓦器、土師器とも粒子の断面に細かな鉱物を含んでいること、断面には細かな亀裂が認められた。これは土器の焼成によって収縮が生じたためと思われる。以上の結果により、土器類の焼成物を粉末にして下地に混和した場合には、粒子の断面に亀裂が認められることで、土器類焼成物であることの判別が可能であると思われる。

ついで、山科地粉と山科砥粉についても粉末をエポキシ樹脂と攪拌してスライドガラスに塗布し、薄片に仕上げて顕微鏡観察を行った。その結果、両者を比較すると粒子の大きさに明瞭な差が認められ、山科地粉の粒径が 100 ミクロン近いのに対して山科砥粉のそれは 20 ミクロン以下であった。そして、山科地粉の粒子断面を観察すると粒子間に微細な空隙が見られたが、土器類焼成物のような亀裂は認められなかった。山科砥粉は山科地粉をさらに細粒化したものと考えられる。次いで、電子顕微鏡に付属した EDS により成分分析を行った結果を表 3 に示した。その結果、主成分はケイ素(Si)であり、そのほかにアルミニウム (Al)、カリウム(K)、鉄 (Fe)、塩素(Cl)などを検出した。今回の京都産の土器、地粉、砥粉からはカルシウム(Ca)を検出しておらず、この点において二月堂木鉢の下地の調査結果とは差異が認められた。

以上の結果、東大寺二月堂木鉢の下地は京都山科産地粉および砥粉の成分とは若干の差異があるようで、奈良で制作され、その後も奈良で修理が行われた可能性を考えるべきかもしれない。

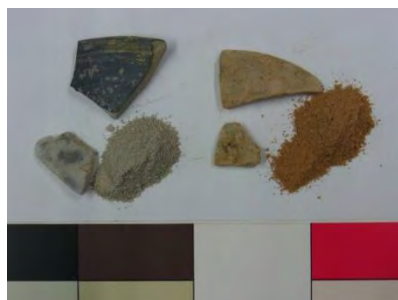


写真 14 - 1 瓦器(左)と土師器(右)の粉末

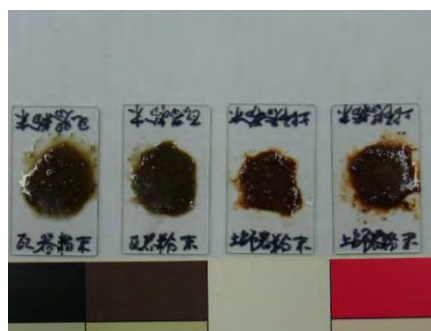


写真 14 - 2 粉末をエポキシ樹脂と混和

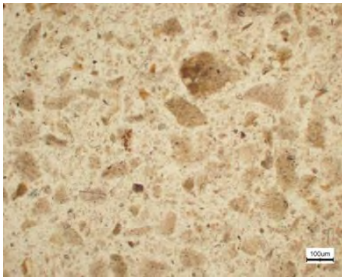


写真 15 - 1 瓦器断面(透過光)

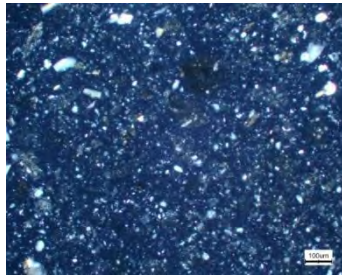


写真 15 - 2 同(偏光)

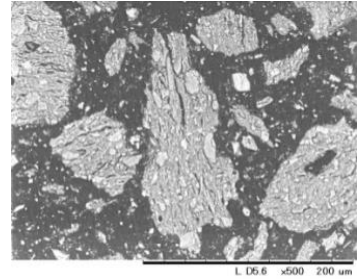


写真 15 - 3 同、SEM 像(×500)

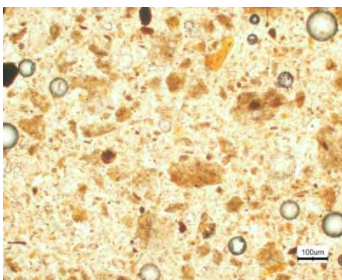


写真 16 - 1 土師器(透過光)

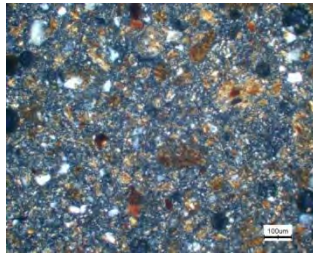


写真 16 - 2 同(偏光)

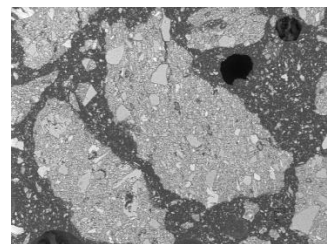


写真 16 - 3 同(SEM 像)

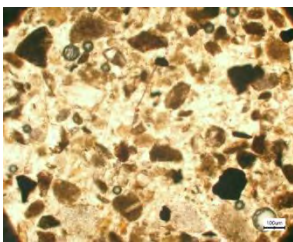


写真 17 - 1 山科地粉

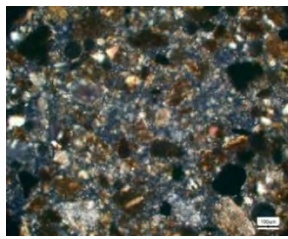


写真 17 - 2 同(偏光)

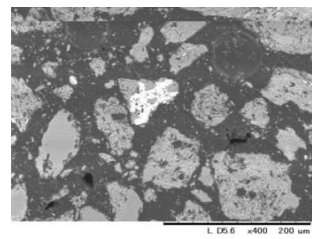


写真 17 - 3 同(SEM 像)

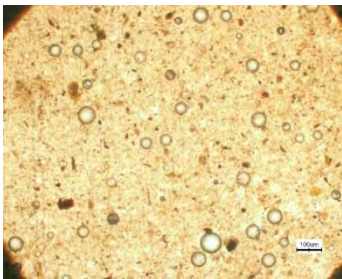


写真 18 - 1 山科砥粉



写真 18 - 2 同(偏光)

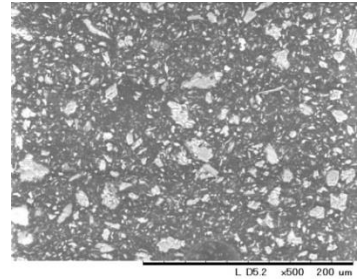


写真 18 - 3 同(SEM 像)

表3 瓦器・土師器・山科地粉・砥粉の成分分析結果

下地材料	構成成分	写真
瓦器	Al(17.2),Si(65.6),K(4.7),Fe(9.5),Cl(3.0)	写真 15 - 1,2,3
土師器	Al(15.8),Si(61.1),K(7.6),Ti(2.0),Fe(13.5)	写真 16 - 1,2,3
山科地粉(市販)	Al(11.9),Si(58.4),K(8.6), Ti(2.6)Fe(16.2),Cl(2.2)	写真 17 - 1,2,3
山科砥粉(市販)	Al(12.3),Si(65.3),K(7.9), Fe(10.2),Cl(4.3)	写真 18 - 1,2,3

結論

二月堂木鉢と箱書きのある、東大寺二月堂修二会において練行衆の食事の際に使用されたとみられる木鉢の塗装構造を調査した結果、当初層の上に4回の塗直しの痕跡を認めることができた。この結果、東大寺では修二会に際して練行衆の食事作法で用いる什器を長年月、修理を加えながら大切に使用してきたことが裏付けられた。また、当初の塗装は木鉢の外面に布着せを行い、その上に下地を施し、その直上に黒色顔料を加えた下塗りを行っていた。こうした黒色顔料の利用は考古資料において奈良・平安時代の漆工品に認められている。考古資料の例に即して考えるならば、鎌倉時代以降、漆の下塗りに黒色顔料を混和する例は減少し、寺社等の什物や蒔絵などに限られたことが判明している。この木鉢には紀年銘がなく、正確な制作年代を示すことができないが、漆の下塗りに黒色顔料を混和した技法は平安時代末ころまでを想定している。

さらにこれまでに調査された考古資料に鑑みると、寺社にかかわる遺跡の発掘調査で出土した漆工品のなかに複数回の修理を経た漆器が知られている^(註5)。本器は4度もの修理を経ており、東大寺二月堂修二会において練行衆の食事作法に必要な専用の什器として、大切に使用されていたことを実証する貴重な伝世資料といえる。

(註1) MIHO MUSEUM 編 『朱漆「根来」—中世に咲いた華』2013年9月1日。東大寺には現在の修二会で使用している練行衆盤のほかには永仁銘の練行衆盤のみが伝世しているとのことで、その時期に一括して新調されたと考えられている。東大寺に伝わる練行衆盤をはじめ市中に流出したもののいくつかは国の重要文化財に指定されている。

(註2) 分析に供した木鉢は清水公照氏による「二月堂木鉢」の箱書きがあり、

同家伝来とされる。齋藤利助『書画骨董回顧五十年』(109 頁、四季社)によると、大正六年六月十一日に行われた赤星家入札会において、東大寺応量器が落札された記録があるが、本器がそれにあたるかどうかは不明。

(註3) MIHO MUSEUM で展示された二月堂飯器(図録番号 083) 『朱漆「根来」—中世に咲いた華』の法量は直径 35 センチ、高さ 12.0 センチで、本稿で紹介した木鉢とほぼ同大、同形である。

(註4) 山科地粉、山科砥粉とも、京都市内にある加藤小兵衛商店で購入した。

(註5) 北野信彦『近世出土漆器の研究』吉川弘文館、2005 年

琉球漆器の化学分析（百按司墓木棺）

明治大学大学院 理工学研究科
伊郷 宗一郎 本多 貴之

1. はじめに

遺跡から発掘された出土品（考古遺物）の研究は、これまで主に文献調査や顕微鏡観察によって行われてきた。しかし、これらの分析手法は筆者が不明であったり測定者の主観が入ることがあり、必ずしも正確とは言えない。そこで本研究では、考古遺物から採取した微量片を用いて化学分析を行うことにより遺物に用いられている材料を同定している。これにより、科学的根拠を示すことで従来の研究の信頼性を高め、化学の側面から考古学に寄与を試みる研究を行なっている。

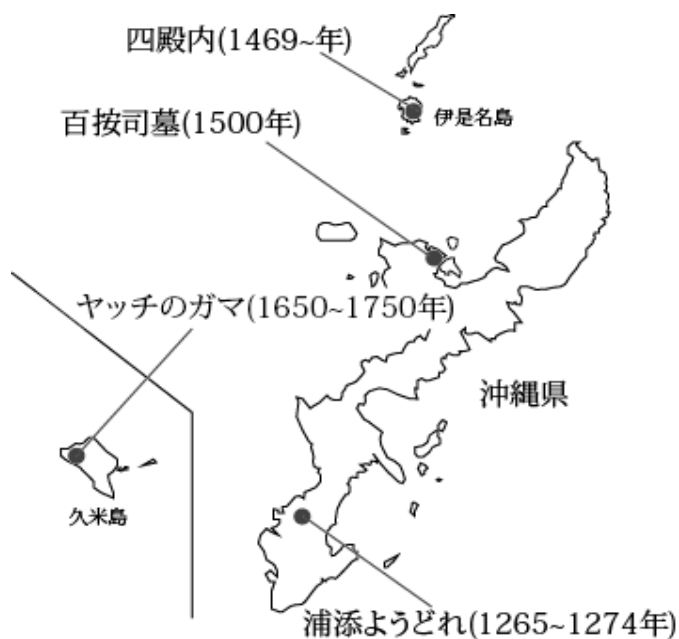


図1 これまで研究を行った琉球漆器

これまで、複数の文化が流入している琉球王国時代について調査するため、浦添ようどれ（1265~1274年）と百按司墓（1500年）の木棺、四殿内に所蔵されている丸櫃（1469年~）、ヤッチのガマ（1650~1750年）より発掘された椀といった琉球王国時代の漆製品に関する分析を行ってきた（図1）。今回は、その中でも特徴的な分析データが得られた百按司墓の木棺についての分析結果を報告する。

2. 試料の概要

百按司墓は沖繩県今帰仁村運天に所在する琉球の代表的な古墓である。運天集落の北東部、崖の中腹の自然岸壁を利用してつくられている。歴史書「中山世譜」に記され

ている内容より、16 世紀以前以前の山原地域の有力な按司(豪族)あるいはその一族の墓であると考えられている。墓は計 5 基発見されており、内部には家型厨子甕、ボージャー厨子甕、マンガン釉掛厨子甕、家型木棺と共に多数の人骨が見つまっている⁴⁾。今回の分析には百按司墓1号墓所に安置されていた 3 基の木棺のうちの 1 基(1 号木棺)の内側側面より採取された塗膜片を試料として供した。



図 2 百按司墓 1 号木棺⁴⁾

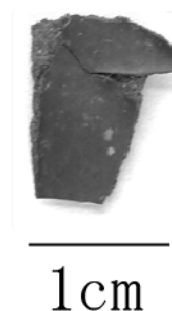


図 3 分析に供した剥落片

3. 分析方法

3.1. 断面分析

試料は、エポキシ樹脂の 53 型(株式会社 三啓 社製)を用いて樹脂包埋を行った。その後、試料面が出るように切断し、スライドガラスに接着、自動研磨機で研磨を行い試料プレパラートを作製した。これを光学顕微鏡(ニコン 社製 ECLIPSE LV100POL)を用いて観察を行った。

また、作製したプレパラートを用いて、EDX 装置(ホリバ製作所 社製)にて試料中に含まれる元素を分析した。1 点あたり直径 100 μm の円で 10 点測定を行った。

さらに、FT/IR 装置(Thermo Fisher SCIENTIFIC 社製 Nicolet iN10)を用いて、ATR 法により試料断面の FT/IR スペクトルを測定した。測定は、1 点 $40 \times 40 \mu\text{m}$ の範囲で、積算回数 128 回にて行った。

3.2. 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析

熱分解装置はフロンティア・ラボ社製ダブルショットパイロライザー JP-2020iD、ガスクロマトグラフは Agilent 社製ガスクロマトグラム HP6890、質量分析装置は Agilent 社製 HPG5975A、キャピラリー分離カラムは UltraAlloy-PY1(HT/MS) (30m、直径 0.25mm、膜厚 0.25 μm)を用いて分析を行った。

熱分解温度は 500°C、イオン化電圧は 70 eV、ガスクロマトグラム温度は 40°C(2 分

保持)-12°C/分昇温-320°C(10分保持)、インジェクション温度は 280°C、インターフェイス温度は 280°C、質量分析計室内温度は 180°C、キャピラリーガスは He、カラム流量は 1.0 mL/分 の条件で分析を行った。

4. 分析結果

4.1. 断面分析

試料の塗膜片の断面を光学顕微鏡によって観察を行ったところ、素地の木質は観察されず合計 10 層 (a~j) の積層が確認できた(図 4)。このうち最表面より 3 層目までは赤色顔料の存在が確認できた(a~c 層(図 5)の白色部分)。なお、e, f 層、g, h 層、i, j 層は塗料層と下地層の繰り返し構造となっていた。

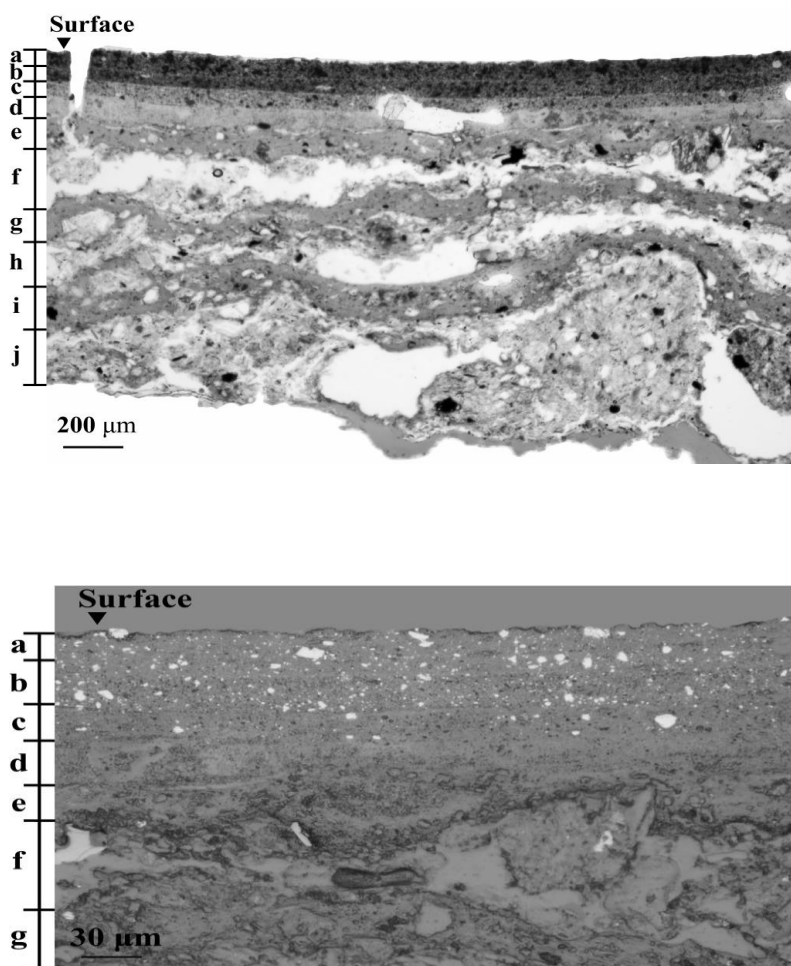


図 5 クロスセクション写真 表面部拡大 (反射光 x500)

a~c 層に確認された赤色顔料の種類を特定するため、作製したプレパラートを

用いて EDX により元素分析を行った。試料表面部からは Hg, S, Ca, Fe, Al, K の各元素が確認された (図 6)。考古遺物に用いられる赤色顔料には水銀朱 (HgS)、弁柄 (Fe_2O_3)、鉛丹 (Pb_3O_4) が代表的であるが、得られたスペクトルからは Hg のピークを大きく確認できるので、試料中に用いられた赤色顔料は水銀朱であることが特定できた。

また、同様にプレパラートを用いて試料断面の FT/IR 測定を行ったところ、試料に用いられている塗料は漆であると特定した。下地層からはケイ酸塩鉱物に類似するスペクトルが得られた(図 7)。

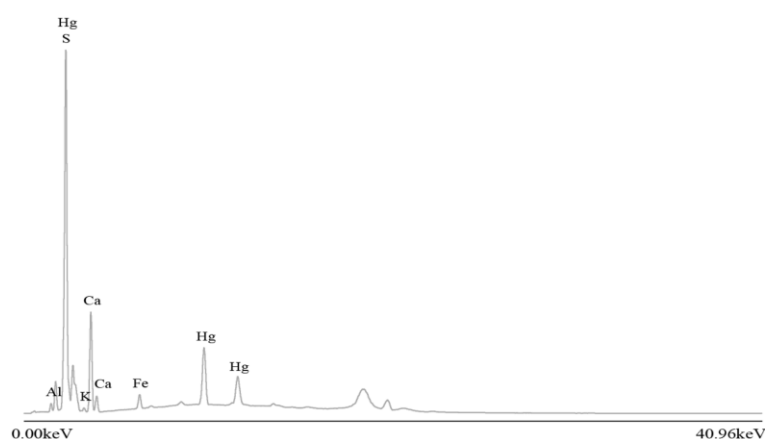


図 6 試料表面部の XRF スペクトル

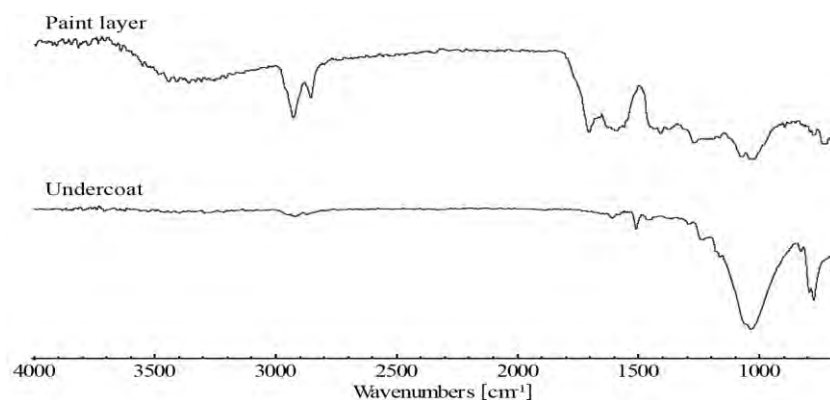


図 7 試料断面の IR スペクトル

4.2. 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析

現在塗料として用いられている漆は、日本・中国・韓国に生息している *Toxicodendron vernicifluum*、ベトナム・台湾に生育している *Toxicodendron succedaneum*、ミャンマー・タイに生息している *Gluta usitata* の 3 種類であり、主成分である油脂成分の構成がそれぞれ異なる。この特徴を利用して、熱分解-ガスクロマト

グラフ/質量分析により塗料である漆の樹種の特特定を行った。得られたトータルイオンクロマトグラム (T.I.C.) より、漆の主熱分解成分である Alkylphenol (m/z 108) と Alkylbenzene (m/z 91) の抽出イオンクロマトグラム (I.C.) を図 8 に示す。

試料の I.C (m/z 108). では、3-Pentadecylphenol (P15) と 3-Heptadecylphenol (P17) のピークが確認できた。しかし、それぞれのピークは Methylphenol (P1) のピークと比べて相対強度が弱いことより試料の劣化が進んでいることが示唆された。また、3-Propylphenol ~ 3-Decylphenol (P3~10) までのピークでは、比較用の漆膜の結果に見られるような山形のピーク形状が確認できなかった。しかし、Alkylbenzene (m/z 91) の I.C. では、Toluene (B1)のピークが Ethylbenzene ~ Decylbenzene (B1~10) と比べて相対強度が強いことより、試料の漆種は *Gluta usitata* ではなく *Toxicodendron vernicifluum* または *Toxicodendron succedaneum* であることが推察された。

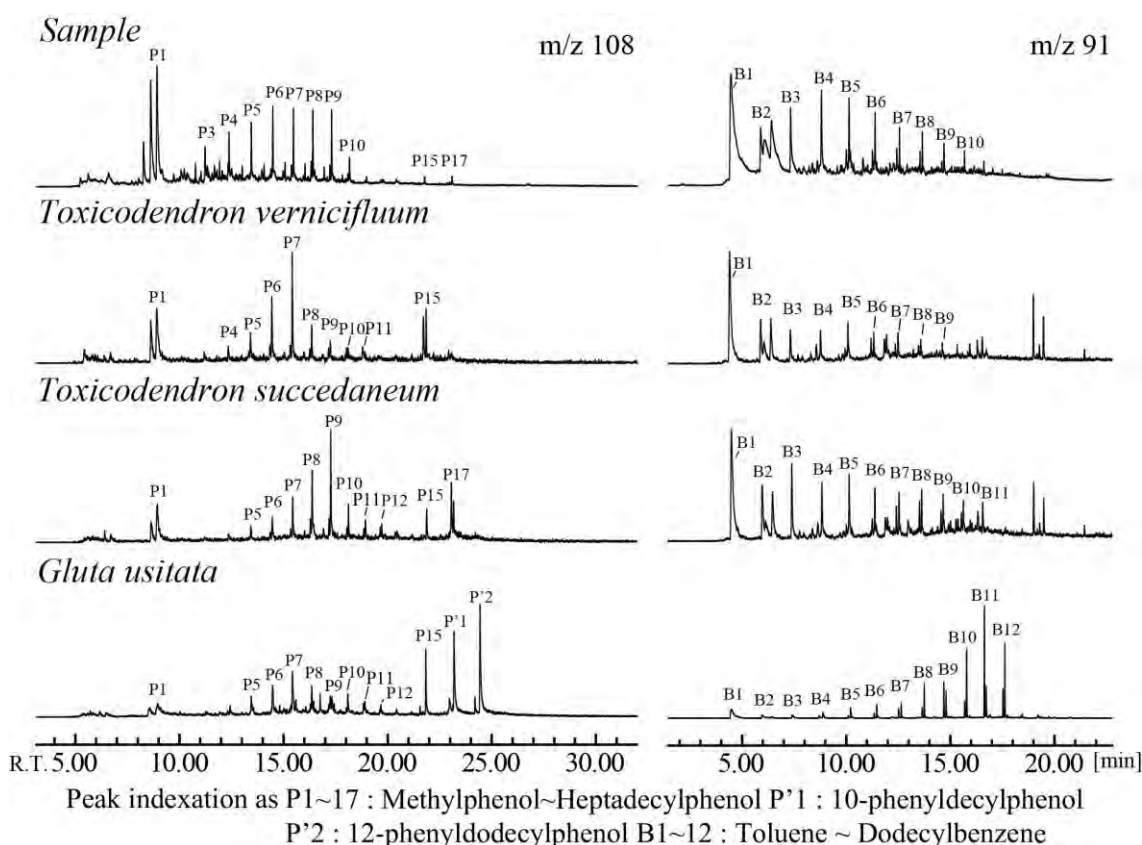


図 8 試料と標準漆膜のイオンクロマトグラム(m/z 108, 91)

試料に用いられた漆についてさらに追及するため、Table 1 に示すような質量比の異なる中国産漆 (*Toxicodendron vernicifluum*) とベトナム産漆 (*Toxicodendron succedaneum*) の混合漆膜を作製し同様の分析を行った。

Table 1 Film deposition conditions

Entry	Sample ¹⁾	Mixing ratio [wt]		Creation Date
		Chinese lacquer ²⁾	Vietnamese lacquer ³⁾	
1	Chinese lacquer	1	0	2009/5/22
2	Mixture lacquer A	3	1	2008/10/16
3	Mixture lacquer B	1	1	2008/10/16
4	Mixture lacquer C	1	3	2008/10/16
5	Vietnamese lacquer	0	1	2009/5/25

1)Drying conditions : 20°C,70%RH, Film thickness : 76 μm 2)Bought at Minowashikko 3)Bought at Dohichusyoten

得られた I.C. を図9に示す。2種類の漆の混合比に応じて 3-Heptadecylphenol (P7) と 3-Nonylphenol (P9) のピークの相対強度が変化していくことが確認できた。下記の結果から考えると Entry 3 と Entry 4 の中間付近の質量比で P7 と P9 の相対強度が同様になることが予想できた。この結果より *Toxicodendron vernicifluum* と *Toxicodendron succedaneum* が両方用いられていることが示唆された。

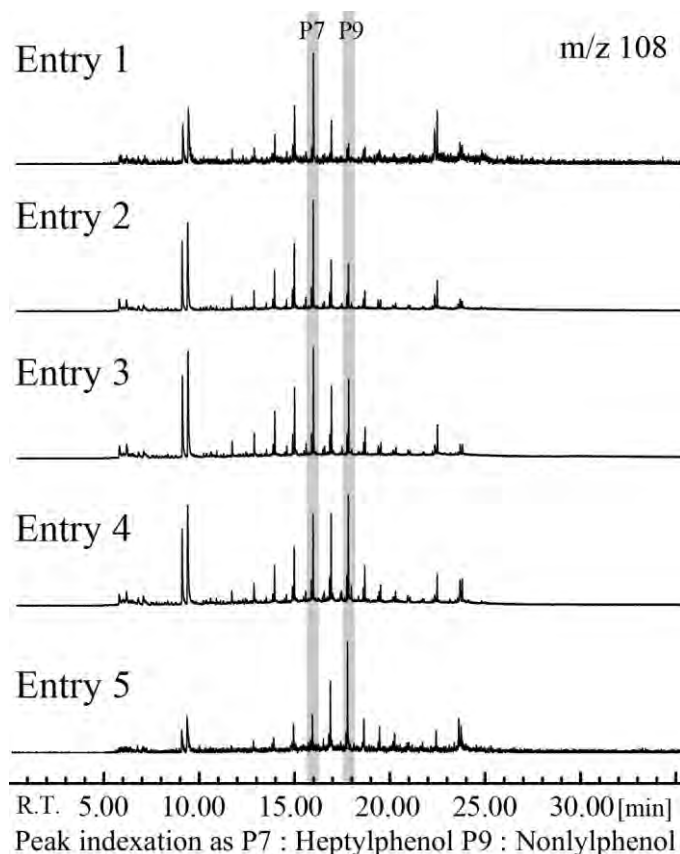


図9 混合漆塗膜のイオンクロマトグラム(m/z 108)

5. まとめ

本研究では百按司墓の木棺の剥落片を、断面観察、FT/IR、EDX、熱分解・ガスクロマトグラフ/質量分析により分析し材料の特定を行った。その結果、1 欠片の試料より、①

塗膜は10層構造であり木棺は非常に丁寧に作られていること、②最表面より3層目までに赤色顔料の水銀朱(HgS)が用いられていること、③塗料は漆であり、*Toxicodendron vernicifluum* と *Toxicodendron succedaneum* が両方用いられていること、④下地はケイ酸塩鉱物であること、の4点を確認することができた。

6. 参考文献

- 1) 沖縄県今帰仁村教育委員会「運天の古墳群～百按司墓・大北墓～」(2012)
- 2) 沖縄県今帰仁村教育委員会「百按司墓木棺修理報告書」(2004) より引用

ミャンマーで作られた馬毛胎漆器に関する科学分析

神谷 嘉美

(地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター 多摩テクノプラザ 繊維・化学グループ)

1. はじめに

漆は天然の高分子材料であり、漆樹から採取される樹液である。ウルシ科植物の学名は *Anacardiaceae* といひ 80 属 600~750 種ほど存在している¹⁾。その中のウルシ属は *Toxicodendron* (かつては *Rhus* と表記) と呼ばれ、日本国内では 6 種類の存在が確認されている²⁾。世界中に広く生育しているウルシ科の植物であるが、樹液を塗料として利用できるのは東南アジア地域に分布する 3 種類とされる。日本や中国・韓国に生育するウルシノキ [学名: *Toxicodendron vernicifluum* (または *Rhus vernicifera*)]、ベトナムや台湾に生育するハゼノキ [学名: *Toxicodendron succedaneum* (または *Rhus succedanea*)]、ミャンマーやタイのブラックツリー [学名: *Glute usitata* (かつては *Melanorrhoea usitata* と表記)] である³⁾。各漆液は主成分が異なり、それぞれ塗料としての特徴をもつ。そのため育成する漆樹の種類ごとに性質をうまく利用しながら、各地域独自の漆工芸技術や漆文化は発展してきた。

本稿では、ミャンマーにおける漆文化の一端を感じるために、ミャンマーの主要な漆工芸産地の一つであるバガン (Bagan) で作られた馬毛胎漆器に着目したい。馬毛胎漆器は名称から推察できるように、馬の毛を使用して素地作りを行ったものである。この馬毛の素地はバガンで多く用いられ、ミャンマー漆工芸の特徴の一つとも言える。

2. ミャンマー漆器に用いられる材料について

2-1. ミャンマーの漆樹と漆液

日本・中国・韓国の地域に育成している *Toxicodendron vernicifluum* は、ウルシオールを主成分としている。ウルシオールと呼ばれる脂質は 3-ペンタデセニルカテコール類²⁾である。一方、ミャンマーでの漆工芸産地で利用される *Glute usitata* はビルマウルシとも称され、チチオールと呼ばれる脂質を主成分とする。チチオールは、4-ヘプタデセニルカテコール類や 3-置換および 4-置換^ω-フェニルアルキルカテコール類の混合物²⁾である。現地では、樹液を採取するのに竹筒を用いている (図 1)。

ミャンマー産漆は黒色顔料を混入したりしなくとも、硬化すると黒っぽい色彩の塗膜を形成する。日本では黒色塗膜を得るため、一般的には「黒漆」を



図 1 樹液採取の様子
(カロー近郊：2010 年)

塗布して硬化させている。黒漆の作り方は複数あり⁴⁾、現在広く用いられているのは、鉄分（鉄粉や水酸化鉄を使用）とウルシオールを化学的に反応させ、黒色の漆液に加工する方法である。ミャンマー産の漆液は、このような樹液の加工工程を行うことなく、漆液そのものが濃茶色～黒色を呈している。ミャンマー国内における漆液の保管には、一斗缶などを利用している工房が多く見られる。漆液は空気に触れてしまうと酸化が進行するため、日本国内では紙やラップなどで蓋をして密閉し、ラッカーゼ酵素の活性を保つため冷暗所保管することがある。ミャンマーでは漆の皮膜をつくって蓋の変わりとしていたり、水を張って空気を遮断したりして、そのまま常温環境に保管されていた（図2）。一斗缶から漆液を取り出す際には、棒を差し込んで漆の皮膜を壊したり、漆の皮膜をめくったりする。小分けに取り分けられた漆液は濾過したり溶剤を入れたりして調整され、すぐ塗料として使用できる状態に加工する。その後の保管としては、漆液の上から水を入れ、水を張ったままにすることが多いという。



図2 漆液の保管（バガン：2010年）

採取した漆液は、漆液の色の違いにより区別されている。黒色は最盛期に採取されたもので最も品質は良く、赤色・茶色をした漆液は一般に品質が高くないと言われている³⁾。水分量が少ないほど「良好な漆液」とされており、①Black Lacquer（黒漆）→②Brown Lacquer（茶漆）→③Red Lacquer（赤漆）という順に、漆液の品質は悪いと判断している。Black Lacquerは水分が少なく、ゆっくりと乾燥するために顔料混入した際の塗膜の発色が良い。Red Lacquerは乾きが早いために硬化した漆塗膜の色は濃色となる。混入した顔料の発色は悪くなることから「良くない漆液」と認識されている。Lacquerware Techology Collegeの近くに位置する漆液の販売店でも、一番良い漆は水分量の少ない漆液として価格に差をつけていた。さらに、樹液の区別は水分量だけではなく、採取するタイミングによって分けていると説明していた。順番としては、最初に漆樹から出てきた漆液が最良の品質で黒色をしており、そのうち1週間くらい経つと茶色に変化した樹液となる。この茶色の樹液はBrown Lacquerで、第二の質の漆液という。



図3 漆液の精製機（バガン：2010年）



図4 漆液の濾過（バガン：2010年）

日本国内では、漆樹から採取した生漆を塗料として使える状態にするために、攪拌〔なや

し]と脱水〔くろめ〕作業を行う。天日を利用して人力で行う方法もあるが、現在では動力を利用した精製機が主流である。バガン内の工房等のいくつかでも、類似する精製機を見ることができた(図3)。図4として漆液の濾過作業を示す。この時は精製機を使って、クリームチーズに角が立つような状態になるまでなやし・くろめを行った漆を利用するため、固くなった漆液に溶剤を入れて混ぜあわせ、塗料としてすぐに使えるように布で濾過を行っているという説明であった。溶剤を入れる前のくろめあがった漆液を見せてもらったが、粘土のような状態の固さであった。同様の作業について、精製(なやし・くろめ)を人力で行っていると説明する資料⁵⁾もある。そのように実施する場合もあるという。しかし、漆液の状態を見ながら精製の終了時点を決めるわけではなく、単純に作業時間だけで毎回行くと説明する店もあり、漆液の加工について明確な判断基準はあまりないような印象を受けた。同様に、採取の時期による漆液の区別や精製した漆液の分類も工房ごとに説明はやや異なっていた。Red Lacquerの水分量を減らせば、Black Lacquerになっているという工房もあり、採取した樹液・精製加工した漆液、といった種々の漆液の区別には曖昧さがあると思われる。工房ごとに用いられている各種漆液の水分量の検査等を合わせて、より詳細な聞き取り調査を実施していく必要を感じた。

2-2. 漆器の素地⁵⁾⁻⁶⁾

ミャンマーにおける漆器の素地の材質には、竹が最も多く使用される。薄く細く割って編みこんで素地を成形したり(図5~6)、薄いテープ状にした竹を捲きながら立体的な形状の素地を作っている(図7)。これらの技法で成形された素地は、前者を籃胎^{らんたい}、後者を捲胎^{けんたい}と呼ぶ。その他の材料としては木材、馬毛、金属、布を用いた素地作りがなされている。成形した素地はそれぞれ、木胎、馬毛胎、金胎、乾漆と呼ばれている。

籃胎や捲胎などに用いられる竹は、ミャンマー北部のものが適しており、竹の節と節の長さは60cmほどのものが多いという。バガンまでの運搬には川を使っており、水量が多く、川の流れる速くなるため、バガンの漆器店「ゴールデンクッカー」では雨季に多くの竹を船で運んでくるとのことだった。乾季は川の水量が少ないため流れは遅く、また川そのものは真っ直ぐに流れにくくなっているため、運搬に時間がかかりすぎるそうだ。



図5 竹を薄く加工している様子
(ミャンマー：2010年)



図6 竹で編まれた籃胎素地
(ミャンマー：2010年)



図7 竹を巻いた捲胎素地
(ミャンマー：2010年)

3. 馬毛胎漆器の分析

3-1. 分析試料

2010年バガン調査時に購入した馬毛胎漆器を図8に示す。漆器の寸法は高さ約80mm、直径98.5mmのボール型で、厚さは約1.2mmである。黒地の全面に刃物で彫りを施しており、朱、黄、緑の3色の象（獣文）が側面および底面に配置され、草文等を用いて隙間を埋める。漆器の縁と底部には、一周する線が朱色と黄色交互に配色されている。



図8 分析試料正面（左）、底面（右）

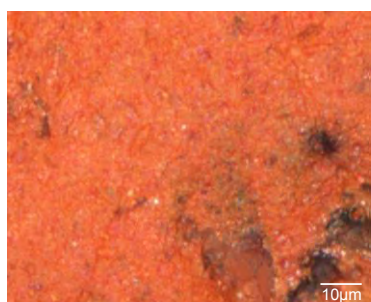
3-2. 彩色箇所への反射光による表面観察

図9で示す箇所A（朱色部、黄色部）、箇所B（緑色部）の表面の状態について、顕微鏡観察した結果を図10にまとめた。顕微鏡を用いた拡大観察には、オリンパス株式会社製顕微鏡（BX51TRF-6(D)）にオリンパス株式会社製顕微鏡デジタルカメラ（DP73-CU(D)）を接続し、反射光を用いて行なった。



図9 観察箇所

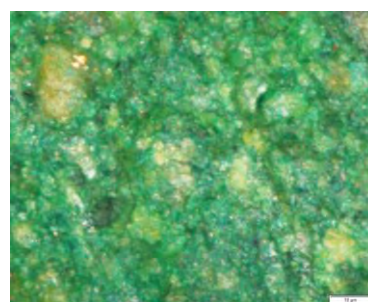
観察箇所A（朱）は、観察箇所A（黄）や観察箇所B（緑）より、小さく細かな粒子物質が分散しているとわかった。観察箇所A（朱）と比較すると、観察箇所A（黄）や観察箇所B（緑）は凹凸の激しい表面形状をしており、やや粉っぽさが感じられた。観察箇所A（朱）は朱色の粒子の湿り割合が多いものの、細かな黄色粒子の存在も確認できた。また観察箇所A（黄）は大小様々な大きさの黄色の粒子が主体となっており、黄色粒子よりも小さな朱色粒子が細かく分散しているとわかった。観察箇所Bを拡大すると、観察箇所A（黄）で観察された黄色粒子よりも大きなものが点在していると確認できた。



観察箇所A（朱）



観察箇所A（黄）



観察箇所B（緑）

図10 彩色箇所の表面状態

3-3. 彩色箇所表面の反射電子像観察

3-2で観察した結果、各彩色の箇所によって異なる粒子サイズの物質があり、表面状態には差異があるとわかった。そこで各彩色箇所について詳細に比較するため、走査型電子顕微鏡を用いた観察を実施することとした。像観察には、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社 JSM-6610LV）を使用した。試料片は、図9で示す箇所A（朱色部、黄色部）、箇所B（緑色部）より削りとり、導電性カーボンテープにて試料台に固定して、無蒸着のまま低真空状態（加速電圧 15kV）で観察した。

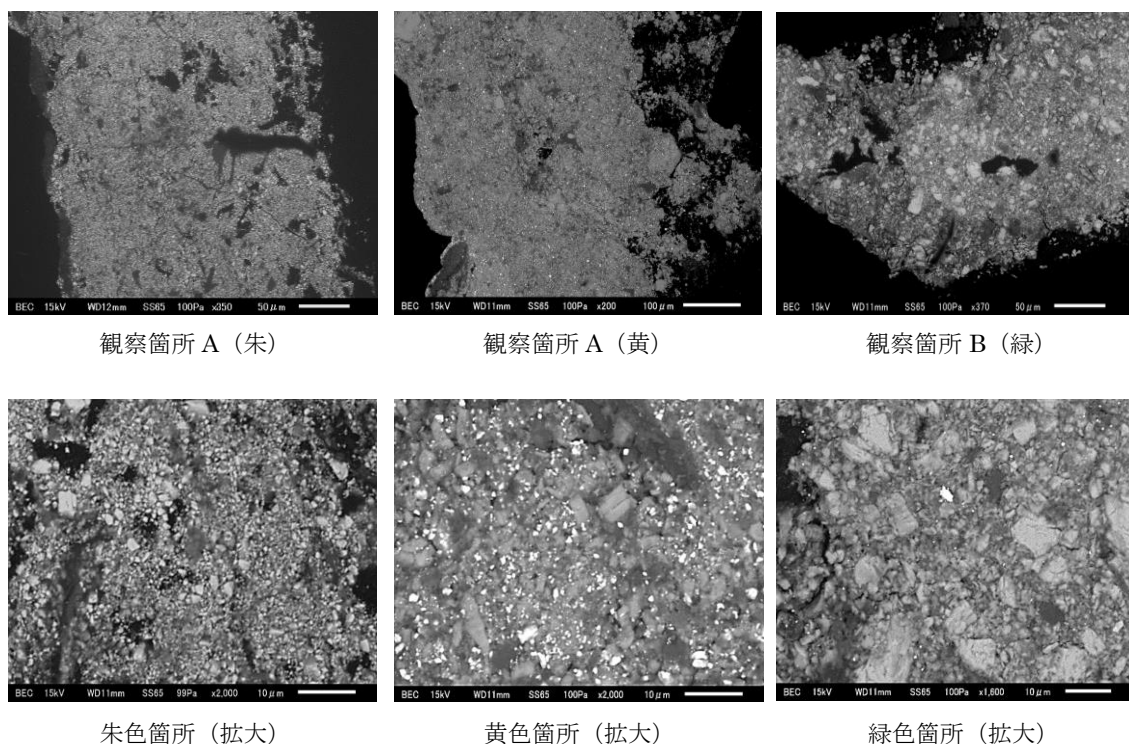


図 11 彩色箇所の表面の反射電子画像

図 11 として、3-2で示した観察箇所 A（朱）、観察箇所 A（黄）、観察箇所 B（緑）の反射電子像を示す。図 11 の下段は、各彩色箇所を拡大した結果である。観察箇所 A（朱）には小さく細かな粒子物質が分散し、観察箇所 B（緑）には全体的に大きな粒子が点在していることが、反射光下での観察結果(3-2)よりも明確になった。

3-4. 彩色箇所の定性分析

各彩色箇所を走査型電子顕微鏡で観察したまま、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 NSS 312E) を用いて定性分析を行なった。図 12 として、結果をまとめる。なお加速電圧は 15.0 kV とし、無蒸着で分析した。分析位置は反射電子画像上に①、②、③として示した。定性分析の範囲は、周期魚のホウ素

以上ウランまでの元素とした。

定性分析の結果は以下の通りである。

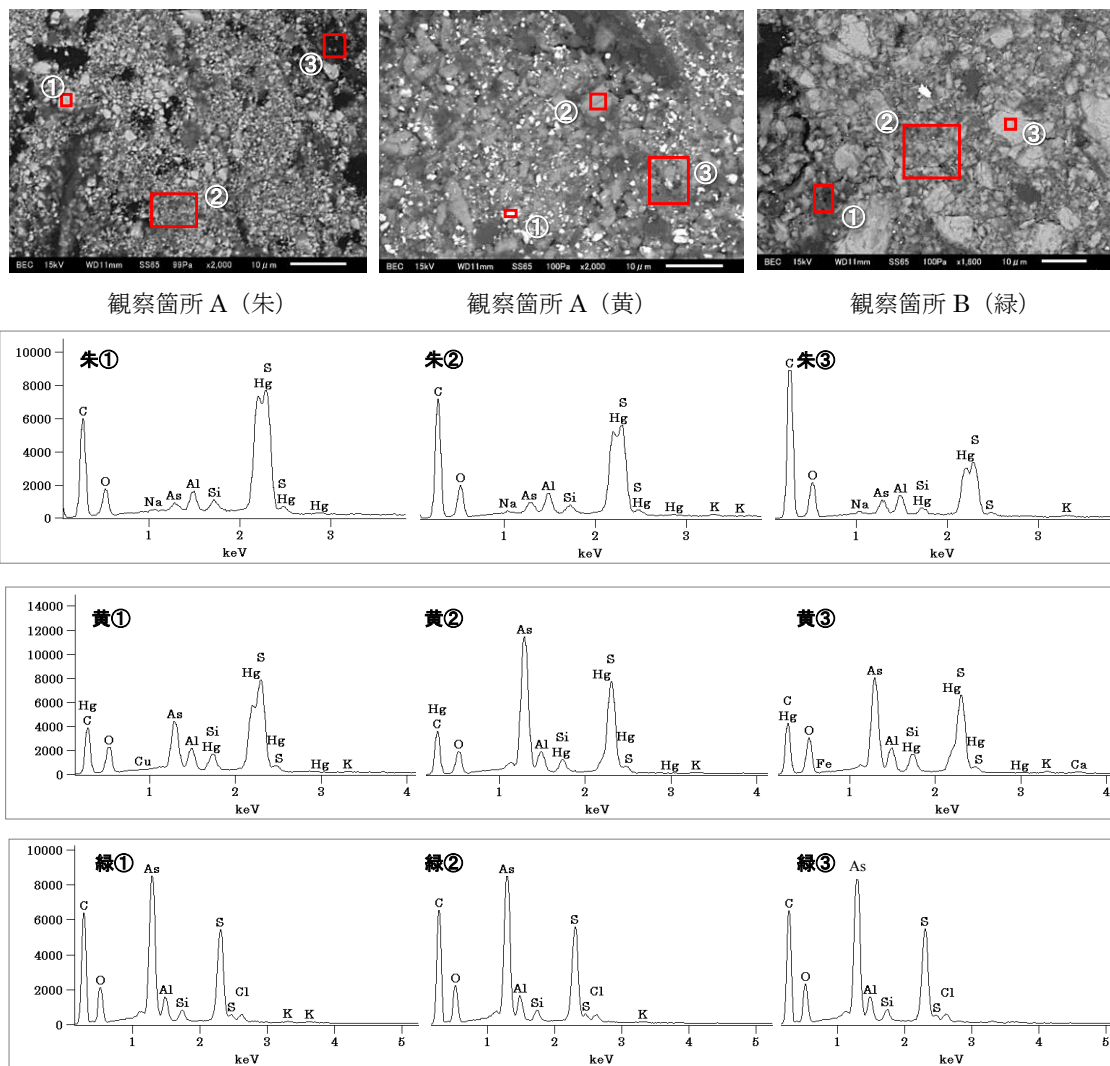


図 12 彩色箇所の定性分析結果

3-5. 熱分解-ガスクロマトグラフィー／質量分析法 (Py-GC/MS) を用いた分析⁷⁻⁹⁾

各彩色箇所から微量の分析試料を削り取り、Py-GC/MS で測定を行った。分析に用いた装置は、多機能型ダブルショット・パイロライザーPy-2020iD(フロンティア・ラボ社製)、GC/MS システムは 6890 / 5973(Agilent 社製)である。分離カラムには、金属キャピラリーカラム Ultra ALLOY-1(0.25 mmI.D.×30 m, 0.25 μm)を使用した。熱分解条件はヘリウム気流下、500℃として試料を約 0.7 mg ほど用いた。オープン条件は 40 °C で 2分保持してから 12°C/min で 320 °C まで昇温し、10分ホールドした。

トータルイオンクロマトグラム (TIC) から、漆の主成分分析の際に利用されるアルキルフェノール由来のイオンクロマトグラム (m/z 108) を抽出した結果を図 13 として示す。

なお図 13 には朱色箇所についての成分イオンを示したが、黄色箇所および緑色箇所からも Heptylphenol、Pentadecylphenol、10-Phenyldecyl phenol、12-Phenyldodecyl phenol と いった熱分解生成物は同様に確認された。これらの熱分解性生物は、チチオールを主成分とするミャンマー産漆塗膜の Py-GC/MS によって検出されるものである。したがって、馬毛胎漆器に用いている塗料はチチオールを主成分とする *Glute usitata* であると判断できる。

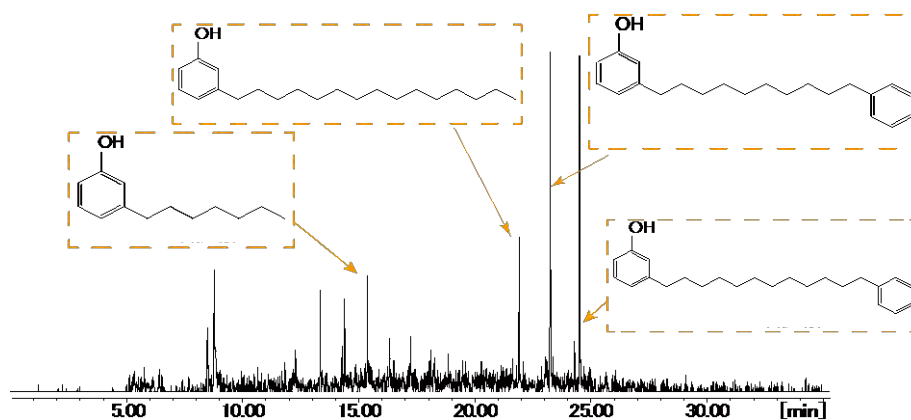


図 13 朱色箇所のアルキルフェノール由来のマスククロマトグラム (m/z 108)

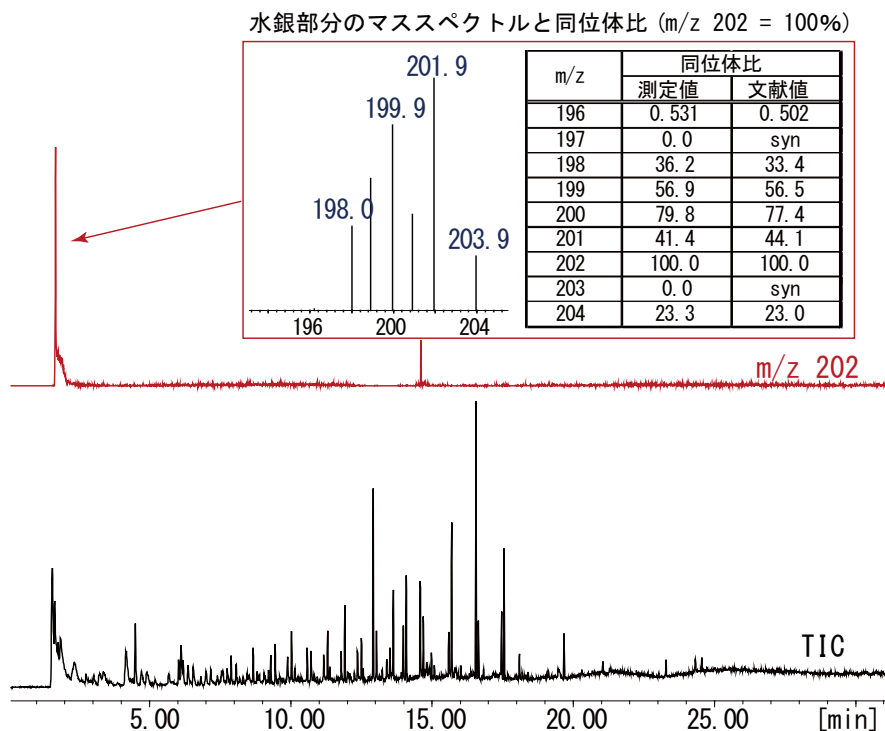


図 14 朱色箇所の TIC から抽出した水銀の同位体比

次に、馬毛胎漆器に用いている顔料について分析した結果を示す。図 14 には、朱色線を

分析した結果の TIC と m/z 202 のマスクロマトグラムを示す。TIC のピークから、 m/z 202 を主とする 6 本の同位体ピークが検出されたことから、水銀朱に由来する水銀のピークであると考察する。これらの同位体ピークは、3-2 での観察箇所 A (朱) および観察箇所 A (黄) より検出され、観察箇所 B (緑) からは検出されなかった。

図 15 には、黄色線の箇所を分析した際に検出されたマススペクトルを示す。黄色箇所の TIC のピークからは、いずれも同位体を持たない m/z 75 と m/z 32 の組み合わせからなるピークを得た。 m/z 75 は砒素、 m/z 32 は硫黄に由来するピークと考えられる。3-4 エネルギー分散型 X 線分析による定性分析の結果から、砒素と硫黄の存在が分かっているため、黄色顔料として硫化砒素を用いているものと推察される。

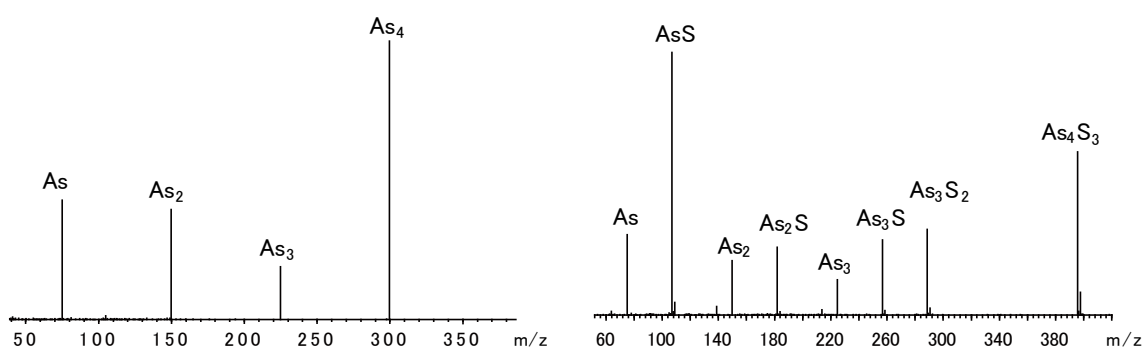


図 15 黄色箇所から検出されたマススペクトル

4. おわりに

以上、ミャンマー漆工芸の特徴の一つとも言える馬毛胎漆器に着目し、使用される材料について報告してきた。日本国内では現在、硫化砒素を漆工用顔料として用いることは禁止されているが、ミャンマー国内で生産されている漆器には使用されているとわかった。また圧力をかけると割れることなく変形する馬毛胎漆器の柔軟さは、馬毛と薄く割かれた竹に由来するだけでなく、柔軟性を長く保つ *Glute usitata* の硬化塗膜の特徴を十分に生かしたものであると考えられる。*Toxicodendron vernicifluum* で同様の馬毛胎漆器を制作しても、素地の変形に硬化塗膜が耐えられず、割れが発生するものと予想する。このようにして馬毛胎漆器を見ると、使用する材料の特性を有効にするための技術によって作られていると改めて感じさせられる。

[謝辞]

本研究の一部は、JSPS 科研費（基盤 B：研究代表者 神谷嘉美）25282076 の助成を受けて実施した。Py-GC/MS 測定では明治大学工学部 本多貴之専任講師に多大なる支援を受けた。また本稿内のミャンマーにおける現地聞き取りは、JSPS 科研費（若手 A：研究代表者 神谷嘉美）22680057 の助成を受け、明治大学 学術フロンティア推進事業（プロジ

ェクト代表 宮腰哲雄教授) およびミャンマー伝統工芸学術支援事業 (プロジェクト代表 松島さくら子准教授) に同行した際の調査活動に基づく。心より深く感謝します。

[参考文献]

- 1) “Phylogenetic analysis of Toxicodendron (Anacardiaceae) and biogeographic implications on the evolution of north temperate and tropical intercontinental disjunctions” Ze-Long NIE, Hang SUN, Ying MENG, Jun WEN : *Journal of Systematics and Evolution*, 47(5), pp.416-430 (2009)
- 2) 「漆文化と科学分析」宮腰哲雄：第 18 回高分子分析討論会講演要旨集、pp.15-19 (2013)
- 3) 「ミャンマーに生育する漆樹液の採取と性質」石村敬久：明治大学 学術フロンティア推進事業『次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究』紀要、3 号、pp.54-58 (2010)
- 4) 「異なる手法で作製した黒色漆塗膜に対する紫外線強制照射試験を用いた形態変化の比較」神谷嘉美、宮腰哲雄：明治大学 学術フロンティア推進事業『次世代機能材料「漆」の高度利用に関する学際的研究』紀要、1 号、pp.36-41 (2008)
- 5) 「漆が語るアジアの文化—ミャンマーの漆文化 I—」松島さくら子：宇都宮大学教育学部紀要、59 号、pp.63-75 (2009)
- 6) 「ミャンマーの漆器」日本貿易振興会 海外経済情報センター (1999)
- 7) 「タイで入手した歴史的なラオス漆器の科学分析」湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄、第 18 回高分子分析討論会講演要旨集、pp.37-38 (2013)
- 8) 「琉球王国時代に作られた漆製品の科学分析」伊郷宗一郎、本多貴之、宮里正子、第 18 回高分子分析討論会講演要旨集、pp.119-120 (2013)
- 9) 「Py-GC/MS による工芸品の塗料と顔料の同時分析」神谷嘉美、本多貴之、宮腰哲雄、第 18 回高分子分析討論会講演要旨集、pp.163-164 (2013)

ベトナム産漆樹液の成分分析および乾燥性向上改質

安西健一郎 陸榕 宮腰哲雄

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻

1. 緒言

漆は漆の木より採取される樹液であり、脂質成分がラッカーゼ酵素によって重合して硬化乾燥する。その塗膜は耐熱性に優れ、さらには美観も良いことから昔から塗料として用いられてきたが、漆はグリーンケミストリーが求められる現代においても有用な材料であると言える。

これらのような性質を示す漆であるが、漆は主に東アジアに生育する 3 種類の樹木から採取されるため、種類によって性質が異なる。さらには天然物である漆は採取される時期によっても性質が異なることが知られている。

Toxicodendron vernicifluum 樹液である日本産漆液の採取は 6 月から 10 月にかけて行われる。その中で 6 月から 7 月に採取される漆液は初辺漆と呼ばれ、水分量が多く、乾燥性が良いと言われている。また、8 月に採取される漆液は盛辺漆と呼ばれ、脂質成分が多いために塗膜の光沢や透明性が良い。これらの違いは採取時期の気候によって漆樹の生育が影響を受けているためであると考えられる。このように漆液は採取時期によって性質が異なり^[1]、中でも盛辺漆は上質でありその価格も高くなる。

一方で *Toxicodendron succedaneum* 樹液であるベトナム産漆液の採取は一年を通して行われ、その生産量も漆の中では多いと言われている。しかし、ベトナムにも年間の気候の変化はあるものの採取された漆液は一つの大きな容器に蓄積されていくため、採取時期による性質の違いは知られていない。また *Toxicodendron succedaneum* 樹液は日本や中国の漆液である *Toxicodendron vernicifluum* 樹液よりも乾燥に高温・高湿度条件を要することから漆器などで漆を多く利用している日本での利用が少ないのが現状である。最も安価であると言われているベトナム産漆について日本産漆液のように採取時期ごとに特徴づけを行うことができれば有用な漆を選択的に利用することができ、ベトナムの漆産業の発展に貢献できると言える。

本研究ではベトナム産漆液を採取時期ごとに分けて分析を行いそれぞれの漆液の特徴づけを行った。またより利用しやすい漆とするためにベトナム産漆液に日本の伝統的手法である「なやし・くろめ」を施し改質を行った。

2. 実験と結果

2.1. 試料

採取時期ごとの分析にはベトナムの北部に位置し、ベトナム産漆液の主な産地である Pho Tho 省 Tho Van 村及び Di Nau 村にて 2011 年 6 月から 2012 年 3 月までに 1 ヶ月ごとに採取した漆液を用いた (Table 1)。

また、改質に用いた漆液は Tho Van 村にて 2011 年 9 月に採取された漆液である。



Fig. 1 Sampling place of Vietnamese lacquer sap

Table 1 Information of sample

Sample	Date of sampling	Sampling place	
T6	Jun. 2011	Tho Van Commune Tam Nong, Phu Tho	
T7	Jul. 2011		
T8	Aug. 2011		
T9	Sep. 2011		
T10	Oct. 2011		
T11	Nov. 2011		
T12	Dec. 2011		
T1	Jan. 2012		
T2	Feb. 2012		
T3	Mar. 2012		
D6	Jun. 2011		Di Nau Commune Tam Nong, Phu Tho
D7	Jul. 2011		
D8	Aug. 2011		
D9	Sep. 2011		
D10	Oct. 2011		
D11	Nov. 2011		
D12	Dec. 2011		
D1	Jan. 2012		
D2	Feb. 2012		
D3	Mar. 2012		

2. 2. ベトナム産漆液の採取時期による特徴づけ

採取時期ごとの漆液の特徴づけは、漆液の成分組成分析、酵素活性測定、塗膜の乾燥性・硬度試験、塗膜表面の分析により行った。

成分組成分析は漆液をアセトン中で攪拌することで可溶成分である脂質成分と不溶成分であるアセトンパウダー (AP) を分離しそれぞれの割合を求めることで行った。水分量はアセトン可溶成分の脱水処理を行い、その減少量より求めた。また漆液の粘度は粘度計により測定を行った。各漆液の成分組成と粘度を **Table 2** に、粘度と成分比の関係を **Fig. 2** に示す。

採取場所により割合が異なるものの、6月から9月と2月、3月に採取された漆液の水分量が他の月に比べて多い傾向が確認された。水分量に比例して AP の割合も増加していることが確認された。水分量も AP 量も脂質成分に対して割合が増加しているものの、水分量に対しての AP 量は一定であることが確認された。また、漆液の粘度は水分量が増加するほど上昇することが確認された。

ベトナムでは5月から10月は降雨量が多く雨季であり、11月から3月は降

雨量が少ないため乾季とされている。**Fig. 3**に日本産漆液の有名な産地である岩手県二戸市と、ベトナム北部の都市であるハノイの気象データを示した^{[2][3]}。これよりベトナムの気候の変化は日本の変化と挙動が似ていることがわかる。さらに、2月、3月は降雨量が少ないものの、大気中に霧が発生するほど湿度が高くなるという。これらのことから、ベトナムの漆液の成分組成は日本の漆液と同様に採取時期の気候に影響を受けることが示唆された。しかし、相対的な割合を見ると水分量が増えているが採取量は一定と言われているものの実際の違いはわからないため、雨季に脂質成分が減少しているのか、水分量が増えているのかということは確認できなかった。また粘度に関しては、水分量が増えるほど脂質成分中に水が乳化するエネルギーが必要となるために、粘度が上昇するのだと考えられる。

Table 2 Components of lacquer sap

Sample	Sampling area	Month	Ratio of components[wt%]			Viscosity [Pa·s]	
			Lipid	AP	Water ¹⁾		
T6	Tho Van	6	43.22	21.38	35.39	4.4	
T7		7	43.85	21.23	34.92	3.1	
T8		8	62.40	14.17	23.43	0.5	
T9		9	55.56	15.74	28.70	1.1	
T10		10	61.32	13.11	25.57	0.7	
T11		11	62.17	13.15	24.68	0.8	
T12		12	59.35	13.91	26.74	0.7	
T1		1	62.26	13.58	24.16	0.8	
T2		2	29.43	24.71	45.86	8.9	
T3		3	29.84	24.22	45.94	7.5	
D6		Di Nau	6	70.42	11.12	18.47	1.0
D7			7	39.23	23.43	37.34	3.7
D8	8		37.42	25.20	37.38	7.4	
D9	9		46.49	20.21	33.30	1.8	
D10	10		61.34	13.84	24.82	0.8	
D11	11		66.13	13.85	20.02	0.7	
D12	12		38.87	24.49	36.64	2.2	
D1	1		59.03	16.87	24.10	0.7	
D2	2		49.73	20.30	29.97	1.3	
D3	3		44.52	21.37	34.10	1.9	

1) Calculated from the mass ratio

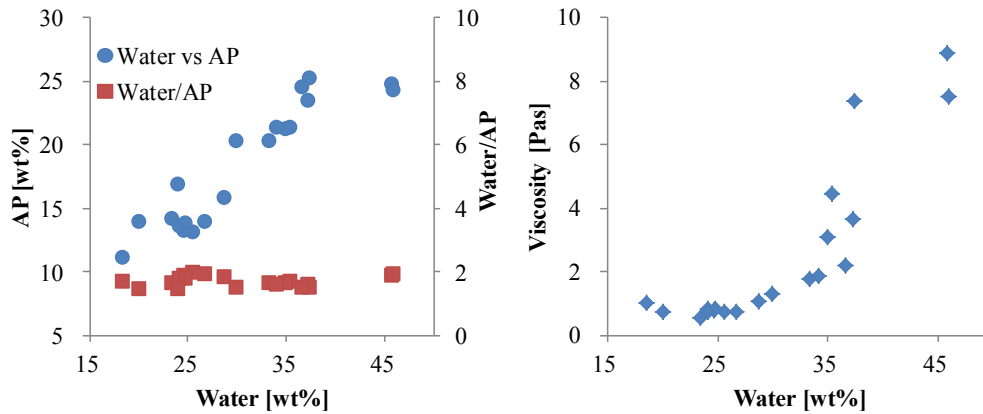


Fig. 2 Ratio of water and AP (left) and Viscosity of lacquer sap (right)

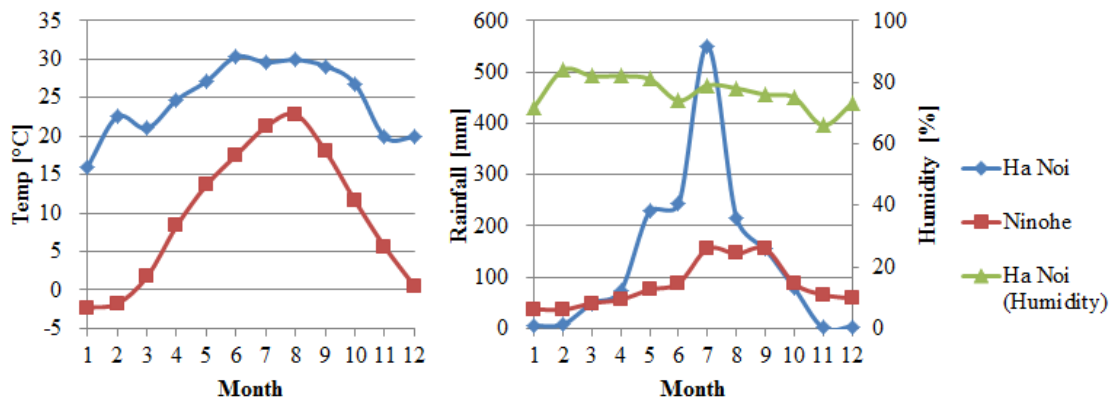


Fig. 3 Weather data of Hanoi (Vietnam) and Ninohe (Japan), Left: temperature, Right: Rainfall and Humidity^{[17][18]}

酵素活性測定は AP より水により酵素を抽出し、その酵素溶液とシリンガルダジンを反応させた時の吸光度の変化を測定することで行った (Table 3)。

Table 3 Enzymatic activity of laquer saps

Sample	Enzymatic activity ¹⁾ [Unit/mg AP]	Sample	Enzymatic activity ¹⁾ [Unit/mg AP]
T6	555	D6	693
T7	556	D7	416
T8	750	D8	538
T9	552	D9	455
T10	669	D10	710
T11	645	D11	528
T12	697	D12	329
T1	614	D1	746
T2	570	D2	534
T3	617	D3	447

1) Standard: syringaldazine, buffer: phosphate (pH 6.5), temperature conditions: 30

酵素活性値は成分組成の変化のように降雨量などの気候と一致する傾向は確認されなかった。

塗膜の乾燥・硬度試験は漆液をガラス板に塗布し、温度 20°C、湿度 80%RH の条件に設定した恒温恒湿器にて乾燥させた塗膜について、ドライングレコーダーと鉛筆硬度計による測定を行った (**Table 4**)。

漆液の乾燥速度は採取時期が異なることで生じる傾向は確認されなかった。これに対して塗膜硬度については乾季に採取され脂質成分の割合が多い塗膜の硬度変化が早く起きる傾向が確認された。これは脂質成分が多いことで脂質成分の側鎖間で起きる自動酸化重合が起りやすいためであると考えられる。

Table 4 Drying time and hardness of lacquer saps

Sample	Drying time ¹⁾ [h]			Hardness ²⁾									
	DF	TF	HD	1	2	3	4	5	6	7	14	21	[day]
T6	4.3	5.4	8	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B
T7	3.8	4.8	8.8	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	5B
T8	2.6	3.2	6	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B
T9	6.5	7.5	15	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	6B	5B	5B	
T10	2.8	3.5	6.5	<6B	<6B	5B	5B	5B	5B	5B	3B	3B	
T11	4	5	8.5	<6B	<6B	<6B	6B	5B	5B	5B	3B	3B	
T12	4.0	4.7	8.5	<6B	<6B	<6B	6B	5B	5B	5B	3B	3B	
T1	7.8	8.5	16	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B	4B	
T2	2.8	3.5	6	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B	4B	4B	
T3	2	3	4.5	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B	4B	3B	
D6	14	15.5	<48	-	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	
D7	6	8.2	<48	-	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B
D8	3.8	5.5	<48	-	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	
D9	2.7	3.2	4.5	<6B	<6B	6B	5B	5B	5B	5B	3B	3B	
D10	2.5	3	5	<6B	<6B	<6B	5B	5B	5B	5B	4B	4B	
D11	6	7	15	<6B	<6B	<6B	5B	5B	5B	5B	4B	4B	
D12	3	4	5.5	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B	4B	
D1	3.8	4.3	8	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B	4B	
D2	1.5	2	3.5	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B	3B	
D3	1.5	2	3	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B	4B	3B	

1) Drying conditions: 25°C, 80%RH, thickness: 76 µm, DF: dust free dry, TF: touch free dry, HD: harden dry

2) Measured by pencil hardness tset

漆塗膜表面の分析は乾燥させた塗膜の色差・光沢度測定およびマイクロスコープによる観察により行った (**Table 5, Figs. 4 and 5**)。また、漆液は塗膜にして乾燥させると水分は揮発して最終的には脂質成分と AP が残る。そのため乾燥塗膜の性質は脂質成分と AP の割合によって変化することが予想される。そこで脂質成分と AP の割合が異なる漆液の接触角と ATR スペクトルの測定を行った (**Table 6, Fig. 6**)。

一般的に漆塗膜の明度は乾燥時間が短いほど低い値となることが知られている。しかし採取時期が異なる漆塗膜の比較を行うと、乾燥が早い漆塗膜の明度が低くなるという傾向は確認されなかった。また脂質成分の多い塗膜の明度が低くなるなどの成分組成の違いによる傾向も確認されなかった。採取された漆液の全体を通した傾向は確認されなかったものの、T9 や D11 のようにそれぞれの採取地で最も乾燥に時間を要した漆塗膜の明度が高いことや、乾季に採取される漆液の塗膜が比較的明度が高いことなどから、成分組成や乾燥性など、様々

な因子によって漆塗膜の色差は変化することが考えられる。塗膜の光沢度は、漆液において水分量の多かった塗膜のものが高い傾向が確認された。一般的に塗膜の光沢度は塗膜の平滑性が高いと向上するため、漆の伝統的な改質では「なやし」や「くろめ」によって漆液中の水分の粒子を微細化や減少させ乾燥後の水の揮発痕を小さくすることで光沢度を向上させることが知られている。しかし成分組成の異なる漆塗膜の光沢度は水分が多いものの方が高い傾向を示した。

Table 5 Lightness, gloss and coloration of lacquer films

Sample ¹⁾	Lightness and coloration ²⁾			Gloss
	L*	a*	b*	
T6	3.05	12.31	3.80	57.7
T7	5.49	19.26	6.23	36.4
T8	3.37	8.81	2.46	20.1
T9	22.13	28.03	16.76	8.8
T10	8.71	18.62	7.24	20.5
T11	15.43	25.44	13.05	10.0
T12	13.12	23.08	11.04	12.2
T1	17.08	25.86	12.93	7.5
T2	16.17	33.45	24.90	55.7
T3	18.71	34.72	27.46	45.2
<hr/>				
D6	2.24	6.43	1.93	21.3
D7	5.40	21.69	7.57	69.4
D8	4.77	17.89	6.01	56.4
D9	13.02	26.67	14.24	23.9
D10	9.24	23.76	10.09	37.1
D11	19.52	26.37	13.56	7.3
D12	15.33	27.67	17.10	60.2
D1	7.52	21.90	7.90	14.4
D2	7.78	12.54	4.31	38.1
D3	7.61	12.39	4.05	48.5

1) Drying conditions: 25°C, 80%RH, thickness: 76 µm

2) L*: Lightness, a*: +red/-green, b*: +yellow/-blue, measured on spectro-guide 45/0 (Gardner)

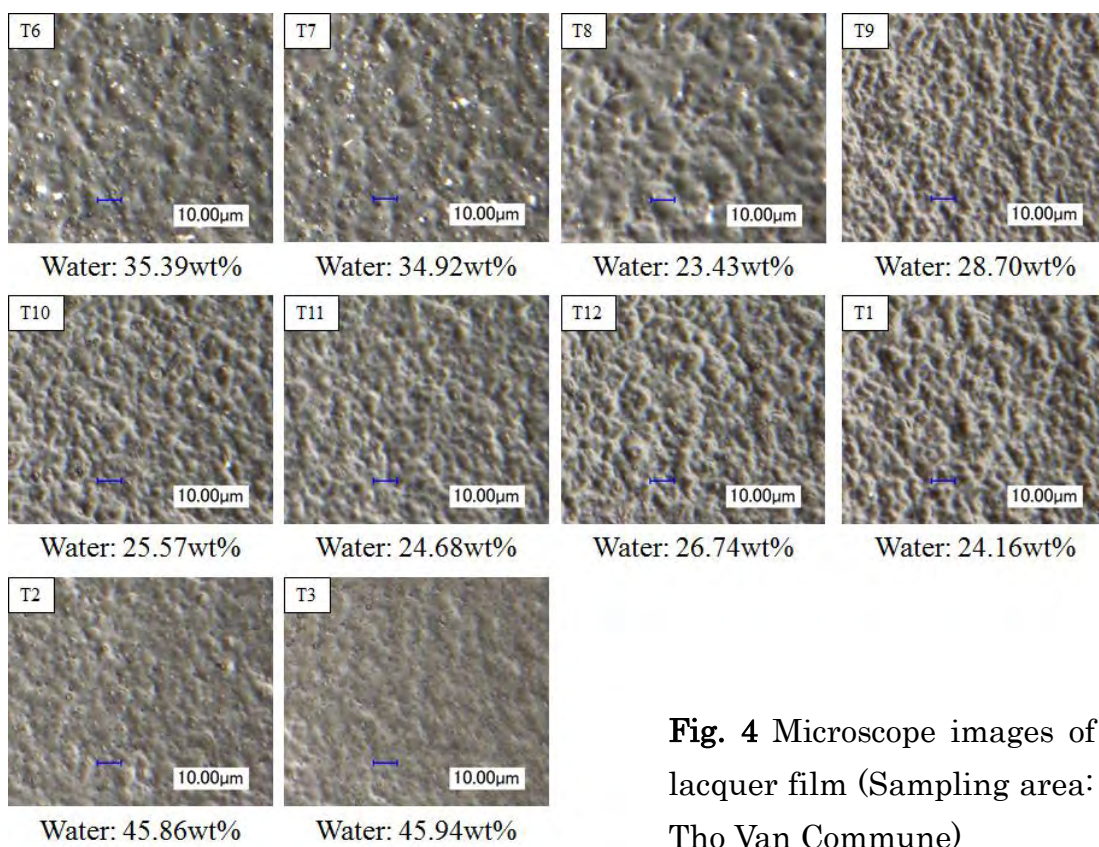


Fig. 4 Microscope images of lacquer film (Sampling area: Tho Van Commune)

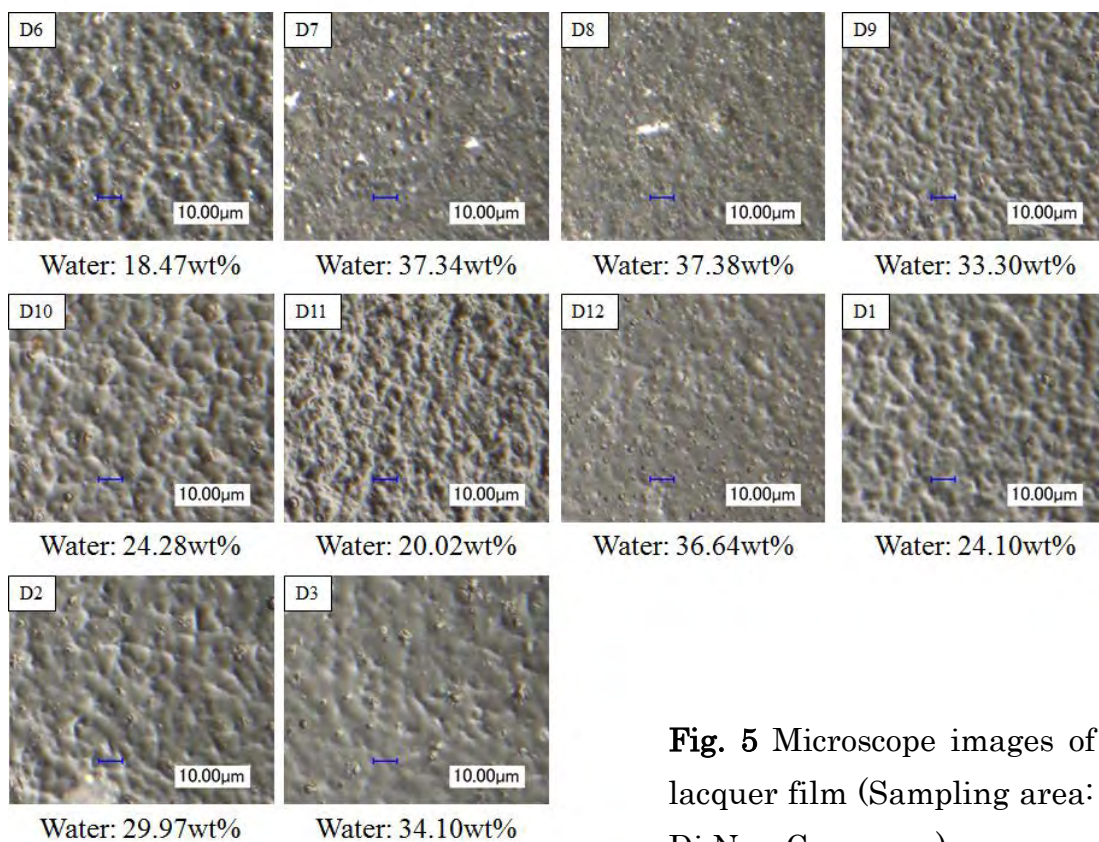


Fig. 5 Microscope images of lacquer film (Sampling area: Di Nau Commune)

塗膜のマイクロ스코ープ画像を観察すると (**Figs. 4 and 5**)、漆液の水分量が多かった塗膜では球状の水揮発痕が確認できるのに対して、水分量が少なかった塗膜では球状の水揮発痕は少なく塗膜全体に皺のような凹凸が確認された。この凹凸が、水分量が少ない漆液の塗膜光沢度が低い原因であると示唆された。凹凸が発生するのは成分組成の違いにより塗膜表面の形成機構に違いがあるためであると考えられるが、その原因については追求するに至らなかった。

Table 6 Water contact angles of lacquer films

Sample ¹⁾	Ratio of components[wt%]			Lipid/AP	Contact angle [degree]
	Lipid	AP	Water ²⁾		
T7	43.8	21.2	34.9	2.07	72.5
T11	62.2	13.2	24.7	4.73	77.0
T3	29.8	24.2	45.9	1.23	67.0

1) Drying conditions: 25°C, 80%RH, thickness: 76 μm

2) Calculated from the mass ratio

漆塗膜中の脂質成分と AP の割合の違いによる塗膜表面の変化に関して、AP の割合が多い塗膜ほど水接触角が低くなることが確認された (**Table 6**)。また、ATR スペクトル (**Fig. 6**) においては AP の割合が増えると 3330 cm⁻¹ の水酸基の O-H 伸縮に由来するピークと 1037 cm⁻¹ のエーテル C-O 伸縮およびアルコールの C-OH 伸縮の重なったピーク強度の増加が確認された。AP の主成分は多糖であることから、ATR スペクトルのこれらのピーク強度の増加は多糖成分によるものであると考えられる。よって AP 割合の増加により塗膜表面の水酸基が増え、塗膜の親水性が増加することが示唆された。

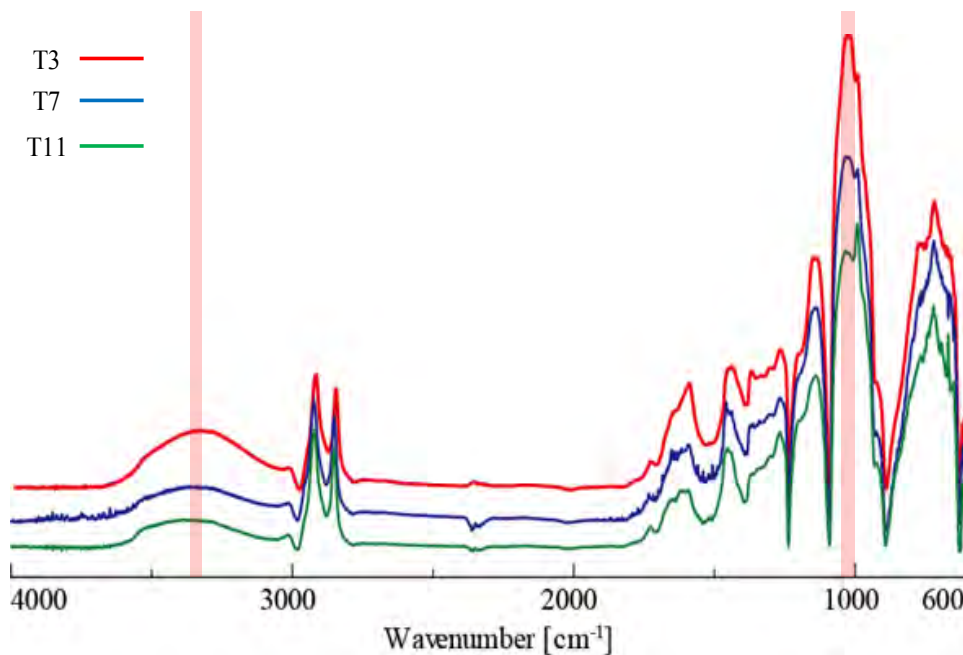


Fig. 6 ATR spectra of lacquer film

これらの分析結果をまとめると、*Toxicodendron succedaneum* 樹液であるベトナム産漆液は *Toxicodendron vernicifluum* 樹液である日本産漆液と同様に採取時期の気候に影響を受け、成分組成が変化することが示唆された。雨季や湿度が高くなる時期に採取される漆液は水分量が多く、それに比例してアセトンパウダーの量も増えることが確認された。それとは逆に乾季に採取される漆液は脂質成分が多くなることが確認された。それらの漆塗膜の性質に関しては、乾燥性と成分組成の相関は確認されなかったものの、脂質成分が多い塗膜は塗膜硬度が高く、アセトンパウダーが多い塗膜は親水性が高くなることが確認された。

2.3. ベトナム産漆液の改質

本研究室では漆液の改質はニーダーミキサー (**Fig. 7**) を用いて行っている。ニーダーミキサーとは日本の伝統的改質手法である「なやし・くろめ」に基づいた混練攪拌装置である。本実験ではベトナム産漆液に対して混練

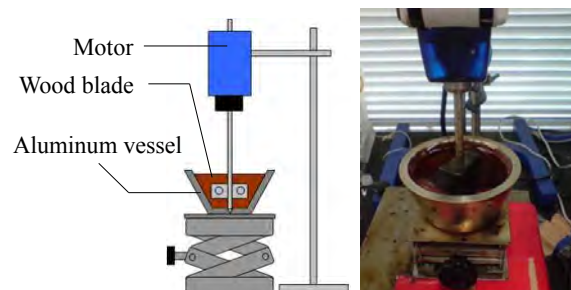


Fig. 7 Kneader

攪拌を行い、その性質の変化を観察した。攪拌条件は漆液 10 g に対して攪拌速度を 60, 120, 180 rpm とし、それぞれの速度で攪拌時間を 15, 30, 45, 60 分とした。調製した漆液の水分量は水分計により測定を行い、重合度は GPC によって測定を行った。また、調製した漆液は約 1 日放置した後にガラス板に塗布し乾燥させ、塗膜の評価を行った。結果を **Table 7** 及び **Table 8** に示した。

Table 7 Measurement data of kneaded lacquer saps

Kneaded speed [rpm]	Kneaded time [min]	Moisture ¹⁾ [wt%]	Viscosity [mPas]	Molecular weight distribution [%] ²⁾			Drying time ³⁾ [h]		
				Monomer	Oligomer	Polymer	DF	TF	HD
-	-	35.4	1203	86.8	13.0	0.2	7.8	8.1	12.5
60	15	26.4	1400	73.8	25.6	0.6	12.2	13.8	31.5
	30	20.4	2442	56.5	41.8	1.7	6.6	7.2	11.8
	45	13.6	2694	50.1	48.1	1.8	2.8	3.3	5.5
	60	12.5	4639	44.8	52.8	2.4	2.2	2.7	5.2
120	15	27.1	3192	66.9	32.6	0.5	15.8	19.0	<96
	30	16.6	2747	54.1	45.0	1.0	3.8	4.5	7.5
	45	8.1	3558	53.1	45.3	1.6	3.0	3.4	4.5
	60	5.2	3625	50.2	47.4	2.4	3.4	3.8	6.0
180	15	21.5	1936	67.4	32.0	0.6	16.2	18.5	<96
	30	9.0	2250	56.1	42.7	1.1	1.7	2.8	6.0
	45	5.2	2389	55.7	42.7	1.6	3.3	3.6	7.0
	60	4.3	3322	52.3	45.8	1.9	3.1	3.7	6.0

1) Calculated from the amount of a decrease of mass by heating

2) Determined by GPC, standard: PS, Monomer: MW \approx 320, Oligomer: 600 \leq MW < 10000, Polymer: MW \geq 10000

3) Drying conditions: 25°C, 80%RH, thickness: 76 μ m (wet), DF: dust free dry, TF: touch free dry, HD: harden dry

くろめ漆液の水分量は攪拌速度と時間が増えるほど減少した。重合の進行は、攪拌初期は攪拌速度の大きいものが早く進むが、60 分の攪拌ではゆっくりと攪拌する方が進行した。特に水分量が 10wt% を切るとモノマーの減少割合が低下した。漆液の硬化乾燥は酵素酸化重合によって進行し、その酵素は水球中に溶けており重合には酸素を必要とする。従って早い攪拌において空気を多く取り込むことで重合は早く進行するが、酵素が溶け込んでいる水が減少することで酵素の活性が低下することが考えられる。これまでの研究によって中国産漆液では水分量が 3wt% あれば重合は進行すると報告されている¹⁴⁾。しかし、ベトナム産漆液において 10wt% を切ると重合の進行は確認されなかった。ベトナム産漆液は中国産漆液に比べて AP 量が多いため、重合を進行させるに中国産漆液よりも水分は多いことが必要であると考えられる。

粘度の上昇は成分組成分析においては水分の上昇とともに上昇が見られたが、くろめた漆液では水分が減少しても重合が進行するほど粘度が上昇した。この

結果より漆液の粘度は水分量よりも粘度が支配的であると言える。

乾燥時間はくろめにより大幅に短縮されたことが確認された。また乾燥時間は漆液の重合度が高いほど短くなっていることが確認された。これらの結果から水分量の減少を抑制しつつ攪拌する事が重合度の上昇即ち乾燥性の向上において重要であると言える。

Table 8 Lightness, gloss and coloration of kneaded lacquer films¹⁾

Kneaded speed [rpm]	Kneaded time [min]	Lightness and coloration ²⁾			Gloss
		L*	a*	b*	
-	-	22.66	33.27	22.78	8.9
60	15	31.42	40.09	49.75	72.8
	30	20.57	38.84	33.33	76.6
	45	9.40	27.52	12.50	85.8
	60	6.08	25.27	9.05	98.2
120	15	35.87	37.43	58.74	98.3
	30	11.78	30.72	16.53	92.2
	45	6.22	25.32	9.26	96.1
	60	5.03	21.42	7.18	96.6
180	15	40.24	37.22	65.49	99.0
	30	6.32	25.99	9.57	96.7
	45	5.05	21.21	7.16	97.0
	60	6.47	21.91	7.23	95.2

1) Drying conditions: 25°C, 80%RH, thickness: 76 μm

2) L*: Lightness, a*: +red/-green, b*: +yellow/-blue, measured on spectro-guide 45/0 (Gardner)

くろめ漆塗膜の色差光沢度は **Table 8** に示した。これより塗膜の光沢度は 120, 180 rpm で攪拌したものは 15 分で 100 近くになったが、60 rpm で攪拌したものは 60 分でそれになった。光沢度は漆液中の水球が攪拌によって微細化されることにより、塗膜にした際の平滑性が上がり、向上する。この結果から水球は早い攪拌によって短時間で微細化されることが確認された。

くろめ漆塗膜の明度、赤味、黄色味は塗膜の乾燥時間が短いほど低下することが確認された。一般的に漆塗膜の色味は乾燥が早い塗膜ほど色味が濃くなることが知られている。その原因は脂質成分のカテコール核同士で結合していくことによる共役系の長さの違いやキノン構造の割合の違いであると考えられるが、詳細には解明されていない。このくろめ漆塗膜の色味の違いについても、漆液の状態では重合を進行させることでカテコール核同士の結合鎖が長くなった

漆液が得られることが推察される。

これらの結果より、ベトナム産漆液に関しても「なやし・くろめ」により乾燥時間が短縮されることが確認された。しかしベトナム産漆液は重合に中国産漆液よりも水分量を多く要することが確認された。

3. 結言

本研究ではベトナム産漆液の採取時期による成分組成の変化と、なやし・くろめによる改質について実験を行った。その結果、ベトナム産漆液は日本産漆液と同様に採取時期の気候に影響を受け、その成分組成が変化することが示唆された。また成分組成が異なることで漆塗膜の性質も変化することが確認された。漆液の改質ではベトナム産漆液は日本や中国の漆と同様に乾燥時間が短縮された。

4. 参考文献

- [1] 宮腰哲雄, 永瀬喜助, 吉田孝, 漆化学の進歩, アイピーシー, 1999
- [2] 気象庁ホームページ www.jma.go.jp/
- [3] 財団法人 日本・ベトナム文化交流協会ホームページ www.jvca.or.jp/
- [4] Rong Lu et al, *Prog. Org. Coat.* 2004, 51, 238-243

ラッカーゼ酵素を用いたフェノール性化合物の酸化反応

曾我浩司 陸榕 宮腰哲雄

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻

1. 緒言

ラッカーゼは各種漆や、真菌 (カビ、キノコ) などに含まれ、主に *o*-、*p*-ヒドロキノン、アミノフェノールやフェニレンジアミン、アスコルビン酸などをよく酸化することが知られており、一酸化炭素により抑制されないという点で、他のフェノールオキシダーゼと区別される。

漆由来のラッカーゼにおいては、分子量が 11 万~14 万、炭水化物の含有量は約 45 %、産地によりその色の違いが確認されており、日本および中国産の漆由来のラッカーゼは淡青色を呈し、インドシナ産のものは淡黄色を呈することが確認されている。日本、中国産のラッカーゼの色はラッカーゼにキノイド構造を有する青色色素が緊密に結合していることに由来している。これらのラッカーゼの色の違いによる特性については現在のところ明らかにされていない。

ラッカーゼは菌類からも高度に精製される。分子量は漆由来のラッカーゼよりも小さく 6 万程度で炭水化物含有量が 10 %と低い。菌類にはカビやキノコなどがあり、植物を分解する菌である木材腐朽菌のなかでもリグニンを分解する菌は白色腐朽菌と呼ばれる。これらの中に含まれているラッカーゼが強力な酸化力を持ち難分解性重合体であるリグニンを分解する。

また、ラッカーゼはペルオキシダーゼと違い過酸化水素などの反応開始剤の必要が無く、空気中の酸素と水のみで反応するため環境適応性が高い。そして幅広い基質特異性を持っているため様々な反応に対して応用が利くと考えられている。

本研究では、植物中に豊富に存在し、近年では米糠から安価に抽出されるフェルラ酸に着目した。フェルラ酸は、ラッカーゼなどの

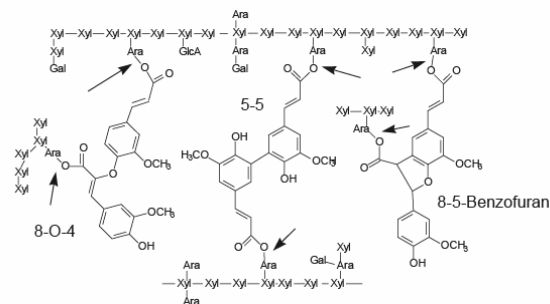


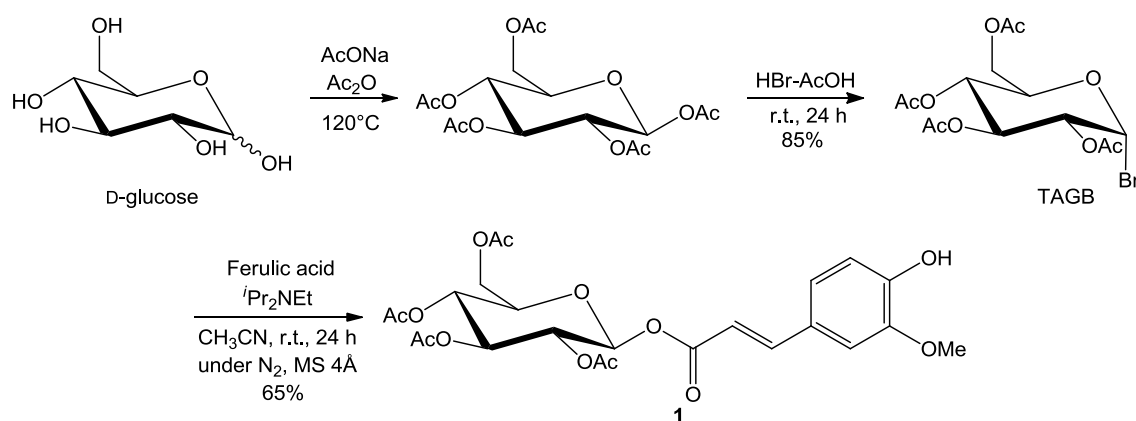
Fig. 1 Structure of the main diferulate cross-links described in plant cell walls.

酸化酵素の働きにより、重合し多糖間および多糖-リグニン間を架橋している。この重合物が、細胞壁の強度を調節する役割を担っているが詳細は明らかにされていない。これらのことから、本研究では、モデル化合物としてフェルラ酸グルコース配糖体を合成し、カワラタケ、コウジカビおよび漆由来のラッカーゼ酵素を用いて脱水素重合反応を行った。由来の異なる酵素によるフェルラ酸配糖体の反応性の違い、生成した二量体の NMR による構造解析と MALDI-TOF-MS を用いた 3 量体以上の重合物についての分析を行った。

2. 実験と結果

2.1. フェルラ酸グルコース配糖体の合成

フェルラ酸グルコース配糖体 (**1**) は、D-グルコースを出発原料として、アセチル化および臭素化を行うことでブロモ化糖である TAGB を得、その後フェル



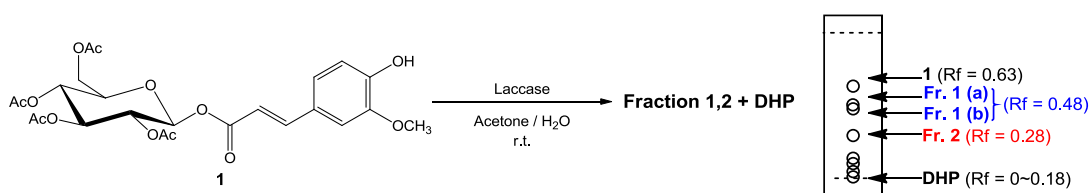
Scheme 1 Synthesis of glucosyl ferulate

(**1**).

ラ酸を配糖化することにより合成した (**Scheme 1**)。

2.2. 由来の異なるラッカーゼ酵素を用いたフェルラ酸グルコース配糖体 (**1**) の脱水素重合反応

脱水素重合反応は、フェルラ酸グルコース配糖体 (**1**) 0.15 mmol をアセトン 3 ml に溶解した基質溶液とラッカーゼ酵素を純水 3 ml に溶解した酵素溶液を一度に混合し、室温下で攪拌することで行った (**Scheme 2** and **Fig. 2**)。反応の経時



Scheme 2 Laccase-catalyzed polymerization of glucosyl ferulate. **Fig. 2** TLC of reaction product (Eluent ; *n*-hexane:ethyl acetate = 1:2)

変化を、イアトロスキャンを用いて追跡した (Table 1)。

ラッカーゼ酵素の反応性は、基質が完全に消費される時間から、コウジカビ由来の酵素に比べ、カワラタケ由来の酵素の方が高いと考えられた(Entries 5 and 9)。これは、酵素活性値がカワラタケ由来の酵素が、コウジカビ由来の酵素に比べ高いためであると考えられる。一方で、中国城口産生漆由来の酵素では、酵素量を増やしても重合の進行に差異は見られなかった(Entry 11)。重合の進行は、二量体の生成と DHP の生成が同時に起こっていることから、基質と二量体に対するラッカーゼ酵素の基質特異性は、同程度であることが考えられる。

Table 1 Effect of laccase on reactivity of glucosyl ferulate.

Entry	Laccase		Time [h]	Product ratio [%] ³⁾			
	Source	Activity		1	Fr. 1	Fr. 2	DHP
1	<i>Aspergillus</i> sp. ¹⁾	966	1	81	7	7	5
2			30	15	19	35	
3			1	5	5	89	
4	<i>Trametes</i> sp. ¹⁾	2702	1	22	14	11	53
5			10	4	3	84	
6			0	0	0	100	
7	Chinese raw lacquer ²⁾	633	120	86	4	4	5

1) Glucosyl ferulate : 0.3 mmol, Laccase : 5 mg, solvent ; acetone 3 [ml] water 3 [ml], r.t.

2) Glucosyl ferulate : 0.3 mmol, Laccase : 100 mg, solvent ; acetone 10 [ml] water 10 [ml], r.t.

3) Determined by TLC/FID latroscan, eluent ; *n*-hexane : ethyl acetate = 1 : 1 (v/v)

2.3. NMR を用いた重合中間体 Fr. 1 および Fr. 2 の構造解析

重合中間体 Fr. 1 および Fr. 2 をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ; *n*-ヘキサン : 酢酸エチル = 1 : 1) により分離し、NMR により解析を行った (Solvent : DMSO-*d*₆)。

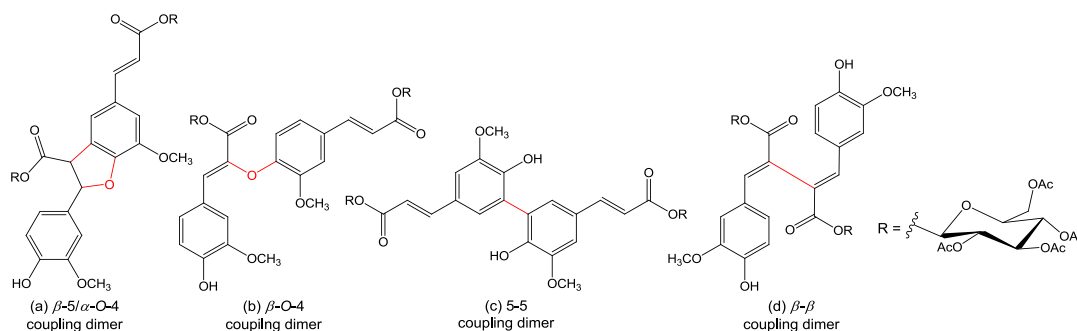


Fig. 3 Structures of oxidative coupling dimer.

解析の結果、**Fr. 1** は(a) β -5/ α -O-4、(b) β -O-4、(c) 5-5 結合、**Fr. 2** は (d) β - β 結合を有する二量体であることが分かった (**Fig. 3**)。

2.4. ^{13}C -NMR による脱水素重合物 (DHP) の分析

DHP の解析は、二量体の測定結果を基に、特徴的なカーボンシグナルを比較した (**Fig. 4**)。

解析の結果、**Fr. 1** および **Fr. 2** の二量体のシグナルが DHP にも確認された。また、NMR データベースから 148.21ppm の 4-O-5 結合に由来するピークおよび 125.03ppm の β -5 結合に由来するピークが確認された²⁾。

これらのことから、高分子量化の過程において、二量体では確認されなかった結合様式が生成していることが示唆された。

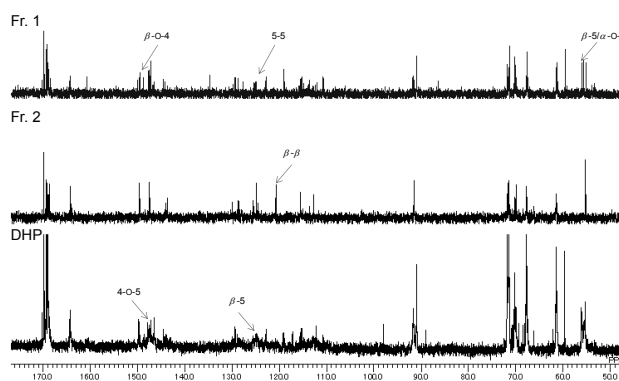


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of dimers and DHP.

2.5. MALDI-TOF-MS による DHP の分析

MALDI-TOF-MS を用いて、DHP の分析を行った。マトリックスとしてシナピン酸 (SA)、カチオン化剤にヨウ化ナトリウム (NaI)、溶媒にアセトニトリル

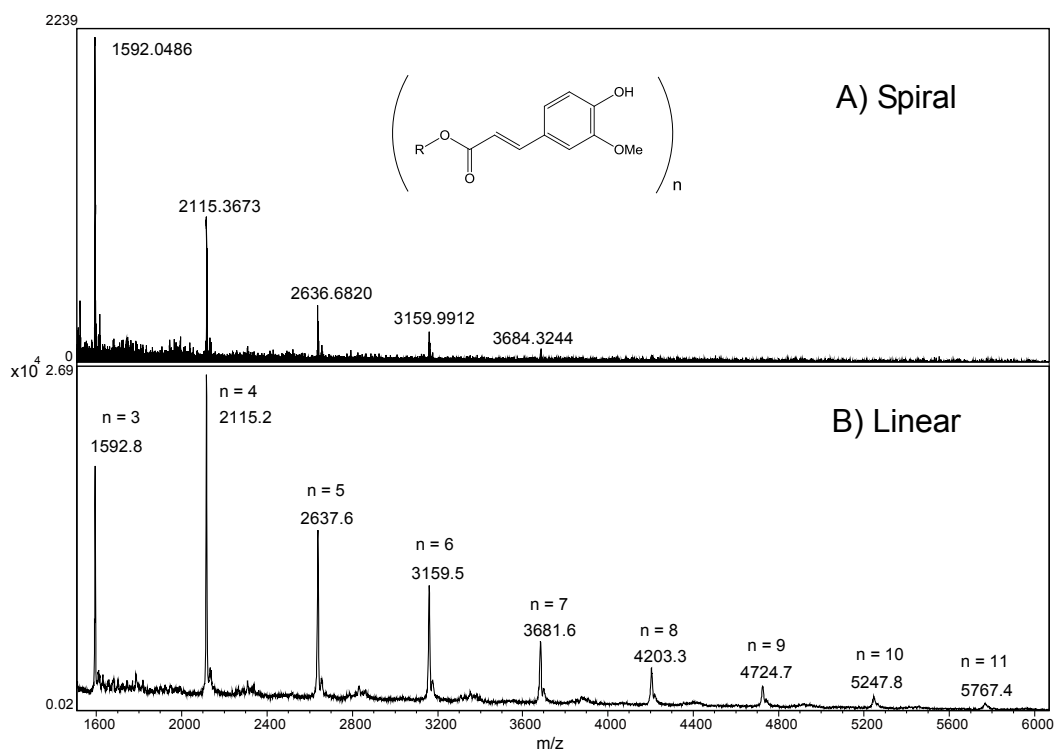


Fig. 5 MALDI-TOF-MS spectra of DHP : A) spiral mode, B) linear mode.

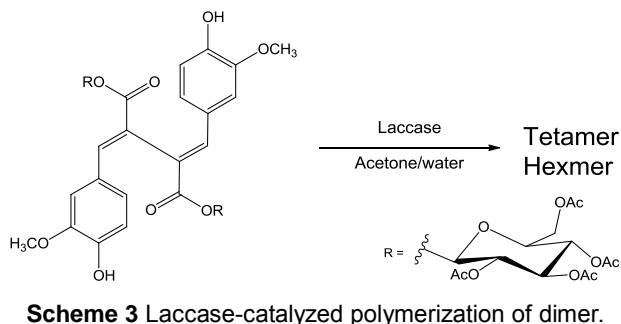
を用いた (Fig. 5A and 5B)。

スパイラルモードでの測定の結果、3~7 量体の生成が確認された (Fig. 5A)。しかし、分子量分布測定においてピークトップが 5000 程度であるのに対して、MALDI-TOF-MS では、3500 程度までしか検出されなかった。このことから、3500 を超える高分子量体については、イオン化されていないもしくは生成したイオンの寿命が短いために検出されないことが考えられる。

そこで、イオン化されているかを確認するためにリニアモードでの測定を行った。測定の結果、スパイラルモードでは検出されなかった、8~11 量体が検出された (Fig. 4B)。このことから、8~11 量体については、イオン化はしているが、イオンの寿命が短いためにスパイラルモードにおいて検出器まで到達しなかったと推察された。このため、イオン化剤の検討が必要であると考えられた。また、これまで分子量分布でしか重合の確認が出来ていなかったが 3~11 量体まで等間隔に生成していることが分かった。

2.6. β - β 結合を有する二量体を基質としたラッカーゼ酵素による重合

アセトン 3 ml に溶解させた Fr. 2 と純水 3 ml にラッカーゼ酵素を溶解させた酵素溶液を一度に混合し、室温下で脱水素重合反応を行った (Scheme 3)。反応終了後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより Fr. 2 と脱水素重合物 (DHP) を分離した。



2.7. 重合物の分析

分子量分布測定の結果、生成物は 4~8 量体であることが分かった (Fig. 6)。これは、フェルラ酸配糖体を基質とした場合と同程度であり、Fr. 2 を基質とした場合においてもラッカーゼ

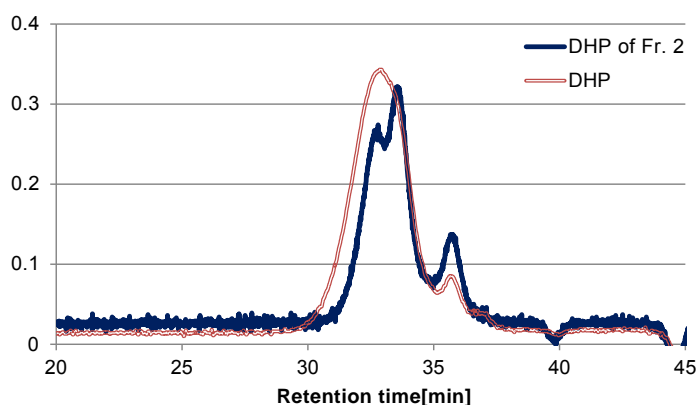


Fig. 6 GPC chart of Fr. 2 polymerization products.

酵素による重合は進行することが分かった。また、MALDI-TOF-MS により生成物の詳細な確認を行ったところ主に 4 量体および 6 量体が生成し、二量体が分解した構造や 3 量体等は確認されなかった。このことから、**Fr. 2** に対するラ

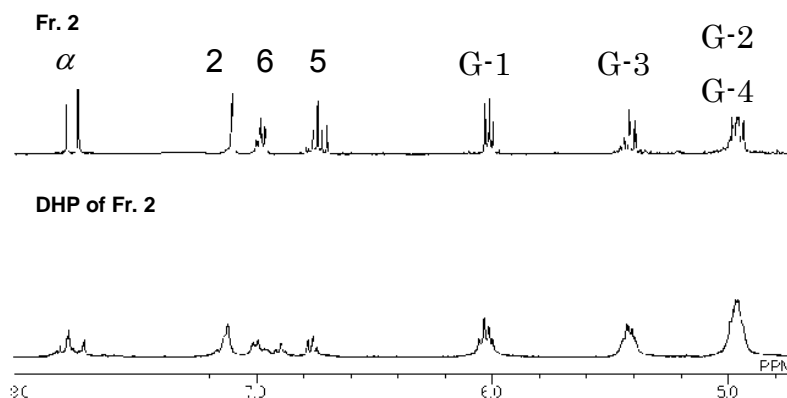


Fig. 8 NMR spectra of Fr. 2 and DHP.

ッカーゼ酵素の酸化反応は、単量体の酸化反応と同じ機構で起こっていることが推察された。

IR により、重合体と **Fr. 2** の比較を行った (Fig. 7)。3400 cm^{-1} 付近の水酸基のピークの増加、1750 cm^{-1} 付近のカルボニル基の増加から重合が進行していることが示唆された。しかし、重合に伴う新出ピークは見られなかった。このことから、**Fr. 2** の構造を保ったまま重合が進行していると考えられる。

$^1\text{H-NMR}$ の結果から、ベンゼン環上の 2、5、6 位および α 位のプロトン数の比較を行った (Fig. 8)。**Fr. 2** では全てのプロトン比は一致している。一方、重合体では α 位、2 位および 6 位のプロトン比は同じであるのに対して 5 位のプロトン比は約半分である。このことから、5 位同士で重合が進行していると考えられる。

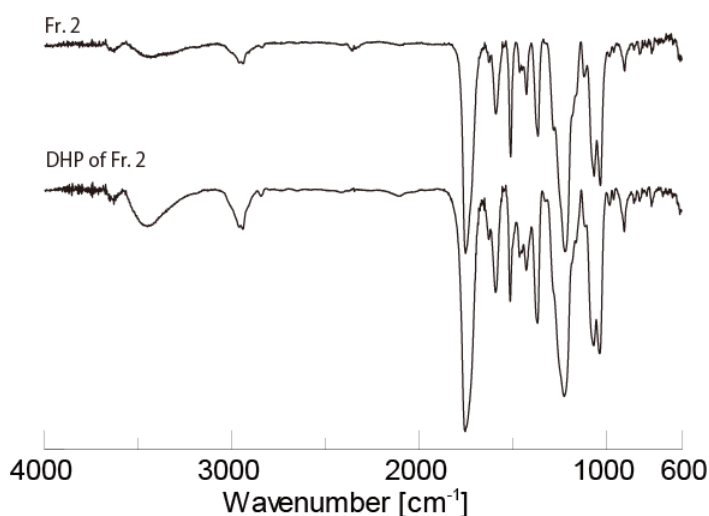


Fig. 7 IR spectra of Fr. 2 and DHP.

2.8. 重合体のシリル化

Fr. 2 が 5-5 結合してできる 4 量体であることを確認するため、4 量体の水酸基数の確認を行った。BSTFA を用いて **Fr. 2** の重合物に対して水酸基のシリル化を行った。その後、MALDI-TOF-MS により測定し、シリル化前とシリル化後の比較を行った (Fig. 9)。

Fr. 2 の重合物の測定の結果、シリル化を行うことで 4 量体のピークが m/z 2115 から m/z 2403 にシフトしている事が確認された。そのため生成した 4 量体は構造中に水酸基を 4 つ持つことが分かった。このことから水酸基を 3 つ持つ 4-O-5 結合のような水酸基を介する結合ではなく 5-5 結合による重合が優先的に進行していることが推察された。

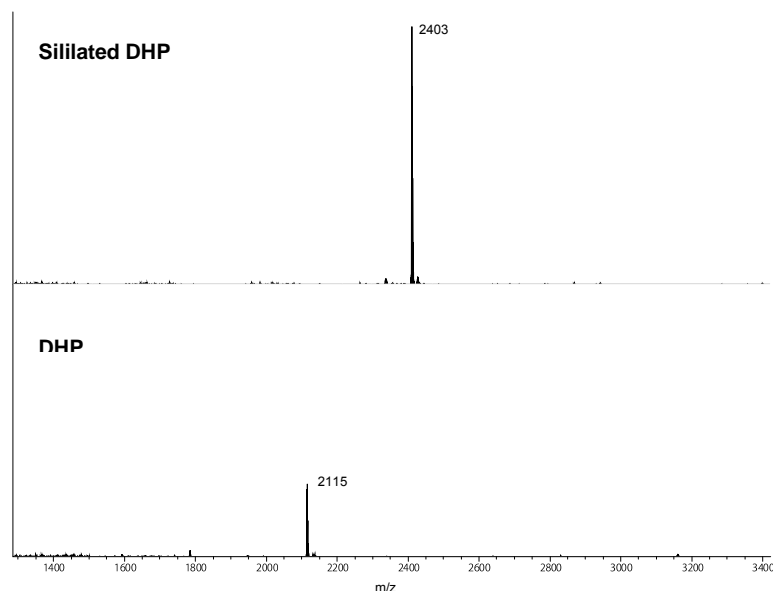


Fig. 9 MALDI-TOF-MS spectra of DHP and silylated DHP.

3. 結言

漆由来のラッカーゼ酵素では、フェルラ酸配糖体に対して基質特異性が低く反応が進行しないことがわかった。しかし、キノコおよびカビ由来では重合が進行し、二量体および脱水素重合物の生成が確認できた。二量体は、NMR による解析の結果、 β -5/ α -O-4、 β -O-4、5-5 結合、**Fr. 2** は β - β 結合を有する二量体であることが分かった。脱水素重合物は、3~11 量体が等間隔に生成していることが確認できた。

二量体を基質とした重合では、4、6 量体が主に生成し、重合が進行することがわかった。4 量体については、IR、NMR および MALDI-TOF-MS により **Fr. 2** が 5-5 結合をして結合している構造であることが推察された。また、重合物のシリル化において、水酸基を三つもつ構造は確認出来なかった。これらのことから、ラッカーゼ酵素による重合において、4-O-5 結合は生成しづらいことが示

唆された。

4. 参考文献

- 1) M.-T. García-Conesa et al. *Carbohydrate Polymers* **2001** 44 319–324
- 2) Sally A. Ralph, Jonh Ralph and Larry L. Landucci. **2004**. NMR Database of Lignin.

論文

南遺跡における縄文時代の出土遺物と、その化学分析

湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄
早坂仁敬、目黒まゆ美

1. 南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用

さいたま市遺跡調査団
早坂仁敬・目黒まゆ美

2. 南鴻沼^{こうぬま}遺跡における縄文時代の出土遺物の化学分析

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻
湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄

論文

南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用

早坂仁敬・目黒まゆ美
さいたま市遺跡調査団

はじめに

漆の利用に関する歴史は縄文時代にまで遡り、塗料の他にも、膠着性を生かした接着剤として用いられてきた。本稿で対象とする埼玉県さいたま市南鴻沼遺跡では、縄文時代中期から晩期における漆製品が出土している。周辺には、寿能泥炭層遺跡など縄文時代の漆製品が出土した遺跡が分布しており、漆文化の地域性や、縄文時代における漆工技術のあり方を検討していくためにも、南鴻沼遺跡の資料を考古学、科学の両面から分析していく必要がある。

本稿では、今回科学分析の対象となった、南鴻沼遺跡出土の漆工技術に関する資料について観察所見を述べ、これまでの研究成果や類例と比較し、考古学的意義について検討する。

1. 南鴻沼遺跡の概要

埼玉県さいたま市中央区大戸 1 丁目に所在する南鴻沼遺跡は、鴻沼低地と呼ばれる沖積低地に位置している。鴻沼低地は、東側の大宮台地浦和支台と西側の日進与野支台に挟まれた、南北に細長い低地である。遺跡は東側の浦和支台西縁部に沿う形で低湿地部分に広がっている（第 1 図）（第 2 図）。

都市計画道路町谷本太線の築造に伴い、さいたま市遺跡調査会が平成 23 年 10 月から平成 25 年 3 月まで発掘調査、同年 6 月からの整理作業は、現在継続中である。

今回の調査によって縄文時代から近世に至る遺物が出土し、複合遺跡であることを確認した。特に縄文時代中期・後期・晩期の遺物が主体であり、土器や石器の他に、種実、漆製品、木製品、加工木等が出土している。また、縄文時代後・晩期の層からは水場遺構が検出されており、縄文時代における水場利用の痕跡が明らかとなった。（早坂）

2. 南鴻沼遺跡出土資料と関連研究

2-1. ウルシの木の搔き傷

今回、科学的な分析が行われたウルシの木（加工木 No. 113）は、B-4 グリットの縄文時代中期の草本泥炭層（南鴻沼 6 層）より出土し、放射性炭素年代測定の結果は、2890～2694cal BC（縄文時代中期後葉 加曾利 E I～III 式期併行）であった。

残存している木材は長さ 113.0 cm、長径 3.5cm、短径 2.5 cm の丸木である。土圧により扁平化しているため正確には不明であるが、おそらく当時の径は 3cm 前後であったと考えられる。年輪は 6 年輪で、幹か枝かは不明である。木材の表面は酸化により黒色化しており、端部に加工の痕跡（写真 1）が確認できた。横たわった状態で出土した為、漆搔き後に伐採され、廃棄されたのか杭として使用されていたのかは明確ではない。

表面には、木質部に到達する細い傷が 9.0cm から 14.5cm の間隔で合計 9 本確認できた。（写真 2）今回、漆同定を行った部分では、マイクロスコープで黒色物質が付着していることが確認できた。（写真 3）。付着していた黒色物資の分析結果は、漆であることが明らかとなった。

傷は、ミミズ腫れ状の細い盛り上がり確認できるものもあるが、多くは浅い線状の溝が残っているのみであった。しかし、傷が断続的に 1 周し、ほぼ一定の間隔であることをふまえ、本資料の傷は漆搔きによるものと判断した。

ここで比較対象資料として、東京都東村山市下宅部遺跡の例を挙げておきたい（下宅部遺跡調査団 2006）。下宅部遺跡からは、搔き傷のあるウルシ材が 44 本（2014 年現在）出土している。これらは、縄文時代後期の河道で杭として利用されていた資料である。放射性炭素年代測定により、古いもので 2200～1900calBC（縄文時代後期前葉 堀之内式期）、新しいもので 1800～1600calBC（縄文時代後期中葉 加曾利 B 式期）と、縄文時代後期前葉から中葉の範囲に帰属することが明らかとなり、縄文時代では初の事例となった。

千葉敏朗によって分析された 44 点分の搔き傷は、間隔が最小 7.5cm、最大 19.5cm、平均 14.1cm であった（千葉 2013）（写真 4）。材の直径は、最小 2.2cm、最大 8.2cm であり、多くは 6.0cm 以下のものである。千葉は、傷の間隔と材の直径の関係性に着目し、基本的に材が細くなるほど搔き傷の間隔が狭まる傾向を指摘した。南鴻沼遺跡出土のウルシノキの径と傷の間隔も、千葉の統計から大きく外れることはない。

日本で最古のウルシの木は福井県鳥浜貝塚で出土し、放射性炭素年代測定の結果、縄文時代草創期（約 12600 年前）の自然木である（鈴木・能城ほか 2012）。最古の漆製品は、北海道函館市の垣ノ島 B 遺跡で発見されており、土坑墓から漆糸と思われる編布状の副葬品が検出され、放射性炭素年代測定の結果、縄文時代早期（約 9000 年前）であることが判明している（南茅部町埋蔵文化財調査団 2002）。

このように、漆に関連する考古学的な資料は、縄文時代草創期にまで遡るものの、漆の樹液を採取した痕跡をもつウルシの木の出土例は、これまでは下宅部遺跡の資料が唯一の事例であり、漆樹液の採取を含めた漆製品の製作工程の検討は、縄文時代後期まで時期を下る必要があった。今回の南鴻沼遺跡におけるウルシの木の搔き傷の発見は、縄文時代中期後葉に漆製品の製作の為にウルシが管理され、また漆樹液の採取が南鴻沼遺跡周辺で行われていたことを考古学的に証明する事例となる。さらに同遺跡で、縄文時代中期の漆製品が出土したことは、当該期にウルシの管理から樹液の採取、漆製品の製作といった一連の工程が、周辺の集落によって計画的に行われてきた事を示唆する重要な事例といえよう。

2-2. 矢柄付き石鏃

矢柄と膠着剤の残存する石鏃が、縄文時代後期前葉から中葉の草本泥炭層（南鴻沼 3 層）から 2 点出土した。

石器 No. 1045 の石鏃（写真 5）は D-7 グリットから出土し、長さ 2.3cm、幅 1.6cm、厚さ 0.25cm であり、重量は矢柄を含め 1.131g である。

石鏃には直径 6mm の矢柄が膠着剤で装着されており、現在樹種同定依頼中である。

本資料は X 線写真で確認していないため内部構造は推測の域を出ないが、埼玉県寿能泥炭層遺跡より出土した矢柄の残った石鏃の装着状態と酷似しており（近藤 敏 1984）（第 3 図）（写真 6）、石鏃基部の抉りを矢柄が挟み込んでいる状態も想定出来る。

石器 No. 1055 の石鏃（写真 7）は、D-8 グリットから出土し、長さ 2.5cm、幅 1.5cm、厚さ 0.3cm であり、重量は矢柄を含め 0.918g である。

片面のみに残存する矢柄は、長さ 2.2cm、最大幅 0.7cm、最小幅 0.05cm、厚みは最大 0.2cm であり、先端に向かい尖っていく。石鏃の先端 0.05cm の部分ま

で、膠着剤である漆が残存していることから、石鏃の先端と矢柄が重なるほどに深く挟み込まれていたことがわかる。矢柄の残存量が極めて微量なため、樹種同定は行わなかった。

石鏃のもう一方の面には矢柄自体は残存しておらず、膠着剤のみが2本、ハの字形の線状で1.7cmの長さで残存する。両面ともに膠着剤の最大幅が0.7cm程度であることから、石鏃基部を矢柄が挟み込んでいる状態であったと考えられる。

矢柄に付着していた膠着剤を分析した結果、石器No. 1045の矢柄からは漆が、石器No. 1055からは漆とアスファルトが用いられている事が明らかとなった。

縄文時代にアスファルトを膠着剤として使用する例は、縄文時代前期以降に北海道・東北・北陸で見られる。一方、関東地方では、縄文時代後期以降に若干見られるようになるが、東日本北部のアスファルト使用状況と比較すると、関東地方南部では存在が希薄であり、低調である。しかし南鴻沼遺跡では、膠着剤にアスファルトと漆を併用していたことが分析により明らかとなった。今後は、縄文時代の膠着剤の時期的、地域的な傾向を検討していく上で、同一の膠着剤に複数の材料を用いる可能性も想定していくべきであろう。（目黒）

2-3. 弓（木製品 No. 1148）（写真 8）

縄文時代後期前葉から中葉の草本泥炭層（南鴻沼3層）、C-6グリッドから出土し、放射性炭素年代測定の結果、2140～1973calBC（堀之内式期）に帰属することが判明した。木取りは芯持ち丸木で、一部が裂けて欠損しており、残存長は47.2cm、径は1.7～2.1cmである。樹種はニシキギ属を用いている。

弓幹部分は、幅0.2cm程度の樹皮を巻きつけたあと、表面に赤色の漆を塗布している。弦かけ部である弭を、削り出して円頭状に形を調整した後、刻みを全周させ、表面に黒色の漆を塗布している様子が観察出来る。肉眼では、弓幹部分の赤色の塗膜と、弭部分の黒色の塗膜との塗り重ね順は捉える事が出来なかった。

また、弓幹部分の一部には溝（棒樋）を刻んでいる。棒樋が持つ意味については、弓身の乾燥によるひずみの防止（小柴1987）、弓の上下の均衡をとるため（金沢市教育委員会ほか1986）、といった指摘がなされている。さらに棒樋を刻んだ弓は、縄文時代から古代まで各時代通じて存在し、これらの弓幹は比較的太い傾向が指摘されている（奈良国立文化財研究所1993）。縄文時代の弓は、装

飾のない丸木弓と、漆の塗布、弓幹に樹皮や糸を巻きつけた飾り弓、の大きく2つに分けることが出来る。本資料は漆の塗布や弓幹への樹皮の巻き付けから、後者の飾り弓となる。また、縄文時代の弭の形態については、鈴木信(鈴木 1994)の分類案がある(第4図)。鈴木は弭に対し、削りの有無、刻みが全周するか否か、側面の加工等によって以下の12形態に分類し、後期以降形態が多様化する傾向を指摘している。

- a…節の膨らみを利用し、削り等の加工を加えないもの。
- b…削りによって円・尖頭状に加工し、刻みは付けない。
- c…削りにより円・尖頭状に加工し、刻みを全周させるもの。
- c´…刻みを弓腹まで回さないもの。
- d…弭部分を削り残す事で頭部を作出し、そこに刻みを全周させるもの。
- d´…刻みを弓腹側まで回さない。
- e…弭部分を円筒状に削るもの。
- f…弭部分を凸帯状に削り残すもの。
- f´…弓腹にまで凸帯を回らせないもの。
- g…側面側にV字の刻みを入れるもの。
- h…側面側に緩やかな肩を作出するもの。
- h´…側面側に明瞭な肩を作出するもの。

内田宏美(内田 2001)は縄文時代における弓を全国的に集成し、鈴木分類を基に各時期の弭の形態を分析した結果、草創期～前期はa～c、中期はb、後期はb～f´、晩期はb～h´が中心となる傾向を指摘している。鈴木と内田の論考を基に、本資料の弭の形態について検討すると、形態はc類となり、縄文時代中期を除いては普遍的に出現する形態となる。

また鈴木は後期以降弓幹への糸巻の例の増加を指摘しており、今後は弓を構成する部位ごとの分類に加え、部位同士の組み合わせ等も検討していく必要があるだろう。

2-4. 豎櫛(木製品 No. 1107・1104)(木製品 No. 1115)(木製品 No. 1140)(写真9・10・11)

木製品 No. 1107・1104の豎櫛は、縄文時代後期前葉から中葉の草本泥炭層(南鴻沼3層)から出土した。木製品 No. 1107はC-7グリッド、木製品 No. 1104はC-6グリッドから出土し、接合により同一個体であることを確認した。

頭部の一部と歯部の大部分を欠損する。残存部は、高さ 4.8cm、幅 5.9cm、厚み 1cm である。材の樹種は同定中である。頭部は横長のアーチ形で、歯部を横架材で挟み込み、0.1cm 程度の幅の材で斜格子状に結束させている。頭部の上端の断面は楕円形に近く、結束させた材が表面に浮き出ている。歯部は径 0.2～0.3cm 程度の材を用いており、明瞭に残存するものは 4 本であるが、頭部の観察から元は 10 本で構成されていることが明らかとなった。頭部から歯部まで全体的に赤色の漆を塗布し、頭部の紐状の結束部分などは黒色の漆が観察できる。肉眼では、赤色と黒色の塗り重ね順は確認できなかつた。

木製品 No. 1115 の堅櫛は、縄文時代晩期中葉（安行 3c～3d 式期）の包含層、E-12 グリッドから出土した。頭部及び歯部の大部分が欠損する。残存部は、高さ 3.0cm、幅 2.8cm、厚み 1.2cm である。頭部は全体的に赤色の漆を塗布している。残存部から、頭部の平面形態は中央上辺に鞍部を持つ逆台形状と推測できる。頭部上位の位置に横方向の材を渡し、頭部下位の位置で歯部同士を横方向に渡らせて結束しており、塑形材で塗り固めていると考えられる。歯部は径 0.3cm 程度の材を用いており、大部分が頭部なかばで欠損しているが、4 本を確認した。歯部の樹種はムラサキシキブ属である。

木製品 No. 1140 の堅櫛は、縄文時代晩期中葉（安行 3c～3d 式期）の包含層、D-12 グリッドから出土した。歯部の大部分を欠損するが、頭部の残存状況は良好で完形である。残存部は、高さ 2.3cm、幅 7.3cm、厚み 1.0cm である。頭部は全体的に赤色の漆を塗布している。

頭部の平面形態は、中央上辺に鞍部を持つ横に細長い逆台形状であり、両側面に稜を持ち、頭部上部の両端と中央に微隆起状の装飾が施されている。製作技法は、横材を土台とし、土台に一つずつ穿孔したあと歯部を貫通させ、紐で横材に固定している。さらに土台とした横材を薄い材で覆い、歯の露出を保護して塑形材で塗り固めていると考えられる。歯部は径 0.3cm 程度の材を用いており、大部分が頭部なかばで欠損しているが、12 本を確認した。歯部の樹種はムラサキシキブ属である。

縄文時代の堅櫛は、材を削って製作する刻歯式と、歯部を横架材に組んで製作する結歯式の 2 つがある。今回対象とした 3 点ともに結歯式の堅櫛である。

堅櫛の研究は、寿能泥炭層遺跡出土資料を対象に、縄文時代後期と晩期に歯の結合手法の差異を指摘した山田昌久・山浦正恵（山田・山浦 1985）、北海道の資料を中心に形態分類を行った小林幸雄（小林 1989b・2008）（5 図）、型式的変

遷と地域性について言及した岡村道雄（岡村 2010）等によって表面形態や内部構造の側面から行われてきた。

これまで行われた分類案と南鴻沼遺跡出土資料とを対比させてみると、縄文時代後期前葉から中葉と考えられる木製品 No. 1107・1104 の堅櫛のアーチ形態は、詳細な地域性は判然としないものの、後期の東京都下宅部遺跡や、新潟県根立遺跡に類例がある（中村 1988）。また晩期中葉の木製品 No. 1140 のような細かい頭部を持つものは、晩期中葉に東北から四国まで分布が広がる傾向を岡村が指摘しており、南鴻沼遺跡出土の堅櫛の形態と時期の関係は、これまでの研究成果と一致しているといえよう。

3. 縄文時代における漆製品の塗膜構造

ここでは、南鴻沼遺跡における漆製品の製作技術を検討するための比較材料として、漆製品の器種と塗膜構造の関係を対象に、時期と地域の傾向をまとめた（第6図）。

縄文時代中期から後期初頭では、使用している顔料がベンガラを主体とする。また、塗り重ねの回数や使用顔料は、樹皮製品や腕輪を除き、器種毎に大差はない。

縄文時代後期前葉以降になると、顔料に朱が増加し始める。また、栃木県寺野東遺跡例のように、後期から晩期という時間幅はあるが、同じ遺跡出土の堅櫛でも、使用顔料や塗り重ね回数に差異が存在する。飾り弓は顔料や塗り重ねの回数に、地域や遺跡単位によって差異が見られる。

縄文時代晩期では、使用する顔料が、北海道から東北はベンガラが主体となる傾向に対し、関東・北陸・西日本では朱も使用しているという違いが見えてくる。また、籃胎漆器や堅櫛に、北海道から東北、関東地方は木屑漆、北陸地方は炭粉漆と地粉漆、西日本では地粉漆を使用する等、若干の地域性が見られるようになる。

こうした地域的な傾向の中で、四柳嘉章は石川県真脇遺跡について、晩期に朱を用いた資料がないことに触れている（四柳 1992）。同じ地域においても、遺跡によっては異なる手法の存在を想定すべきであろう。

以上、漆製品の器種と塗膜構造の関係について、各地の類例から時期的、地域的傾向について概観してきた。その結果、塗膜の塗り重ね回数や使用顔料が、器種と一定の関係にあると同時に、地域や時期的な傾向とも関連しており、複

雑な様相を呈している。また、晩期の真脇遺跡における四柳の指摘のように、地域内での大きな傾向から外れる遺跡が存在することも明らかとなった。

4. まとめと課題

本稿では、南鴻沼遺跡から出土した漆工技術に関連する資料について、従来の研究や他遺跡の類例と比較しながら言及してきた。まとめてみると、搔き傷があるウルシの木が出土したことによって、縄文時代の漆液採取活動が縄文時代中期後半まで遡ることが、実資料として考古学的に証明された。また、縄文時代後期前葉から中葉に、矢柄の膠着物に漆とアスファルトが用いられていたことが明らかとなり、縄文時代における接着剤の地域性を考える上で重要な事例となった。木製品については、弓と竪櫛の形態を対象に従来の研究成果を援用し、地域的・時期的な視点から、南鴻沼遺跡出土資料の検討を行った。漆製品については、日本各地の塗膜構造を器種ごとに集成し、器種と塗膜構造に一定の関係を認めつつも、時期的、地域的な差異の存在を指摘した。

今後は、接着剤としての漆の利用も含め、漆製品の型式学的視点と、塗膜の構造や顔料の種類、胎の素材などとの関係に注目し、南鴻沼遺跡及び周辺地域における漆工技術の通時的な変遷を検討していきたい。(早坂)

謝辞

本稿をまとめるにあたり、下記の方々と諸機関からの御教示、御助言を頂いた。記して感謝の意を表したい。なお、敬称は略させていただきます。

岡村道雄 小倉 均 佐々木由香 千葉敏朗 本多貴之 宮腰哲雄 湯浅健太
さいたま市遺跡調査会 さいたま市教育委員会

参考文献 (塗膜構造例の図で使用した遺跡の文献については紙面の都合上割愛した)

内田宏美 2001 「縄文時代の弓について」『ツンドラから熱帯まで—加藤晋平先生古希記念論文集—』博望
2号 東北アジア古文化研究所

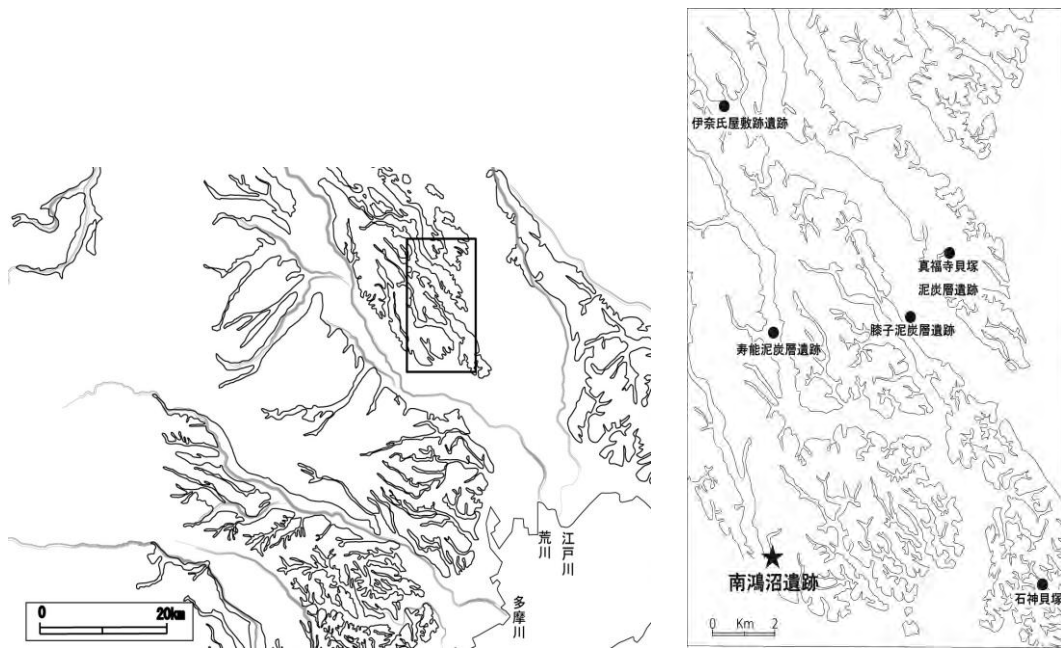
岡村道雄 2010 『縄文の漆』 同成社

金沢市教育委員会ほか 1986 『金沢市新保本町チカモリ遺跡第4次発掘調査 兼土器編』

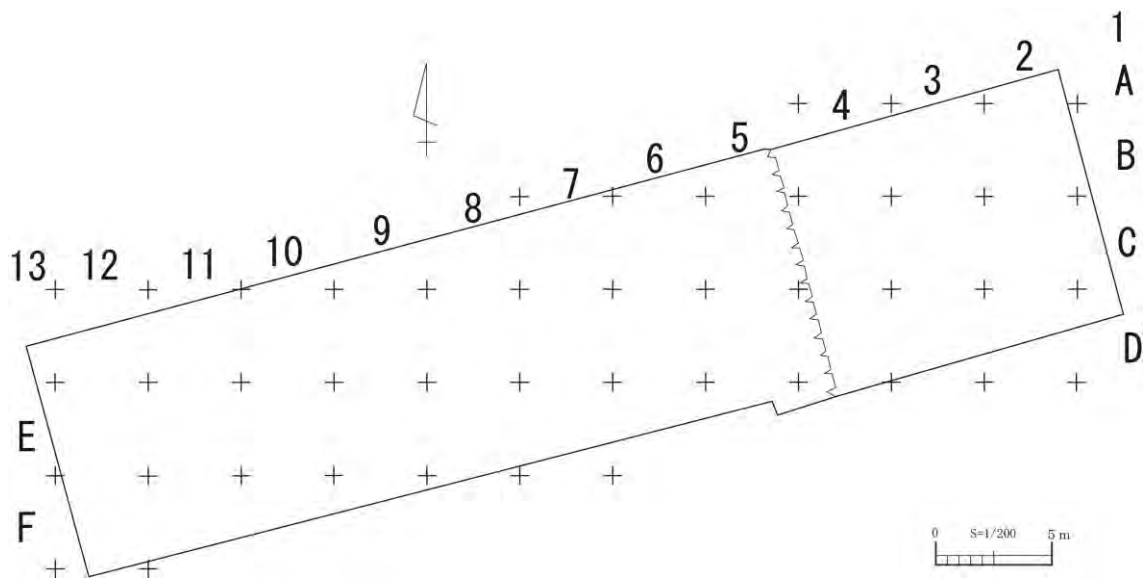
小柴吉男 1987 「荒屋敷遺跡の木製品」『月刊考古学ジャーナル』No. 279 ニューサイエンス社

小林幸雄 1989 「忍路土場遺跡出土漆櫛の製作技法」『忍路土場遺跡・忍路5遺跡』北海道埋蔵文化財
センター

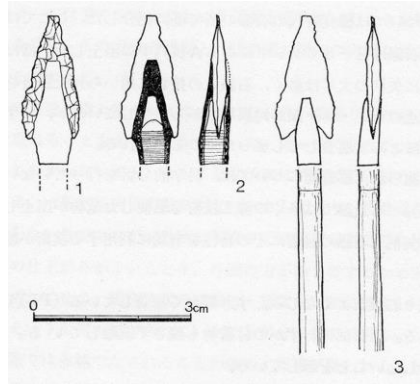
- 小林幸雄 2008 「縄文文化の透かし模様入り漆櫛とその技術」 『北海道開拓記念館研究紀要』第 36 号 北海道開拓記念館
- 近藤 敏 1984 『寿能泥炭層遺跡発掘調査報告書—人工遺物・総括編— (分析調査・考察・総括)』埼玉県教育委員会
- 下宅部遺跡調査団 2006 『下宅部遺跡 I』 東村山市遺跡調査会
- 鈴木 信・臼居直之 1994 「狩猟のための道具」 『季刊考古学』第 47 号 雄山閣
- 鈴木三男・能城修一ほか 2012 「鳥浜貝塚から出土したウルシ材の年代」 『植生史研究』21 日本植生史学会
- 千葉敏朗 2013 『下宅部遺跡IV 漆工関連資料調査報告書』 東村山市遺跡調査会
- 中村孝三郎 1988 『根立遺跡発掘調査報告』 三島町教育委員会
- 奈良国立文化財研究所 1993 『木器集成図録 近畿原始編』
- 南茅部町埋蔵文化財調査団 2002 『垣ノ島 B 遺跡』 南茅部町埋蔵文化財調査団
- 山田昌久・山浦正恵 1984 「漆器の器種と樹種の選択・製作技法をめぐって」 『寿能泥炭層遺跡発掘調査報告書—人工遺物・総括編—』 埼玉県教育委員会
- 四柳嘉章 1992 「9 漆製品」 『北陸自動車道遺跡調査報告 一朝日町編 7— 境 A 遺跡 総括編』 富山県教育委員会



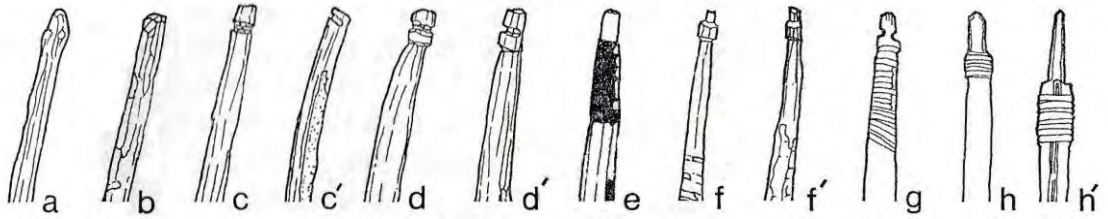
第1図 南鴻沼遺跡の位置



第2図 南鴻沼遺跡調査区及びグリッド図



第3図 寿能泥炭層遺跡出土 矢柄付き石鏃 (近藤 1984 を一部改変)
 1. 実測図 2. 固定状況復原図 3. 矢柄装着方法復原図



第4図 弭の形態分類 (鈴木 1994)

型式	頭部平面形 模 式 図	特 徴	具 体 例
I		・角状突起の強調	鳥浜貝塚 (但し、挽齒型漆櫛)
II	a	・台形状 ・上辺はやや直線的	寿能
	b	・台形状 ・上辺は緩やかな鞍部	忍路土場 寿能
	c	・台形状 ・上辺鞍部は深く凹となり、両端に角状突起、時に透かし模様入り	柏木B・美沢川御殿山・湯の里初田牛20 是川・中山・葺内伊奈氏屋敷跡
III		・方形状	沼津貝塚・浪岡・上川 寿能・羽後土川
IV		・逆台形状 ・上辺は凹となり、両端は翼状突起	山王 武蔵野公園
V	a	・半円形	是川 高谷川
	b	・長半円形	葺内
VI	—	・基本的にはII～Vに属し、装飾部を有する。	是川
	—	・II～Vに属さない異形	亀ヶ岡

第5図 小林幸雄による漆櫛分類試案（小林 1989b）

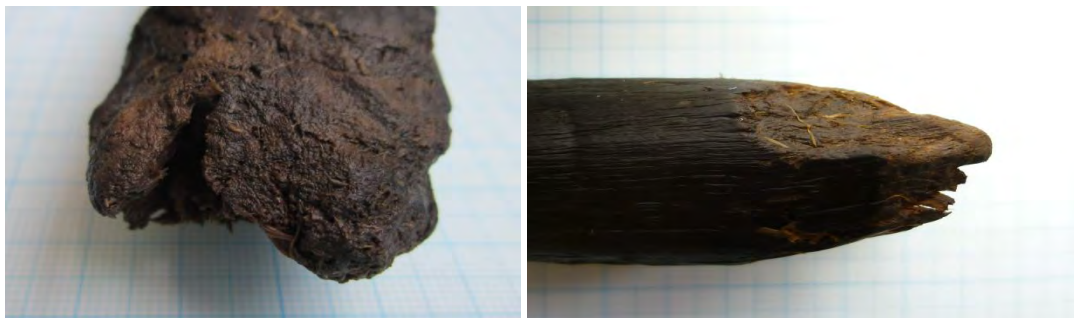


写真1 加工木 No.113 端部

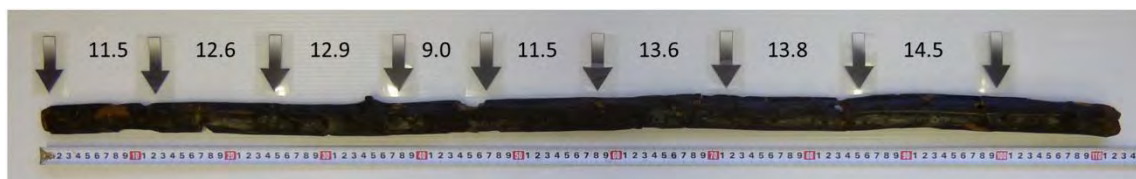


写真2 加工木 No.113 掻き傷の間隔



写真3 加工木 No.113 掻き傷部 (左) とマイクロスコープ写真 (右) (右写真は宮腰哲雄氏提供)

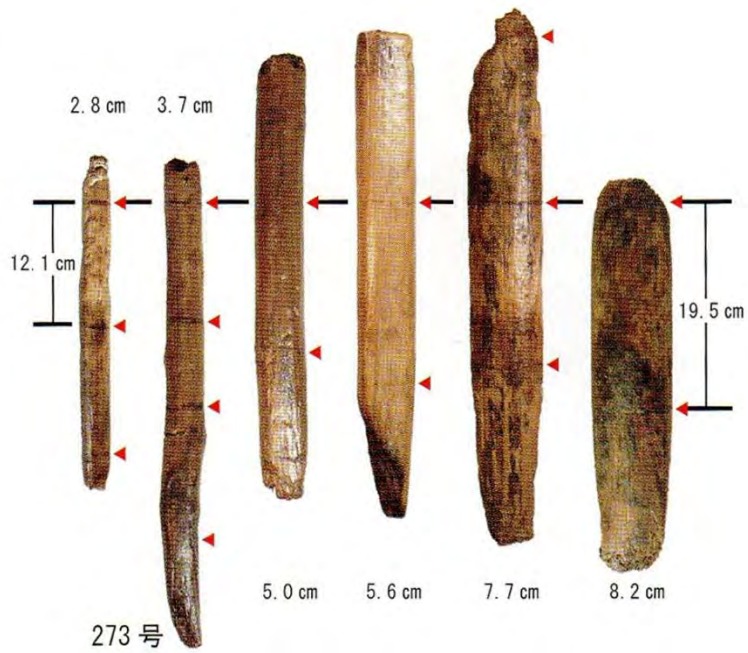


写真4 下宅部遺跡のウルシ杭の直径と傷の間隔の対比 (千葉 2013)

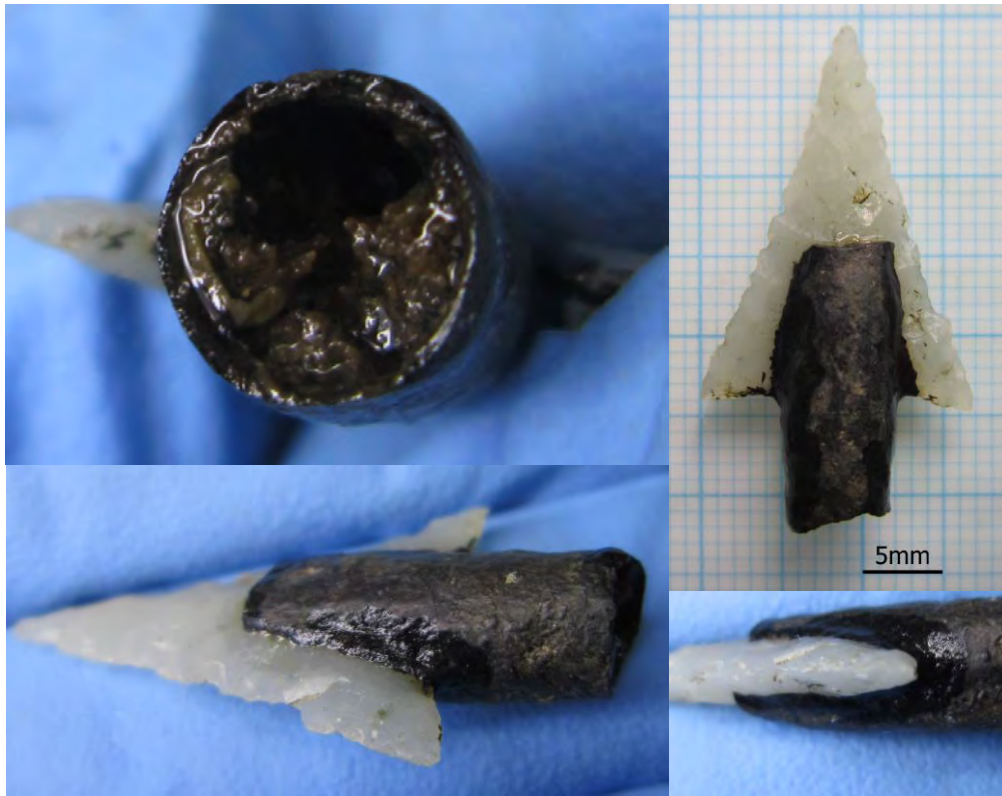


写真5 石器 No.1045

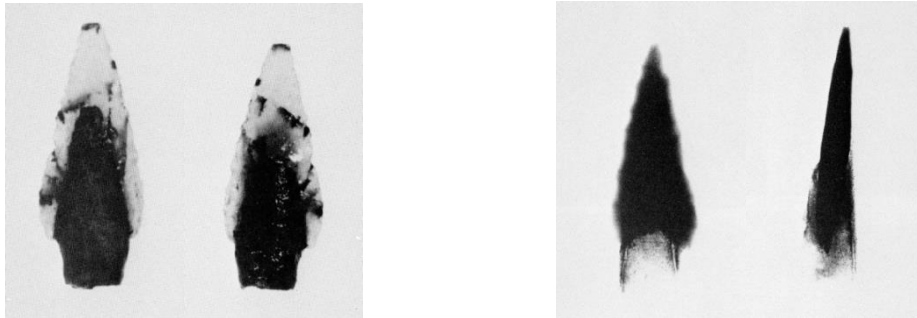


写真6 寿能泥炭層遺跡出土根挟み付き石鏃写真（左）と X線写真（右）（埼玉県教育委員会 1984）



写真7 石器 No.1055



写真8 木製品 No.1148 (飾り弓)



写真9 木製品 No.1107・1104 (堅櫛)

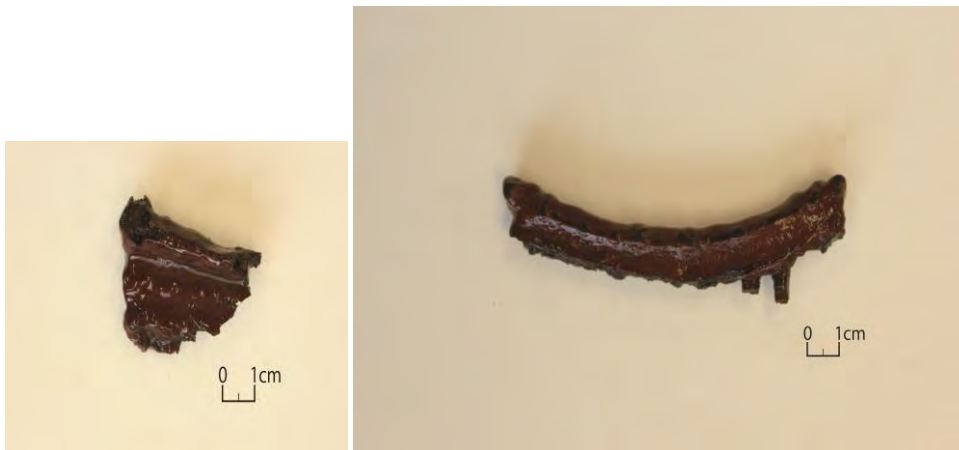


写真10 木製品 No.1115 (堅櫛)

写真11 木製品 No.1140 (堅櫛)

「第6図 縄文時代の漆製品塗膜分析事例」を挿入する！！

南鴻沼遺跡こうぬまにおける縄文時代の出土遺物の化学分析

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻
湯浅 健太、本多 貴之、宮腰 哲雄

1 はじめに

漆は古来より天然塗料として幅広い分野で利用されてきた文化がある。この漆を利用した製品が遺跡から数多く出土している。出土した考古遺物は、古来の人々が生活していた名残であり、その時代の文化を知る上で非常に貴重な手がかりである。そのため、時代・遺跡ごとにおける材料や技術の特徴を把握することは重要である。本稿では、南鴻沼遺跡出土の考古遺物を化学的手法により分析を行い、「漆の有無・種類」、「その他の使用材料」や「作製技術」について述べる。

2 分析試料の概要

南鴻沼遺跡から出土した縄文時代の漆塗り試料は、土器胎・樹皮胎・木胎・繊維胎・矢柄膠着材など多くの遺物が発掘されている。今回分析した試料は、ウルシの木搔き傷（加工木 No. 113）、根挟み付き石鏃（No. 1045, 1055）、木製品（No. 1148, 1107, 1115, 1140）である（本誌中 p. ○○～p. ○○ 早坂・目黒「南鴻沼遺跡における縄文時代の漆関係資料」を参照）。

3 分析手法について

今回行った分析は、漆の有無やその他の材料を推定する熱分解-GC/MS 分析、作製技術を観察するクロスセクション分析と ATR-FT/IR 分析である。

3.1 熱分解-GC/MS 分析

漆は自然環境下で固まり、非常に強固な塗膜を形成する。漆は、一度塗膜になると耐酸塩基性や耐薬品性に優れるため、溶剤に溶かして分析することができない。そこで不活性ガス（He ガス）雰囲気下、500°C で熱分解することで、漆塗膜はばらばらになり漆の構造に由来した成分を形成する。そして測定して

得られた成分を基に漆の存在有無や種類の推定が可能になる。また漆と同様に、溶剤に不溶な固体試料についても熱分解することで、材料に由来する特徴的な成分を基に材料の推定が可能である。

3.2 クロスセクション分析

クロスセクションは横断面図を意味しており、試料の横断面図を観察することで、試料が“どのような工程”、“どのような技法・技術”で作製されているか調べることができる。試料はエポキシ樹脂で包埋し樹脂が硬化した後、研磨しスライドガラスに貼り付けて顕微鏡で観察できる薄さまで再び研磨していく。また観察は透過光観察や反射光観察、偏光観察があり、これらを利用することで色味や粒子の存在など様々な情報を得ることができる。

3.3 ATR-FT/IR 分析

ATR 法は、試料断面図に対して数 μm 四方の範囲でのマッピング測定が可能である。そのため、クロスセクション分析をした試料に対して、どの部分に漆や他の材料が含まれているか分析することができる。

4 分析結果について

4.1 ウルシの木掻き傷 (加工木 No. 113) の熱分解-GC/MS 分析

掻き傷に付着した黒色物質の分析結果は、日本産生漆を塗膜にした試料の分析結果と比較して、検出ピークやピーク形態が一致していた。そのため付着した黒色物質は、漆の存在を示唆しており、*Toxicodendron vernicifluum* 樹の漆であることが明らかとなった。

このウルシの木は加工木であり、放射性炭素年代測定の結果、およそ 4200 年前の縄文時代中期後葉に属していることが報告されている。このことから、この時代の人々がウルシの木から漆液を採取し、利用していたことが推察される。

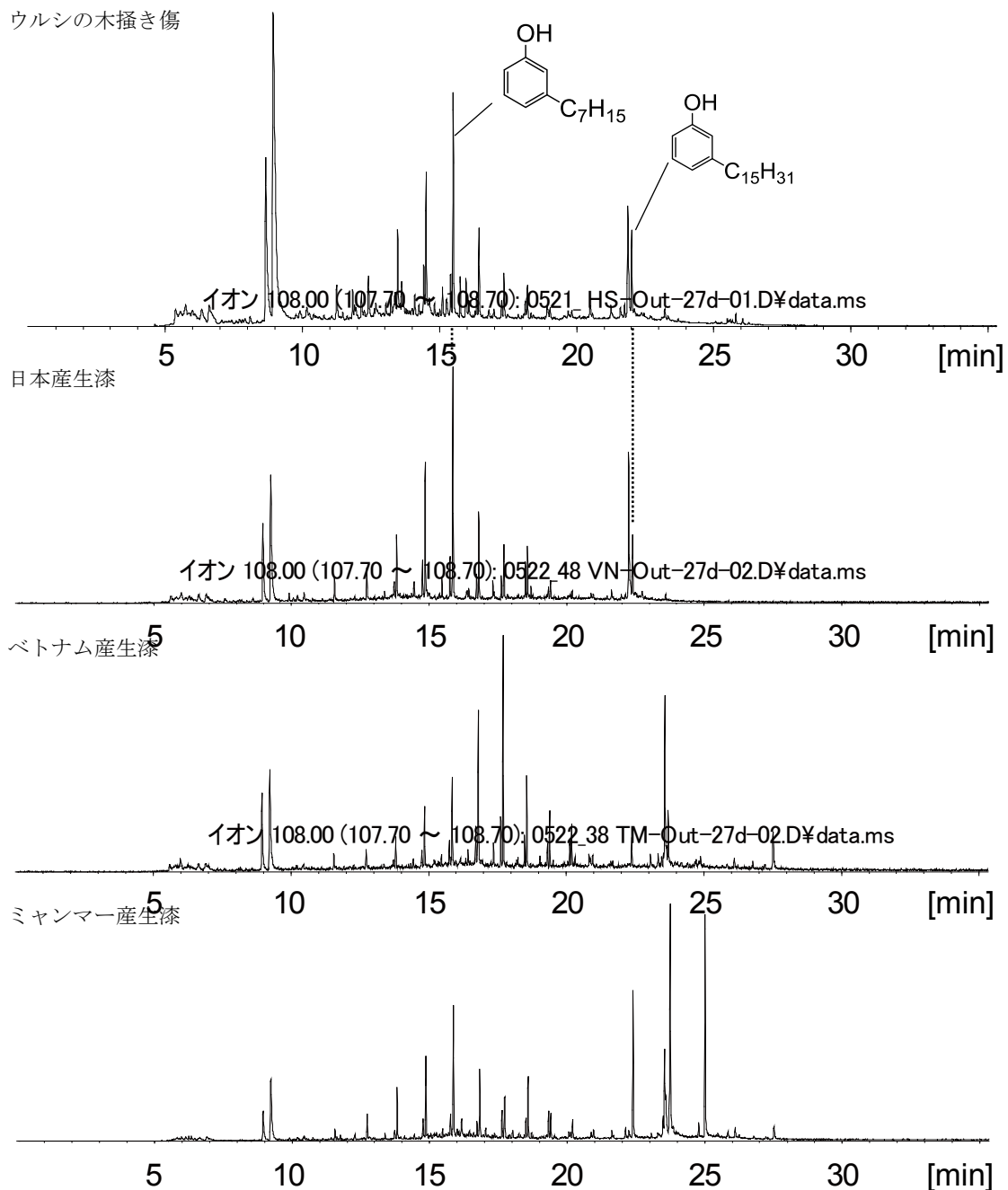


Fig. 1 Comparison of analysis sample and standard

4.2 根挟み付き石鏝（石器 No. 1045, 1055）の熱分解-GC/MS 分析

石器 No. 1045, 1055 の膠着物の分析結果は、どちらも日本産生漆と同様な結果であり、*Toxicodendron vernicifluum* 樹の漆であることが示唆された。

さらに No. 1055 では、漆成分の他にテルペノイドやステロイド成分も確認された。テルペノイドやステロイドは、天然に存在する化合物であり、アスファルト成分に多く見られる。以上の結果から、石器 No. 1045, 1055 の石鏝と根挟

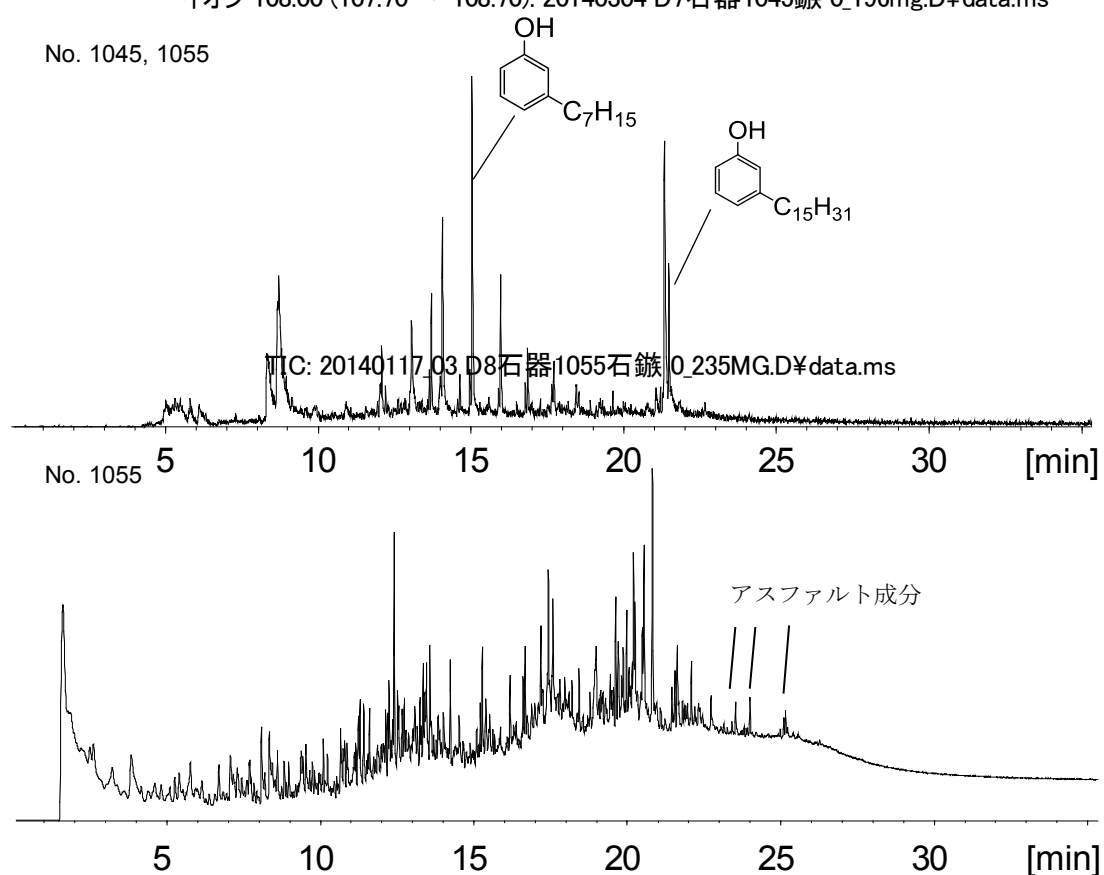


Fig. 2 Mass chromatograms (m/z 108), TIC

みの接着に利用した膠着物は主に漆であり、また No. 1055 については、漆の他にアスファルトを用いていたことが推察された。

4.3 木製品（No. 1148, 1107, 1115, 1140）の熱分解-GC/MS 分析

木製品 4 点の分析結果、すべての試料が漆の存在を示し、*Toxicodendron vernicifluum* 樹の漆を塗装材料として利用していることが明らかとなった (Fig. 3 m/z 108)。

今回分析した木製品はすべて赤色塗装が施されており、歴史的に利用されていた赤色顔料として、朱（硫化水銀, HgS ）や弁柄（酸化鉄, Fe_2O_3 ）がある。そこで、試料の分析結果から赤色顔料である硫化水銀に由来する水銀成分の存在を確認した。水銀は7種類の安定同位体を持っており、木製品 No. 1148, 1107 の2つの試料が水銀由来である7種類の同位体ピークを示した（**Fig. 3 m/z 202**）。これより、木製品 No. 1148, 1107 は、赤色塗装に顔料の朱を用いていることが示唆された。

また4つの木製品は、すべて油脂成分に由来した長鎖脂肪酸ピーク（A16:Hexadecanoic acid, A18: Octadecanoic acid）と短鎖脂肪酸ピーク（A6~A8:Hexanoic acid ~ Octanoic acid）の存在を示した（**Fig. 3 m/z 60**）。しかし木製品 No. 1148 はそれ以外の木製品と比較して、油脂由来の主な成分の他にもピーク（**Fig. 3 m/z 60, A9-A15**）が確認された。この結果から、4つの木製品に使用された油脂について、木製品 No. 1148 は他の木製品とは異なる種類の油脂を利用していることが示唆された。また No. 1148 以外の木製品に利用された油脂は同様な種類であると推察された。

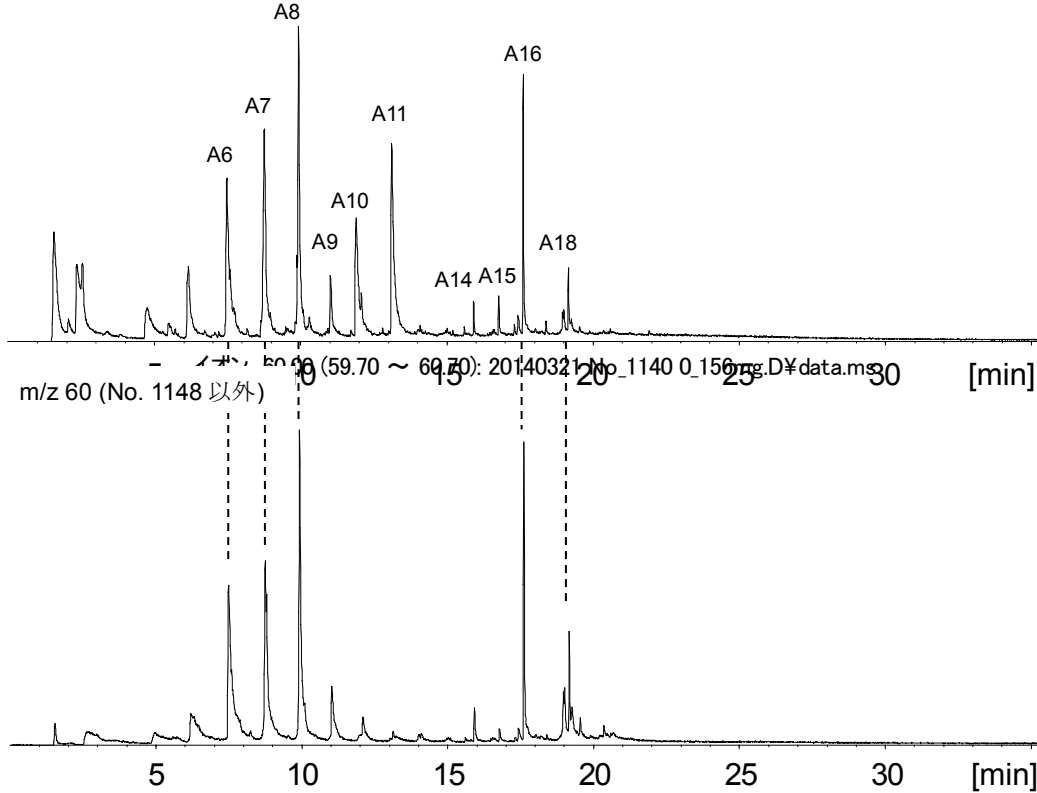
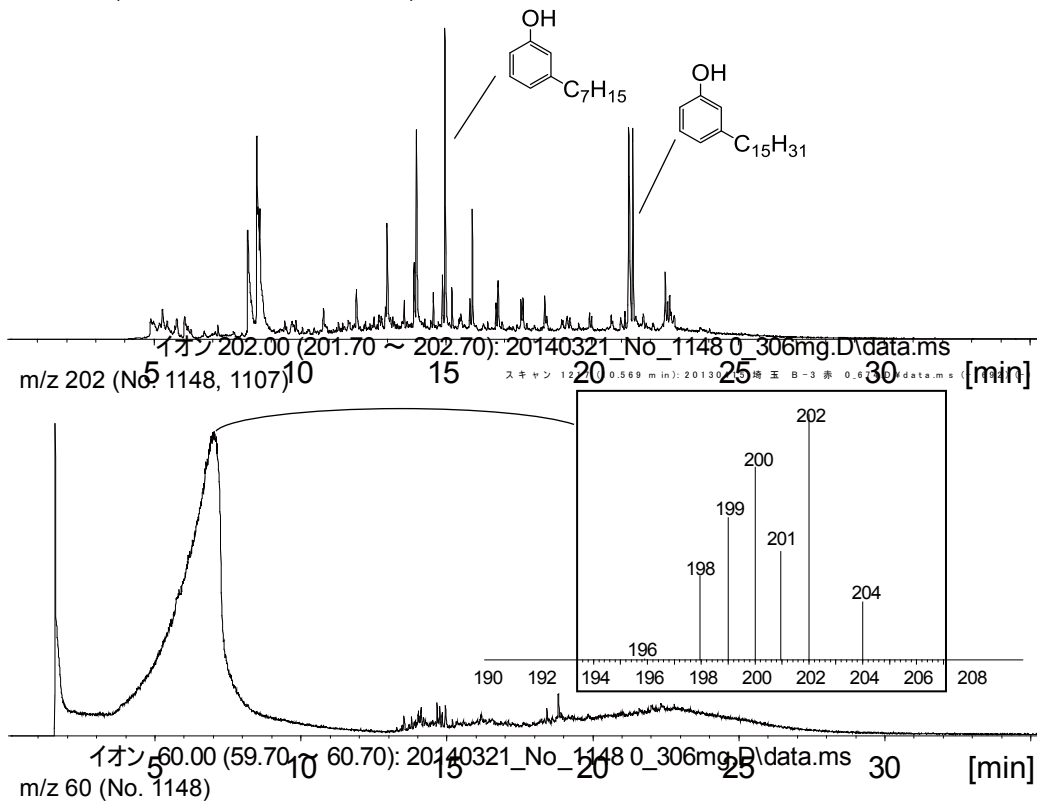


Fig. 3 Mass chromatograms (m/z 108,

4.4 木製品 (No. 1148, 1107, 1115, 1140) のクロスセクション分析と ATR-FT/IR 分析

4.4.1 No. 1148 (弓) の分析結果

この製品はおよそ 4~5 層で作製されていることが確認できた (Fig. 4-1)。製品は木胎であり、その上に糸状や樹皮のようなものを巻いてあることが報告されている。e 層には筒状の中空が集まった球体がいくつも存在しているため、これらが糸のような繊維物と判断し下地であると推察した。また d 層も e 層の一部であることが考えられる。e~a 層の ATR-FT/IR 分析の結果、漆と同様なスペクトルが得られた (Fig. 4-2)。以上のことから、製品は木胎の上に漆液を染み込ませた糸状のものを巻きつけ下地 (e, 300 μm) を形成し、糸状の下地を固定するために漆で下塗り (c, 10~20 μm) をした。しかし、この際に下塗りの漆が糸状の下地に浸透してしまい下地上部に別の層 (d, 10~18 μm) が形成したと考えられる。その後、生漆で中塗り (b, 4~12 μm) をして、最後に赤色顔料と漆を混ぜて赤色塗装の上塗り (a, 10~18 μm) を施したと推察した。熱分解-GC/MS 分析の結果から、この製品の赤色塗装に利用されている顔料が水銀朱であると確認できた。

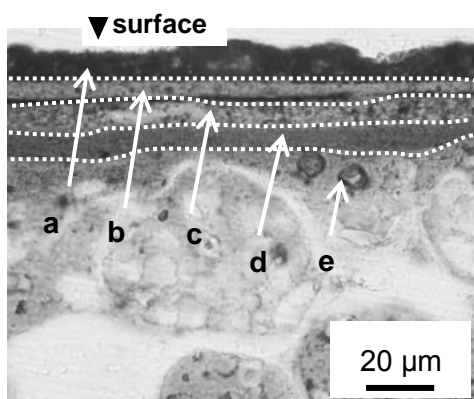


Fig. 4-1 Pictures of cross section

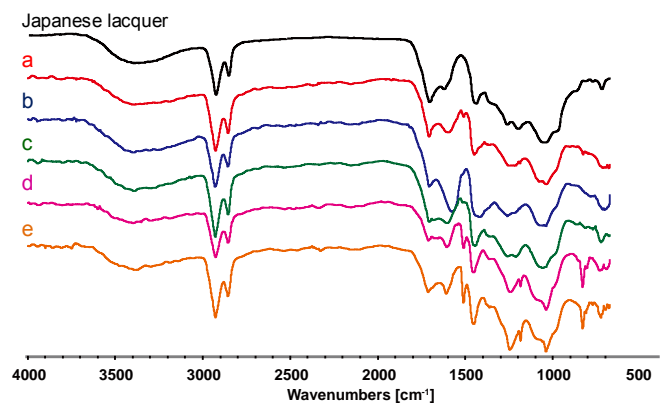


Fig. 4-2 ATR-FT/IR spectra of cross section

4.4.2 No. 1107 (堅櫛) の分析結果

この製品の塗装構造は、赤色 2 層が施されており、表面側の赤色層 (a) の層厚は 20 μm 、下層の赤色層 (b) の層厚は 60 μm だった (Fig. 5-1)。しかし、それぞれの赤色層で確認できる粒子の形状は異なっていることがわかった。表面側の赤色層 (a) 中の粒子は円形状であるのに対し、下層の赤色層 (b) 中の粒

子は棒状であることが確認できた。熱分解-GC/MS 分析の結果から、赤色顔料の水銀朱が存在していることが分かっている。また下層の赤色層 (b) 中に見られるような棒状の粒子として、赤色顔料の弁柄でパイプ状があることが知られている。このパイプ状弁柄は、沼地に生息するプランクトンが鉄分を摂取し排出した際に形成されるものである。南鴻沼遺跡は低湿地帯にあり水場遺構が存在していたことから、人々は水場に溜まったパイプ状弁柄を採取し製品の赤色塗装に利用したと推察される。ATR-FT/IR 分析の結果、各層で漆と同様なスペクトルが得られた (Fig. 5-2)。以上のことから、各層で赤色顔料と漆を混ぜて塗装に利用していることが示唆された。また弁柄は赤褐色で鮮やかな赤色ではないために、この製品で弁柄を用いた後により鮮やかな赤色にするため水銀朱を塗装したと考えられる。

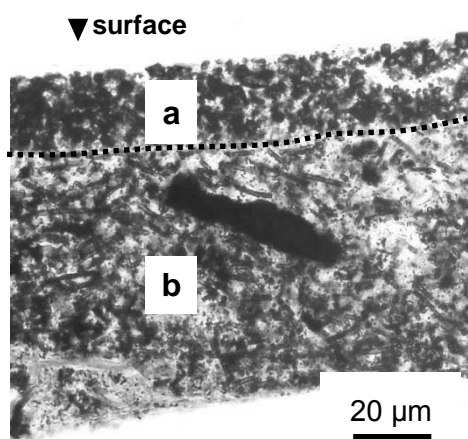


Fig. 5-1 Pictures of cross section

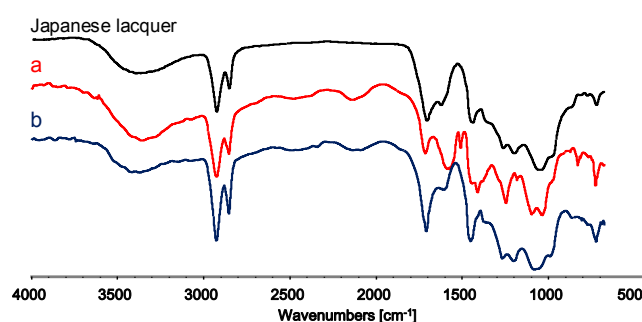


Fig. 5-2 ATR-FT/IR spectra of cross

4.4.3 No. 1140 (堅櫛) の分析結果

この製品の塗装構造は、3層工程で、そのうち2層は赤色塗装が施されて作製されていることが確認できた (Fig. 6-1)。また ATR-FT/IR 分析の結果、各層で

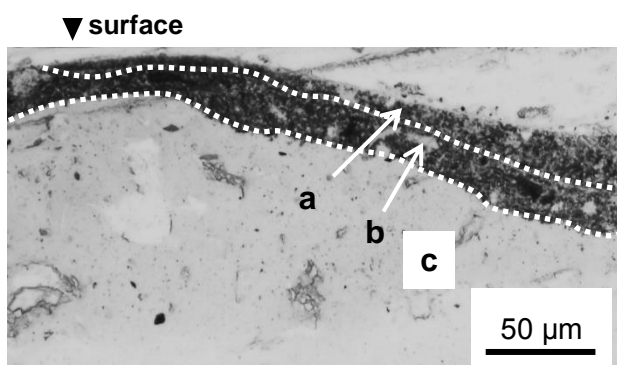


Fig. 6-1 Pictures of cross section

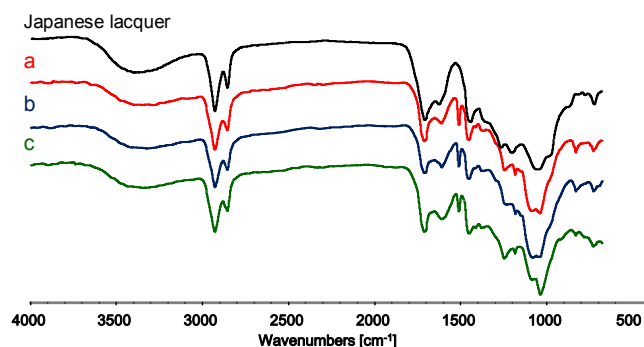


Fig. 6-2 ATR-FT/IR spectra of cross

漆と同様なスペクトルが得られた (Fig. 6-2)。この製品の赤色塗装中に存在している粒子は、棒状をしているため、パイプ状弁柄であることが推察された。以上のことから、1層目は生漆を用いた下地塗りで、2層目・3層目は漆とパイプ状弁柄を混ぜた赤色塗装を施していることが推察された。

4.4.4 No. 1115 (堅櫛) の分析結果

この製品の構造は、およそ4層工程で、3層は赤色塗装があると確認できた。きれいな横断面図が得ることが出来なかったが、各層に塗りの濃淡差が見られるため重ね塗りした形跡であると推察された (Fig. 7-1)。またATR-FT/IR分析の結果、各部分で漆と同様なスペクトルが得られた (Fig. 7-2)。これより製品の作製工程は、下塗り (Fig. 7-1 d) に生漆、赤色塗装 (Fig. 7-1 c-a) に赤色顔料と漆を混ぜて行っていると示唆された。また赤色塗装に用いられている顔料は、粒子形態が棒状をしているため、パイプ状弁柄であることが推察された。

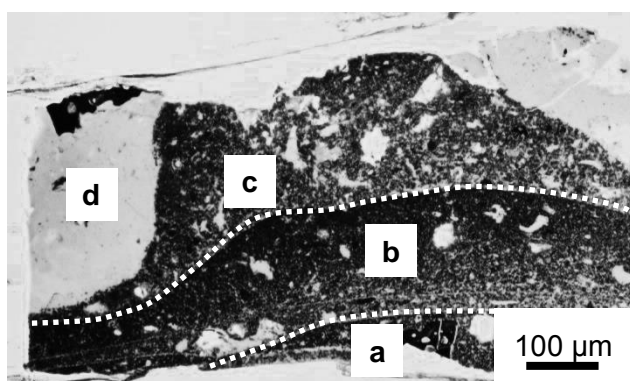


Fig. 7-1 Pictures of cross section

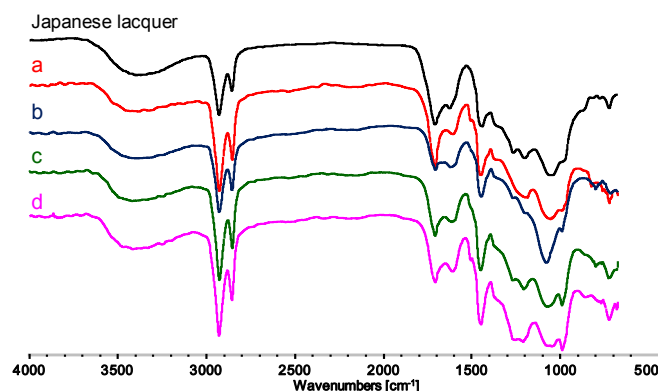


Fig. 7-2 ATR-FT/IR spectra of cross section

5 まとめ

今回分析したさいたま市南鴻沼遺跡の出土遺物について、ウルシの木掻き傷 (加工木 No. 113)、根挟み付き石鏃 (石器 No. 1045, 1055)、木製品 (No. 1148, 1107, 1115, 1140) は、ウルシオールを主成分とする漆が材料

No.	漆	積層数	顔料
113	ウルシオール	—	—
1045	ウルシオール	—	—
1055	ウルシオール	—	—
1148	ウルシオール	4~5	朱
1107	ウルシオール	3	朱、パイプ状弁柄
1140	ウルシオール	3	パイプ状弁柄
1115	ウルシオール	4	パイプ状弁柄

Table 1 Results of analyses

として利用されていることが明らかにされた。また木製品は、漆に顔料を加えて着色することで鮮やかな色味を出していることが示唆された。着色に利用されている顔料は、主に赤色が多く硫化水銀から成る朱 (HgS) や酸化鉄 (II) から成る弁柄 (Fe₂O₃) であることが確認できた。そしてこれらの赤色顔料の利用は製品の用途によって使い分けていたことが考えられる。また今回分析した試料において、弁柄の粒子形態が棒状をしているため、用いた弁柄の種類はパイプ状弁柄であることが確認できた。

パイプ状弁柄は、沼地に生息するプランクトンによって生成される。また南鴻沼遺跡では、水場遺構も発見されていることから、当時の人々は水場に堆積していたパイプ状弁柄を利用して製品の赤色塗装を行っていたことが推測される。

以上の分析結果から、南鴻沼遺跡において発見された縄文時代の製品は、漆を利用していたことが明らかになった。またこの漆は、日本に生育する *Toxicodendron vernicifluum* 樹の漆である。すなわち、日本の縄文時代に漆の樹が生育しており、縄文人は漆の存在を理解して利用していたことが考えられる。

6 謝辞

分析試料を恵与していただいたさいたま市教育委員会、さいたま市遺跡調査会の皆様に厚く御礼を申し上げます。

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tracer による漆の産地推定に関する基礎研究

武藤龍一

i) 研究目的

日本大学文理学部の佐藤氏の修士論文(2011)によれば、日本各産地および中国各産地の漆塗膜の多くの試料は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.71000 を境に日本産漆(列島産漆)は低く中国産漆(大陸産漆)は高い数値を示した。また、日本国内においても各地域によって Sr 同位体比に差異が生じた。これらの結果から Sr 同位体比測定法によって漆塗膜の産地識別が可能であると示唆された。

日本の漆は、採取時期によって呼称が変わる。6月中旬から7月中旬に採取されたものを初辺漆、7月下旬から8月下旬に採取されたものを盛辺漆、そして9月上旬から10月上旬に採取されたものを末辺漆と呼ばれる。この3種の漆が主として漆製品の塗りの作業に用いられており、水分量や乾燥性などに特徴がある。佐藤氏の研究では地域ごとの Sr 同位体比変化を追ったが、同一地域の3種の漆に対して実験を行ってこなかった。そこで、本研究は日本産漆塗膜のデータ追加と共に、採取時期による日本産漆塗膜の Sr 同位体比変化の確認を行った。

Sr 同位体比を用いた植物の発根位置特定に関する E. Dambrine らの報告(1997)によれば、春季に最も生長するワラビの Sr 同位体比は同地域に生育する他の樹木(ユーカリ、マツ)と異なる Sr 同位体比を示しており、特定の季節に急生長するような植物の場合に植物の Sr 同位体比が季節変動する雨水などの Sr 起源の数値を反映することが示唆される。また、生育土壌の鉛直方向に対する Sr 同位体比の変化が確認され、ユーカリやマツが比較的浅い位置で栄養吸収を行っているとした。土壌の鉛直方向に対する Sr 同位体比の変化は Th. Drouet ら(2005)や F. Castorina ら(2008)でも同様に報告されており、本来の母岩鉱物に対して Sr 同位体比の異なる外的起源(雨水や塵埃)が表層土壌において影響を及ぼすとされている。しかし、植物体中における鉛直方向の変化に関する文献はない。予備実験として本研究の対象地域で植生しているウルシノキの葉、枝、生育土壌の Sr 同位体比を測定したところ順に高くなる結果を得ており、植物体の鉛直方向に対する Sr 同位体比変化の可能性がうまれた。

そこで本研究では、樹木の「鉛直方向に対する Sr 同位体比変化」と「Sr 同位体比の季節変動」について調査するために1本の樹木から試料(樹皮・枝)を毎月採取して Sr 同位体比測定を行った。漆液の採取可能時期が6月中旬から10月上旬までと限られ、さらに採取量がごく僅かであるため漆液を実験に適応することが難しい。また、酸性雨と過去の大気汚染の環境アーカイブとして生長輪(年輪)の適応実験を行った P. Stille

ら (2012) の報告において Sr 同位体比は外皮に近い新しい生長輪ほど母岩鉱物よりも大気の影響を受けやすいとしている。これらを踏まえて、毎月容易に採取できる樹皮を実験対象とした。

ii) 試料

試料は、東京都羽村市に植生しているウルシ科植物のハゼノキ (*Toxicodendron succedaneum*) を対象とした (Fig. 1)。外皮を除去した後 0.5 から 2.0 m まで 0.5 m 間隔で彫刻刀によって樹皮を深さ 2 cm 削り毎月採取した。なお、2 月に採取したハゼノキ 2.0 m のみ枝を試料として用いた。また、比較対象として、近隣にある羽村神社に生育している樹木も Sr 同位体比測定を行った。地質図によると、羽村神社のある地質は前期更新世 (約 170 万年前~70 万年前) の堆積岩類であるためハゼノキを採取した羽村市内 (後期更新世-完新世: 1 万 8000 年前~現在) よりも高い数値が示されると予想される。羽村神社の樹木は、根からの距離 1.0 m と 3.0 m の位置で試料採取を行った。さらに、ハゼノキの Sr 同位体比の起源となりうる多摩川河川水、雨水、井戸水についても同時に測定を行った。



Fig. 1 試料採取地域図 (東京都羽村市)

iii) 実験手法

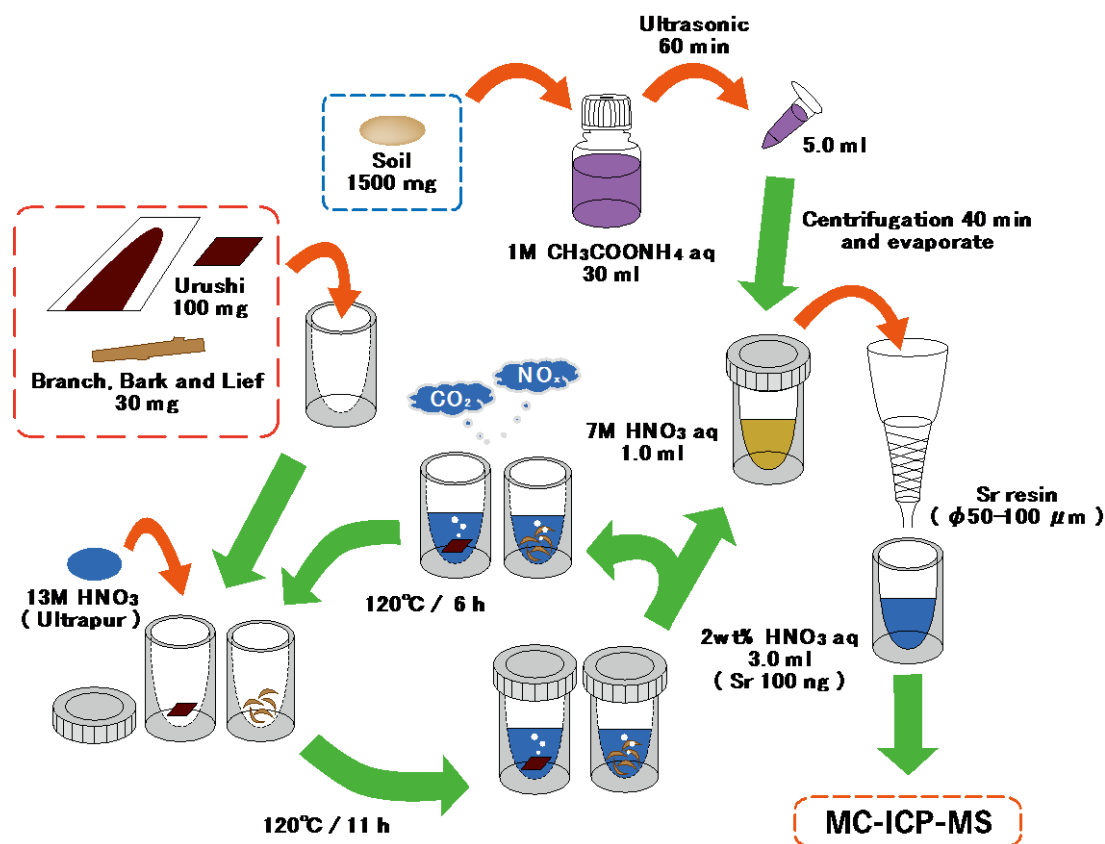


Fig. 2 前処理過程

3-1 漆塗膜の前処理

各漆液（日本産漆、中国産漆およびベトナム産漆）の生漆を新吉野紙で濾した後に、76 μm アプリケーターでガラス坂上に製膜した。各々の適した湿度・室温条件下で乾固した漆塗膜を milliQ 水で表面を数回洗浄した。乾燥後、メス（フタバ社 No. 10）を用いて剥離し、30 ml PFA バイアルに 100 mg 量り取った。

濃硝酸（関東化学 Ultrapur、 $d=1.38$ 、61wt%）6.0 ml を加えて超音波洗浄 10 分間行った。その後、蓋を閉めた状態で 120°C に設定したホットプレートの上で 11 時間加熱して有機物を分解させた。さらに蓋を開けて 130°C に設定したホットプレートの上で 7 時間加熱して有機物を除去および乾固を行った。

試料の状況に応じて滴瓶を用いて濃硝酸 10 滴程度と過塩素酸（関東化学 Ultrapur、60wt%）1 滴を加えて、容器内から有機物が完全に無くなるまで上記の分解・乾固操作を繰り返した。なお、過塩素酸を加えた分解操作時 140°C、乾固操作時 150°C にホットプレートを設定した。

最後に、7M 硝酸 1.2 ml に溶解させた（Sr 同位体比測定に 1.0 ml、微量元素濃度測定に 0.2 ml 使用した）。

3-2 枝・樹皮・木片・葉の前処理

枝・樹皮・木片・葉を 5 cm 程度切り取り、milliQ 水で濯いだ後、超音波洗浄 40 分間行って、表面の汚れを除去した。140°C に設定した乾燥器内で 2 時間乾燥させて、試料を 30 ml PFA バイアルに 30 mg 量り取った。

濃硝酸（関東化学 Ultrapur、 $d=1.38$ 、61wt%）6.0 ml を加えて超音波洗浄 10 分間行った。その後、蓋を閉めた状態で 120°C に設定したホットプレートの上で 11 時間加熱して有機物を分解させた。さらに蓋を開けて 130°C に設定したホットプレートの上で 7 時間加熱して有機物を除去および乾固を行った。

試料の状況に応じて滴瓶を用いて濃硝酸 10 滴程度と過塩素酸（関東化学 Ultrapur、60wt%）1 滴を加えて、容器内から有機物が完全に無くなるまで上記の分解・乾固操作を繰り返した。なお、過塩素酸を加えた分解操作時 140°C、乾固操作時 150°C にホットプレートを設定した。

最後に、7M 硝酸 1.2 ml に溶解させた（Sr 同位体比測定に 1.0 ml、微量元素濃度測定に 0.2 ml 使用した）。

3-3 土壌の前処理

土壌 5.0 g を 50 ml 遠沈管に量り取り、milliQ 水 50 ml 加えて手攪拌を 10 分間行った。その後、30 分間遠心分離（2,000 rpm）を行い、上澄み液を捨てた。この milliQ 水による洗浄操作を 3 度繰り返し行った。

次に、アルミ皿の上に試料を移して 140°C に設定した乾燥器内で 2 時間乾燥させた。乾燥した試料を 30 ml LDPE ボトルに 1.5 g 量り取った。1M 酢酸アンモニウム水溶液 30 ml 加えて超音波洗浄 60 分間行った。

容器を静置した後、上澄み液 5.0 ml をピペットで遠沈管に移して遠心分離（9,200rpm）を 15 分間行った。その後、30 ml PFA バイアルに再びピペットを用いて全量を回収した。120°C に設定したホットプレートの上で加熱して乾固させた。

最後に、7M 硝酸 1.2 ml に溶解させた（Sr 同位体比測定に 1.0 ml、微量元素濃度測定に 0.2 ml 使用した）

3-4 雨水・河川水の前処理

雨水および河川水は、採取時に Millipore 社製前処理ディスク（親水性 PES、孔径 0.45 μm ）を用いて浮遊塵を除去した後、硝酸（Ultrapur）を加えて酸性化した。

水試料（雨水 100 ml、河川水 15 ml）を PFA バイアルに採取し、140°C に設定したホットプレートの上で加熱して乾固させた。最後に、7M 硝酸 1.2 ml に溶解させた（Sr 同位体比測定に 1.0 ml、微量元素濃度測定に 0.2 ml 使用した）

3-5 MC-ICP-MS による Sr 同位体比測定

マルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計 (MC-ICP-MS) による Sr 同位体比測定では、前処理後の試料溶液 (7M HNO₃) から Sr のみ分離して測定を行う。本研究では、他の金属元素から Sr を抽出する操作において Eichrom Technologies 社製 Sr resin (50-100 µL) を使用した。Sr resin は 1-octanol 中に 1.0M に調製した 4,4'(5')-di-*t*-butylcyclohexano 18-crown-6 と呼ばれるクラウンエーテルであり、Sr 抽出力は硝酸濃度の増加と共に増加する。アルカリ金属と Sr 以外のアルカリ土類金属は、Sr に比べて Sr resin に対して低い親和性を示し、特に Sr のイオン半径に近い Ca の抽出力は、アルカリ土類金属の中で最も低い。そのため試料中の存在量が多いと予想される Ca から容易に Sr を分離することができる。

本操作では、カラムに精製した Sr resin 0.5 ml を充填した後、2wt% HNO₃ 3.0 ml, 7M HNO₃ 1.0 ml を添加して Sr resin のコンディショニングを行った。そして、前処理後の試料溶液 (7M HNO₃) 1.0 ml をローディングさせた。ここに 7M HNO₃ 3.0 ml を添加して他の微量元素を除去した後、カラムの受け器を 15 ml PFA バイアルに変えて 2wt% HNO₃ 3.0 ml を添加し Sr のみを回収した。

東京大学地震研究所にある Micromass 社製 IsoProbe Multicollector ICP-MS によって Sr 同位体比を測定した。測定する質量数は ⁸³Kr, ⁸⁴Sr, ⁸⁵Rb, ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr, ⁸⁸Sr とした。⁸³Kr の信号強度をモニターしたが小さいため ⁸⁴Sr, ⁸⁶Sr の妨害となる ⁸⁴Kr, ⁸⁶Kr の補正は行わなかった。⁸⁵Rb の強度から ⁸⁶Rb の強度を推定し、⁸⁷Sr の強度を補正した。質量差別効果の補正は内部補正法により行った。すなわち、⁸⁶Sr/⁸⁸Sr の実測値と自然界値 (0.1194) から、補正式により係数 (マスバイアス係数) を求め、⁸⁷Sr/⁸⁶Sr の実測値を補正した。なお、標準物質として NIST SRM987 50ppb (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr: 0.71025) を使用し、実測値と推奨値の差から補正を行った。試料測定期間中の繰り返し分析の平均値は 0.71039 ± 0.00009 ($2\sigma, n = 45$) であった。

Table 1 MC-ICP-MS 測定条件

Operating parameters	
MC-ICP-MS	IsoProbe
RF Power [W]	1350
Acceleration voltage [V]	5998 - 6033
Coolant Ar flow [L min ⁻¹]	14.0
Intermediate Ar flow [L min ⁻¹]	1.00
Nebulizer Ar flow [L min ⁻¹]	1.000
Desolvator	
Ar sweep gas flow [L min ⁻¹]	3.54 - 3.76
N ₂ gas flow [L min ⁻¹]	0.05 - 0.13
Solution uptake rate [μ L min ⁻¹]	60
Spray chamber temperature [°C]	95
Desolvator temperature [°C]	160
Analytical parameters	
Cycles per block	70
Number of blocks	1
Sample rejection [%]	5
Integration time [sec.]	5

iv) 結果と考察

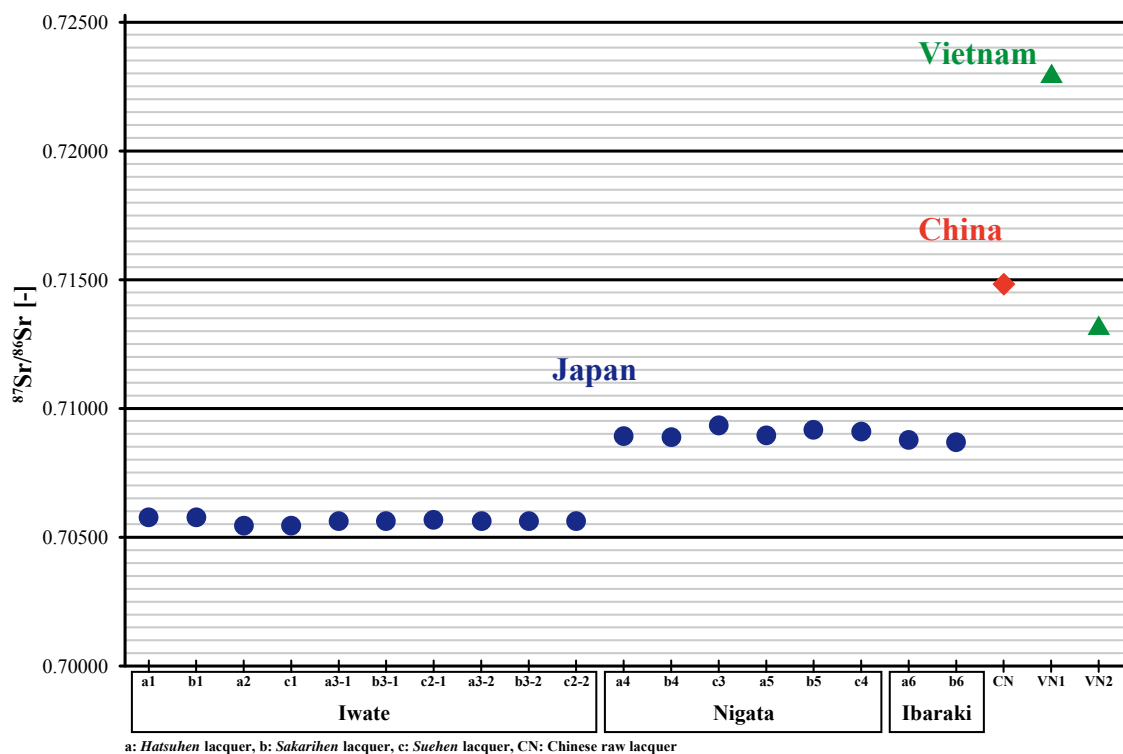


Fig. 3 各産地における漆塗膜の Sr 同位体比

結果から分かる通り、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.71000 を境に列島産漆（日本産）および大陸産漆（中国・ベトナム産）が区別された。また、日本国内の漆塗膜を比較すると、最も試料数の多い岩手県の漆塗膜は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70563 ± 0.00022 (2σ , $n = 10$) となり、他の新潟県と茨城県の試料に比べて明確に低い値を示した。新潟県と茨城県の漆塗膜は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.7086 - 0.7093 の範囲に結果が分布しており近い値となった。

佐藤氏の研究結果と比較すると、岩手県および茨城県の漆塗膜は、同様な Sr 同位体比を示したため、本研究は調和的であると言える。

Entries 5-10 は、岩手県二戸市浄法寺町産の初辺漆、盛辺漆、末辺漆を 2 度測定した結果である。Entries 5-7 は、前処理を東京大学地震研究所 (ERI) のクリーンルームで行い、Entries 8-10 は、前処理を明治大学ハイテク・リサーチセンター (HTRC) のクリーンベンチで行った。それぞれを比較した Fig. 4 から見て分かる通り採取時期が異なる漆塗膜の Sr 同位体比差が、 $1 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5}$ となった（なおエラーバーは、測定当日の標準物質 NIST SRM987 の 2σ ）。また、各種漆塗膜の Sr 同位体比はどちらで前処理を行った際にも初辺漆、盛辺漆、末辺漆の順に Sr 同位体比が高くなった。

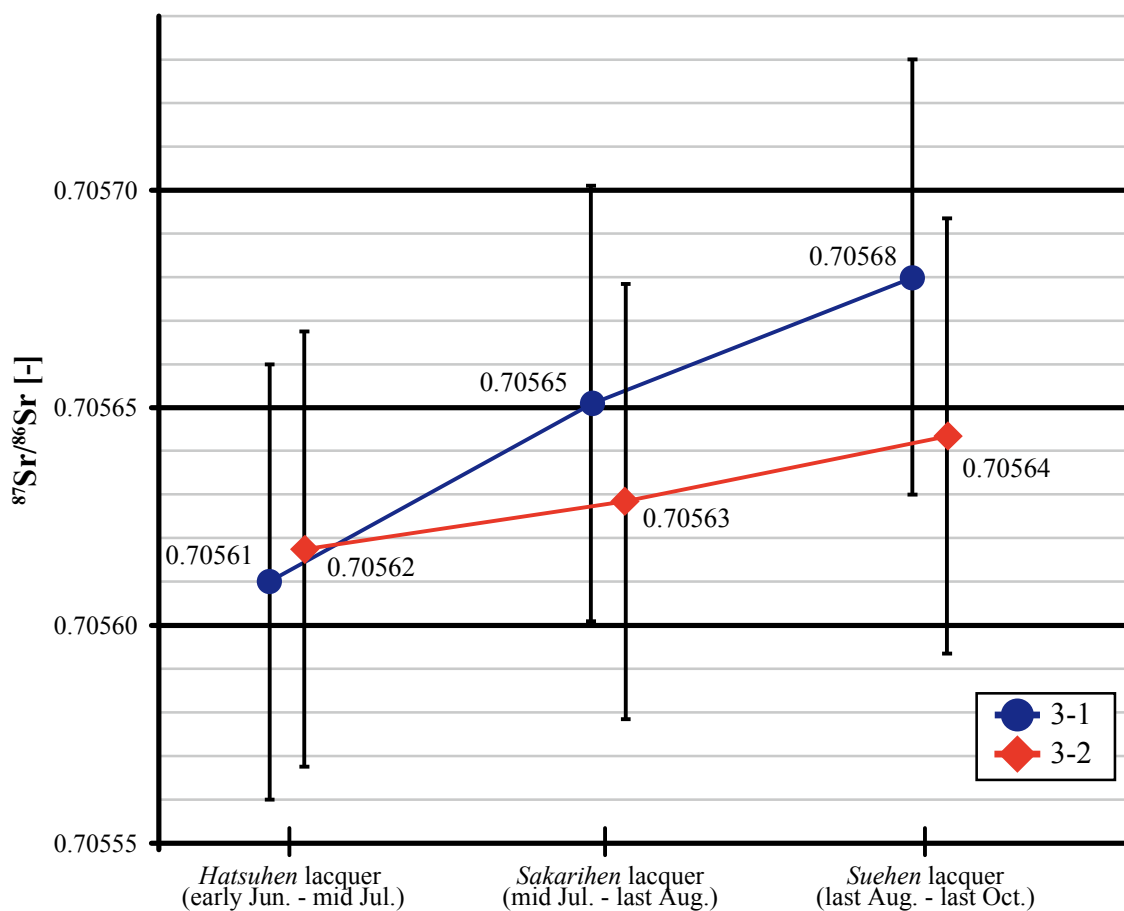


Fig. 4 岩手県産漆の初辺漆・盛辺漆・末辺漆の Sr 同位体比

本研究で使用する Multicollector ICP-MS の測定精度は、 5×10^{-5} であるため、2 度の Sr 同位体比測定の差は、誤差範囲内と言える。つまり、本研究において明治大学 HTRC に新設したクリーンベンチでも従来のクリーンルームと同等的环境下で前処理が行えることが示唆された。採取時期が過ぎるにつれて Sr 同位体比も上昇した結果より、さらに新潟県の 2 つの地区（檜原地区と中原地区）で同様に初辺漆、盛辺漆および末辺漆を分析した（Fig. 5）。

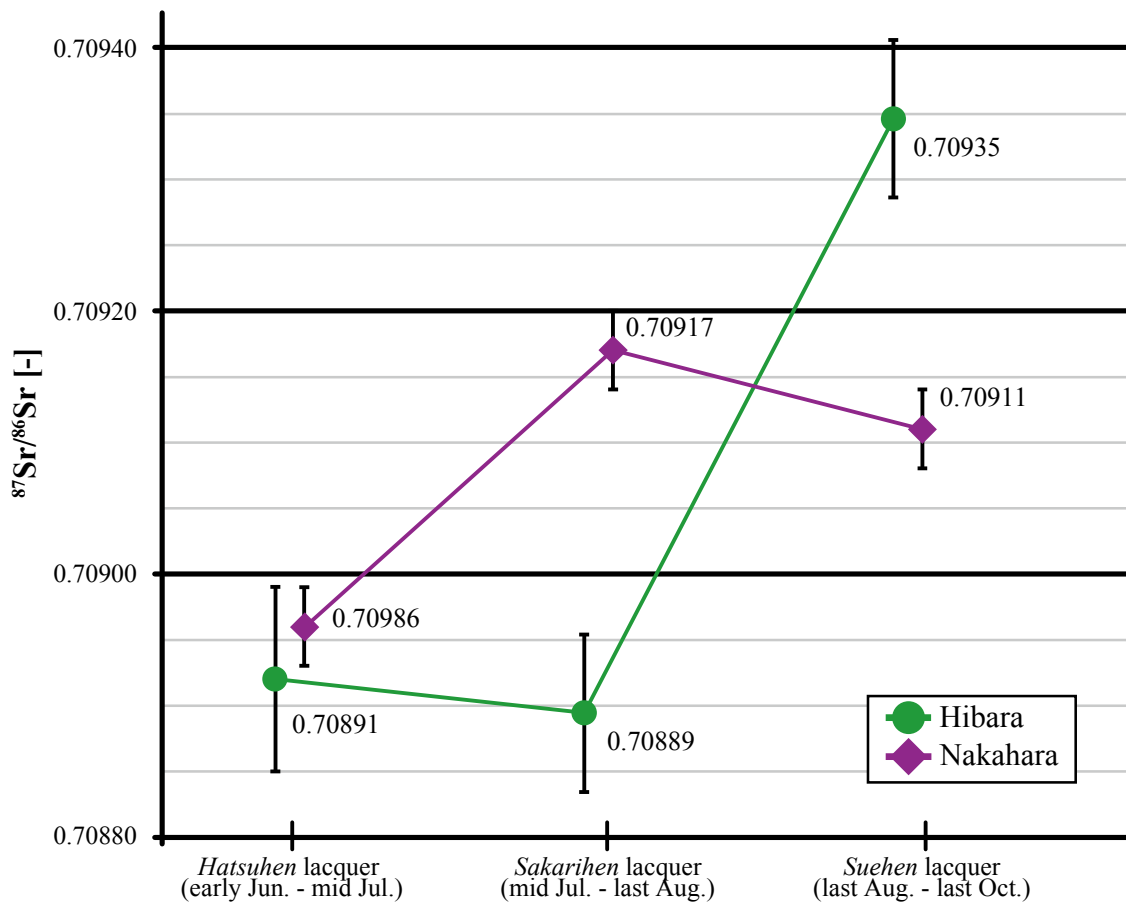


Fig. 5 新潟県産漆の初辺漆・盛辺漆・末辺漆の Sr 同位体比

岩手県の漆塗膜同様に、新潟県の漆塗膜も 3 種漆塗膜の間で Sr 同位体比変化が確認された。檜原地区は盛辺漆が最も低い一方で、中原地区は盛辺漆が最も高い数値を示した。この結果から各種漆塗膜の Sr 同位体比が変化した原因は、2つの可能性が示唆された。まず一つに「互いに近い地域に生育する漆で、別々の木々から採取された可能性」、さらに「漆液の Sr 同位体比が季節変動した可能性」である。

新潟県村上市檜原および中原地区の地質図を確認すると、複数の地質が混在していることが分かる (Fig. 6)。最も古い地層で約 1 億年前～6500 万年前 (後期白亜紀) の花崗岩質の深成岩、一方最も新しい地層で約 1 万 8000 年前～現在 (後期更新世～完新世) までに形成された地層もある。Sr 同位体比は土地の基盤母岩の数値を強く反映するため、このような地域では半径 2 km 範囲程度でも大きく数値が変動する。しかし、表層土壌と基盤母岩が異なる場合はこのように反映しないこともあるが、初辺漆、盛辺漆、末辺漆を別々の樹木から採取したために Sr 同位体比が変動したと言える可能性がある。

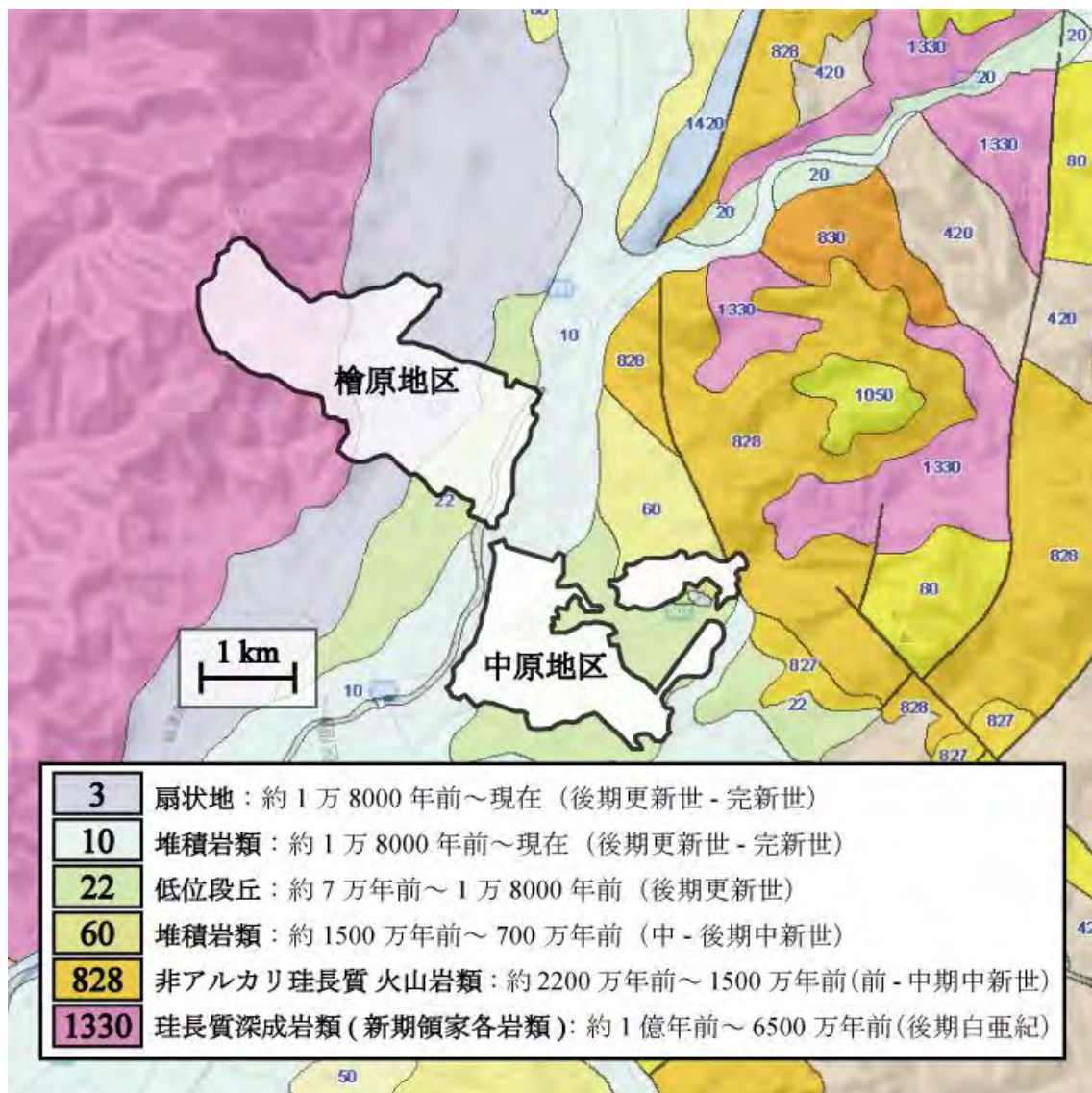


Fig. 6 檜原・中原地区の地質図

3種の漆は研究目的に示したとおり、成分組成が異なる。例えば、雨量の多い季節に採取された初辺漆は水分量が多くなり、その後気温上昇と共に水分が蒸発するようになると盛辺漆は脂質成分が多くなる。このように漆は季節の移り変わりに影響して性質を変化させる。

ウルシノキをはじめとする植物体は、土壌を構成する有機物質・鉱物の表面上に存在している「土壌水」と呼ばれる水分から栄養素を吸収しており、この水分に溶解している Sr（水溶性 Sr）が植物体の Sr 同位体比を表す。農林水産省農林水産技術会議事務局の報告（2005）によれば植物体（ネギ）と土壌中に含まれる交換性 Sr の数値は、相互関係にあるとした。さらに佐藤氏の研究報告において同様に調査したところ漆液、樹皮、枝の Sr 同位体比は土壌中の交換性 Sr の数値を反映しているとしている。この植物生長に欠かせない土壌水は、その起源は様々考えられている（雨水、地下水、河川水）。

これらのうち雨水中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ について報告している T. Nakano ら（2006）によれば“黄砂中の炭酸カルシウムの影響によって降雨の Sr 同位体比が高くなり、季節ごとに数値が変動する”としている。筆者らは、日本国内の5ヵ所（札幌、盛岡、富山、筑波、熊本）にて降雨の観測を行ったところ Sr 同位体比の季節変動が確認された（Fig. 7）。

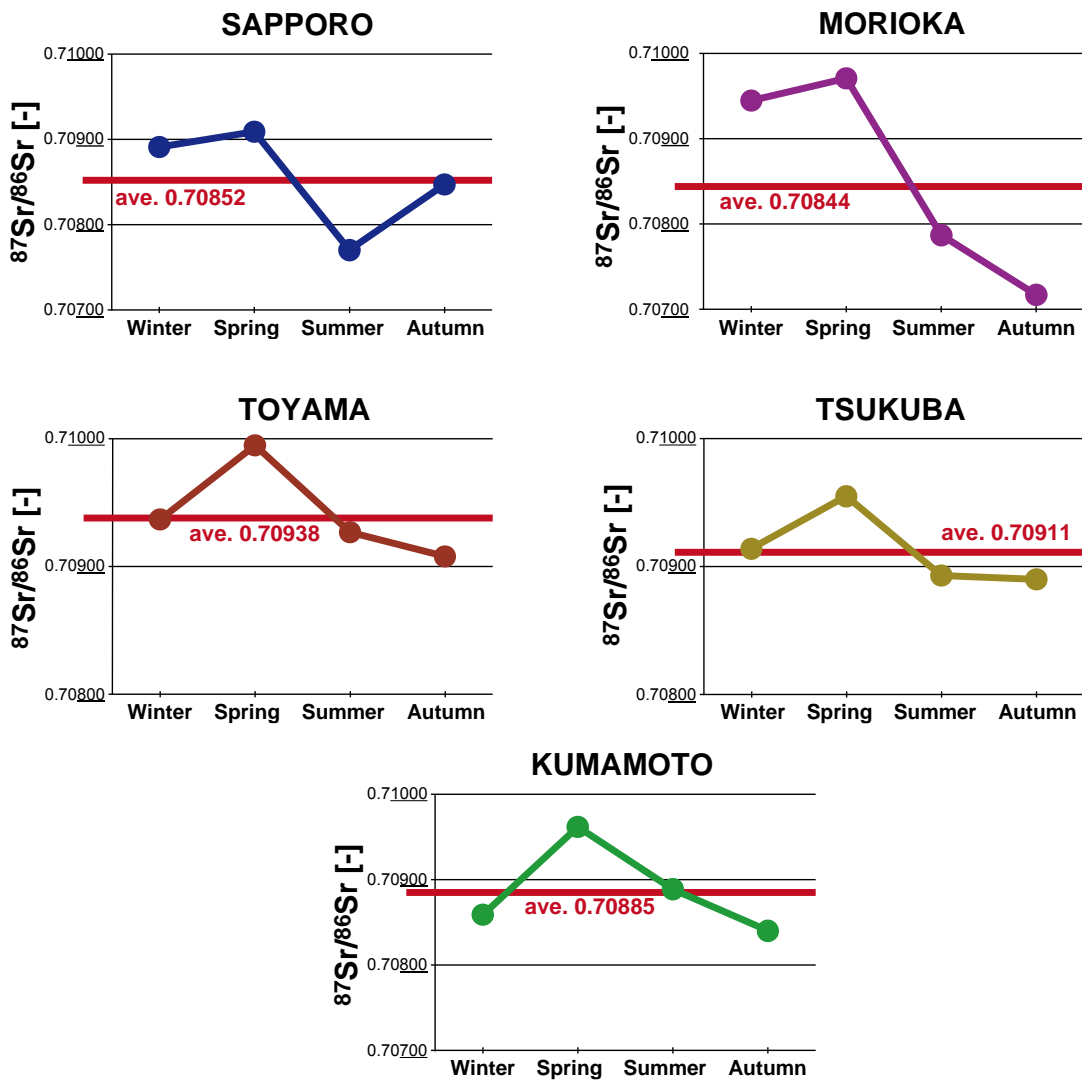


Fig. 7 ref. 日本国内の降雨の季節変動

このような点から本研究で確認された採取時期の異なる漆塗膜の Sr 同位体比は、降雨の Sr 同位体比が季節変動して、その影響を受けて変動した可能性が示唆されるため後述の実験で確認を行った。

・ 雨水および河川水の Sr 同位体比測定

ハゼノキの Sr 同位体比季節変動および鉛直方向変化の要因となる Sr 起源について、T. Nakano らの報告(2006)にあった降雨の Sr 同位体比季節変動について確認を行った。ハワイの土壌に対する雨水の影響を調査した B. W. Stewart らの報告(2000)によれば“平均年間降雨量が 1400 mm を超える地域において降雨中の Sr 同位体比が土壌の数値

に大きく影響を与え、本来の母岩鉱物の数値から変化してしまっている可能性がある”としている。東京都羽村市近郊に位置する青梅市の平均年間降雨量（1976-2013）は 1490 mm であるため事例に適応できる。また、3 月から 9 月までの気象庁発表の降雨量（青梅市）と本実験で回収した雨水試料量を比較した。樹木の多い場所では木々が形成する樹冠に雨水が降り、葉や枝の影響を受けて林内雨（樹冠雨）と幹を伝わって流れる樹幹流（樹冠流去水）に別れる。このような現象から雨水回収用タンク内の水量が減少する恐れがある。また、葉や枝に付着している塵埃や苔類をはじめとした様々な微生物の代謝・分解産物が林内雨に取り込まれ、元来の雨水の水質とは異なることがある。雨水回収量と気象庁発表の降雨量（青梅市）の変動を示した Fig. 8 から分かる通り、一部を除いて暦月で相関性が見られたので、Sr 同位体比測定を行う上で影響がないことが示唆された。

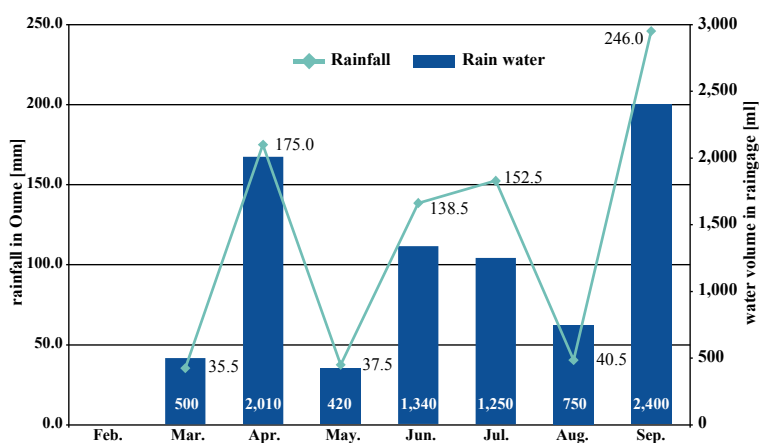


Fig. 8 雨水回収量と降雨量の関係

雨水および河川水の Sr 同位体比測定の結果は、Table 2 および Fig. 9 に記した。

Table 2 雨水および河川水の Sr 同位体比結果

Entry	Name	Month	Volume [ml]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [-]		Std Dev. [%]	Std Err. [%]	^{88}Sr [V]
				raw data	corrected value ^{a)}			
1	Rain water (Hamura city)	Mar.	15.0 / 500 ^{b)}	0.708034	0.70790	0.0153	0.0019	2.3
2		Apr.	78.9 / 2010 ^{b)}	0.708493	0.70840	0.0089	0.0011	4.3
3		May.	15.0 / 420 ^{b)}	0.708561	0.70842	0.0113	0.0014	3.5
4		Jun.	127.1 / 1340 ^{b)}	0.708608	0.70852	0.0082	0.0010	5.0
5		Jul.	100 / 1250 ^{b)}	0.708358	0.70823	0.0113	0.0014	3.2
6		Aug.	100 / 750 ^{b)}	0.708279	0.70815	0.0101	0.0012	4.1
7		Sep.	100 / 2400 ^{b)}	0.708857	0.70872	0.0110	0.0014	3.2
8		Oct.-Nov.	100 / 2400 ^{b)}	0.708641	0.70851	0.0138	0.0017	2.8
9	Tama river water	Feb.	15.0	0.709304	0.70917	0.0145	0.0018	1.8
10		Mar.	15.0	0.709191	0.70905	0.0108	0.0013	4.6
11		Apr.	15.0	0.709559	0.70942	0.0084	0.0010	5.4
12		May.	15.0	0.709428	0.70929	0.0075	0.0010	5.5
13		Jun.	15.0	0.709577	0.70944	0.0084	0.0010	4.2
14		Jul.	20.0	0.709716	0.70959	0.0102	0.0013	4.6
15		Nov.	20.0	0.709675	0.70955	0.0097	0.0012	4.1
16	Well water (Hamura city)	Nov.	100.0	0.707938	0.70780	0.0064	0.0008	7.5

a) Raw data was corrected by measured ratios of NIST SRM987.

b) Sampling volume / All water volume in raingage

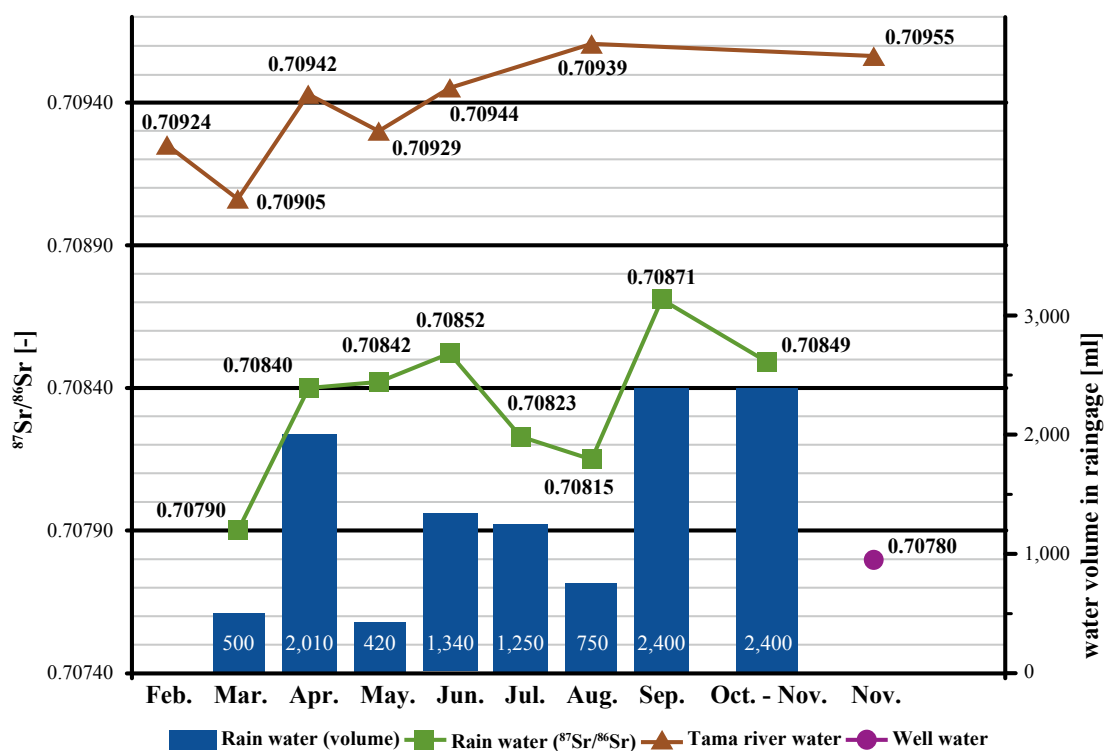


Fig. 9 雨水、河川水および井戸水の Sr 同位体比測定結果

Sr 同位体比測定を行った結果、雨水の数値は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70836 ± 0.00051 (2σ , $n = 8$) となり、一方で河川水の数値は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70936 ± 0.00039 (2σ , $n = 7$) となった。雨水は、全ての暦月において河川水の数値よりも低く、変動幅が大きいと言える ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: $0.70790 - 0.70852$)。また、T.Nakano らの報告 (2006) にあったように両試料ともに採取時期によって Sr 同位体比が変動することが分かった。

雨水回収量と比較すると、両試料ともに雨量の多い暦月は Sr 同位体比が上昇し、逆に雨量の少ない暦月は数値が低下もしくは増加幅が低下した。河川水の Sr 同位体比が変動した原因として、多摩川の上流河川の影響を受けている。多摩川上流・中流・下流域の堆積物と河川水について調査した鹿園直建 (2011) の報告事例によれば、上流河川の数カ所で本研究結果を超える Sr 同位体比を示す水試料や堆積物があることが分かった (Table 3)。

Table 3 多摩川上流の Sr 同位体比

Sampling area	No.	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Rock types	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
源流	1		花崗岩	0.70524
一之瀬川	6	0.705695		
柳沢川	7	0.706341	堆積岩	0.70531
のめこいの湯前	8	0.707262		
後山川	9	0.707405	堆積岩	0.71209
丹波川	10	0.709199		
小袖川	11	0.710101		
蜂谷川	12	0.709281		
峰谷川	13	0.708882		
小河内ダム出口	14	0.710113		
日原川	15	0.708097		
氷川	16		堆積岩	0.70786
奥多摩キャンプ場	17	0.708097		
川井	18	0.710018	堆積岩	0.72201

つまり、雨によって Sr 同位体比の高い堆積物が河川に多く溶け出したために河川水の数値が上昇したのである。

先にも述べた通り、雨水の Sr 同位体比は T.Nakano らの報告事例と同様に中国大陸から運ばれた黄砂 (Asian dust, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: $0.715 - 0.727$) に含まれる炭酸カルシウムの影響を受けて 3 月から 5 月にかけて高い数値を示した。その後、本来は Sr 同位体比が低下するはずであったが、本研究結果では雨水 (羽村市) 9 月が最も高い数値を示した ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$:

0.70871)。この雨水（羽村市）9月を回収した期間（8月25日から9月21日）の気象情報を調べたところ台風第18号（最大風速30 m/s, 最低気圧960 hPa）の大型台風をはじめとする計3つの台風が日本に上陸して雨をもたらした。台風によって海面より多くの海水を引っ張り上げられ、海水（ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.7092）を含んだ雨が降ったために、回収した雨水の数値が上昇したと考えられる。

11月に採取した井戸水はどの水試料よりもSr同位体比が低くなった。また、測定時の濃度は雨水の約20倍を示した。つまり、ハゼノキのSr起源として有力な候補の一つであると考えられ、3月の雨水と近い値を示したため雨水および河川水同様に季節変動について今後調査する必要がある。

・ハゼノキの鉛直方向に対するSr同位体比変化と季節変動

これまで土壌層の鉛直方向に対する変化の報告事例は数多く存在するが、樹木の鉛直方向に対するものは無い。Srは、肥料の三大栄養素（N, P, K）に次いで重要な必須元素であるCaとイオン半径が近い。そのため根から栄養素吸収する際に植物体中に多く取り込まれるとされている。F. Cobertらが室内実験で行った豆植物の実験において栄養培地の環境が高Ca濃度（60ppm, pH 6.0）に比べて低Ca濃度（5ppm, pH 4.0）の場合、豆の器官（根、茎、葉）と培地の間で小さなCa同位体（ $\delta^{44}\text{Ca}$ ）の生理的分離が起こることを報告している（2011）。植物体内においてCaは遊離型・タンパク質結合型・沈着型として存在しており、その多くがタンパク質結合型（有機酸の対イオン）として細胞壁や細胞膜などを形成している。またCaは植物体内において移動しにくい元素であり、根から吸収されたCaは導管を通過して植物全体に運ばれる。このようにCaの挙動は一方通行であり、植物生長が行われてCa要求度の高い器官に多く存在し、蓄積していく。

Sr同位体比（ $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ）は、互いに質量数が近いので質量分別効果は小さく基本的に非放射性 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$: 0.1194によって正常化されて質量分析計の測定結果を補正できるため佐藤氏の研究結果において各器官のSr同位体比変化が無いとした。しかし、Caの植物体内における移動しにくい性質はSrに対しても適応できるために植物体が生長した時期や年を反映してSr濃度および同位体比が変化する可能性が予想される。そこで、ハゼノキの鉛直方向に対するSr同位体比変化について調べた（Table 4, Figs. 10a/b）。

Table 4 ハゼノキの鉛直方向に対する Sr 同位体比変化

Entry	Name	Category	Month	Altitude [m]	Weight [mg]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [-]		Std Dev. [%]	Std Err. [%]	^{88}Sr [V]	Sr conc. [ppm] ^{b)}
						raw data	corrected value ^{a)}				
1	<i>Toxicodendron succedaneum</i> (Hamura city)	Branch	Feb.	2.0	63.6	0.707943	0.70780	0.0092	0.0012	5.1	27.3
2				1.5	58.8	0.708075	0.70793	0.0099	0.0012	5.2	73.4
3				1.0	66.1	0.708057	0.70791	0.0082	0.0010	4.9	77.1
4				0.5	51.4	0.708133	0.70799	0.0109	0.0013	4.9	81.4
5				2.0	29.4	0.708022	0.70785	0.0074	0.0009	5.4	-
6	Bark (Hamura shrine)	Bark	Feb.	1.5	32.8	0.708042	0.70791	0.0076	0.0010	5.6	-
7				1.0	40.1	0.708057	0.70789	0.0078	0.0010	5.6	-
8				0.5	35.5	0.708040	0.70791	0.0084	0.0010	5.2	-
9				3.0	63.5	0.707982	0.70784	0.0096	0.0012	5.1	-
10	Soil (Hamura city)	Soil	Feb.	1.0	57.5	0.708019	0.70787	0.0098	0.0012	5.0	-
11				-0.25	1469.8	0.708999	0.70878	0.0101	0.0012	4.6	-
12				-0.55	1670.7	0.708679	0.70846	0.0110	0.0013	4.3	-
13				May.	-0.55	1620.7	0.708918	0.70870	0.0106	0.0013	4.4
14	<i>Toxicodendron vernicifluum</i>	Leaf	Aug. (2012)	N.D.	36.9	0.707876	0.70775	0.0089	0.0010	4.9	-
15	(Hamura city)	Branch	N.D.	N.D.	32.9	0.707972	0.70785	0.0099	0.0011	5.3	-
16	Soil (Hamura city)	Soil	N.D.	N.D.	1586.6	0.708122	0.70797	0.0094	0.0011	5.4	-

a) Raw data was corrected by measured ratios of NIST SRM987.

b) Determined by ICP-MS

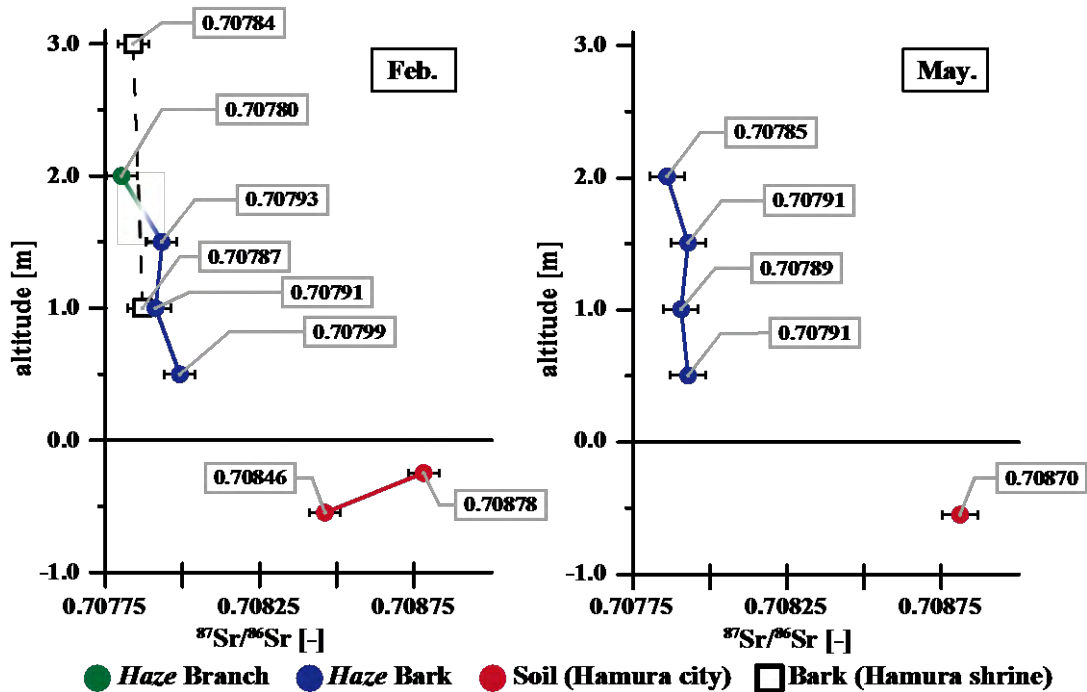


Fig. 10 ハゼノキの鉛直方向に対する Sr 同位体比変化 (a: Feb. b: May.)

2月のハゼノキおよび樹木の Sr 同位体比は、共に鉛直方向に対して徐々に Sr 同位体比が高くなった (Fig. 10a)。しかし、表土に近くなるほど塵埃の影響が大きいと予想されるためハゼノキ 0.5, 1.0, 1.5 m と樹木 1.0, 3.0 m の試料は、誤差範囲内と言える。今回試料採取を行った羽村市内と羽村神社では母岩鉱物が異なる Sr 同位体比差が生じると考えていたが、ハゼノキと樹木の数値は互いに近い結果となった。つまり、地質図で示されている基盤母岩と表層土壌が異なるため Sr 同位体比が共に近い数値となったと考えることができる。

ハゼノキの Sr 濃度を比較すると同位体比同様に濃度が徐々に高くなったが、ハゼノキ 2.0 m とハゼノキ 1.5m の間で濃度が急激に変化しており、枝と樹皮は異なる部位で

あると言える (Table 4)。これら樹皮試料に比べてハゼノキ 2.0 m の枝試料は、他の試料に対して明確に低くなる結果を示した ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70780)。さらに、5 月の Sr 同位体比測定結果 (Fig. 10b) においてハゼノキの明確な Sr 同位体比の変化が確認できなかったため鉛直方向ではなく、ハゼノキの器官によって異なる数値を示すのではないかと考えられる。以前採取したウルシノキ (*Toxicodendron vernicifluum*) でも同様に葉と枝試料で異なる Sr 同位体比結果を得ており、栄養素を運搬する役目をする漆液が樹皮をはじめとする他の器官と差異が生じる可能性が考えられる。

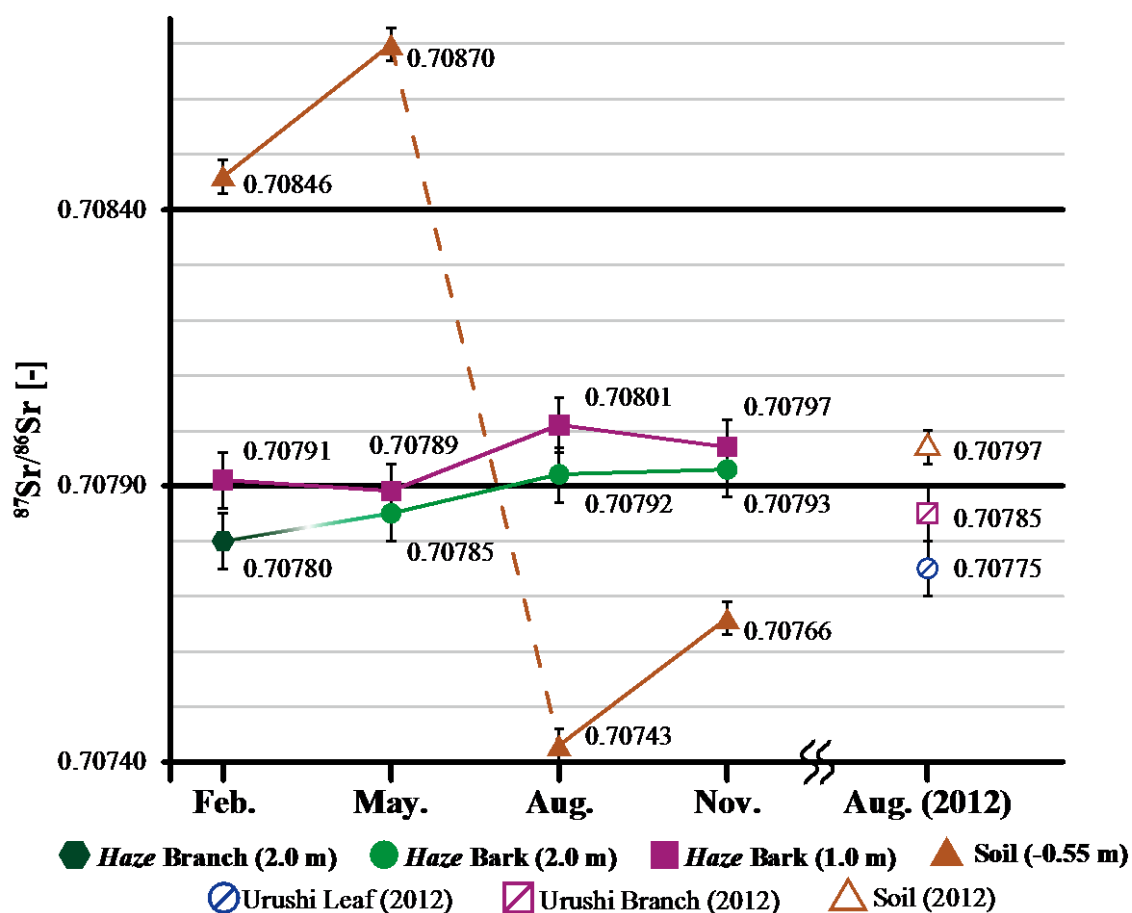
土壌層は先に示した報告事例の通りに鉛直方向に対して異なる Sr 同位体比を示し、2 月の土壌 (-0.25 m) は土壌 (-0.55 m) よりも数値が高い結果となった。これは、土壌の不均一性によるもので、土壌層に様々な種類が混在していることを示している。つまり、富士山の噴火活動によって生じた火山灰がこの土地に堆積した後、先に示した多摩川上流の堆積岩や黄砂など高い数値の外的起源 (雨水および塵埃) が堆積したことによって鉛直方向に対して変化がみられたと考えられる。ハゼノキと土壌の数値の間には差異が確認されたため、ハゼノキがさらに深い地層で水分を吸収しているか、もしくは別の Sr 起源が存在している可能性が言える。

次に、Sr 同位体比の季節変動について調べた (Table 5, Fig. 11)。

Table 5 ハゼノキの Sr 同位体比の季節変動

Entry	Name	Category	Month	Altitude [m]	Weight [mg]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [-]		Std Dev. [%]	Std Err. [%]	^{88}Sr [V]
						raw data	corrected value ^{a)}			
1	<i>Toxicodendron succedaneum</i>	Branch	Feb.	2.0	63.6	0.707943	0.70780	0.0092	0.0012	5.1
2	(Hamura city)	Bark		1.0	66.1	0.708057	0.70791	0.0082	0.0010	4.9
3			May.	2.0	29.4	0.708022	0.70785	0.0074	0.0009	5.4
4				1.0	40.1	0.708057	0.70789	0.0078	0.0010	5.6
5			Aug.	2.0	38.8	0.708046	0.70792	0.0097	0.0012	4.9
6				1.0	40.4	0.708133	0.70801	0.0073	0.0009	5.0
7			Nov.	2.0	35.2	0.708102	0.70793	0.0095	0.0012	5.8
8				1.0	42.1	0.708135	0.70797	0.0078	0.0010	7.8
9	Soil (Hamura city)	Soil	Feb.	-0.55	1670.7	0.708679	0.70846	0.0110	0.0013	4.3
10			May.	-0.55	1620.7	0.708918	0.70870	0.0106	0.0013	4.4
11			Aug.	-0.55	1623.0	0.707647	0.70743	0.0103	0.0013	4.3
12			Nov.	-0.55	1611.9	0.707875	0.70766	0.0079	0.0010	4.4
13	<i>Toxicodendron vernicifluum</i>	Leaf	Aug. (2012)	N.D.	36.9	0.707876	0.70775	0.0089	0.0010	4.9
14	(Hamura city)	Branch		N.D.	32.9	0.707972	0.70785	0.0099	0.0011	5.3
15	Soil (Hamura city)	Soil		N.D.	1586.6	0.708122	0.70797	0.0094	0.0011	5.4

a) Raw data was corrected by measured ratios of NIST SRM987.



Figs. 11 ハゼノキの Sr 同位体比の季節変動

2, 5, 8, 11月のハゼノキの Sr 同位体比を比較すると、多少の Sr 同位体比変化が確認できるが、互いに誤差範囲の結果となった。しかし、ハゼノキ 2.0 m と 1.0 m の樹皮試料を比較すると常に 2.0 m の数値が低くなった (Fig. 11)。この結果は、ハゼノキの鉛直方向に対する変化の考察同様にハゼノキの器官の違いによるものであることを強く示している。つまり、新しい細胞組織を持つ、または活発的に生長・循環している器官 (葉・枝) と古い細胞組織を持つ、または完成された器官 (樹皮) の間で生長時期や年を反映して Sr 同位体比に違いが生じているのではないかと考えられる。ウルシノキも含めて考えてみると、樹皮、枝、葉の順に変化しているため、改めて漆液が、樹皮をはじめとする他の器官と異なる Sr 同位体比を示す可能性が示唆され、今後調査する必要がある。

土壌 (-0.55 m) の季節変動について確認したが、鉛直方向に対する変化同様に 2 種類の土壌が存在していると考えられる。さらに 2, 5, 8, 11月の土壌試料の平均値 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70806) がハゼノキの数値に近いこと、これら土壌が混在してハゼノキの Sr 起源を成していると言える。しかし、ハゼノキと土壌の平均値が完全に一致しているわけではないため他の Sr 起源の可能性やさらに深い土壌層での栄養吸収について今後検討する必要がある。

iv)まとめ

本研究では、日本産漆塗膜の Sr 同位体比を測定し産地推定を試みた。その結果、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}: 0.71000$ を境に列島産漆（日本産）および大陸産漆（中国・ベトナム産）が区別できた。また、日本国内の漆塗膜を比較すると、岩手県の漆塗膜は、他の新潟県と茨城県の試料に比べて明確に低い値を示した。岩手県および茨城県の漆塗膜は、佐藤氏の研究結果に近い Sr 同位体比を示したため、本研究は調和的であると言える。

岩手県二戸市浄法寺町産の初辺漆、盛辺漆、末辺漆を2度測定した結果を比較すると、明治大学 HTRC のクリーンベンチおよび東京大学 ERI のクリーンルームどちらの環境で前処理を行ったとしても同様な結果が得られた。つまり、本研究において明治大学 HTRC に新設したクリーンベンチでも従来のクリーンルームと同等の環境下で前処理が行えることが示唆された。また、各種漆塗膜の Sr 同位体比は初辺漆、盛辺漆、末辺漆の順に Sr 同位体比が高くなった。この採取時期に伴う Sr 同位体比の変動は、新潟県の2つの地区（檜原地区と中原地区）でも確認された。

この結果から各種漆塗膜の Sr 同位体比が変化した原因は、2つの可能性が示唆された。まず一つに「互いに近い地域に生育する漆で、別々の木々から採取された可能性」、さらに「漆液の Sr 同位体比が季節変動した可能性」である。

本研究において、ハゼノキの樹皮を研究対象として毎月採取し Sr 同位体比の変化を追った。その結果、鉛直方向に対する変化および季節変動を確認することができなかったが、植物体の器官（葉、枝、樹皮）によって Sr 同位体比に変化が生じた。これは、植物体内における Ca の性質に準じて Sr が各器官に蓄積されて、器官組織の新しさによって Sr 同位体比が変化すると考えられる。そのため、漆液（樹液）も他の器官同様に固有の Sr 同位体比を示す可能性があり、今後さらに調査が必要である。

ハゼノキは土壌を構成する有機物質・鉱物の表面上に存在している「土壌水」と呼ばれる水分から栄養素を吸収しており、この水分に溶解している Sr（水溶性 Sr）がハゼノキの Sr 同位体比を表す。つまり土壌の数値がハゼノキの Sr 同位体比を反映するはずであるが、本結果において様々な種類の数値が確認されて土壌の不均一性が確認された。このことから、土壌のさらに深い土壌層でハゼノキが栄養吸収している可能性、もしくは他の Sr 起源がハゼノキの数値に影響を及ぼしている可能性が示唆された。Sr 起源として河川水、雨水、そして井戸水が候補として挙げられる。

河川水は、Sr 同位体比の高さからハゼノキの Sr 起源として考えられない。また、雨水は比較的ハゼノキの数値に近くなったが、Sr 濃度の低さと季節変動から候補として外すことができ、黄砂をはじめとする塵埃の鉱物の影響も低いことが言える。そして、井戸水は、その Sr 濃度が雨水の約 20 倍であり、Sr 同位体比もハゼノキの数値に近い結果となった。したがって、本研究で研究対象としたハゼノキの Sr 起源は、井戸水であ

ると言える。

しかし、井戸水が季節変動する可能性やハゼノキがワラビのように一定期間に集中して植物生長する可能性もあるため、さらに文献調査と継続的な分析する必要がある。

4. 報告書

- ・ スペイン国立装飾博物館での漆器調査報告 本多貴之
- ・ 首里城跡周辺遺構出土漆塗土器の胎土分析 河西学、本多貴之、宮腰哲雄
- ・ これからの「漆分析」の課題 本多貴之

報告書

スペイン国立装飾博物館での漆器調査報告

明治大学 理工学部 本多 貴之

1. はじめに

私立大学戦略的研究基盤形成支援事業“漆の科学分析評価システムの構築と漆文化の究明に関する学際的研究”の一環として、ヨーロッパ地域に現存している南蛮漆器の調査を行っている。本年度は、スペインのマドリッドにある「装飾美術館」で開催された展示会「NAMBAN Lacquer」の閲覧と、同展示会の監修を務めた川村 弥生 氏との研究の打合せを行った。合わせて、同展示会の一環として行われた修復家 山下 好彦 氏の「漆器の作成と漆器修復」に関するワークショップに参加したので、その一部を報告する。

2. 展示会について

展示会の行われたスペイン国立装飾美術館は、スペインの首都マドリッドの中心地に近い場所に位置する美術館である。この美術館をはじめとして、ヨーロッパ各地には日本の戦国時代後期～江戸中期にかけて輸出された種々の漆器が現存しており、今回の展示会ではこれらの漆器の中でも当時盛んに輸入されていた櫃を中心に、キリスト教での種々の道具のなかで漆を利用した品々についての展示が行われていた。

洋櫃は当時、大きなサイズのものから小さなサイズまで輸出されており、今回の展示でも様々なサイズが飾られていた。これらは大きいサイズの櫃に小さな櫃を入れ子の構造にすることで、限られた船のスペースを有効に活用することが出来ることもあり、スペインのみならずヨーロッパ各所に存在することが確認されている。今回、展示されていた櫃の中には十字架が飾り付けられている作品や、多くの修復が施されている作品など様々なバリエーションがあった。



図 1 装飾美術館の位置

また、当時のメキシコで蒔絵を元に現地でアレンジされたと言われる「maque」も展示されていた。この「maque」と呼ばれる作品は、スペインが日本と貿易する際の寄港として利用されていたアカプルコーベラクルス間にあるメキシコで、当時輸入品として目に触れた日本の「蒔絵」にあこがれた人々が、当時利用していた油彩色を基礎としてアレンジを行い完成した物であると言われている。見た目は朱漆と黒漆を主体に金や螺鈿で飾り付けられた漆器を元としていることがうかがえる。





図 今回展示されていた南蛮漆器の櫃

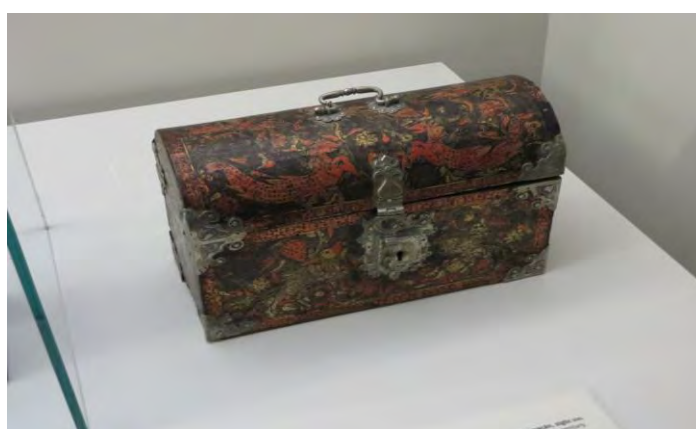


図 メキシコで制作された「maque」の櫃



図 メキシコで制作された「maque」の絵

今回の展示では多くの櫃が展示されていたが、多くには修復の跡が確認できた。この修復は、主に剥離した螺鈿を元に戻すために行われたと考えられる作業であった。しかしながら当時の修復の際には、螺鈿に用いる貝を準備することができなかつたため、他の品物から貝を移動させたと思われる修復も見受けられた。



2013年は日本とスペインの国交開始から600年の区切りの年と言うこともあり、様々なイベントが催されている。これらの中でも南蛮漆器は取り上げられるが、これらの漆器は日本から西欧に渡った経路だけでなく、今後は西欧内での移動の履歴についても調査を行う必要性が今後は増していくことは容易に予想ができる。これらの研究課題については海外との連携をより広く行うとともに、海外で施された可能性のある修復材料の分析結果の蓄積を行うことも非常に重要な研究課題となるだろう。

報告書

- ・ 円覚寺跡の出土物 2 点の科学分析の結果報告

明治大学工学部 湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄
沖縄県立埋蔵文化財センター 金城貴子、山本正昭

- ・ 那覇市の円覚寺跡から出土した「軟質の焼物・壺」の胎土分析

帝京大学文化財研究所 河西 学

報告書

円覚寺跡の出土物 2 点の科学分析の結果報告

明治大学工学部 湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄

沖縄県立埋蔵文化財センター 金城貴子、山本正昭

はじめに

那覇市の円覚寺跡から出土した「軟質の焼物・壺」と「赤色の木片」の 2 点について科学分析した結果について報告する。

分析資料について

・「軟質の焼物・壺」（試料 No.196—2）：円覚寺跡の攪乱層から出土した資料で、表面には、牡丹と思われる植物が描かれ、格子文様が彫られ、この上に赤色が塗られていた。

・「赤色の木片」（試料 No.105—2）：円覚寺山門北地区の攪乱層から得られた資料で、発掘の担当者は三門の建物に関わる可能性もあると考えて取り上げられ保管されていた。

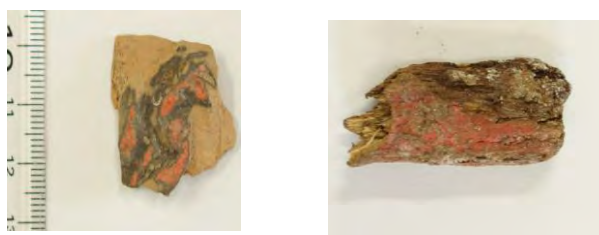


写真 「軟質の焼物・壺」片（左）と「赤色の木片」（右）

分析方法：2つの資料についてはクロスセクション、IR（赤外線吸収）スペクトル、X線分析（XGT-5200）、熱分解—GC/MS分析でそれぞれ分析し評価した。

結果と考察

1. 赤色痕付きの「軟質の焼物・壺」片

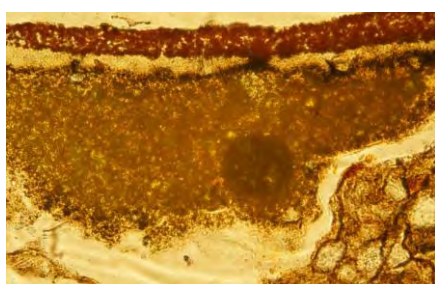


図1 赤色塗膜のクロスセクション

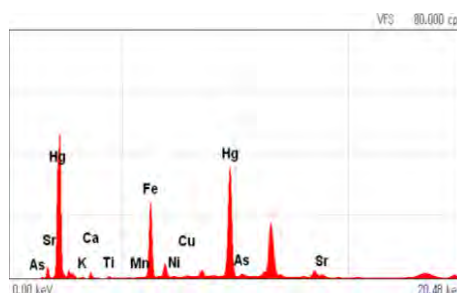


図2 赤色塗膜の元素分析

塗膜のクロスセクションの観察から、塗膜は 3 層からなり、X線分析から顔料の赤色は主として朱が用いられていた。塗膜片を熱分解—GC/MS 分析したところウルシオールとラッコール由来の化合物が認められたことから日本や中国の漆液 *Toxicodendron vernicifluum* とアンナン漆（ハゼノキの変種）*Toxicodendron succedanea* が使われていた。塗膜の 1 層目

だけを注意して剥離し分析したところ主としてウルシオール由来の化合物が認められたことから、これには日本や中国の漆 *T. vernicifluum* が使われていた。

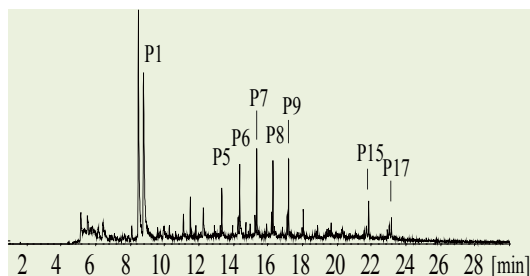


図3 塗膜の熱分解-GC/MS分析の結果 (m/z 108)

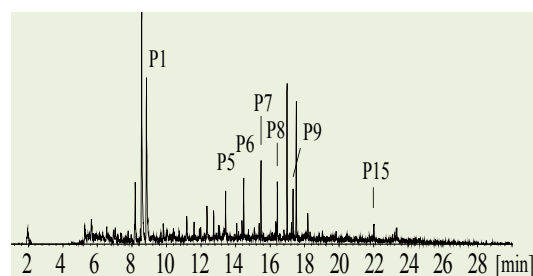


図4 塗膜1層目の熱分解-GC/MS分析の結果 (m/z 108)

2. 円覚寺山門北地区から出土した「赤色の木片」



図5 赤色塗膜のクロスセクション

「赤色の木片」は、樹種同定分析から「イヌマキ属」*Podocarpus macrophyllus* Sweetであった。イヌマキは琉球の高級建築材として利用されていた。

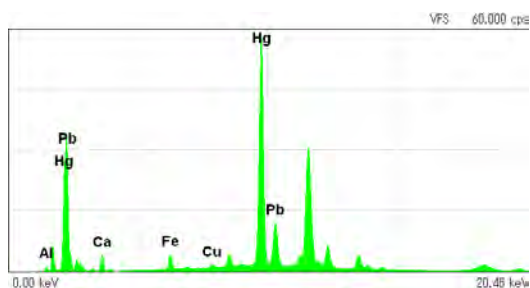


図6 赤色塗膜の元素分析

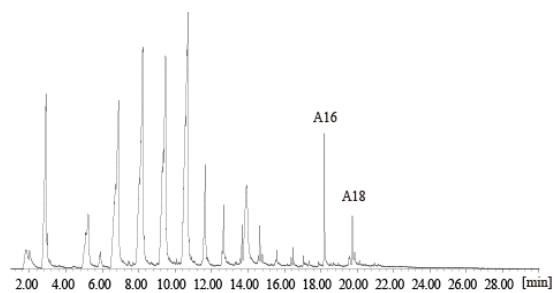


図7 塗膜の熱分解-GC/MS分析 (m/z 60)

顔料分析から赤色顔料は朱であり、塗膜の熱分解-GC/MS分析から脂肪酸類が認められたことから、塗料には油（グリセライド）が使われていて漆は使われていなかった。

謝辞 木材の樹種同定を行なっていただいた（独）森林総合研究所 能城修一先生に感謝いたします。

文献

- ・本多貴之、宮腰哲雄、宮里正子、岡本亜紀、歴史的な琉球漆器の科学分析と漆工技術、よのつち「浦添市文化部紀要」、第8号、37-46（2012）。

首里城跡周辺遺構出土漆塗土器の胎土分析

帝京大学文化財研究所 河西 学

はじめに

首里城跡の周辺遺跡から出土した赤色の漆塗土器（壺）の漆の分析においてベトナム漆と朱が検出された。ベトナム漆は、ラッコールを主成分とし、その母植物の分布はベトナム北部のハノイ周辺と台湾に知られている（宮腰 2010）。そこで土器の産地が、ベトナム北部、台湾、沖縄のうちどこなのかに興味深い問題となった。産地推定に向けての手がかりを得ることを目的として胎土分析をおこなったので、以下に報告する。

分析試料

分析試料は、明治大学理工学部宮腰哲雄教授から提供された土器（壺）破片 1 点である（第 1・2 図）。土器の時期は、19 世紀ぐらいと推定されている。土器外面は加飾と思われる彫刻様の凹凸が認められる。土器片の内外面は、黒色を主体とし、外面の一部には赤色部分が残存する。内部の胎土は褐色を呈し、極めて細粒で緻密であり、粗粒な砂粒はほとんど見えず粒径サイズが揃っている。

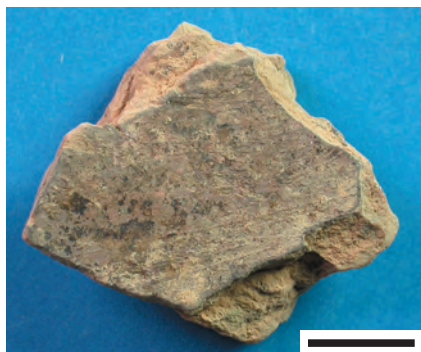
分析方法

分析試料は、以下の方法で薄片を作製した。土器を切断機で 3 × 2.5cm 程度の大きさに切断し、残りの試料は保存した。土器片をエポキシ樹脂を含浸させて補強し、土器の鉛直断面切片（厚さ 3mm）を切断し、岩石薄片と同じ要領で薄片を作製した。さらにフッ化水素酸蒸気でエッチングし、コバルチ亜硝酸ナトリウム飽和溶液に浸してカリ長石を黄色に染色しプレパラートとした。以下の方法で岩石鉱物成

第 1 表 土器胎土中の岩石鉱物（数字はポイント数を、+は計数以外の検出を示す）

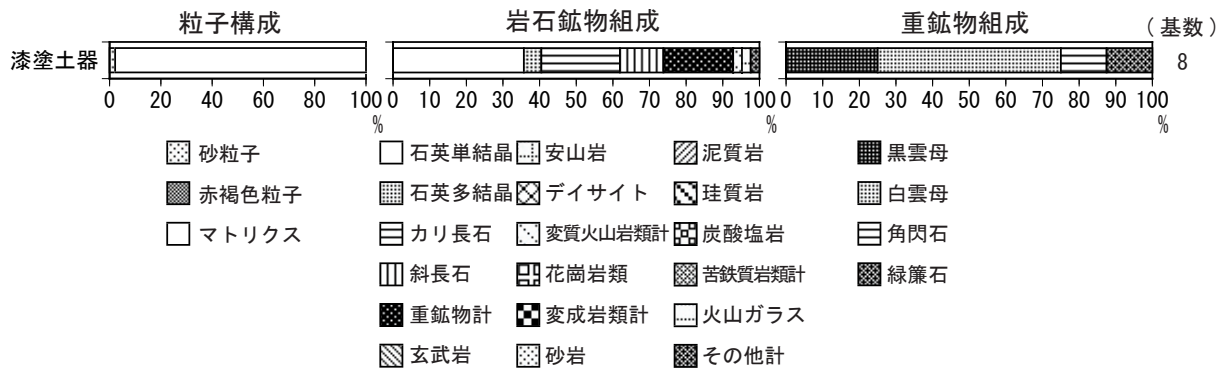


第 1 図 分析土器試料（外面）スケールは 1 cm



第 2 図 分析土器試料（内面）スケールは 1 cm

試料番号	漆塗土器
石英-単結晶	15
石英-多結晶	2
カリ長石	9
斜長石	5
黒雲母	2
白雲母	4
角閃石	1
緑簾石	1
ジルコン	+
玄武岩	
安山岩	
デイサイト	
変質火山岩類	1
花崗岩類	+
変成岩類	
砂岩	
泥質岩	+
珪質岩	
炭酸塩岩	
苦鉄質岩類	
火山ガラス-無色	1
変質岩石	1
その他	
赤褐色粒子	1
マトリクス	1957
合計	2000
石英波動消光	+
変質火山岩類岩質	流紋岩質
火山ガラス形態	A' 泡壁型 Y 字状
植物珪酸体	+



第3図 土器胎土の岩石鉱物組成

分のモード分析を行なった。偏光顕微鏡下において、ポイントカウンタを用い、ステージの移動ピッチを薄片長辺方向に0.3mm、短辺方向に0.4mmとし、薄片で2,000ポイントを計測した。計数対象は、粒径0.05mm以上の岩石鉱物粒子、およびこれより細粒のマトリクス（「粘土」）部分とし、植物珪酸体はすべてマトリクスに含めた。

分析結果

1) 薄片断面における漆塗膜の状況

土器薄片の内外面に漆塗膜が残存する（写真図版）。偏光顕微鏡に斜め上方からの落射照明装置を組み合わせて薄片を観察した。外面は、土器胎土表面に厚さ100～150 μ mの黒褐色下地層が認められる。下地層の色調は表面付近が最も濃く胎土内部に向かって濃度が漸減する。下地層の上には厚さ5～10 μ mほど、最大25 μ mの透明感のある黄色層が重なる。黄色層の上面は平坦である。その上位には、2 μ m以下の均質な細粒赤色粒子の集合からなる不透明な赤色層が最大25 μ mの厚さで部分的に残存して重なる。赤色顔料の少ない部分では赤色層の上部が無色透明となっている。

一方、内面は、肉眼では黒色に見えるが、層状構造を示し、中央部に赤色層を挟在する。最下部の下地層は、厚さ50～70 μ mの黒褐色で表面に向かって色調が濃くなる。その上に1～5 μ mの淘汰の悪い赤色顔料を伴う不透明な赤色層が厚さ10～30 μ m、最大55 μ mで凹凸を伴って重なる。さらに上位に不純物を含む透明度の低い褐色層が厚さ10～30 μ mで重なる。これら内面の層状構造は保存状態が比較的良好で連続性に富む。

2) 胎土中の岩石鉱物組成

分析結果を第1表に示す。試料全体の砂粒子・赤褐色粒子・マトリクスの割合（粒子構成）、および砂粒子の岩石鉱物組成および重鉱物組成を第3図に示す。重鉱物組成では右側に基数を表示した。以下に特徴を述べる。

粒子構成に占める砂粒子の割合（含砂率）は、2%と極めて低いことが特徴である。大部分が粘土およびシルトサイズの粒子から構成されるマトリクスである。砂粒子における岩石鉱物組成は、石英・カリ長石・斜長石の軽鉱物が70%以上を占め、重鉱物の割合は19%である。岩石は極めて少なく、変質火山岩類、無色火山ガラス、変質岩石が各1ポイントずつ計数され、ほかに花崗岩類と泥質岩が検出されたのみである。変質火山岩類はカリウムの染色反応を示すことからほぼ流紋岩質と推定される。重鉱物の計数は8ポイントとわずかだがあえて組成図を作成すると、白雲母が半数を占め、つぎに黒雲母が多く、緑色普通角閃石・緑簾石が続く。重鉱物の基数が少ないため詳細は不明だが、少なくとも白雲母が多い傾向は薄片観察において実感できる。白雲母は厚さ数～10 μ mで長さが50～130 μ m

程のものが普通に認められる。

薄片による岩石学的情報によって原料産地を推定する場合に岩石組成が有効であるが、今回は岩石粒子の含有が極めて少なく、原料産地推定が困難な状況である。しかし、石英・カリ長石・斜長石・黒雲母・白雲母・角閃石などの鉱物とともに花崗岩類が検出されることからマトリクスを構成する原料堆積物の給源地域には主に花崗岩類の関与が推定される。また岩石としては流紋岩質の変質火山岩類、無色火山ガラス、泥質岩の存在からこれらの岩石が混入するような火山岩と堆積岩を上流域にもつ堆積物が原料をして推定される。そこで以下に沖縄および東南アジアのわずかな資料をもとに比較し、原料産地の推定を試みる。

沖縄島の基盤岩は、四万十帯の南西への延長と考えられており、石灰岩・チャート、緑色岩・千枚岩・粘板岩・頁岩・砂岩などが分布する。これらの基盤岩を覆って後期中新世から前期更新世にかけて堆積した主に泥質・砂質堆積物からなる島尻層群が広く沖縄島に分布する。これらを不整合で琉球層群が覆う。琉球層群は、石灰質の琉球石灰岩と非石灰質堆積物の国頭礫層と段丘砂礫層から構成される。また琉球列島の深成岩類については、白雲母を含む花崗岩類が奄美群島、徳之島、屋久島などで知られている（日本の地質『九州地方』編集委員会 1992）。

山崎ほか（2011）は、沖縄島南部の南城市武芸洞右阿サキタリ洞出土の縄文土器の胎土分析により、石灰岩や方解石が含まれず、変成岩片や雲母類が観察されたことから遺跡周辺の堆積物を用いて製作されたものではないことを推定し、砂粒の供給源として沖縄島中北部の名護層や嘉陽層に由来する堆積物が候補となりうることを示した。一方、南城市ヤローヤ洞穴出土グスク土器胎土からは海洋性生物遺骸や方解石などが含まれることから地元原料を用いて土器が製作された可能性が推定された。また山崎ほか（2012）は、石垣島大田原遺跡・波照間島下田原貝塚出土の下田原式土器を分析し、チャート・ホルンフェルスを含むA類、片岩を含むB類、石英粒のみを含むC類に分類し、各遺跡の周辺地質がこれらの胎土の特徴とは異なることから土器の移動や原料の移動によってもたらされた可能性を指摘した。ただし、石垣島にはこれら関連地質が分布していることから、島内での土器作りの可能性がないわけではなさそうである。

以上報告された土器では、大部分が粗い砂粒を含むこと、琉球石灰岩分布地域においては海洋生物遺骸や方解石などの炭酸塩鉱物が多く含まれることなどの点で漆塗土器とは異なる。しかし、含砂率が低くマトリクス主体の土器もわずかに存在すること、石英が含まれる土器は少なくないこと、白雲母を伴う花崗岩類が琉球列島において存在することなどの点で漆塗土器との共通性が認められることから沖縄産である可能性がないわけではない。黒雲母と白雲母との割合については、沖縄で報告された胎土中の雲母類が風化していることもあり現状では把握されていないが、今後データの蓄積により産地推定の手がかりになる可能性がありうる。今後、漆塗土器と時期の近い沖縄産土器胎土との比較により産地を推定する必要がある。

ベトナム南部ホーチミン市周辺の土器では、Rach Nui 遺跡出土縄文深鉢土器、An Son 遺跡出土暗色磨研土器、Go Cao Su 遺跡出土赤色スリッパ土器などの胎土マトリクス中に石英・白雲母・黒雲母などの鉱物の混入が認められる（註）。ホーチミン市周辺は、サイゴン川による沖積低地とその西側のメコン川による沖積低地とが連続する地域に位置するが、ベトナム漆を産するh地域ではなくビルマ漆の分布域下流に相当する。前述のホーチミン市周辺土器は粗粒粒子が混入することから、漆塗土器とは胎土の構成が異なるもののマトリクス中の鉱物に共通性がみられることは重要である。また漆塗土器の粒子サイズが揃っていて分級が良好なことは、大きな沖積低地における堆積物の特徴と共通性が認められる。ただし、今回比較したホーチミン市周辺出土土器は極めて限定的な資料であり、産地が確定していず、遺跡周辺地質を反映した胎土か不明であること、新石器時代の土器など漆塗土器とは時期差が大きいことなど不確定要素が多い。ホーチミン市からカンボジアにかけては玄武岩が広く

分布しているが、ホーチミン市周辺の上記土器胎土にはそれらの影響を認められないことから土器が移動している可能性も否定できない (Fontaine 1971)。したがってホーチミン市周辺土器との比較結果は、漆塗土器が広く東南アジア産の可能性があり得ることを示唆する程度のもので解釈できる。

さて、ベトナム漆を産するハノイ周辺には紅河平野が広く分布する (西村 2010)。紅河の上流は中国雲南省であるが、ベトナム国内の紅河流域には花崗岩類、片麻岩、堆積岩などが広く分布し、結晶片岩を伴う。上流域に花崗岩類がほとんど分布しないホーチミン市周辺地質よりも紅河平野における堆積物の方が漆塗土器胎土組成により類似性が高いものである可能性が期待される。今後の比較調査が待たれる。

一方、ベトナム漆の分布する台湾においては、花崗岩類の分布はほとんどなく、片麻岩・結晶片岩などが分布するのは東部の山岳地域が主体であり、台湾西南部の平野を構成する河川上流域には堆積岩が広く分布している (經濟部中央地質調査所 2000)。これらの表層地質の状況から判断すると漆塗土器胎土との類似性の高い堆積物が台湾西南部の沖積低地に分布している可能性は、ベトナム北部に比較して低いものと推定されるが、沖縄島に近いベトナム漆の産地であること、および堆積岩中の鉱物粒子の再堆積の可能性も否定できないことなどから、今後の確認調査は必要であろう。

まとめ

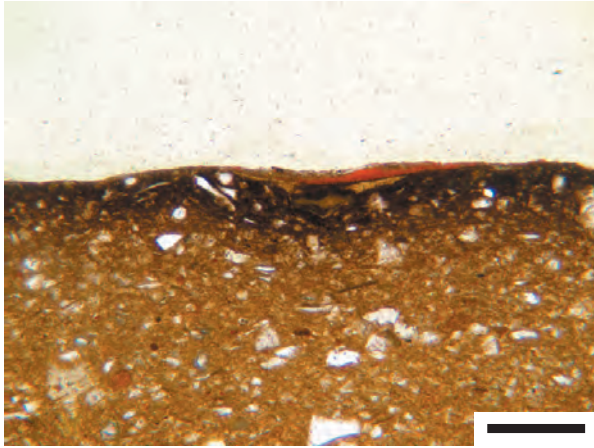
首里城跡周辺遺構から出土した漆塗土器を胎土分析した結果、含砂率が極めて低く、石英・カリ長石・斜長石を主体とし白雲母・黒雲母・角閃石・緑簾石を伴う鉱物組成と変質火山岩類・火山ガラス・泥質岩・花崗岩類をわずかに伴う特徴が認められ、マトリクスを構成する原料堆積物の給源地域には主に花崗岩類の関与が推定される。沖縄出土土器との比較では類似性の高い土器の存在は認められなかったが、類似性が見いだせる地域の特徴もありそうなので、漆塗土器が沖縄産である可能性がないわけではなく、今後の調査において産地推定の可能性を探りたい。一方、ベトナムホーチミン市周辺土器との比較では、マトリクス中に石英・白雲母などが存在することで共通性が認められ、漆塗土器が広く東南アジア地域の土器である可能性があり得ることが示唆された。地質図との比較により漆塗土器の原料産地の可能性は、ベトナム漆が分布するベトナム北部の紅河平野では可能性が高めに、台湾では低めに予想される。今回の調査は予察的なものであり、産地推定の精度もかなり低いものであることから、今後の調査によってさらに精度を高めていく必要があるだろう。

註

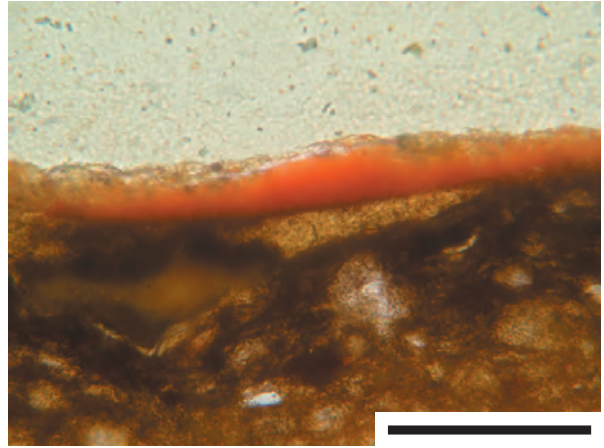
故西村昌也氏から 1996 年に提供された試料であり、分析の結果をベトナム語に訳して 1997 年 9 月の考古学会議に報告したいとの私信をいただいていたが、その後の経緯については不明である。

文献

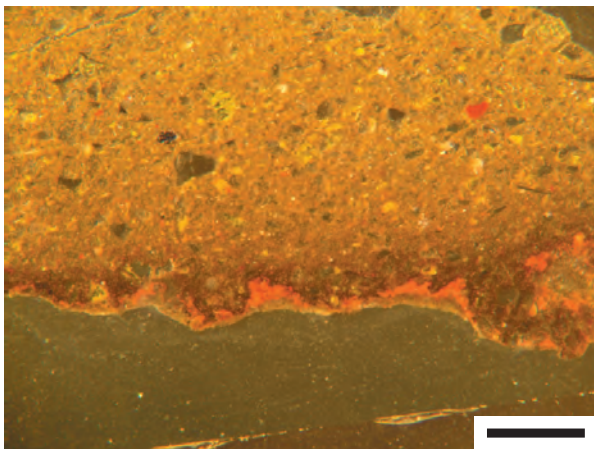
- 經濟部中央地質調査所 (2000) 『台湾地質図 (1 : 500,000) 第二版』。
西村昌也 (2011) 『ベトナムの考古・古代学』同成社、360pp。
日本の地質『九州地方』編集委員会 (1992) 『日本の地質 9 九州地方』共立出版、371pp。
宮腰哲雄 (2010) 「漆の不思議とジャパン」『考古学の挑戦—地中に問いかける歴史学』岩波ジュニア新書、岩波書店。
山崎真治・宮城直樹・仲里健 (2011) 「沖縄先史土器の胎土に関する基礎的観察」沖縄県立博物館・美術館、博物館紀要、No. 4、36-52。
山崎真治・仲里健・仲座久宜 (2012) 「胎土分析から見た下田原式土器」沖縄県立博物館・美術館、博物館紀要、No. 5、37-50。
Fontaine, H. (1971) Viet-nam-Kampuchia-Lao, carte geologique : Geological map = Ban do dia chat, Scale 1:2,000,000. 3d ed.



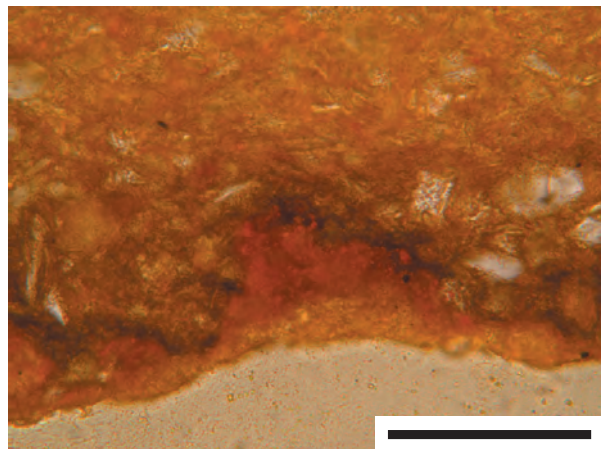
1 外面、スケールは0.2mm、下方ポーラーだけ+落射光



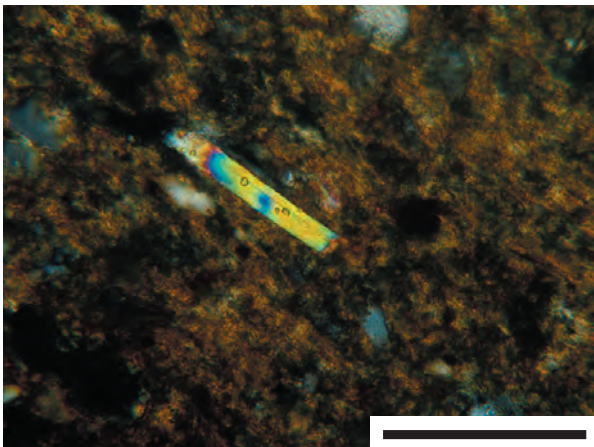
2 外面、写真1の拡大、赤色層、黄色層、下地層、スケールは0.1mm、下方ポーラーだけ+落射光



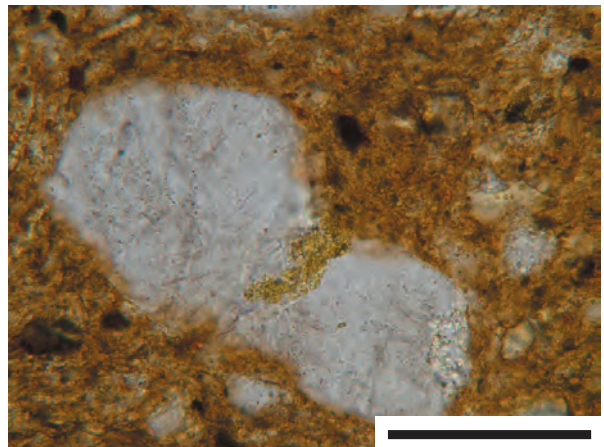
3 内面、下地層、赤色層、褐色層の連続、スケールは0.2mm、落射光だけ



4 内面、写真3の拡大、スケールは0.1mm、下方ポーラーだけ+落射光



5 白雲母、スケールは0.1mm、直交ポーラー



6 石英とカリ長石からなる花崗岩類、スケールは0.1mm、下方ポーラーだけ

写真図版

報告書

これからの「漆分析」の課題

明治大学 理工学部

講師 本多貴之

1. 「漆の分析」について

1-1. 「漆の化学」の歴史

漆の化学の歴史は 1900 年代初等までさかのぼることができる。“ウルシオール”という名称は三山 喜三郎 氏（当時は東京工業試験所の技師）が 1906 年に命名している。さらに、この化学構造の解明に取り組んだのは当時東北帝国大学（現 東北大学）の研究者であった真島利行 氏である。真島利行 氏は「漆は日本古来の文化・技術であり、その構造を明らかにすることは化学の世界において重要である」という認識から、ウルシオールの全合成を開始した。真島 利行 氏は、化学分野で当時最先端研究を行っていたドイツとイギリスに留学後、東北帝国大学でこの研究を開始した。当時はベンゼン環に水酸基が 2 つついていることや、炭素鎖が 15 であることしか知られておらず、2 重結合の位置やシーストランスの割合などはまだ不明であった。これらの問題に対して真島利行先生は、全合成と GC を利用した分析により、当時構造が不明であった漆の主成分「ウルシオール」を合成・特定した。その後、漆の「液の状態」における構造の解明は研究が広く進み $^1\text{H-NMR}$ や $^2\text{D-NMR}$ 、精密質量分析を用いることで、漆の 2 量体の構造解析も進み、漆の重合メカニズムもかなりはつきりと分かってきた。

このような分析技術の向上が進む一方で、固化した漆に対する有機化学的な分析手法はフーリエ変換型赤外分光法 (FT/IR) を主とした分析であった。FT/IR はあくまでも構造のパーツ単位での分析になってしまうため、“同じ構造を持つが並び方が異なるだけ”などの類似した物質の分析には不適切であった。これは、漆の主成分であるウルシオールが類似した化合物の集合体であることを考えると最適な分析方法であるとは言いがたい物であった。

1-2. 「漆の化学分析」の発達

さて、有機化合物の分析に関わる様々な分析手法についてその歴史を顧みると、液体クロマトグラフィーが 1900 年代前半に、先述の NMR は 1930 年代後

半に、ガスクロマトグラフィーは 1950 年代初頭に、一般向けに実用化されている。これらの分析法と組み合わせて使う測定法の代表である質量分析法（MS）は 1910 年代初めに開発が始められた。しかしながら、いずれの分析手法も固化した漆には最適ではない分析手法である。このような問題の根本には漆の優れた「耐溶媒性・耐薬品性」という特性が深く関わっている。そのため、反射測定が可能な FT/IR を除いて、液体クロマトグラフィーには試料を溶媒に溶解、ガスクロマトグラフィーは試料をガス化させなければならないという、物理的な制約が分析の障害となるのである。

これらの障害を取り除く分析手法として熱分解分析手法が発展した。熱分解分析は石油化学の発展に伴い発展した合成高分子を分析するために開発され、漆の分析にも有用な方法として 1990 年代中盤からその活用が始まった[1-3]。特に、熱分解とガスクロマトグラフィー／質量分析法を組み合わせた、Py-GC/MS（熱分解－ガスクロマトグラフィー／質量分析法）熱分解分析の確立によって漆の分析は飛躍的にその対象を広げていった。

2. これまでの実験で明らかになった「漆の世界」

漆の分析手法の確立によって、様々な漆に関する化学的な立証が進められてきた。特に、漆の産出国による主成分の違い（図 1）による漆器に利用された漆の分析は、漆器の歴史的な履歴を知る上で非常に有用である。本章では、これまでに明らかになっている漆器の分析結果について例を挙げながら、「漆器を分析することで、生まれてきた新たな漆の謎」についても述べる。

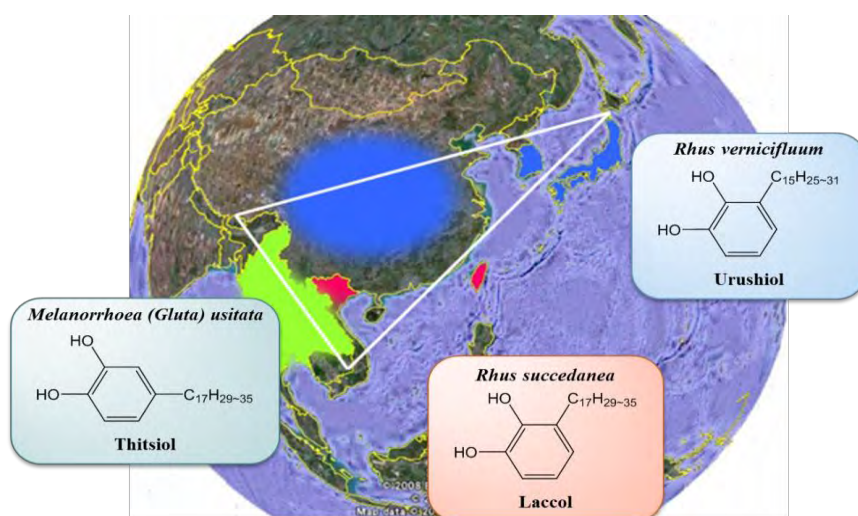


図 1 東南アジアに分布する漆科植物の利用範囲

2-1. 安土桃山時代に日本に輸入されていた漆 4-6

京都の柳池遺跡から発掘された四耳壺（壺に4つの耳のような取っ手が付いている）には縮みむらの存在している黒色塗料が付着していた（写真）。これらの黒色塗膜片を分析したところ、これらは日本の漆ではなくタイの漆であった。



写真 柳池遺跡より出土した四耳壺

安土桃山時代の記録としては、長崎出島のオランダ商館における「オランダ商館帳の日記」[参考文献]が挙げられる。同書に記載されていた内容（表1）から、漆が当時輸入されていたことは確認されていた。

これらの結果は同時期の遺跡からの出土品に関して、文献としての調査結果と化学的な分析結果が一致した稀な例である。その後の調査によって、文献中に出てくる「購入者」が京都に行くまでに通り道として利用していた「姫路」・「大阪」からの出土品からもタイの漆が検出されている。これらの結果から、当時の輸入漆の流通ルートが明らかになった。しかしながらこれらの漆の輸入量は非常に多く、何に利用されたかは完全に明らかにはなっていない。

表1 オランダ商館長の日記に出てくる漆の輸入に関する抜粋

平戸オランダ商館		数量		船名		備考
1636.6/27	寛永13年 漆	カンボジア		ジャンク船		長崎へ
1637.8/21	寛永14年 黒漆	カンボジア				
1637.11/13			150斤	52テール	ガレオット船	長崎へ
1638.8/18	寛永15年 黒漆	カンボジア			ポルトガル6艘	1637年分
同		シヤム			フライト船	
1639.2/28	寛永16年 黒漆	カンボジア	500ピコル以上		オースト・カベル号	
1639.7/31		シヤム	156ピコル半		ベッテン号	
1639.7/31		シヤム			フライト船	
1639.11/3					オースト・カベル号	
1640.8/10	寛永17年 黒漆	カンボジア		平均38テール5マース	ベッテン号	章州より
同					ジャンク船	売却費用
1640.11/18		シナの漆	4700斤	1ピコル/30,28,13テール	シナ船2艘	河内浦湾へ
1640.11/19		ナムラク(漆)	100ピコル		フライト船	
同		文羅シナ	208ピコル		ヤハト船	長崎へ
1641.2/16	1640	ナムラク(漆)			ジャンク船	
1641.2/16		カントン、南達		1ピコル/4,32テール	シナ船5艘	
1638		カンボジア	21200斤	1ピコル/80テール	ジャンク船	
		黒漆			シナ船2艘	
					ジャンク船	東インド会社 1638年分
長崎オランダ商館						
1641.7/4	寛永18年 漆	カンボジア	7000斤		シナ船1艘	
1641.7/14		カントン	450斤		ジャンク船	2艘
1641.7/23		カンボジア			ジャンク船	1艘
1641.7/26		トンキン漆	650斤		ジャンク船	2艘
1641.7/27		カントン	350斤		ジャンク船	1艘
1641.8/1	寛永18年 漆	シヤム	26800斤		スヒップ船	コニンギンネ号
1641.9/19		カンボジア			荷船	3艘
1641.10/11		シナ漆	9150斤		ジャンク船	シナ船89艘
同		カンボジア	3500斤		ジャンク船	2艘
同		トンキン漆	650斤		ジャンク船	3艘
1642.10/16		カンボジア・シヤム	7815斤	10斤/30.0, 2284.5グル	ジャンク船	トンキンより
1643.8/10		カンボジア	8843斤			
同		シヤム	14448斤		オランジェンボーム号	
					ズワーン号	

2-2. 琉球漆器の分析[参考文献]

2-1 項でのべた時期と同じ時期の琉球王国（現 沖縄県）では中国や東南アジア各国との貿易を広く行っていた。特に中国とは冊封関係を結び、品物だけではなく技術の面でも深く繋がっていた。そのような環境の中で、琉球では独自の漆文化が熟成されていった。これらの琉球独自の漆器を総じて「琉球漆器」と呼んでいるが、この琉球漆器に利用された漆種や技術についての科学分析はあまり行われてこなかった。これに対し、我々のグループではここ数年の間に様々な琉球漆器についての分析を行ってきた。その結果、琉球漆器にはこれまでに論じられてきた漆種とは異なる結果が一部に見受けられた（図2）。この結果に関しては、既知種の劣化による物か未知なる種であるかは未だ不明であるが、今後の研究課題の一つであろう。

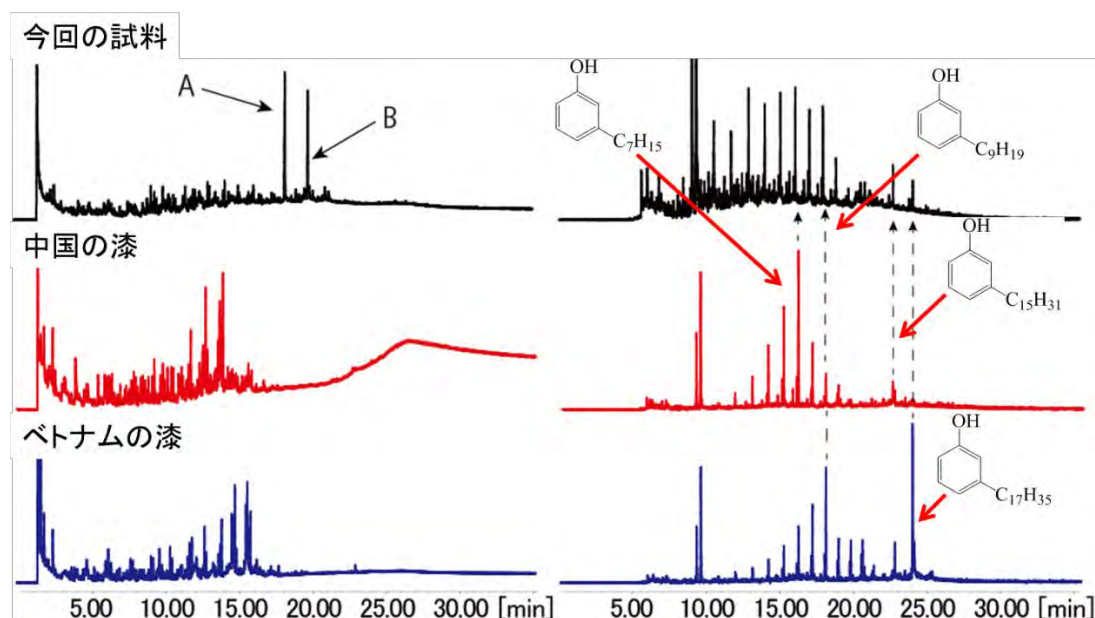


図2 久米島に伝来する櫃の分析事例

2-3. タイの漆 (Gluta Usitata) の劣化解析

タイに生育している *Gluta Usitata* の主成分は図3に示すチチオールである事が知られている。このチチオールが硬化した後に光による劣化が進行すると色味が白みがる「白化」と呼ばれる現象が進行することも知られている。一方で、チチオールを利用した建造物からは、化学的な法則とは異なった劣化成分が熱分解分析によって得られている（図4）。この成分に関しては、単一成分として合成し比較を行い構造の決定を行うことでこのような成分が劣化により

生じるのか、もしくはこれまでの研究では論じられなかったあらたな樹種が存在するのかについて究明をしていく予定である。

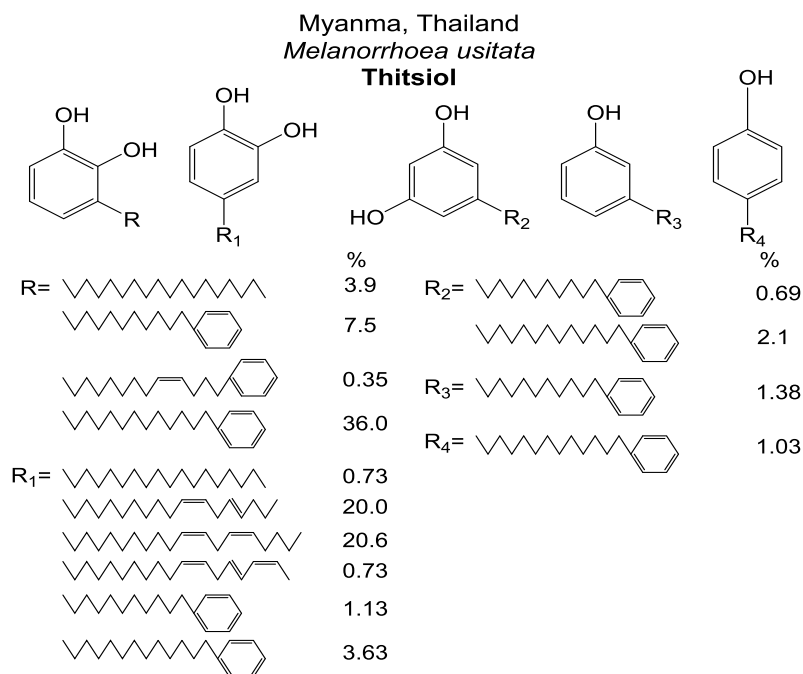


図3 チチオールの化学構造

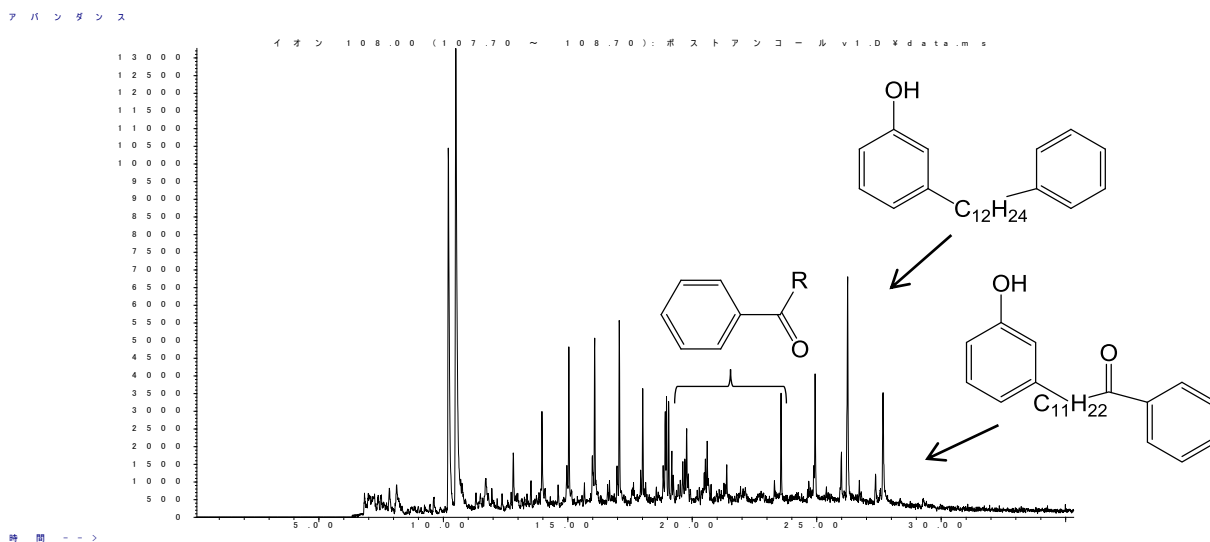


図4 東南アジア地区の遺跡に塗布されていたチチオール膜の劣化構造

【参考文献】

1. Niimura, N.; Miyakoshi, T. Characterization of natural resin films and identification of ancient coating. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* **2003**, *51*, 439–457.

2. Kamiya, Y.; Niimura, N.; Miyakoshi, T. Evaluation of synthesized lacquer films using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2000, 73, 2621–2626.
3. Niimura, N.; Miyakoshi, T.; Iijima, Y. Characterization of synthesized lacquer analogue films by two-stage pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. *Anal. Sci.* 2001, 17 (Suppl.), i155–i158.
4. 桃山文化期における輸入漆と量の流通と使用に関する調査（Ⅱ），保存科学, 48, 133-146, 2009, 4, 北野 信彦, 小檜山 一良, 木下 保明, 竜子 正彦, 本多 貴之, 宮腰 哲雄
5. Applied analysis and identification of ancient lacquer based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *J. Applied Polymer Science*, 118(2), 897–901(2010), T. Honda, L. Rong, N. Kitano, Y. Kamiya, T. Miyakoshi
6. 桃山文化期における輸入漆の調達と使用に関する調査（Ⅲ），保存科学, 53, 67-80, 2014, 3, 26, 北野信彦, 小檜山一良, 竜子正彦, 本多貴之, 宮腰哲雄
7. Identification of Ryukyu lacquerware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80, 101-110, 2007, 9, Lu, R. Ma, X. Kamiya, Y. Kamiya, Y. Okamoto, A. Miyakoshi
8. 「黒漆花円文螺鈿合子」の科学分析 ～クロスセクション ATR を利用した層毎の解析～,保存科学, 52, 131-140, 2013, 26, 本多 貴之,宮里 正子,北野 信彦,宮腰 哲雄

4. 活動報告

- ・ 「漆の戦略的研究基盤形成支援事業」の全体会議・研究発表会開催
- ・ 2013年度「琉球の漆文化と科学」講演会開催
- ・ 「スペインの南蛮漆器の文化と科学」講演会開催
- ・ 「縄文漆の歴史と文化」講演会開催
- ・ 「北海道の植物資源の利用」講演会開催

- ・ 「漆の戦略的研究基盤形成支援事業」の全体会議・研究発表会開催

「漆の戦略的基盤形成事業」の全体会議及び研究発表会

式次第

はじめに

「漆の戦略的基盤形成」の目的とねらい

宮護哲雄

特別講演

- 1 「緋文の漆工芸 ～考古学の視点から～」 明治大学文学部 阿部芳郎
- 2 「Sr同位体トレーサーによる漆産地推定」 東京大学地震研究所 中井俊一
- 3 「漆塗膜のクロスセクション分析観察」 京都造形芸術大学 岡田文男
- 4 「漆の熱分解分析と今後の展望」 明治大学理工学部 本多貴之

特別コメント

「漆芸から科学分析に対する期待」(案) 目白漆文化研究所 室瀬和美

ポスター発表

1. メンバーによるポスター発表
2. 院生、ゼミ生および研究員によるポスター発表

全体会議

懇親会

「漆の科学分析評価システムの構築と漆文化の究明に関する学際的研究」

研究期間 2013年度～2015年度 3年間

メンバー 宮護哲雄

阿部芳郎(文学部 教授)

本多貴之(理工学部 専任講師)

陸 榕(研究知財戦略機構 博士研究員)

吉田邦夫(東京大学総合博物館 元教授 現 特招研究員)

中井俊一(東京大学地震研究所 教授)

室瀬和美(漆の人間国宝認定者 目白漆芸文化財研究所長)

岡田文男(京都造形芸術大学歴史遺産学科 教授)

榎谷嘉美(東京都立産業技術研究センター 博士研究員)

連携研究員

兼橋真二 本学研究知財戦略機構、日本学術振興会特別研究員

宮里正子 浦添市美術館 館長

日高 薫 国立民俗歴史博物館 教授

北野信彦 東京文化財研究所 伝統技術研究室長

鈴木修一 小野屋漆器店工業長・研究開発担当

アドバイザー

三浦定俊 前東京文化財研究所副所長 現 公益財団法人文化財
虫菌害研究所 理事長 (2013年7月1日から変更)

吉田 孝 北見工業大学工学部教授 副学長

主な課題研究:

1. 漆の科学分析評価システムの構築
2. 歴史的な漆工芸品への科学分析の応用
3. 伝統的漆技法を科学的に分析評価し漆文化を究明する

・分析手段は熱分解-GC/MS法、Sr同位体比分析、クロスセクションを中心にして、C14年代測定、IRスペクトル、X線分析などを利用して、歴史的な漆器を総合的に分析評価するシステムを構築する。

・研究対象:

歴史的な日本の漆器
縄文漆器
南蛮漆器・輸出漆器
アイヌ漆器
琉球漆器
アジアの漆器 など

・以上の分析結果と漆器作りの技法・漆材料・漆の交易・文化などを学際的に研究する。

海外の漆に関わる研究者との連携:

- ・フランス: Dr. Anne-Solenn Le, des musées de France – Palais du Louvre
Dr. Michel Sablier, Ecole Polytechnique
- ・ポルトガル: ケルバー (Dr. Ulrike Koerber, José de Figueiredo Laboratory, エボラ大学、Portugal)、CANON Foundation Research Fellowship ← Prof. Dr. Josef Kreiner
Dr. Pedro, National Research Institute of Cultural Properties in Lisbon
- ・スペイン: 川村やよい先生、オビエド大学美術歴史准教授
- ・スウェーデン: Dr. Maria Brunskog, Göteborg University
- ・ドイツ: Dr. Monika Kopplin, ドイツ ミューンスター ラッカー美術館
- ・アメリカ: Dr. Michael Schilling, J. Paul Getty Museum
- ・アジアなど

研究活動:

- ・このプロジェクト研究を進めるためにプロジェクト全体の会議(年1回)、時々分科会などを開催し、研究の進行やテーマごとの打ち合わせ会、研究発表会を開催しながら、一般向けには講演会・シンポジウムを年1~2回開催する。
- ・プロジェクト終了後、(最終)審査が有るので、HPを作り、情報発信しながら、毎年度末「紀要」を発行し、研究成果を論文にまとめる。
- ・また漆の科学分析に関わるデータ集や漆の本を出版したい。
- ・最終年度には漆の国際学会を開催したいと考えている。
- ・漆の「研究プロジェクト」や「活動」と連携し、共同研究を進め、イベントに参加する。
歴博の日高プロジェクト(展示型共同研究「学際的研究による漆文化史の新構築」)
漆サミット(今年度 輪島で開催)
「琉球の漆文化と科学」(浦添市美術館)
アメリカの Dr. Michael Schilling, J. Paul Getty Museum



縄文の漆工芸

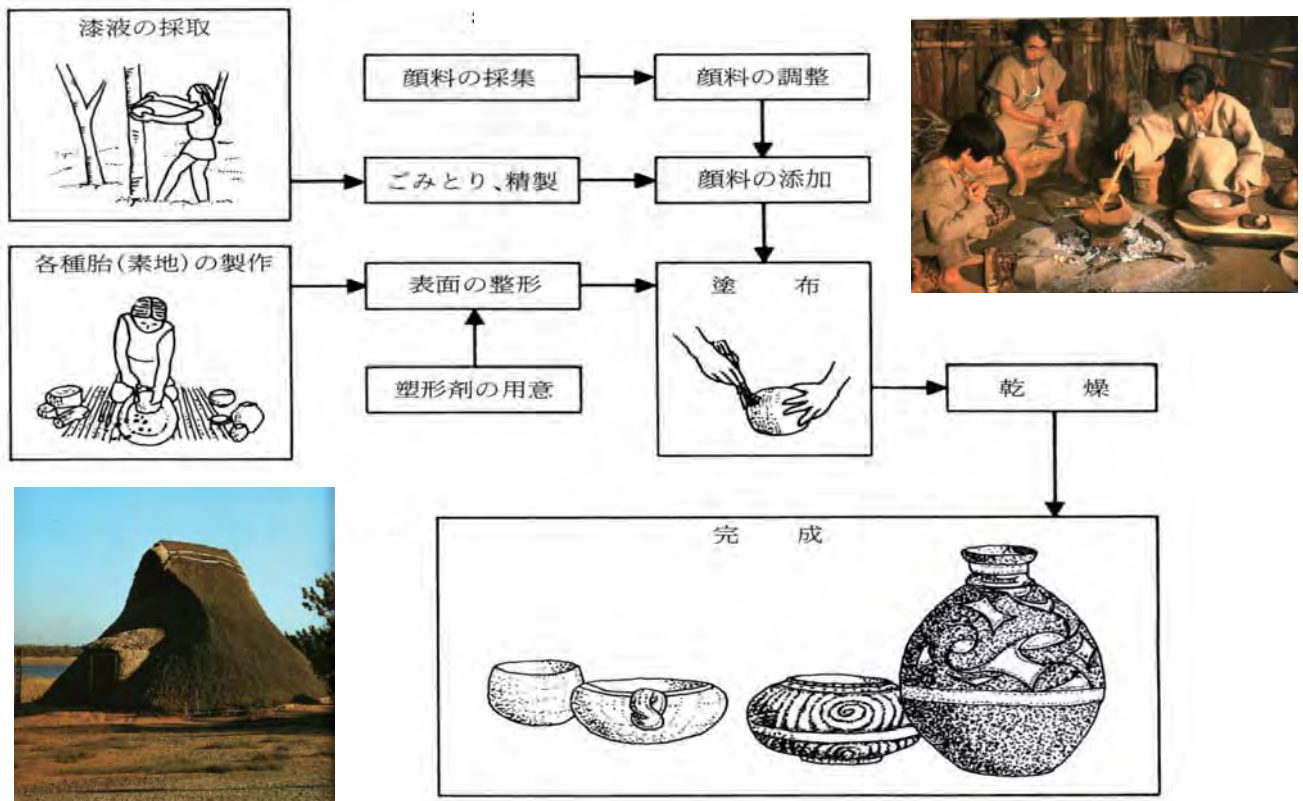
～考古学の視点から～

明治大学文学部・阿部芳郎

- 1 漆工芸と縄文社会
- 2 利用技術の時間的・空間的動態
- 3 縄文の容器製作と漆工芸の関係

漆を使う条件整備

時間と場所の管理



縄文漆工芸の展開と土器型式の地域性



北白川下層式



諸磯式土器

2つの赤彩装飾伝統

諸磯系漆装飾



北白川下層系ベンガラ装飾



漆による細線文様
赤と黒による色彩装飾



ベンガラによる赤彩装飾 赤の単色装飾

文様の空白部に赤彩



縁取られた無文部を赤彩



複雑化した容器間関係

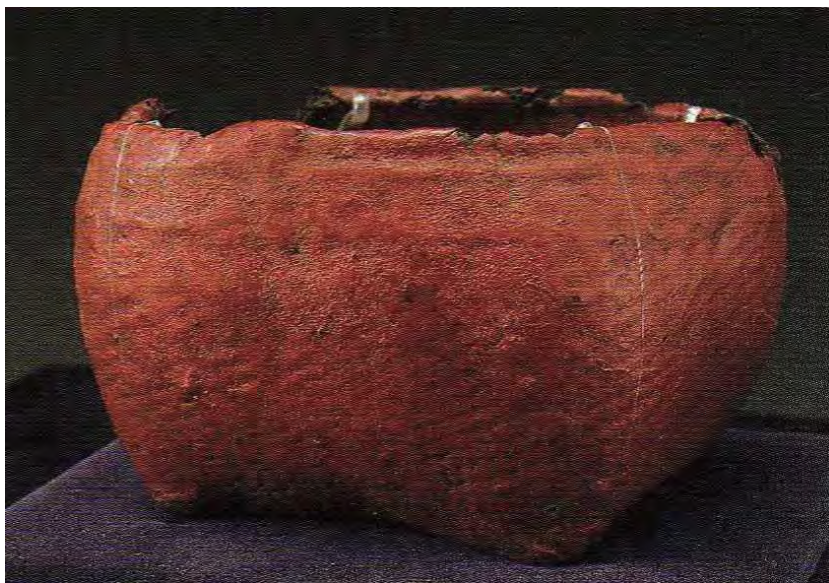
(東北地方の晩期の漆塗土器)



土器を模倣した木胎漆器



第3の漆器の登場(籃胎漆器)



円口方底の壺形土器

内外面に赤彩痕が残る

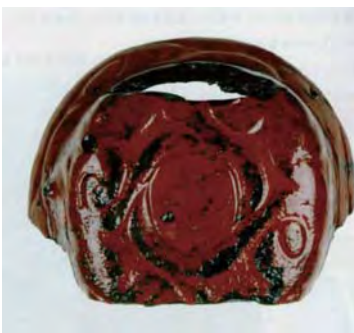


底面には4つのコブが表現される



漆によって関係化された容器間関係

木胎 \longleftrightarrow 籃胎 \longleftrightarrow 陶胎



課題

- 1 本当に漆なのか
なぜ低湿地遺跡からだけ出土するのか？
- 2 漆工芸は特殊な技術なのか？
- 3 彩色技術との関連性 赤・黒と白？

漆の残存状況



漆の細線文様の復元



山形県押出遺跡の彩文浅鉢(前期)



宮腰研究室での再現実験

白彩の存在



富山県小竹貝塚(前期)



群馬県阿佐美遺跡(後期)

Sr 同位体トレーサーによる漆産地推定

東京大学地震研究所 中井 俊一

漆が塗られた考古遺物は日本と中国でそれぞれ 9 千年, 8 千年ほど前の遺跡から発見されている. 日本の遺物に塗布された漆の産地を推定できれば, 中国と日本列島にわたる過去のウルシ樹木の植物学的な分布や, 漆工芸技術の伝承, 工芸品の伝播について大きな制約を与えることが可能である. また, 近世以降, 琉球で漆工芸品の交易が盛んに行われており, また西欧諸国にまで日本産と称されている漆工芸品が輸出されていて, これらの工芸品の移動や交易範囲を解明するためにも漆の産地推定は重要な課題である.

産地推定の方法

漆の産地推定には, 主成分であるウルシオールなどの有機成分の同定がこれまで中心的に使われてきたが, この方法では例えば日本産漆と中国産漆の区別がつかない. そこで, 漆に含まれる微量元素 Sr の同位体組成に着目した.

Sr には 4 つの安定同位体, ^{84}Sr (存在度; 0.56%), ^{86}Sr (9.86%), ^{87}Sr (7.00%), ^{88}Sr (82.58%) が存在する. このうち ^{87}Sr はルビジウム ^{87}Rb の β^- 壊変 (半減期 475 億年) によって時間とともに増加する. Sr の同位体組成を比べる指標として, 放射壊変で増加する ^{87}Sr と, 放射壊変により変動しない ^{86}Sr の同位体の個数の比である $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が用いられる. この同位体比は, Rb/Sr の濃度の比と時間によって変化する. Rb/Sr 比が大きい物質では Sr 同位体比の進化速度は速く, また Rb/Sr 比が大きい状態が長く続くほど Sr 同位体比は大きくなる. 地球を構成する岩石をみると, マントルの岩石が部分的に融けてできた大陸地殻の岩石はマントルよりも大きな Rb/Sr 比を持つ. これは, Rb の方が Sr に比べて大きくマントルを構成する鉱物の中の居心地が悪いため, 溶融したマグマにより入りやすいためである. そのため Sr 同位体比の進化はマントルの岩石よりも速い (図 1). 古い時代にマントルから分化した大陸地殻と最近マントルから分化した大陸地殻を比べると古い大陸地殻がより高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を持つ. 日本列島はいろいろな起源や年代を持つ岩石がモザイクのように複雑に混ざっているが, 平均すると中国大陸の岩石より若い年代を持つ. そのため日本列島と中国大陸を比べると, より古い時代にマントルから分化した岩石が多い中国大陸の岩石は一般に高い

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を持つ。Sr の同位体分析には Sr が数十ナノグラム必要である。

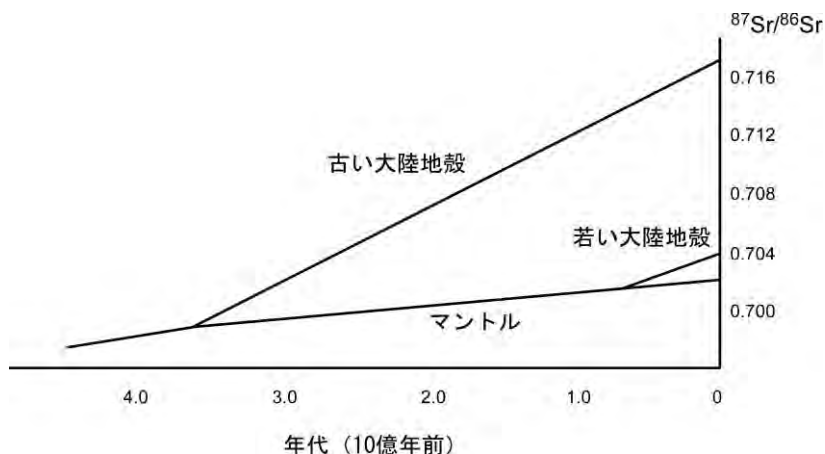


図1 Sr 同位体比の進化.

大陸地殻は高い Rb/Sr 比を持つため $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が速やかに増加する。

農産物など植物体の Sr 同位体組成は生育土壌のそれを反映し、中国と日本では前述のように Sr 同位体比が異なるため、植物体の Sr 同位体組成に差が生じ産地推定が可能となることを示唆する先行研究が、ネギなどで報告されている。われわれは漆樹液でも数 ppm 程度と微量に含まれる Sr の同位体組成が、生育土壌の比較的溶脱しやすい成分のそれを反映することを明らかにした。

まず図2に茨城県大子地域で採取された漆の樹液、樹皮と枝の Sr 同位体比を示す。植物体内で Sr 同位体比が均質であることが示される。

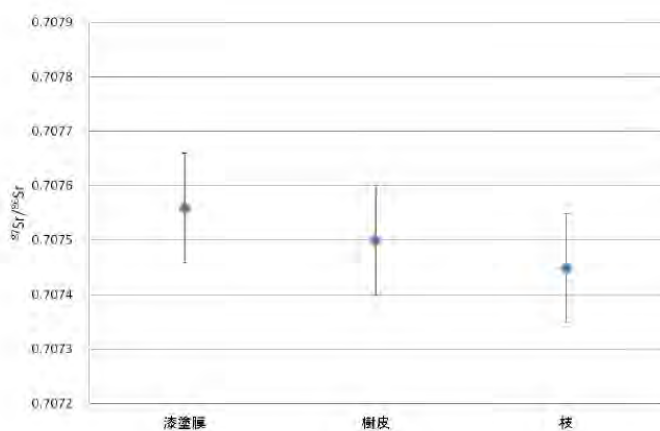


図2 茨城県大子町で採取されたウルシの樹皮、枝と樹液の Sr 同位体比

図 3 に土壌を酢酸アンモニウム水溶液，硝酸，フッ化水素酸+過塩素酸で処理して抽出した各分画内の Sr 同位体比を漆の樹液と比較したものを示す．試料は同じく茨城県大子町で採取したものを使用した．漆の樹液は土壌を酢酸アンモニウム溶液で抽出したものと似た Sr 同位体比を持つ．酢酸アンモニウムで抽出される成分は土壌から地下水などにより溶脱しやすい成分であり，この結果は土壌の水に溶解しやすい成分中の Sr を漆が吸収し樹液にも供給されていることが示される．なお今回特に注目している沖縄県では，通常，ウルシが生育していない．岩手県浄法寺地域から幼木を移床したウルシの土壌と枝の Sr 同位体比は一致した．植物体が土壌の Sr 同位体比を反映することは確認された．

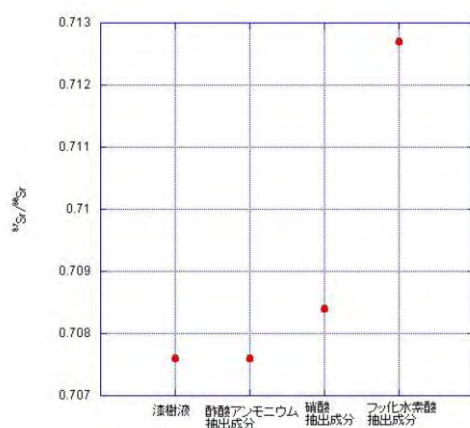


図 3 茨城県大子町で採取した漆樹液と土壌の抽出成分の Sr 同位体比の比較

図 4 には日本産と中国産の漆液の Sr 同位体比を比較している． $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が 0.71 のあたりに両者の境界があることが示唆される．

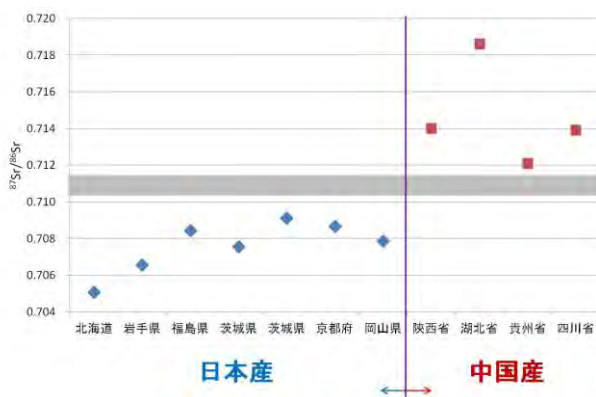


図 4 日本産と中国産漆樹液の Sr 同位体比の比較

以上の結果から漆樹液は生育した土壌の水溶性成分の Sr を含み, Sr 同位体比を有機分析の成果などと組み合わせることにより産地推定の有力な道具になることが示された.

考古遺物の漆

東京都東村山市の縄文時代中期後葉から晚期中葉の下宅部遺跡年代ではウルシ材とともに漆パレット, 漆こね鉢, 漆製品が出土している. ウルシ材, 漆製品ともに $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.705 付近であり現地で生育したウルシを利用していることが示唆される. 鳥取県の弥生時代前期末から古墳時代前期初めの青谷上寺地遺跡出土の漆は 0.708 程度の値を示した.

琉球漆

琉球では薩摩藩による支配の前から漆を交易しており近世では日本, 中国, 東南アジアが交易圏に含まれていた. 琉球諸島は多くの場所が石灰岩が表層を覆っているため土壌の同位体比は 0.709 程度の特徴がある. 今帰仁地区で出土した木棺の剥落漆片の Sr 同位体比は 0.711 程度であり, 同地の土壌の酢酸アンモニウム抽出成分の同位体比 0.7091 より有意に高い値を示した. 中国との関係が示唆される. 琉球諸島のうち石垣島, 西表島では台湾から延伸している変成岩帯のトムル層群が分布していて, この地域では 0.71 以上の Sr 同位体を持つところがあることを確認した. この地域の研究を進めるためには琉球での過去の漆栽培の記録を精査することが必要である. この漆は水銀朱で着色されていることが化学分析の結果明らかになった. 水銀朱に微量含まれる鉛も地域により異なる同位体組成を持つため青銅器などの産地推定に用いられてきた. 今回の研究でも漆片を分解し鉛を抽出し同位体比分析を行った. その結果, 今帰仁出土の漆片に含まれる鉛は福建省の鉛鉱石と近くその地域の産出の可能性が示唆されたが, 同地域の水銀朱のデータなどの蓄積が必要である.

工芸品の漆の問題点

純粋な漆の Sr 同位体比は生育地域の土壌の情報を保持し産地推定に役立つことが明らかになった. しかし工芸品への応用は多くの問題が残っている. 着色剤は縄文時代から使われている. 琉球漆では骨粉を下地に使っているものもあ

る。段階的化学分解により添加成分を化学的に区別する手順が必要になる。琉球漆では重ね塗りの手法が使われている場合があり、しかも産地が異なるものが混合されている場合がある。漆中の Sr 濃度は数 ppm 程度と低く、層ごとの分析は難しい。

まとめ

漆の樹液の Sr 同位体比はその木が生育した土壌の値を持つことが分かった。日本産と中国産の漆は Sr 同位体比を用いて区別できる可能性がある。Sr 同位体比は漆の産地推定の有力な道具になりうるが、他の情報とあわせた応用が必要である。漆に着色料が混ぜられている場合は特に注意が必要である。

漆塗膜のクロスセクション観察

岡田文男
京都造形芸術大学

2013年8月29日

漆塗膜のクロスセクション観察

岡田文男(京都造形芸術大学)

漆塗膜のクロスセクション観察の目的

考古資料：漆工技法の変遷を探る

縄文時代・弥生時代・古墳時代における漆工技法の特徴

顔料の種類、下地混和材の種類

仏教伝来以後の漆工技法

伝世品

建造物 塗装材料、塗装技法の解明、修理の履歴

仏像 塗装材料、塗装技法の解明、修理の履歴、金箔の純度

工芸品 塗装材料、塗装技法の解明、修理の履歴



福井県鳥浜貝塚出土漆製品(縄文前期・約5500年前)



同左、塗膜断面



福岡市今宿遺跡(弥生時代)



同左、塗膜断面



滋賀県松原内湖遺跡(5世紀)



同左、塗膜断面

ppt を挿入してください！！

漆の熱分解分析と今後の展望

明治大学工学部

講師 本多貴之

1. 漆液とは

漆は日本においては「ウルシノキ」から採取される樹液を指し、約 9,000 年前から利用が始まったといわれている。これは、漆樹液から作成することが出来る漆膜が耐水性に優れ、その美観も優れていることがその一因である。

漆液の研究は 1950 年頃から始まり、その組成や硬化のメカニズム、主成分の構造などが研究されてきた。漆液は表 1 に示した成分から構成されており、漆液が漆膜になる際には最も多く含まれているウルシオールがその主体となる。

表1 漆を構成する成分(日本産)

成分	割合
ウルシオール	60~65%
ゴム質	5~7%
含窒素物	2~3%
水	20~30%
ラッカーゼ酵素	0.2%程度

2. ウルシオールの構造と硬化のメカニズム

漆の主成分であるウルシオールは、カテコールと呼ばれるベンゼン環に水酸基の 2 つ付いた構造に不飽和の側鎖構造を有しているのが特徴である (図 1)。

「不飽和の側鎖」は植物油に含まれる構造に類似している。植物油がこびり付いて黄色くなる現象は、油の不飽和側鎖が周囲の酸素により酸化し、お互いに結びつく反応 (重合反応) を起こすことで大きな分子へと変化することに由来している。これと同様に、漆の不飽和側鎖も周囲の酸素によって酸化・重合を起こしてしまう。これに

対して、ベンゼン環に結合した水酸基は抗酸化性を有しており、周りの空気 (酸素) からウルシオール全体が酸化されるのを防ぐ作用を有している。

このような酸素に弱い

部分 (=反応する部分) と酸素に強い部分 (=反応を阻害する部分) が共存す

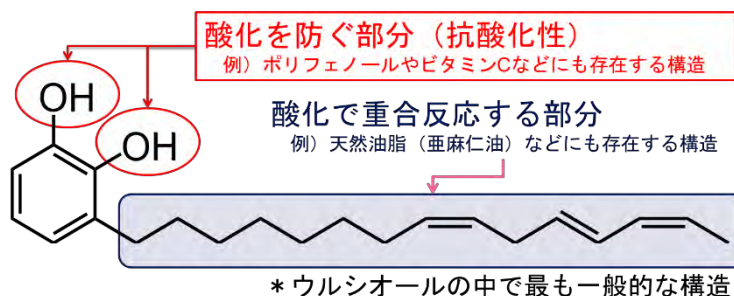


図1 ウルシオールの構造と役割

ることで、漆液はウルシノキの内部では固まらずに安定して流れているのである。

このウルシオールが空気と接触した際に酸化を防ぐ部分である水酸基 (-OH) が、漆液内に含まれる微量の酵素によって反応が進行し、これらの酸化防止成分が減少していく。この酸化防止部分の減少によって、漆液は硬化が進行するようになるのである。

3. 漆の使われている地域と識別手法

漆は日本だけの文化ではなく、東アジア全体に広がる文化でありこれまでの研究では 3 種類の樹種が利用されている事が分かっている (図 2)。それぞれの木から採取される樹液にはそれぞれ異なる化学組成からなる油状成分が含まれており、この油状成分を識別することで、どの樹種がその資料に使われていたかを識別することが可能である。漆は化学的にも物理的にも強固な性質を持つため、一般的な有機物の分析手法ではその化学構造の特定は難しかった。しかしながら、ここ十数年の分析技術の発達により、ヘリウム気流下で熱分解を行いガス化させ、そのガスを分析する手法が発達したことで容易に解析が出来る様になった。この手法は Py-GC/MS (熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析法) と呼ばれ、漆製品のみならず様々な文化財の分析手法として今注目を集めている手法である。

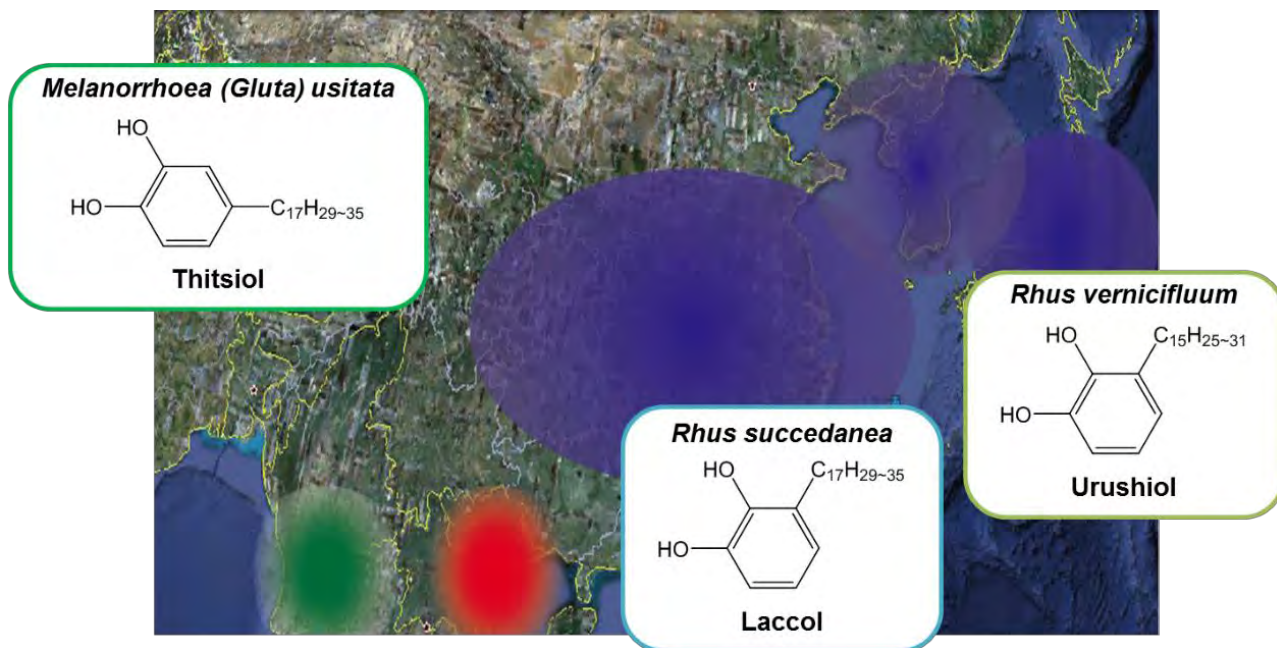


図 2 アジア地域で利用されている漆科植物

4. Py-GC/MS を用いた漆製品の化学分析

Py-GC/MSは分析したい試料を0.5 ~ 1 mg程度を熱分解炉(50 ~ 800° C)内にて加熱・気化させることで、その試料中の化合物をある程度小さな分子にまで分解し、この成分の分子の大きさを測定する方法である。この測定結果を分析することで、その試料を構成する分子を判別することで、何から作られているかを推察することが可能である。

漆の場合には500° Cで熱分解し分析することで、図3に示す様な結果が得られることが分かっている。この結果を元とし、亜麻仁油を初めとした植物油や、水銀朱などの顔料、油煙や硝煙と行った黒色物質が添加剤として含まれていないかを識別することが可能である。また、漆だと思われていた試料が漆以外の素材によって作られた場合であっても分析を行うことで、その材料を明らかにすることが可能である。

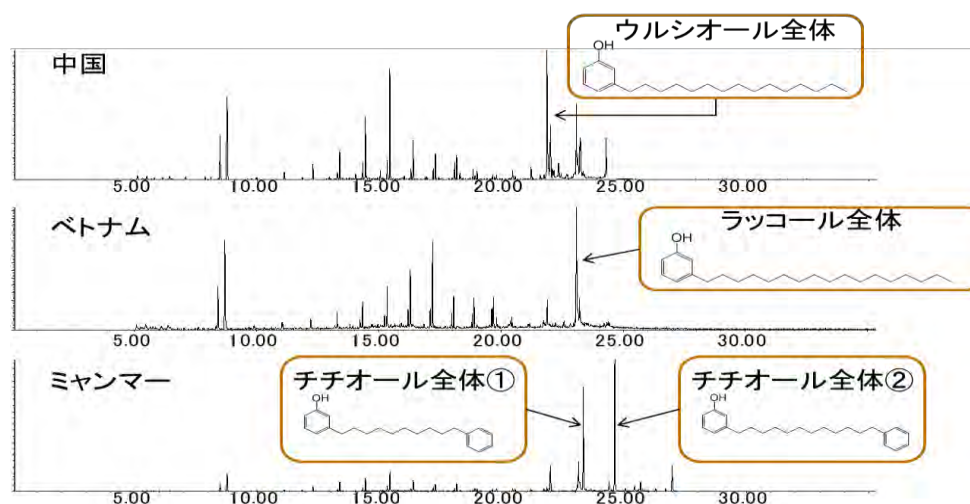


図3 日本で手に入る各国漆膜のPy-GC/MS分析結果

5. Py-GC/MS の今後の展望と課題

Py-GC/MSは約1 mg程度の試料を完全に破壊して分析する手法であるので、文化財のように多くの試料を得ることが困難な場合にはこの分析を用いる事がためられる方法と捉えることも出来る。そこで、この問題点を克服するための手法として考案されたのが水素化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を利用した高感度化手法である (図4)。この方法は

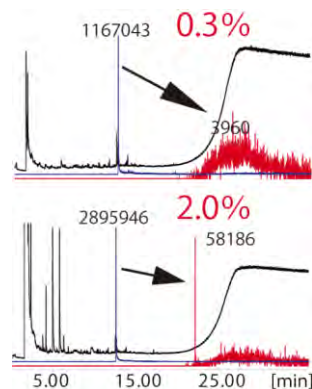


図4 誘導体化分析の例
(上:未添加,
下:TMAH 添加)

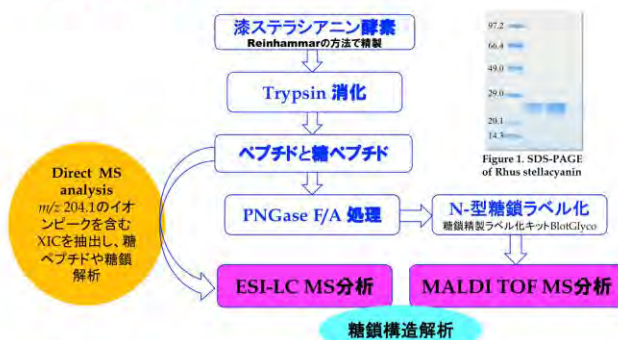
Py-GC/MS 測定の際に分析感度を減少させてしまうウルシオール中の水酸基部分を反応により取り除くことで、その分析感度を上昇させる方法である。この手法は漆のありなしを判断するには有効であるが、その他の混合物にあたえる影響について未解明である部分が多く今後も検討が求められている。

一方、熱分解した試料の分析方法が現状として GC/MS のみであることから、分子量が大きい物質や、イオン化しにくい物質のように分析が出来ない物質が混ざっていると解析が出来ない。そこで、熱分解した試料を GC/MS に導入する前に取り出し他の分析方法で解析する試みも行っている。現状では、合成高分子を対象に NMR を用いた分析が出来ないかを検討している段階である。

1. 研究概要

漆ステラシアニンはラッカーゼとともに漆樹液に存在し、銅イオンを含む107アミノ酸残基からなる糖タンパク質である。漆ラッカーゼなど銅含有タンパク質と同様に銅を中心とする電子移動反応に関与し、低い酸化還元電位を持つ漆樹液中での機能性についての研究はほとんどない。今までの研究で漆ステラシアニンのアミノ酸配列は明らかにされているがステラシアニン全体の構造については、多くの糖鎖が結合しているためにいまだ不明である。そこで、本研究ではステラシアニンを酵素消化し、ESI/MS/MSやMALDI TOF MSなどの質量分析装置を用いてN-型糖鎖の構造解析を行った。その結果、漆ステラシアニンでは構造や分子量の異なるコンプレックスタイプのフォース含有糖鎖が結合していることが明らかになった。

2. 実験方法



TVYTVGDSAGWK|VPFFGDVDYD
 WK|WASN²⁸K|TFHIGDVLVFK|YDR|
 R|FHNVDK|VTQK|NYQSC⁶⁰NDTTP
 ASYNTGBBR|INLK|TVGQK|YYIC
 GVPK|HCDLGQK|VHIN¹⁰²VTVR|S

Figure 2. Amino acid sequence of *Rhus Stellacyanin*¹. Tryptic cleavage sites are indicated by | and possible N-glycosylation sites are underlined.

3. 結果と考察

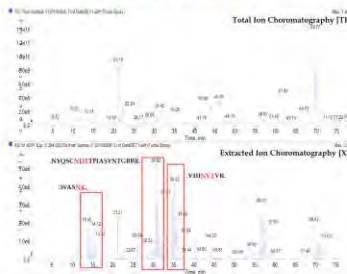


Figure 3. TIC and XIC (extracted with $m/z=204.1$ ion, HexNAc) of the tryptic digested stellacyanin.

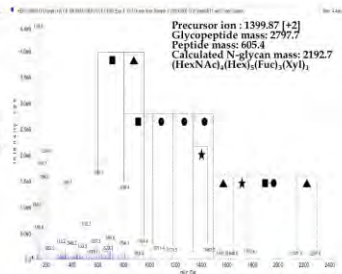


Figure 4. LC-MS/MS spectrum of glycopeptide (WASN²⁸K) at m/z 1399.87 [+2].

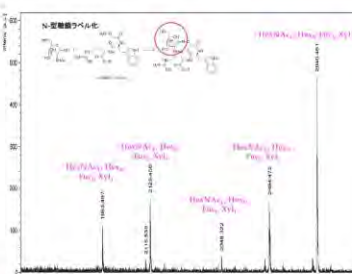


Figure 5. Observed MALDI TOF MS of ao-WR labeled glycan. Glycan mass=observed mass - 447.21 (aoWR) - 1(H)

4. まとめ

1. LC MS やMALDI TOF MSによる結果から漆ステラシアニンに存在するN-型糖鎖が結合可能な3ヶ所に構造的にはフォース(Fucose)やキシロース(Xylose)を含むコンプレックスタイプのN-型糖鎖が結合していることが分かった。
2. さらに、ステラシアニンの1次構造中、N-型糖鎖が結合可能な1つのアスパラギン(Asn)に1種類ではなく、いくつかの種類のN-型糖鎖が結合していることが明らかになり、それにより電気泳動で分子量の異なるバンドが現れた可能性があると考えた。
3. 今後O-型の糖鎖構造を解析するとともに漆樹液でのステラシアニンの機能性についても研究を展開する。



Figure 5. Proposed structure of *Rhus stellacyanin*

明治大学

漆の戦略的研究基盤形成事業主催シンポジウム

漆の講演会（ご案内）

入場無料・申込不要

『スペインの南蛮漆器の歴史と文化』

日時 2014年2月22日（土）13：00～17：00

場所 明治大学・お茶の水キャンパス 紫紺館3階 S3会議室

講演

13：00～14：00

1. 「スペインの南蛮漆器の歴史と文化」

スペイン・オビエド大学美術史専攻 川村やよい

14：00～15：00

2. 「スペインの南蛮漆器の美と漆芸」 東京文化財研究所 山下好彦

15：15～16：00

3. 「南蛮漆器の美を科学する」 明治大学理工学部 宮腰哲雄

16：10～17：00

総合討論

17：30～20：00 懇親会 明治大学リバティータワー17階

スカイラウンジ暁

主催：「漆の戦略的研究基盤形成事業プロジェクト」（代表 宮腰哲雄）

連絡先：明治大学理工学部応用化学科 宮腰研究室

電話 044-934-7203、FAX 044-934-7906

email:miya@isc.meiji.ac.jp

スペインの南蛮漆器の歴史と文化

要約

川村やよい (オビエド大学美術史准教授)

近年になって スペインに 400 年前ほどから保存されてきている南蛮漆器の調査が進み、歴史的な位置付けができるようになってきた。南蛮漆器は、技術面、使用材料面、制作工房の面、注文者の面などと多角的に研究する余地がある分野であるが、本講演では、作品を受けとったスペインという国の歴史と文化を中心に検討してみる。

歴史的背景

まず最初に、南蛮文化というものとは突然ポルトガルと日本の二国のみでの交流で生まれた文化ではなく、ある意味では、世界の最初のグローバル時代の落とし子である事を確認したい。また、南蛮文化というと、ポルトガル人が日本までインド経由できた時代。そしてスペイン人も「一緒にやってきた」という概念が一般である。しかし、南蛮時代のイベリア半島と日本は、はポルトガル人のゴア、マカオ経由のルートだけで繋がっていたわけではないことも指摘したい。

ポルトガルの東洋のベースであったゴアからは、ポルトガル船にのった商人、宣教師達が中国、日本へ向かうようになり、最終的には定期的にガレオン船が九州を訪れるようになった。一方、スペイン国王フェリーペ2世は16世紀の半ば、太平洋の東西を結ぶ海洋ルートを確立しフィリピンのマニラをアジアのベースとした。このため東シナ海はスペインとポルトガルの両国の利害がぶつかりあう場所となり、スペインの船も日本に到着することとなる。

宣教師にスポットをあてると、イエズス会の宣教師はポルトガル王国の支援を受けてゴア経由で日本を訪れた一方、スペイン王国はフランシスコ会とドミニコ会のアジアでの活動を援助したので、彼らはマニラ経由で日本を訪れている。

このスペインルートと南蛮文化の関わりは歴史上重要なことである。支倉常長もこのルートでスペインを訪れているし、17世紀には南蛮漆器がか

なり中南米に届けられていた事も最近確認されている。また南蛮漆器がメキシコの美術に影響を残したことも指摘されている。

次に提案する件は、スペインと南蛮時代の日本との関係であるが、古文書にはあまり記録が残っていないが、スペインに残された南蛮漆器を調査することを通じて、南蛮文化の跡を追うことができるようになってきたのが、最近の状況である。

スペインに存在する南蛮漆器

南蛮漆器を有する美術館博物館は日本にも海外にもかなり存在し、作品を通じての南蛮漆器の研究が進んでいる。しかし美術館、博物館にある作品の多くは、美術商を通じているので、前の所有者はわからなくなっている。また個人コレクションの場合も美術商が介している事が多いし、前の所有者の歴史は薄れて、トレースができなくなった作品がほとんどである。そういう状況なので、約 400 年前に送られたかなりの数の作品は、当時イベリア半島で、どのような人にどのような思いで鑑賞されたのかという調査は今までほとんどされずにいたのが実情である。

筆者は 1980 年代に、スペインで南蛮漆器を探し始め、1990 年代に本格的に調査を始めた。1980 年代では、スペインの博物館や美術館では南蛮漆器は蒐集されていなかった。しかし、バロック時代、特に 17 世紀に栄えた修道院や教会の宝庫に南蛮漆器が時々見られることがわかってきた。そこで、南蛮漆器をスペインのいろいろな場所で「探し出す」という作業が始まった。

16 世紀 17 世紀スペインを治めたハプスブルグ家と関係の深いデスカルサス・レアレスと呼ばれるマドリッドの修道院である。ここには、最近有名になった南蛮洋櫃が一点保存されていることが 1990 年代に確認された。筆者は、同じくハプスブルグ家の王妃によって建立されたエンカルナシオン修道院を訪問した際、当時は「フィリピン製」とされていた平蓋形の南蛮洋櫃があるのに気がついた。またアルカラ・デ・エナレスというマドリッドに近い町の修道院に、やはり南蛮漆器のとても奇妙な形をした櫃がある事に気がついた。また、ガリシア地方の小さな村の教会を訪問した際、教会の控え室のような所に、南蛮洋櫃が一点ポツンと置かれているのを発見した。このようにして、南蛮漆器がスペインのいろいろな所で確認されるようになったのが 2000 年頃である。その大

半は、日本で作製された南蛮漆器であるということはまったく知られておらず、「フィリピン製」「中国製」またはもっといい加減に「オリエンタル」ということで片付けられていた。

これらの調査を進めることでわかってきたことは、多くの南蛮漆器が 16 世紀末か 17 世紀にスペインに届けられた時点、またはそのすぐ後に、教会関係へ奉納され、そこで今でも大切にされているという事実である。五十点以上の南蛮漆器が修道院の奥や大聖堂の宝物殿、至っては小さな田舎の教会などで大切に保存されてきていることが確認されてきた。これらの教会関係に保存されている漆器は、スペイン中のいろいろな場所に散在するので、全体像が近年になってようやく見えてきて、総合的な評価ができる状況になってきた。

どのようにしてスペイン人が南蛮漆器に価値を見つけて、カトリック教会の環境の中で今まで保存されてきているのかをまず考えてみたい。教会での一つの用途は、上記したデスカルサス・レアレス修道院がそのよい例であるが、南蛮漆器の主に洋櫃が聖人の遺物入れとなっていること。今でも絹の布に包まれた頭蓋骨や大腿骨などが中に収まっている。もう一つの用途は、キリストの最後の晩餐でのパンを再現したホステイアと呼ばれる薄いパン、その中にキリストが宿っているとされる聖餅を入れる櫃である。年に一度の聖木曜日の儀式に使われる櫃である。

遺物入れにせよ、聖餅入れにせよ、なぜこのようなカトリックの重要な儀式に日本から来た漆器が使われたのだろうか。まず、南蛮漆器がスペインに届けられた時点の文化的環境を振り返って見てみよう。16 世紀の後半というと、ルターが宗教改革を起しローマ教会から分離してしまった結果、それに対してローマではカトリック対抗宗教改革が進められ、カトリックの教義を強調する活動が進められる時代である。特にプロテスタントが信じないとする、キリストが宿っているパン、聖餅への崇拜と、同じくプロテスタントが否定する聖人の存在を、特に強調するようになる。スペイン王国は 16 世紀以降カトリック擁護の大国であるので、聖餅の礼拝と聖人への崇拜が社会の中に深く広まった国である。その様な時代に、エキゾチックで美しい漆の櫃がスペインに届けられるようになったという時代的一致が指摘できる。

作品とその使用の紹介

セゴビアのサンタ・エウラリア教会に保存されている櫃は、年に一度箱

から出されて聖餅入れとして儀式に使われる。教会の古文書を読むと、少なくとも1807年にはすでに聖餅入れに使われていたことが習慣となっていたことがわかる。リオハ県の小さな村ペドロソでも南蛮漆器が同じ目的で使われ続けている。両作品とも昔から大事に箱に入れて保存されていて、年に一度だけ出されるので、保存状況がとてもよい。ナバラ県のミランダ・デ・アルガ村の教会にある手提げ洋櫃 もやはり年に一度の聖木曜日の儀式に使われている。

セビリアのエスピリトゥ・サント女子修道院にある洋櫃は、銀細工の十字架やキリストの心を形取った飾り等が追加されており、キリストを象徴する聖餅を納める容器であることがよくわかる。上記したアルカラ・デ・エナレスの修道院で見つけた奇妙な形をした南蛮漆器は、実は洋箆筥が改造され、バロック調の上部の飾りが追加され、やはり聖餅入れとして使われている。

南蛮洋櫃でも少々類がちがうものが、バヤドリッドの元イエズス会の教会に保存されていて、やはり聖餅入れとして使われている。外はすべて螺鈿で蓋の内側はきれいな蒔絵である。

次に聖人の遺物入れとして使われている洋櫃であるが、デスカルサス・レアレス修道院とエンカルナシオン修道院の例はすでに言及したが、どちらの修道院にも、立派な遺物堂とよばれる部屋があり、場所狭しと、聖人の遺物がある箱やケースに入れて並べてある。それら当時の最高級の工芸品である箱や櫃がずらりと並ぶ遺物堂は、ドイツ語で「ヴンダー・カマー」と呼ばれる「驚嘆の部屋」に値する。

グアダルルーペ 男子修道院 にも 広々とした八角堂 遺物堂がり、ここには何と4点もの南蛮漆器が並んでいる。一方トレド大聖堂にも八角堂の遺物堂があり、やはりそこにも南蛮漆器の手提げ洋櫃が保存されている。グラナダの王室礼拝堂を訪れると、やはり南蛮漆器の小櫃に出合う。1630年代に小さな遺骨数点を納める容器が必要とされたことから、この小櫃が購入されたという記録がある。

パンプローナの某女子修道院には、大型の平たな蓋の南蛮洋櫃が保存されている。中には聖人の遺物がぎっしり詰まっている。ガリシアの小さな村の教会で、元ベネディクト会の修道院の教会にある南蛮漆器の洋櫃の歴史を探ってみると、1632年にベネディクト会の高僧が25点もの聖人の遺骨を奉納しており、どうやらその遺物入れとして教会に届けられたものである。

サモラ県のトロの町の女子修道院と、ムルシアの女子修道院にも洋櫃が

保存されており、建立時点の修道院院長の遺物が納まっている。

宣教師達が日本で注文し、持ち帰った南蛮漆器

宗教関係の南蛮漆器は、来日した宣教師達が注文したと考えられているが、イエズス会とドミニコ会に由来したものがスペインに保存されていることが確認されている。

先ほど言及したバヤドリッドの元イエズス会の教会には全面螺鈿の櫃の他に、イエズス会のマークである「IHS」が大きく入った書見台が3点保存されているが、この種の聖書台は各地に多く保管されている。

メデイナ・デル・カンポの教会のモレホン家のチャペルと呼ばれるものがあり、中は聖人遺物棚になっていて、その中に、小さな南蛮漆器が発見された。モレホン家の一人に日本に19年間滞在したイエズス会の宣教師がいたことから、この人物がからんでいる可能性が高い作品である。

スペインで確認された南蛮漆器の中で、ドミニコ会が注文したことがはっきりわかる作品が2点ある。一点は十字架で、17世紀初期にフィリッピンで作られた象牙のキリスト像が上にのせられている。マニラにアジアの宣教ベースを持っていたドミニコ会が注文したものであろうと考えられ、今でもサラマンカのドミニコ会の修道院で保存されている。もう一点は書見台で、ドミニコ会のマークが正面に大きく描かれたとても珍しい作品である。

貴族の家族に代々継がれて今に至っている作品

その他に個人蔵の作品もあることに少々触れる。南蛮漆器がスペインに届けられた時点から代々同じ家族に継がれて今に至っているという作品である。スペイン代々の公爵家や伯爵家といったたぐいの家族が保持し続けているものである。

スペインの筆頭の貴族であるアルバ公爵家には、南蛮漆器の洋櫃が伝わっているのが知られている。またサン・カルロス公爵家のマドリッドの館にも南蛮漆器が一点置かれている。その他にも、インファンタード公爵家、ビヤゴンザロ伯爵家、ベルベラーナ伯爵家、アダネロ伯爵家等が挙げられる。しかし残念ながら、1980年ごろに美術商へ売られてしまった作品も多い。

銀細工や宝石が加えられた南蛮漆器

スペインに保存されている南蛮漆器を調査して、一つ気がつくことがある。かなりの数の南蛮漆器に、新たな銀細工の装飾が加えられているということであり、今までの南蛮漆器の研究では見られなかった特徴である。あらたなバロックスタイルの銀細工が追加されて、ハデな赤、緑の宝石で飾られたものもある。これらの銀細工を調査すると、中南米製のものである可能性が非常に高いことがわかる。太平洋を渡り中南米に一時届けられた南蛮漆器に、銀の豊かな中南米で当時流行のバロックスタイルの銀の装飾が追加されて、その後誰かに買い取られスペインに送られたというルートが考慮される。この種の追加装飾はポルトガルにある南蛮漆器には見受けられないという事実も、中南米ルート、つまりスペインルートの説明にもなる。

まとめ

約 400 年前に送られたかなりの数の南蛮漆器の作品が、当時イベリア半島で、どのような人にどのような思いで鑑賞されたのかが、わかってきた。高く評価されていた日本の漆器は、教会関係へ奉納された後、カトリック対抗宗教改革と同時期にスペインに届けられたため、カトリックの宗教行事、儀式で使われる容器となり、そのため、美術商に売られることも避けられ、今でも大事に使われ続けている。個人蔵のもののお大半は、16 世紀 17 世紀から貴族の家族に継がれて今に至っている。また、南蛮漆器はポルトガルのインドルートだけではなく、太平洋を渡り中南米周りでスペインまで届けられている事が確認されてきた。

2014年2月22日

明治大学 紫紺館

スペインの南蛮漆器の美と漆芸—蒔絵螺鈿の技法と材料

東京文化財研究所

山下好彦

1. はじめに

南蛮漆器は16世紀後半にポルトガルやスペイン人との交流からそれまでになかったような形状や文様を組み合わせた異国情緒豊かな作品が作り出された。初めは書見台や聖龕などのキリスト教関連の祭儀具が布教のために来日していたイエズス会宣教師の依頼で作られたと考えられ、続いて洋櫃や書筆筒などの生活用具が渡来商人の注文で大量に制作されてヨーロッパに渡った。文様は花樹鳥獣文をふんだんに用いるだけでなく、螺鈿を多用してボーダー(縁飾り)と呼ばれる連続文様を周囲に廻らした。蒔絵技法は平蒔絵と絵梨地を併用するいわゆる高台寺蒔絵を簡素に使い、描割りや針描きと呼ぶ技法で文様にアクセントを加えた。螺鈿の技法は鮑貝の摺貝を蒔絵と併用することで、空間を埋め尽くすようなデザインに仕上げたのが特徴とされる。当時あまり螺鈿と蒔絵を併用する資料が少ないことからポルトガル人やスペイン人の好みに合わせて制作されたものと思われる。制作技法の簡素化は多くの作品を短期間に制作することが出来るようになり、このことで輸出に対応したと考えられる。

この講演ではスペイン国立装飾博物館に所蔵される「花樹鳥獣人物蒔絵螺鈿書筆筒」一基(仮称)の文様と漆芸技法をテーマに、私が調査や修復で携わってきた資料と比較し、南蛮漆器の技法と材料から検討を加えたい。初めに、スペイン国立装飾博物館所蔵南蛮漆器とともに比較検討する主な資料の概要をまとめ、次に構造技法や文様に関して記したい。

2. スペインの南蛮漆器と比較資料の概要

<スペイン国立装飾博物館に所蔵される「花鳥獣人物蒔絵螺鈿書筆筒」一基(仮称)>

木製黒漆塗りの筆筒で、正面に引き出しを設ける。棧や各面の周囲に幾何文や唐草を廻らしてボーダーを作り、その内側に蒔絵と螺鈿で花樹鳥獣人物文様を描く。各引き出しに金属製の摘金具、両側面に提金具、角などに隅金具、底に木製の丸足を取り付ける。鍵と鍵金具および螺鈿の剥落片が付属する。

法量 横 90, 0cm 奥行 46.5cm 高 58.0cm

平成25年度に国際交流基金と東京文化財研究所の派遣で調査を行う。

〈都久夫須麻神社本殿「建造物部材の蒔絵装飾」〉

都久夫須麻神社本殿は1602年に豊臣秀頼が伏見城の御殿を移築したとされ、内陣外陣の柱や長押に蒔絵装飾が施される。蒔絵はいわゆる高台寺蒔絵の様式であり、「ぶん六、五年十二月 九造之」（1596年）と記されている高台寺の扉絵との関連性が問われる。都久夫須麻神社本殿の蒔絵は平蒔絵と梨地、描割と針描きを用いる。文様は菊紋と桐紋を柱と長押の要所に配し、その間に菊、葛、松、桐、椿、唐草、葡萄、桃などの草木と雲、流水、幾何文や貝模様を表す。内陣の東長押に鳳凰一対、西長押に尾長一対、外陣の東長押に鶴一対が配される。

平成23年度に滋賀県教育委員会と都久夫須麻神社の依頼で蒔絵装飾の保存処置を担当。

〈アシュモリアン美術館所蔵「花鳥蒔絵螺鈿箆筒」一基〉

木製黒漆塗りの箆筒で、正面に上下3段、合計7個の引き出しを備える。各面の周囲にボーダー、天板と左右側面にはカルトウーシュ設ける。ボーダーの文様には南蛮唐草、ボーダーとカトウーシュの間には七宝繫ぎを使って空間を埋める。各面のカトウーシュに蒔絵と螺鈿で花樹鳥獣文様、背面には葛唐草を描く。左右に提金具、正面に鍵金具、角に隅金具、底に丸足を付ける。類似した資料にオーストリア美術史博物館所蔵「花樹鳥獣蒔絵螺鈿箆筒」一基がある。これは、チロル大公フェルディナンドⅡ世がアンブラス城に保管していた資料で、1596年の収蔵品目録の中に見られるとされる。

法量(金具を含む) : 横44.4cm 奥行30.1cm 高さ30.9cm。

平成21年度および平成22年度の在外日本古美術品保存修復協力事業（東京文化財研究所）として修復を担当。

〈ギメ美術館所蔵「花樹鳥獣蒔絵螺鈿洋櫃」一合〉

木製黒漆塗りの、半円筒形のつたのついた大型の洋櫃で、背面を除く各面にボーダー、正面にカルトウーシュを設ける。ボーダーには七宝繫と石畳文、ボーダーとカルトウーシュの間を七宝繫ぎで埋める。正面のカトウーシュと天板と左右側面のボーダーの内側に蒔絵と螺鈿で花樹鳥獣文様、背面に葛唐草を描く。左右に提金具、正面に鍵金具、角に隅金具を打つ。

平成11年度および平成12年度の在外日本古美術品保存修復協力事業（東京文化財研究所）として修復を担当。

法量(金具を含む) : 横131.2cm 奥行56.5cm 高さ65.2cm

3. スペイン国立装飾博物館所蔵「花鳥獣人物蒔絵螺鈿書箆筒」一基（仮称）の構造技法と文様

【素地】

6段17個の引出しがある書箆筒で、中央の引出しにアーチ状の飾りを作る。素地構造は天板、底板と背面板は横方向、両側面は縦方向に木目を通し、それぞれ数枚の板を剥いで形作る。背面の内側に板を荒取りした時の槍鉋（やりがんな）と思われる痕跡が残る。箆筒の外周囲に額縁を付ける。引き出しの底板部分などに木釘が認められる。木肌や木目から檜の板目材を使用しているものと考えられる。引き出しの内部に鍵金具が付属しており、正面中央上部の金具に鍵金具の一部と思われる形状が認められた。また、正面下部の木地に西洋塗料で塗られた新しい木材が新補されていたことから、正面の蓋板と下部の蝶番金具2個が欠失したものと考えられる。

【螺鈿～下地】

螺鈿の文様部分に黒色塗料を使って筆で大まかに割り付け、黒色材料を用いて螺鈿を貼りつける。螺鈿は鮑貝の中厚貝で、一部に深い傷があることから砥石で厚みを整えた摺貝を使用したと判断できる。剥落片の螺鈿の厚みを計測した調査の結果、比較的厚い0.4mm前後の鮑貝を用いていることが分かった。黒色の接着材料は目視だけで判断するのは困難であるが、続飯（そくい）などの糊を用いたギメ美術館所蔵「花樹鳥獣蒔絵螺鈿洋櫃」と漆を用いたアシュモリアン美術館所蔵「花鳥蒔絵螺鈿書箆筒」と比較した結果では書箆筒の黒色接着材は漆を含んでいると可能性がある。

書箆筒周囲の額縁部分のみに布着せを行い、全体に2回程度下地を付けて砥石などで表面を整える。下地は明るい茶褐色であり、漆を含んでいるか不明である。

【塗り～蒔絵】

下塗りは黒色漆であり、螺鈿の際などの観察から透漆に油煙や松煙を混合した黒色漆と推定できる。黒色漆で塗られた下塗りの上から赤色漆で蒔絵文様の輪郭線を描く。筆で直接描くために紙でトレースする「置目」と呼ぶ技法と対比して「描置目」と呼ぶ。この技法は比較資料のすべてに使用される。この赤色漆は比較資料の分析では水銀と鉄の両方が検出しているが、色合いと関連資料との比較から朱顔料が用いられていると思われる。

蒔絵は初めに絵梨地部分に細かい梨地粉を蒔く。梨地粉は比較資料と同じ材料と考えられ、銀粉を使用しているものと考えられる。次に全体に透漆で上塗、乾燥後に軽く全体に磨いた後に貝に被った漆を篋や刃物で取り去る。赤色漆と透漆を併用して蒔絵の下付けをし、金粉を蒔く。赤色漆は描置目と同様の朱顔料が含まれているものと思われる。蒔絵粉は大きな粉と小さな粉が混在している。この蒔絵はアシュモリアン美術館所蔵「花鳥蒔絵

螺鈿筆筥」の隅金具下の蒔絵と同様な技法と考えられ、蒔いたままで仕上げる「蒔放し」とよぶ技法を用いたものと思われる。蒔絵には蒔絵の間の線を残す技法「描割り」、蒔絵の上から針などで文様を削り取る技法「針描き」、蒔絵の上から色漆線を描く技法のすべてを用いていた。このすべての技法を用いていたのは比較資料のうち「都久夫須麻神社本殿「建造物部材の蒔絵装飾」のみであった。

【文様】

書筥の文様は南蛮漆器に頻出する樹花鳥獣文様や幾何文様の他に人物文様を入れる。天板には牛車（御所車）と人物、側面には塀と唐人物を表し、物語絵との関連をもうかがわせる。今回の調査で初めて背面の蒔絵に文字が針描きで書き込まれていることが判明した。

4. まとめ

スペイン国立装飾博物館所蔵「花鳥獣人物蒔絵螺鈿書筥」一基と他資料を比較した結果、南蛮漆器特有のいくつかの技法を併用していることが分かった。文様に特殊性が認められることから、今後の研究調査が重要と考えられる。

南蛮漆器の美を科学する

宮腰哲雄

明治大学理工学部応用化学科

はじめに

ウルシ科植物の学名は *Anacardiaceae* といい、その中のウルシ属は *Toxicodendron* と呼ばれ、日本では 6 種類知られている。その中で漆液の採れるのがウルシ *Toxicodendron vernicifluum* Stokes である。漆液の成分組成はウルシの種類、産地及び季節により異なるが日本産漆液は脂質のウルシオール (60~65%)、水 (25~30%)、水溶性成分としてゴム質 (多糖) (5~7%)、ラッカーゼ酵素 (0.1%程度)、それに水にも有機溶媒にも溶けない含窒素物 (糖タンパク) (3~5%) を含む複合材料である。漆の脂質成分はウルシ属 *Toxicodendron* の種類により特徴的な化合物からなる。日本と中国のウルシ *Toxicodendron vernicifluum* の脂質はウルシオールと呼ばれ 3-ペンタデセニルカテコール類である (図 1) ¹⁻²⁾。ベトナムと台湾のウルシは *Toxicodendron succedanea* Linn. で、その脂質はラッコールと呼ばれ 3-ヘプタデセニルカテコール類である。タイとミャンマーのウルシはビルマウルシ属 *Gluta usitata* Wall. で、ウルシ属以外で唯一漆液が採取される樹種である。その樹液に含まれている脂質はチチオールと呼ばれ、4-ヘプタデセニルカテコール類や 3-置換及び 4-置換のフェニルアルキルカテコール類の混合物である (図 2) ¹⁻²⁾。

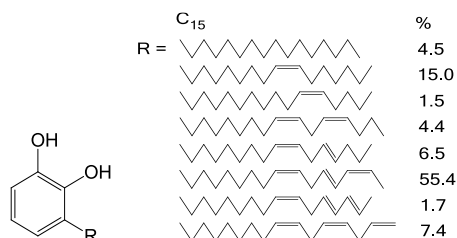


図 1 ウルシオールの構造と成分・組成

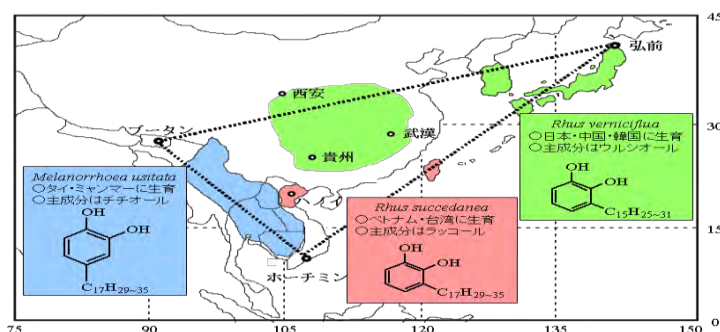


図 2 アジアの漆の産地と漆の種類

ウルシの木から得られた樹液（荒味漆）をろ過したものが生漆（きうるし）であり、これは漆工芸品の下地、蝋色塗りの摺漆（すりうるし）・拭き漆に使われる。生漆は水分が25～30%と多く、W/O型（油中水球型）エマルションを形成し、淡褐色である。この生漆を混練り攪拌してエマルションを分散処理し、多い水分を蒸発させて3～5%にすると漆液は透明性のある濃色に変わる。この工程を「なやし」（混練り攪拌処理）と「くろめ（黒目）」（加温脱水処理）といい、この精製工程を経て漆は塗料化される。これにより得られる漆は精製漆（あるいは素黒目漆）と呼ばれ、上塗りに使われる¹⁻²⁾。

1 漆の化学

常温乾燥型合成塗料は塗膜形成成分（油性ビヒクル）、顔料、乾燥剤、分散剤及び有機溶媒などからなり、これらを混合して流動性を持たせてある。このような塗料を薄膜にして器物に塗ると有機溶媒が揮発して湿度に関係なく常温で乾燥する。しかし漆液は湿度の高い環境条件下で乾燥する。漆を塗布した器物を湿度70～75%RH（相対湿度）、温度20℃の漆室（うるしむろ）と呼ばれる恒温恒湿乾燥器の中に置くと、漆はラッカーゼ酵素による酸化重合反応がゆっくり進み、一晩かかって指触乾燥する。指触乾燥とは指先で漆の塗布面に軽く触れてべとつかない程度に塗膜表面が乾燥した段階であるが塗膜はまだ十分に乾燥していない状態を言う。その後さらに酸化重合反応が進んで塗膜が乾燥した段階が硬化である（図3）。

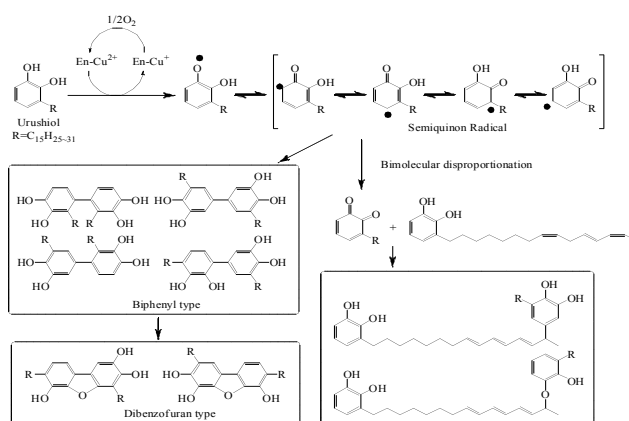


図3 ウルシオール酵素重合反応機構

2 漆塗りと漆工芸

漆器の特徴は艶のある美しさと高級感にあるといわれている。艶は単に光沢が高いだけでなく深み感と鮮映性を伴う感性が関わっていて、漆膜はふっくらした肉持ち感を有する凸面の塗膜構造を持っている。

漆膜の特有な漆艶は漆液の複合的な成分組成と漆の粒子構造に起因し、肉持ち感はウルシオール凝集力や表面張力の大きさが関係している。またウルシオールオリゴマーの屈折率が大きいことも深み感と関係していると考えられている。

漆塗りにはいろいろな漆が使われる。生漆は漆工芸品の下地工程、蝋色仕上げの研ぎの後に用いられ、また摺漆・拭き漆に使われる。透漆（すきうるし）は生漆を「なやし・くろめ」処理した透明度の良好な精製漆であり、これに顔料を練り込むと彩漆になる。黒漆は生漆に鉄粉あるいは水酸化鉄（II）水溶液を加えて、ウルシオールと鉄を反応させて「なやし・くろめ」工程を経て作られる。これはウルシオールと鉄イオンのキレート生成を伴う発色である。漆は延展性があり、肉持ち性がよく、細く長い線が描ける特徴を有している。これらの漆の特性と、素地やデザインの多様性を活かして美しい漆工芸品が作られてきた。漆の特性を活かした漆塗りには多くの技法が知られている。それらの中で日本の代表的な加飾技法である「蒔絵」は漆器の表面に漆で絵や文様を描き、漆が乾かないうちに金粉を蒔き金箔を貼りける。漆のついている部分に金粉や金箔が接着して絵や文様が現れる加飾法である。漆黒の塗り肌に金粉や金箔による色彩のコントラストがもっとも効果的で美しく、豪華な装飾法で「蒔絵」は作られる。また薄貝を細工して漆器に貼付けたものが「螺鈿」である（写真1）。



写真1 金蒔絵短冊文汁碗・輪島塗（左）、青貝枝桜文小箱・高岡漆器（右）
（明治大学博物館所蔵）

3 輸出漆器

日本の漆工芸品が海外で紹介された歴史は古い。天文12年（1543年）にポルトガル人が種子島に漂着し鉄砲をもたらした。西洋との交流がはじまった。この時期は蒔絵の黄金時代であり、蒔絵技法が大いに発展していた。蒔絵や螺鈿の美しさに魅力を感じた宣教師は、加飾した漆工芸品で教会の祭儀具やキリスト像や聖母マリア像などを入れる額や聖書を載せる台などを作らせ、漆工芸品の輸出が始まった。ヨーロッパの貴族は競ってこのような漆工芸品を収集した

といわれている。マリア・テレジアやマリー・アントワネットもこのような蒔絵をたくさん収集し、ウィーンのシェーンブルン宮殿には漆の間があり、黒漆のプレートに豪華な彫刻に金箔を施した枠が壁面にはめ込まれていて、そこには花や鳥、風景が描かれている。

このような輸出漆器は日本の伝統技法を用いながらヨーロッパの人々の注文で作られているため異国的な漆工芸品となり複雑な魅力がある。このような漆器は「ジャパン(japan)」と呼ばれた。このような輸出漆器はドイツ、イギリス、フランスなどヨーロッパの美術館や博物館にたくさん所蔵され展示されている。

この分野における学際的な研究課題は、歴史的な輸出漆器がどのような種類の漆を用いて作られたのか、また漆とともにどのような材料を組み合わせ用いられ、またどのような漆芸で作られたのかに興味を持たれている。我々は、このような科学分析に熱分解ガスクロマトグラフィーと質量分析計を組み合わせた分析手法や Sr (ストロンチウム) 同位体比分析、クロスセクション法などの分析法を組み合わせることで、この課題について研究している。

以上のような状況の中スペインの南蛮漆器は大変興味深い研究対象であり、この南蛮漆器がどのような漆を使い、漆とともにどのような下地材料、顔料や金属を用いて、どんな技術で作られているかを解明するために、スペイン・オビエド大学川村やよい教授と連携して共同研究に取り組んでいる。

おわりに

漆を用いた工芸は日本の伝統技術であり、文化である。漆に関わる化学は、石油などの化石資源に依存しないもの作り、植物材料や自然のサイクルを利用したもの作り、いわゆるグリーンケミストリー Green Chemistry (環境に優しい化学) に関係して見直されている。漆は植物資源であり、木を育てて資源を得る、いわゆる栽培型材料である。そのほかラッカーゼ酵素により酸化重合反応が進む高分子合成に関係し、有機溶媒を含まない塗料で環境保全、エネルギー、植物資源の有効利用の観点からますます重要な高分子材料であると認識されてきた。漆は万能の塗料であるといわれた時代があったが、それは漆の持つ特異な性質と利用法に由来する。合成塗料の普及により漆の利用は急激に減少している。

歴史と伝統のある漆利用の歩みを学際的に複合的に調べ、漆芸と漆文化を知することは、次世代の漆利用につながると考えている。

参考文献

- 1) J. Kumanotani, *Prog. Org. Coat.*, 26, 163(1995).
- 2) 宮腰哲雄、永瀬書助、吉田孝著、『漆化学の進歩』、アイピーシー出版（2000年）。
- 3) Rong Lu, Takashi Yoshida, and Tetsuo Miyakoshi, *Review Oriental lacquer: A Natural Polymer*, *Polymer Reviews*, 53:153–191, 2013.
- 4) Rong Lu, Takayuki Honda, Tetsuo Miyakoshi, *Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to the analysis of lacquer film*, Chapter 12, 235-282, *Advanced gas chromatography-progress in agricultural, biomedical and industrial applications*, edited by Mustafa Ali Mohd, Published by InTech, ISBN 978-953-51-0298-4 (2012).
- 5) 本多貴之、宮腰哲雄、*Scientific analyses of lacquer-ware 漆製品の科学分析*、第V章、232-248、*Archaeometria アルケオメトリア –考古遺物と美術工芸品を科学の眼で透かしみる–*、吉田邦夫編、東京大学総合博物館発行（2012）。

明治大学

漆の戦略的研究基盤形成事業主催講演会

漆の講演会（ご案内）

『縄文漆の歴史と文化』

日時 2014年3月6日（木）13:00～15:00

場所 明治大学 生田キャンパス 理工学部 A号館 3階 A302室

講演

1. 「東村山遺跡の出土漆」 東村山埋蔵文化財センター 千葉敏朗先生
2. 総合討論（ご講演後はD号館D511室に移動して行います）

ご多忙の時期ですが奮ってご参加ください。

主催：「漆の戦略的研究基盤形成事業プロジェクト」（代表 宮腰哲雄）

連絡先：明治大学理工学部応用化学科 宮腰研究室

電話 044-934-7203、FAX 044-934-7906

email:miya@isc.meiji.ac.jp



下宅部遺跡から見た縄文時代の漆工技術

東村山ふるさと歴史館 千葉敏朗

はじめに

下宅部遺跡は東京都東村山市多摩湖町から発見された、縄文時代から古墳時代・古代・中世に至る低湿地遺跡である。特に縄文時代の様々な漆工関連資料が出土している。ウルシ樹液を採取した傷を持つ杭、漆の保管や調整加工のための漆液容器や顔料容器、塗布用のパレットなどの要具があり、漆塗り土器や木製品、漆による補修土器など多種多様である（千葉2006）。時期的にも、漆塗り土器では加曾利B式を中心として堀之内式から高井東式まで連続しており、杭の年代測定では堀之内1式から加曾利B2式までの測定値が（工藤・他2006a）、漆液容器の年代測定では堀之内1式から安行2式までの測定値が得られている（工藤・他2006b、松本2010）。被膜だけの状態で出土した漆塗り弓（7号弓）の測定値が唯一晩期初頭のものだが（工藤・他2006c）、下宅部遺跡における漆作業は堀之内1式期に始まり、縄文時代晩期初頭にはほぼ終息するものといえる。

1. ウルシ樹液の採取について

漆工工程の第一段階は、ウルシの木から樹液を採取するところから始まる。下宅部遺跡から出土したウルシ樹液採取の傷跡の資料は44点が確認されている。傷1本が30点・傷2本が9点・傷3本が4点・傷4本が1点あり、傷と傷の間隔を計測できたのは14点20例である。最小間隔7.5cm、最大間隔19.5cm、平均14.1cmとなる。

この傷がウルシ樹液採取のための傷であることについては異論の出ないところではあるが、いくつかの課題が指摘されている。①傷と傷の間隔が広いのは何故なのか。②細い傷から採取できる樹液の量で、大量の漆製品を賄うことが可能なのか。③ウルシの杭そのものがウルシの木の幹なのか枝なのか、などである。

これらの課題の解明を求めて、実際に石器でウルシ樹液を採取する実験を行なった。採取実験は茨城県常陸大宮奥久慈のウルシ畑で行った。検体となったウルシの木は、地面から1.5mまでの直径が4～6cm程度で出土資料の平均的な太さと同じであり、傷の間隔も平均値に近い15cmに設定した。この木の幹と3本の枝から採取された樹液の総量は2.3gであったが、比較実験によるロス等を勘案すると、1本のウルシの木から1回で最大約3gを採取できると仮定できる。現在の漆掻きでも最大10gくらいであるので、この3gという数字は十分に実用性を持った数値であると考えられる。また、15cm間隔で一度採取が終了した後に、樹液の出が良かった傷と傷の間にもう一本傷を付けたところ、ほとんど樹液が出ないことが確認できた。最初の傷によってその周辺の樹液は全て採取されていたためである。

実験結果から、石器で付けた細い傷でも実用的レベルにあることが判明した。また、15cm間隔で傷をつけると、ほぼ全ての樹液を採取できることも確認できた。では実際に出土した杭の傷の間隔

pptを挿入してください！

下宅部遺跡とは？

二つの水の恵み

下宅部遺跡は東京都東村山市多摩湖町から発見されました。縄文時代から古墳・古代・中世にわたる複合低湿地遺跡で、様々な有機質遺物が出土しています。特に縄文時代は漆製遺物が充実しており、工芸的にも優れた製品だけではなく、ワルシ樹液の採取から調整加工や漆布、さらには補修技術などの漆工工程の全容を知ることができる資料がそろっています。また、木組遺構やそこに伴うカゴなどの精緻製品や木製品も豊富にあり、トチ塚やウルシ塚、シカ・イノシシの骨の集中地点、縄文デザインや縄文アズキなどの縄文人の食生活をほうふつとさせる資料が見つかっています。そして、そうした自然の恵みに感謝する狩猟儀礼の痕跡や、石罫・土罫などの祭祀的遺物も残っています。これらの遺物は、縄文人が豊かな川の水を利用して様々な生活活動を行っていた証拠であり、その証拠を何千年もの間にわたって守り続けたのもまた地下水でした。この二つの水の恵みによって下宅部遺跡は現代にふみが残ったのです。



土罫
吹き方によって3音程度の変化が付けられる



第7号水場遺構 川の流れの中に設置された多目的木組遺構



表情豊かな土偶たち

垂飾と耳飾
魔除けのアクセサリー



石罫出土状況
全長113cm、重量約25kgの巨大石罫



ドングリが入ったカゴ (49号)



カゴ (7号) の検出状況



備のあるウルシの杭

下宅部遺跡復原画：石井礼子画、国立歴史民俗博物館提供



狩猟儀礼 折った弓の上に置かれたイノシシの下骨



第3号水場遺構 丸木舟未成品などが出土した木材加工の場



ドングリが入ったカゴ (49号)



カゴ (7号) の検出状況

下宅部遺跡とは？

二つの水の恵み

下宅部遺跡は東京都東村山市多摩湖町から発見されました。縄文時代から古墳・古代・中世にわたる複合低湿地遺跡で、様々な有機質遺物が出土しています。特に縄文時代は漆製遺物が充実しており、工芸的にも優れた製品だけではなく、ワルシ樹液の採取から調整加工や漆布、さらには補修技術などの漆工工程の全容を知ることができる資料がそろっています。また、木組遺構やそこに伴うカゴなどの精緻製品や木製品も豊富にあり、トチ塚やウルシ塚、シカ・イノシシの骨の集中地点、縄文デザインや縄文アズキなどの縄文人の食生活をほうふつとさせる資料が見つかっています。そして、そうした自然の恵みに感謝する狩猟儀礼の痕跡や、石罫・土罫などの祭祀的遺物も残っています。これらの遺物は、縄文人が豊かな川の水を利用して様々な生活活動を行っていた証拠であり、その証拠を何千年もの間にわたって守り続けたのもまた地下水でした。この二つの水の恵みによって下宅部遺跡は現代にふみが残ったのです。



土罫
吹き方によって3音程度の変化が付けられる



第7号水場遺構 川の流れの中に設置された多目的木組遺構



表情豊かな土偶たち

垂飾と耳飾
魔除けのアクセサリー



石罫出土状況
全長113cm、重量約25kgの巨大石罫



ドングリが入ったカゴ (49号)



カゴ (7号) の検出状況



備のあるウルシの杭

下宅部遺跡復原画：石井礼子画、国立歴史民俗博物館提供



狩猟儀礼 折った弓の上に置かれたイノシシの下骨



第3号水場遺構 丸木舟未成品などが出土した木材加工の場

ppt を挿入してください！

明治大学

漆の戦略的研究基盤形成事業主催講演会

漆の講演会（ご案内）

『北海道の植物資源の利用』

日時 2014年2月24日（月）15:00～17:00

場所 明治大学 生田キャンパス 理工学部 A号館3階 A302室

講演者

北見工業大学工学部 教授 青山政和先生

ご多忙の時期ですが奮ってご参加ください。

主催：「漆の戦略的研究基盤形成事業プロジェクト」（代表 宮腰哲雄）

連絡先：明治大学理工学部応用化学科 宮腰研究室

電話 044-934-7203、FAX 044-934-7906

email:miya@isc.meiji.ac.jp



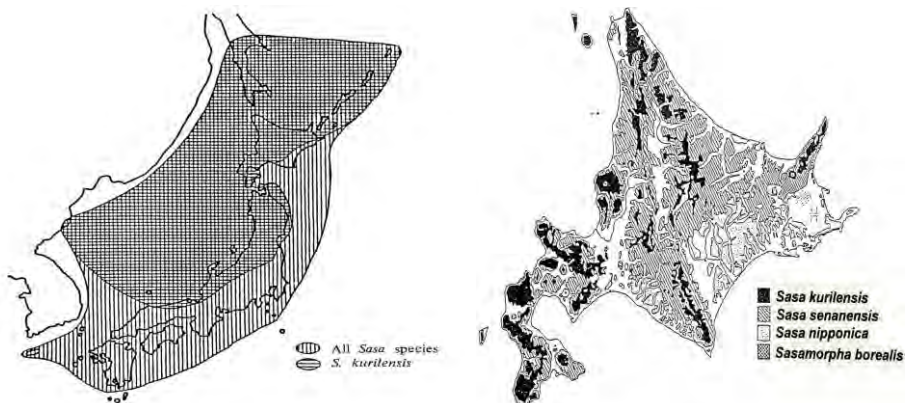
**An Approach to the Use of Locally Available Biomass
- Preparation of functional sugars from the culm of bamboo grass –**

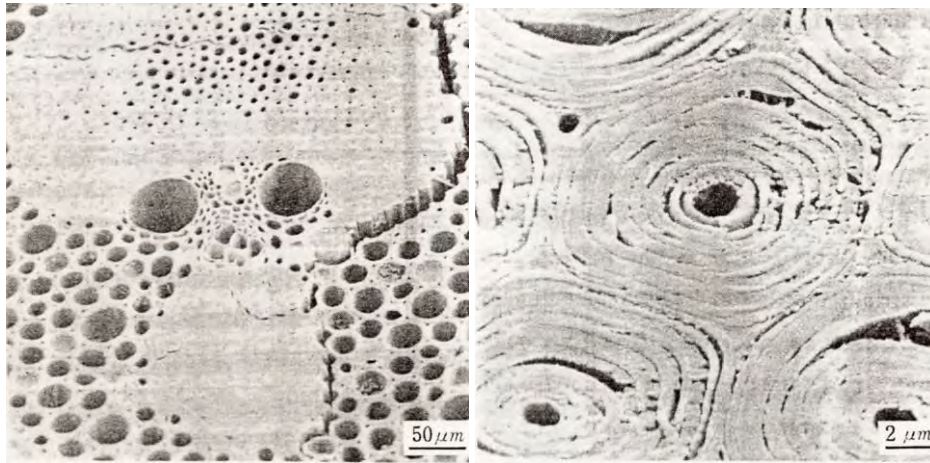
Masakazu AOYAMA

**Laboratory of Bioresource Science
Department of Biotechnology and Environmental Chemistry
Kitami Institute of Technology**



Bamboo grasses are distributed mainly in Japan, but also in limited areas of Korea, and the Southern parts of Saghalin and the Kuril Islands. Their growing stock amounts to about 15 million tons corresponding to 28% of total tree stock in Hokkaido.





Microscopic cross section of
the mature culm

Deposit of lignocellulosic materials
on the cell wall of fiber cell

Growing stock of bamboo grasses in Hokkaido

Species	Area		Stock	
	Thousand ha	%	Thousand tons	%
<i>Sasa kurilensis</i>	980	20	61,500	41
<i>S. senanensis</i>	2,910	58	67,700	45
<i>S. apoiensis</i>	690	14	4,700	3
<i>Sasamorka borealis</i>	20	0	430	0
Mixture of <i>S. kurilensis</i> and <i>S. senanensis</i>	400	8	15,670	11
Total	5,000	100	150,000	100

Seasonal change in the cell-wall components

In fall, chemical composition of the culm of bamboo grass is almost constant.

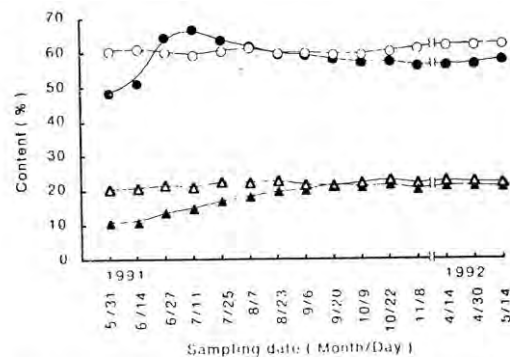
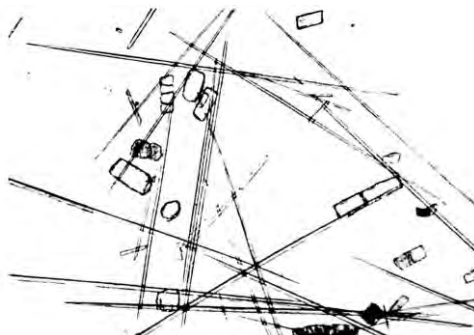


Fig. 3. Changes in the contents of cell wall polysaccharides and lignin of the culms of bamboo grass, *Sasa senanensis* Rehd., during the course of a single year.
●: Polysaccharides in the current culms; ○: polysaccharides in the aged culms; ▲: lignin in the current culms; △: lignin in the aged culms.

The needle-shape fibers in the mature culm are unsuitable for pulp and paper.

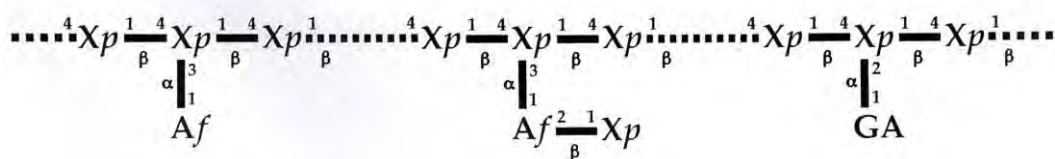


Chemical compositions of bamboo grasses are similar to those of hardwoods. Their lignin and hemicelluloses are more susceptible to hydrolysis with acids or alkaline solutions, compared with those of softwoods. Their hemicelluloses are mainly composed of xylan. From the culm of bamboo grass, xylan can be obtained in a 25% yield. Bamboo grasses are a potential source of xylan.

Chemical composition of bamboo grass culm (*Sasa senanensis*) and birch wood (*Betula platyphylla* var. *japonica*).

Components	Content(%)	
	Bamboo grass culm	Birch wood
Ash	2.2	0.4
Extractives		
Hot-water	9.8	2.9
Ethanol-benzene	4.3	1.4
Lignin	23.9	18.6
Sugar composition		
Glucose	60.8	60.5
Xylose	34.5	34.3
Arabinose	4.7	0.7
Galactose	nd	1.2
Mannose	nd	2.5
Rhamnose	nd	0.8

Chemical structure of xylan from the culm of *Sasa senanensis*



Bamboo grass xylan is a polysaccharide with a sugar ratio of 100 units xylose, 17 to 20 units arabinose, and only 1 unit glucuronic acid. Bamboo grass xylan is characterized by relative low content of acidic sugars, compared with those of hardwoods. This indicates that bamboo grass xylan is more susceptible to mild acid hydrolysis such as steaming and organosolv process than those of hardwoods. From culm of bamboo grass, xylose and xylooligosaccharides can be easily obtained by mild acid hydrolysis.

Beneficial effect of xylo-oligosaccharides intake on human health

Lower the levels of blood sugar and lipids (diabetic).

Improve human intestinal environment .

Enhance mineral (Fe and Ca) absorption.

Steaming of bamboo grass culm

Although xylan content of the culm of *S. senanensis* is about 25%, only 11% of xylan (as a mixture of xylose and xylooligosaccharides) could be recovered by steaming. On the other hand, when the culm was pre-extracted with water, the recovery yield of xylan was increased upto 14%, strongly suggesting that there are certain inhibitors to acid hydrolysis of xylan in the water extract. From the water extract, CH₃COOK was isolated. The basic salt present in the culm acts as an inhibitor towards mild acid hydrolysis of xylan.

Table 1. Recovery yield of xylan (as xylose) and lignin after steaming of bamboo grass culm for 10min^a

Steaming temperature	Xylose			Lignin ^c
	WS ^b	WI ^b	Loss	
Original raw material	0.0	24.5	–	23.9
169.6 °C	0.3	23.0	1.2	23.6
179.0 °C	2.2	19.7	2.6	23.9
183.2 °C	3.2	15.3	6.0	23.6
187.1 °C	6.8	12.8	4.9	23.9
190.7 °C	8.6	11.5	4.4	23.9
194.1 °C	11.4	7.7	5.4	23.9
197.4 °C	13.5	6.1	4.9	24.1
200.4 °C	10.2	2.3	12.0	25.6
203.4 °C	6.9	1.5	16.1	25.1
206.2 °C	2.5	0.6	21.4	27.5

^aEach figure (%) is based on dry original substrate. Initial moisture content of the substrate is 67% (based on dry substrate).

^bWS: Water soluble fraction; WI: Water insoluble fraction.

^cIncluding pseudolignin.

Table 3. Effect of pre-extraction on the recovery yield of xylan (as xylose) after steaming at 197.4 °C for 10min^a

Solvent	Xylose (%)	
	WS ^b	WI ^b
Non-extracted	13.5 (53.4) ^c	6.1
Cold water	16.2 (61.1)	3.6
Hot water	16.5 (60.4)	3.6
Ethanol	15.0 (59.1)	5.2
Acetone	14.1 (54.2)	5.5
n-Hexane	13.8 (54.5)	6.1

^aInitial moisture content of the substrates was 67% (based on dry substrate). Each figure (%) is based on dry original raw material.

^bWS: Water soluble fraction; WI: Water insoluble fraction.

^c%, Based on water soluble matter.

Table 4. Calcium, potassium, and sodium contents of various pre-extracted culms of bamboo grass (% based on dry raw material)

Solvent	Content (%)		
	Ca	K	Na
Non-treated	t ^a	1.03	0.02
Cold water	t	0.02	t
Hot water	t	0.05	t
Ethanol	t	0.55	0.02
Acetone	t	1.01	0.02
<i>n</i> -Hexane	t	1.09	0.02

^aLess than 0.01%.

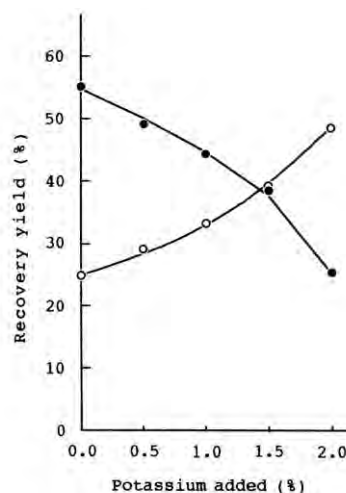


Fig. 2. Effect of potassium acetate addition on the recovery yields of xylan after steaming at 197°C for 10 min. ●: Water soluble fraction (WS); ○: Water insoluble fraction (WI). Values are based on the xylose yield after complete acid hydrolysis.

After complete acid hydrolysis of the steam hydrolyzate with HCl, the resulting sugar solution contains 81% xylose, 6% arabinose, 8% glucose, 1.5% galactose, and 3% glucuronic acid.

Biological activities of the sugar preparations

Table 2. Chemical composition of solubilized xylan powder prepared from steamed culm of Kumaizasa

Sample ¹	Sugar composition ²			
	Arabinose	Xylose	Glucose	Uronic acid
EX-1	2.7	72.7	8.3	0.8
EX-2	2.8	70.1	8.0	1.5
EX-3	2.1	71.4	7.8	1.3

¹ Steaming condition: EX-1, 170°C -70 min; EX-2, 183°C -20 min; EX-3, 200°C -8 min.

² Expressed as % of extract.

Table 3. Chemical characterization of solubilized xylan powder prepared from steamed culm of Kumaizasa (expressed as % of extract dry weight)

Sample ¹	Ara ²	Xyl ²	Glc ²	Xylobiose	Xylo-oligo-saccharides (n: 3 ~ 5)	Soluble poly-saccharide
EX-1	3.0	11.4	2,3	8.4	33.5	43.6
EX-2	2.9	5.6	— ³	5.1	19.8	66.5
EX-3	2.6	12.3	—	8.6	41.7	34.7

¹ Steaming condition: EX-1, 170°C -70 min, EX-2, 183°C -20 min; EX-3, 200°C -8 min.

² Ara: Arabinose; Xyl: Xylose; Glc: Glucose.

³ Not detected.

Table 4. Counts of *Bifidobacterium bifidum* in growth media containing solubilized xylan after cultivation at 30°C for 48 h

Media ¹	Count (log bacterium/mL)
Control	7.2
EX-1	8.7
EX-2	8.1
EX-3	7.9

¹ Each PY medium, except control, contained 0.5% solubilized xylan.

Table 2. Effect of xylan administration on phagocytic activity of mouse neutrophils

<i>E. coli</i> ratio	Route	Phagocytotic rate (%)	
		Saline	xylan
1 : 5	<i>p.o.</i> ¹	12.5	75.0
	<i>i.p.</i> ²	10.9	50.4
1 : 10	<i>p.o.</i> ¹	69.7	90.9
	<i>i.p.</i> ²	52.4	81.8

¹ One mL of xylan solution (10 mg/dL) was given orally for 10 days.

² One mL of xylan solution (1 mg/dL) was injected intraperitoneally for 10 days.

Table 3. Chemotaxis index (CI) of neutrophils in mice administrated xylan

Antigen	Route	CI ¹	
		Saline	Xylan
<i>E. coli</i>	<i>p.o.</i> ²	0.89	1.54
	<i>i.p.</i> ³	1.00	2.33
Zymosan	<i>p.o.</i> ²	1.00	1.27
	<i>i.p.</i> ³	1.00	1.50

¹ CI = Chemotactic migration/Spontaneous migration.

² One mL of xylan solution (10 mg/dL) was given orally for 10 days.

³ One mL of xylan solution (1 mg/dL) was injected intraperitoneally for 10 days.

Conclusion

About 50 to 60% of xylan present in the culm of bamboo grass can be recovered as a mixture of xylose and xylooligosaccharides by steaming at 200°C for 10 min. The sugar preparation selectively promotes the growth of bifidobacteria, which depress the abnormal fermentation in human intestine caused by various pathogenic bacteria. Certain immunological system can be enhanced by intake of the sugar preparation. The sugar preparation obtained by steaming of bamboo grass culm can be used as a functional food or a food additive, especially for senior person.

Publications

1. M. Aoyama, K. Seki (1999) Acid catalysed steaming for solubilization of bamboo grass xylan.

Bioresorce Technology **69**(1), 91-94.

2. S. Yoshida, A. Kuno, N. Saito, M. Aoyama, I. Kusakabe (1998) Structure of xylan from culms of bamboo grass (*Sasa senanensis* Rehd.). *Journal of Wood Science* **44**(6), 457-462.

3. M. Tsuda, M. Aoyama, N.-S. Cho (1998) Catalyzed steaming as pretreatment for the enzymatic hydrolysis of bamboo grass culms. *Bioresource Technology* **64**(3), 241-243.
4. M. Aoyama (1996) Steaming treatment of bamboo grass. II. Characterization of solubilized hemicellulose and enzymatic digestibility of water-extracted residue. *Cellulose Chemistry and Technology* **30**(5, 6), 385-393.
5. K. Seki, M. Aoyama (1995) Seasonal variation in storage carbohydrates and cell wall components of the culm of bamboo grass. *Cellulose Chemistry and Technology* **29**(5), 561-566.
6. M. Aoyama, K. Seki, N. Saito (1995) Solubilization of bamboo grass xylan by steaming treatment. *Holzforschung* **49**(3), 193-196.
7. M. Aoyama, K. Seki (1994) Chemical characterization of solubilized xylan from steamed bamboo grass. Holz als Roh- und Werkstoff (*European Journal of Wood and Wood Products*) **52**(6), 388.

5. 2013 年度研究成果

論文

- Ryo Takei, Rong Lu, and Tetsuo Miyakoshi, Dimer Structures and Laccase-Catalyzed Polymerization Mechanism of Laccol in Fresh Rhus Succedanea Lacquer Sap, *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 18: 199–210, 2013.
- S. Kanehasi, T. Miyakoshi, Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing, *Journal of Applied Polymer Science*, J. Applied Polymer Science, 2013, 2468-2478(2013), DOI: 10.1002/APP.39382
- Masako Miyazato, Rong Lu, Takayuki Honda, Tetsuo Miyakoshi, Lao lacquer culture and history -Analysis of Lao lacquer wares-, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103 (2013) 17–20.
- Rong Lu, Takayuki Honda, Yoshimi Kamiya, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi, Analysis of Japanese Jomon lacquer-ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103 (2013) 68–72.
- Naoki Enjo, Rong Lu and Tetsuo Miyakoshi, Synthesis of asymmetric diaryl sulfides by S_NAr reaction of substituted nitrobenzene with aryl disulfides, *Current Organic Synthesis*, 2013, 10, No. 6, 961-968(2013).

著書・総説・資料

- Rong Lu, Takashi Yoshida, and Tetsuo Miyakoshi, Review Oriental lacquer: A Natural Polymer, *Polymer Reviews*, 53:153–191, 2013

依頼講演

- 宮腰哲雄、「歴史的な漆工芸品の分析」、日本分析化学会 第 62 年会、特別シンポジウム「諸科学の中の分析科学」の中の「社会科学と分析科学」2013 年 9 月 10 日 14 : 00-18 : 00
- 宮腰哲雄、『漆の伝統美を化学する』、国立大学法人 奈良女子大、学際的共同研究に基づくタンパク質考古学創成事業シンポジウム、2013 年 9 月 28 日(奈良女子大学)

特別講演

- ・ 宮腰哲雄、「漆の文化と科学分析」、第 18 回高分子分析討論会（日本分析化学会、高分子分析研究懇談会）、2013 年 9 月 20 日 15：40～16：40（明治大学駿河台キャンパス アカデミーコモン）

講演会開催

- ・ 「漆の戦略的研究基盤形成支援事業」の全体会議・研究発表会開催
- ・ 2013 年度「琉球の漆文化と科学」講演会開催
- ・ 「スペインの南蛮漆器の文化と科学」講演会開催
- ・ 「東村山遺跡の縄文の漆文化」講演会開催
- ・ 「北海道の植物資源の利用」講演会開催

国際学会

- ・ Tetsuo Miyakoshi, Takayuki Honda, Rong Lu, Masako Miyazato, Kunio Yoshida, Shun'ichi Nakai, Identification of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio measurement, Asian Lacquer International Symposium, Art Conservation Department, Buffalo State College, 2013 年 5 月 20-24 日

社会連携活動

1 明治大学リバティアカデミー（2013年度前期）

漆アカデミー — 「漆塗りを楽しむ」ベーシックコースー、生田キャンパスで開講。5月11日～7月27日の土曜日 13：00～14：30 全6回講。

日程	テーマ・内容	所属・担当者
1. 5/11（土）	漆の特徴など	理工学部・宮腰哲雄
2. 6/1（土）	拭き漆1	東京都立産業技術研究センター 神谷嘉美
3. 6/15（土）	拭き漆2	東京都立産業技術研究センター 神谷嘉美
4. 6/29（土）	蒔絵1	漆工房Shara主宰 小林恵美
5. 6/29（土）	蒔絵2	漆工房Shara主宰 小林恵美
6. 6/29（土）	蒔絵3	漆工房Shara主宰 小林恵美

2 明治大学リバティアカデミー（2013年度後期）

漆アカデミー — 「漆塗りを楽しむ」アドバンスコースー、生田キャンパス
 で開講。10月5日～12月7日の土曜日 13:00～14:30 全6回講。

日程	テーマ・内容	所属・担当者
1. 10/5 (土)	座学漆塗りの魅力 実技1	東北芸工大・小林伸好
2. 10/19 (土)	座学 漆液から見た漆の魅力 実技2	明治大学・宮腰哲雄
3. 10/26 (土)	実技3	漆工房Shara主宰 小林恵美
4. 11/2 (土)	実技4	漆工房Shara主宰 小林恵美
5. 11/16 (土)	実技5	漆工房Shara主宰 小林恵美
6. 12/7 (土)	実技6	漆工房Shara主宰 小林恵美

研究発表

- ・ 平野遼・宮腰哲雄・神谷嘉美、漆と有機ケイ素化合物を用いた防錆塗料の開発に関する研究、(明大院理工・東京産技研)日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会、B07、7月20日(土)、北見工業大学。
- ・ 湯浅健太・本多貴之・宮腰哲雄、歴史的な出土漆の科学分析(明大院理工)、日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会、B13、7月20日(土)、北見工業大学。
- ・ 小山内武史・霜鳥慈岳・宮腰哲雄、リパーゼを用いた光学分割法による種々の側鎖を有したキラル γ -ラクトン類の合成(明大院理工・北見工大)、日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会、C19、7月20日(土)、北見工業大学。
- ・ 大澤陽介・霜鳥慈岳・宮腰哲雄、ヒドロキシ安息香酸類の配糖化およびリパーゼを用いた位置選択的加水分解反応(明大院理工・北見工大)、C20、日本化学会北海道支部 2013 年夏季研究発表会、7月20日(土)、北見工業大学。
- ・ 湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄、タイで入手した歴史的なラオス漆器の科学分析 (明大院)、第 18 回高分子分析討論会、I-09、2013 年 9 月 19 日(明治大学)。
- ・ 武藤龍一、中井俊一、吉田邦夫、本多貴之、宮腰哲雄、Sr 同位体比測定を用いた琉球産漆の産地同定 (明大院、東大地震研、東大総合研究博物館、明大理工)、第 18 回高分子分析討論会、II-09、2013 年 9 月 19 日(明治大学)。
- ・ 安西健一郎、宮腰哲雄、2D-NMR を用いた混合漆液の重合気候解析及びその特性、第 18 回高分子分析討論会、III-08、2013 年 9 月 20 日 (明治大学)。

- 曾我浩司、宮腰哲雄、ラッカーゼ酵素を用いたフェルラ酸配糖体の参加重合と構造解析(明大院)、第18回高分子分析討論会、IV-08、2013年9月20日(明治大学)。
- 神谷嘉美、本多貴之、宮腰哲雄、Py-GC/MSによる工芸品の塗料と顔料の同時分析(都産技、明大院)、第18回高分子分析討論会、IV-09、2013年9月20日(明治大学)。

2013年度は主に次の研究課題について取り組んだ。

1. 漆の科学分析評価システムの構築

・日本産漆、中国産漆、ベトナム産漆及びタイ産漆の熱分解-GC/MS法、Sr同位体比分析法及びクロスセクション法による基本データの収集。

また各種顔料、金属、下地材料に対する分析データの収集。

2. 歴史的な漆工芸品の科学分析への応用

・歴史的な漆工芸品を種々の科学分析で評価する。

3. 伝統的漆技法を科学的に分析し評価する

・歴史的漆器の漆芸の科学分析と、蒔絵、螺鈿の漆塗り技法を科学的に分析し解明する。

4. 成果の公表

漆の講演会・シンポジウムを開催し、本研究プロジェクトの研究発表会も開催し、漆に関連する学会で説教的に研究発表を行ってきた。また2013年度の研究成果をまとめた紀要を発行し、研究の進展を掲載した。

本プロジェクトには国内外の研究者が集い、協力して漆を研究することから、漆の学際領域分野で研究成果を上げることができる。特に漆の文化財分野では国内外の博物館や美術館から科学分析に関わる共同研究の強い要望があり、これに応え協力でき、漆の調査研究ではアジア諸国の漆研究者とグローバルに連携できる。これにより、漆研究にかかる若手研究者や技術者の育成が期待される。特に海外のポストドクターを受け入れ、共同研究することで、漆科学の発展に寄与する「漆の研究拠点」を本学に形成できる。

研究成果の公表に関しては、①毎年研究報告会を開催、②毎年プロジェクトの活動報告、研究業績、研究の進展や研究内容を解説した資料、総説を掲載した紀要を発行、③本プロジェクトのHP(ホームページ)を開設して情報発信し、④漆のプロジェクトの最終年度には漆の国際会議を本学で開催、⑤漆を解説した本を出版し、漆の論文集、漆の科学分析に関わるデータ集を発行等、多角的に行いたと考えている。

引き続き、プロジェクトメンバーの協力得ながら、研究目的を達成するために、邁進したいと考えている。

発行所

明治大学特定課題研究ユニット「バイオ資源化学研究所」
明治大学理工学部応用化学科有機合成化学研究室（宮腰研究室）

住所

〒214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1

電話 044-934-7203

FAX 044-934-7906