

明治大学戦略的研究基盤形成推進事業

**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 2014**

第2号（2014年度研究成果報告書）

2015年5月

明治大学バイオ資源化学研究所

2014 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	
・スウェーデンに存在する漆器について	大多和弥生, 山府木碧, 宮腰哲雄
2. 論文	
・韓国玳瑁魚皮工芸の漆塗膜分析	李宣周, 岡田文男
・奄美群島に伝世する丸櫃の科学分析	小林里菜, 本多貴之, 宮腰哲雄
・奄美群島に伝世する湯庫の科学分析	小林里菜, 本多貴之, 宮腰哲雄
・奄美地方に伝わる漆器・朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃の科学分析	河室奈々, 町 健次郎, 本多貴之
・近代漆器・コースターの科学分析	河室奈々, 本多貴之
・南鴻沼遺跡より出土した縄文時代の遺物の化学分析	湯浅健太, 本多貴之, 早坂仁敬, 目黒まゆ美, 宮腰哲雄
・ミャンマー産漆樹液とエポキシ樹脂およびアミン系有機ケイ素化合物を用いた防錆塗料の開発	平野遼, 宮腰哲雄
・W/O 型エマルション構造を有する漆液の水球の微細化に関する研究	文岩知己, 本多貴之, 宮腰哲雄
・ヤモリテープを用いた Py-GC/MS 分析の可能性	本多貴之, 永井義隆, 神谷嘉美
3. 資料	
・ <i>Toxicodendron vernicifluum</i> 属由来の漆液の分析	岡留裕磨, 宮腰哲雄
4. 活動報告	
5. 2014 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

漆は、ウルシの木を植え育て管理して、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複合的領域からの研究が重要になってきた。

漆を利用する文化は日本だけでなく中国・韓国など東南アジア等にあり、また、それらの国から輸出された、いわゆる「輸出漆器」はヨーロッパやアメリカの博物館や美術館に所蔵され、展示されている。それらが海を渡ってから長い時間が経過して、劣化や破損が見られ、保存修復する機会が増えている。その際、剥落片を用いた科学分析で、その素性、漆の種類、その文化を探る研究に注目が集まっている。我々は、専門の化学分野からのアプローチとして、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。しかし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新たな科学分析方法の開発、②種々の科学分析法を組み合わせシステム化した漆のトータル分析法を構築して、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塗装技術を解明し、③これらの分析手法を用いた漆の分析を漆の研究、さらには海外の研究者と共に応用研究し、④漆を科学と文化面からの検討を加えることで、⑤漆の流通や交易を、また漆の文化交流を究明することを目的に学際的プロジェクト研究に取り組んでいる。

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 Sr (ストロンチウム) 同位体比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、その方法に年代測定、X線 CT 分

析、各種光学的分析などを応用して、歴史的な琉球漆器、輸出漆器、南蛮漆器、中国の漆器など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、総合大学であ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。また、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。

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。

メンバー： 宮腰哲雄（理工学部 教授）
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 副主任研究員）

また産官学連携研究者5名（兼橋真二・本学理工学部非常勤講師・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 Polytechnique 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てもらい, 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, 2013~2014 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, 2014~2015 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。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。

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。また, 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。本年度は最終年度で, 本学で「漆サミット in 東京」を開催し, そこに本漆プロジェクトメンバーも積極的に参加し, 研究成果を披露するとともに, 海外の漆研究者にも, これに参加してもらい, 国際的な漆の交流の場にしたいと考えています。どうぞご協力とご指導をよろしくお願い申し上げます。

以上

カラー写真（巻頭カラーページに掲載）

- ・ 第4図 南鴻沼遺跡出土の漆塗資料
- ・ 第5図 漆塗資料の塗膜構造例

1. 総説

- ・スウェーデンに存在する漆器について

大多和弥生，山府木碧，宮腰哲雄

スウェーデンに伝世した漆器について

大多和弥生¹、官腰哲雄²、山府木碧²

¹ 鶴見大学大学院文学研究科文化財学専攻博士後期課程

² 明治大学理工学部応用化学科

はじめに

スウェーデンに漆器が渡るようになったのは17世紀前期とされている。1616年にオランダ議会からスウェーデン王に贈呈された日本漆器、および1777年までに収集されたスウェーデン王室コレクションの漆器や18世紀後期から19世紀前期にスウェーデン東インド会社によって収集された中国漆器など作品がストックホルム、ウプサラ、ヨーテボリ、ルンドなど各地に存在している。スウェーデンに存在する漆器は数こそ少ないものの17世紀後期から20世紀まで幅広い年代の作品が存在する。

本文では、特筆すべき漆器を取り上げスウェーデンに存在する漆器の全体像を捉え、分析調査を行われた漆器について概要を述べさせていただく。

1、 先行研究

日本漆器がヨーロッパに輸出されるようになったのは、16世紀後半のポルトガル人やスペイン人らの来日をきっかけとする。彼らは、キリストの磔刑図や聖母マリアを描いた聖龕・聖遺物を入れるための洋櫃など、教会で用いる祭事具を日本の漆器で製作するよう日本人に注文した。これらの漆器は、蒔絵や螺鈿の装飾が隙間なく詰め込まれた作例が多く、その後に輸出された漆器と区別するため「南蛮漆器」と呼ばれている。

寛永元(1624)年にスペイン船の来航、同16年にポルトガル船の来航が禁止されると、オランダ東インド会社と中国(当時、清)が日本にとって公の交易相手になる。寛永18(1641)年以降、江戸幕府とオランダ東インド会社と清は、天領である長崎に限定され貿易を続けた。17世紀末に輸出された漆器は黒漆地に蒔絵装飾を多く用いる。これは、黒に金という組み合わせが西洋人にとって新鮮だったため、ヨーロッパの王侯貴族に好まれたからである。しかし、元禄6(1693)年以降、オランダ東インド会社は、漆器の価格の高さ、ヨーロッパ内での漆器のイミテーション作品の制作が活発になったことを背景に、日本漆器を公式な輸出品として扱わなくなる¹。

スウェーデンに存在する漆器の研究課題は、作品所在地の把握と歴史背景の整理であった。日本国内の研究では、王室コレクションに所蔵される漆器を中心に研究が進めら

れてきた。中でも特筆すべき漆器は、1616年にオランダ議会からスウェーデン王室に贈呈されたと伝えられている大型の洋櫃や1777年の王室コレクションの目録に記載された漆器類である。これらの漆器は収集された年代の下限を知ることのできる貴重な作品類であり、スウェーデン王室コレクションは海外に存在する日本漆器の歴史を語る上で、重要な意味を有する。以下の文献は、スウェーデンに存在する漆器に関する主な研究である。

- ①ボー・イレンスヴェルド“OLD JAPANESE LAQUERS AND JAPANING IN SWEDEN” Opuscula in honorem C Hernmarck. 62-92. Nordlundes Bogtrykkeri, 1966.
- ②オーケ・セッターウォール、スティグ・フォーゲルマック、ボー・イレンスヴェルド“The Chinese Pavilion at Drottningholm” Akitiebolaget Allhems Tryckerier Malmö, Malmö,1974.
- ③マリア・ブルンスコグ (Maria Brunskog) . ”Japanning in Sweden 1680s-1790s: characteristics and preservation of Orientalized coating on wooden substrates”Institute of Conservation , Dept. Of Enviromental Science and Conservation [Avd. Förkulturvård, Institutinen för miljövetenskap och kulturvård] ,Univ., Diss. GöteborgäUniv., 2003, Göteborg,2003.
- ④永島明子「北欧に伝わった日本の漆器」『第31回文化財保存修復研究協議会(近世輸出口工芸品の保存と修復Ⅲ)』東京文化財研究所、2003年。
- ⑤オリバー・インピー、クリスチャン・ヨルグ“Japanese Export Lacquer 1580-1850” Hotei Publishing, Amsterdam, 2005.
- ⑥『Japan 蒔絵 宮殿を飾る 東洋の燦めき』京都国立博物館、読売新聞社大阪本社、2008年。
- ⑦大多和弥生「スウェーデン王室コレクションの漆芸品調査報告」『文化財学雑誌』、鶴見大学文化財学会、第9号、pp.13-22。

ボー・イレンスヴェルド著“OLD JAPANESE LAQUERS AND JAPANING IN SWEDEN”では、1616年にオランダ議会からスウェーデンに贈呈されたと伝えられている作品や国立博物館に所蔵される17世紀後期から18世紀に輸出されたと思われる日本漆器、そしてスウェーデンの家具師が漆器を元に製作した家具を紹介している。

王室コレクションのうちアジアコレクションが多く所蔵されている中国離宮のコレクションについて詳細に記されているオーケ・セッターウォール、スティグ・フォーゲルマック、ボー・イレンスヴェルド著 “The Chinese Pavilion at Drottningholm”では、コレクション内の漆器も紹介されている。

スウェーデン国内以外の研究では、イギリスのオリバー・インピー氏、クリスチャン・ヨルグ氏が手がけた“Japanese Export Lacquer 1580-1850”が挙げられる。スウェーデン王室コレクション内の漆器も、18世紀に日本から海外へ輸出された漆器の作例として紹介されている。本書は、ヨーロッパ中に存在する江戸前期から後期までの漆器の様式の流れを紹介し、輸出漆器研究における発展の礎を築いたとされている。

国内での研究においては、永島明子氏の東京文化財研究所調査報告が本研究をさらに

進めたといえよう。2008年、京都国立博物館とサントリー美術館で開催された「japan 蒔絵 宮殿を飾る 東洋の燦めき」展では漆器コレクションのうち6点が日本に里帰りし、注目を集めた。

これらの先行研究を踏まえて、筆者は漆器の収集の経路など歴史背景を把握し、漆器に用いられる技法についてより詳細な調査が必要と考え、平成23(2011)年10月に王室コレクションに所蔵される日本漆器の調査を行った。黒漆地に蒔絵装飾を施す作品が5点、金地に蒔絵装飾を施す作品が1点、黒漆地に螺鈿と蒔絵装飾を施した作品が1点、胡粉塗の箱が1点、計8点の調査を行った。17-18世紀にかけて日本から輸出された漆器の特徴である黒漆地に山水風景と花鳥文様を平蒔絵と研出蒔絵を以って表し、景色の中の岩や家を高蒔絵で強調し、文様の輪郭線を金平蒔絵で描き、内に蒔暈しを施す作品が多く見られた。御所車を三輪に仕立てた作品や大型の飾り棚など独特な形状の作品が見られるのも、本コレクションの特徴の一つと言える。

スウェーデンに存在する漆器の全体像が明らかになっていない中、スウェーデン各地に存在する漆器の調査が必要であると確信し、室瀬祐氏、マリア・ブルンスコグ氏と筆者は、公益財団法人美術工芸振興佐藤基金の助成を賜り、2014年11月スウェーデンでの調査を行った。次の章では、調査の結果を踏まえて、スウェーデンに伝世する漆器の全体像の把握を試みたい。

2、スウェーデンに存在する漆器について

スウェーデンには数は多くないものの、様々な年代の漆器が存在する。王室コレクションの他にも国立博物館・私立博物館・地方博物館にも漆器は所蔵され、現在把握している限りでは、王室コレクションと国立博物館に18-19世紀の作品が多く、私立博物館、地方博物館には19世紀から20世紀の作品が多く所蔵されている。本章では、特筆すべき漆器を紹介し、スウェーデンに存在する漆器の全体像の把握を試みたい。

【表：スウェーデン各地に存在する漆器、および所蔵場所】

所蔵機関	作品点数
国立博物館	漆器 3 点
王室コレクション	漆器 8 点 (※2)
東洋博物館	漆器約 300 点 (※)
北方博物館	漆器 15 点 (※)

ヨーテボリ市立博物館	漆器 13 点 (※)
クルトウーレン	漆器 10 点 (※)
ハルウィル博物館	漆器 1 点
王立武器庫	漆器 2 点
スコックロスター城	漆器 2 点

※以上の数字は、現時点（2015年4月5日現在）ウェブ上で公開されている作品に限る。

※2、HGK401, HGK1249 は数に含めていない。

日本からヨーロッパに漆器が輸出され始めるのはポルトガルとスペインと交易を始めた16世紀後半からである。16世紀後半に輸出された漆器はスウェーデンにほぼ存在しない。しかし、王室コレクションに一点、この時期に製作されたであろう特筆すべき漆器が存在する。

黒漆花鳥獣図時絵螺鈿洋櫃(HGK, Skåp, 406、スウェーデン王室コレクション)²

17世紀（1616年以前）

縦55.6、横130.9、高さ64.3



黒漆塗の蒲鉾形の蓋を持つ大型の洋櫃である。蓋表は、カトウーシェを4つ左右に配し、中に花鳥獣文様を表わす。正面向かって左の窓枠には、虎2匹を挟み、向かって左側に鳥2羽と紅葉、上に鳥2羽、右に菊を描く。それぞれ植物が土波から生えている。向かって左側の枠には中央に杯と柄杓を持ちながら踊る猩々を挟み、左側に椿、椿に止まる

鳥2羽と蝶1匹、右側には飛翔する鳥2羽と牡丹が描かれる。猩々の脇には天の靈薬が並々と入っている壺が見られる。背面側の枠2つにはそれぞれ朝顔唐草文と葛唐草文が、金銀の平蒔絵と螺鈿で描かれる。

蓋表の短側面側には微塵螺鈿を置き、中央側に幾何学文様を描く。蓋表中央には正面側、頂点、背面側に3つ三角の枠を設け、正面は鶴、頂点は2羽の向かい合う鶴、背面側

に蝶を描く。正面に2つの火頭窓を設け、下に3軒の家を、両側に椿と桔梗を描く。もう一つの枠には、中央に獅子を描き、両脇に花樹を描く。窓枠の外には更に大きい菱形の枠を設け、枠と枠の間には螺鈿と金平蒔絵で表した幾何学文様を表す。中央側には、正方形の螺鈿を4つ組み合わせた正方形と花菱を交互に組み合わせる。外側には大きい粒の螺鈿を置く。枠の隅の太陽は、金銀の平蒔絵で表す。鍵金具の間に羽を広げた鶴を描く。さらに長方形の螺鈿で表した枠の外側には六弁花入七宝繫ぎを配する。

向かって右側面には2つの長方形の枠を設け、左枠内に椿、蔓草、七面鳥、雄鶏を、もう一方の枠内には、橘、蔓草、亀が描かれる。左側面にも右側面と同様の枠を設け、左枠内に橘と蔓草、蝶を、もう一方には橘と撫子を描く。背面には3つの枠を設け、背面側から向かって左より枝を枠いっぱいこのぼす葛と朝顔を描く。

提金具には漆を塗り、金平蒔絵で菊と唐草を描く。正面側の鍵金具は両脇に天使と鳩を配する。鍵穴周辺と枠周囲に表された魚々子文の大きさが異なり、枠周囲の方が鍵穴周辺よりも大きい。

内は黒漆塗り、蓋裏に鳥と植物と船を描く。地面を金銀平蒔絵で表し、向かって左側から向かい合う鳥2羽、中央に大小の岩を組み合わせた土波に柳や草を描き、その上に飛翔する鳥1羽を描く。また岩近くには2艘の船を、水面に一艘の舟を描く。

黒漆花鳥獣図蒔絵螺鈿洋櫃は、17世紀にスウェーデン王室コレクションに入った唯一の日本漆器だと言われている。1616年にオランダ議会から当時のスウェーデン国王、グスタフ・アドルフ2世に贈呈されたと伝えられている作品である³。日本から海外に輸出された漆器の中でも、17世紀前期の装飾様式を反映しており、ヨーロッパに存在する日本漆器の中でも特に貴重な作品である。

かまぼこ形の蓋を持つ洋櫃は、16世紀後期から17世紀前期ヨーロッパに多く輸出された漆器のうちの一つである⁴。本作品の装飾様式は、ポルトガル・スペインに多く輸出された漆器と共通するため、ポルトガル・スペインに渡った本作品がオランダに渡り、さらにスウェーデンに渡ったと想像されるが、歴史的研究の発展が望まれるところである。

黒漆獅子家紋花鳥蒔絵盾 (SHM-6920-2、東洋博物館寄託) ⁵

17世紀後半 直径64.5 高8.5

本作品は、1652年カール・フレデリック・コイエット長官の寄贈品として王立武器庫に収納され、1687年国立博物館に収蔵したと所蔵品目録に記されている盾である。フレデリック・コイエットは1647-48,1651-52年の間、オランダ東インド会社の商館長として長崎の出島に滞在したスウェーデン人である。その後、ゼーランディアの商館長としても勤務した経験を持つ人物である。本作品は、コイエットがゼーランディアの商

館長として就任した際にオランダ東インド会社が注文し製作させた品であると伝えられている⁶。



2010-0048

本作品は、木胎黒漆塗の円形盾である。背面は銀梨子地粉を用いた梨子地である。盾縁は金地に付描で桔梗唐草文を表した縁取りを施す。中央には盾状の紋を据え、上部を荒い金粉、下部を金地に蒔き分けている。上部には銀平蒔絵で上向きの三日月を、下部には朱(漆か他の塗料か定かでない)で表した舌を出した横向きの獅子が描

かれる。紋の上に冠と翼、冠の上に舌を出した獅子が朱で表されている。冠の下には丸い鳥籠のような、形状の文様が銀平蒔絵と朱で描かれる。中央の紋周りにはアカンサスの垂れ飾りを左右につける。紋の下には肩の左右にキューピッドを脇に描いたカトゥーシェ(飾り枠)を添える。またキューピッドと蔓状の縁取りに針描で陰影が付けられている。キューピッドや飾り枠は高く盛り上げ、金銀で表す。朝顔、百合、椿、菊の折枝と花の間に鳥と蜻蛉が金銀と朱漆で描かれる。折枝は写実的な印象を受ける。百合はがく部分周囲を銀、奥の花弁を朱で表す。椿のつぼみには蒔きぼかしが少なく、花卉が幾重にも重なっているように描く⁷。

糸巻き・緑皮楕円箱 (SHM-6920-2、東洋博物館寄託) ⁸



18世紀 長さ13.7 漆片：大3.5×1.7 小2.5×1.4

緑色の皮を表面に貼った楕円形の箱と箱の形に合った舟形の台に短冊形の漆塗膜6枚を貼り付けた作品。箱の表面はへび革であるといわれており、緑色の染色技法に関しては明らかになっていない。漆塗膜片は表面と裏面に3枚ずつ貼り付けており、花菱入七宝繋ぎ文が表された小さい片が2枚、植物紋が金平蒔絵で表さ

れた1枚を台の中央に貼る。塗膜片の周囲には紐の形状を施した金属の枠を付けられており、台の縁にも同質の金属枠が付けられている。漆塗膜が貼り付けられている面は朱、裏面は白い螺鈿が貼られている。上下の台檜円形の円柱で繋がれている。フランスでは、本作品のことをナベットと呼び、糸巻きとして使用されてきた⁹。

黒漆龍虎山水蒔絵螺鈿洋箆箱(3088 Skåp, スコックロスター城所蔵)¹⁰

18世紀 幅69.0 奥行44.0 高53.5 総高132



観音開き扉付きの長方形脚付箆箱は、側面、天板、扉表にヨーロッパの塗料で再度装飾を施し、扉裏と抽斗は日本の漆塗りの様相を残している。天板に柳、虎、波、樹木を描き、扉裏には柳と沢瀉を描く。各面の窓枠外には金箔を貼る。螺鈿装飾の部分は元の装飾を生かし、伏せ彩色を施した螺鈿を天板に施す。扉裏の枠外と抽斗間の枠は梨子地である。

スウェーデンに存在する漆器について調査研究を行う場合、中国製の輸出漆器への言及は避けられない。スウェーデンに存在する中国漆器は裁縫箱や茶箱が多く見られたが、今後も調査研究を続け全体像の把握に努めることが重要である。

スウェーデンは、1731年にスウェーデン東インド会社をヨーテボリで設立し、主に中国の広東と茶貿易を行っていた¹¹。スウェーデン東インド会社所蔵品を多く所蔵するヨーテボリ市立博物館漆が漆塗りの茶箱を多く所蔵するのもそのためだと思われる。

黒漆花鳥密陀絵茶箱(GM22617、ヨーテボリ市立博物館所蔵)¹²



18-19世紀

奥行27.8 幅53.7 高27.5

総体黒漆塗の鍵付き長方形箱。各面に牡丹と鳥を密陀絵で描く。身の内に銀色の金属箔を貼る。

茶葉を入れた缶を入れるための箱である。

黒漆楼閣人物蒔絵裁縫箱(NM.0072306 Sybord、

北方博物館所蔵)¹³

18-19世紀【全体】幅 43 奥行 30.7 高さ 86(脚付) 15.1(脚無) 縁厚 1.3



中国製の裁縫箱。黒漆に金と青金で草花、吉祥文と人物を描いた脚付の裁縫箱である。正面から見て左に傾く。獅子の脚を模した三又の脚を付ける。踵が青金、爪先を金地にする。脚表面には朱漆で高上げした上に金を施した金魚・扇・楽器・花かごを表現する。脚軸との繋ぎ周囲に蝙蝠を描く。箱裏は黒漆地。それ以外の部分には文様を描く。脚軸は下から百合、花と草、蝶と笹、柘榴に蝶、筍と蝶、笹と蝶、花と草の組み合わせで描く。

箱内は黒漆地、箱内には仕切りがあり、隅切長方形の掛子と左右に蓋として置かれる板が付属している。黒漆地に金と青金で二重の塔と樹木が描かれる。向かって左には松、右は八弁花の樹木を描く。牛の骨で作られた裁縫道具が付属品として内部に収められている。上記に取り上げた作品は、スウェーデンに伝世する漆器の一部であり、全体像の把握の証明には至らないが、上記の作品の様相を見る限り、広い年代と王室コレクションと国立博物館には18-19世紀の漆器、地方博物館と私立博物館には19-20世紀の作品を所蔵する傾向が見られる。

次章では、東アジアからスウェーデンに渡った漆器を当時のスウェーデンの技術で家具に仕立て直した作品を紹介する。

3、王室コレクション所蔵の書き物机と長机について

本章では、王室コレクション所蔵の書き物机と長机について概要を述べる。王室コレクション所蔵の書き物机(HGK401,1249)は、コモドと呼ばれる小箆笥の上に棚をおいた家具であり、HGK1249は長机である。両作品ともに中国製の漆塗りの板を各面に貼る。また、一部分の漆塗りの板表面に洋塗料を塗布する。フランスにも漆器を解体し、剥いだ漆塗りの板を家具に貼り付ける作品が見られ、本作品もこの流行から生まれたと思われる¹⁴。スウェーデンは本作品以外に、漆塗りの板を貼り付ける家具は1点存在する。

漆塗りの板を貼った家具は、ほぼ全てがスウェーデンの家具師ニルス・ダーリン(1731-1787)が製作した家具であり、ダーリンは王妃ロヴィーサ・ウルリカのために漆塗りの板を貼り付けた家具を他にも製作している¹⁵。ロヴィーサ・ウルリカは、王室コレクションのうちアジアコレクションを多く展示している中国離宮を1753年に建設させた人物である¹⁶。

書き物机（HGK401、王室コレクション、18世紀）は、コモドの上に草花を模した金色の枠で仕切られた棚を置き、時計に女性がもたれかかる像を真上に置く。棚は3段、上下の段が2つ、中段が3つに仕切られている。棚とコモド部分の間には引き出しを一段二列設ける。

コモド部分正面の樓閣人物を描く漆塗りの板は金枠で3面に分けられており、描かれる文様が繋がらないことから3枚の板をつなぎ合わせていることが分かる。中央の漆面上部と下部に洋塗料が施されている。棚とコモド部分の両側面に、漆塗りの板を貼っている。コモドの両側面の漆塗りの板には蝶番と鍵穴がとりつけられている。

長机（HGK1249、王室コレクション、18世紀）は、山水風景を描いた漆塗りの板を長辺に3枚、短辺に1枚、幕板部分に貼り、周囲を草花形の金枠で囲った長机である。

漆塗りの板が貼られているスウェーデン伝世の家具は、数が少ないため、王室など限られた層が求めることができた貴重な作品であることが推察される。18世紀のスウェーデンの家具様式を用いた家具の各面に貴重な漆塗りの板を貼り込んだ家具は、スウェーデンにおける当時の中国趣味が反映されている例であるため、歴史的価値の高い家具であると言える。漆塗りの板の亀裂など損傷も見られるため、今後はよりよい保存環境を考えながら研究を進めていく必要がある。次の章では、本作品の化学分析調査について結果と考察を報告する。



書き物机 (HGK401、スウェーデン王室コレクション)



長机 (HGK1249、スウェーデン王室コレクション)

4、分析結果と考察

HGK401

クロスセクションを制作した結果、全体が鋳物で形成されており、漆らしき塗膜層は確認できなかった。写真をよく見ると尖った状態の混和物が多く見られ、偏光下で観察

するとほとんどの混和物が偏光を示している (Fig.1 左、中央)。その中で右上と中央左あたりに円状のものが見られる。これを観察すると薄い層で構成されていることや、EDX 分析を行ったところ Ca (カルシウム) や Sr (ストロンチウム) が多く検出されたことがわかった。このことから円状の混和物は巻貝であり、全体の構成物は海砂などを使用している可能性がある。

反射光写真を見るとわかるように (Fig.1 右) 一度にこれだけの厚みを作りあげたのではなく、何層か塗り重ねて厚みを作っている。一部色が異なる層があり、薄片状態にすると違いはあまり見られず成分分析の結果も差は生じない。

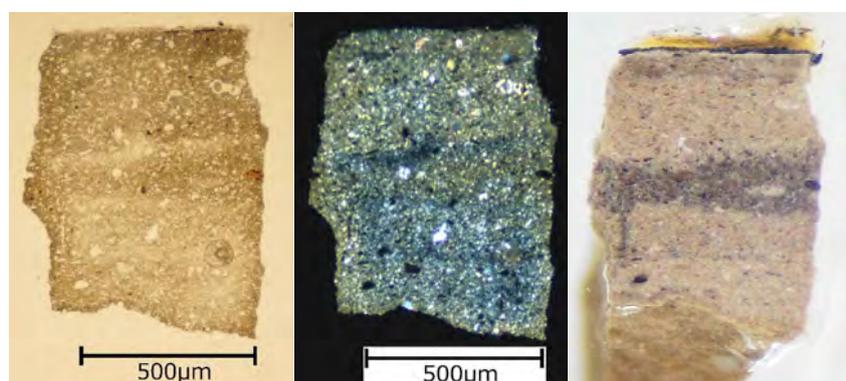


Fig.1 HGK401 クロスセクション (左・透過光、中央・偏光、右・反射光)

また鉍物層の最上部には黒い層と黄色に見える層が塗られている。地の盛り上げが終わった後に黒い層を塗ることによって表面を漆のように見せ、黄色に見える層で艶を出したと推察される。

これらのことから少なくとも今回試料を採取した箇所は日本以外でかなり手を加えられて(修理されて)いる、いわゆるジャパニングが施された個所であると推察される。

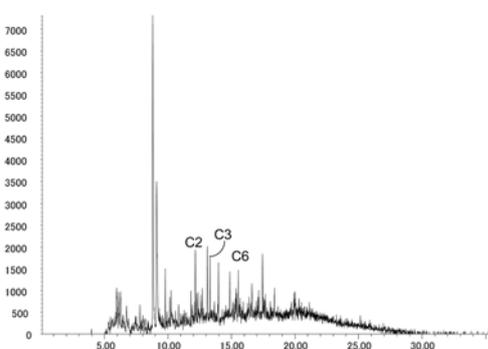


Fig.2 HGK401 Mass chromatogram(m/z108)

この器物に漆が使用されているか確認するために Py-GC/MS を用いて測定を行い、T.L.C から漆の熱分解生成物であるアルキルフェノール (m/z108) のイオンクロマトグラフを抽出した (Fig.2)。その結果エチルフェノール (C2)、プロピルフェノール (C3)、ヘキシルフェノール (C6) などが認められた。しかし漆の主要な熱分解生成物が見られないため、TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) を添加し高感度で分析し、ジャパニングに使用される天然樹脂材料の分析結果と比較してゆくことが必要であると考えている。

また T.I.C からカルボン酸類 ($m/z60$) を抽出した結果、多くの油が混ざっていることが分かった。

HGK1249

クロスセクションを見ると下地の上に漆を塗り、更に 2 層の漆を塗ってから最上部に金箔を貼っていることがわかる。下地には鉄分が多く含まれており、偏光写真からも鉄が赤く偏光を示している様子を見ることが出来る。箔が貼ってある箇所は一部赤色漆 (顔料は辰砂) を塗ってから箔を貼っているところがある。しかし辰砂を塗らずに金箔を貼っている箇所もあるので、①製作費削減のため目立つところだけ赤色漆を塗った②意図的に赤色漆を塗ってから金箔を貼る箇所を選択したといった可能性が考えられる。

また漆塗膜層を見ると上 2 層中には細かい水滴状の微粒子が全体に分散しているが、下地の上に塗られた漆にはその特徴が見られない。この水滴状の微粒子が層中に分散しているという特徴はベトナム産漆 (所謂アンナン漆) に見られるものである。

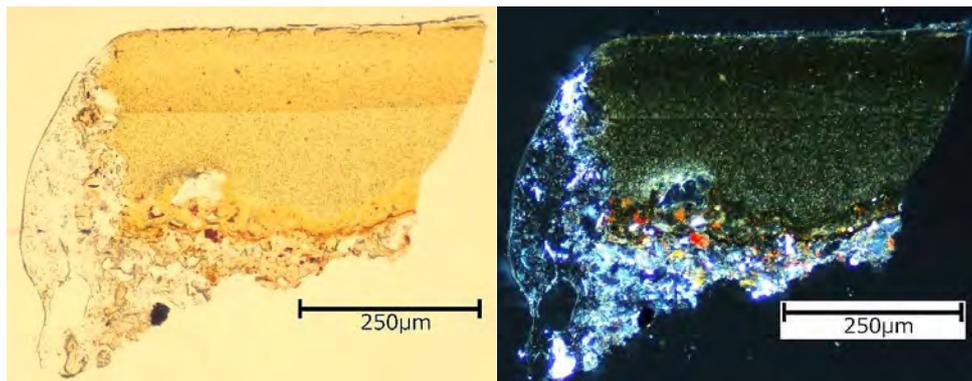


Fig.3 HGK1241 クロスセクション (左は透過光・右は偏光)

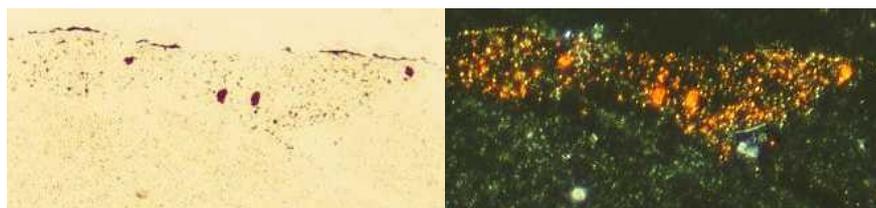
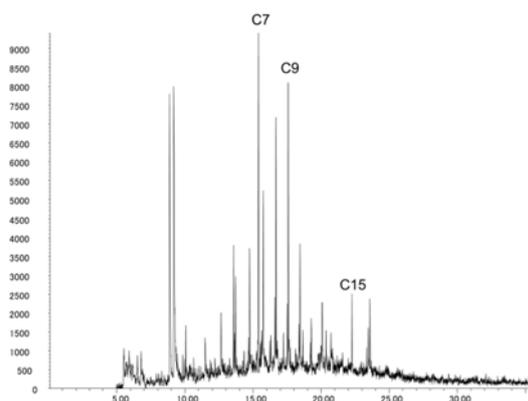


Fig.4 HGK1241 クロスセクション 箔部分 (左は透過光・右は偏光)

これを受けて Py-GC/MS を用いて測定を行い、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 ($m/z108$) のイオンクロマトグラフを抽出した結果を左図に示す (Fig.5)。



漆膜中のウルシオールが熱分解して得られる 3-ペンタデシルフェノール (C15) と

3-ヘプチルフェノール(C7)が確認された。また漆膜中のラッコールの重合物が熱分解して得られる 3-ノニルフェノール(C9)が確認された。このことからこの長机には日本または中国産の漆だけでなくベトナム産の漆が使われていることが分かった。

以上のことからこの長机には日本または中国産の漆とベトナム産の漆両方が使われており、下地の上に塗られている漆はウルシオールを主成分とする漆で、その上に塗られた 2 層の漆はラッコールを主成分とした漆であると考えられる。また金箔が貼られている部分には下に赤色漆を塗ってから金箔を貼っている箇所とそうではない箇所があること、今回分析した試料からは修理・修復の痕跡は見られず製作当初の可能性が高いことがわかった。

5、まとめ

スウェーデンに存在する漆器は、現在把握している王室コレクション・国立博物館に所蔵されている作品は17世紀から18世紀の作品が多く、地方・個人博物館に所蔵されている作品は18世紀から19世紀に製作された漆器が多い。明治前期に条約を締結するまで日瑞間の直接交流は行われていないため、スウェーデンに日本の漆芸品が渡るまで他国を経由しているはずである。例えば、黒漆花鳥獣図蒔絵螺鈿洋櫃はオランダ議会からスウェーデンに贈呈され、黒漆獅子家紋花鳥蒔絵盾はオランダ東インド会社が漆器を注文し、スウェーデン人のフレデリック・コイエットに贈呈したことが例として挙げられる。日本からスウェーデンに漆器が渡る経路を知ることは、当時の作品の動きを理解する事に繋がり、17世紀から19世紀の輸出漆器についての時代背景を整理する手がかりとなる。

また、日本漆器に限らず、輸出用の中国漆器も多くスウェーデンに存在する。スウェーデンには1731年にスウェーデン東インド会社が設立され、1813年まで中国の広東で交流を行っていたため、多くの中国漆器もスウェーデンに点在している。

海外に存在する漆器の調査研究を行うにあたり、日本漆器が来瑞した経緯や歴史背景、受け入れられた状況、そして、日本の漆器製作においてどのようなレベルであったのかなど様々な視点で進めていくことが必要である。今回の化学分析の結果より、作品に用いられた漆が日本または中国産の漆とベトナム産の漆両方であること、また、スウェーデンに渡った後に現地で手が加えられている作品も存在していることが判明した点からも、様々な分野の研究者とともに調査研究を進めていくことが必要である。現段階における筆者らの調査ではスウェーデンに存在する漆器を網羅しているとは言い切れない。スウェーデンに伝世した漆器に関する研究は現地の研究者の理解を得られ始めたばかりであり、今後は美術史研究者や漆工史研究者からの見解を合わせながら研究を進めていく必要がある。

謝辞

科学分析調査では、作品調査ならびに試料採取にあたり、マリア・ブルンスコグ上級講師（ウプサラ大学）のご助力を賜った。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- Bo Gyllensvärd. “OLD JAPANESE LAQUERS AND JAPANING IN SWEDEN”,
Opuscula in honorem C Hernmarck. 62-92. Nordlundes Bogtrykkeri, 1966.
- Maria Brunskog. ”Japanning in Sweden 1680s-1790s: characteristics and
preservation of Orientalized coating on wooden substrates” Institutet
Conservation, Dept. Of Environmental Science and Conservation [Avd.
Förkulturvård, Institutinen för miljövetenskap och kulturvård], Univ.,
Diss. GöteborgäUniv., 2003, Göteborg, 2003.
- Oliver Impey, Christian Jorg, *Japanese Export Lacquer 1580-1850*, Hotei
Publishing, Amsterdam, 2005.
- Setterwall, Åke. Stig, Fogelmarck. Bo, Gyllensvärd. *The Chinese Pavilion at
Drottningholm*. Akitiebolaget Allhems Tryckerier Malmö, Malmö, 1974.
- Kristina Söderpalm. “Ostindiska Compagniet AFFÄRER OCH FÖREMÅL”
Göteborg stadsmuseum. Göteborg. 2003.
- 日高薫『異国の表象—近世輸出漆器の創造力』、ブリュッケ、2008年。
- 山崎剛『日本の美術 11 No.426 海を渡った日本漆器 I (16・17世紀)、至文堂、2001年。
- ・村元雄「江戸時代の輸出漆器 -蒔絵楯-」『漆工史』第3号、1980年。41-45頁。
『Japan 蒔絵 宮殿を飾る 東洋の燦めき』京都国立博物館、読売新聞社大阪本社、2008年。

¹ 日本から海外に輸出した漆器に関するより詳細な漆器分布や歴史背景などは、2008年、京都国立博物館とサントリー美術館で開催された「Japan 蒔絵 宮殿を飾る 東洋の燦めき」展図録および、『日本の美術 11 No.426-428 海を渡った日本漆器』を参照されたい。

² 作品の画像は、山崎剛『日本の美術 11 No.426 海を渡った日本漆器 I (16・17世紀)、至文堂、2001年。1頁より転載。

³ G.M. Silverstolpe, Möbelsamlingen på Gripsholm. Gripsholm Slottet och dess samlingar. Stockholm. 1937. Bo Gyllensvärd. “OLD JAPANESE LAQUERS AND JAPANING IN SWEDEN”, Opuscula in honorem C Hernmarck. 62-92. Nordlundes Bogtrykkeri, 1966. pp. 62,92.

⁴ 山崎剛『日本の美術 11 No.426 海を渡った日本漆器 I (16・17世紀)』、至文堂、2001年、34頁。

⁵ 作品の画像は、東洋博物館所蔵作品データベース

[<http://collections.smvk.se/carlotta-om/web/object/115122>] より転載。

⁶ Bo Gyllensvärd. “OLD JAPANESE LAQUERS AND JAPANING IN SWEDEN”, Opuscula in honorem C Hernmarck. 62-92. Nordlundes Bogtrykkeri, 1966. pp. 63.

⁷ 本作品は、1980年に『漆工史』第3号にて吉村元雄氏により、他博物館所蔵の蒔絵楯とともに紹介されている。吉村元雄「江戸時代の輸出漆器 -蒔絵楯-」『漆工史』第3号、1980年。41-45頁。

⁸ 作品の画像は、東洋博物館所蔵作品データベース

[<http://collections.smvk.se/carlotta-om/web/object/155452>] より転載。

⁹ パリ飾美術館学芸員アンヌ・フォレ・キャルリエ氏・京都国立博物館学芸員永島明子氏より、本作品の形状がフランスにおいて「ナベット」という糸巻きであることをご教授いただいた。

¹⁰ 作品の画像は、スコックロスター城所蔵作品データベース

[[http://emuseumplus.lsh.se/eMuseumPlus?service=direct/1/ResultLightboxView/result.t1.collection_1ightbox.\\$TspTitleImageLink.link&sp=10&sp=Scollection&sp=SfieldValue&sp=0&sp=1&sp=3&sp=Sli](http://emuseumplus.lsh.se/eMuseumPlus?service=direct/1/ResultLightboxView/result.t1.collection_1ightbox.$TspTitleImageLink.link&sp=10&sp=Scollection&sp=SfieldValue&sp=0&sp=1&sp=3&sp=Sli)

ghtbox_4x5&sp=0&sp=Sdetail&sp=0&sp=F&sp=T&sp=5] より転載。

¹¹ Kristina Söderpalm. “Ostindiska Compagniet AFFÄRER OCH FÖREMÅL” Göteborg stadsmuseum. Göteborg. 2003. pp.9.

¹² 作品の画像は、ヨーテボリ市立博物館所蔵作品データベース

[<http://62.88.129.39/carlotta/web/object/593381>] より転載。

¹³ 作品の画像は、北方博物館所蔵作品データベース

[<http://digitaltmuseum.se/011023486590/?query=0072306&pos=0&count=1>] より転載。

¹⁴ フランスにおける漆器から表面を剥ぎ取り、家具や他作品に貼り付ける技法や剥ぎ取った漆塗りの板に関する考察は以下の論文に詳細に掲載されている。

永島明子「作品紹介 十八世紀フランスの蒔絵熱：蒔絵層の剥ぎ取りと高度な模造の実例集」『京都国立博物館学叢』第 35 号、2013 年。107-132 頁。

¹⁵ Torsten Stlven “MÄSTARNAS MÖBLER Stockholmarbeten 1700–1870”, NORSTEDTS, 1999. pp. 83–84

¹⁶ 中国離宮はかつてスウェーデン王の住居であったドロットニングホルム宮殿の離宮として建てられた。

¹⁷ 世紀にヨーロッパで流行していたシノワズリの影響を強く表しているスウェーデンのロココ調の建物である。1753 年に建設されて以来、スウェーデン王室の夏の離宮として用いられていた。現在の中国離宮は 1763 年から 1769 年に建て直されたものであり、ドロットニングホルム城と共に世界遺産に指定されている。Setterwall, Fogelmarck, Gyllensvärd. 1974. pp. 52

2. 論文

- ・ 韓国玳瑁魚皮工芸の漆塗膜分析
李 宣周, 岡田文男
- ・ 奄美群島に伝世する丸櫃の科学分析
小林里菜, 本多貴之, 宮腰哲雄
- ・ 奄美群島に伝世する湯庫の科学分析
小林里菜, 本多貴之, 宮腰哲雄
- ・ 奄美地方に伝わる漆器・朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃の科学分析
河室奈々, 町 健次郎, 本多貴之
- ・ 近代漆器・コースターの科学分析
河室奈々, 本多貴之
- ・ 南鴻沼遺跡より出土した縄文時代の遺物の化学分析
湯浅健太, 本多貴之, 宮腰哲雄, 早坂仁敬, 目黒まゆ美
- ・ ミャンマー産漆樹液とエポキシ樹脂およびアミン系有機ケイ素化合物を用いた防錆塗料の開発
平野 遼, 宮腰哲雄
- ・ W/O 型エマルション構造を有する漆液の水球の微細化に関する研究
文岩知己, 本多貴之, 宮腰哲雄
- ・ ヤモリテープを用いた Py-GC/MS 分析の可能性
本多貴之, 永井義隆, 神谷嘉美

論文

韓国玳瑁魚皮工芸の漆塗膜分析

李 宣周, 岡田文男
京都造形芸術大学大学院

はじめに

韓国の漆工芸史は紀元前 4 世紀頃にさかのぼり、木心漆器をはじめとして統一新羅時代には唐から螺鈿の技法が伝わり、高麗時代からはほとんど螺鈿漆器が占めている。高麗時代の螺鈿漆器は螺鈿とともに玳瑁と金属綫線を利用して表現したのが特徴である。これらの特徴は朝鮮時代に入ると段々消え、朝鮮時代の中期に入ると螺鈿が漆器加飾表現のすべになる。しかし、19 世紀に入って再び玳瑁と金属線が現れる。その上に魚皮を加え加飾した工芸品が登場する。これが本稿の調査対象である玳瑁魚皮工芸である。この研究は今まで多く研究されている螺鈿漆器に対し、これまでほとんど研究が進んでいない。その理由は、韓国に所蔵されているものが極めて少ないからでもある。それに本によって魚皮の単語も様々な用語で記載されているくらい名称が与えられていない状況であるが、ここでは玳瑁魚皮工芸と仮称する。玳瑁魚皮工芸は玳瑁と金属線、魚皮を組み合わせ加飾したものに、金属粉を器物全体に蒔いて明るい色を出している。これは既存の黒い漆の表面に螺鈿のみで加飾した螺鈿漆器と比べると、玳瑁魚皮工芸は革新的な表現方法と言えだろう。全体的に金属粉を蒔いた手法は日本の蒔絵を連想させることもあり、また器物の形を見ると既存の漆工芸とは異なる形をしているところがあるので、外国の影響を受けた見解があり、美術史的な編年では 19 世紀末から 20 世紀初期のものと考えられている。果たして美術的な観点から見える編年と科学的な分析を通じて分かることの見解は同じであろうか。本稿では先に玳瑁魚皮工芸に対し科学的な分析を通じて使用された材料分析と製作工程を調べることにする。

1. 塗膜分析調査

1.1 調査対象と方法

玳瑁魚皮工芸を多く所蔵している高麗美術館の許可をいただいて箱 4 点とノン 1 点を調べることになった。また個人所蔵の 1 点は母国の作品を修理することに深い意義を持たれ、

積極的な協力をいただき科学的手法の分析の許可も得た。

調査方法は遺物表面の塗膜の剥がれているところから採集した数mmの破片を顕微鏡観察と材質成分分析を行った。顕微鏡観察による漆塗膜断面観察のために試験片をエポキシ樹脂(AKEDA レジン：主剤 EP4100、硬化剤 AKEDA ハードナーEH235 を5：2割合で混合)で固定し、漆塗膜を薄く研磨しプレパラートを作製した。これを光学顕微鏡観察により漆塗膜の構造を調査し、走査電子顕微鏡 (SEM、miniscope TM1000、Hitachi) に装着されたエネルギー分散型分光器 (EDS、Swift ED-TM) を利用して、顔料と金属成分分析を行った。

1.2 観察結果

(1) 玳瑁螺鈿鳳凰文箱(高麗美術館蔵)

写真1は縦35.0cm、横64.0cm、高さ24.6cmの長方形の箱(写真1)で如意珠を中心とし鳳凰が向き合う形をしている。鳳凰の表現は染めた魚皮を使用して、鳳凰の尻尾などの大きな流れの表現と雲模様は金属線で表現している。鳳凰の嘴は玳瑁、目と雲は螺鈿で表現してポイントを与えている。器物全体的に金粉を蒔いたように金属粉を分散させており、明るい色味をしている。箱の内部は布を貼っている。



写真1 玳瑁螺鈿鳳凰文箱

写真2、3に塗膜断面を薄片にして顕微鏡観察した結果を示す。それによると、塗膜構造は地粉と木炭を混ぜた下地に薄い漆層、その上は薄い透明層の上に金属粉がある。金属粉は、走査型電子顕微鏡調査で銅と亜鉛が混合された真鍮であることが判明した(写真4)。また、金属粉が重なっていることから金属粉は薄い箔で、箔の下に透明な層があるので膠で接着したと考えられる。写真3の偏光写真の漆層中にみえる明るく偏光する赤色の粒子はSEM-EDS分析で辰砂であることが判明した(写真5)。

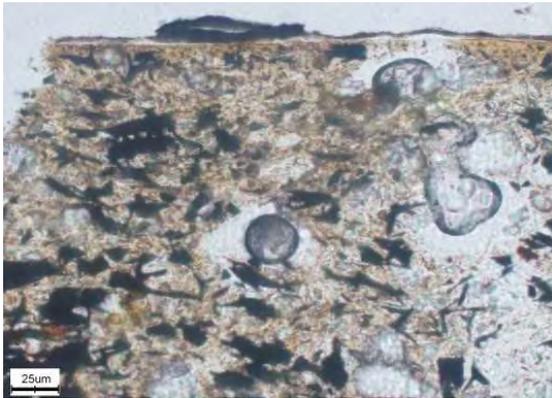


写真2 顕微鏡写真(塗膜断面)

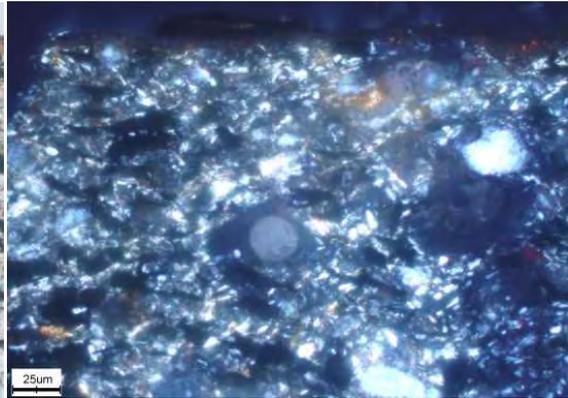


写真3 顕微鏡写真(偏光)

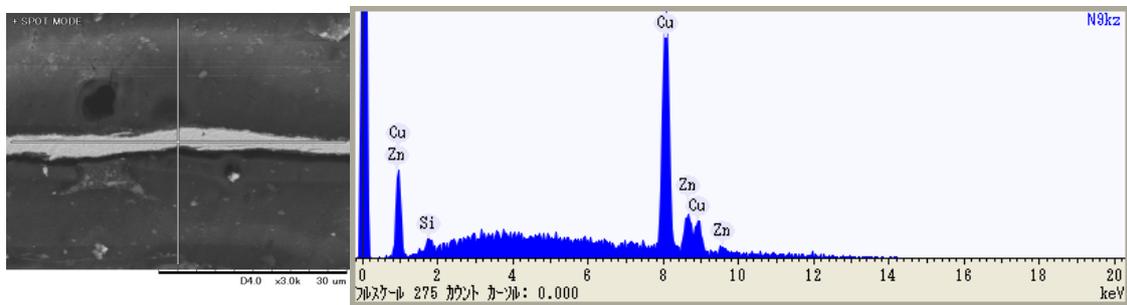


写真4 真鍮(銅と亜鉛の合金、SEM-EDS 分析)

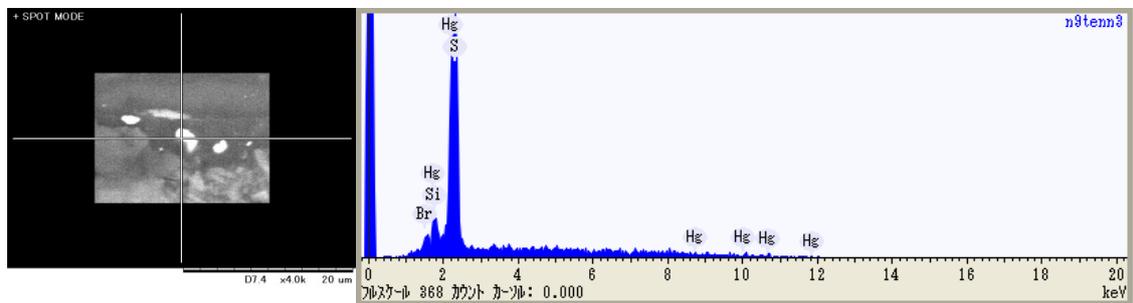


写真5 辰砂顔料(HgS、SEM-EDS 分析)

(2) 玳瑁螺鈿龍鳳文箱(高麗美術館蔵)

写真6は縦26.8cm、横44.0cm、高さ20.4cmの長方形の箱で、中央にある如意珠を左右に鳳凰と龍が向き合う形状をしている。鳳凰はピンク、緑、黄色の魚皮を龍は玳瑁で加飾しているが、文様の大きな流れは金属線で表現している。また、雲と龍の爪は螺鈿で表現している。これも試料1のように全体的に金属粉が分散されている。



写真6 玳瑁螺鈿龍鳳文箱

塗膜の剥がれているところから採集した塗膜断面を薄片にして顕微鏡観察した結果を写真7、8で示す。それによると、塗膜構造は地粉と木炭を混ぜた下地の上に25 μm 厚の漆層が見える。写真7の漆層の上左にある二つの黒い線は金属で、遺物全体に分散している金属粉に相当する。金属部分の上だけに透明な層は金属を固定させる役割をされると考えられる。また、SEM-EDS分析によって金属は真鍮であり、偏光写真で漆層に含まれている赤く偏光する丸い粒子は辰砂であることが判明した(写真9、10)。

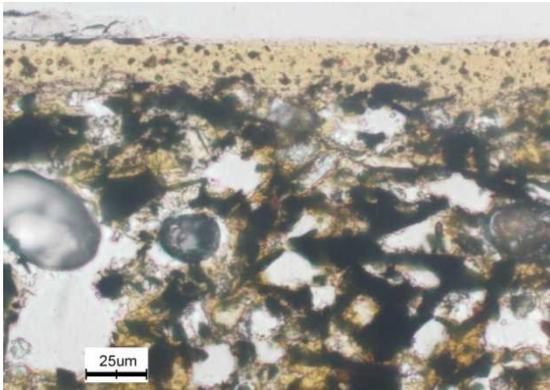


写真7 顕微鏡写真(塗膜断面)

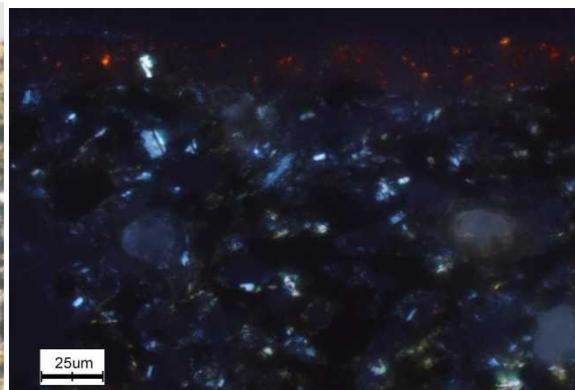


写真8 顕微鏡写真(偏光)

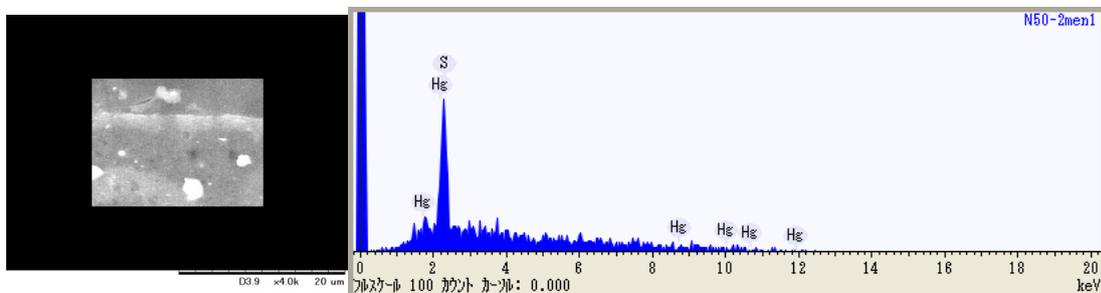


写真9 辰砂顔料(HgS、SEM-EDS 分析)

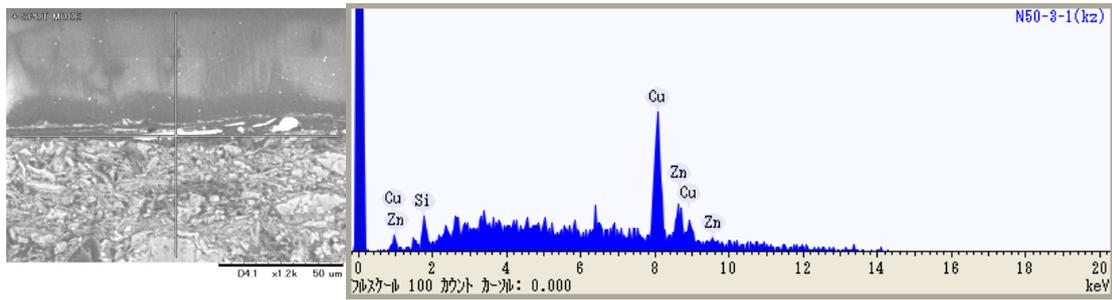


写真 10 真鍮(銅と亜鉛の合金、SEM-EDS 分析)

(3)螺鈿長生文円形箱(高麗美術館蔵)

写真 11 は縦 39.0cm、横 39.0cm、高さ 23.5cm の箱で、蓋には長寿を象徴する 10 種類の植・動物(鹿、松、鶴、不老草など)を表す十長生文を螺鈿で加飾している。蓋の枠の部分と側面は金属線で文様あらわして身の側面には龍が向き合っている。箱の内面には外面と同様に全体に金属粉を蒔いている。



写真 11 螺鈿長生文円形箱

箱の内部に塗られていた破片から採取した塗膜を薄片にした顕微鏡観察結果を写真 12,13 に示す。それによると地粉と木炭を混ぜた下地の上に 25 μm の厚さの漆層があり、その上に 13 μm の厚さの漆層に金属粉がある。その上に 8 μm 厚さの透明な漆が金属粉を固定するように塗布されている。最後の漆層は金属粉を固定させるために薄く塗られたものだと考えられる。下から塗られた 2 層の漆層には黒い粒子と、約 6 μm の大きさの粒子は写真 13 の偏光写真では赤や黄色く偏光している。この顔料を分析した結果、As と S が検出された。このことから黄色い粒子は石黄であることが判明した。また、赤い粒子からは水銀と硫黄が検出されたことから、辰砂であることが確認された(写真 14,15)。器物に全体的に分散された金属粉は、写真 12 に見るように箔が何層にも折り重なっていることが分かる。金属粉の成分分析により、銅と亜鉛が検出されたことから真鍮である(写真 16)。

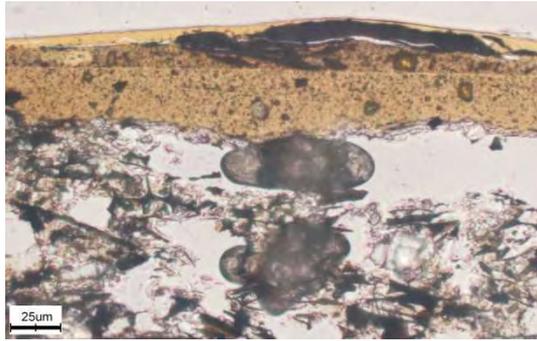


写真 12 顕微鏡写真(塗膜断面)

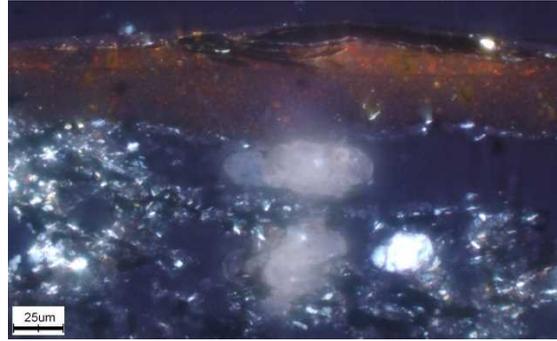


写真 13 顕微鏡写真(偏光)

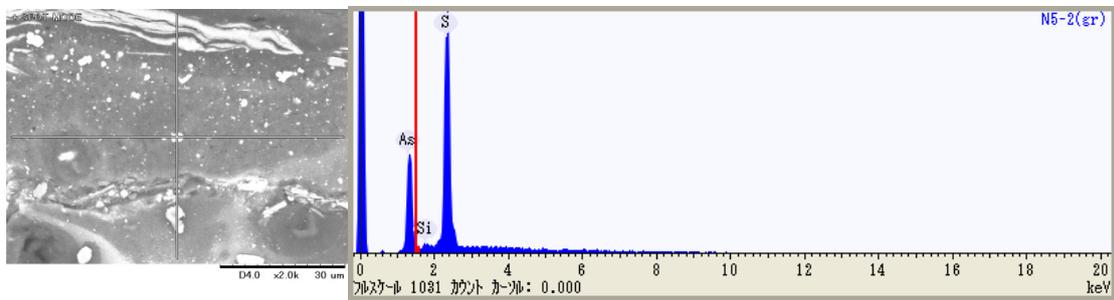


写真 14 石黄(As_2S_3) 顔料分析(SEM-EDS 分析)

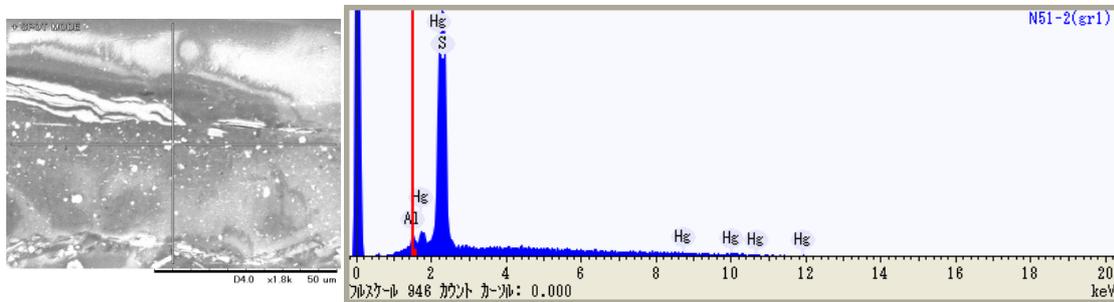


写真 15 辰砂顔料(SEM-EDS 分析)

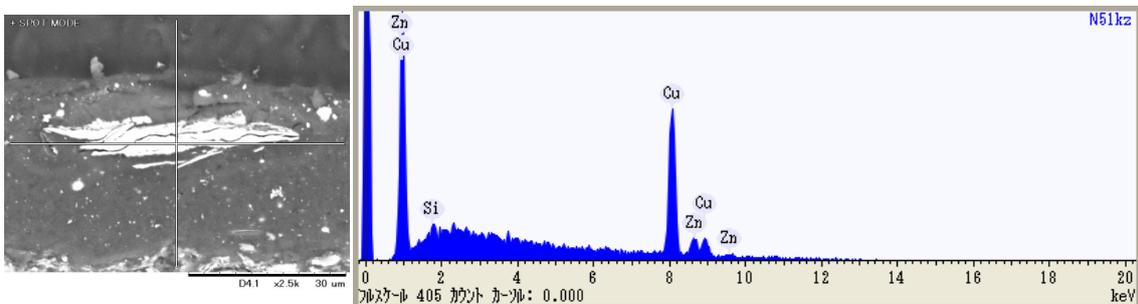


写真 16 真鍮(銅と亜鉛の合金、SEM-EDS 分析)

(4)玳瑁螺鈿龍文八角箱(高麗美術館)

写真 17 は縦 42.6cm、横 42.6cm、高さ 10.0cm の八角型の箱で、天板の龍と側面の唐草文様は玳瑁で加飾されており、龍の線の部分と雲は金属線を利用している。全体的に金属粉を分散させており、角の部分と龍の歯、爪をポイント的に螺鈿で表している。玳瑁の下部分には白い布目が見えていることから、布を膠で貼った後に膠で玳瑁を貼っていると推測される。箱の内部は絹を貼っている。



写真 17 玳瑁螺鈿龍文八角箱

写真 17 の正面の側面の金属が剥がれているところから採集した破片を薄くして観察した結果を写真 18、19 に示す。塗膜断面を見ると、木炭と地粉を混ぜた下地の上に 25 μ m の厚さの漆層がある。漆層に金属粉が混ざっているのも確認される。漆層に不純物が混じっているが、偏光写真では偏光する粒子は認められない。SEM-EDS 分析でも他の遺物のように辰砂や石黄などは検出されなかった。ここで使われた金属粉は、銅と亜鉛を混ぜた真鍮であることが確認された(写真 20)。

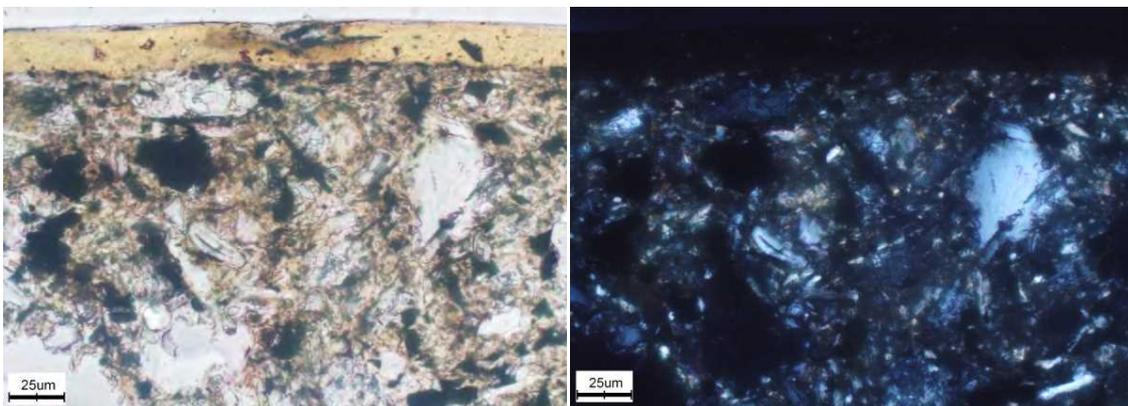


写真 18 顕微鏡写真(塗膜断面)

写真 19 顕微鏡写真(偏光)

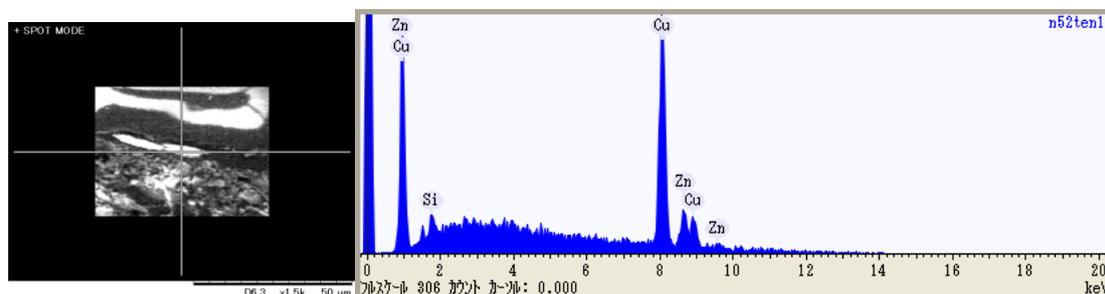


写真 20 真鍮(銅と亜鉛の合金、SEM-EDS 分析)

(5) 玳瑁螺鈿双龍文二層ノン(高麗美術館)

写真 21 は縦 36.5cm、横 72.8cm、高さ 126.5cm の二層ノンである。遺物の一層、2 層に如意珠を中心にして二匹の龍が顔を向かい合っている。側面で始まった S 字のような龍の身は側面に回ってしっぽは天板を囲んでいる。如意珠と八卦は玳瑁で加飾されており、龍は彩色された魚皮で雲は螺鈿で表現し、線の部分は金属線を利用している。既存のノンの形とは違って足の形は丸く巻いている形をしている。



写真 21 玳瑁螺鈿双龍文二層ノン(左：正面 右：側面)

側面の塗膜が剥がれている部分から採集した破片を薄くし、顕微鏡観察を行ってその結果を写真 22,23 に示す。写真の塗膜断面を見ると、木炭と地粉を混ぜた下地の上に 20 μ m の厚さの漆層が 2 層、その上に 5 μ m くらいの漆層がみられる。偏光写真を見ると下から二つ

の漆層には偏光して黄色の粒子と赤い粒子が混合されているのが分かる。これで赤い粒子は辰砂であることが分かる。写真 24 は漆層を拡大したもので、下から 2 番目の漆層には金属粉が混ざっている。また 6 μm 程度の黄色の粒子と、細かい赤い粒子も肉眼で見える。SEM-EDS 分析では黄色粒子は石黄であることが確認された(写真 25)。金属は他の遺物とは違って銅であることが判明した(写真 26)。

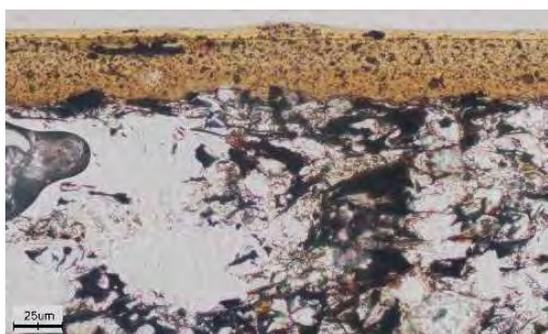


写真 22 顕微鏡写真(塗膜断面)



写真 23 顕微鏡写真(偏光)

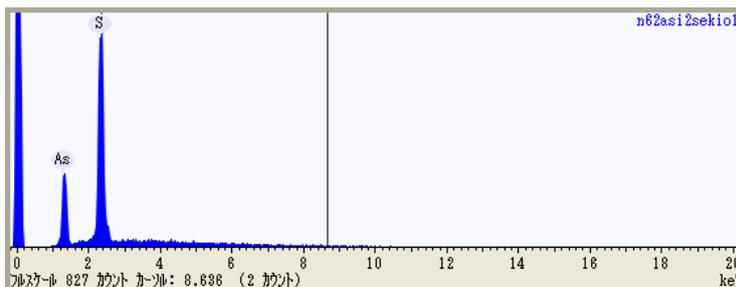
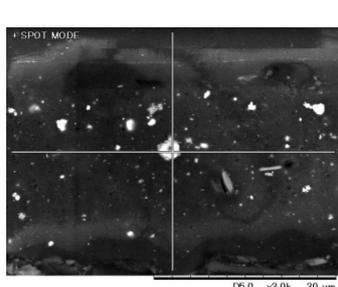


写真 25 石黄(As_2S_3) 顔料(SEM-EDS 分析)

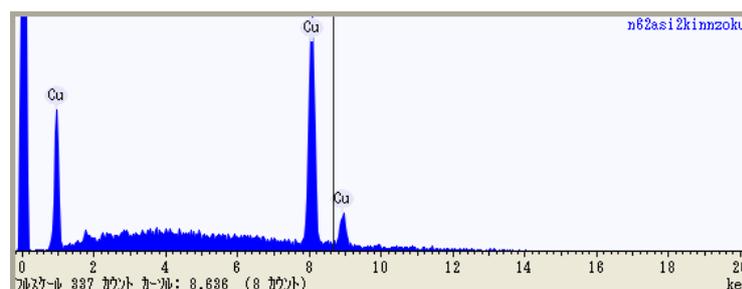
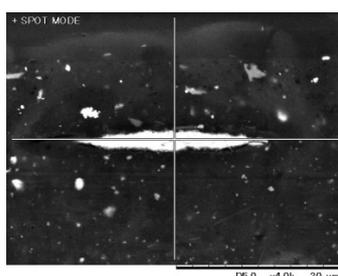


写真 26 金属粉分析(銅、SEM-EDS 分析)

(6) 玳瑁龍鳳文座卓(個人)

写真 27 は縦 69.8cm 横 99.8cm、高さ 35.6cm の座卓である。如意珠を中央に置いて龍と鳳凰が向かい合う様子で、側面は草花文となっている。座卓の角部分と天板の側面部分は玳瑁で囲まれている。そして龍と鳳凰の文様は玳瑁で加飾し、外線の部分は金属線で表現している。座卓の裏まで全体的に金属粉を蒔いている。

玳瑁の黄色い部分で透けて見えるところから白い布目がみえるが、裏面は紙貼りをしている。布と紙が白い色を出していることから膠で貼り付けたと思われる。玳瑁も膠で貼り付けたと考えられる。



写真 27 玳瑁龍鳳文座卓(個人)

座卓の裏面から取った破片を薄片にし顕微鏡観察した結果を写真 28,29 に示す。裏面は肉眼観察で分かったように、紙の上に木炭粉と地粉を混ぜた下地を $13\mu\text{m}$ くらい薄く塗っている。その上に $30\mu\text{m}$ 程度の漆層に金属箔が含まれていることが分かる (写真 28)。偏光写真を見るとごくわずかに赤く偏光する粒子があるが SEM-EDS 分析により辰砂であることが確認された(写真 29,30)。また、顕微鏡写真では区別が難しいが、偏光写真の漆層が全体に黄色く見えることが分かる。辰砂より細かい黄色の粒子が分散しているところを SEM-EDS 分析で調べた結果、石黄が含まれているのが確認された (写真 31)。器物全体に蒔いている金属粉が真鍮であることも確認された (写真 32)。

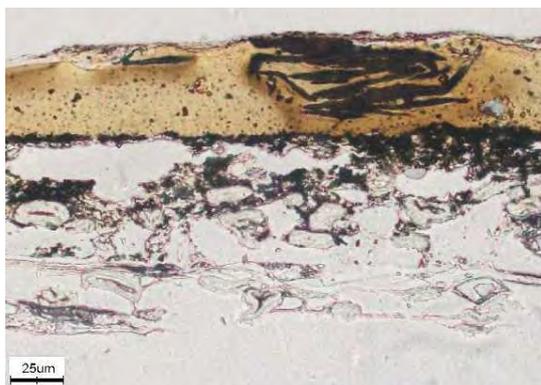


写真 28 顕微鏡写真(塗膜断面)



写真 29 顕微鏡写真(偏光)

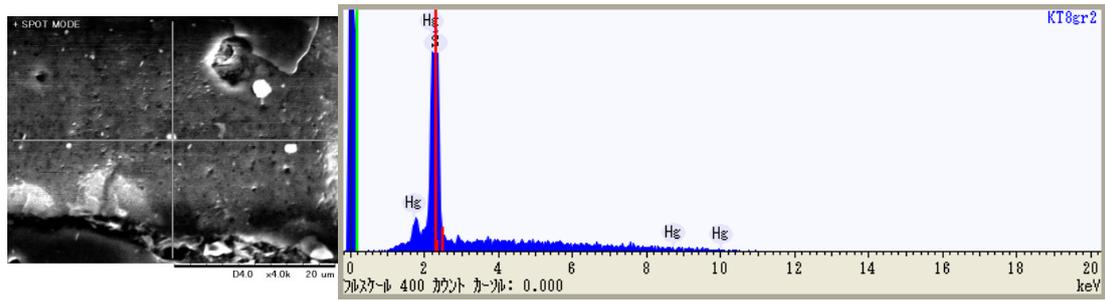


写真 30 辰砂顔料(HgS、SEM-EDS 分析)

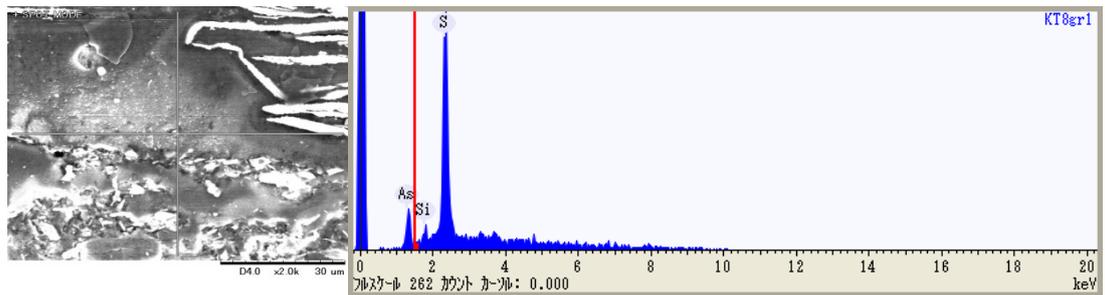


写真 31 石黄(As_2S_3)顔料(SEM-EDS 分析)

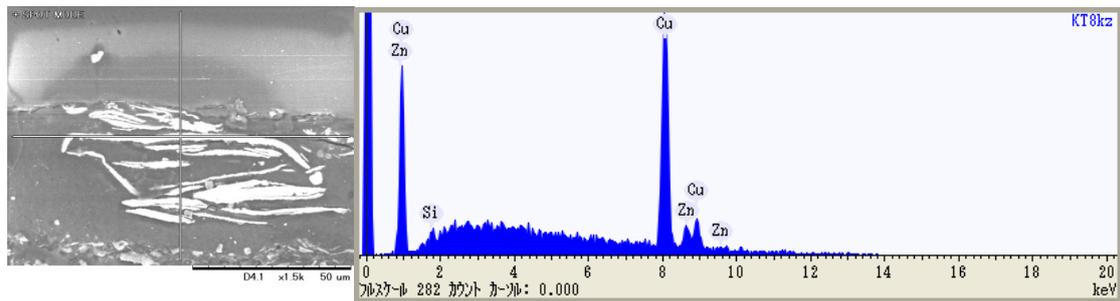


写真 32 真鍮(銅と亜鉛の合金、SEM-EDS 分析)

2. 玳瑁魚皮工芸に見える特性

2.1 木炭粉の下地

これまでに調べた玳瑁魚皮工芸の共通点は、木炭粉と鉍物が入る地粉を混ぜた下地用いられていることである。木炭粉の下地は日本では縄文時代から弥生時代にかけて観察され、9 世紀前半から 12 世紀頃には木炭粉の下地の使用が急増加する。中国では後漢時代の楽浪王盱墓の出土品と宋時代のものに確認されている。韓国の場合には楽浪漆器には見られるが、韓国の固有のものと思われる古代漆器には見られない。日本と中国の漆器に見られる木炭粉は木炭粉を漆と柿渋などを接着溶剤として入れた下地で、鉍物が含まれているのはすくない。

実際に中国の漆器の中で木炭粉と地粉を入れた例として、宋代から塗り直しを重ねながら伝えられてきた朱漆屈輪椀がある(写真 33)。顕微鏡写真を見ると時代によって下地の変化

が見られる。一番下の黒い木炭の下地の上に漆層 2 層があるが、これが宋時代の当初の塗装と考えられ、その上にある 2 層の下地は宋以降の元の修理層と考えられる。この 2 層の下地の下の部分には木炭粉と鉍物が含まれている地粉を混ぜた下地で、今回調査したものと類似している(写真 34,35)。他の例は韓国の朝鮮時代 18 世紀の後半のものと推測される黒漆塗螺鈿葡萄栗鼠文箱である(写真 36)。この顕微鏡写真 37、38 を見ると木炭粉と鉍物が入った地粉を混ぜた下地で、玳瑁魚皮工芸の下地と類似していることが分かる。それ以降の時代と推測される写真 39 の顕微鏡写真を見ると木炭粉だけの下地となっている(写真 40)。



写真 33 朱漆屈輪椀



写真 34 顕微鏡写真(塗膜断面)

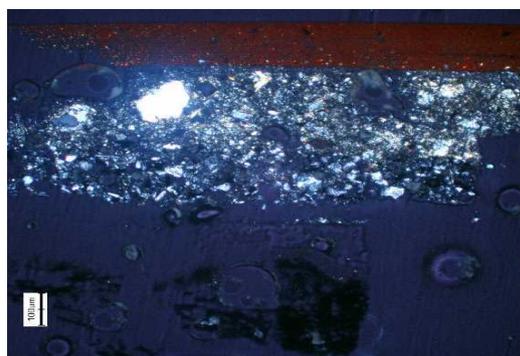


写真 35 顕微鏡写真(偏光)



写真 36 黒漆塗螺鈿葡萄栗鼠文箱

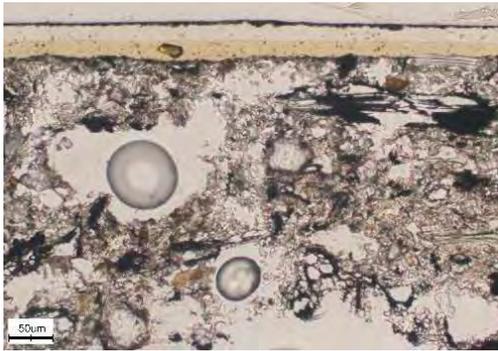


写真 37 顕微鏡写真(塗膜断面)

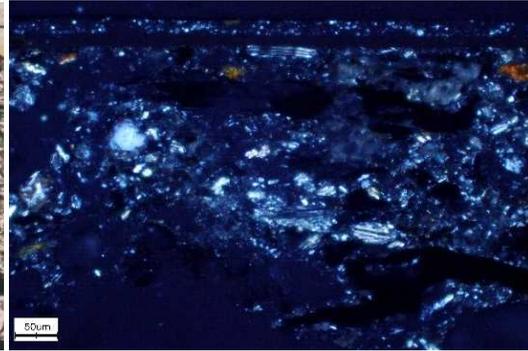


写真 38 顕微鏡写真(偏光)



写真 39 黒漆塗螺鈿山水文硯床

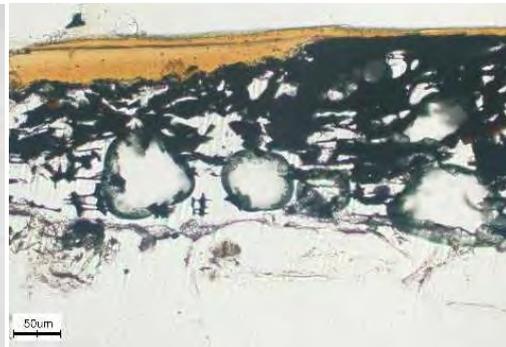


写真 40 顕微鏡写真(塗膜断面)

下地は中国、日本、韓国それぞれ違う目的を持っているのではないかとと思われる。中国と日本の場合は螺鈿のような厚い加飾はしないものも多く、無紋漆器に使われることが多い。この理由は中国の場合、宋代から貝は薄くなって加飾のために厚みのある下地は不要であったが、胎自体が薄くなっているため、胎を補強するための下地が必要だった。日本の場合も椀などの下地として使われた。下地の目的は漆層を黒く見せるためと胎を補強するためだと考えられる。

その反面、螺鈿漆器に集中されてきた韓国の場合は加飾する材料の厚みと表面を平らにするために、効果的に盛り上げる下地の役割を必要とした。中国のように木炭粉の下地、木炭粉と地粉を混ぜる下地の順に変わっていくが、韓国の場合は逆である。これは、韓国では17世紀まで骨粉の下地を使っていたため骨粉の下地が透けて白い点に見える効果を狙って鉍物と木炭粉を混ぜた可能性があると考えられる。18～19世紀に入ってから民間でも漆器が大衆化した結果、大量生産のため漆層を黒く見せるために木炭粉だけの下地を使うことになる。ところが、なぜ木炭粉と地粉を混ぜた下地が玳瑁魚皮工芸に登場することになったのか。この点については二つの仮説が立てられる。一つは研究された試料の限界で元々いろいろな下地は存在していた可能性である。もう一つはものによって使う下地を分けていた可能性である。今回調べた遺物の写真を見ると、漆塗膜の色は明るい。木炭粉だ

け使うより地粉を混ぜたほうが少しでも明るい色を出すからである。顕微鏡写真では見えなかったが、土の固まりが見えるところがあることから、後者の可能性が高いと考えられる。

2.2 漆層に含まれている顔料

今回調べた玳瑁魚皮工芸のもう一つの共通点は漆層に含まれている顔料である。今まで色漆以外に漆に顔料を混ぜた例は知られていなかったが、加飾の材料にかかわらず漆に顔料を混ぜている。特に辰砂と石黄を混ぜたのは6点の中で3点の半分を占めている。二つの顔料を混ぜる例は中国の屈輪(元末～明初、写真41)がある。屈輪は色の違う色漆を重ねて塗った後に彫刻して文様を出す技法である。特に彫刻された側面に重ねた漆層を見せて楽しむ技法である。主に朱、緑、黒を重ねているが、一層に見える層の顕微鏡写真を見ると何十回の層から出来ているのがわかる(写真42)。ここで注目するところは緑色である。緑色層に丸い形の青が見えるが、これは石黄を藍で染めたものである。このように明るい緑色を出すために石黄を混ぜた例が存在する。このことから玳瑁魚皮工芸も全体的に蒔いた金属粉とあわせて赤みのある明るい色味を出すために辰砂と石黄を混ぜたと考えられる。



写真 41 屈輪(元末～明初)

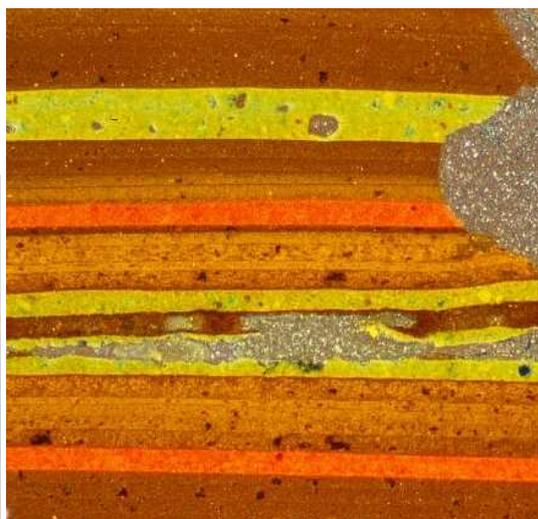


写真 42 顕微鏡写真(塗膜断面)

2.3 金属粉

遺物に使われた金属粉は SEM-EDS 分析により 6 点の中で 5 点は銅と亜鉛の合金である真鍮粉であることが判明した。玳瑁螺鈿双龍文二層ノンに使われた金属粉のみ銅粉であった。顕微鏡写真で見ると箔の状態は何枚か重なっていることから、金属箔を粉にしたものだと考えられる。金属粉の接着を透明な層で貼ったのは 1 点で、それ以外は漆で接着してから透明な層を上塗って金属粉を固定している。ここで使われた透明な層は未調査であるが膠だと推測される。

箔を粉にして使った例は高麗時代の蒲柳水禽文螺鈿香箱に見る描金技法である。調査結果を参考にすると薄い箔が重なっている様子で金粉を使っている。この技術は中国の描金と同じで絵の上に丸い形の金粉を蒔いて磨ぎ出す日本の蒔絵とは区別する必要がある。むしろ中国から入った技術と考えた方が、説得力があると考えられる。

まとめ

玳瑁魚皮工芸の科学的な分析の結果、金属粉は加飾に使われた金属縹線と同じ種類の金属粉を蒔いたものであることが分かった。高価な金粉の変わりに金色の真鍮粉を利用したと考えられる。製作工程は木炭粉と地粉を混ぜた下地の上に漆で金属粉を接着している。その上に膠を薄く塗ることで金属粉を抑えることができる。工程上は差がない玳瑁魚皮工芸は、加飾材料にある魚皮、玳瑁、螺鈿の分類で分けずに、金属粉を全体的に蒔いたものを称する用語として考えたほうがよいと思われる。

今回の分析で最も重要な発見は、漆に石黄と辰砂の顔料を混ぜて表面の色身を明るくする技法である。顔料の量が少なくて顕微鏡観察でも見落とす場合があるため、漆器の分析を見直す必要があると思われる。

玳瑁魚皮工芸は様式から外国の影響を受けたといわれているが、箱の場合は伝統的な形状であるものも存在する。顕微鏡観察においても 19 世紀の下地よりも 18 世紀の漆器の下地と類似しているのが分かる。描金技法も高麗時代からある技法であり、蒔絵とは違う韓国の伝統的技法で作られたものと考えられる。最後に漆器に関する資料が少ないため美術史的な観点からの編年をもとにしたが、玳瑁魚皮工芸は美術史的に言われる編年よりも、長い歴史を持つ可能性も排除できない。今までの美術史的な編年に縛られずに広い観点が必要と考えられる。

謝辞 今回の玳瑁魚皮工芸にあたり、高麗美術館の関係者および李須恵氏、所蔵品の分析と修理をさせていただいた北村昭齋氏、北村繁さんに多大なお世話になりました。記して謝意を表します。

参考文献

- (1) 崔榮淑「高麗美術館所蔵〈鮫皮二層籠〉研究」『文化史學』第 40 号、p.197-217、2013 年 12 月
- (2) 아시아뮤지엄연구소편『고려나전향상과동아시아칠기』2012 年
- (3) 국립중앙박물관『천년을 이어 온 빛 나전칠기』2006 年
- (4) 岡田文男『古代出土漆器の研究』京都書院 1995 年

論文

奄美群島に伝世する漆器・丸櫃の科学分析

小林里菜、本多貴之、宮腰哲雄
明治大学理工学部応用化学科

1. はじめに

漆膜は耐薬品性、耐水性等の物理的特長を有し、また艶があり優雅で美しい。美術的観点から古くより塗料として用いられ、漆器類は人々に愛用されてきた。そのため、古い漆器は歴史的、文化的価値を内包すると言える。現在、これらの価値を評価するために非破壊による分析が行われているが得られる情報は限定的である。そこで、本研究では漆器の微量な剥落片を試料とし化学的手法を用いて分析を行い、漆の種類や素地等の解明を通じて漆器の材料や作製技術を明らかにすることを目的としている。

16世紀頃、琉球王国は中継貿易で繁栄しており、奄美群島はその琉球王国の支配下の一つであった。奄美群島は交易が盛んであり、琉球・薩摩との交流があった。そのため奄美群島に伝世している漆器は様々なルートで流入していると考えられる。しかし漆器に対しての分析報告は少ない。そこで、データベース作成を目的として、奄美群島の漆器の科学分析を行ったので結果を報告する。

2. 試料の概要

分析を行ったのは奄美博物館に所蔵されている丸櫃である。奄美群島には祝女という制度がある。祝女とは沖縄および奄美諸島で集落の繁栄と安全豊穰などを祈る神祭りをを行う女性祭祀のことである。奄美群島の祝女は琉球王朝から任命され、祝女辞令の際に衣装や装飾品が琉球王朝から贈られたといわれている。丸櫃は祝女の女性が身に着けるアクセサリ類を収納していたとされていることから、丸櫃自体も琉球王朝から贈られたのではないかと考えられる。したがって、本試料の丸櫃も琉球から奄美群島へと渡った漆器ではないかと思われる。

丸櫃本体は内・外側ともに赤の塗装、底は黒い塗装であり、側面は金による装飾がなされている。懸子一枚を内容物として含み、懸子は内・外側ともに赤い塗装であった。本体・懸子ともに木胎の上に布着せがなされていた。

丸櫃の懸子の縁 (Sample A)、本体側面 (Sample B)、本体底面 (Sample C) より採取した小片を分析に用いた。



図1 丸櫃
(左：本体、右：懸子)

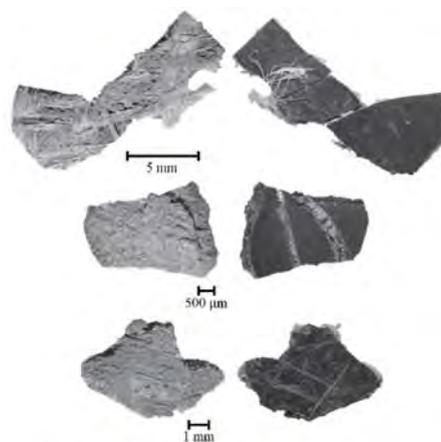


図2 (上) Sample A
(中) Sample B
(下) Sample C

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、ED-XRF 装置 (堀場製作所社製) にて試料中に含まれる元素を分析した。

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。

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-PY(HT/MS)、(30 m、直径 0.25 mm、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) -120°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。

3.3 Sr 同位体測定

漆器より漆塗膜のみをメスではがし取り、各試料に硝酸 (Ultrapur) を加えて加熱し有機物を分解除去した。その後、7M 硝酸 1.2 mL に溶解させローディング液とした。eichrom 社製 Sr resin が充填されたカラムにこのローディング液を通過させ Sr を抽出し、誘導結合プラズマ質量分析計 (Micromass 社製 IsoProbe Multicollector ICP-MS) により $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を測定した。

4. 分析結果

4.1 断面分析

丸櫃の小片の断面を光学顕微鏡によって観察を行ったところ、Sample A、B は下地の上に表面より赤色、茶色の計 2 層の塗料層が、Sample C では下地の上に茶色の塗料層と黒色層の計 2 層が確認できた (図 3、4、5)。偏光観察では全ての試料の下地部分に白い粒子が確認でき、鉍物の存在が確認された。Sample A、Sample B の a 層部分には赤色顔料の存在が確認できた。Sample C-b 層の黒色層は炭地と思われ、炭地を生漆の下に塗り透けさせることで黒く見せる技法ではないかと考えられる。

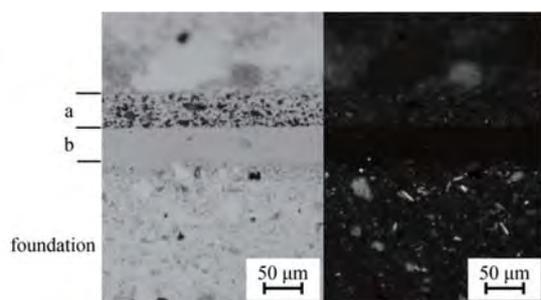


図 3 Sample A の断面観察
(透過光・偏光 200倍)

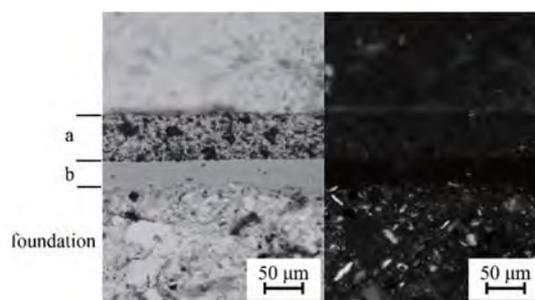


図 4 Sample A の断面観察
(透過光・偏光 200倍)

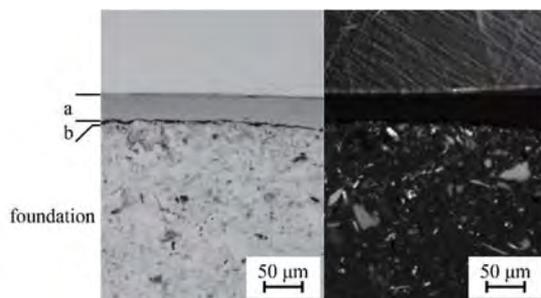


図 5 Sample C の断面観察
(透過光・偏光 200倍)

作製したプレパラートに対し ATR 法による FT/IR マッピング分析を行ったとこ

ろ、両試料ともに塗料層各層から得られた IR スペクトルと日本産漆膜の IR スペクトルは同様なピークとなった (図 6)。したがって、塗装には漆が用いられていることが示唆された。

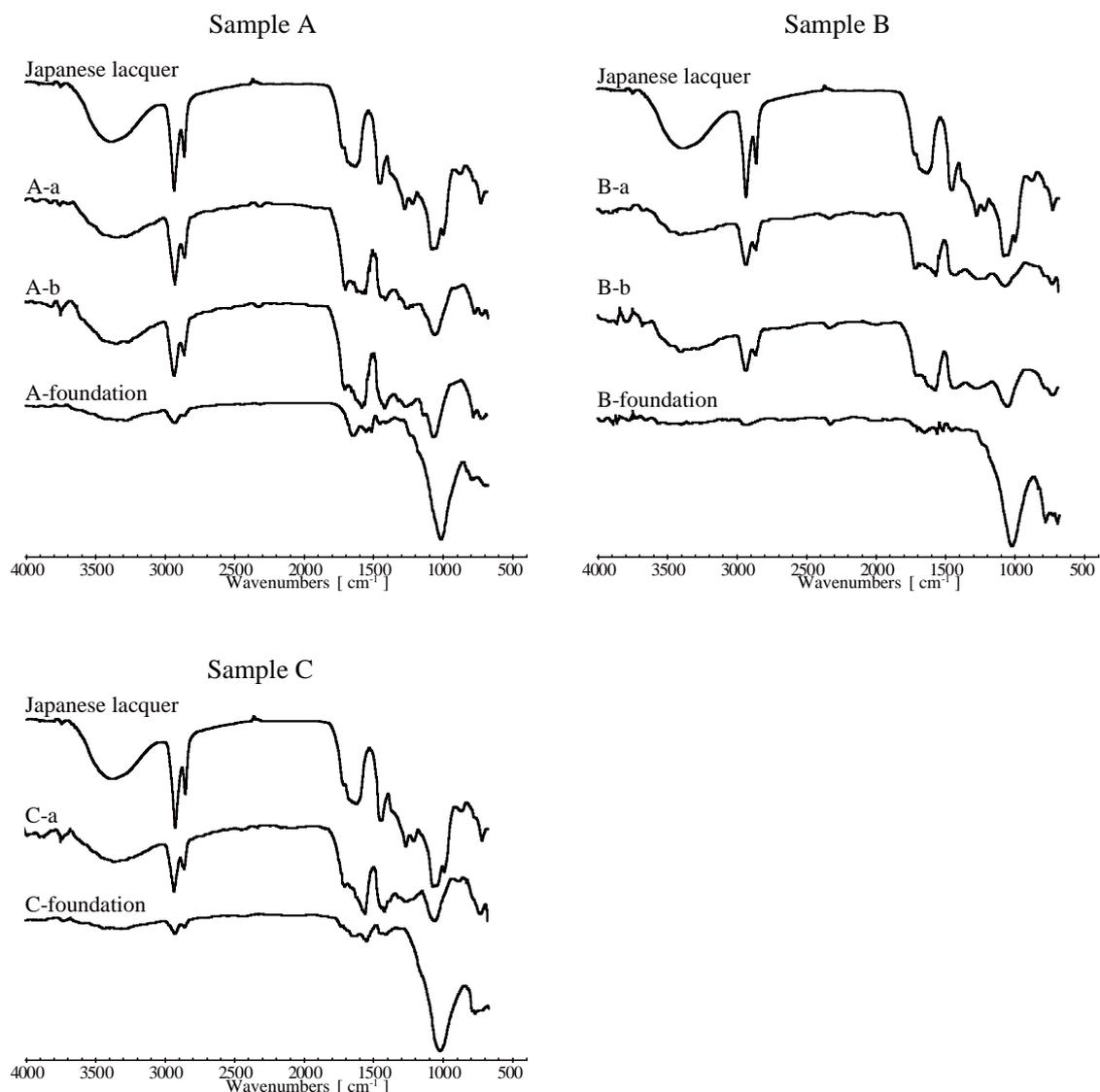


図 6 FT/IR スペクトル測定

続いて検出元素をもとに顔料等の情報を得るため、作製したプレパラートに対して ED-XRF 分析を行った。

定性分析を行ったところ、全ての試料の下地部分に Fe、Al、Si、Ca など土壤に含まれる成分が検出された。したがって、クロスセクションの結果を合わせると土を用いた下地が使用されていると考えられる。

マッピング分析を行ったところ、Sample A-a 層、Sample B-a 層に Hg と S が検出されたことから赤色顔料は水銀朱 HgS であると特定した。

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る漆は大きく分けて日本・中国・韓国漆 (*Toxicodendron vernicifluum*)、ベトナム漆 (*Toxicodendron succedaneum*)、タイ・ミャンマー漆 (*Gluta usitata*) の3種類の系統が知られている。これらは主成分の脂質成分の組成が異なる。この主成分の違いを利用して、使用された漆種の特特定のために熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析 (Py-GC/MS 分析) を行った。トータルイオンクロマトグラム (T.I.C.) から m/z 60 (acetic acid) (図 7)、 m/z 108 (3-alkylphenol) (図 8) を抽出し解析を行った。

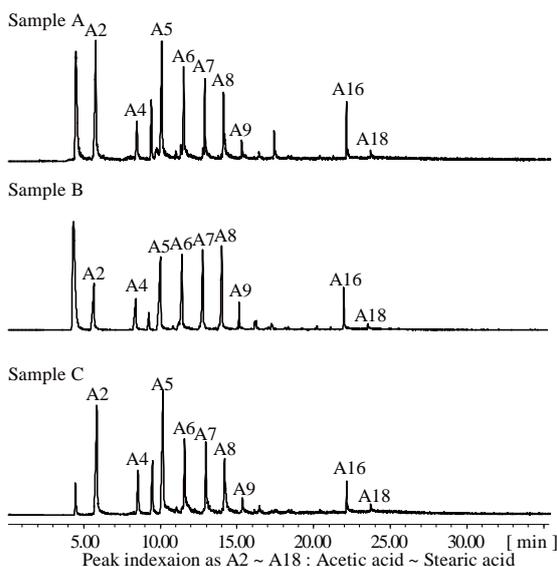


図 7 イオンクロマトグラム (m/z 60)

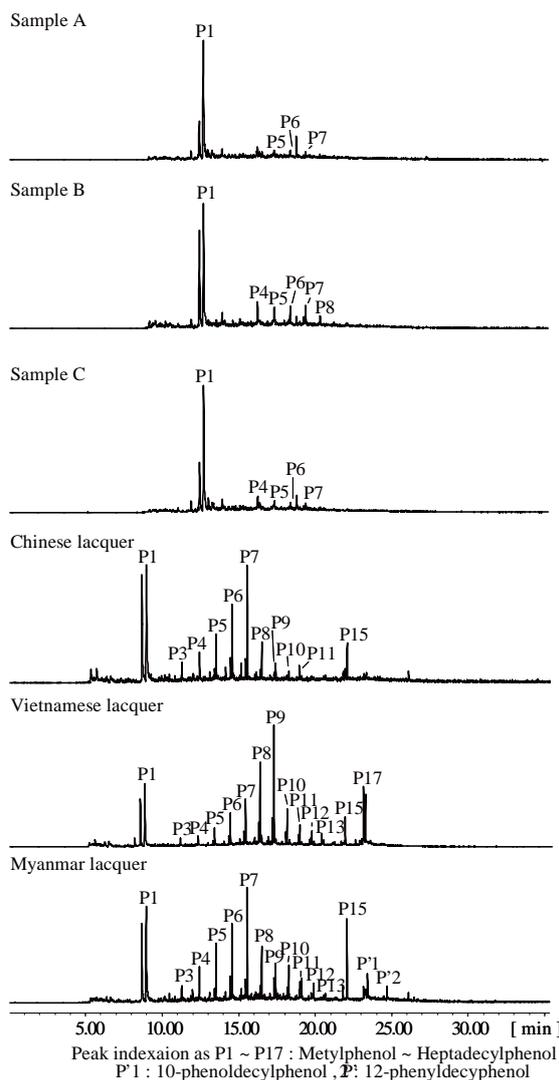


図 8 イオンクロマトグラム (m/z 108)

m/z 60 では全ての試料においてパルミチン酸、ステアリン酸、それらの熱分解生成物のピークが確認できた。したがって、本試料の漆液には油が混ぜられていると考えられる。

漆の特徴を表す m/z 108 (3-alkylphenol) を確認してみると、漆のモノマー成

分由来のピークや、その熱分解生成物のピラミット型のピーク群を明確に確認することができなかった。

そこでより高感度に塗膜の分析を行うために、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いた反応熱分解-GC/MS 分析 (THM-GC/MS 分析) を行った。TMAH はカテコールに含まれる極性の高い水酸基をメトキシ基に変換する。この反応により、試料のカラムへの吸着を抑え、感度を上げることができる。T.I.C. より m/z 151 (alkylveratrole) を抽出した結果を図 9 に示す。

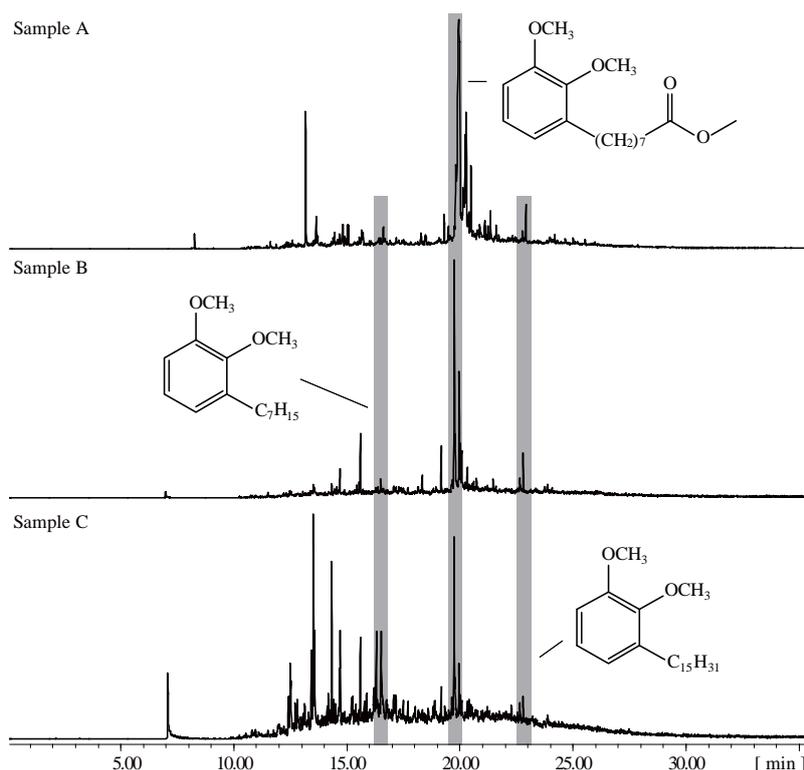


図 9 イオンクロマトグラム (m/z 151)

両試料において 3-pentadecylveratrole、3-heptylveratrole、3-octanoicacidmethylveratrole の相対強度が強く検出された。したがって、丸櫃本体、懸子に用いられた漆種はウルシオールを主成分とする *Toxicodendron vernicifluum* のみであると特定した。

4.3 Sr 同位体測定

Sr 同位体測定を懸子と丸櫃本体側面の漆塗膜について行ったところ、懸子が $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}: 0.71377 \pm 0.00001$ (2σ , ^{88}Sr : 26.3 V)、本体側面が $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}: 0.71162 \pm 0.00001$ (2σ , ^{88}Sr : 39.5 V) となり、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.71$ であった。したがって、この丸櫃には大陸産漆が用いられた可能性が示唆された。

佐藤氏⁽¹⁾が測定した琉球漆器をはじめとした考古遺物の結果はいずれの試料

も $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} > 0.71$ を上回る数値を示している。また、武藤氏⁽²⁾による沖縄の土壌の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の測定ではほとんどの地域で $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} < 0.71$ を示すが、0.71 を超える地域も存在することが報告されている。したがって、琉球漆器で 0.71 を下回るものが見つかっていないこと、沖縄内でも 0.71 を超える地域が存在するということから大陸産の漆を使用しているとは言い切れないと考えられる。

また、Sr の主要な安定同位体である ^{88}Sr 濃度は懸子が 26.3ppm、本体側面が 39.5ppm と通常の漆膜 (約 0.5~5ppm) より土壌 (約 20ppm) に近い値であった。したがって、丸櫃の漆塗膜の分解液に前処理で除ききれなかった下地が混入している可能性が考えられるため、丸櫃の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ も漆塗膜のみの値ではない可能性が考えられる。また、もともと ^{88}Sr 濃度が高い漆液が用いられている可能性も考えられる。

5. まとめ

本研究では提供された奄美群島の伝世漆器に対し 4 種の分析を行った。丸櫃に用いられた漆液はウルシオールを主成分とする *Toxicodendron vernicifluum* であり、漆液には油が混合されていた。赤色顔料として水銀朱が、下地には土壌が用いられていた。丸櫃の漆塗膜の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は > 0.7100 となり、大陸産漆の値を示した。これらの結果より、大陸で作製された漆器が奄美群島に渡った可能性が高いのではないかと考えられる。しかし、主要な安定同位体である ^{88}Sr が非常に高いため、漆塗膜のみでの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ でない可能性がある。今後試料ごとの Sr 同位体測定法の最適化やさらに試料数を増やした系統的な検討を行うことが期待される。

6. 参考文献

- (1) 佐藤正教: 「遺物に使われた漆の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ による産地推定」、日本大学大学院総合基礎科学研究科修士論文 (2011)
- (2) 武藤龍一: 「 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tracer による漆の産地推定に関する基礎研究」、明治大学院理工学研究科修士論文 (2013)

論文

奄美群島に伝世する漆器・湯庫の科学分析

小林里菜、本多貴之、宮腰哲雄
明治大学理工学部応用化学科

1. はじめに

漆膜は耐薬品性、耐水性等の物理的特長を有し、また艶があり優雅で美しい。美術的観点から古くより塗料として用いられ、漆器類は人々に愛用されてきた。そのため、古い漆器は歴史的、文化的価値を内包すると言える。現在、これらの価値を評価するために非破壊による分析が行われているが得られる情報は限定的である。そこで、本研究では漆器の微量な剥落片を試料として化学的手法を用いて分析を行い、漆の種類や素地等の解明を通じて漆器の材料や作製技術を明らかにすることを目的としている。

16世紀頃、琉球王国は中継貿易で繁栄しており、奄美群島はその琉球王国の支配下の一つであった。奄美群島は交易が盛んであり、琉球・薩摩との交流があった。そのため奄美群島に伝世している漆器は様々なルートで流入していると考えられる。しかし漆器に対しての分析報告は少ない。そこで、データベース作成を目的として、奄美群島の漆器の科学分析を行ったので結果を報告する。

2. 試料の概要

分析を行ったのは瀬戸内町立郷土館に所蔵されている朱漆山水箔絵湯庫である。湯庫とは屋外の行事に携行した茶用の容器であり、中の錫の容器にお茶をいれ、綿袋などで包んで保温したものである。中国の影響を受けたと思われる。湯庫は琉球漆器特有のものとしてされており、本漆器も琉球漆器と考えられる。本漆器は組手で8枚の板を継ぎ、上部が広がった八角形である。外側が赤い塗装、内側は黒い塗装であり、蓋・側面には装飾がなされていた。湯庫の蓋の縁 (Sample A)、黄色の模様部分 (Sample B) より採取した小片を分析に用いた。



図1 朱漆山水箔絵湯庫
(左：全体像、右：蓋部分)



図2 (上) Sample A
(下) Sample B

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 LVPOL）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、ED-XRF 装置（堀場製作所社製）にて試料中に含まれる元素を分析した。

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。

また、走査型電子顕微鏡（SEM）（keyence 社製 VE-8800）を用いて塗膜表面の観察を行った。

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-PY(HT/MS)、(30 m、直径 0.25 mm、膜厚 0.25 mm) 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) -120°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

湯庫の小片の断面を光学顕微鏡によって観察を行ったところ、Sample A は下地の上に赤色と茶色の計 2 層の塗料層が、Sample B では下地層の上に表面より黄色、黒色、黒色、茶色、赤色、茶色の計 6 層の塗料層が確認できた（図 3、4）。偏光観察では両試料の下地部分に白い粒子が確認でき、鉱物の存在が確認された。Sample A の b 層と Sample B の f 層は下地部分の色に似ていることから、下地は土壤に漆を混ぜたものであり、Sample A-b、Sample B-f 層は土壤成分の鉱物が沈降し漆が浮き上がったためにできた層だと考えられる。Sample A-a、Sample B-e 層には赤色顔料の存在が確認できた。

Sample B では最表面の a 層に黄色顔料の存在が確認できた。この黄色顔料は

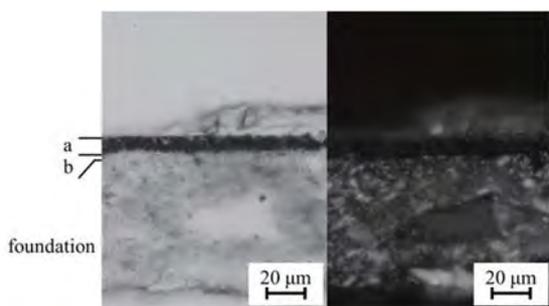


図3 Sample A の断面観察
(透過光・偏光 500倍)

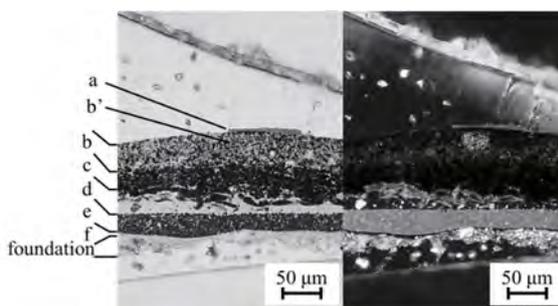


図4 Sample A の断面観察
(透過光・偏光 200倍)

かなり密であり粒子形を観察することはできなかつた。b、c層は黒色の微粒子、おそらく油煙が混和された漆層と考えられ、微粒子の密度の違いにより黒色の濃さが異なっていることが観察できた。またb層には赤色顔料と思われる鉍物b'が混入している。d層には黄色（大きいもので直径10 μm）や褐色（非球形）の鉍物が混入していることが観察できた。

作製したプレパラートに対しATR法によるFT/IRマッピング分析を行ったところ、両試料ともに塗料層各層から得られたIRスペクトルと日本産漆膜のIRスペクトルは同様なピークとなった（図5）。Sample Aのb層、Sample Bのa、f層は層厚が薄く単一層でIRスペクトルを測定することができなかつた。したがって、塗装には漆が用いられていることが示唆された。

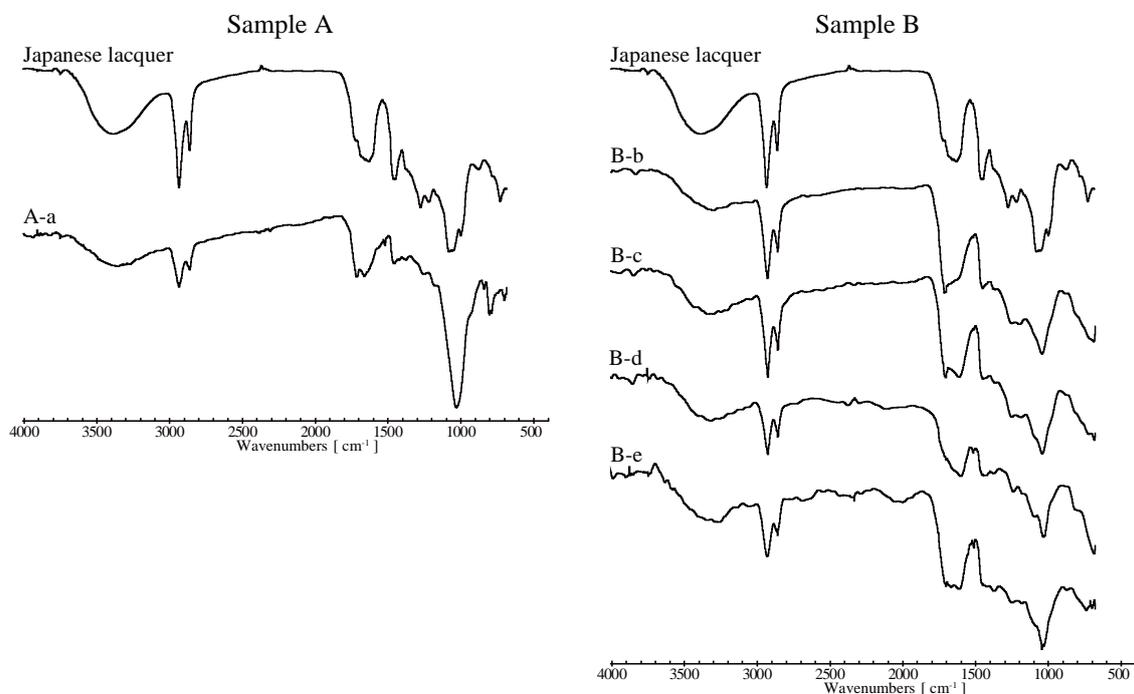


図5 FT/IR スペクトル測定

続いて検出元素をもとに顔料等の情報を得るため、作製したプレパラートに

対して ED-XRF 分析を行った。

定性分析を行ったところ、両試料の下地部分に Fe、Al、Si、Ca など土壤に含まれる成分が検出された。したがって、クロスセクションの結果を合わせると土を用いた下地が使用されていると考えられる。

マッピング分析を行ったところ、Sample A-a 層、Sample B-e 層と b' の部分から Hg と S が検出されたことから赤色顔料は水銀朱 HgS であると特定した。Sample B-d 層からは Sn が検出された。したがって褐色の鉱物はスズ粉ではないかと考えられる。また一部分に As も検出されたことから、黄色の鉱物は硫化ヒ素ではないかと考えられる。Sample A の最表面の a 層からは Fe が検出された。鉄の黄色顔料としては日本画などの絵具として用いられる黄土がある。しかし、黄土の主成分は黒漆を作る際に用いられる鉄と同じ水酸化鉄であり、漆と黄土を混ぜると漆は黄色ではなく黒変すると考えられる。⁽¹⁾したがって黄土を用いているとすると、この a 層は漆ではなく膠もしくは亜麻仁油などの乾性油と黄土を混ぜたものではないかと推察した。

Sample B の黄色顔料として黄土が用いられていることが予想された。これを確かめるため、Sample B の表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

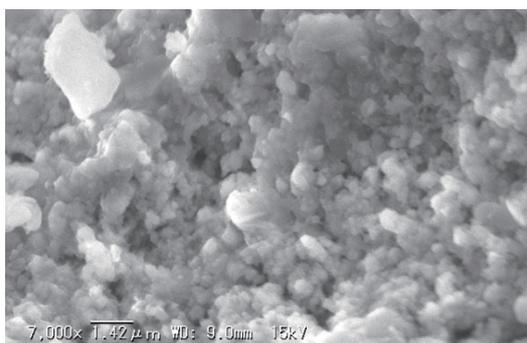


図6 Sample B の最表面 a 層の
拡大写真 (7000 倍)

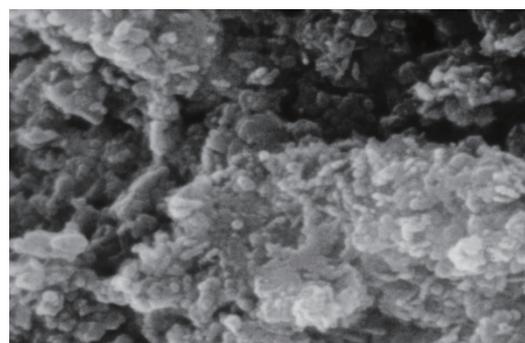


図7 丹土ベンガラ顔料粒子
(乾式法：鉄分を含む黄土起源)

黄土 (FeOOH) は焼くことで化学組成が変わり赤変し、丹土 (につち) ベンガラ (Fe₂O₃) として古くから用いられていることが知られている。⁽²⁾丹土ベンガラ顔料の表面の拡大写真と Sample B-a 層の拡大写真を比較すると類似していることが確認できる。したがって、a 層には顔料として黄土が用いられていることが示唆された。

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る漆は大きく分けて日本・中国・韓国漆 (*Toxicodendron vernicifluum*)、ベトナム漆 (*Toxicodendron succedaneum*)、タイ・ミャンマー漆 (*Gluta usitata*) の3種類の系統が知られている。これらは主成分

の脂質成分の組成が異なる。この主成分の違いを利用して、使用された漆種の特定のために熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析 (Py-GC/MS 分析) を行った。トータルイオンクロマトグラム (T.I.C.) から m/z 60 (acetic acid) (図 8)、 m/z 108 (3-alkylphenol) (図 9) を抽出し解析を行った。

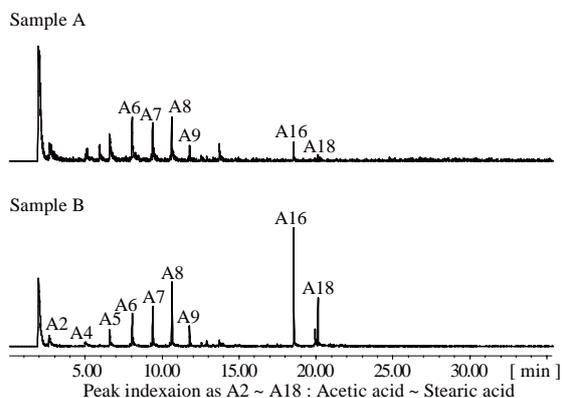


図 8 イオンクロマトグラム (m/z 60)

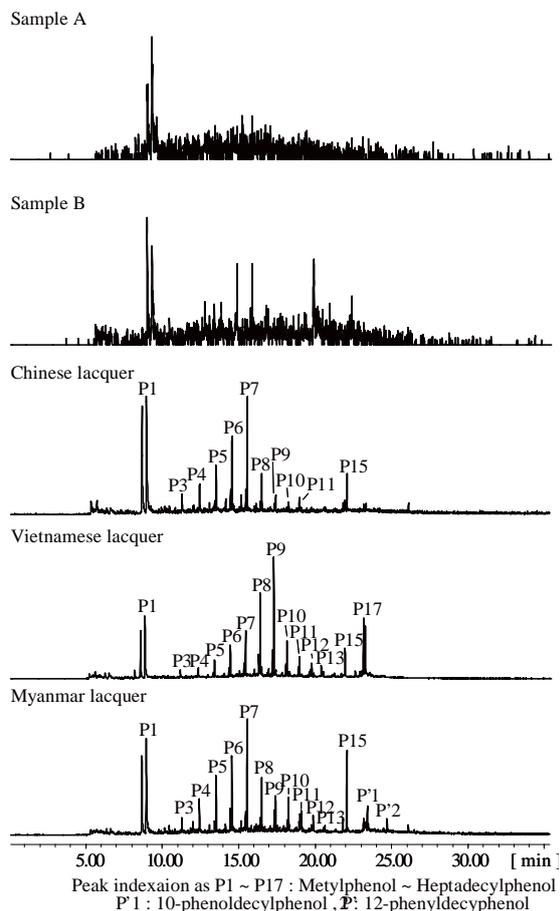


図 9 イオンクロマトグラム (m/z 108)

m/z 60 では両試料においてパルミチン酸、ステアリン酸、それらの熱分解生成物のピークが確認できた。したがって、本試料の漆液には油が混ぜられていると考えられる。

漆の特徴を表す m/z 108 (3-alkylphenol) を確認してみると、漆のモノマー成分由来のピークや、その熱分解生成物のピラミット型のピーク群を明確に確認することができなかった。

そこでより高感度に塗膜の分析を行うために、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いた反応熱分解-GC/MS 分析 (THM-GC/MS 分析) を行った。TMAH はカテコールに含まれる極性の高い水酸基をメトキシ基に変換する。この反応により、試料のカラムへの吸着を抑え、感度を上げることができる。T.I.C. より m/z 151 (alkylveratrole) を抽出した結果を図 10 に示す。

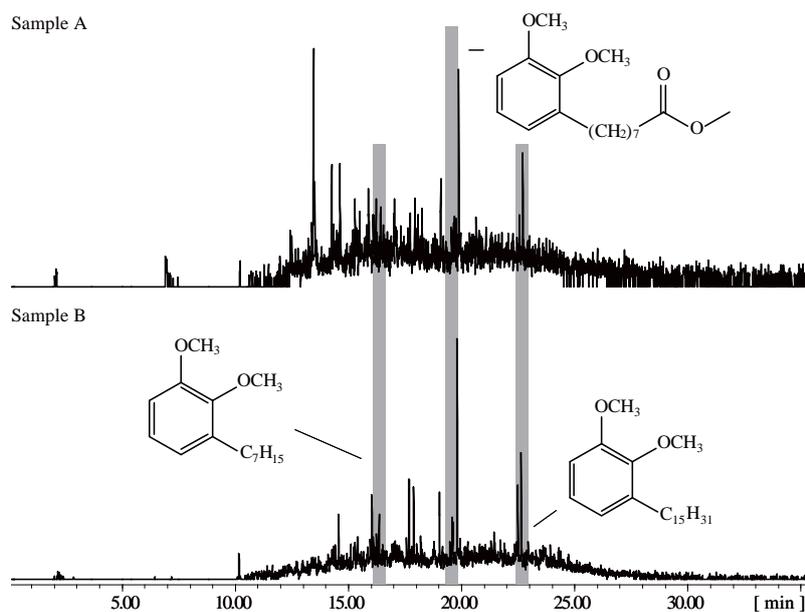


図 10 イオンクロマトグラム (m/z 151)

両試料において 3-pentadecylveratrate、3-heptylveratrate、3-octanoic acid methyl veratrate の相対強度が強く検出された。したがって、丸櫃本体、懸子に用いられた漆種はウルシオールを主成分とする *Toxicodendron vernicifluum* のみであると特定した。

5. まとめ

本研究では提供された奄美群島の伝世漆器に対し 4 種の分析を行った。その結果、湯庫に用いられた漆液はウルシオールを主成分とする *Toxicodendron vernicifluum* のみであると特定できた。また、漆に油が混ぜられていることが示唆された。赤色顔料として水銀朱、蓋の模様部分には黄色顔料として鉄の顔料が用いられ、そしてスズ粉と硫化ヒ素が混入していることが示唆された。下地には土壌由来の鉍物が確認できた。

6. 参考文献

- (1) 猪風来: 「「国宝土偶」(中空土偶)の漆塗装と縄文の赤漆に関する実験考古学的研究」、函館市縄文文化特別研究報告書 (2014)
- (2) 北野信彦: 「平安宮内建造物群のベンガラ塗装に関する一知見」

奄美地方に伝わる漆器朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃の科学分析

河室奈々、町 健次郎、本多貴之
明治大学理工学部応用化学科

1. はじめに

漆器は漆の持つ独特の美観やその強靱さから古来より人々に愛され、生活に取り入れられてきた。そのため、漆器は当時の生活を探る重要な手がかりとなりうる。

沖縄地方に伝世する琉球漆器についての報告は少なく、その製作工程や材料入手ルートなどは未だ謎が多い。その中で、奄美群島は琉球王国の支配下にあった時代、薩摩藩の直轄であった時代があり、それぞれの時代において中国との貿易も行っていたと考えられている。琉球王国、本土、中国とさまざまな地域から影響を受けていた奄美の漆器を分析することで、新たな歴史的背景が明らかになることが期待される。そこで、目視や文献調査と科学的手法によって得られる定量的なデータとを組み合わせ、資料に対し多角的なアプローチを試みた。

本稿では、奄美地方の丸櫃の剥落片について、科学分析の結果を中心に報告する。

2. 試料について

鹿児島県大島郡瀬戸内町に存在する瀬戸内町立図書館・郷土館から提供して頂いた奄美の丸櫃である。瀬戸内町請島南方の小島の集落、請阿室(ウケアムロ)の嵩(タカン)家に伝世し、18世紀に製作されたと言われる。高さ15.3 cm、底径21.0 cmの円筒形で立ち上がりがある。蓋と懸子は欠ける。保存状態が悪く全体に大きな傷みが見られ、欠落部も多い。外は黒漆塗り、内は朱漆塗りと箔絵が施されており、全体に黒い付着物と思われるものが存在する。文様として釣竿とたも網を持つ人物、天秤棒に重箱を担ぐ人物や寺社およびそこに詣でる人々などが描かれている。

外側から剥落したと思われる金が付着している箔付着黒色小片(図2)、外側から剥落したと思われる一部に赤色が見られる黒色小片(図3)を試料として分析した。箔付着黒色小片を観察したところ、赤色の上に金色の箔があり、さらにその上に凹凸の黒があると思われた。裏の下地部分は黒味を帯びたものであった。黒色小片も赤の上に黒があるように見えた。また、一部に箔のような黄色の物体が見られた。



図1 朱漆山水箔絵丸櫃



図2 箔付着小片(左:表,右:裏)



図3 黒色小片(左:表,右:裏)

3. 分析手法

3.1. 試料観察

試料観察は実体顕微鏡 Stemi 2000-C (ZEISS) で行い、倍率は 6.5–50 倍で変化させデジタルカメラ α NEX-7 (SONY) を用いて試料の撮影を行った。

3.2. クロスセクション分析および顕微鏡分析

この分析に供した試料はおよそ 1–10 mm の大きさである。まず試料をプラスチックサンプルクリップ (Buehler) で挟んで垂直に立て、透明な 53 型埋込用エポキシ樹脂 (Pelnox) で包埋した。これをスライドガラスに接着し、粒度の異なる耐水性サンドペーパーを用いて自動研磨機 AutoMet 250 (Buehler) で層構造が観察できるまで研磨した。

透過光、反射光、偏光下での断面の光学像を得るために偏光顕微鏡 Eclipse LV 100 POL (Nikon) に接続されたデジタルカメラ α NEX-7 (SONY) を用いた。倍率は 50–500 倍まで適宜変更した。偏光下での観察では $\lambda = 530$ nm の偏光板 (Nikon) を顕微鏡に挿入した。さらに高倍率の観察を行う場合には、マイクロスコープ VH-Z100R (KEYENCE) を用いた。倍率は 500–5000 倍まで適宜変更した。

3.3. ATR 法による FT/IR 分析

測定と解析は Omnic Picta (Thermo Fisher Scientific K.K.) を用いて行った。機器は $675\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル範囲を持つ液体窒素冷却型の検出器を備えた NICOLET iN10 MX (Thermo Fisher Scientific K.K.) と ATR 用の Germanium Tip (Thermo Fisher Scientific K.K.) を使用した。測定時間は 12 秒、スキャンは 64 回を基本とした。アパーチャ幅は $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 、マッピング測定におけるステップサイズは $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ とした。得られたスペクトルは大気補正やスムージングを行い解析した。

3.4. エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDX 分析)

測定は X 線分析顕微鏡 XGT-5200 (Horiba) を用いて行った。検出可能な元素は Na–U までである。測定は定性分析において X 線導管径は $100\text{ }\mu\text{m}$ とし、測定時間は 100 秒とした。マッピング分析において X 線導管径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、測定時間は 1200 秒とし、積算回数は 8 とした。

3.5. 熱分解-GC/MS 分析 (Py-GC/MS 分析) および反応熱分解-GC/MS 分析

この測定に供した試料は $100\text{ }\mu\text{g}$ 程度である。測定に使用したのは熱分解装置 PY-3030D (株式会社フロンティアラボ) を接続したガスクロマトグラフ質量分析計 6890N/5875 GC/MS system (Agilent Technologies) である。使用カラムは $30\text{ m} \times 0.25\text{ m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ の Ultra ALLOY-1 (MS/HT) (株式会社フロンティアラボ) である。測定はスプリットモードで行い、スプリット比は 20:1 とした。インジェクション温度とインタフェース温度は共に 280°C で維持し、オープン温度は 40°C で 2 分間保持した後、 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、 320°C に達した後 10 分間保持した。キャリアガスとしてヘリウムを用いて、一定流量として $1.0\text{ mL}/\text{min}$ を保った。測定範囲は m/z 29–800 である。得られたデータは解析ソフト MSD ChemStation で解析した。

反応熱分解-GC/MS 分析ではメチル誘導体化試薬として東京化成工業株式会社より購入した Tetramethylammoniumhydroxidepentahydrate (TMAH \cdot 5H $_2$ O) を用いた。熱分解用の金属製カップに $100\text{ }\mu\text{g}$ の試料をはかりとった後、質量比で 3–10 倍の TMAH を加え、反応熱分解-GC/MS 分析を行った。測定条件やメソッドは Py-GC/MS 分析時と同一とした。

4.1. 箔附着黑色小片

この試料は計 4 層構造 (a-d) であった (図 4)。このうち、a 層は他の層に比べて表面が平滑ではなかった。このことに加え、小片の外観を観察した結果、最表面は丁寧な処理が施されていないと思われた。よって、この層は意図的に塗られた層ではなく、偶然附着した汚れではないかと推察した。ゆえに外側全体が黒色に見えた丸櫃は、本来朱色であった可能性が示唆された。続く b 層は 図 5 に示したスペクトルを見ると生漆層であると思われた。c 層は FT/IR スペクトルを踏まえ、赤色顔料を含む朱漆層であると判断した。ここで、b 層および c 層の FT/IR スペクトルに注目した。漆が劣化すると表れると言われる 1700 cm^{-1} 付近のカルボニル基由来のピークについて、b 層は c 層に比べてかなり鋭いピークであった。b 層のカルボニル基ピークが非常に強かったため、漆の劣化だけではなく油のカルボニル基にも由来するものではないかと推察した。図 5 には桐油のピークも記載した。よって、b 層には c 層に比べ多量の油が含まれている可能性が考えられた。また、b 層と c 層の間には箔が見られた。d 層は鋳物を含む下地層であった。

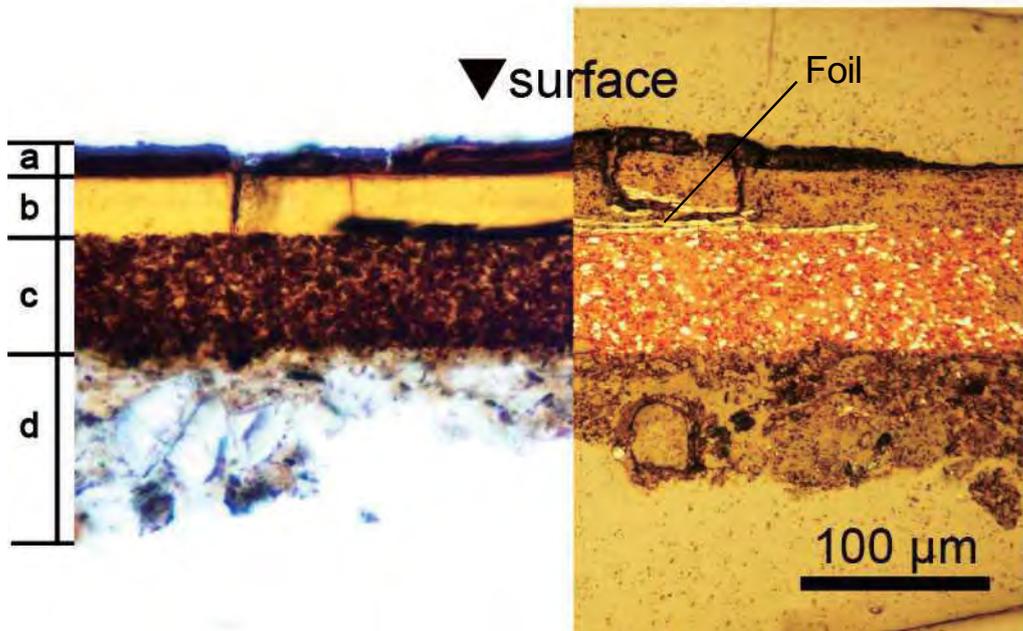


図 4 試料断面 (箔附着破片 左: $\times 200$ 透過光、右: $\times 200$ 反射光)

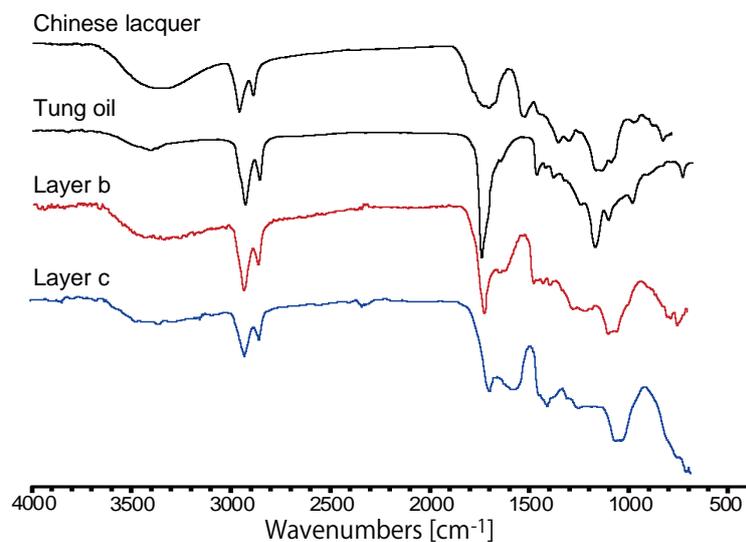


図 5 FT/IR スペクトル

EDX 分析を行った結果を 図 6 に示す。c 層から Hg が顕著に検出された。よって、赤色顔料として水銀朱 (HgS) が用いられていることが示唆された。また、箔部分からは Sn, S が多く検出されたことが特徴的であった。Zn のピーク強度が大きいのが、これはスライドガラス由来である。これより、箔絵として金色に輝いて見えた箔は金箔ではなく、硫化スズを用いた模造金であったことが示唆された。硫化スズは 4 価のものは金色をしており、金粉や金箔の代用品として用いられることも多い[1]。箔の上に塗られた生漆層の b 層は、①箔を固定するため、②箔の金色をより金色に見せるため、という二つの理由から塗られていると考察した。下地からは Fe, Al, Mn などが検出された。

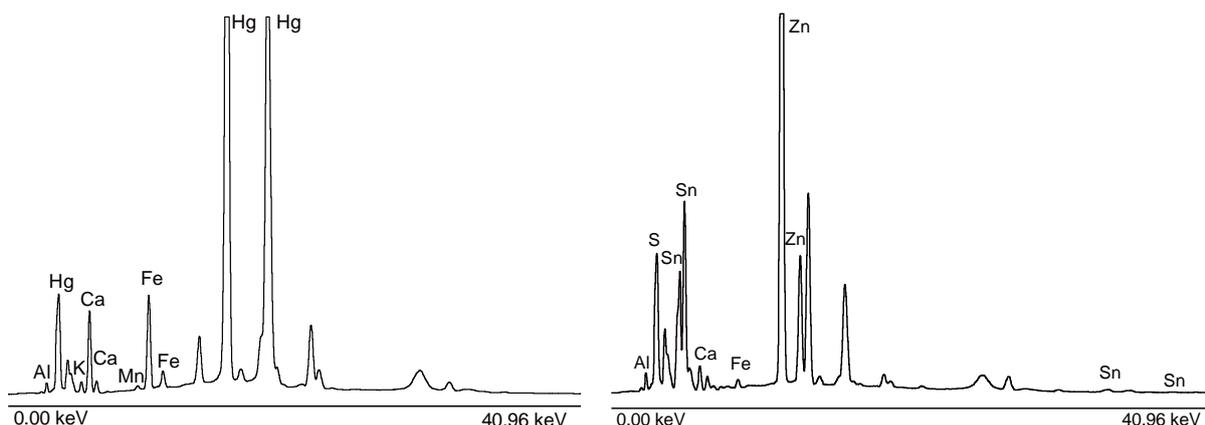


図 6 EDX による定性結果 (左: c 層 右: 箔)

漆は地域によって生育する樹種が異なる。また、樹種によって主成分が異なり、これは Py-GC/MS 分析を行うことで識別できる。またこの分析により他の材料の情報も得ることができる。これを利用し、漆の樹種特定及び材料特定を試みた。試料約 95 μg に対し Py-GC/MS 分析を行った (図 7)。油の有無を確認するため m/z 60 でイオンクロマトグラムを抽出し解析した結果、パルミチン酸およびステアリン酸が検出された。生漆にはこれらがほぼ含まれていないことから、この試料には乾性油が含まれていたことが明らかとなった。

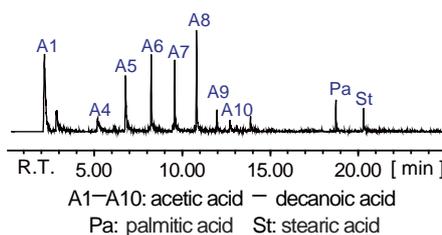


図 7 イオンクロマトグラム (m/z 60)

漆の劣化が激しかったため、樹種特定に十分な強度のピークが得られなかった。そのため、誘導体化試薬を用いて、目的成分の感度を高める反応熱分解-GC/MS 分析を行った。この分析には試料を約 100 μg 用いた。 m/z 151 (alkylveratrole) を解析したところ、ウルシオール由来のピークが確認されチチオール・ラッコール由来の成分ピークは検出されなかった。(図 8)。以上より、この試料に用いられている漆の樹種は日本・中国・韓国産漆の *Toxicodendron vernicifluum* であると特定した。

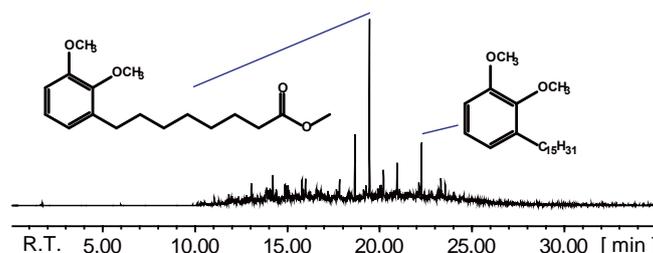


図 8 イオンクロマトグラム (m/z 151)

4.2. 黒色小片

断面を観察したところ、5層構造 (a-e)であった (図9)。最表面層は箔付着小片と同じく偶然付着した汚れであると思われた。FT/IR の測定結果 (図10) と合わせ、b層は顔料入りの黒漆層であり、c層は顔料を含まない生漆層、d層は顔料入りの朱漆層と考えた。外面観察ではわからなかったがc層とd層の間に箔が見られた。箔の上に黒漆層を重ねてしまうと箔が見えず、装飾する意味が薄くなってしまう。ゆえに、黒漆層は丸櫃作製後しばらく経ってから塗られたものではないかと推察した。また、FT/IR スペクトルでは、b-d層のすべてにおいて 1700 cm^{-1} 付近に鋭いピークが見られた。よって、箔付着小片と同様油が含まれていると推察された。

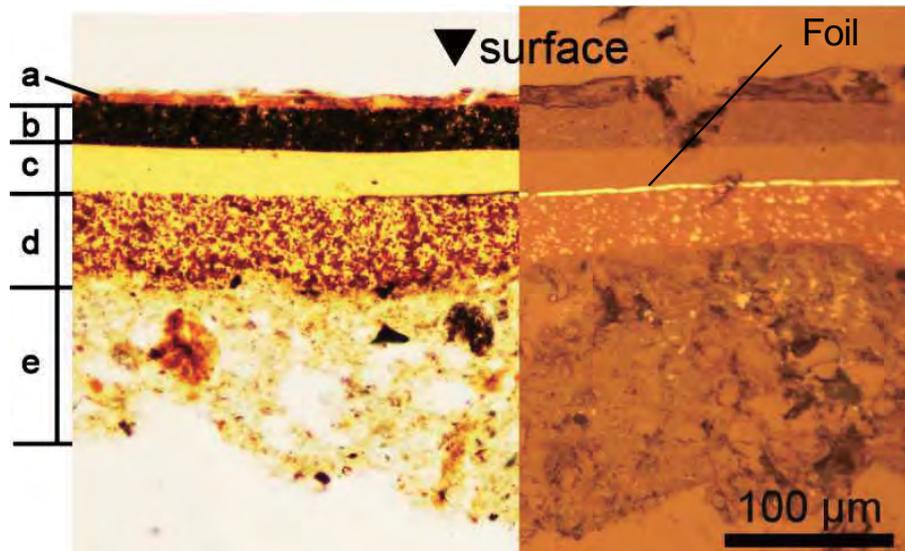


図9 試料断面 (黒色破片 左: $\times 200$ 透過光、右: $\times 200$ 反射光)

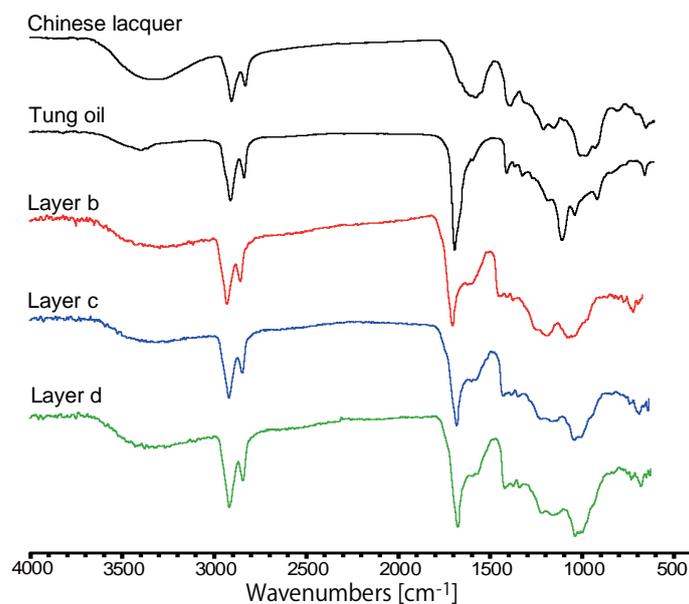


図10 FT/IR スペクトル

断面に対して EDX 分析を行ったところ、黒色漆層である b 層からは特筆すべき元素は検出されなかった(図 11)。Zn はスライドガラス由来である。そのため、黒色顔料として煤などの有機顔料が用いられたと推察した。d 層からは Hg が顕著に検出されたために赤色顔料として水銀朱が使用されたことが示唆された。また、箔部分からは箔付着小片と同様 Sn が検出され、こちらも金の代用としてスズ箔を用いたと示唆された。下地層からは Fe, Al, Mn などが検出された。

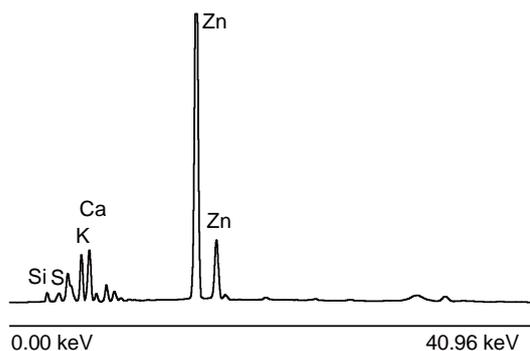


図 11 EDX による定性結果 (黒色層)

続いて Py-GC/MS 分析を行った。結果を 図 12 に示す。m/z 60 のイオンクロマトグラムを利用し、試料に油が含まれているか解析を行った。パルミチン酸、ステアリン酸が多く検出された。ゆえに、この試料に乾性油が使用されていることが示唆された。m/z 202 ではフルオランテンのピークが見られた。この物質は有機物の不完全燃焼により発生する煤に多く含まれていると言われている。EDX 分析の結果を踏まえると、b 層に含まれる黒色顔料は煤であると推定された。また、水銀には安定な同位体 $m = 198, 199, 200, 201, 202, 204$

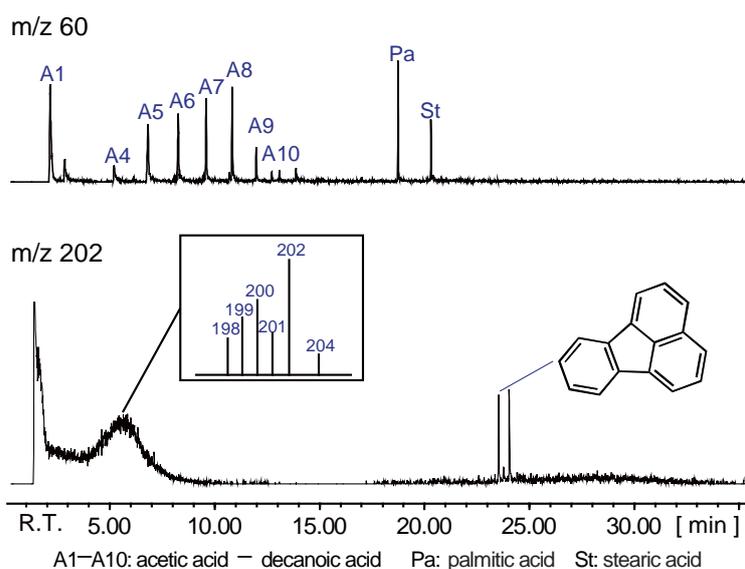


図 12 I イオンクロマトグラムとマスキングマトグラム (m/z 60, 202)

が存在することが知られており、今回の分析でもそれらの同位体が検出できた。よって、EDX 分析の結果も踏まえ、水銀朱の使用が示唆された。

この試料も劣化が進んでいたため、漆の樹種を特定するために、検出感度を高める反応熱分解-GC/MS 分析を行った。試料量は 110 μg とした。樹種の同定には 図 13 に示したように m/z 151 のイオンクロマトグラムを利用した。ウルシオール由来のピークが検出され、チチオール・ラッコール由来の成分ピークは検出されなかった。以上より、この試料に使用された漆の種類は *Toxicodendron vernicifluum* であることが示唆された。

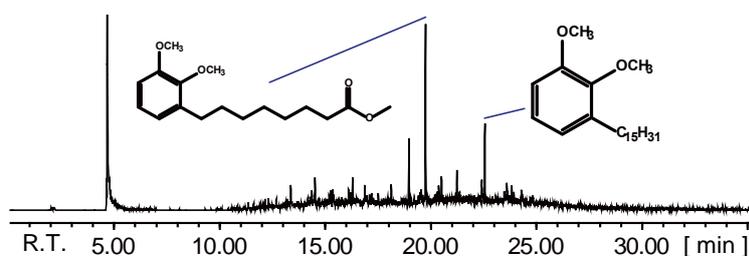


図 13 イオンクロマトグラム (m/z 151)

5. まとめ

丸櫃の外側試料である箔付着小片・黒色小片には金箔の代わりにスズ箔が使用されたことが示唆された。特に、黒色小片は外面観察だけでは上に塗られた黒漆層によって箔が使用されていることがわからなかったため、クロスセクション分析が材料や構造の把握のために重要であることが示唆された。また、上に塗られていた黒漆層は箔を覆い隠してしまうことから、丸櫃が作製されてしばらく経ってから塗り直された層なのではないかと推察することができた。

反応熱分解-GC/MS 分析を行うことで箔付着小片・黒色小片に用いられている漆の樹種は *Toxicodendron vernicifluum* であると同定できた。

6. 参考文献

- [1] 北野信彦. 生産技術面からみた近世出土漆器の生産・流通・消費. 日本考古学. 2000;9:71-96.

近代漆器・コースターの科学分析

河室奈々、本多貴之
明治大学理工学部応用化学科

1. はじめに

漆器の分析は過去には外観上の特徴での分類や文献による調査などが主に行われてきたが、このような方法の欠点として客観的なデータを得ることが難しく信憑性に欠けることが挙げられる。これらを補うために、近年は自然科学的手法の導入が積極的に進んだ。自然科学的手法に含まれる分析法は数多くあるが、これらは非破壊分析と破壊分析に大別できる。前者はその名の通り試料を傷つけずに分析を行う方法で、赤外分光分析 (IR) や元素分析 (EDX 分析) などが含まれる。一方、後者は試料の一部を破壊 (損失) する分析であり、破片断面を観察するクロスセクション分析やガスクロマトグラフィーなどが該当する。本来ならば非破壊分析のみで分析を行うことが理想であるが、試料を丸ごと分析にかけられる破壊分析に比べ非破壊分析で得られるデータ量は少なく、非破壊分析で得られる情報だけでは試料を完全に把握することは難しいのが現実である。

よって本研究では漆器から生じる微量破片に対し破壊分析を含む様々な分析を行い、多角的に試料を把握することで科学の知見から考古学などに対し貢献することを目的としている。

2. 分析試料

分析を行ったのは製作年代、地域不明のコースターである (図1)。コースターはカップと対になっており、上にカップを伏せて直射日光に当たる場所に保管されていた。見込み部分に光沢のある金色をはじめとする様々な色を用いて鳥居、山、雲などを描いている。内側の側面部分は白みを帯びた部分と黒色部分がまだらに存在しており、触るとざらざらとしていた。外側面には塗装が剥げかけている部分も観察されたため劣化が進んでいることが想定された。コースターの由来は不明であるが、樹脂と思われるコーティングが見込み部分と裏底に施してあることから比較的新しいものであると推定された。



図1 コースター (左:表 右:裏)

3. 分析手法

3.1. 試料観察

試料観察は実体顕微鏡 Stemi 2000-C (ZEISS) で行い、倍率は 6.5–50 倍で変化させデジタルカメラ α NEX-7 (SONY) を用いて試料の撮影を行った。

3.2. クロスセクション分析および顕微鏡分析

この分析に供した試料はおよそ 1–10 mm の大きさである。まず試料をプラスチックサンプルクリップ (Buehler) で挟んで垂直に立て、透明な 53 型埋込用エポキシ樹脂 (Pelnox) で包埋した。これをスライドガラスに接着し、粒度の異なる耐水性サンドペーパーを用いて自動研磨機 AutoMet 250 (Buehler) で層構造が観察できるまで研磨した。

透過光、反射光、偏光下での断面の光学像を得るために偏光顕微鏡 Eclipse LV 100 POL (Nikon) に接続されたデジタルカメラ α NEX-7 (SONY) を用いた。倍率は 50–500 倍まで適宜変更した。偏光下での観察では $\lambda=530$ nm の偏光板 (Nikon) を顕微鏡に挿入した。さらに高倍率の観察を行う場合には、マイクロスコープ VH-Z100R (KEYENCE) を用いた。倍率は 500–5000 倍まで適宜変更した。

3.3. ATR 法による FT/IR 分析

測定と解析は Omnic Picta (Thermo Fisher Scientific K.K.) を用いて行った。機器は $675\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル範囲を持つ液体窒素冷却型の検出器を備えた NICOLET iN10 MX (Thermo Fisher Scientific K.K.) と ATR 用の Germanium Tip (Thermo Fisher Scientific K.K.) を使用した。測定時間は 12 秒、スキャンは 64 回を基本とした。アパーチャ幅は $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ 、マッピング測定におけるステップサイズは $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ とした。得られたスペクトルは大気補正やスムージングを行い解析した。

3.4. エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (EDX 分析)

測定は X 線分析顕微鏡 XGT-5200 (Horiba) を用いて行った。検出可能な元素は Na–U までである。測定は定性分析において X 線導管径は $100\text{ }\mu\text{m}$ とし、測定時間は 100 秒とした。マッピング分析において X 線導管径は $10\text{ }\mu\text{m}$ 、測定時間は 1200 秒とし、積算回数は 8 とした。

3.5. 熱分解-GC/MS 分析 (Py-GC/MS 分析)

この測定に供した試料は 1 mg 程度である。測定に使用したのは熱分解装置 PY-3030D (株式会社フロンティアラボ) を接続したガスクロマトグラフ質量分析計 6890N/5875 GC/MS system (Agilent Technologies) である。使用カラムは $30\text{ m} \times 0.25\text{ m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ の Ultra ALLOY-1 (MS/HT) (株式会社フロンティアラボ) である。測定はスプリットモードで行い、スプリット比は 20:1 とした。インジェクション温度とインタフェース温度は共に 280°C で維持し、オープン温度は 40°C で 2 分間保持した後、 $12^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温、 320°C に達した後 10 分間保持した。キャリアガスとしてヘリウムを用いて、一定流量として $1.0\text{ mL}/\text{min}$ を保った。測定範囲は m/z 29–800 である。得られたデータは解析ソフト MSD ChemStation で解析した。

4. 結果・考察

非破壊の状態では飾り部分に対し EDX 分析を行った。次に裏底部分からカッターを用いて極微量のサンプルを採取し、クロスセクション分析、ATR 法による FT/IR 分析、Py-GC/MS 分析を行った。

4.1. 全体

試料に用いられた顔料などを特定するため、裏底の黒色部分に対し定性分析を行った(図2)。分析の結果、Feが比較的強く検出された以外は特徴的な元素は検出されなかった。黒色顔料として鉄粉が漆に混ぜられることがあるが、後述のクロスセクション分析による断面観察から顔料は用いられていないと判断された。以上より、外面観察の結果と合わせて黒色は顔料が使用されておらず、生漆もしくは素黒目漆によって得られたのではないかと推察した。

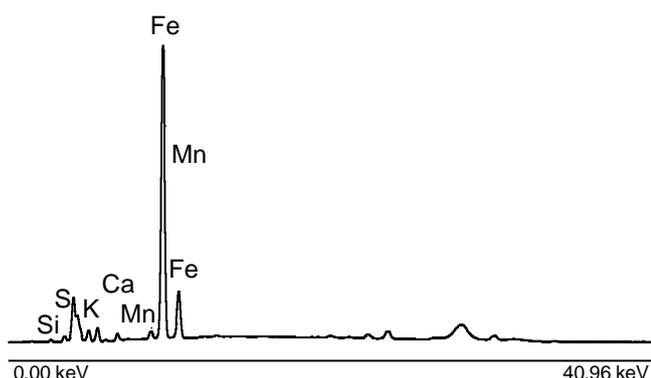


図2 EDXによるマッピングの結果(裏底)

続いて、見込みの装飾部分に対しマッピング分析を行った。金色部分からAuが、赤色部分からHgが、白色部分および緑色部分の一部からTiが検出されたことがわかった(図3)。

赤色部分からHgが検出されたことを受け、赤色顔料として水銀朱(HgS)が使用されたことが示唆された。水銀朱は古くから利用されてきた赤色顔料であり、神社の鳥居などにも使用されている[1]。

一方、白色部分からはTiが検出されたため、白色顔料としてチタニウムホワイト(TiO₂)が使用されていることが示唆された。チタニウムホワイトは顔料としての歴史は浅く、使用されてからまだ100年程度である[2]。ゆえに、このコースターが作製されたのは100年以内であることが推定された。緑色部分からもTiが検出されたが、このチタニウムホワイトは緑色の色味を調整するために混ぜたのではないかと推察した。

漆芸において緑色顔料として用いられるものとしては、藍と石黄(As₂S₃)を混ぜたものなどが挙げられる[3]。しかしながら、緑色部分からは特筆すべき元素が見られなかった。また、顕微鏡を用いた表面観察を行ったところ、チタニウムホワイトと思われる白色の粒子は確認できたものの緑色の粒子は確認できなかった。一般的に、顔料は粒子が溶媒中に分散しているもの、染料は粒子が溶媒に溶けて溶液となっているものの総称である。ゆえに、染料が用いられていることが示唆された。

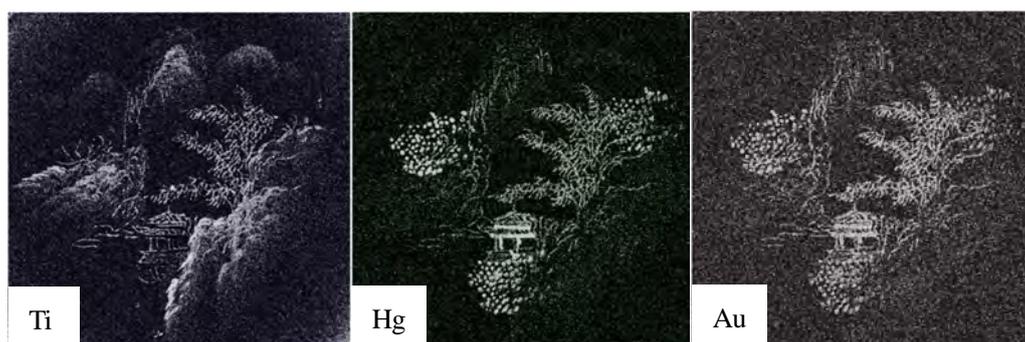


図3 EDXによるマッピングの結果

4.2. 裏底

裏底のトップコートが塗ってある黒色部分から試料を採取した。裏底は4層構造(a-d)をしていた(図4)。a層は透明なトップコート層であった。これは裏底という机との接地面に塗られていたことから、コースターそのものの耐久性を上げるために用いた保護材であると推察した。b,c層はFT/IRにより生漆層であることが示唆された(図5)。またb層のスペクトルにおいて1700 cm⁻¹付近のピークが鋭

いことが特徴的であった。漆は劣化するとカルボニル基由来のピークが 1700 cm^{-1} 付近に表れると言われているため、b層はc層よりも劣化が進んでいることが示唆された。d層は鉱石を含む下地層である。

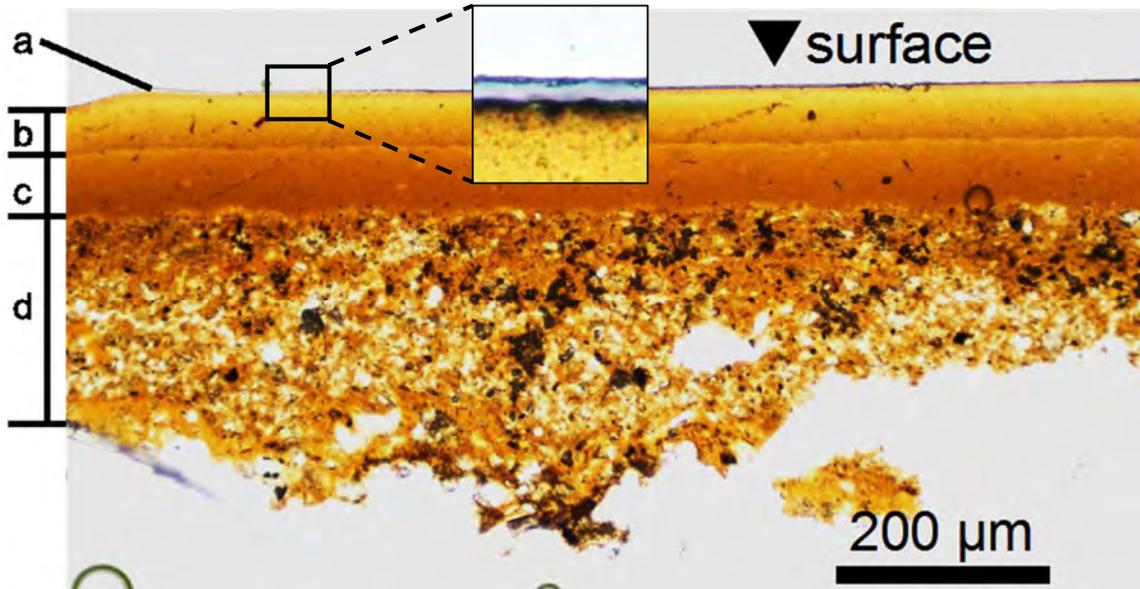


図4 試料断面 (×100, 透過光)

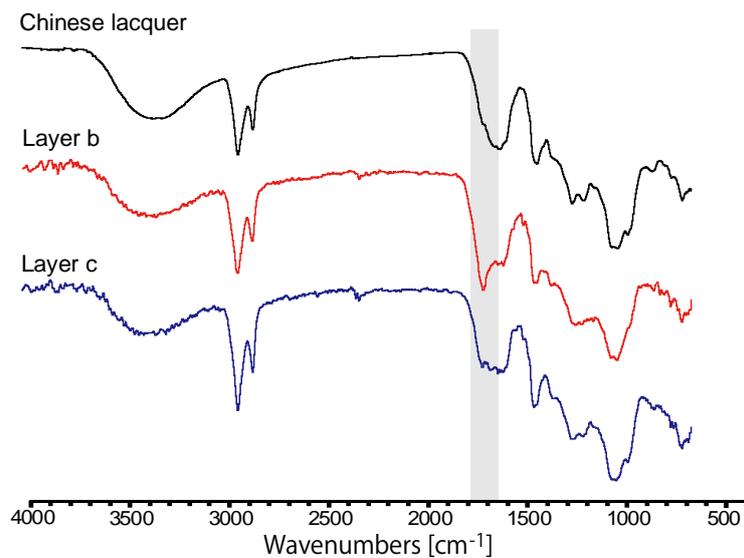


図5 FT/IR スペクトル

4.3. Py-GC/MS 分析

漆は地域によって生育する樹種が異なる。また、樹種によって主成分が異なり、これは Py-GC/MS 分析を行うことで識別できる。また、使用されている他の材料の情報なども得ることができる。これを利用し、漆の樹種特定および材料特定を試みた。試料は裏底のトップコートを含む塗膜部分、見込みの緑色装飾部分をそれぞれ約 1 mg 削り取ったものの二つを用いた。

裏底から採取した試料の m/z 55 (alkene) および m/z 57 (alkane) のイオンクロマトグラムを 図6 に示す。これらイオンクロマトグラムは炭素数 9-13 のアルケン、炭素数 11-19 のアルカンのピークが特徴的である。ポリエチレン系樹脂はこのような炭素数の異なるアルカンやアルケンが検出されることがある [4]。そのためトップコートの樹脂はポリエチレン系樹脂であることが推察された。続いて、油の有無を

確認するために用いられる m/z 60 のイオンクロマトグラムを参照した。パルミチン酸やステアリン酸といった油の成分ピークが検出された。生漆にはこれらがほとんど含まれていない。このため、黒色部分には乾性油が使用されたと判断した。続いて、漆の樹種を特定するために m/z 108 (3-alkylphenol) でイオンクロマト抽出を行った。側鎖の炭素数7の 3-heptylphenol を中心とした山形のピークと相対強度の強い側鎖の炭素数1の 3-methylphenol のピーク、側鎖の炭素数15の 3-pentadecylphenol のピークが見られた。そのため、漆の樹種は日本・中国・韓国産漆の *Toxicodendron vernicifluum* であると特定した。

緑色部分のトータルイオンクロマトグラムからは、chloroaniline の相対強度の大きいピークが検出された (図6: 右)。このピークは裏底の試料からはここまで強く検出されなかったものであり、緑色染料成分である可能性がある。chloroaniline を自身の構造中に持つ有機緑色染料としては C.I. Mordant Green 11 や C.I. Mordant Green 15 などが挙げられる[5]。しかし、具体的にどのような染料が用いられたのかまでは特定できなかった。また、パルミチン酸とステアリン酸を含む炭素数 1, 4-18 の飽和脂肪酸の比較的強いピークが検出された。さらに、パルミチン酸・ステアリン酸のピーク強度は裏底の試料に比べ強かった。これより、装飾部分は色漆による彩色ではなく、油に顔料を溶かし装飾を施す「密陀絵」であることが推定された。密陀絵は中国では古くから見られ、日本でも正倉院の宝物の中でも確認された。密陀絵の有用な点は、様々な色を作り出せることである。漆はそれ自身が茶から褐色を呈するため、顔料を入れても朱・黄・緑・黒・褐色系の色しか作り出せず、特に白色を発色させるのは不可能であると言われている。このことから、白色を含む装飾部分は密陀絵である可能性が高いといえる。

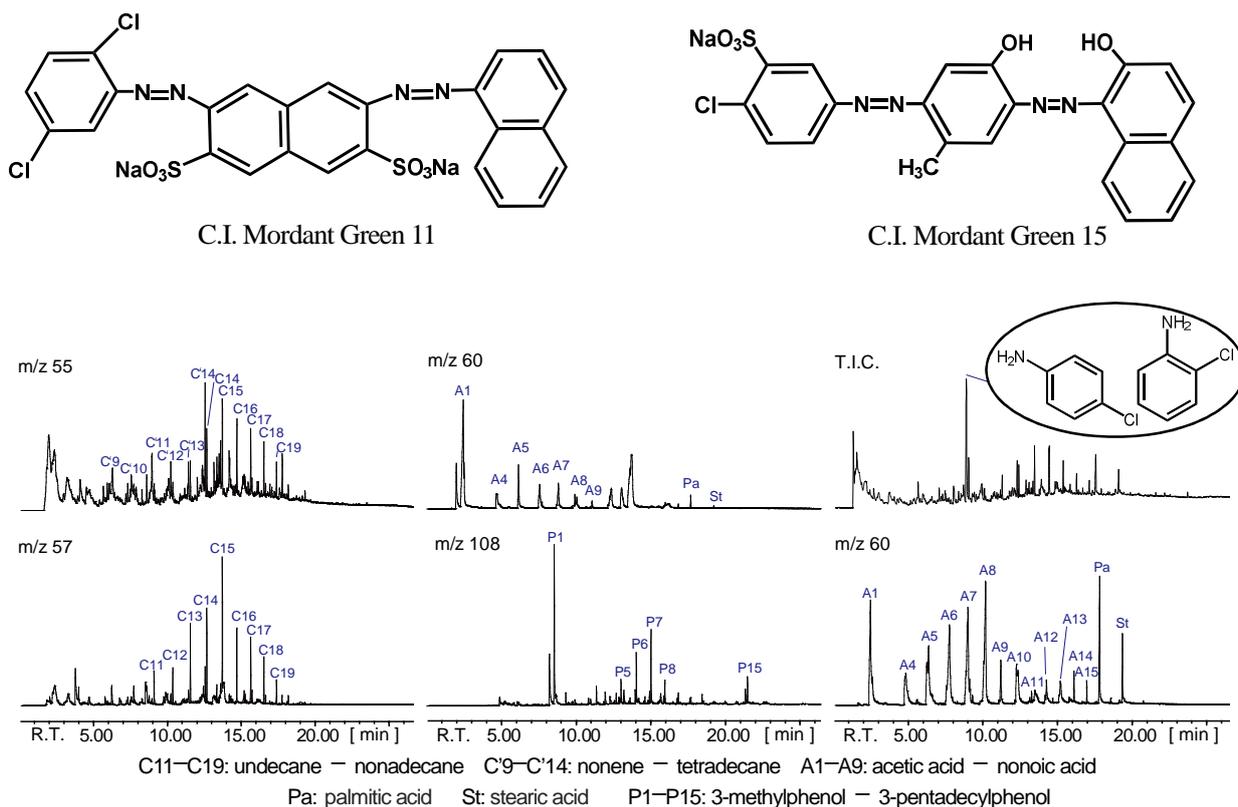


図6 イオンクロマトグラム (左,中: 裏底部分 右: 緑色部分)

5. まとめ

コースターの表面に施された装飾について EDX 分析を行うことで、顔料として水銀朱、チタニウムホワイト、金が用いられていることが示唆された。また、Py-GC/MS 分析と組み合わせることで、緑色部分は chloroaniline をその構造の中を含む緑色有機染料を用いた密陀絵である可能性が高いことが

わかった。さらに Py-GC/MS 分析により、用いられた漆の樹種は *Toxicodendron vernicifluum* であることが示唆された。

コースターの裏底部分には透明なトップコートが塗られていた。裏底は摩擦や衝撃が加わりやすい部分であり、コースターの耐久を上げ、装飾部分を保護する目的で塗られたことが示唆された。このトップコート部分は Py-GC/MS 分析よりポリエチレン系の樹脂であることが推定された。

樹脂を用いていること、チタニウムホワイトを用いていることなどから、この試料は比較的近代に作られたものである可能性が高いと考えられた。

6. 参考文献

- [1] 漆工史学会編. 漆工辞典. 角川学芸出版. 2012:220-221.
- [2] Kaoru isobe. Serial Lecture ; Titanium Dioxide. Journal of the Japan Society of Colour Material index. 2011;84(No.3):104-109.
- [3] 室瀬和美. 漆の文化-受け継がれる日本の美. 角川書店. 2002:35-36.
- [4] Tsuge Shin, Ohtani Hajime, Watanabe Chuichi. Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers – Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates-. Elsevier. 2011:12-13, 28-29.
- [5] 有機合成化学協会編. 新版染料便覧. 丸善. 1970:582.

論文

南鴻沼遺跡出土の漆製品と科学分析

湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄

明治大学大学院理工学研究科

早坂仁敬、目黒まゆ美

さいたま市遺跡調査会

要約

本稿では、先ず南鴻沼遺跡を紹介し、そこから出土した漆製品の考古学的な所見を記述した。また、他遺跡の類例と、形態的、塗膜構造、の両方から比較し、器種や周辺遺跡なども考慮に入れながら検討した結果を第一部にまとめた。

次に南鴻沼遺跡から出土した漆製品の中から9点（木製品 No.003・007・1004・1134・009・1139・1174・1171・1170）を選び、種々の科学的手法を用いて多角的な分析を行い、木製品における“使用材料”や“制作工程”から縄文時代の制作技法について検討した結果を第二部にまとめた。

第一部

南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用（2）

早坂仁敬、目黒まゆ美

添付資料

第4図 南鴻沼遺跡出土の漆塗資料

第5図 漆塗資料の塗膜構造例

第二部

南鴻沼遺跡より出土した縄文時代の遺物の科学分析

湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄

南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用（2）

さいたま市遺跡調査会

早坂仁敬・目黒まゆ美

はじめに

本稿では、埼玉県さいたま市南鴻沼遺跡から出土した縄文時代の漆塗資料のなかで、2014年度に化学分析を行った資料を中心に観察所見を述べるとともに、得られた塗膜構造の分析結果をふまえて、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していきたい。2013年度も縄文時代の資料について塗膜分析を行い、多くの成果が得られている（湯浅・本多・宮腰 2014）。

また南鴻沼遺跡から出土した漆塗資料のなかで、結歯式堅櫛については前稿でも扱っているが（早坂・目黒 2014）、新たに X 線写真による内部構造の検討も可能になったことから、本稿でも観察所見について若干の補足を行う。

1. 南鴻沼遺跡の概要（第1図・第2図）

南鴻沼遺跡は、地形的には大宮台地の浦和支台と与野支台の間に広がる鴻沼低地に位置し、浦和支台の南西縁に立地する。さいたま市遺跡調査会が2011年から2013年にかけて発掘調査、2013年から整理作業を行い、2015年3月に第一分冊を発刊した（さいたま市遺跡調査会 2015）。

発掘の成果として、縄文時代中期のクルミが検出された土坑、後期の水場遺構、晩期のクリ・トチ集中箇所などの遺構や、中期・後期の丸木舟をはじめ、多数の遺物が検出されている。本稿に関わるものとしては、中期から晩期にかけて漆塗りの土器や木製品などが発見されており、縄文時代における漆利用を通時的に検証できる、貴重な事例と言える。また、前稿で触れたように縄文時代中期のウルシ材に掻き傷が発見され、それまで国内最古の事例であった東村山市の下宅部遺跡の縄文時代後期の事例を遡り、縄文時代中期における漆液採取の痕跡を考古学的に証明した意義は大きい。

周辺には縄文時代の遺跡が草創期から晩期まで分布しており、特に縄文時代前期から中期には集落跡も顕著となる。後期から晩期には集落数は減少するものの、遺物が出土する遺跡が点在しており、南鴻沼遺跡を含めた遺跡群として捉えていく必要がある。

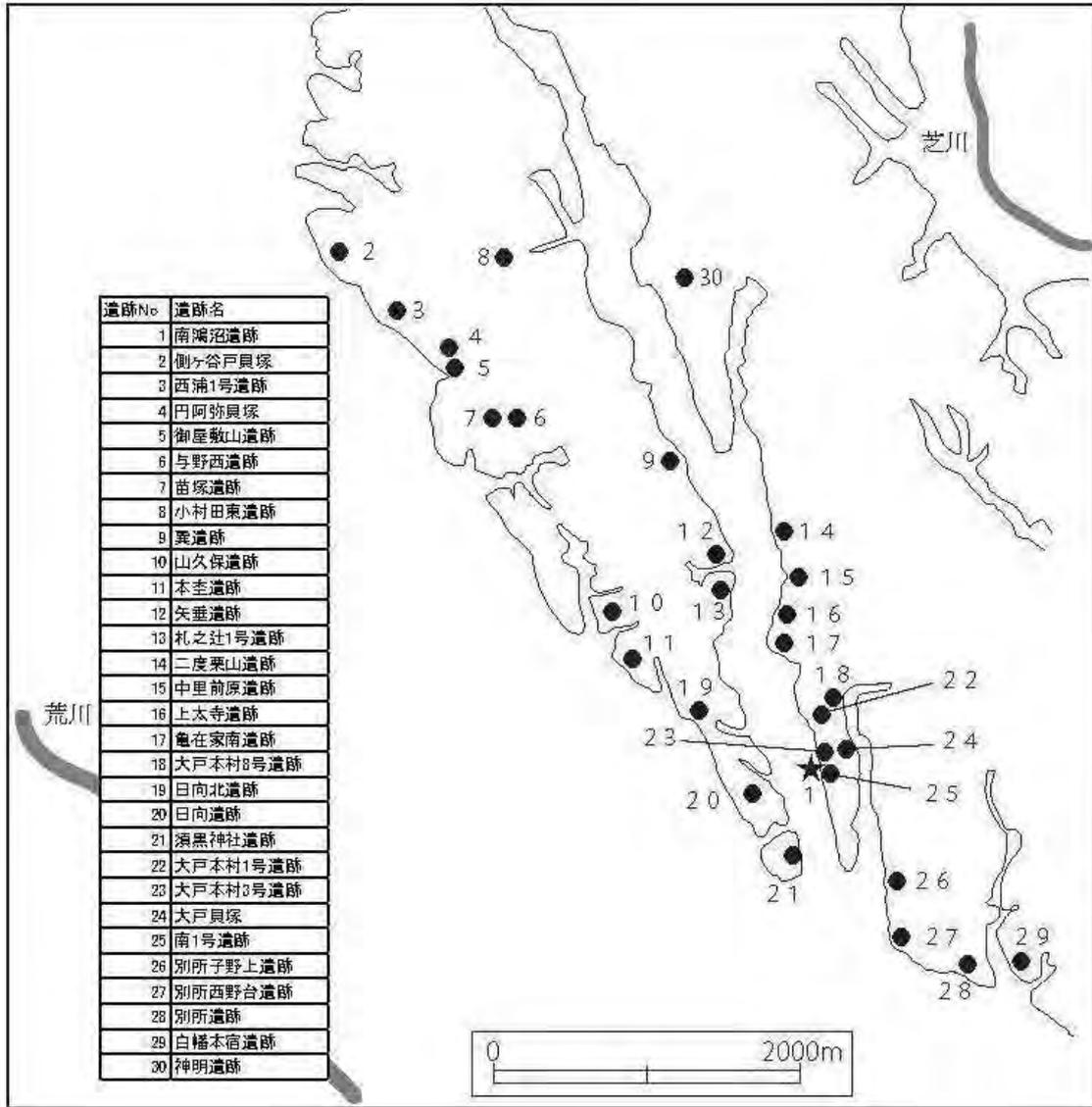
2. 分析対象資料

2-1. 結歯式堅櫛（第3図）

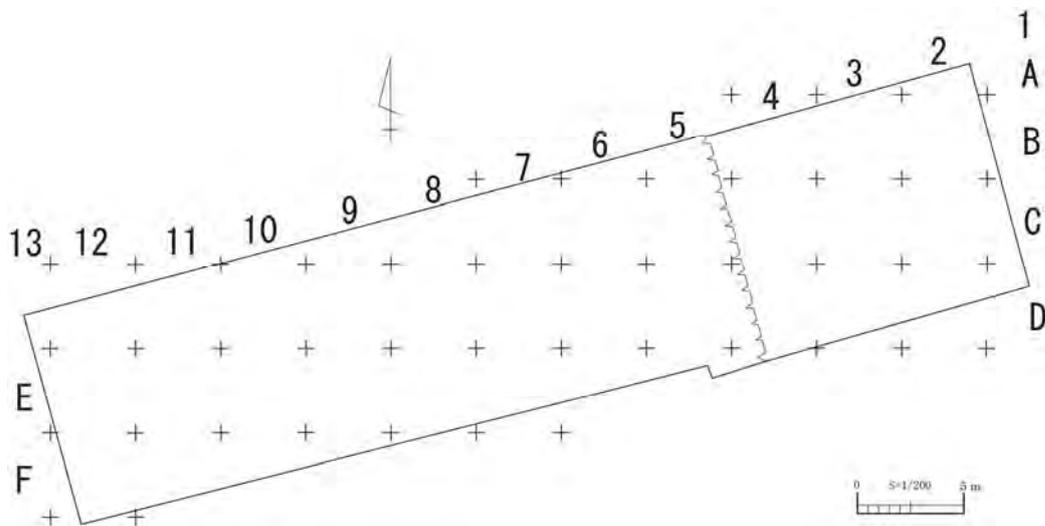
本節で扱う資料については、前稿で平面形態を中心に記述を行ったが、新たに X 線写真撮影を行ったことにより、内部構造の検討も可能となった。ここでは前稿の補足として、X 線写真に基づく内部構造の検討と、堅櫛の断面形態などを中心に記述したい。

（1）木製品 No.1107・1104

縄文時代後期前葉に帰属する。X 線の写真から、アーチ形に曲げた横架材で歯部を挟みこんでいることがわかる。棟部の断面形は、上部が楕円形にふくらみ、下部に向かって若干すばまっていく。また、棟部の下端では、横架材の部分が若干隆起している。歯部の素材は同定の結果、タケ・ササ類であることが判明した。歯部の断面形は方形である。



第1図 南鴻沼遺跡および周辺の縄文時代遺跡（さいたま市遺跡調査会 2015）



第2図 南鴻沼遺跡調査区（さいたま市遺跡調査会 2015）

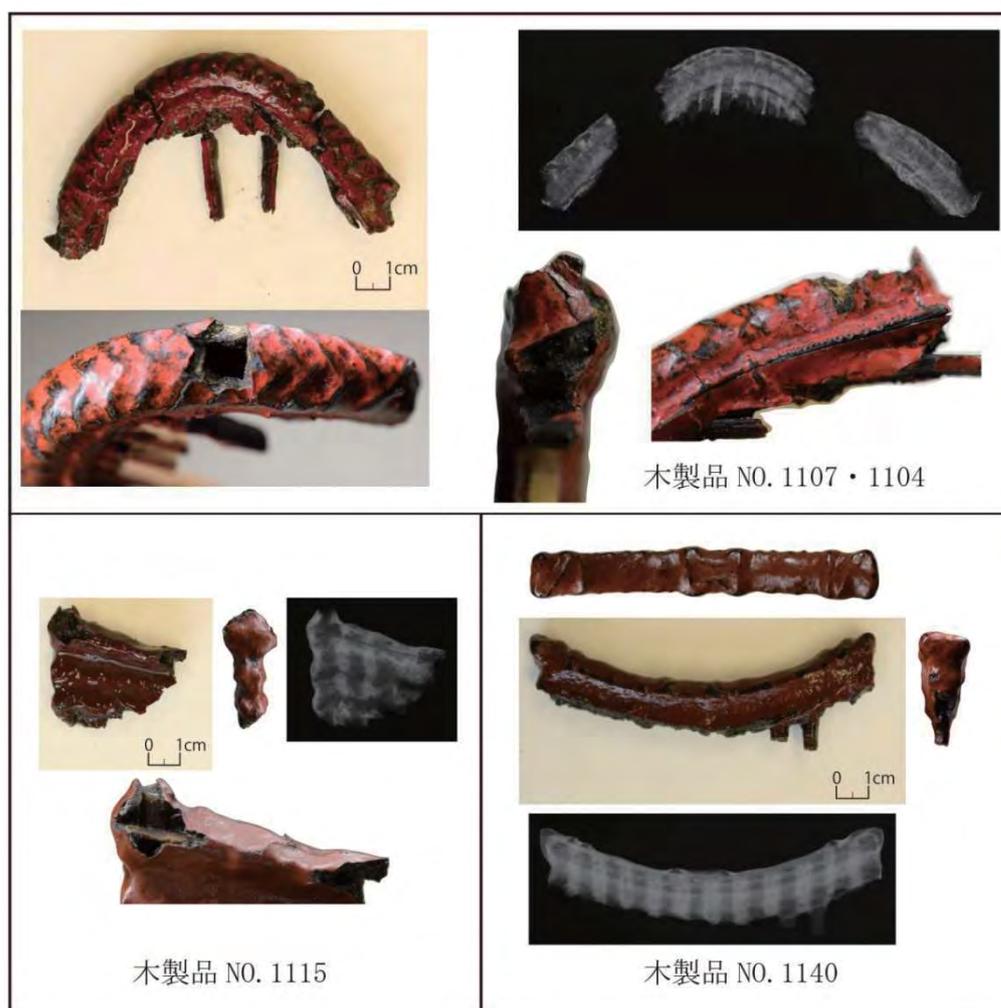
(2) 木製品 No.1115

縄文時代晩期中葉に帰属する。棟部の断面形は、頂部を最大幅とする数段の稜が見られる。X線写真及び破断面の観察から、稜は内部の横架材の位置を反映していることがわかる。また、棟頂部の破断面から、頂部端の突起部分においては歯部が横架材を突き抜けていることが看取できた。また、側面に見える結び目についても、X線写真で痕跡が確認できた。歯部の断面形は円形である。

(3) 木製品 No.1140

縄文時代晩期中葉に帰属する。棟部の断面形は頂部に稜が見られる。X線からは、棟の頂部と下部に横架材と考えられる痕跡が見られる。特に、棟頂部の横架材は断面形態にも比較的明瞭に反映されている。歯部の断面形は円形である。

(早坂)



第3図 南鴻沼遺跡から出土した縄文時代の結歯式堅櫛

2-2. 木製品 NO.003・007・009・1004・1134・1139・1170・1171・1174 (第4図)

南鴻沼遺跡から出土した縄文時代中期から晩期に相当する漆塗り製品を分析した。容器7点(木製品 No.003・No. 007・No.009・No. 1004・No. 1134・No. 1170・No. 1171)、樹皮・繊維製品2点 (No. 1139・1174) の合計9点である。これらの資料について詳細を述べていく。

(1) 木製品 No. 003 : (縄文時代後期前葉)

口縁部にS字形の装飾をもつ鉢である。B-3 グリッドの3層から内面が上になった状態で出土した。残存している部位は口縁部から胴部であり、4分の3以上が欠損していると思われる。現存値は高さ12.7cm、幅19.9cm、厚さ0.4~1.0cmである。口縁部から胴部にむかって、緩やかなカーブを描きながら厚さを増す。口縁部の厚さは1.0cmである。口縁部には高さ5.1cm、幅3.2cm、厚さ2.2cmのS字形の浮彫り装飾がみられ、細部まで丁寧な細工が施されている。S字の装飾部の一方からは幅2.5cm程度の隆帯が口縁部に沿って延びている。使用樹種については「トチノキ」、もしくは「クリ」と考えられており、今後検討する必要がある。木取りは横木取りである。

外面は口縁部から胴部にかけては赤色漆が塗られており、底部付近では黒色漆にみえる。一部を採取した塗膜は、木胎から①朱 ②朱の順で塗られていた。

(2) 木製品 No. 007 : (縄文時代晩期以降)

非常に赤色の発色が鮮やかな漆塗りの椀である。D-4 グリッドの1層から出土した。使用樹種はトチノキで横木取りである。現存値は、高さは7.3cm、幅4.5cm、厚さ0.4~0.6cmである。当初は縄文時代晩期に帰属する資料と考えられたが、出土層位の再検討により、縄文時代晩期もしくはそれ以降の可能性も考えられる。今後、年代測定を行う予定である。

剥落した塗膜破片から構造分析を行った。塗膜は、木胎から①漆 ②漆 ③ベンガラ ④漆 ⑤朱 ⑥朱の順に塗られている。

外面は黒色漆の上に赤色漆が塗られている。内面は黒色漆が塗られ、皺と気泡の様な細かい凹凸がある。他の漆塗りの資料と比較し、赤漆の発色が鮮やかであり、出土時点から色の退色もほとんど見られない。赤漆の塗膜の中に、光沢のある粒子が混入している。先端には節の抜けた孔が開いており、その周辺には漆が溜まったような痕跡がある。

(3) 木製品 No. 009 : (縄文時代中期中葉~後葉)

B-3 グリッドの6層から出土した。使用樹種はヒサカキで横木取りである。現存値は、高さ12.8cm、幅28.1cm、厚さ0.5~1.0cmである。

塗膜は、木胎から①漆 ②ベンガラ ③漆の順で塗られている。外面は、赤色漆の上に黒色漆が塗られているが塗りはさほど厚くなく、赤色漆の色調が暗めである。内面は、赤色漆の上に黒漆が塗られ、胴部を中心に黒漆が残存している。外面の口縁部近くの塗膜に凹凸がみられる。木胎には直径0.7~0.8cmの孔が開いているが、人工的なものか否かはさらなる検討が必要である。胴部には木目が明瞭にみられる。

(4) 木製品 No. 1004 : (縄文時代後期前葉)

全面に赤色漆が塗られた鉢である。C-8 グリッドの3層から出土した。全体の半分以上、さらに口縁部と底部も欠損している。使用樹種はサクラ属で、横木取りである。現存値は高さ7.5cm、幅16.5cm、厚さ0.7cmである。胴部は丸みを帯びており、塗膜は、木胎から①漆 ②ベンガラ ③ベンガラ ④ベンガラ ⑤ベンガラの順に塗られている。肉眼での観察では、外面には赤色漆が塗られ、内面には赤色漆の上に黒色漆が塗られている。

外面、内面とも部分的に0.8cm~1.3cm程度のハケのような痕跡がみられる。

(5) 木製品 No. 1134 : (縄文時代後期前葉)

口唇部の外面に緩やかな稜をもつ高台付きの鉢である。E-8 グリッドの3層から出土した。使用樹種はクリで横木取りである。全体の半分以上が欠損しているが、一部は口縁部から底部まで

が残存している。現存値は高さ 9.0cm、長さ 22.5cm、厚さ 1.0cm で、復元口径は 29.8cm である。高台は最大 1.3 cm の高さである。

塗膜構造分析の結果、木胎から①漆 ②ベンガラ ③漆 ④ベンガラの順で塗られていた。外面は赤色漆の上に黒色漆が塗られている。口縁部から 3 cm ほどの幅で赤色の塗膜がみられ、胴部には黒色の塗膜がみられる。黒色漆の表面には一部縮み皺が確認できた。内面は口縁部から 2 cm 程度の赤色漆が帯状に残っている。赤色漆の上に黒色漆が塗られているが、赤色漆の下にも黒色漆が塗られているようにもみられる。外面、内面に幅 0.6~0.7cm 程度でハケ目のような水平方向の痕跡がみられる。外面と比較し、内面には塗膜の凹凸が見られる。また内面には、ベンガラを混ぜた漆の上に黒色漆が塗られており、塗り直しの可能性もある。赤漆の塗膜に光沢のある微粒子が含まれているのが、肉眼で確認できた。

(6) 木製品 No. 1139 : (縄文時代後期前葉)

両面に赤色漆が塗られており、繊維製品の可能性も考えられる。D-5 グリッドの 3 層から出土した。現存値はそれぞれの破片が長さ 1.5 cm、幅 0.5cm、厚さ 0.1 cm 程度である。塗膜構造分析の結果、木胎から①漆 ②ベンガラ ③朱の順で塗られている。

(7) 木製品 No. 1170 : (縄文時代後期前葉)

口縁部に装飾のある把手がついた片口容器と思われる。C-8 グリッドの 3 層から出土した。使用樹種はイヌガヤで、横木取りである。容器本体の現存値は、高さ 10cm、幅 6.3cm、厚さ 0.9cm であり、装飾部の高さは 4.7cm、幅 5.8cm、厚さ 2.4cm である。把手の装飾部中央の孔の大きさは、直径 1.8~1.9cm である。中央の孔の周辺には直径 0.7~1.1cm の孔が 4 か所あいている。

外面の塗膜最表面の中に、1mm から 2mm 程度の繊維状のものが混入しており、少なくとも 20 箇所確認できる。繊維の向きは均一ではない。また、表面の赤色には光沢のある細かい鉱物のような粒子が混入している様子が肉眼で確認できた。把手下部の付け根の周辺の塗膜は、液だれの様な痕跡がみられる。

装飾部の把手に施されている孔の形をした彫刻部分は、黒色漆が厚く塗られて凹凸がある。さらに孔の周辺には赤色漆を塗った際のハケのような痕跡がみられた。肉眼では外面内面ともに、木胎から黒色漆、赤色漆、黒色漆が塗られている様子が確認できた。容器の内面には、使用痕跡と思われる跡があり、内面の残存部の下部の塗膜には、液だれの様な痕跡がみられる。

塗膜は、木胎から①漆 ②ベンガラ ③朱 ④漆 ⑤ベンガラ ⑥ベンガラ ⑦漆の順で塗られている。朱の上層にベンガラ層が存在しており、凹凸ができるほど厚く塗り重ねられている。

(8) 木製品 No. 1171 : (縄文時代後期前葉)

口縁部に幾何学文の文様帯をもつ鉢である。D-9 グリッドの 3 層から出土した。使用樹種はサクラ属で、横木取りである。

現存値は高さ 4.6cm、幅 13.5cm、厚さ 0.9cm であり、復元口径は 29.0cm である。外面の口縁部直下に、三角形をモチーフにした幾何学文の文様が陰刻され、文様帯は 2.5cm 程度の幅で一周するとみられる。口縁部から同部にかけて残存している。両面共に赤色漆が塗られている。塗膜は、木胎から①漆 ②ベンガラ ③ベンガラの順で塗られており、朱が使用されていない。

(9) 木製品 No. 1174 : (縄文時代後期初頭~前葉)

赤色漆が塗られた樹皮である。素材はサクラ属である。D-5 グリッドの 4 層から出土した。現存値は幅 0.6cm 程度、厚さ 0.1cm に満たない薄い樹皮の片面のみに、赤漆を塗っている。本製品

は単体で出土したが、漆製品の装飾部分が剥がれ落ちた可能性も考えられる。ハケ目のような痕跡は確認できなかった。剥落した破片の塗膜は、木胎から①漆 ②朱の順で塗られている。

(目黒)

3. 周辺遺跡・他地域との比較検討

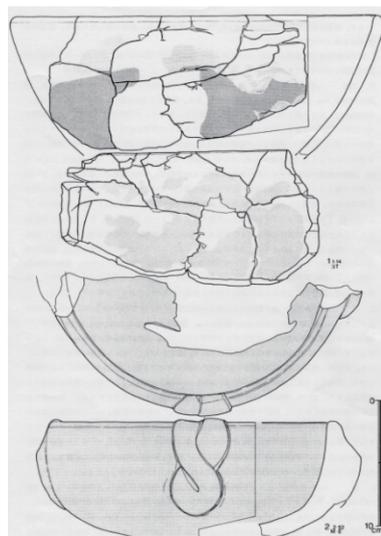
本章では、2-2で記載した漆塗り資料について、形態や塗膜構造について他遺跡の類例と比較し、若干の考察を行いたい(第5図)。

縄文時代中期の塗膜構造については、容器に関しては朱を用いず塗り重ねも多くないという傾向にあり、関東・北陸・西日本の広い地域で類似した塗膜構造を示す。南鴻沼遺跡の資料についても、同様の傾向がうかがえる。また、南鴻沼遺跡では資料が出土していないものの、桜町遺跡、粟津湖底遺跡では腕輪に塗り重ねが多いことは、容器よりも装飾品の塗装を重要視したということであろうか。しかし粟津湖底遺跡の結歯式堅櫛の塗膜構造は、容器の塗膜構造と大差ない傾向にあり、同じ装飾品という分類の中でも異なる傾向が見られる。

縄文時代後期になると漆塗り資料の出土事例が増加し、地域や器種ごとに塗膜構造に特徴がみられるようになる。南鴻沼遺跡だけでも、容器類と結歯式堅櫛や樹皮製品などとは、使用顔料に比較的差異があることがわかる。

次に、対象を容器に絞り、他地域の事例と比較しながら塗膜構造の背景について若干の検討を行いたい。岡村は関東地方から新潟県を含む東南北部に、漆塗りの木胎容器が多いことを指摘している(岡村 2010)。本稿でも南鴻沼遺跡出土資料との比較対象として、寿能泥炭層遺跡と、新潟県の分谷地A遺跡出土の資料を扱う。

木製品 No.003 のように口縁部にS字形の装飾をもつ浅鉢は、さいたま市の寿能泥炭層遺跡で類例があり、中期後葉～後期前葉に帰属すると考えられている(第6図)。塗膜構造は不明だが、木製品 No.1171 と同様に、類似した装飾を持つ木胎漆器が一定地域内の複数の遺跡から出土したことは注目されよう。



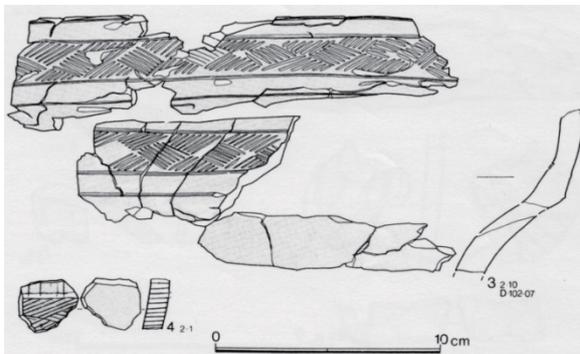
第6図 寿能泥炭層遺跡 浮き彫り装飾つき容器
(山田・山浦 1984)



第7図 分谷地A遺跡出土 把手付き
片口容器 (伊東 2006)

木製品 No.1170 のように把手を持つ片口容器の類例としては、新潟県の分谷地 A 遺跡出土例があげられる（第 7 図）。南鴻沼遺跡と同様、縄文時代後期前葉に帰属しており、塗膜構造は木胎から漆→ベンガラ→朱と重ね塗りされている。木製品 No.1170 は、前述のように木胎から①漆 ②ベンガラ ③朱 ④漆 ⑤ベンガラ ⑥ベンガラ ⑦漆の順に塗り重ねられている。顔料に朱を用いている点においては同様だが、木製品 No.1170 の塗膜構造では、朱を混ぜた塗膜の上にベンガラを混ぜた塗膜を重ねている状況が注目される。また、試料表面の状態については、前述のように使用痕や凹凸が観察されており、塗膜や資料表面の状況を総合的に考えると、使用によって剥離した塗膜を塗り直した可能性も指摘できよう。

木製品 No.1171 のような口縁部に幾何学文様が施される容器については、さいたま市寿能泥炭層遺跡（第 8 図）や、新潟県分谷地 A 遺跡（第 9 図）に類例がある。両者とも縄文時代後期に帰属する資料であり、木製品 No.1171 とも比較的時期に近い事が考えられるが、塗膜構造には差異が見られる。両者は顔料に朱を用いているのに対し、木製品 No.1171 の塗膜構造は前述のように、木胎から①漆 ②ベンガラ ③ベンガラの順であり、朱が用いられていない。



第 8 図 寿能泥炭層遺跡
口縁部幾何学文様入り浅鉢
(山田・山浦 1984)



第 9 図 新潟県分谷地 A 遺跡
口縁部幾何学文様入り浅鉢
(伊東 2006)

ここまで、南鴻沼遺跡出土の漆塗資料を対象に、塗膜構造をふまえながら他遺跡との比較を行った。その結果、同一遺跡の同時期に帰属する資料でも、容器によって塗膜構造に差異があるのと同時に、同様な装飾を施されている容器同士でも、遺跡や地域ごとに塗膜構造に差異があることがわかった。こうした差異の背景については、時期的・地域的な視点から検討を重ねていく事が重要であろう。また木製品 No.1170 の塗膜構造については、前述したように、最表面の朱を混ぜた塗膜が使用によって剥離したため、ベンガラ漆を混ぜた塗膜を塗り重ねている。朱は関東では産出しないために搬入品と考えられており、使用例が増加する縄文時代後期には広域にわたる移動、流通が指摘されている（小澤・永嶋 2012）（永嶋 2014）。元々は塗膜に朱を使用していた容器でも、修復時の朱の流通事情によっては、ベンガラで代用する必要があったことも考えられよう。周辺遺跡との関係も考慮にいれながら、顔料の流通、供給ルートの検討が重要となる。

おわりに

本稿では南鴻沼遺跡出土の縄文時代の漆塗資料の意義について、観察所見と塗膜分析の結果をふまえ、若干の検討を行った。今後も南鴻沼遺跡出土の漆塗資料が持つ意義について、器種ごと

時期ごとに塗膜分析を行うとともに、各地の類例との比較や、資料の形態や出土状況をふまえながら、縄文時代における漆工技術のなかで検討していきたい。

(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、ご助言を頂いた。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 鈴木三男 永嶋正春 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

- 青森県教育委員会 1988 「上尾駸（1）遺跡 C 地区発掘調査報告書」
- 秋田県教育委員会 1994 「虫内Ⅲ遺跡」
- 石川県立埋蔵文化財センター 1989 『金沢市米泉遺跡』
- 伊東 崇 2003 「分谷地 A 遺跡Ⅱ下段（V 区）編」黒川村教育委員会
- 伊東 崇 2006 「新潟県分谷地 A 遺跡」『季刊考古学』第 95 号 雄山閣
- 上屋真一ほか 2003 『カリンバ 3 遺跡（1）（2）』北海道恵庭市教育委員会
- 上屋真一ほか 2004 『カリンバ 3 遺跡（3）』北海道恵庭市教育委員会
- 江原 英ほか 1998 「寺野東遺跡Ⅳ（縄文時代 谷部編-1）」栃木県教育委員会
- 岡田文男 1995a 「古代出土漆器の研究—顕微鏡で探る材質と技法—」京都書院
- 岡田文男 1995b 「附編 津島岡大遺跡第 5 次調査出土の堅櫛の塗膜構造および鹿田遺跡第 3 次調査出土刀子柄の保存処理について」『岡山大学構内遺跡調査研究年報 11 1993 年度』岡山大学埋蔵文化財調査研究センター
- 岡田文男 1996 「第Ⅳ章自然科学的分析 第 4 節漆塗り堅櫛の塗装技法について」『森の宮遺跡Ⅱ』財団法人 大阪市文化財協会
- 岡田文男・成瀬正和 2000 「第 5 章 自然科学的分析 第 1 節 戸平川遺跡出土漆器の塗膜構造調査」『戸平川遺跡』秋田県教育委員会
- 岡村道雄 2010 『縄文の漆』同成社
- 小澤清男・永嶋正春 2012 「加曾利貝塚等出土赤彩資料の理化学的分析」『平成 24 年度特別展 漆—その歴史と文化—』千葉市立郷土博物館
- 河内村教育委員会 1987 「福岡遺跡」
- 小林幸雄 2003 「第Ⅳ章 自然科学による遺跡の分析 5. 恵庭市カリンバ 3 遺跡出土漆製品の材質と技法」『カリンバ 3 遺跡（1）』北海道恵庭市教育委員会
- 小林 正 2002 「第Ⅶ章 4 元屋敷遺跡Ⅱ（上段）」『朝日村文化財報告書』第 22 集 新潟県朝日村教育委員会
- 小矢部市教育委員会 2007 『桜町遺跡発掘調査報告書 木製品・繊維製品・植物編』
- 新編瑞穂村誌刊行会 1980 「新編瑞穂村誌」
- 田口 尚・小林幸雄 2013 「縄文時代の漆塗腕輪に関する基礎的研究」『日本文化財科学会第 30 回大会研究発表要旨集』日本文化財科学会

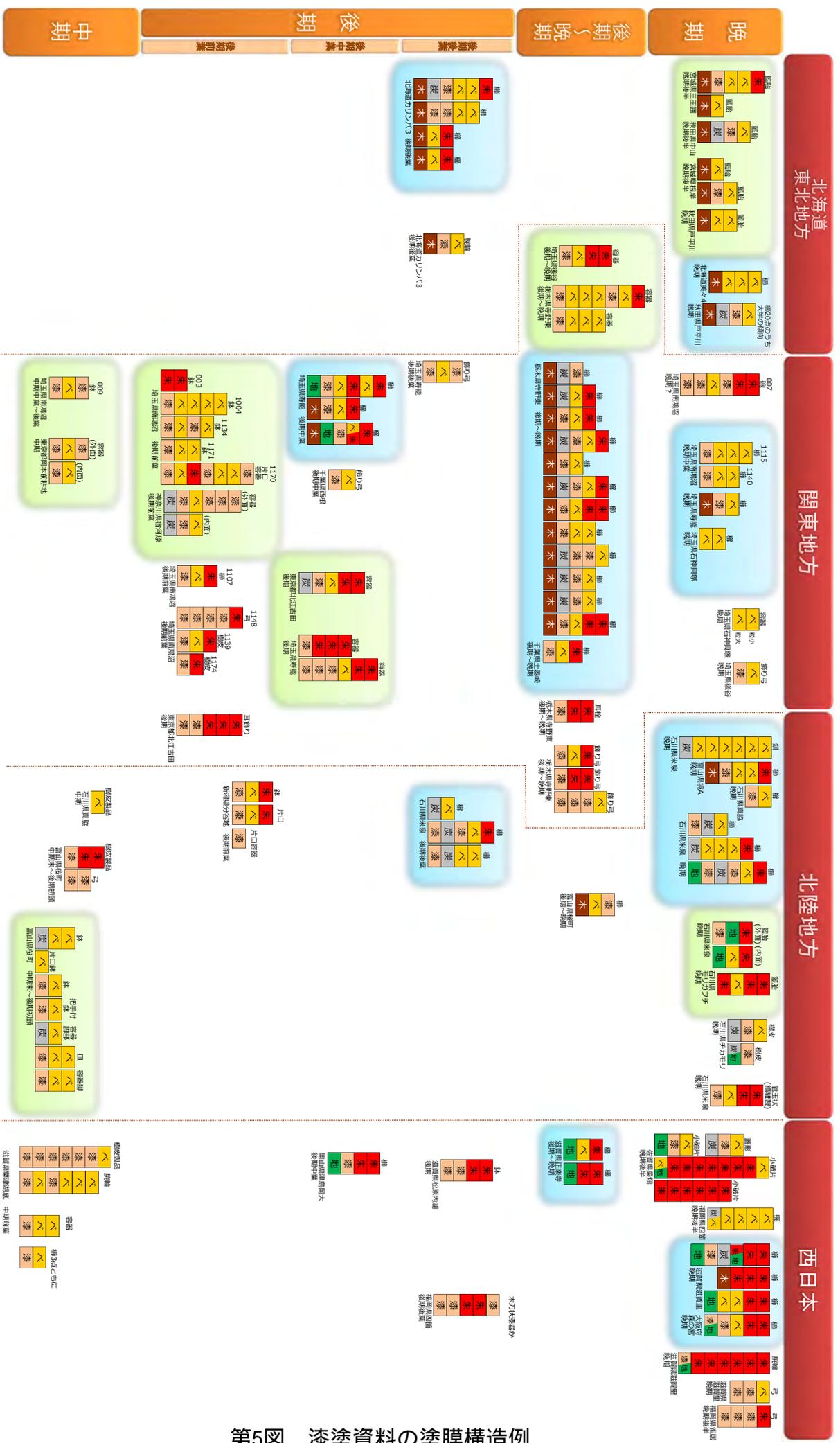
- 千葉敏朗 2013 「下宅部遺跡Ⅳ」 東村山市教育委員会
- 寺村光晴・青木重孝・関 雅之ほか 1987 『史跡 寺地遺跡』 新潟県青海町
- 戸田哲也 1998 『No.61 遺跡（宿河原縄文時代低地遺跡）発掘調査報告書』 多摩区 No.61 遺跡発掘調査団
- 都立学校遺跡調査会 1998 『岡本前耕地遺跡』
- 中川正人 1997 「付論 5 粟津湖底遺跡出土漆製品の材質と技法」 『粟津湖底遺跡第 3 貝塚』 滋賀県教育委員会
- 永嶋正春 1985 「縄文時代の漆工技術—東北地方出土籃胎漆器を中心に—」『国立歴史民俗博物館研究報告』 第 6 集 国立歴史民俗博物館
- 永嶋正春 1987 「XⅡ 北江古田遺跡出土赤色漆塗り遺物の塗膜層構成について」『北江古田遺跡 発掘調査報告書（2）』 中野区・北江古田遺跡調査会
- 永嶋正春 1998 「寺野東遺跡出土漆関係—その漆工技術的検討—」『寺野東遺跡Ⅳ（縄文時代 谷部編—2）』 栃木県教育委員会
- 永嶋正春 2004 「第Ⅳ章 自然科学分析による遺跡の分析 8. カリンバⅢ遺跡出土漆製品の塗装分析」『カリンバ3遺跡（3）』 北海道恵庭市教育委員会
- 永嶋正春 2005 「第 7 章 漆関係資料」『印西市西根遺跡』 財団法人千葉県文化財センター
- 永嶋正春 2007 「Ⅳ 2. 後谷遺跡出土の漆関係資料について」『後谷遺跡 第 4 次発掘調査報告書』 桶川市教育委員会
- 永嶋正春 2010 「付編 木更津市土器崎遺跡出土朱漆塗堅櫛の非破壊的調査」『木更津市土器崎遺跡』 千葉県教育振興財団
- 永嶋正春 2014 「下宅部遺跡出土縄文時代赤色顔料関係資料の蛍光 X 線分析結果」『国立歴史民俗博物館研究報告』 第 187 集 国立歴史民俗博物館
- 長野県立歴史館 1996 『1996 年夏季企画展図録 縄文人の一生 —北村遺跡に生きた人びと—』
- 成瀬正和・岡田文男 1993 「埼玉県寿能遺跡出土縄文漆器の研究（1）」『文化財科学会 第 10 回大会』
- 成瀬正和・岡田文男 1994 「埼玉県寿能遺跡出土縄文漆器の研究（2）- 櫛の塑形材など -」『日本文化財科学会 第 11 回大会 研究発表要旨集』 日本文化財科学会
- 能都町教育委員会・真脇遺跡発掘調査団 1986 『真脇遺跡』
- 能登川町教育委員会 1996 『正楽寺遺跡』
- 蜂屋孝之ほか 2014 「東京外かく環状道路埋蔵文化財調査報告書 市川市道免き谷津遺跡第 1 地点（3）」『千葉県教育振興財団調査報告』 第 729 集 公益財団法人 千葉県教育振興財団 文化財センター
- 早坂仁敬・目黒まゆ美 2014 「南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用」『明治大学戦略的基盤形成推進事業「歴史的な漆工芸品を化学分析する評価システムの構築」紀要』 1 明治大学バイオ資源科学研究所
- 本田貴之 2011 「石神貝塚出土漆器の化学分析からわかったこと」『明治大学創立 130 周年記念博物館特別展 漆器 JAPANWARE』 明治大学博物館
- 山田昌久・山浦正恵 1984 「漆器の器種と樹種選択・製作技法をめぐって」『寿能泥炭層遺跡報告書—人工遺物・総括編—』 埼玉県教育委員会
- 山田昌久・山浦正恵 1984 「Ⅳ各時代の遺物と出土状況 6 縄文時代の漆器」『寿能泥炭層遺跡発掘調査報告書—人工遺物・総括編（遺構・遺物）—』 埼玉県教育委員会
- 湯浅健太・本田貴之・宮腰哲雄 2014 「南鴻沼遺跡における縄文時代の出土遺物の化学分析」明治大学戦略的基盤形成推進事業 「歴史的な漆工芸品を化学分析する評価システムの構築」紀要』 1 明治大学バイオ資

源科学研究所

四柳嘉章 1992 「9 漆製品」『境 A 遺跡 総括編』 富山県教育委員会



第4図 南鴻沼遺跡出土の漆塗資料



第5図 漆塗資料の塗膜構造例

南鴻沼遺跡より出土した縄文時代の遺物の科学分析

湯浅健太、本多貴之、宮腰哲雄
明治大学大学院理工学研究科

1. はじめに

南鴻沼遺跡では縄文時代前期から晩期にかけて埋没した堆積層から漆塗りの木製品や土器、石器が多数確認されている。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り、様々な漆製品が遺跡から出土している。これらの遺物は古来の人々が手掛けた製品であり、その起源は数百～数千年前まで遡るものも存在し歴史上、学術上価値の高いものである。また遺物は出土された遺跡や制作された時代の特徴、文化、生活様式を知る上で貴重な手がかりである。本遺跡より出土した遺物の中で、木製品は通常土壌中で分解されるが湿地環境下に存在したため保存状態が良く貴重な出土品である。そのため本稿では、種々の科学的手法を用いて多角的な分析を行い、木製品における“使用材料”や“制作工程”から縄文時代の制作技法について述べる。

2. 分析試料について

縄文時代の堆積層より出土した木製品 (No. 003 / No. 007 / No. 009 / No. 1004 / No. 1134 / No. 1170 / No. 1171 / No. 1139 / No. 1174) で、分析用に採取した微少片を試料とした。

3. 分析手法について

3.1. 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“何層構造”で“どのような工程”で制作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・硬化した後に研磨しスライドガラスに貼り付け、その後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調の違いや粒子の存在など様々な情報を得ることができる。

3.2. ATR-FT/IR 分析 (全反射法フーリエ変換赤外分光分析)

ATR 法は、試料横断面図に対して数 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。

3.3. ED-XRF 分析 (エネルギー分散型蛍光 X 線分光分析)

試料横断面図に対して顕微で測定範囲の元素分析が可能である。そのためクロスセクション分析をした試料に対して、層構造中の元素の存在から顔料を同定することができる。

3.4. 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生成する。そ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、材料由来の特徴的な成分から材料の推定が可能である。

4. 分析結果について

4.1. 木製品のクロスセクション分析、ATR-FT/IR 分析、ED-XRF 分析

4.1.1. 浅鉢 No. 003

塗膜構造は 2 層でどちらも赤色塗装であった (Figure 1-1)。b 層は膜厚が厚く、赤色粒子は荒いものが疎らに存在した。しかし a 層は膜厚が b 層よりも薄く、赤色粒子は細かいものや荒いものが混ざり密に存在していた。クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、a, b 層の赤色塗装から Hg と S が検出され、赤色顔料は硫化水銀 (HgS) から成る朱であることが判明した (Figure 1-2)。また ATR-FT/IR 分析の結果より、各層で漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 1-3) ことから製品の制作工程は、漆と朱を混ぜた朱漆を用いて塗装していることが示唆された。

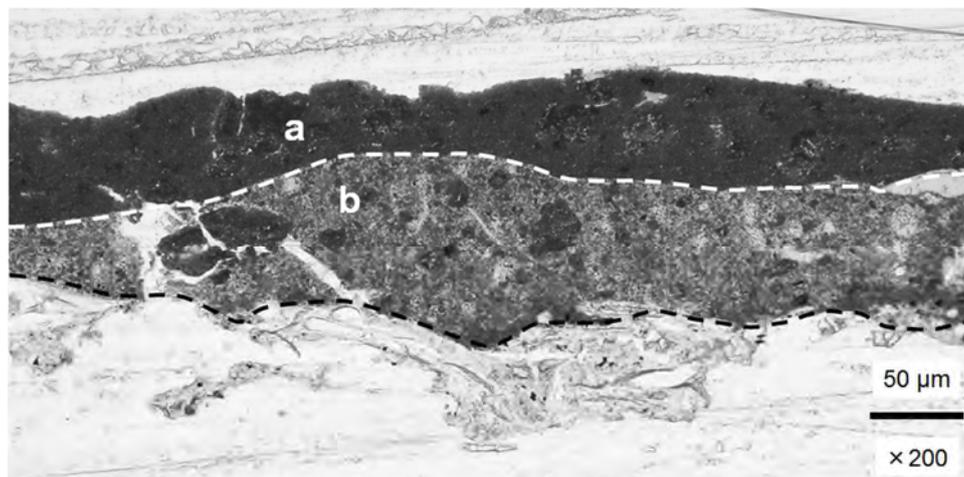


Figure 1-1 No. 003 クロスセクション図

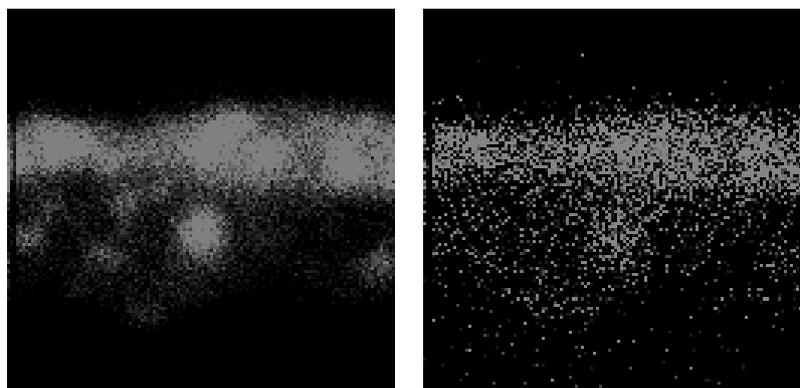


Figure 1-2 No. 003 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像 (左 : Hg、右 : S)

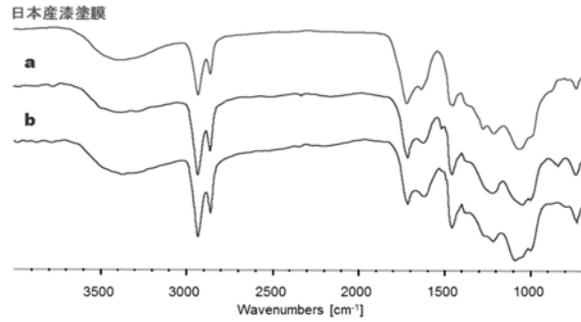


Figure 1-3 No. 003 クロスセクションにおける IR スペクトル

4.1.2. 椀 No. 007

塗膜構造は7層あることが確認できた (Figure 2-1, 2-2)。g層は繊維質が用いられており漆が染み込んでいるため、予め繊維に漆を染み込ませて下地としたことが推察される。その後、f層による下地固め、e層の下塗り、d層の赤色塗装が施されている。しかし、d層の赤色塗装は、ごく一部しか存在しておらず、その上からc層で覆われている。この状況を見ると、おそらく塗り直しが行われていると推察される。すなわち g~d層は本来の状態と考えられるが、赤色塗装の剥落のため塗り直しを行い、新たな下塗り (c) に再度赤色塗装を施している。また塗り直しの赤色塗装は反射光観察により 2層 (b, a) あることが分かった (Figure 2-1)。1層目の赤色塗装 (b) は少ない顔料を用いているが、2層目 (a) は荒い粒子に細かい粒子を混ぜ合わせた顔料を用いている。

クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、本来の赤色塗装 d層からは Fe が、塗り直しの赤色塗装 a, b層からは Hg と S が検出された (Figure 2-3)。これより d層の赤色塗装には酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラが、a, b層の赤色塗装には硫化水銀 (HgS) から成る朱が用いられていることが判明した。ATR-FT/IR 分析より、各層で漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 2-4)。以上のことから、この製品の制作工程は、漆を染み込ませた繊維の下地 (g) — 漆塗り (f, e) — ベンガラ漆 (d) — 漆の塗り直し (c) — 朱漆 (b, a) である。また朱漆層の顔料は大きい粒子も下に沈むことなく、均一に混ざり合っている。これは顔料を漆と混ぜてから、漆が硬化し始めて顔料が動かなくなるまで攪拌した後に塗装しているためである。

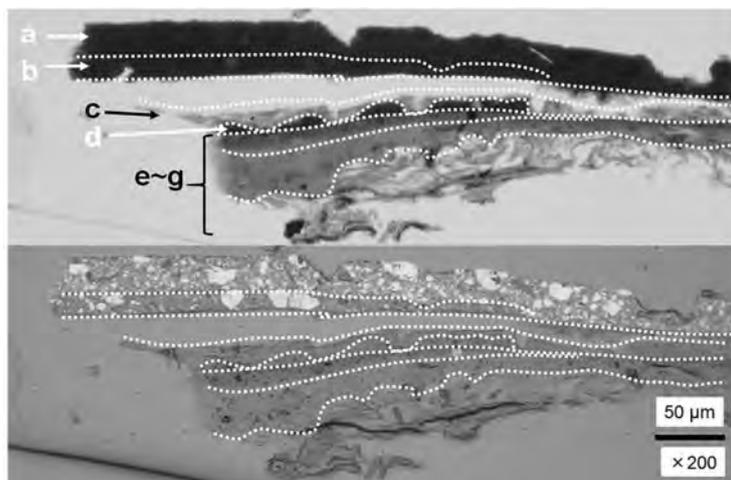


Figure 2-1 No. 007 クロスセクション図 (上: 透過光、下: 反射光)

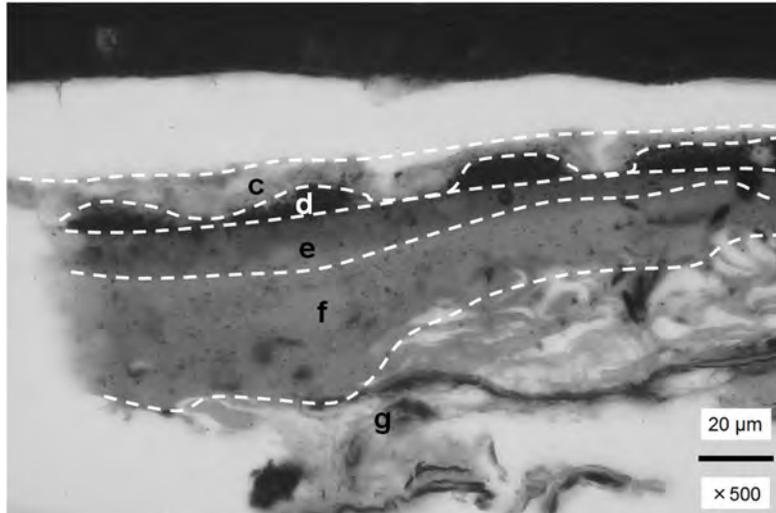


Figure 2-2 No. 007 クロスセクション図 (拡大図)

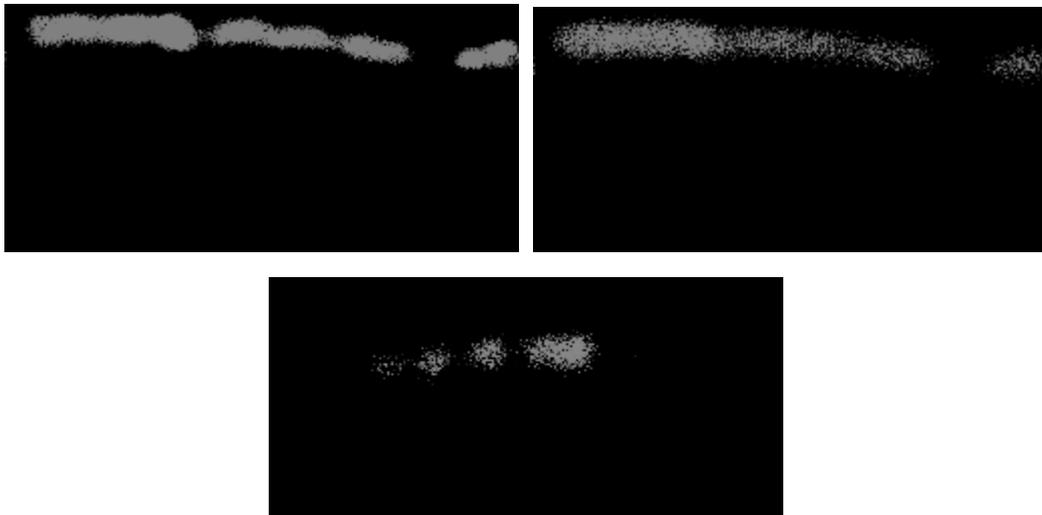


Figure 2-3 No. 007 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像 (左 : Hg、右 : S、下 : Fe)

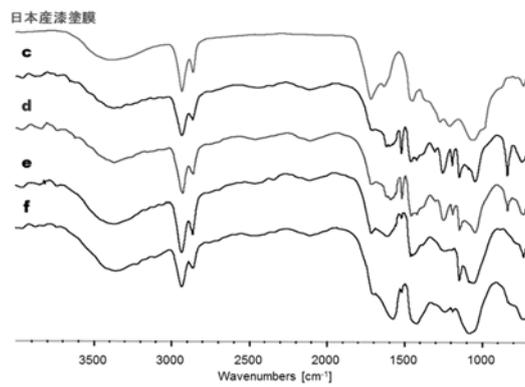


Figure 2-4 No. 007 クロスセクションにおける IR スペクトル

4.1.3. 鉢 No. 009

塗膜構造はおよそ 3 層工程で、c 層の下塗り、b 層の赤色塗装、そして a 層に上塗りがあることが確認できた (Figure 3-1)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、b 層の赤色塗装から Fe が検出され (Figure 3-2)、赤色顔料として酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラが用いられていることが判明した。またベンガラ粒子は棒状のものは見られず、このベンガラの種類はパイプ状ではない他の種類であると推察される。ATR-FT/IR 分析より、各層で漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 3-3)。c 層の下塗りには、ベンガラ粒子やその他のものが混ざりこんでいるため、塗装する際に近くにあったベンガラを巻き込んでいたと考えられる。

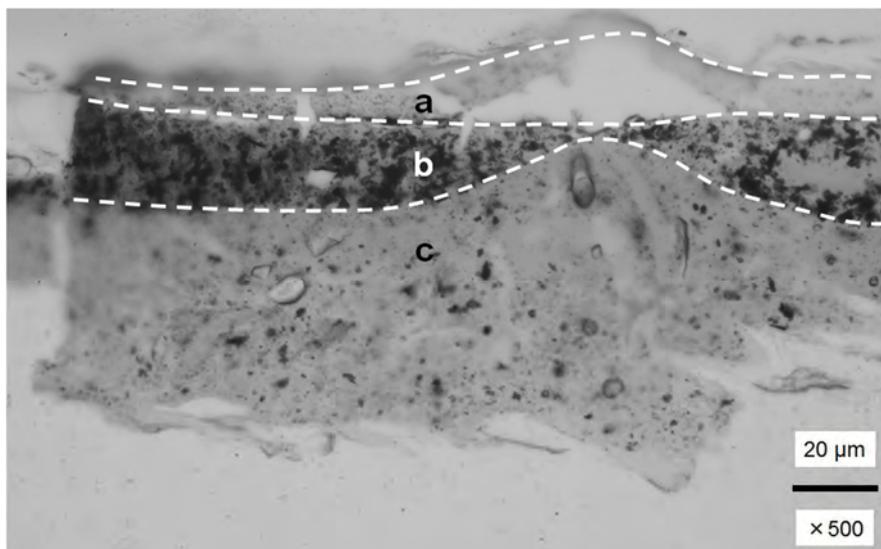


Figure 3-1 No. 009 クロスセクション図

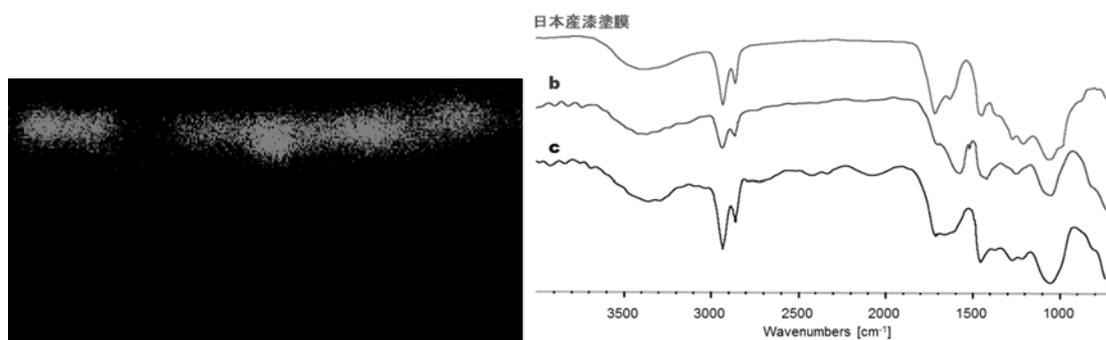


Figure 3-2 No. 009 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像 (Fe) (左)

Figure 3-3 No. 009 クロスセクションにおける IR スペクトル (右)

4.1.4. 鉢 No.1004

塗膜構造は5層でそのうち表面側4層 (a~d) は赤色塗装であることが確認できた (Figure 4-1)。また下塗り (e) の下部には黒色物質が散りばめられていることが確認できており、素地である木材に敷かれている。この黒色物質は、偏光観察で鉱物種のような干渉色を示さず、黒色のままであることから、結晶面を有していない有機質であることが予想される (Figure 4-2)。縄文時代には、下地の工程で木材などを炭化して漆と混ぜ合わせた炭粉漆を用いている事例が報告されている。そのためこの製品にも下地として炭粉漆を用いていることが推察される。クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、a~d 層の赤色塗装からは Fe が検出された (Figure 4-3)。これより赤色顔料として酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラが利用されていることが判明した。またベンガラ粒子は棒状であることが確認でき、おそらくパイプ状ベンガラであると推察される。ベンガラ粒子は細かいため、砕いて利用していると考えられる。ATR-FT/IR 分析より、各層において漆と同様なスペクトルが得られたことから (Figure 4-4)、e 層は漆の下塗りで、a~d 層は漆とベンガラを混ぜた赤色塗装であることが示唆された。

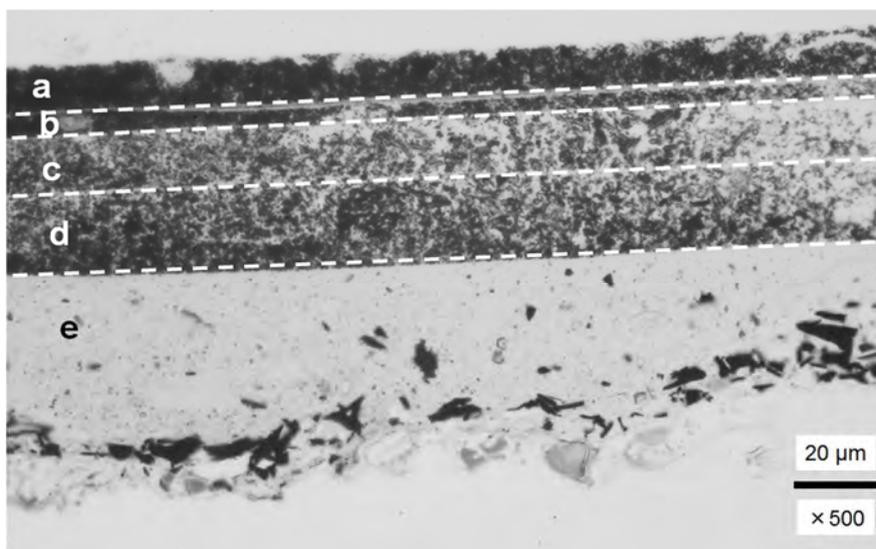


Figure 4-1 No. 1004 クロスセクション図 (透過光)

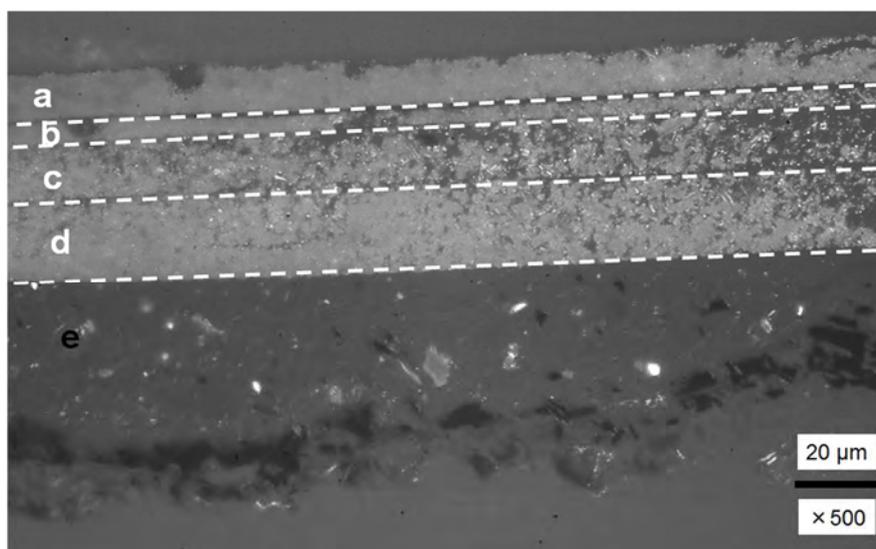


Figure 4-2 No. 1004 クロスセクション図 (偏光)

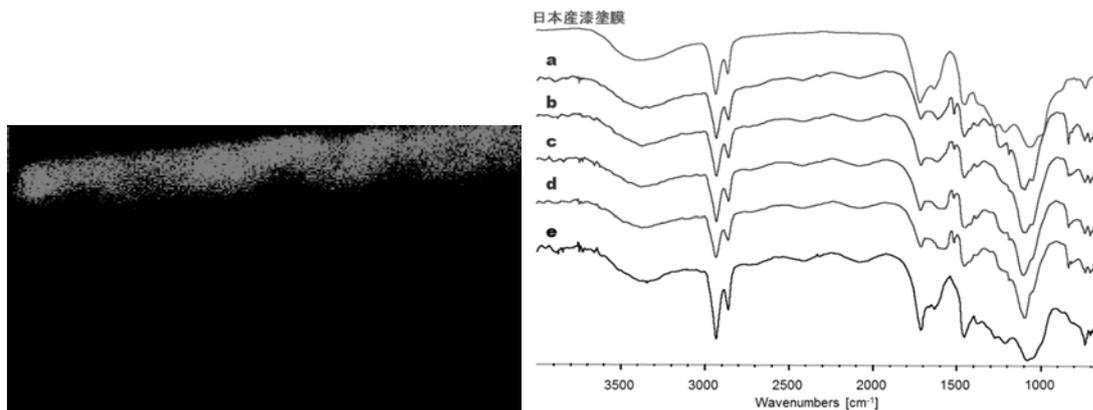


Figure 4-3 No. 1004 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像 (Fe) (左)

Figure 4-4 No. 1004 クロスセクションにおける IR スペクトル (右)

4.1.5. 鉢 No. 1134

塗膜構造は4層で、そのうち2層 (a, c) は赤色塗装であった (Figure 5-1)。a層とc層に含まれるベンガラについて、赤色の色調が異なっており、また観察できる粒子にも違いが見られた。a層は暗褐色な色調で、棒状粒子が見られるためパイプ状ベンガラであることが分かる。c層は赤茶色の色調で、粒子が非常に細かく砕かれている様子がうかがえるが、このベンガラもパイプ状ベンガラである。各層で同様なパイプ状ベンガラを利用していながら、色調に違いが見られていることから、採取地や粒子の加工手段などが異なっていると考えられる。またa層の赤色塗装中に見られる斑模様は、偏光観察でも干渉色が見られていないため、漆のダマによるものと推察される (Figure 5-2)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、a層とc層の赤色塗装からはFeが検出された (Figure 5-3)。これより赤色顔料として酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラが含まれていることが判明した。ATR-FT/IR 分析より、a層を除いて各層において漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 5-4)。これよりこの製品の制作工程は、漆の下塗り (d) - ベンガラ漆の赤色塗装 (c) - 漆の中塗り (b) - ベンガラ漆の赤色塗装 (a) である。

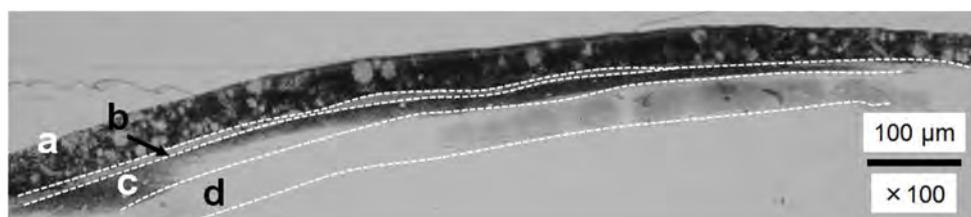


Figure 5-1 No. 1134 クロスセクション図

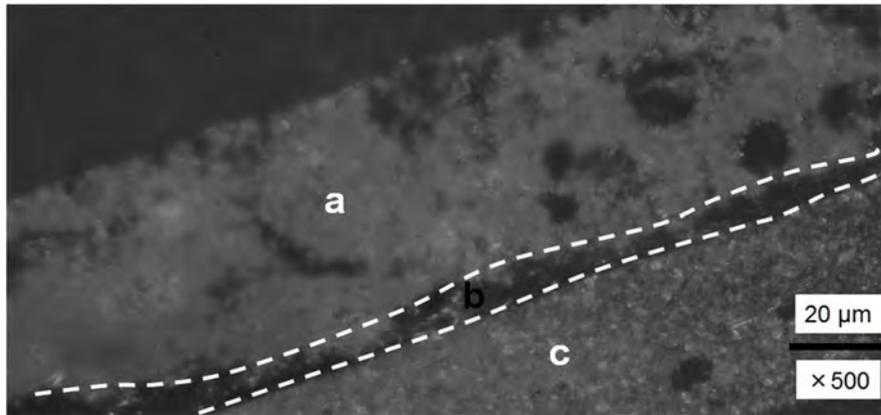
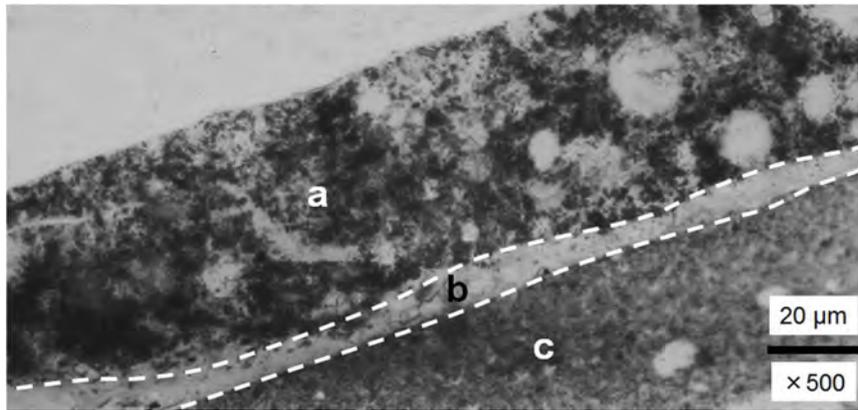


Figure 5-2 No. 1134 クロスセクション図 (拡大図) (上: 透過光, 下: 偏光)

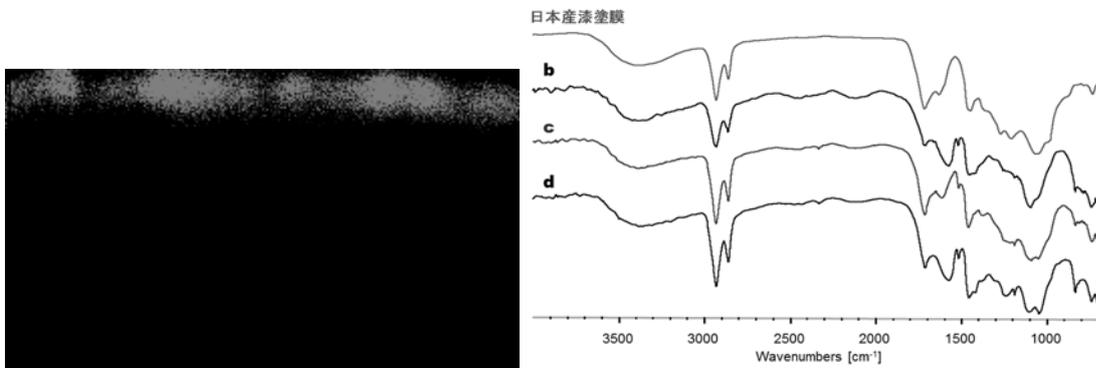


Figure 5-3 No. 1134 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像 (Fe) (左)

Figure 5-4 No. 1134 クロスセクションにおける IR スペクトル (右)

4.1.6. 片口鉢 No. 1170

塗膜構造はおよそ8層であることが確認できた (Figure 6-1)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、赤色塗装 f 層からは Hg と S、赤色塗装 g, d, c 層からは Fe が検出された (Figure 6-2)。つまり赤色塗装に用いられた赤色顔料として、f 層は硫化水銀 (HgS) から成る朱であり、g, d, c 層は酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラであることが判明した。ATR-FT/IR 分析より、各層において漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 6-3)。これより各層に漆を用いて、下塗り (h) - 赤色塗装 (g, f) - 漆塗り (e) - 赤色塗装 (d, c) - 上塗り (b, a) であった。

制作工程について、漆塗り e 層はボロボロになっており、赤色塗装 f 層の表面側も削れている。e 層の IR スペクトルの結果とこれら状況から、e 層は劣化が非常に進行した状態で、下の f 層にも影響が出ていたと予想される。また赤色塗装 d 層の表面側も少し削れており、IR スペクトルの結果からも劣化していることが推察される。そして c 層および b 層は剥離して、a 層の表面側は劣化が進行して変色していた。つまり e~h 層までがはじめの塗膜構造であったが、劣化により表面が荒くなってしまったので、修復で赤色塗装 (d 層) を行った。しかし、d 層もまた劣化して表面が荒くなったので、再度修復で赤色塗装 (c 層) および漆塗り (b 層) を行ったが、これらも劣化し剥離してしまったため上塗りの修復 (a 層) を行ったと推察することができる。しかしながら、はじめの赤色塗装にはベンガラと朱であるのに対して、塗り直しではベンガラだけになっていたことについて、おそらく塗り直しの時点では朱が入手出来なかったためベンガラを代用にしたと考えられる。

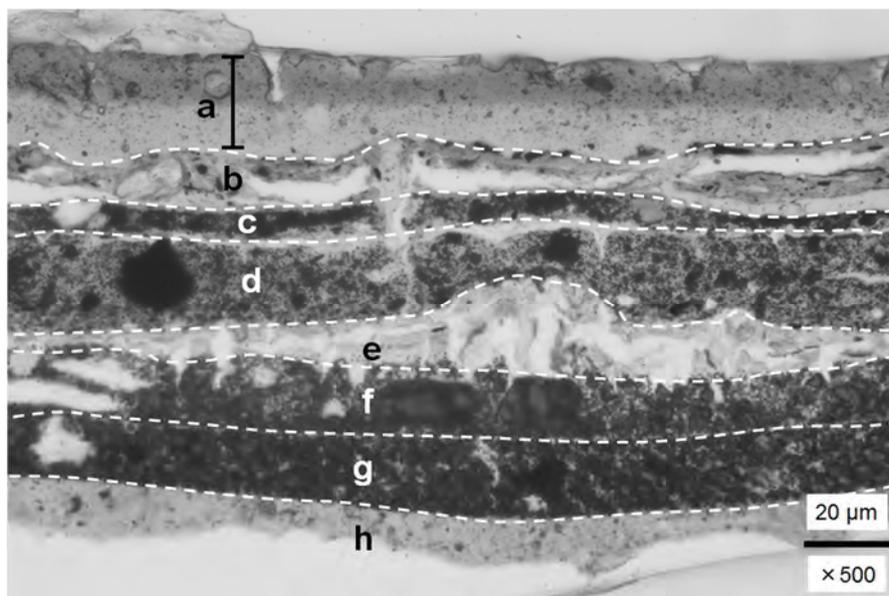


Figure 6-1 No. 1170 クロスセクション図

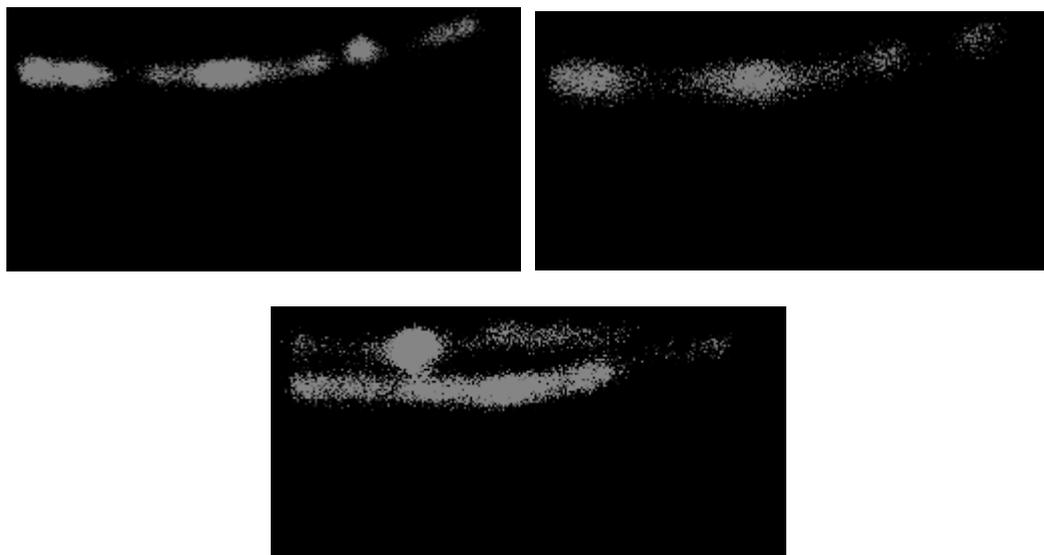


Figure 6-2 No. 1170 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像(左 : Hg、右 : S、下 : Fe)

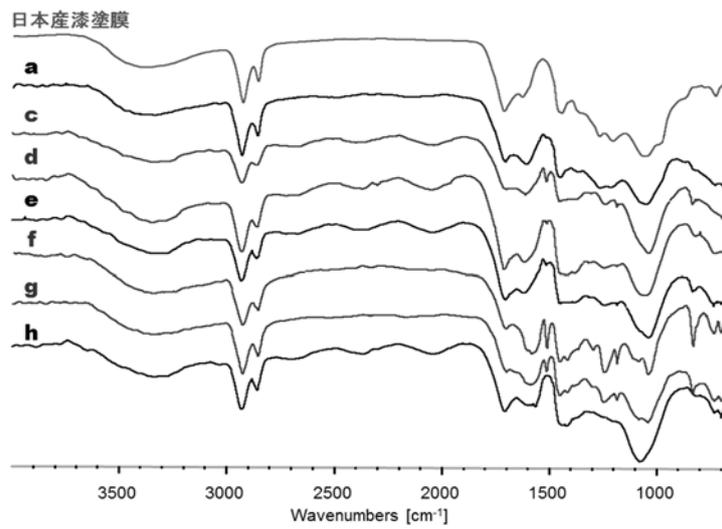


Figure 6-3 No. 1170 クロスセクションにおける IR スペクトル

4.1.7. 浅鉢 No. 1171

塗膜構造はおよそ 3 層であることが確認でき、a 層の上に剥がれた層のようなものが見えており、これも塗膜層であるかもしれない (Figure 7-1)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、赤色塗装 a, b 層から Fe が検出された (Figure 7-2)。これより赤色塗装に用いられた赤色顔料は酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラであることが判明した。また a, b 層のベンガラは棒状粒子がありパイプ状ベンガラであると推察される。しかし、棒状粒子は少なく、質の低いパイプ状ベンガラであると考えられる。ATR-FT/IR 分析より、各層において漆と同様なスペクトルが得られていることから、製品の制作工程は下塗り (c) - 赤色塗装 (a, b) であることが示唆された (Figure 7-3)。また下塗り (c) は、夾雑物がなく水球やゴム質などの微粒子もないため、きれいに精製し、なやし・くろめを行った素黒目漆であると推察される。

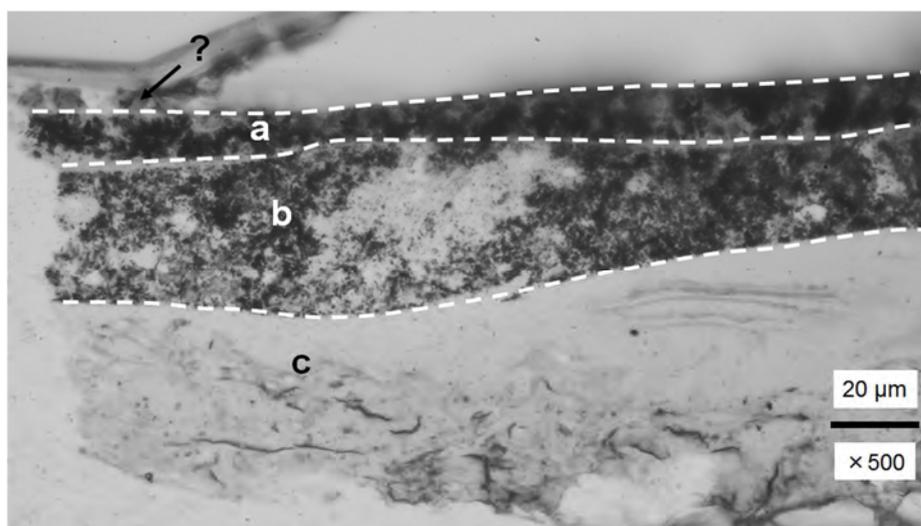


Figure 7-1 No. 1171 クロスセクション図

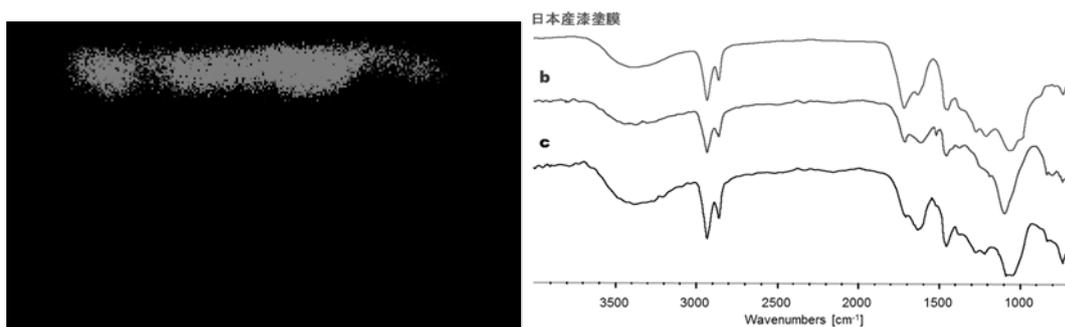


Figure 7-2 No. 1171 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像 (Fe) (左)

Figure 7-3 No. 1171 クロスセクションにおける IR スペクトル (右)

4.1.8. 樹皮 No. 1139

塗膜構造は3層であり、そのうち表面側2層 (a, b) は赤色塗装であることが確認できた (Figure 8-1)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、赤色塗装 a 層からは Hg と S、赤色塗装 b 層からは Fe が検出された (Figure 8-2)。これより赤色塗装に用いられた赤色顔料として、a 層は硫化水銀 (HgS) から成る朱で、b 層は酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラであることが判明した。ATR-FT/IR 分析より、c 層を除いて各層において漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 8-3)。このことからこの製品の制作工程は、漆の下塗 (c) - ベンガラ漆 (b) - 朱漆 (a) であることが示唆された。b 層のベンガラは棒状粒子が確認されず、球形な粒子ばかりであるため、パイプ状ベンガラではない他の種類のベンガラであることが推察される。a 層の朱は細かい粒子の中に大粒な粒子が含まれている。また a 層は膜厚が薄いところや厚いところが見られる。これは b 層を塗った後の凹凸に合わせて塗り、最終的に平滑にしたためであると推察される。

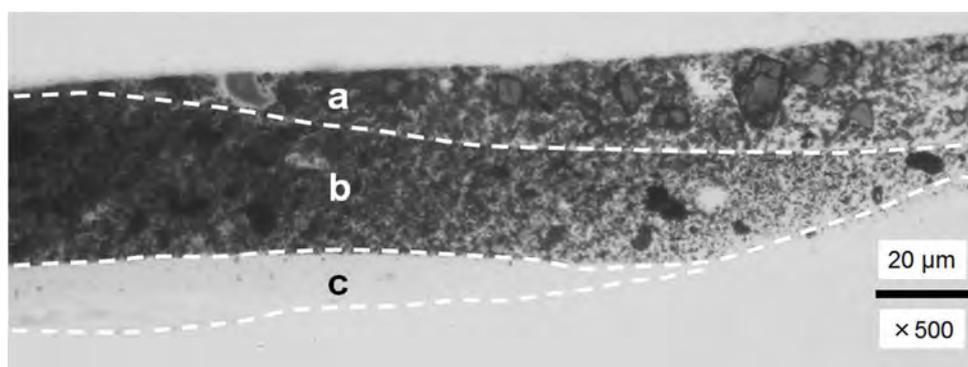


Figure 8-1 No. 1139 クロスセクション図

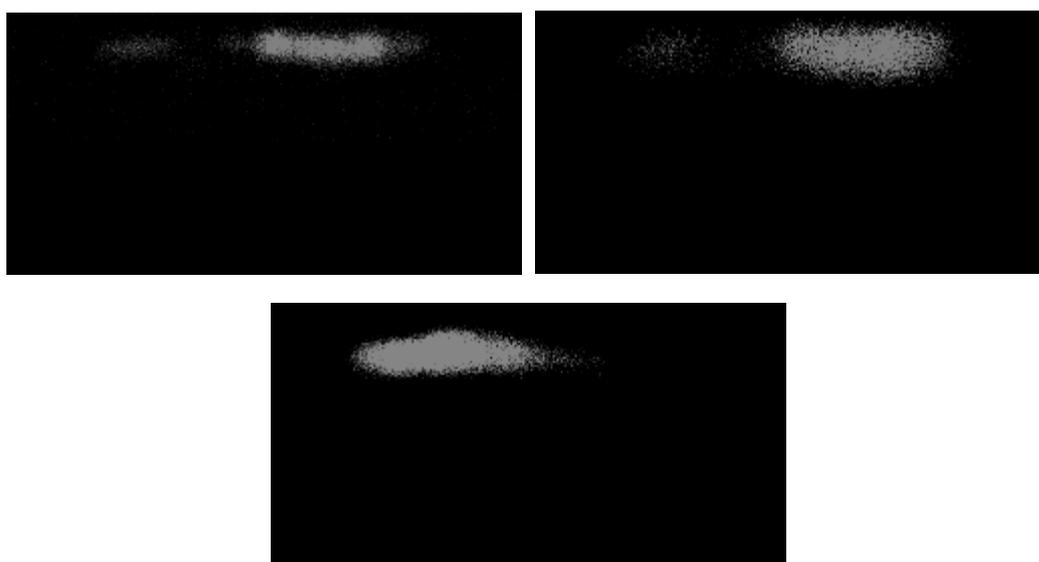


Figure 8-2 No. 1139 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像 (左 : Hg、右 : S、下 : Fe)

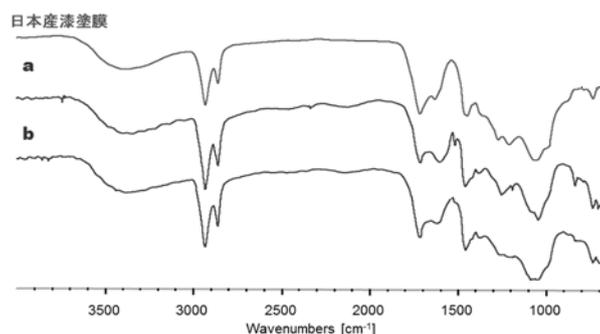


Figure 8-3 No. 1139 クロスセクションにおける IR スペクトル

4.1.9. 樹皮 No. 1174

塗膜構造は2層であり、赤色塗装 a 層と下塗り b 層であることが確認できた (Figure 9-1)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析のマッピング結果より、赤色塗装 a 層からは Hg と S が検出された (Figure 9-2)。これより赤色塗装に用いられた赤色顔料は硫化水銀 (HgS) から成る朱であることが判明した。ATR-FT/IR 分析より、各層において漆と同様なスペクトルが得られたことから、この製品の制作工程は、漆の下塗り (b 層) - 朱漆 (a 層) であることが示唆された (Figure 9-3)。a 層の朱は大粒がなく細かい粒子が均一に混ぜられている。また漆の下塗り b 層は、夾雑物がなく水球やゴム質などの微粒子もない。そのためきれいに精製し、なやし・くろめを行った素黒目漆であると推察される。

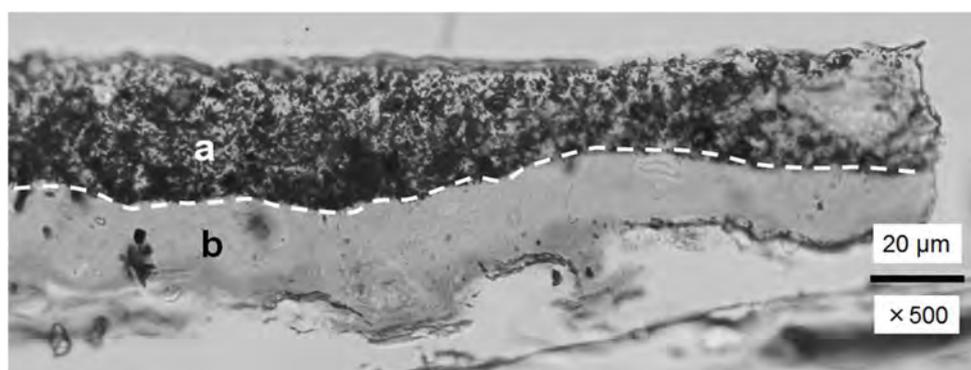


Figure 9-1 No. 1174 クロスセクション図

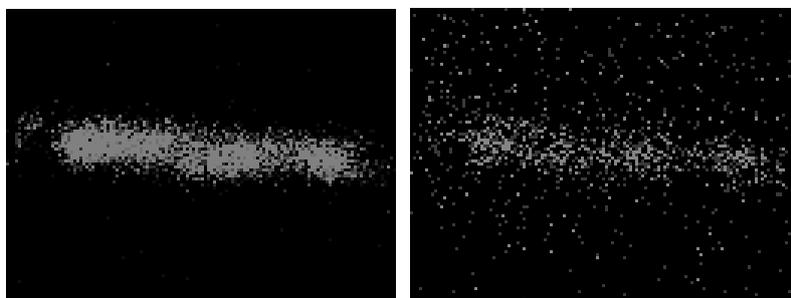


Figure 9-2 No. 1174 クロスセクションにおける ED-XRF マッピング画像 (左 : Hg、右 : S)

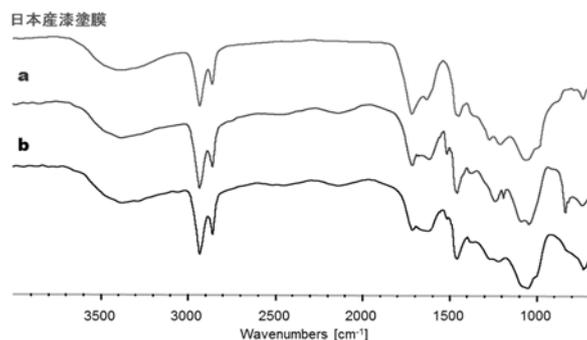


Figure 9-3 No. 1174 クロスセクションにおける IR スペクトル

4.2. 木製品の熱分解-GC/MS 分析

椀 No. 007 や鉢 No. 1004 / No. 1134 / No. 1171 の TIC からはスクアレンやコレステロールなどのステロイドが検出された (Figure 10-1, 10-2)。これらの化合物はアスファルト成分に含まれるが、他にも植物、動物、菌類の生体内で生合成される。鉢 No. 1004 のクロスセクションにおいて下地として炭粉漆と思われる黒色物質は確認されたが、アスファルトらしきものは確認されていない。また椀 No. 007 や鉢 No. 1134 / No. 1171 のクロスセクションにおいてアスファルトに由来するような黒色物質は確認されていない。そのため検出されたステロイド類は試料の付着物あるいは塗装に用いられたベンガラ中の土壌微生物や菌類由来であることが考えられる。

すべての木製品の m/z 108 の抽出イオンクロマトグラムにおいて、P7 (3-Heptylphenol), P15 (3-Pentadecylphenol) の存在が確認され、塗料として *Toxicodendron vernicifluum* 樹の漆が利用されていることが示唆された (Figure 10-3)。樹皮 No. 1139 では感度が悪く P7, P15 の存在をはっきりと確かめることができなかった。そこで、 m/z 91 のイオンクロマトグラムよりアルキルベンゼンについて確認したところ、B1~B9 (Methylbenzene~Nonylbenzene) の存在を確認できた (Figure 10-4)。そのため *Toxicodendron vernicifluum* 樹の漆の利用が示唆された。

また鉢 No. 003 / No. 009 / No. 1004 / No. 1134 の m/z 60 の抽出イオンクロマトグラムにおいて、短鎖脂肪酸 F6~F9 (Hexanoic acid~Nonanoic acid) および長鎖脂肪酸 F14~F18 (Tetradecanoic acid~Octadecanoic acid) のピークが検出された (Figure 10-5)。これらは油の成分であるトリグリセリドを構成する高級脂肪酸の熱分解物として生じる。そのため油を利用した可能性が示唆され、漆と混ぜて塗装に用いていることが考えられる。

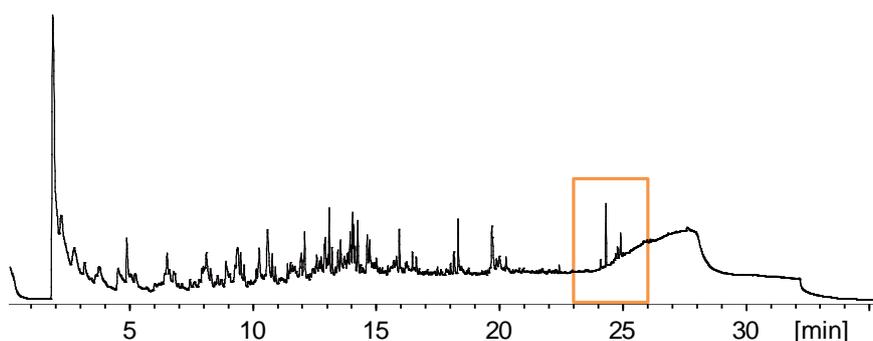


Figure 10-1 No. 1004 TIC

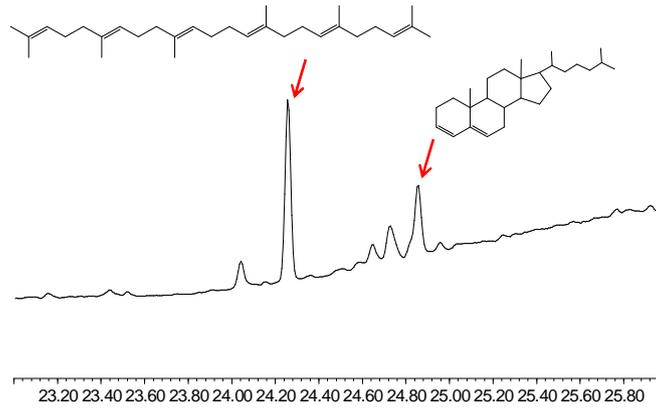


Figure 10-2 No. 1004 TIC (拡大 R.T. 23.00 min ~ 26.00 min)

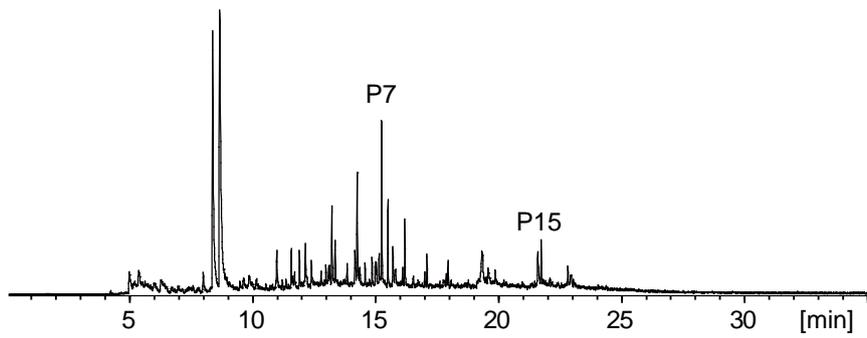


Figure 10-3 No. 003 I.C. (m/z 108)

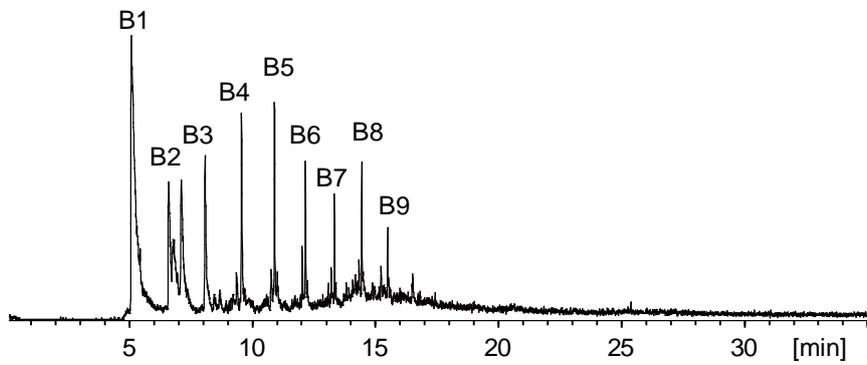


Figure 10-4 No. 1139 I.C. (m/z 91)

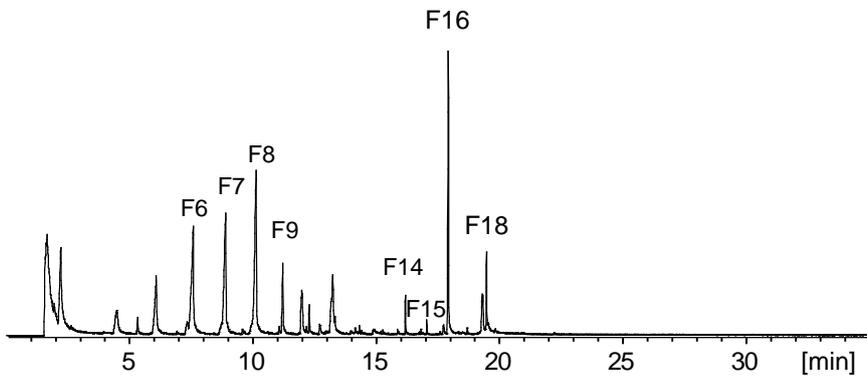


Figure 10-5 No. 003 I.C. (m/z 60)

5. まとめ

南鴻沼遺跡より出土した木製品 (No. 003 / No. 007 / No. 009 / No. 1004 / No. 1134 / No. 1170 / No. 1171 / No. 1139 / No. 1174) は、*Toxicodendron vernicifluum* 樹から採取されるウルシオールを主成分とする漆液を材料として利用していることが判明した。また赤色顔料として硫化水銀 (HgS) から成る朱や酸化鉄 (Fe₂O₃) から成るベンガラが存在が確認でき、これらの赤色顔料を漆と混ぜて赤色塗装が施されていた。赤色塗装に用いられた赤色顔料のうちパイプ状ベンガラの利用が数多く見られた。パイプ状ベンガラは沼地に生息する鉄バクテリアの排出物により形成されるものである [1, 2]。南鴻沼遺跡は低湿地帯に存在し水場遺構も発見されていることから、製品に利用されているパイプ状ベンガラは水場から採取していたものであると考えられる。

これまでに分析した南鴻沼遺跡出土の木製品の結果をまとめた図を **Figure 10-6** に示した。顔料の使い分けについて、中期ではベンガラを利用し、後期になると朱とベンガラを併用した利用が見られるようになり、晩期でも朱とベンガラが使用されている。これより朱は縄文時代後期くらいになり利用されはじめていることが推察される。また朱は鉱山から採取しなければならないが、関東地域には朱が産出する鉱山がないため他地域から流入してきており、朱の産出地である西日本や北海道から供給されていたと考えられる [3]。

赤色塗装の重ね塗りについて、ベンガラは比較的多層であり、朱は 2 層程度という結果であった。また赤色塗装の塗り方では、ベンガラの上に朱が塗られている場合がほとんどであった。このような赤色顔料の使用頻度や使い方の違いは、顔料の採取量に関係があると予想される。すなわちベンガラは赤土や鉄錆、生物由来のため採取量は十分にあるが、朱は産出地域の鉱山から採取するため簡単に入手できず量に限りがあったことが挙げられる。これらの理由から、朱は貴重な存在として扱われていたことが伺える。そのため製品の重要性に応じて、朱の代用にベンガラを用いて赤色塗装を行い、ベンガラの上に朱を用いることで朱の量を抑えつつ製品の高貴さを表現していたと考えられる。

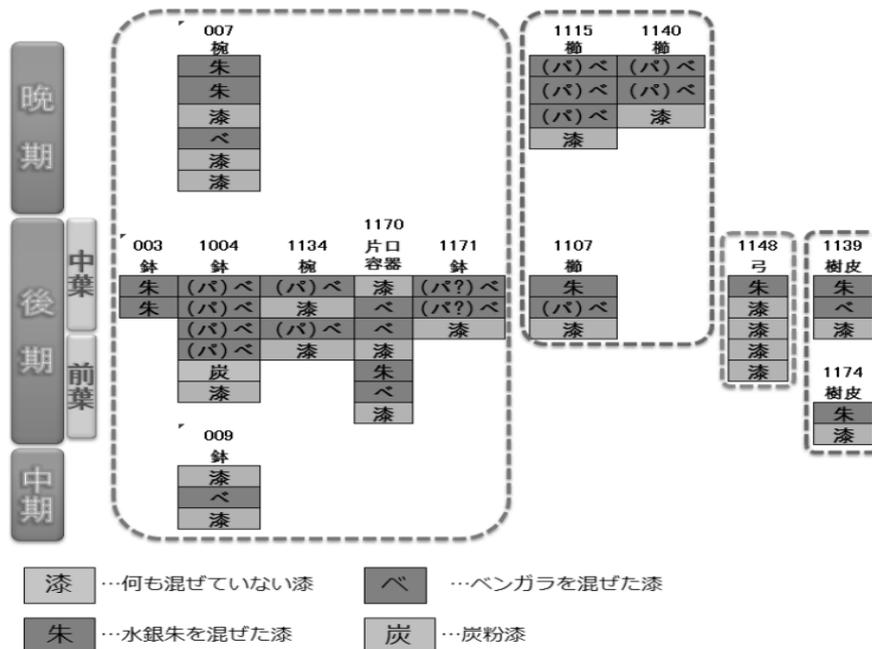


Figure 10-5 木製品の塗膜構造まとめ

6. 謝辞

分析試料を恵与して頂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。

参考文献

[1] 北野信彦 「古代木造建造物のベンガラ塗装に関する研究（Ⅱ）ーパイプ状ベンガラ生産と使用に関する基礎的調査ー」 考古学と自然科学 56 (2007) 41-63

[2] H. Hashimoto, S. Yokoyama, H. Asaoka, Y. Kusano, Y. Ikeda, M. Seno, J. Takeda, T. Fujii, M. Nakanishi, R. Murakami, Characteristics of hollow microtubes consisting of amorphous iron oxide nanoparticles produced by iron oxidizing bacteria, *Leptothrix ochracea*, *J. Magn. Magn. Mater* 310 (2007) 2405-2407.

[3] 山口大学工学部学術資料展示館
http://www.msoc.eng.yamaguchi-u.ac.jp/collection/element_24.php

ミャンマー産漆樹液とエポキシ樹脂および アミン系有機ケイ素化合物を用いた防錆塗料の開発

平野 遼、宮腰哲雄

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻

1. はじめに

鉄は工業的利用価値の高い金属だが、錆びを発生するという欠点のため、防錆処理を必要とする。代表的な防錆処理として「クロメート処理」が広く利用されてきた。クロメート処理はめっき皮膜の化成処理であり、亜鉛めっきに光沢性と耐食性を付加させる。高い耐食性、薄膜、塗装との密着性向上、染色可能といった特徴があり、特にねじ類などに多く用いられてきた [1]。しかし近年になり、クロメート処理の際に発生する六価クロムは人体および環境に対して極めて有害であることが判明した。現在では RoHS 指令をはじめとする指令により、6 価クロムの使用は世界的に制限されている。そこで本研究では漆を用いることで、有害物質である六価クロムを用いない防錆塗料の作製を目的とした。漆とは、漆の木などの樹木を傷つけたときに分泌する樹液であり、その中に含まれる脂質成分の重合により塗膜を形成する。漆は再生可能な植物資源であり、環境問題やグリーンケミストリーといった観点で注目に値する資源である。漆樹液の主成分はウルシオールやチチオールといった脂質で、油中水球型エマルションを構成している。脂質は漆液中の酵素による酸化重合、空気中の酸素による自動酸化重合や、熱重合によって塗膜を形成する [2]。塗膜は高光沢、強靱性、耐熱性、耐水性、耐薬品性、耐屈曲性といった様々な特徴を持つ。また鉄基盤上に焼き付けを行うことで、漆は金属に密着し、強度が増すことが知られている。この技法は正倉院文書に記載されており、また正倉院の遺品の中にも錠、鏝など金属に漆を塗られたものが見られる [3]。

漆は再生可能資源であり環境に悪影響を及ぼす物質を含まないことから、クロメート処理よりも環境にやさしい。また漆は鉄基盤上で耐久性のある塗膜を形成することができるので、防錆効果の高い塗料として期待できる。防錆処理を施した鉄は黒く染めるという習慣があるが、この点についても漆は顔料を用いなくとも黒色を有するという利点がある。本研究では漆として安価かつ、濃い黒色であり、塗膜の柔軟性に優れるミャンマー産漆を利用している。漆は 150°C 以上の熱を与えることによって硬化させることが可能である。一般的に漆は湿度・温度環境による自然硬化を行うが、本研究では鉄を塗膜基盤としているため熱硬化の方が工業化に際し効率が良いと考えた。加えて加熱により硬化を行うと漆特有の深みのある黒色を得ることができる。これは加熱によって漆の脂質成分は鉄と錯体を作るためと言われている。

我々は漆の持つ耐久性、熱硬化性、防錆性の向上を図るため、漆に有機ケイ素化合物であるメチルシリケート 51 (MS51) を添加した「MS51 添加漆」を用いて研究を行ってきた [4]。有機ケイ素化合物は、炭素鎖骨格上に炭素と金属原子であるケイ素の C-O-Si 結合を持った有機金属化合物の一種である。主な用途は塗料の充填剤や改質剤であり、塗料の化学的、機械的性質を改良するために用いられている。このときもたらされる効果として塗料の乾燥速度や塗膜硬度の上昇、基盤と塗料の密着性改善などが上げられる。有機ケイ素化合物がこのような効果をもたらす理由は有機ケイ素化合物がシランカップリング剤として働くためである [5]。中でも MS51 はテトラメトキシシランオリゴマーであり、反応性の高いメトキシ基を有しているために漆と鉄基盤の密着性を大きく向上させる。

2. 実験

本研究では、新たに漆にビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (BPAE)、3-(2-Aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AATMS) を添加した「エポキシ変性ハイブリッド漆」による防錆塗料の開発を試みた。有機ケイ素化合物を添加し、有機-無機ハイブリッド化すると漆の性能が向上することは先述の通りである。同様にエポキシ樹脂と有機ケイ素化合物によるハイブリッド材料が高い性能を示すといった報告は多く見られる [6-10]。さらにアミン系有機ケイ素化合物を用いることで、そのアミノ基とエポキシ樹脂のエポキシ基が開環反応を起こすと考えられ、漆、エポキシ樹脂、アミン系有機ケイ素化合物の強固な三次元網目構造の形成が期待できる。実際に中国産素黒目漆液にビスフェノール A 型エポキシ樹脂 BPAE、アミン系有機ケイ素化合物 AATMS を添加した材料は高い乾燥性と成形性を示すことが、過去に報告されている [11]。本論文では MS51 添加漆とエポキシ変性ハイブリッド漆について、膜厚、耐食性、塗膜硬度、密着性、色味の観点から評価した。

2.1 材料

研究で使用する漆はミャンマー産生漆であり、株式会社箕輪漆行 (福井県、日本) より購入した。Tetramethoxysilane oligomer (MS51) は、コルコート株式会社 (東京都、日本) より購入した。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (BPAE, Epoxyclear 305114) はアイレジン株式会社 (東京都、日本) から購入した。3-(2-Aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AATMS) は東京化成工業株式会社 (東京都、日本) から購入した。本研究で使用したこれらの化合物の化学構造を **Figure 1** に示す。ただしミャンマー産生漆については主成分であるチチオールを示す [2]。

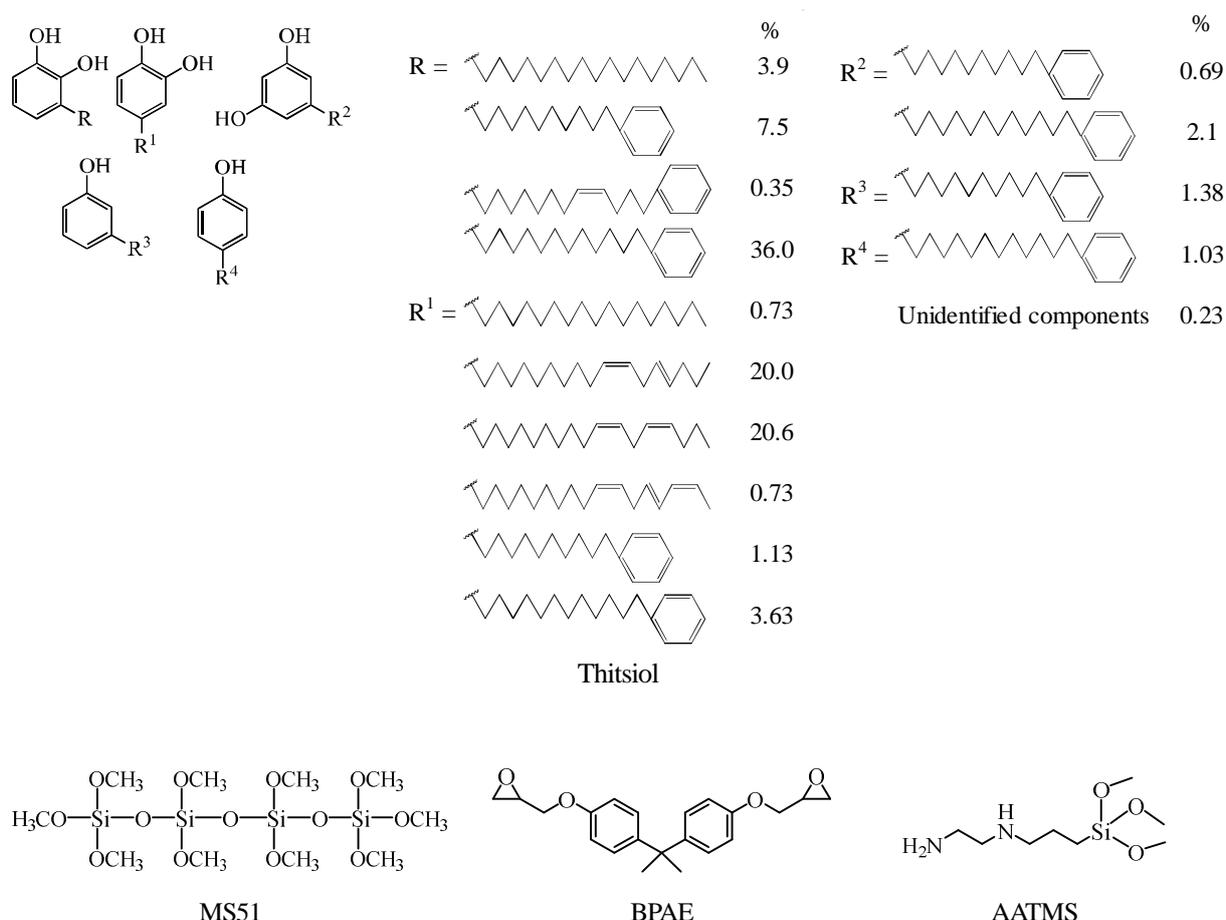


Figure 1 Chemical structure of thioliol, Tetramethoxysilane oligomer (MS51), bisphenol-A epoxy (BPAE), and 3-(2-Aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AATMS)

基盤として、3種類の鋼板を用いた。冷間圧延鋼板 SPCC-SD は、未化成処理鋼板である。リン酸亜鉛処理鋼板 SPCC-PB は、リン酸塩処理浴することで表面に結晶性の皮膜が形成された鋼板である。ボンデ鋼板 SECC は、表面に電気溶融により亜鉛めっき処理を施した電気亜鉛めっき鋼板である。全ての鋼板のサイズは 1.0×30×70 mm φ5-1 で、株式会社パルテック（神奈川県、日本）より購入した。鋼板はアセトンで脱脂して用いた。

2.2 MS51 を用いたハイブリッド漆の調製

ミャンマー産生漆に MS51 を 10wt%、希釈溶媒のトルエンを 400wt% 加え、30 分間攪拌し調製した。調製した塗料を基盤に浸漬塗布し、200°C/20 分の条件でオープンで熱硬化を行った。硬化後に再度浸漬塗布と熱硬化を繰り返し、多層塗膜を形成した。

2.3 エポキシ変成ハイブリッド漆の調製

ミャンマー産生漆に BPAE、AATMS および希釈溶媒のトルエンを様々な量加え、30 分間攪拌し塗料を調整した。調製した塗料を基盤に浸漬塗布し、オープンで熱硬化を行った。硬化後に再度浸漬塗布と熱硬化を繰り返し、多層塗膜を形成した。

2.4 分析

塗膜の厚さ Thickness

株式会社本田ビジネスシステムズのモデル6000-1膜厚計を使用した。塗膜のそれぞれ異なる箇所を複数回計測し、その平均値を塗膜の膜厚とした。

促進塩水噴霧試験 Promotion salt solution test (PSST)

塗膜の防錆評価である。調製促進塩水は、JIS Z 2371 に示される塩水噴霧試験の約18倍で腐食を進行させる能力があり、塩水噴霧試験における1000時間の耐食性は促進塩水試験では56時間ほどで評価できる。本研究ではこの56時間を一つの目標とした。

促進塩水は5wt%食塩水100 mlに30wt%過酸化水素水5 ml、濃硫酸1dropを加え調製した。試験は調製した促進塩水に塗膜基盤を浸漬して行った。サンプルのうち塗膜部分のみの耐食性を評価するため、基盤の端の塗膜が薄い部分を塗膜保護用テープにより保護した。塗膜保護用テープは株式会社寺岡製作所製サーキットテープ No. 6470.1を用いた。塗膜の劣化および錆びは塗膜の膨れ(blister)、剥がれ(peel)、錆び(rust)の段階で起こる。これを目視で観察し、b, p, rで評価を行った。12時間経過までは1時間ごと、以後はそれぞれ24時間、48時間、56時間を観測し、56時間で終了とした。

1種類につき3サンプルを用い、平均値を求めた。

鉛筆硬度試験 Pencil hardness

JIS K 5600 に基づく塗膜の硬度評価試験である。ヨシミツ精機 MODEL 0-221 鉛筆ひっかけ硬度試験機および三菱鉛筆の硬度測定用鉛筆を使用した。加重 500 g で塗膜表面に当てた鉛筆を移動し、塗膜に傷がつかない鉛筆硬度のうち最も硬いものをその塗膜の硬度とした。鉛筆硬度は 6B<...<B<HB<F<H<...<8H の順であり、8H が最も硬い。

密着試験 Adhesion

塗膜の基盤への密着性評価である。JIS K 5600-5-6に従った。太佑機材株式会社製スーパーカッターガ

イドSCGとカッターナイフを用いて100マスの傷を塗膜に付けた。1つのマスは1 mm四方の正方形とした。続いて基盤目部分にセロハンテープを張ったのち勢いよく剥がし、剥がれたマス数で密着性の試験を行った。

光沢度・色差試験 Lightness and color

BYK Gardne 製 Color-Guide を用いて塗膜表面の色差および光沢度を測定した。光源: D65、視野角度: 2°、表色系: L*a*b*の条件で測定を行った。色差計は色を xyz の3軸に分解して数値化する装置で、変化した距離を色差と呼ぶ。垂直方向は L*と呼び明るさを表す明度軸で、0に近いと黒、100に近いと白を示す。水平左右方向は a*と呼びマイナスは緑、プラスは赤を示す。水平上下方向は b*と呼びマイナスは青、プラスは黄を示す。光沢度とは、物の表面にあたった光の正反射の程度を表す量のことであり、光沢度は G で表され、値が大きいほど塗膜の平滑性が高く光沢があることを示す。

3. 結果と考察

3.1 ミャンマー産漆に対する BPAE/AATMS 添加量の検討

ミャンマー産漆液への BPAE/AATMS 添加量を検討した。基盤には SPCC-SD を用い、熱硬化は 200°C/20 分の条件で、2層塗膜を形成した。また、比較対象として添加剤未添加のミャンマー産漆塗膜、ミャンマー産漆に MS51 を 10wt% 添加した MS51 添加漆塗膜、BPAE や AATMS のみの塗膜を作製・評価した (Table 1)。促進塩水試験前のサンプルの写真を Picture 1 に、促進塩水試験後のサンプルの写真を Picture 2 に示す。

Table 1 Effect on film properties of epoxy modified hybrid lacquer by additive ratio

Entry ¹⁾	Addition ratio [wt%]			Thickness [μm]	PSST [h]	Pencil hardness	Adhesion	Lightness and color ³⁾			
	Lacquer	BPAE	AATMS					L*	a*	b*	G
1	100	0	0	5	4	4H	0/100	6.38	8.26	5.05	61.7
2 ²⁾	100	0	0	4	6	7H	0/100	3.07	1.67	1.33	64.4
3	0	100	0	-	-	-	-	-	-	-	-
4	0	50	50	4	2	8H	0/100	47.53	0.28	10.17	8.3
5	0	0	100	12	1	8H	0/100	43.32	0.35	11.20	24.1
6	100		2.5	8	3	5H	0/100	5.21	5.69	4.25	54.3
7	100		5	9	10	4H	0/100	4.94	4.94	3.74	43.6
8	100	5	10	6	5	6H	0/100	5.77	5.80	4.70	40.0
9	100		15	6	48	3H	0/100	3.71	7.38	4.99	84.1
10	100		7.5	7	5	5H	0/100	6.13	8.44	6.35	69.9
11	100		15	6	8	3H	0/100	7.82	11.61	10.84	84.4
12	100	15	30	10	48	3H	0/100	6.63	13.66	8.39	77.6
13	100		45	11	7	3H	0/100	15.73	16.12	21.85	58.5
14	100		15	12	56	H	0/100	6.03	11.48	7.96	79.3
15	100		30	12	12	H	0/100	8.93	15.11	12.34	79.0
16	100	30	60	19	>56	2H	0/100	13.78	18.17	21.17	85.1
17	100		90	52	>56	3H	100/100	5.39	16.40	7.54	71.5
18	100		22.5	10	6	4H	0/100	8.09	14.22	11.88	74.1
19	100		45	17	56	4H	0/100	14.03	16.37	21.06	73.2
20	100	45	90	27	>56	6H	100/100	10.09	19.26	15.32	78.6
21	100		135	33	24	6H	100/100	9.47	19.07	13.94	71.4

1) Curing condition 200°C - 20 min

2) Addition: Methyl silicate 51 Ratio: 10wt%

3) L*: Lightness, a*: +: red -: green, b*: +: yellow -: blue, G: 65/10°

Entry 3 の BPAE のみの塗料は、200°C/20 分の条件では硬化に至らなかった。Entries 6-8 では、均一な塗膜が得られなかった。また塗料の攪拌調製時に、Entry 16 は緩やかに、Entries 17, 21 は急激にゲル化が進行し、特に Entries 17, 21 では塗布乾燥後に塗り斑が生じた。BPAE より 60wt% 以上多く AATMS を加えることにより、急激なゲル化が進行することが確認された。これは反応性が高い AATMS が、漆を取

り込みながら重合していくことによると考えられる。

膜厚測定により、BPAAE・AATMSを多く加えるほど塗膜が厚くなることが示唆された。これはBPAAEの粘度が高いこと、調製した塗料の重合が進行し粘度が増加することによると見られる。

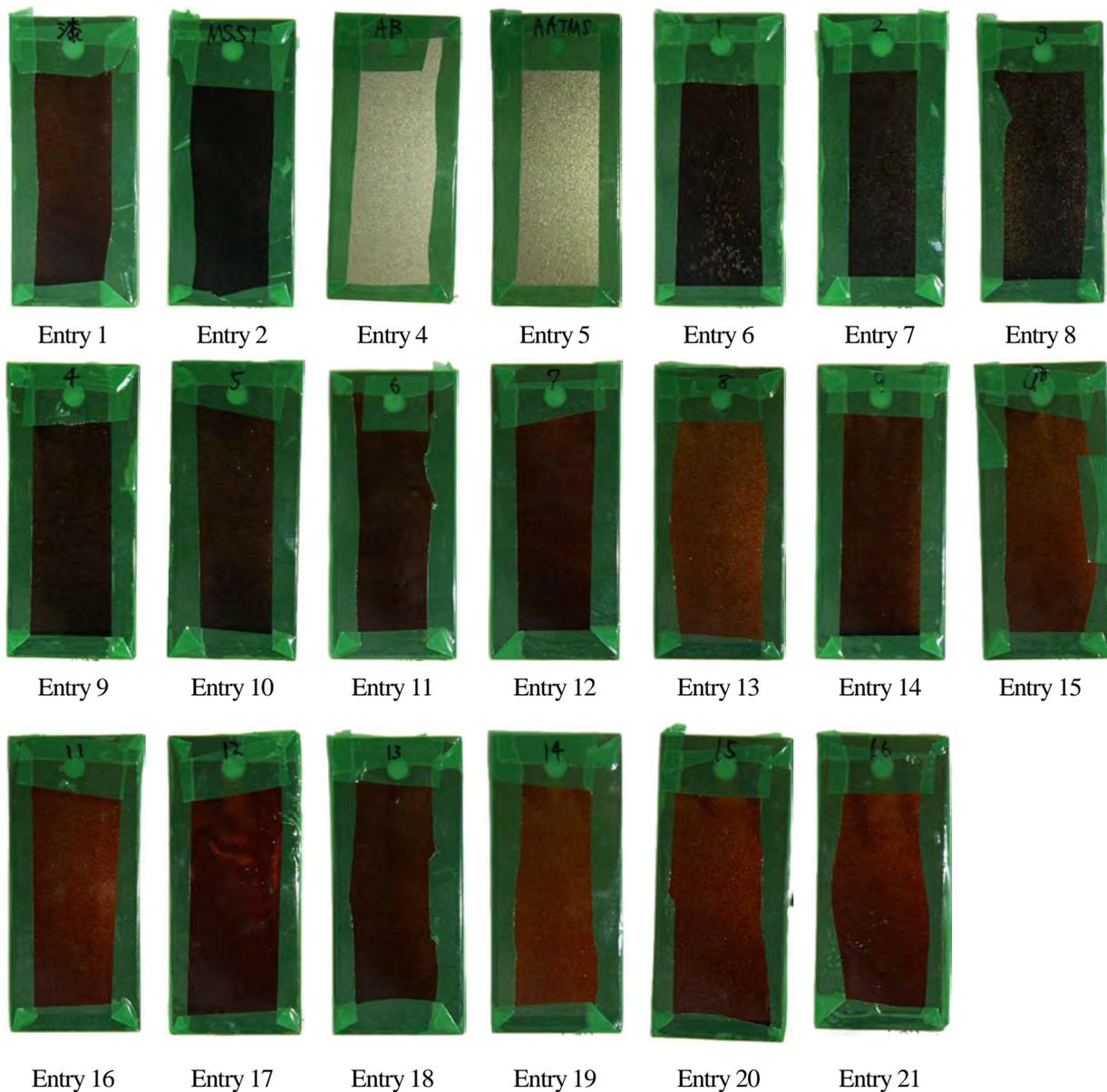
促進塩水試験の結果、BPAAE添加量30wt%の試料が高い耐食性を示し、次いで45wt%の試料が高かった。これはBPAAE添加量が多いと塗膜が比較的厚くなるためであると推察される。

鉛筆硬度測定により、BPAAEを多く加えるほど硬度が下がり、AATMSをBPAAEに対し過剰に加えるほど硬度が上がる傾向が見られた。これはそれぞれBPAAE、AATMSの性質が優位に表れたことによると考えられる。

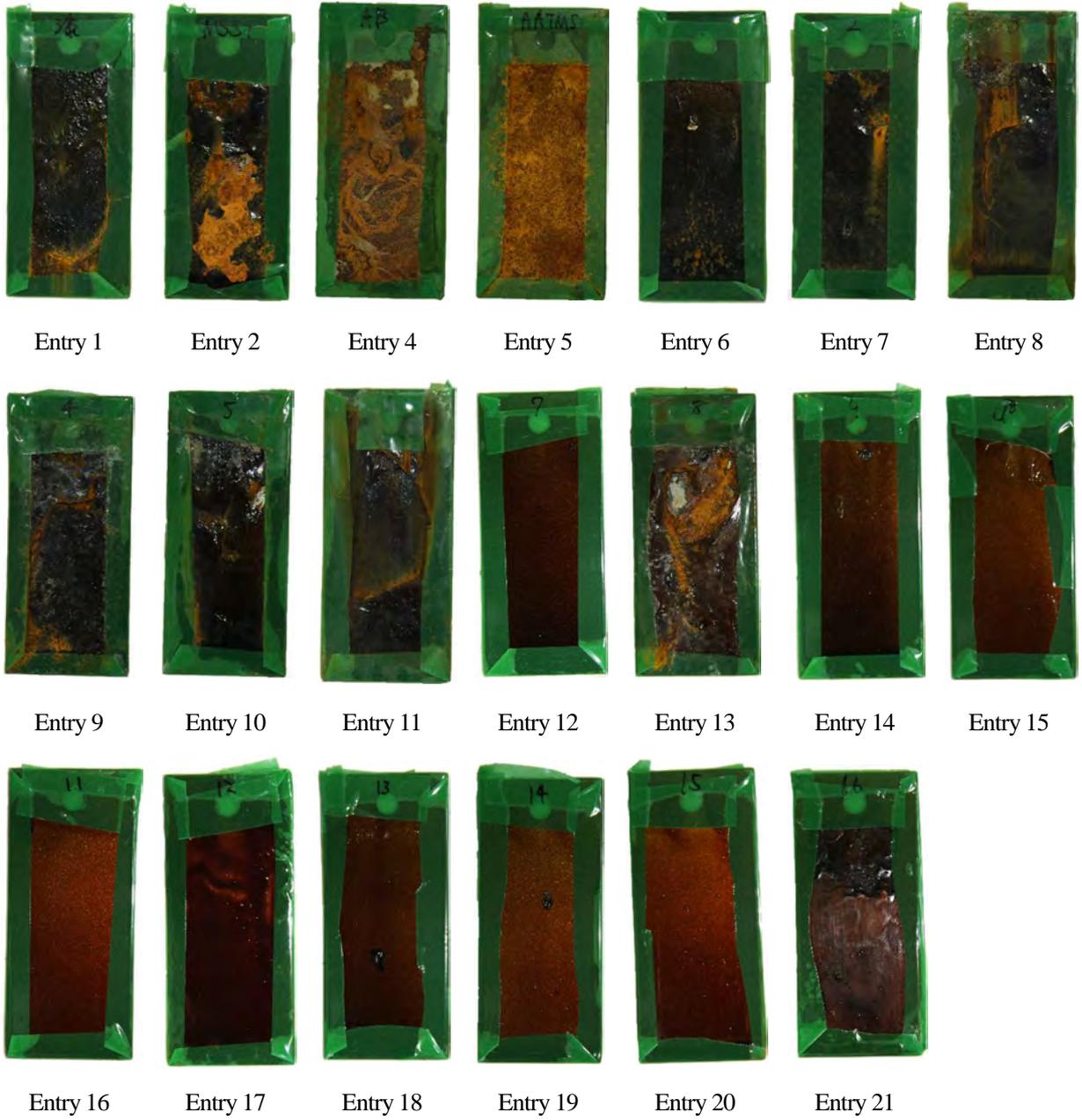
碁盤目試験では、Entries 17, 20, 21が非常に低い密着性を示した。

BPAAEを多く加えるほど黒味が低下し、赤味・黄味が上昇する傾向にあった。Entries 10–21は、Entry 1の生漆に比べ低い黒味を示した。これはEntries 4, 5の色差から、BPAAEとAATMSの黄味が高く黒味が低い性質を反映していると推察できる。

本研究では薄膜かつ高い耐食性を有することを最も重視するため、最適なBPAAE/AATMS添加量は5wt%/15wt%、15wt%/30wt%または30wt%/15wt%であった。



Picture 1 Lacquer paintings before PSST (Table 1)



Picture 2 Lacquer paintings after PSST (Table 1)

3.2. Examination of heat curing conditions of epoxy modified hybrid lacquer

3.1.より、BPAE/AATMS はそれぞれ 5wt%/15wt%、15wt%/30wt%または 30wt%/15wt%添加することで薄膜かつ高い耐食性を示すことが分かった。そこでそれぞれの添加量のエポキシ変性ハイブリッド漆について、熱硬化条件の検討を行った。

ミャンマー産生漆に BPAE/AATMS をそれぞれ 5wt%/15wt%、15wt%/30wt%、30wt%/15wt%添加した。基盤には SPCC-SD を用い、熱硬化は 200°C で 5, 10, 15, 20, 25 分の条件で、2 層塗膜を形成した。また、比較対象として添加剤未添加のミャンマー産生漆塗膜、ミャンマー産生漆に MS51 を 10wt%添加した MS51 添加漆塗膜を作製・評価した。結果を Table 2 に示す。

Table 2 Effect on film properties of epoxy modified hybrid lacquer by curing condition

Entry ¹⁾	Addition ratio [wt%]			Curing time [min]	Thickness [μm]	PSST [h]	Pencil hardness	Adhesion	Lightness and color ³⁾			
	Lacquer	BPAE	AATMS						L*	a*	b*	G
1	100	0	0	20	6	3	5H	0/100	4.82	9.07	6.06	85.2
2 ²⁾	100	0	0	20	5	3	5H	0/100	1.63	1.39	1.10	90.4
3				15	6	<1	8H	0/100	49.78	0.30	7.59	5.3
4	0	50	50	20	4	2	8H	0/100	49.39	0.36	7.60	6.9
5				25	3	3	8H	0/100	48.56	0.52	8.53	7.4
6				15	8	15	2H	0/100	3.71	6.72	4.15	92.4
7		5	15	20	8	12	3H	0/100	3.11	6.85	3.91	92.5
8				25	8	10	5H	0/100	2.62	6.48	3.63	97.1
9				15	9	40	2H	0/100	8.76	14.60	11.77	85.9
10	100	15	30	20	12	32	3H	0/100	4.85	12.81	7.06	93.1
11				25	12	13	2H	0/100	3.68	9.30	4.54	88.1
12				15	8	32	5H	0/100	4.49	10.28	6.49	91.0
13		30	15	20	10	24	5H	0/100	3.86	9.46	5.65	91.5
14				25	9	32	5H	0/100	4.69	9.04	4.87	87.7

1) Curing condition 200°C

2) Addition: Methyl silicate 51 Ratio: 10wt%

3) L*: Lightness, a*: +: red -: green, b*: +: yellow -: blue, G: 65/10°

全てのサンプルは、10 分以下の加熱時間では硬化しなかった。

Entries 6–14 のエポキシ変性ハイブリッド漆のサンプルは Entry 1 の生漆や Entry 2 の MS51 添加漆のサンプルと比べ厚くなった。これは BPAE の高い粘度によると考えられる。

促進塩水試験の結果、Entry 9 が最も高い耐食性を示した。Entries 6–14 のエポキシ変性ハイブリッド漆のサンプルは、Entry 1 の生漆や Entry 2 の MS51 添加漆のサンプルよりも高い耐食性を示した。

Entries 12–14 が高い硬度を示した。BPAE を多く加えるほど硬度が上昇する傾向が見られた。

Entries 6–8 が、濃い黒色と高い光沢を示した。これは、添加剤の割合が比較的少なく、黒色である漆の濃度が濃いためと考えられる。

以上の結果から、BPAE/AATMS 添加量が 15wt%/30wt% で熱硬化条件が 200°C/15 分の Entry 9、または BPAE/AATMS 添加量が 30wt%/15wt% で熱硬化条件が 200°C/15 分の Entry 12 が良い条件であった。MS51 添加漆の最適条件は 200°C/15–20 分であることから、エポキシ変性ハイブリッド漆の乾燥性は MS51 添加漆と同程度から高いと考えられる。

3.3. Examination of the layered paint with hybrid lacquer and epoxy modified hybrid lacquer

3.1., 3.2. の結果から、MS51 添加漆は濃い黒色と高い硬度、エポキシ変性ハイブリッド漆は高い耐食性が特徴と見られる。そこでMS51 添加漆とエポキシ変性ハイブリッド漆を4層で組み合わせて用い、両者の利点を併せ持たせることができないか検討を行った。なお3.2. で耐食性の低かったBPAE/AATMS 添加量 5wt%/15wt%のサンプルは除き、15wt%/30wt%または 30wt%/15wt%のサンプルについて検討を行った。

ミャンマー産生漆に MS51 を 10wt% 添加した塗料を「MS51」とした。ミャンマー産生漆に BPAE/AATMS を 15wt%/30wt%、30wt%/15wt% 加えた塗料をそれぞれ「Epoxy 1」、「Epoxy 2」とした。基盤には SPCC-SD、SPCC-PB、SECC を用い、MS51 添加漆は 200°C/20 分、エポキシ変性ハイブリッド漆は 200°C/15 分の熱硬化条件で、4 層塗膜を形成した。1, 2 層目を「下層 (Bottom)」、3, 4 層目を「上層 (Top)」とし、それぞれ同じ漆塗料を用いた (Figure 2)。結果を Table 3 に示す。また促進塩水試験前のサンプルの写真を Picture 4 に、促進塩水試験後のサンプルの写真を Picture 5 に示す。

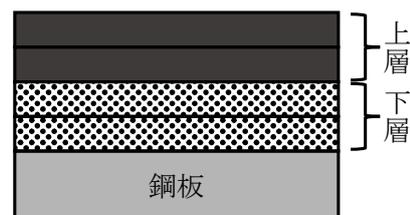


Figure 2 Coating layer of lacquer

Table 3 Film properties of layered lacquer^{1,2,3,4)}

Entry	Base	Layer		Thickness [μm]	PSST [h]	Pencil hardness	Adhesion	Lightness and color ⁵⁾			
		Bottom	Top					L*	a*	b*	G
1	SPCC-SD	Lacquer	Lacquer	11	37	3H	0/100	0.04	0.01	0.82	94.2
2		MS51	MS51	11	45	5H	0/100	0.73	0.03	0.06	89.4
3		Epoxy 1	Epoxy 1	13	56	2H	0/100	5.41	13.80	7.68	85.0
4		MS51	Epoxy 1	11	>56	2H	0/100	1.07	0.39	0.19	84.2
5		Epoxy 2	Epoxy 2	11	56	3H	0/100	4.56	10.37	5.86	89.1
6		MS51	Epoxy 2	11	45	2H	0/100	1.05	0.49	0.16	89.0
7	SPCC-PB	Lacquer	Lacquer	11	53	3H	0/100	1.33	1.76	0.70	86.1
8		MS51	MS51	11	>56	4H	0/100	1.39	0.04	0.10	78.6
9		Epoxy 1	Epoxy 1	14	43	3H	0/100	5.19	14.89	7.59	87.2
10		MS51	Epoxy 1	13	>56	3H	0/100	1.02	0.87	0.38	86.1
11		Epoxy 2	Epoxy 2	12	>56	4H	0/100	2.68	6.45	3.06	78.4
12		MS51	Epoxy 2	9	>56	5H	0/100	1.26	0.89	0.38	81.1
13	SECC	Lacquer	Lacquer	10	37	2H	0/100	4.05	9.83	4.45	86.2
14		MS51	MS51	8	34	4H	0/100	1.22	0.27	0.11	84.1
15		Epoxy 1	Epoxy 1	13	8	4H	0/100	4.98	12.55	5.22	75.2
16		MS51	Epoxy 1	11	48	4H	0/100	2.34	3.61	1.56	72.7
17		Epoxy 2	Epoxy 2	13	34	3H	0/100	5.12	14.17	6.79	90.2
18		MS51	Epoxy 2	11	48	4H	0/100	2.75	3.23	1.31	82.4

1) Curing condition Lacquer, MS51: 200°C - 20 min, Epoxy modified: 200°C - 15 min

2) MS51: Methyl silicate 51 Ratio: 10wt%

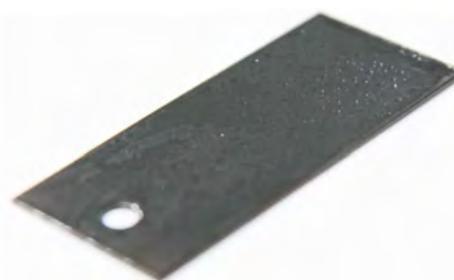
3) Epoxy 1: BPAE Ratio: 15wt%, AATMS Ratio: 30wt%

4) Epoxy 2: BPAE Ratio: 30wt%, AATMS Ratio: 15wt%

5) L*: Lightness, a*: +: red -: green, b*: +: yellow -: blue, G: 65/10°

下層にエポキシ変性ハイブリッド漆、上層に MS51 添加漆を用いたサンプルでは、下層が塗料を弾き塗り斑を生じたため、Table 3 から除外した。(Picture 3)。

エポキシ変性ハイブリッド漆と MS51 添加漆を組み合わせたサンプルが比較的高い耐食性を示した。特に SPCC-PB を用いることでさらに高い耐食性を期待できることが示唆された。しかし、SECC を用いたサンプルは短時間で膨れを生じた。SPCC-PB 鋼板では漆液が鋼板表面のリン酸亜鉛の結晶に絡みながら硬化するため、アンカー効果により塗



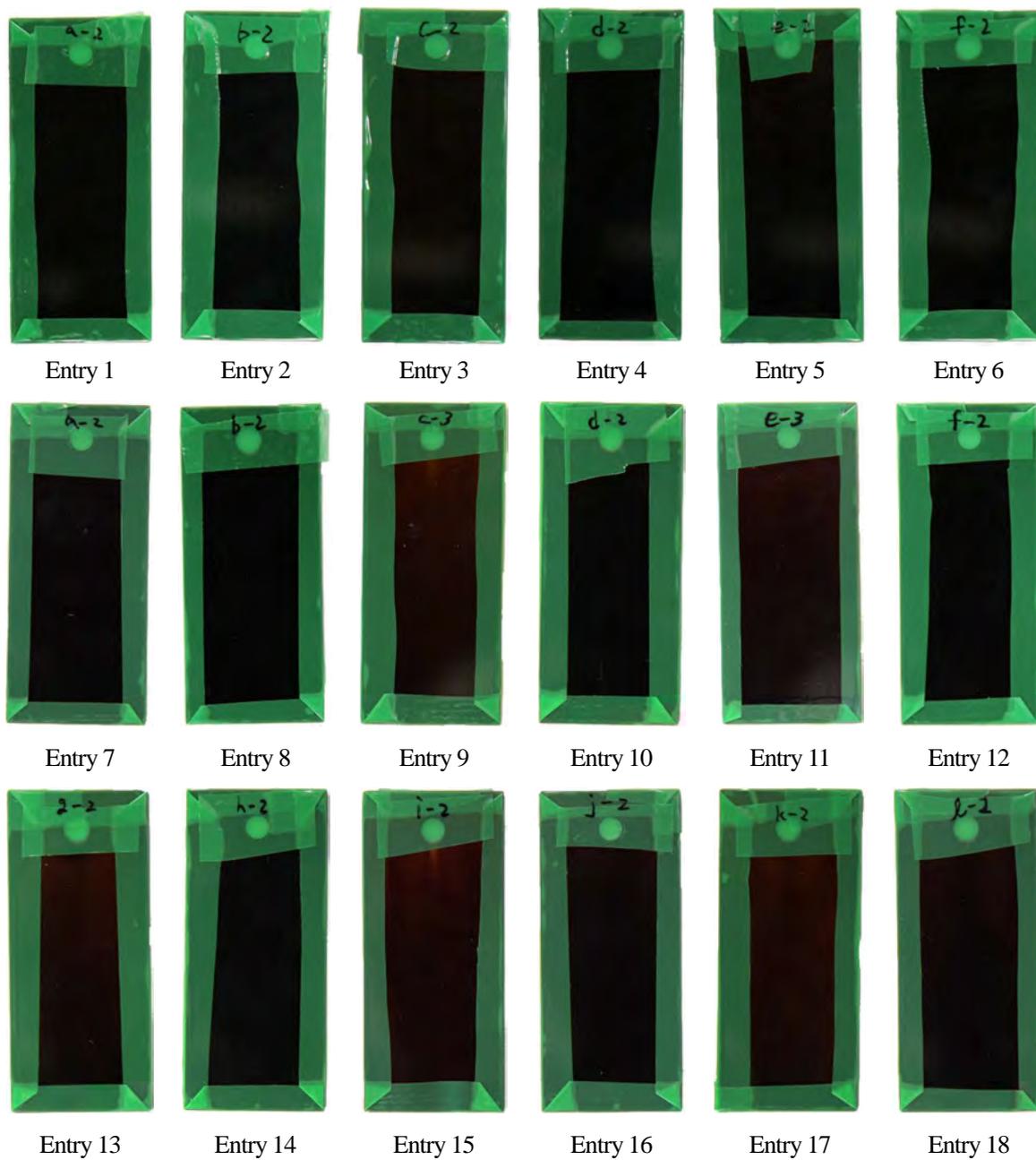
Picture 3 Sample with MS51 on Epoxy 1

膜と鋼板が強固に密着するが、SECC 鋼板では表面に比較的均一に亜鉛が付着しているため、硬化した漆塗膜が剥離しやすいことによると考えられる。

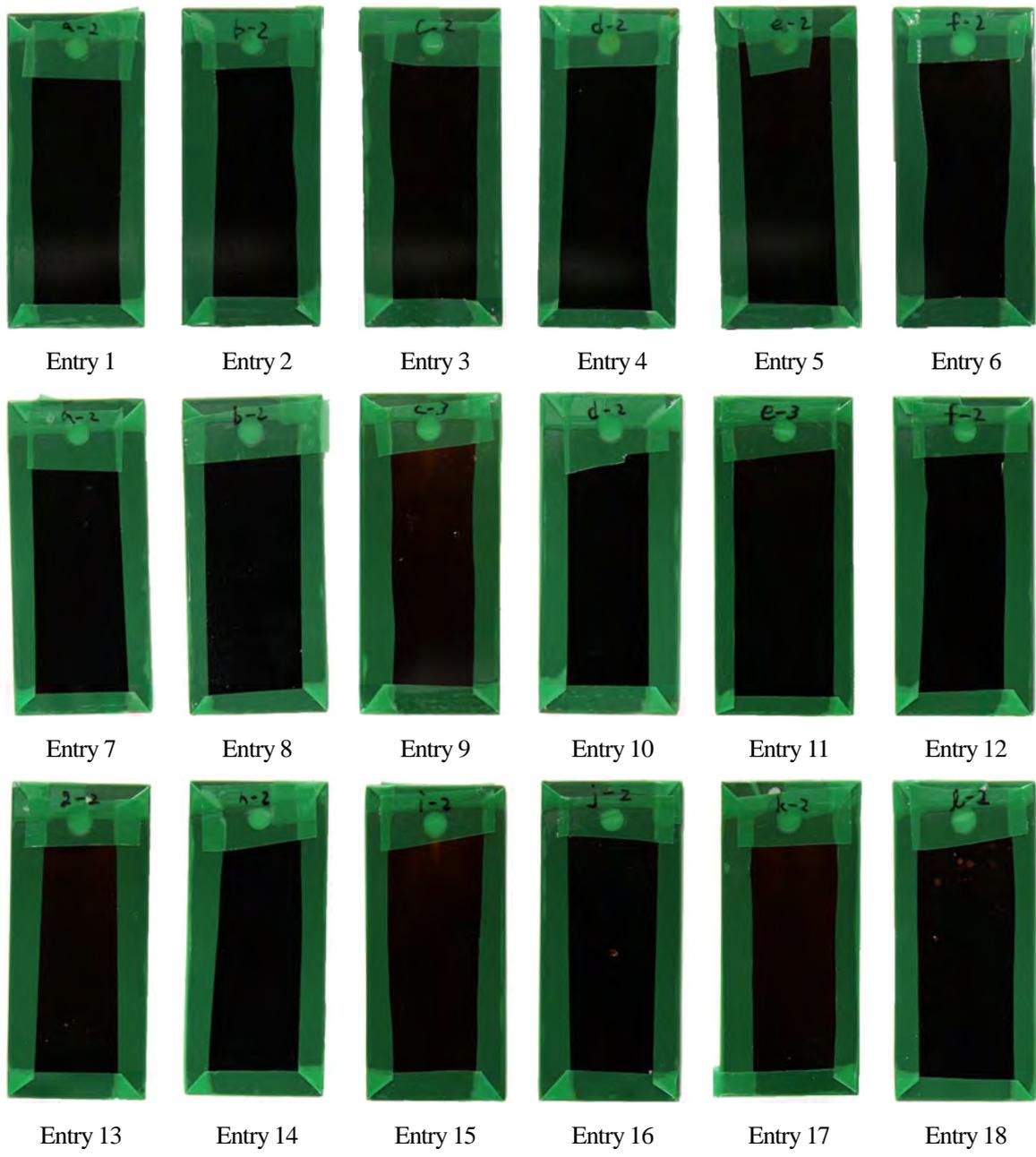
鉛筆硬度測定の結果、MS51 添加漆を含むサンプルが比較的高い硬度を示した。MS51 添加漆はより強固に重合していること、高い密着性を有することが予想される。

MS51 添加漆とエポキシ変性ハイブリッド漆を組み合わせることで、エポキシ変性ハイブリッド漆のみのサンプルよりも濃い黒色を得ることができた。

以上の結果から、下層に MS51 添加漆、上層にエポキシ変性ハイブリッド漆を適用することで高い耐食性を示し、硬度・黒味は 2 種類の塗料の間の性能を持つことが明らかとなった。



Picture 4 Lacquer paintings before PSST (Table 3)



Picture 5 Lacquer paintings after PSST (Table 3)

4. Conclusion

ミャンマー産生漆にビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (BPAE) とアミン系有機ケイ素化合物 (AATMS) を添加したエポキシ変性ハイブリッド漆による防錆塗料の開発を行った。

ミャンマー産生漆に BPAE、アミン系有機ケイ素化合物 AATMS を添加することで、耐食性、乾燥性に優れた塗料を調製することができた。

ミャンマー産生漆に対しての最適な BPAE/AATMS 添加量は、それぞれ 15wt%/30wt% または 30wt%/15wt% であった。エポキシ変性ハイブリッド漆液の最適な熱硬化条件は 200°C/15 分であった。

エポキシ変性ハイブリッド漆の耐食性は MS51 添加漆と同程度以上であった。しかし、MS51 添加漆ほどの濃い黒色と高い硬度は得られなかった。

基盤から 1, 2 層目に MS51 添加漆、3, 4 層目にエポキシ変性ハイブリッド漆を適用することで、硬度・黒味は 2 種類の塗料の間の性能を持たせることができた。さらに 2 種類の塗料を組み合わせることで、1 種類の塗料のみで作る塗膜よりも高い耐食性を示した。

References

- [1] 森河務, 亜鉛めっきのクロメート処理の現状と将来 (6 価クロメート皮膜と代替クロメート皮膜), 大阪府産業技術総合研究所セミナー資料, 2004
- [2] 宮腰哲雄, 永瀬喜助, 吉田孝, 漆化学の進歩—バイオポリマー 漆の魅力—, 株式会社アイピーシー, 2000
- [3] 光芸出版, 新装合本 漆芸事典, 光芸出版, 2004
- [4] Takayuki Honda, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi, *Progress in Organic Coatings*, 2006, 56, 279–284
- [5] 前田重義, 塗装工学, 2003, 38, 9
- [6] Tanzeela Nazir, Adeel Afzal, Humaira M.. Siddiqi, Zahoor Ahmad, Michel Dumon, *Progress in Organic Coatings*, 2010, 69, 1, 100–106
- [7] J. Tarrío-Saavedra, J. López-Beceiro, S. Naya, R. Artiaga, *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93, 12, 2133–2137
- [8] Adeel Afzal, Humaira M. Siddiqi, *Polymer*, 2011, 52, 6, 1345–1355
- [9] Takahiro Okamoto, Mitsukazu Ochi, *Polymer*, 2002, 43, 3, 721–730
- [10] Tsung-Han Ho, Chun-Shan Wang, *European Polymer Journal*, 2001, 37, 2, 267–274
- [11] Shinji Kanehashi, Hiroki Oyagi, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi, *Progress in Organic Coatings*, 2014, 77, 1, 24–29

W/O 型エマルジョン構造を有する漆液の水球の微細化に関する研究

文岩知己、本多貴之、宮腰哲雄

明治大学大学院理工学部研究科応用化学専攻

1. 緒言

漆液は漆科の樹木から採取される樹液であり、その中に含まれる脂質成分が酵素及び空気中の酸素によって重合し硬化する天然樹脂塗料である。塗料として漆工等に用いられるほか、接着剤としても利用されている。漆液が硬化し形成される漆塗膜は化学塗料にはない深みのある色味や艶感が魅力的であると言え、その特徴から今現在でも漆で装飾された漆器は美的価値の高いものとして重宝されている。

一般的に塗料として用いられる漆液は改質処理を施した精製漆液が用いられる。漆科の樹木から採取される樹液には夾雑物が混在しており、これを取り除いたものが生漆液である。生漆液中に含まれる成分はゴム質を含む水球が脂質成分中に粒径 $10\ \mu\text{m}$ 程度で分散した W/O (油中水球) 型エマルジョンの構造を形成している (Figure 1)。ゴム質は乳化剤として働き、含窒素物が脂質成分に溶けた状態で水球の分散安定剤として働いている。生漆液は水分を多く含み、厚みのある塗装が難しいことから塗料として利用するには不適である。そこで、塗料としての漆液を得るために生漆液を「なやし」「くろめ」の伝統的改質手法で精製している。「なやし」は漆液を擦り混ぜて各成分を均質にする工程で、「くろめ」は天日やヒーター等の低温条件で漆液中の水分を蒸発する工程である。この工程を経て精製される漆液は素黒目漆液と呼ばれ、素黒目漆の塗膜は優れた光沢や透明感を示すようになる。「なやし」

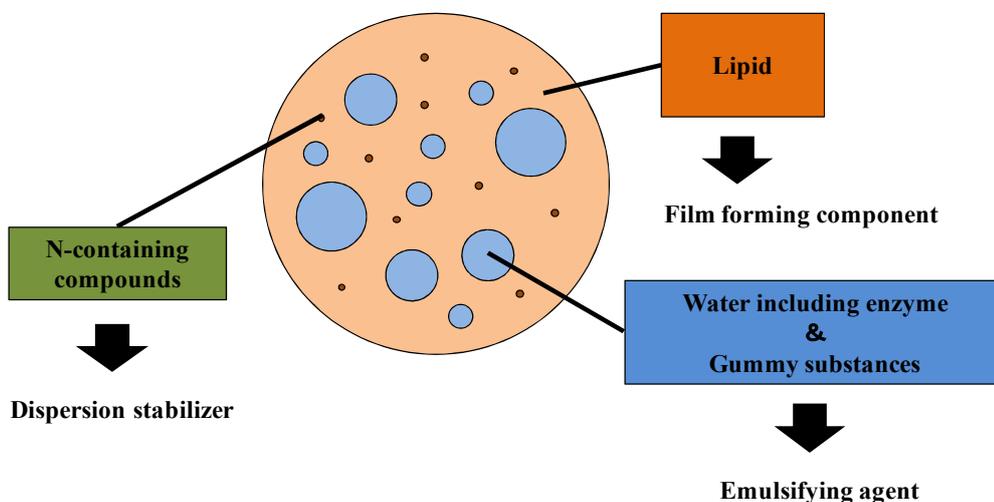


Figure 1 Model of lacquer sap

「くろめ」の改質処理を施す過程で漆液中の水球が小さくなり、それにより漆塗膜形成時に生じる表面凹凸が抑制されると言われている。改質処理が施された素黒目漆液中の水球は粒径 1 μm 程度まで小さくなっている。そのため、漆液中の水球の大小は漆の最大の特徴とも言える美観を左右する重要な要素であることが考えられる。

本研究では漆液中の水球に着目し、伝統的な精製に使用されているくろめ鉢を参考に設計された攪拌装置であるニーダーミキサーを用いて漆液中の水球の微細化を行った。また、ニーダーミキサーによる改質を施した漆液を塗膜化し、生漆塗膜や素黒目漆塗膜との比較を行った。

2. 実験と結果

2.1. 試料調製

実験試料は中国城口産漆液 5 g に対してニーダーミキサー (Figure 2) を用いて攪拌速度 120, 180, 240 rpm、攪拌時間 30, 45, 60 min でニーディング処理し、調製した。また、ニーダーミキサーによる改質処理に加え、全量が 5 g となるように漆液に水溶性添加剤 (Figure 3) を 1, 3, 5wt% を添加する検討を行った。そして、調製した漆液を 76 μm フィルムアプリーケーターを用いてガラス板に成膜し、20°C / 60%RH の条件下で硬化乾燥させ、漆塗膜を調製した。比較として中国城口産素黒目漆液及び塗膜を用いた。

本実験で用いるニーダーミキサーは反応容器にアルミニウム製を使用し、そこに摺動翼型の木製羽根を装着した直結式反転型電動攪拌機 (スリーワンモーター) を取り付けて、容器底部と攪拌羽根の間隔はラボラトリージャックで微調整できるようになっている。アルミニウム製反応容器と攪拌羽根との密着による高せん断力とモーターによる高速攪拌により漆液の水球の微細化を施すことが可能となっている。



Figure 2 Kneading mixer

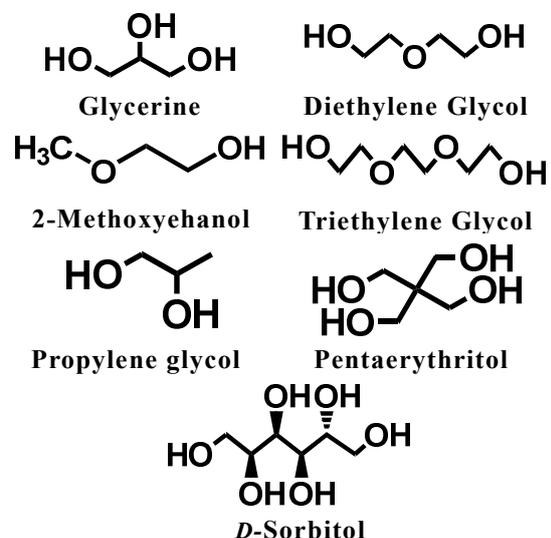


Figure 3 Structures of water-soluble additive

2. 2. 無添加における漆液中の水球の微細化

ニーダーミキサーによる改質処理を施した漆液に対して、水分量測定、分子量分布測定、粘度測定を行った。以下に各測定結果を示す (Table 1)。

Table 1 Properties of various kneaded lacquer saps

Entry	Sample ^(a)	Speed [rpm]	Time [min]	Moisture ^(b) [wt%]	Molecular weight distribution [%]			Viscosity [mPa·s]
					Monomer	Oligomer	Polymer	
1	<i>Suguro</i> lacquer	-	-	3.40	47.50	46.76	5.73	5178
2	KM ^(c) lacquer A	120	30	13.57	55.72	43.30	0.99	3728
3	KM lacquer B	180		6.45	60.32	38.76	0.92	2050
4	KM lacquer C	240		5.62	63.19	36.18	0.63	1353
5	KM lacquer D	120	45	7.82	56.56	42.50	0.94	3645
6	KM lacquer E	180		6.09	59.38	40.03	0.59	2672
7	KM lacquer F	240		5.51	61.01	38.52	0.47	1968
8	KM lacquer G	120	60	3.25	51.80	47.39	0.81	2485
9	KM lacquer H	180		4.79	56.86	42.40	0.74	2216
10	KM lacquer I	240		3.95	58.99	40.32	0.69	1657

(a) Kneading conditions: 25.0~26.0°C, 43~44%RH (b) Calculated from the amount of a decrease of mass by heating

(c) KM: Kneading mixer

攪拌速度の違いで見ると、どの攪拌時間においても攪拌速度が速い程より水分が減少した。これは攪拌速度が速い程漆液中の水球のせん断効率が上がり、攪拌によって生じる熱も大きくなるため、より水分が蒸発したと考えられる。また、攪拌速度が速い程重合の促進が低下する傾向を示した。重合に関与する酵素の活性低下によって重合の促進が低下したと考えられる^り。攪拌時間の違いでは、攪拌速度に関わらず攪拌時間が長い程重合が促進した。

ニーダーミキサーによる改質処理を施した漆液に対して粒度分布測定を行った。
 以下に攪拌速度及び攪拌時間毎の粒度分布図を示す (Figures 4-9)。

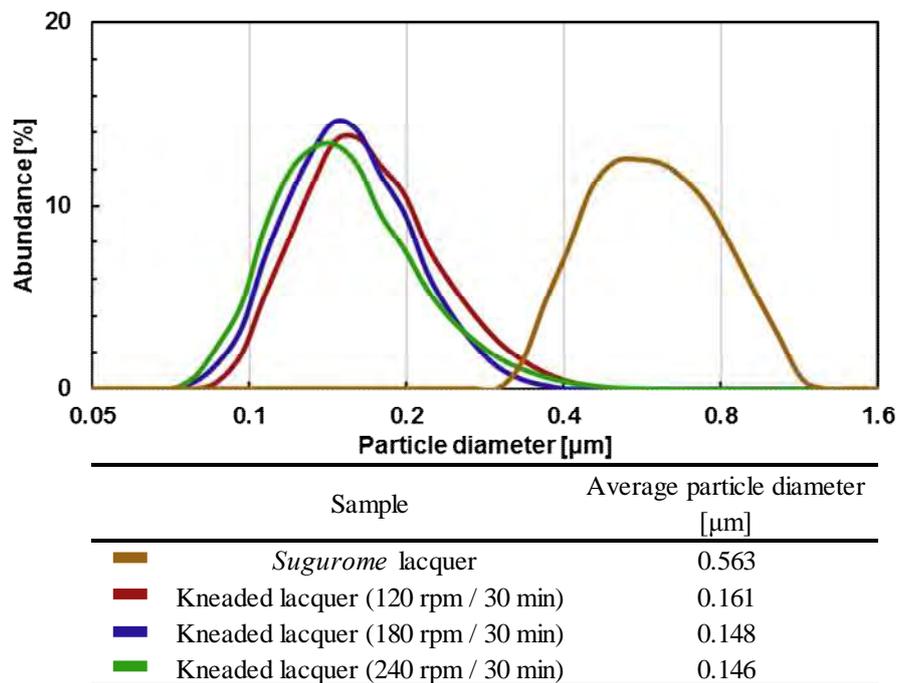


Figure 4 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps and average particle diameter (Entries 1-4)

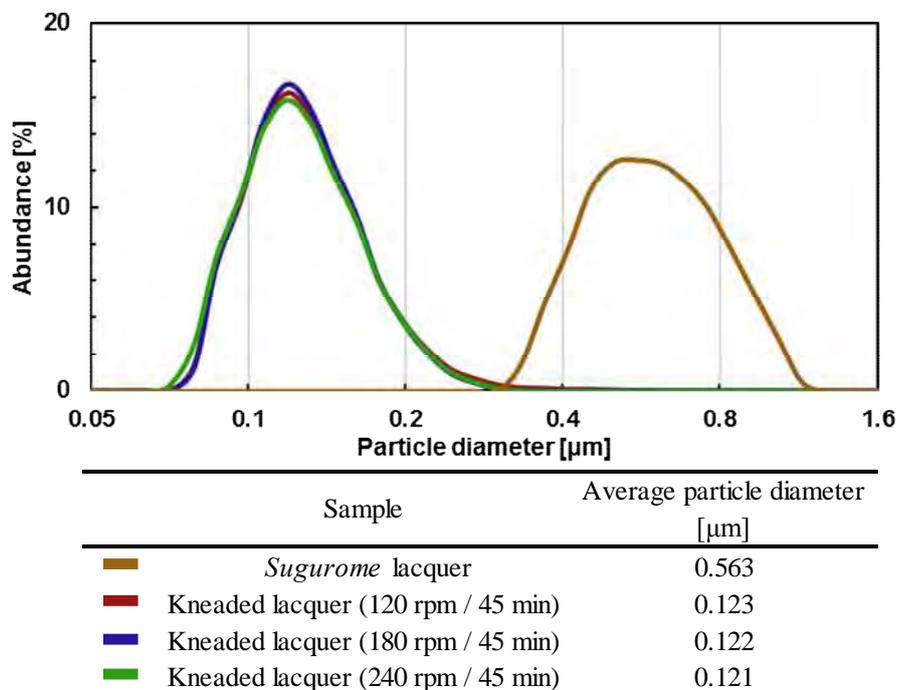


Figure 5 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps and average particle diameter (Entries 1, 5-7)

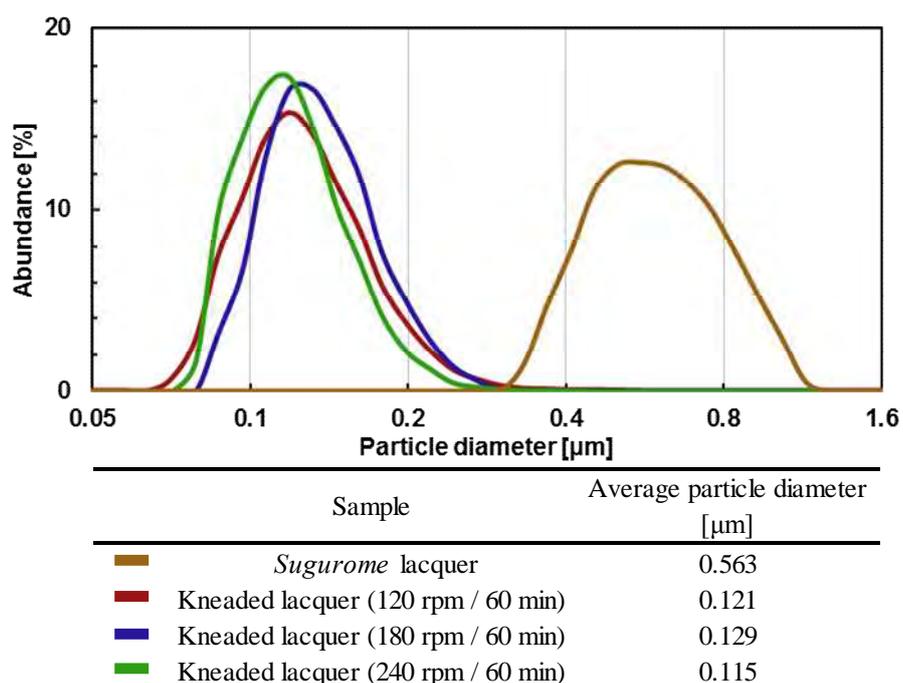


Figure 6 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps and average particle diameter (Entries 1, 8-10)

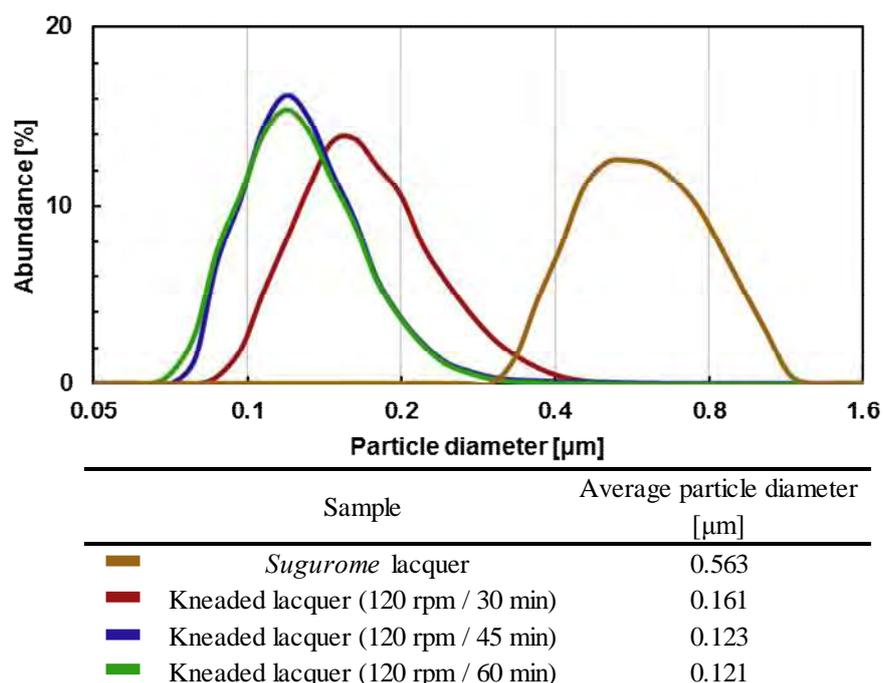


Figure 7 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps and average particle diameter (Entries 1, 2, 5, 8)

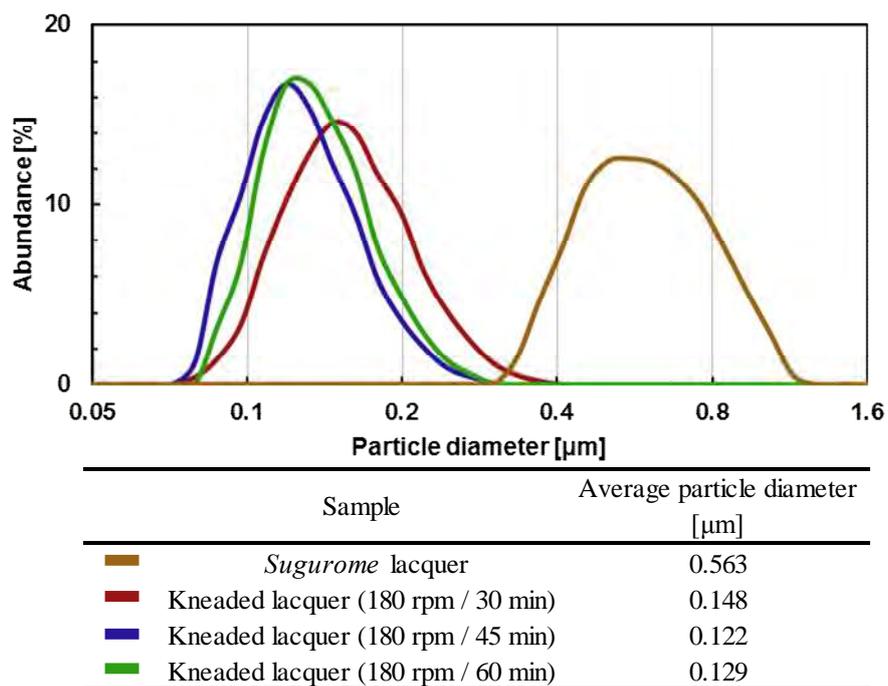


Figure 8 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps and average particle diameter (Entries 1, 3, 6, 9)

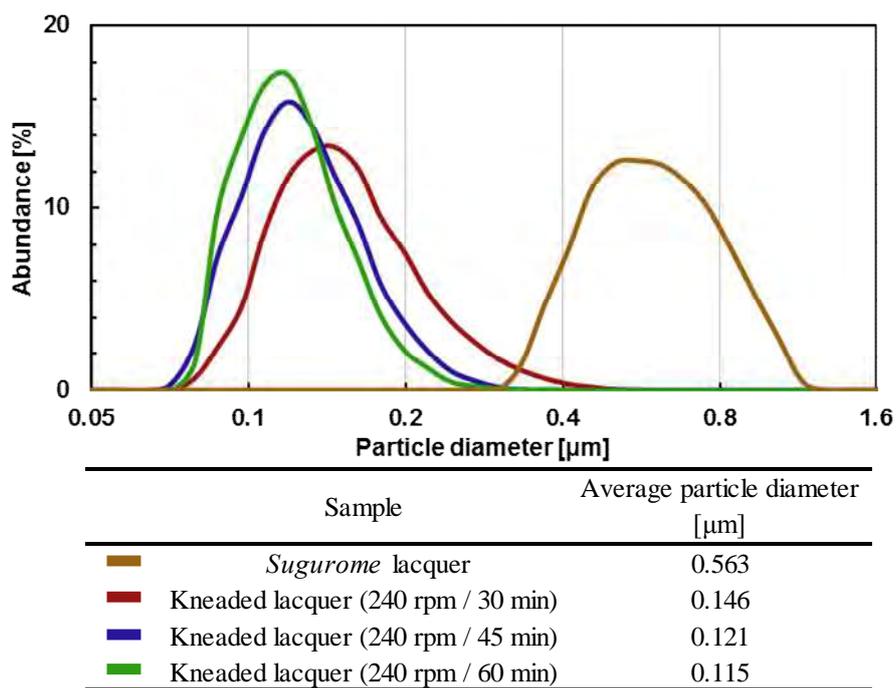


Figure 9 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps and average particle diameter (Entries 1, 4, 7, 10)

攪拌時間 30, 45, 60 min の攪拌速度の違いを比較した粒度分布図から、攪拌速度が変化しても水球の粒径及び分布に大きな差は見られなかった (Figure 4-6)。これは高速攪拌によって水球は微細化されると思われるが、水球はより微細なものから蒸発してしまうため、水球の粒径及び分布にあまり差が生じなかったことが考えられる。

攪拌速度 120, 180, 240 rpm の攪拌時間の違いを比較した粒度分布図から、攪拌時間を長くすることで微細な水球の割合が増加した (Figure 7-9)。攪拌時間が長くなる程漆液中の水分量が減少していた。漆液中の水分が減少することで水球同士の凝集が起こりづらくなるため、水球が粒径の小さい状態を保つと考えられる。そのため、攪拌時間を長くする程漆液中の水球粒径が小さくなったと推察される。

いずれの攪拌条件においても素黒目漆液よりも微細な水球を有した漆液が得られた。最も水球が微細化された攪拌条件は 240 rpm / 60 min であり、水球の平均粒径は 0.115 μm であった。

ニーダーミキサーによる改質処理を施した漆液を塗膜化し、乾燥性評価、鉛筆硬度測定、色差光沢度測定を行った。各測定結果を以下に示す (Table 2)。

Table 3-4 Properties of various kneaded lacquer films

Entry	Sample	Drying property and hardness ^(a)								Lightness and coloration ^(b)			Gloss
		1d	2d	3d	5d	7d	9d	12d	14d	L*	a*	b*	
1	Sugurome lacquer	<6B	5B	4B	2B	HB	H	2H	2H	19.67	35.28	30.13	59.5
2	KM ^(c) lacquer A	ND	ND	ND	ND	DF	DF	TF	<6B	17.97	27.20	27.47	94.6
3	KM lacquer B	ND	ND	ND	DF	TF	TF	<6B	<6B	22.98	31.56	35.86	96.1
4	KM lacquer C	ND	ND	ND	DF	TF	TF	<6B	<6B	24.12	31.48	37.02	94.2
5	KM lacquer D	ND	ND	DF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	18.73	30.07	29.18	97.1
6	KM lacquer E	ND	ND	DF	TF	TF	<6B	<6B	6B	23.12	28.78	35.69	96.6
7	KM lacquer F	ND	ND	ND	DF	TF	TF	<6B	<6B	25.78	32.47	39.89	91.4
8	KM lacquer G	ND	ND	DF	TF	TF	<6B	<6B	6B	22.78	27.87	35.06	98.5
9	KM lacquer H	ND	ND	DF	TF	TF	<6B	<6B	6B	24.79	30.36	38.54	97.7
10	KM lacquer I	ND	ND	DF	DF	TF	TF	<6B	<6B	22.63	33.34	34.64	93.6

(a) Drying conditions: 20°C, 60% RH, Thickness: 76 μm (wet), ND: None dry, DF: Dust free dry, TF: Touch free dry

(b) Measured on spectro-guide 45/0(Gardner), L*: Lightness, a*: +red/-green, b*: +yellow/-blue (c) KM: Kneading mixer

ニーダーミキサーによる改質処理を施した漆塗膜は素黒目漆塗膜よりも低い乾燥性を示した。Entries 2, 3 のような攪拌速度が遅く、攪拌時間が短い条件で調製した漆液は酵素重合の促進が十分でなく、乾燥が遅かったと考えられる。それに対して Entries 7, 10 のような攪拌速度が速く、攪拌時間が長い条件のサンプルは酵素の活性の低下が著しく、乾燥性が低下したと推察される。漆塗膜の光沢度及び透明感においては素黒目漆塗膜よりニーダーミキサーによる改質処理を施した漆塗膜の方が優れていた。

2.3. 添加剤を用いた漆液中の水球の微細化

本実験では水溶性添加剤を用いることで無添加時より更なる水球の微細化を検討した。そのため、攪拌条件を 180 rpm / 30 min として水溶性添加剤の違いによる水球の微細化促進効果を調査し、評価を行った。

ニーダーミキサー及び水溶性添加剤による改質処理を施した漆液に対して、水分量測定、分子量分布測定、粘度測定を行った。以下に各測定結果を示す (Table 3)。

Table 3 Properties of various kneaded lacquer saps with water-soluble additive

Entry ^(a)	Additive	Additive ratio [wt%]	Moisture ^(b) [wt%]	Molecular weight distribution [%]			Viscosity [mPa·s]
				Monomer	Oligomer	Polymer	
1	None	-	7.49	61.97	37.58	0.45	2133
2	Glycerine	1	11.89	61.62	37.87	0.51	2838
3		3	13.88	61.52	37.99	0.49	3141
4		5	15.51	61.95	37.77	0.29	3659
5	2-Methoxyethanol	1	7.63	58.28	41.10	0.62	2382
6		3	9.98	59.88	39.45	0.67	1974
7		5	11.46	56.93	42.37	0.70	1761
8	Diethylene glycol	1	9.63	61.67	37.66	0.67	2133
9		3	12.11	59.66	39.65	0.69	2237
10		5	15.30	60.08	38.93	0.99	2403
11	Triethylene glycol	1	8.39	60.70	38.81	0.49	1511
12		3	8.95	60.50	38.92	0.58	1336
13		5	9.53	57.77	41.71	0.52	1288
14	Propylene glycol	1	11.82	63.00	36.41	0.59	2050
15		3	14.37	61.74	37.51	0.75	1823
16		5	17.39	61.01	37.93	1.06	1761
17	Pentaerythritol	1	10.56	62.11	37.53	0.36	2216
18		3	11.26	61.54	38.09	0.38	2527
19		5	12.24	61.46	38.11	0.43	2934
20	D-Sorbitol	1	12.80	62.57	36.75	0.69	1781
21		3	13.92	62.78	36.78	0.44	2727
22		5	15.37	60.86	38.72	0.42	4391

(a) Kneading conditions: 28.0~29.0°C, 53~54% RH (Entries 2~13) 19.0~21.0°C, 45~47% RH (Entries 1, 14~22),

Kneading mixer: Speed 180 rpm, Time 30 min

(b) Calculated from the amount of a decrease of mass by heating

水溶性添加剤の種類及び各添加量において、無添加時よりも水分が多く残存していた。これは水溶性添加剤が漆液中の水球に対して水素結合を形成し、水球の蒸発を抑制したためであると考えられる²⁾。水溶性添加剤の種類及び各添加量で重合の進行に大きな差が見られなかったが、粘度に関しては水溶性添加剤毎で差が生じた。

ニーダーミキサー及び水溶性添加剤による改質処理を施した漆液に対して粒度分布測定を行った。以下に攪拌速度及び攪拌時間毎の粒度分布図を示す (Figures 10-16)。

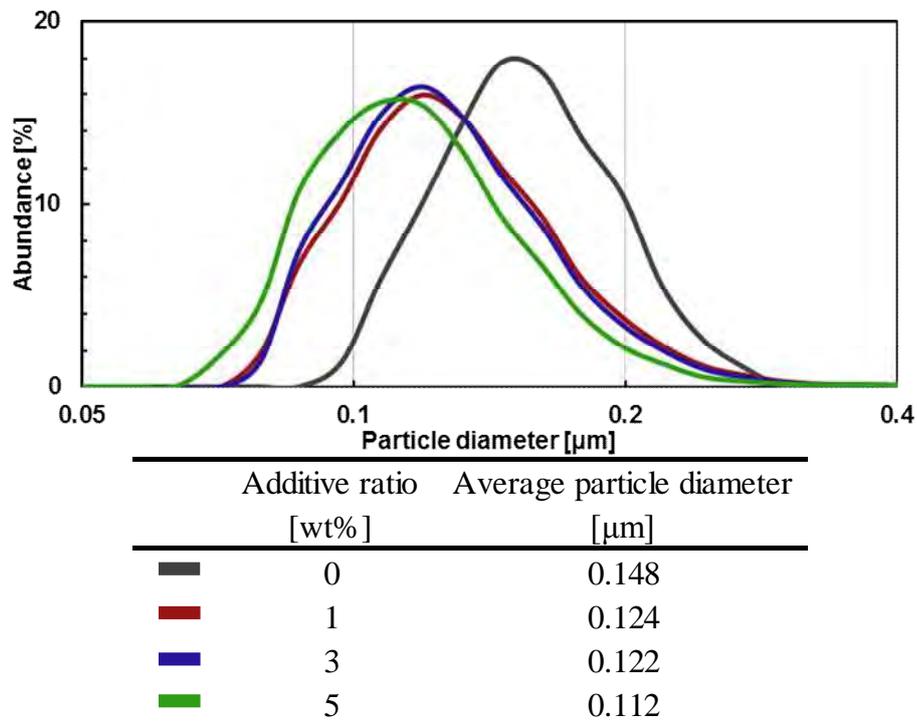


Figure 10 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps added glycerine and average particle diameter

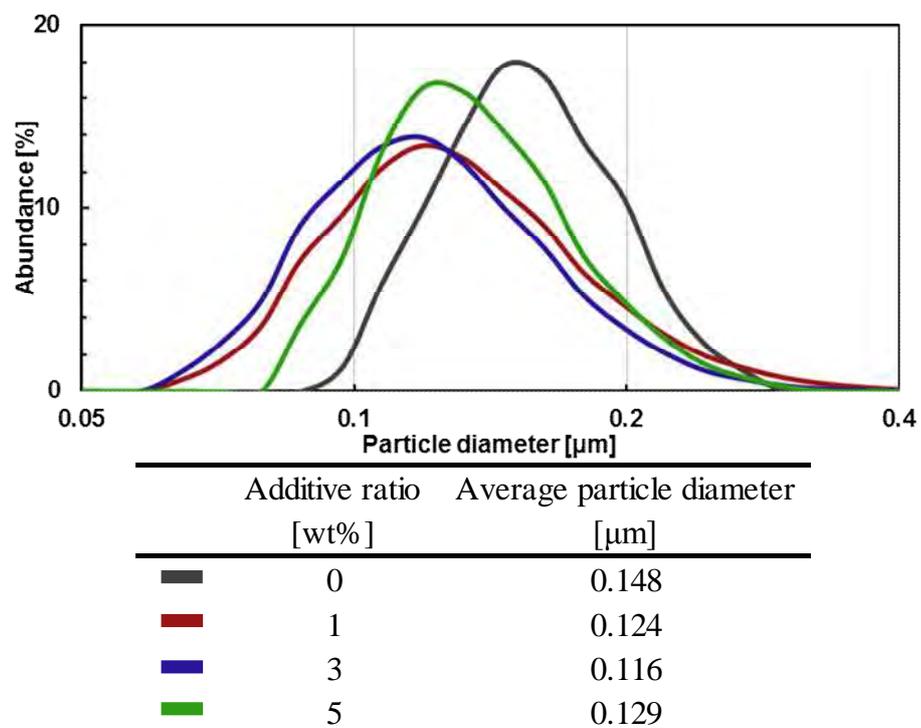


Figure 11 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps added 2-methoxyethanol and average particle diameter

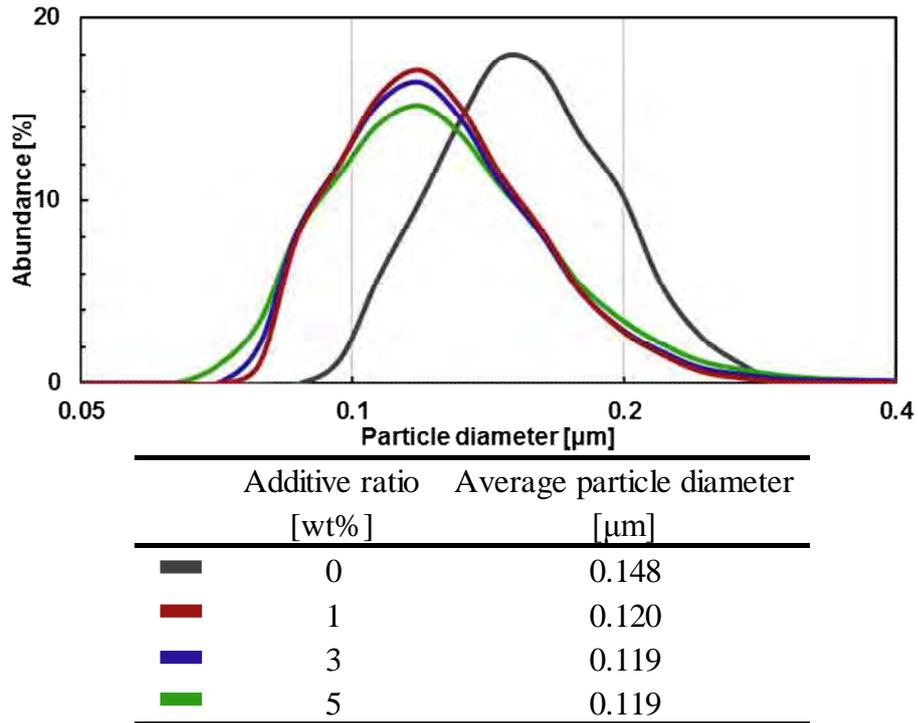


Figure 12 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps added diethylene glycol and average particle diameter

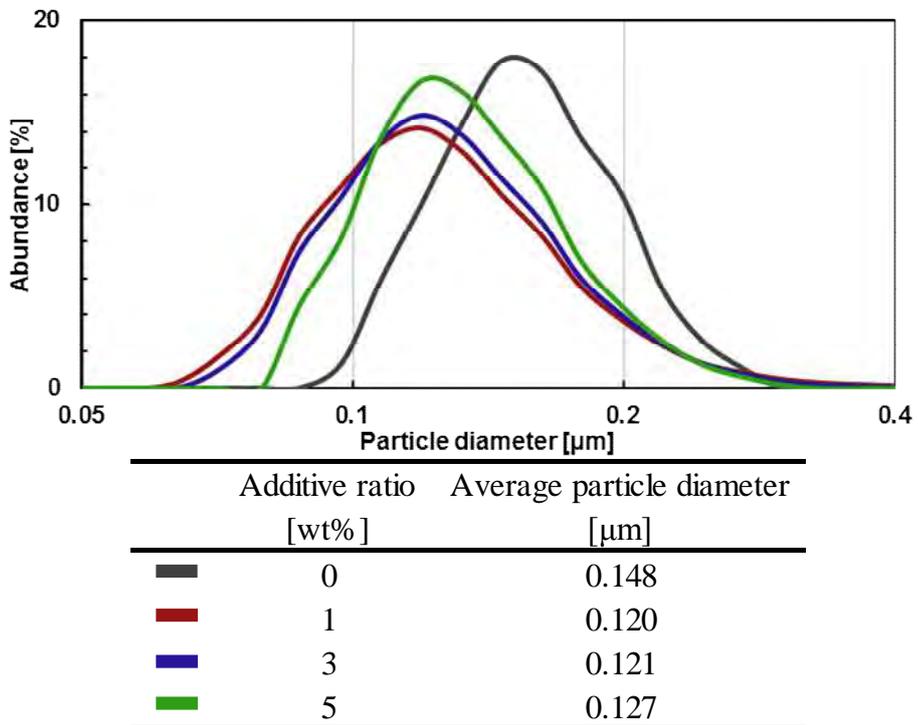


Figure 13 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps added triethylene glycol and average particle diameter

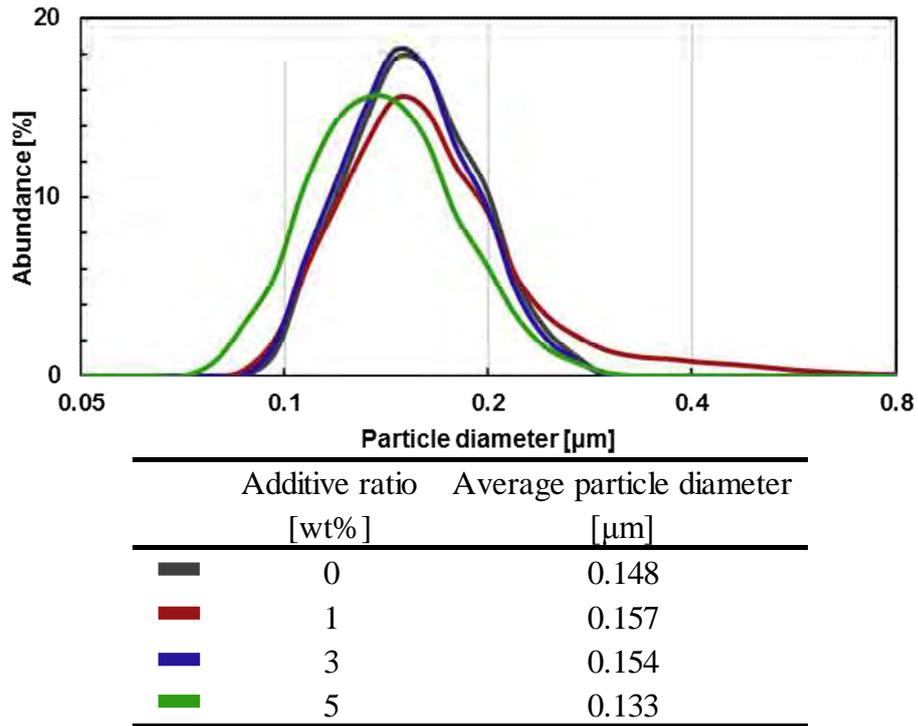


Figure 14 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps added propylene glycol and average particle diameter

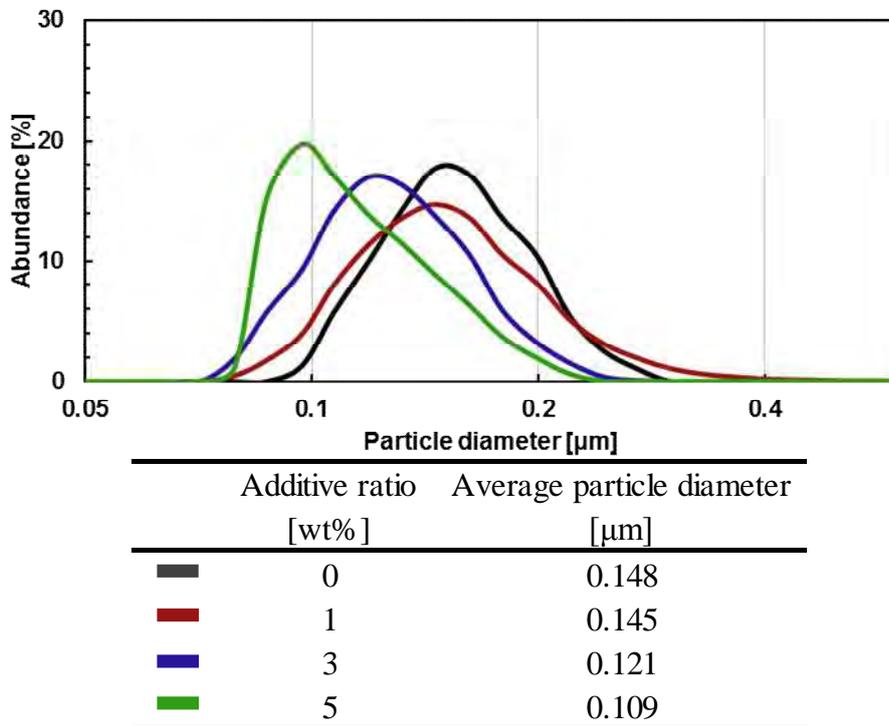


Figure 15 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps added pentaerythritol and average particle diameter

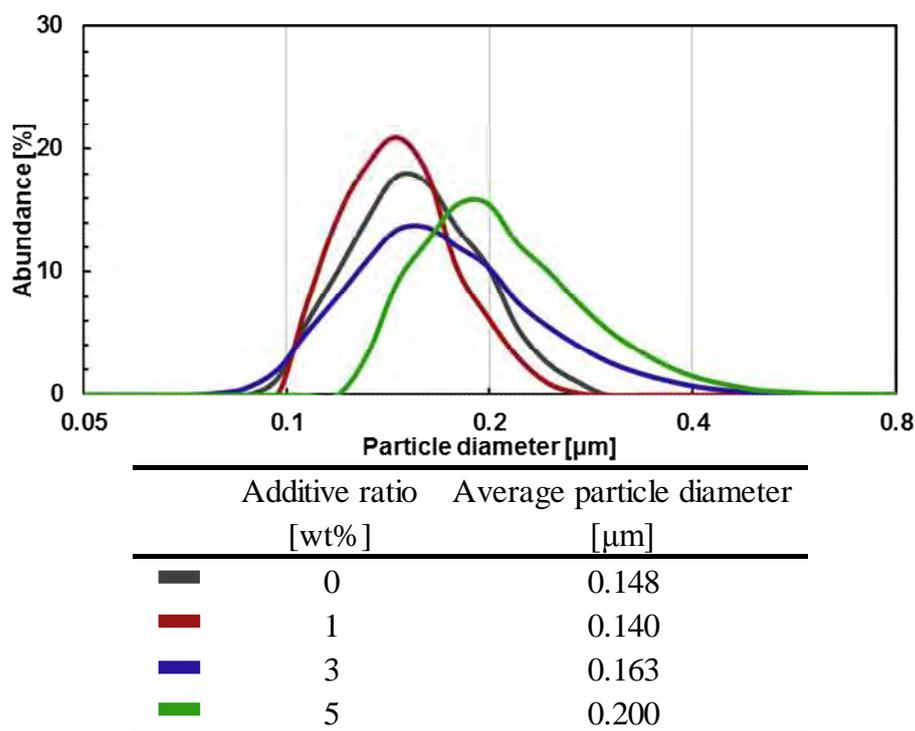


Figure 16 Particle size distribution of various kneaded lacquer saps added *D*-sorbitol and average particle

ニーダーミキサー及び水溶性添加剤による改質処理を施した漆液の多くは無添加よりも微細な水球が多く存在していた。これは水溶性添加剤と漆液中の水球との間の水素結合によってより微細な水球の蒸発が抑制されたためだと考えられる²⁾。その中でもグリセリン及びペンタエリトリトールを 5wt% 添加した漆液はより微細な水球を有していた (**Figures 10, 15**)。一方、プロピレングリコールを添加した漆液は無添加と比較しても水球の分布に大きな差は見られず、*D*-ソルビトールにおいては添加量が増加する程粒径の大きい水球が多く存在していた (**Figures 14, 16**)。7 種類の水溶性添加剤を検討した結果から、その単分子構造や水酸基の数の違いによって漆液中の水球に対して与える影響は異なることが推察される。

攪拌条件 180 rpm / 30 min において、グリセリン及びペンタエリトリトールを 5wt% 添加した条件が水球の微細化効果に優れ、水球の平均粒径が 0.112, 0.109 μm まで小さくすることができた。

ニーダーミキサー及び水溶性添加剤による改質処理を施した漆液を塗膜化し、乾燥性評価、鉛筆硬度測定、色差光沢度測定を行った。各測定結果を以下に示す (Table 4)。

Table 4 Properties of various kneaded lacquer films with water- soluble additive

Entry	Additive	Additive ratio [wt%]	Drying property and hardness ^(a)										Lightness and coloration ^(b)			Gloss
			1d	2d	3d	5d	7d	9d	12d	14d	L*	a*	b*			
1	None	-	ND	ND	DF	DF	TF	TF	TF	<6B	29.63	33.26	43.06	93.3		
2		1	DF	DF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	6B	27.35	33.88	43.44	85.5		
3	Glycerine	3	TF	TF	<6B	5B	5B	4B	2B	B	6.98	18.46	8.09	90.6		
4		5	TF	<6B	6B	6B	3B	2B	B	HB	4.78	10.04	4.61	92.2		
5		1	DF	TF	<6B	<6B	<6B	6B	5B	3B	14.08	28.78	19.98	94.6		
6	2-Methoxyethanol	3	TF	<6B	5B	3B	3B	2B	B	HB	13.96	27.78	18.69	93.1		
7		5	<6B	5B	4B	2B	B	B	HB	F	6.83	16.20	5.60	92.4		
8		1	DF	DF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	6B	22.38	33.67	35.77	90.5		
9	Diethylene glycol	3	TF	<6B	<6B	6B	4B	2B	B	HB	17.02	30.58	23.80	93.8		
10		5	<6B	6B	5B	3B	B	HB	HB	F	8.05	20.97	9.13	92.7		
11		1	DF	DF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	25.15	33.52	40.55	95.3		
12	Triethylene glycol	3	DF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	6B	21.16	33.18	34.00	90.4		
13		5	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	6B	6B	5B	14.15	30.03	21.73	89.3		
14		1	TF	<6B	6B	4B	3B	HB	F	F	15.03	32.09	23.50	99.5		
15	Propylene glycol	3	TF	<6B	6B	4B	3B	HB	F	F	9.08	27.21	13.65	98.3		
16		5	6B	4B	2B	HB	F	F	H	H	5.62	18.02	6.05	97.6		
17		1	ND	DF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	28.08	32.53	42.98	92.6		
18	Pentaerythritol	3	ND	DF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	26.39	35.75	41.59	96.7		
19		5	ND	DF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	27.27	35.14	43.45	98.9		
20		1	DF	DF	TF	TF	TF	TF	TF	TF	26.90	35.03	44.22	97.1		
21	D-Sorbitol	3	TF	<6B	HD	HD	HD	HD	6B	4B	27.03	37.43	44.27	97.5		
22		5	6B	5B	4B	2B	2B	B	B	HB	7.87	17.49	6.26	87.2		

(a) Drying conditions: 20°C, 60% RH, Thickness: 76 µm (wet), ND: None dry, DF: Dust free dry, TF: Touch free dry

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

ニーダーミキサー及び水溶性添加剤による改質処理を施した漆塗膜の多くは無添加よりも乾燥性及び硬度に優れていた。また、水溶性添加剤を加えて調製した全ての漆塗膜は無添加と同等な高い光沢を有していた。また、水球の微細化効果に優れていたグリセリン及びペンタエリトリトールを添加して調製した漆塗膜はどちらも無添加より優れた乾燥性を有しており、グリセリンを加えて調製した漆液の方がペンタエリトリトールのそれより乾燥性及び硬度に優れた塗膜を形成した。

3. 結言

本研究では漆液中の水球に着目し、ニーダーミキサー及び水溶性添加剤による改質処理を施して水球の微細化を行った。その結果、ニーダーミキサーを用いることで素黒目漆液中の水球の平均粒径 $0.563\ \mu\text{m}$ より小さい平均粒径 $0.161\text{-}0.115\ \mu\text{m}$ までの微細化が行えた。また、ニーダーミキサーに加えて水溶性添加剤を用いることで水球の平均粒径 $0.109\ \mu\text{m}$ までの微細化に成功した。ニーダーミキサー及び水溶性添加剤による改質処理を施した漆液を塗膜化した際の評価では、素黒目漆塗膜よりも格段に高い光沢及び透明感を有した漆塗膜を得ることができた。

4. 参考文献

- 1) 永瀬喜助, *Chem. Soc. Jap.* 2002, No.3, 377-384
- 2) 野田公彦, 水溶性高分子の基礎と応用技術, シーエムシー, (2009)

論文

ヤモリテープを用いた Py-GC/MS 分析の可能性

明治大学工学部 本多 貴之

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻 永井 義隆

地方独立行政法人東京都産業技術研究センター 神谷 嘉美

1. はじめに

Py-GC/MS(熱分解ーガスクロマトグラフィー/質量分析)は高分子分析の範囲において、今や欠かすことの出来ない手法となってきた。その利用範囲は高分子の単純な組成解析から、劣化現象の解析、製品中遺物の解析など多岐にわたる。Py-GC/MS の分析は試料を任意のガス雰囲気下で加熱をすることで熱分解を行い、その発生ガスを分析する手法であるため原則として試料を入れるカップには試料以外を入れることは想定されていない。しかしながら、微量な粉末試料や高分子表面の劣化生成物などをサンプリングする際に、その試料のみを回収することは非常に難しく大変な労苦を伴う。この作業を軽減する方法として接着剤やテープなどの粘着性物質を利用する事が考えられるが、実際にはこれらの粘着剤成分を除去することは難しいのが実情である。

このような問題への対応として、カーボンテープを利用した試料保持手法が検討され始めた¹⁾。利用している保持剤は、カーボンテープをヤモリの手の表面を模した物理構造にすることでファンデルワールス力による接着性能を付与した製品である「ヤモリテープ (Gecko Tape)」(日東電工社製)である。このヤモリテープは高い接着力を高温・低温にかかわらず発揮することが出来るように開発された材料であるが、炭素のみで作られたという点において Py-GC/MS における分析に利用できる可能性があった。本報告では、このヤモリテープの Py-GC/MS 分析への応用の可能性について検討した。

2. コンタミネーションについて

ヤモリテープはカーボンファイバーにより合成された素材であるが、有機化合物から合成される素材であるため、これらのコンタミネーションが危惧される。そこで、実際の分析に先立ちこれらのコンタミネーションの可能性について検討した(図1)。

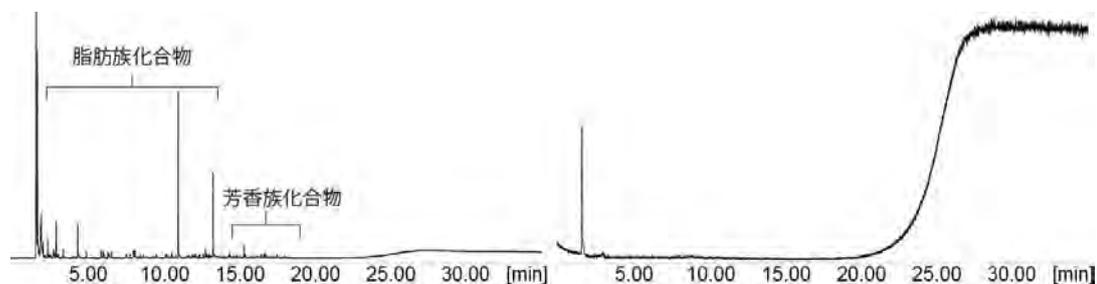


図1 ヤモリテープのエイジング前後での Py-GC/MS の比較

(左: エイジング前, 右: エイジング後)

未エージング状態で Py-GC/MS に利用した場合、脂肪族及び芳香族の成分が確認された。その一方、800°C の条件で一度 Py-GC/MS を行った試料の場合にはこれらの成分は検出されなくなった。この条件を元に、ヤモリテープの利用前に 800°C にて一度エージング処理を行ったのちに、Py-GC/MS による測定を行う事とした。

3. 漆膜分析時にヤモリテープの与える影響

ヤモリテープ上に中国産漆膜を数 μg 乗せた後に Py-GC/MS を行い、熱分解時にヤモリテープによる分析結果への影響を確認した (図 2)。また、これらの分析に利用する試料カップには横穴のあるタイプと無いタイプの 2 通りを選択した。

分析の条件は以下の通りである。

- オープン条件：40°C(2 min) \rightarrow 12°C/min \rightarrow 320°C(10 min)
- 質量分析計：5975 (Agilent 社製)
- ガスクロマトグラフィー：6890N (Agilent 社製)
- キャリアガス：He (1.0 ml/min), 注入口温度：280°C
- 分離カラム：UA-1 (HT/MS) (フロンティア・ラボ社製) 長さ：30 m (0.25 mm, 0.25 μm I.D.)
- 熱分解装置：EGA/PY-3030D (フロンティア・ラボ社製)
- 設定温度：800°C, 雰囲気ガス：He

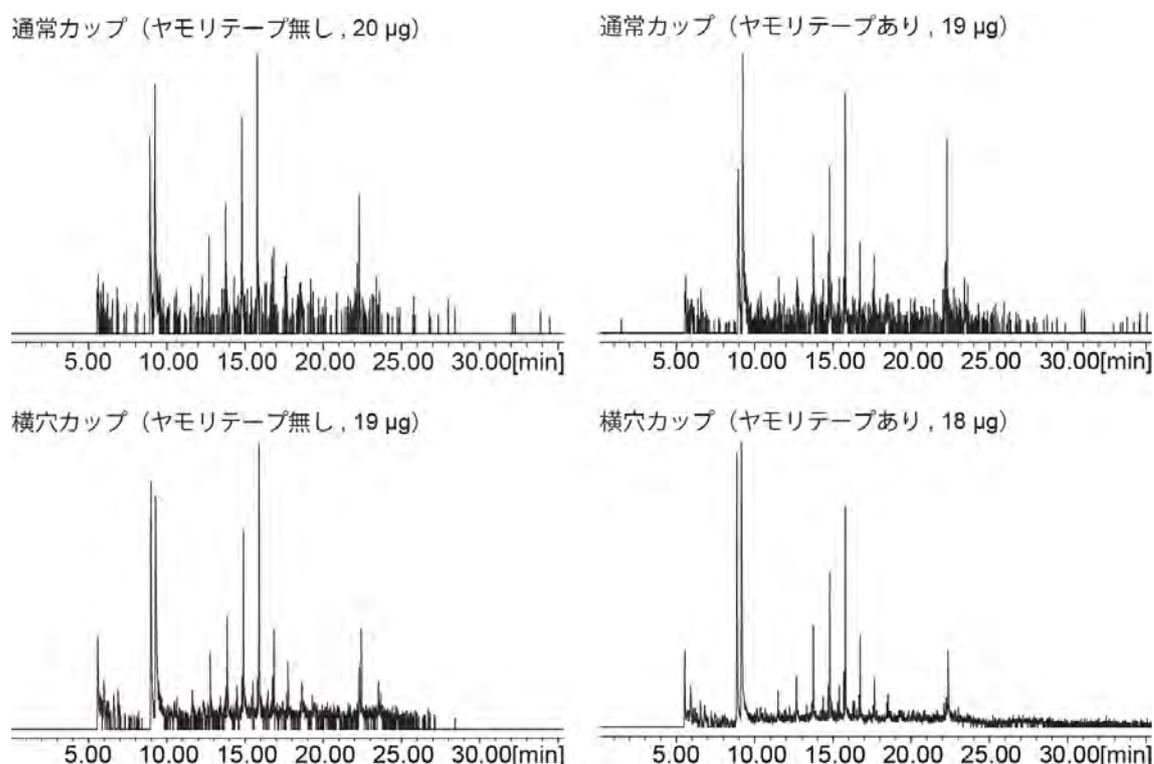
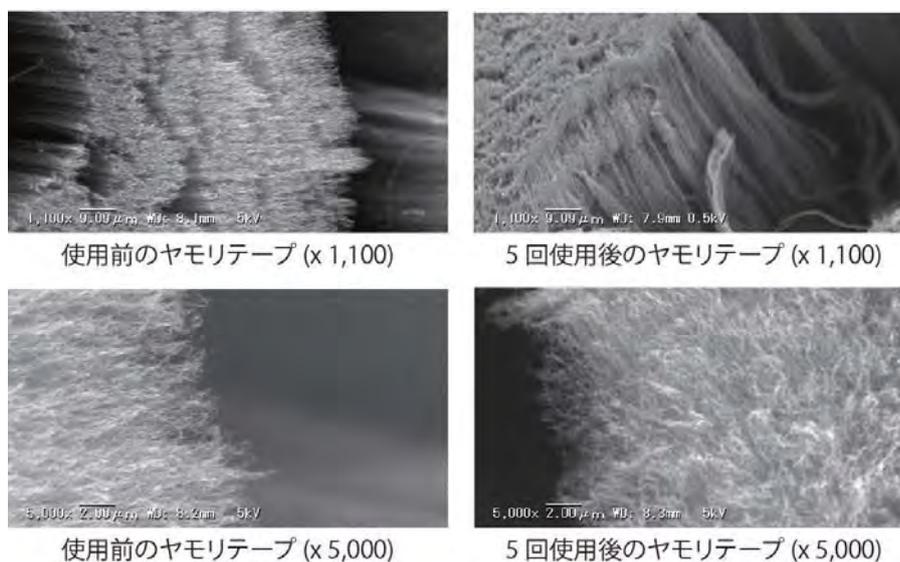


図 2 Py-GC/MS 測定時にヤモリテープおよび横穴の与える影響

分析結果から、全ての条件において 20 μg 以下の試料量での分析が可能な事が示された。特に、ヤモリテープ存在下かつ横穴有りの条件における分析結果が最も S/N 比の優れた結果となった。このような結果となった理由としては、ヤモリテープ自身は炭素のみが存在する素材であるため、活性部が存在せず保持素材としての性質のみを利用出来たためであると考えられる。

また、Py-GC/MS に 5 回繰り返し使用したヤモリテープの表面状態を SEM によって確認した (写真)。未使用の段階では最先端部分が細かな糸状になっていることが確認できたが、5 回利用後の最先端は数本が束ねられた状態になっていることが確認できた。実際に複数回利用していると接着性能が落ちてくる事が確認できており、その原因はこの最先端形状の変形に由来すると考えられる。



使用前のヤモリテープ (x 1,100)

5 回使用後のヤモリテープ (x 1,100)

使用前のヤモリテープ (x 5,000)

5 回使用後のヤモリテープ (x 5,000)

写真 使用前後でのヤモリテープの最先端状態の変化

4. まとめ

今回の報告では、ヤモリテープ存在下における漆膜の Py-GC/MS について述べた。その結果、漆の分析にこのヤモリテープを応用可能なことが示された。今後、より多くの高分子分析に応用することでその利用法について議論が交わされる事を期待している。

その一方、このヤモリテープという素材は、炭素のみで出来ており幅広い分野で活用可能な素材である。今回は Py-GC/MS に利用したが、ヤモリテープに固定後に各種 X 線分析や顕微分析に応用することも可能であり、これらの手法への展開も考えられる。

<謝辞>

研究の実施に当たりヤモリテープの提供および使用法の指導を頂きました日東電工株式会社 湯峰 様、前野 様にこの場をかりて御礼申し上げます。

なお、本研究は JSPS 科研費 25282076,26282070 の助成を受けたものです。

3. 資料

- ・ *Toxicodendron vernicifluum* 属由来の漆液の分析

岡留裕磨, 宮腰哲雄

Toxicodendron vernicifluum 属由来の漆液の分析

岡留裕磨 宮腰哲雄

明治大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻

1. 概要

漆液はウルシ科植物の樹木から採取される樹液であり、その樹液は主成分である脂質成分が酵素によって酸化されることにより重合して硬化乾燥する。その塗膜は耐熱性・耐薬品性に優れており、さらに美観に優れていることなどから古来より塗料として用いられており、グリーンケミストリーが求められる現在においてもその利用価値は高いといえる。

漆液は産地によって主に次の三つに大別される。日本・中国・韓国で採取されるウルシオールを主成分とする *Toxicodendron vernicifluum* 属由来の漆液、ベトナム・台湾で採取されるラッコールを主成分とする *Toxicodendron succedaneum* 種由来の漆液、タイ・ミャンマーで採取される *Gluta usitata* 属由来の漆液である。その中でも *Toxicodendron vernicifluum* 種由来の漆液は現在、日本における消費量の大半を占めている。しかし、それらについて分析及び比較を行った研究報告が少ないため、漆液の用途は明確になっていない部分もある。そこで、本稿では日本、中国、韓国で採取された *Toxicodendron vernicifluum* 属由来の漆液について様々な分析を行い、化学的、物理的性質の違いについて調べたので報告する。

なお、本稿では日本産漆液には他の採取時期の漆液と比べて高品質であるといわれている主に 8 月に採取される盛辺漆液を用いた。また、外国産漆液には中国の城口及びマオバで採取された漆液と、韓国の原州（ウォンジュ）で採取された漆液を用いた。

2. 実験

2.1. 試料

本稿では日本、中国、韓国産漆液を用いた（Table 1）。

Table 1 Information of sample

Sample	Kind of lacquer	Sampling area	Date of sampling	Workman
Japan	<i>Sakarihen</i> lacquer	Nagano, Japan	2013. 8	Yoshihiro Takeuchi
China Maoba	—	Maoba, China	2014	—
China Jyoko	—	Jyoko, China	2014	—
Korea	—	Wonju, Korea	2013. 9. 25	Mail

2.2. 成分分離

成分組成の割合は漆液をアセトン中で攪拌させることにより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重量比で求めた。なお、水分割合は漆液の重量から脂質成分と AP の重量を引いた分の値から求めた。これらの重量を基にして各重量分率を求めた (Table 2)。

Table 2 Components of raw lacquer sap

Sample	Ratio of components [wt%]			
	Lipid	AP	Water ¹⁾	Water ²⁾
Japan	76.42	8.06	15.51	16.41
China Maoba	75.54	6.91	17.55	18.03
China Jyoko	59.83	10.91	29.25	29.92
Korea	79.04	6.22	14.75	15.66

1) Calculated from the mass ratio

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

脂質成分は日本や中国マオバ、韓国産漆液が高い割合を示した。AP や水分は中国城口産漆液が高い割合を示した。また、日本産、中国マオバ産及び韓国産漆液はほぼ同程度の組成割合を示した。

2.3. 分子量分布測定

漆液から抽出した脂質成分を 0.01M 臭化リチウム DMF 溶液に溶解し、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いて分子量分布測定を行った (Table 3)。

Table 3 Ratio of molecular weight distribution of lipid components

Sample	Molecular weight of distribution ¹⁾ [%]			Average MW ²⁾		
	Monomer	Oligomer	Polymer	Mw	Mn	Mw/Mn
Japan	86.10	13.65	0.25	323	129	2.5
China Maoba	86.54	13.00	0.47	530	223	2.4
China Jyoko	75.46	22.85	1.69	1115	419	2.7
Korea	83.91	16.00	0.09	310	525	1.7

1) Determined by GPC, standard: PS, Monomer: $M_w \approx 320$, Oligomer: $640 \leq M_w < 10000$, Polymer: $M_w \geq 10000$, 2) Mn: Number average molecular weight, Mw: Weight average molecular weight, Mw/Mn: Poly dispersity

脂質成分の重合度は中国城口産漆液が他の産地と比べて高い値を示した。

2.4. 酵素活性測定

漆液から抽出した AP 10 mg を純水 10 mg で一晩攪拌することによって粗酵素溶液を抽出した。この抽出した粗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して酵素活性を測定した (Table 4)。

Table 4 Enzyme activity of raw lacquer sap

Sample	Enzyme activity ¹⁾ [Units/mgAP]
Japan	765
China Maoba	217
China Jyoko	630
Korea	338

1) One of will produce, Δ 530 nm of 0.001 per minutes at pH 6.5 at 30°C in a 3 mL reaction volume using syringaldazine as substrate

産地ごとに酵素活性値に違いがみられたが、酵素活性と乾燥時間の差異に関連はみられなかった。そこで、漆の脂質成分の基本構造である 3-アルケニルカテコールの簡易構造である 3-メチルカテコールを基質として pH 依存性及び温度依存性について評価し、各産地の酵素について詳細な分析を行った (Figure 1)。なお、韓国産については試料量が少なかったため、日本や中国城口及びマオバ産の試料について測定を行った。

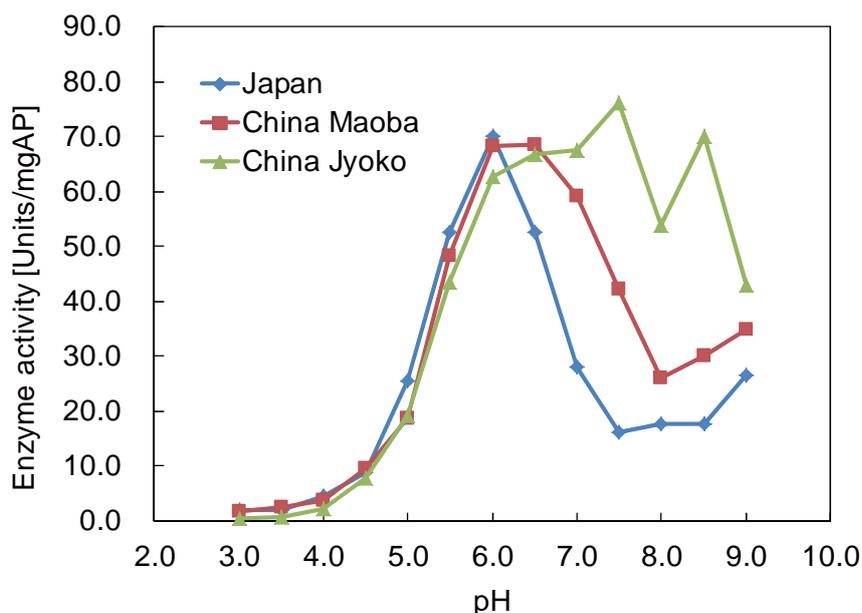


Figure 1 Effect of pH on enzyme activity for 3-methylcatechol

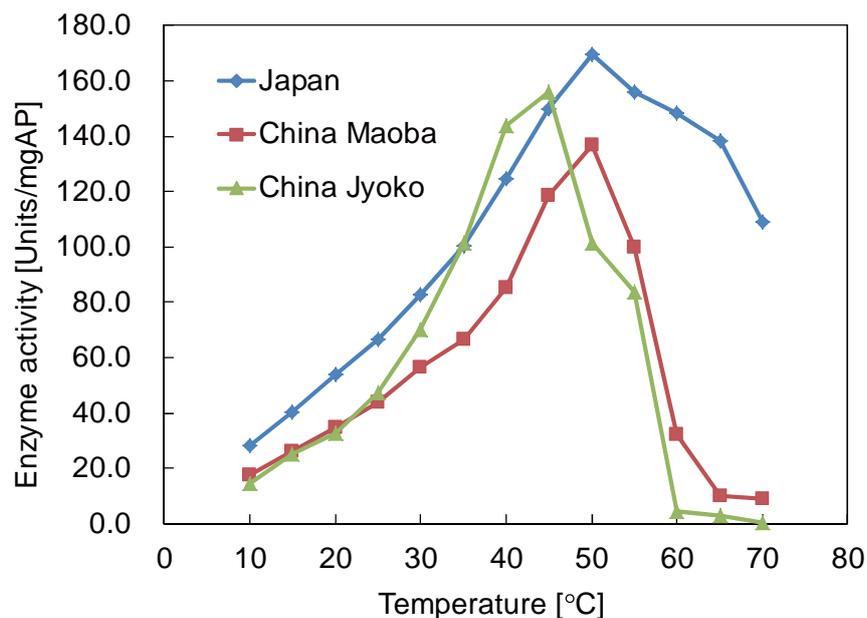


Figure 2 Effect of temperature on enzyme activity for 3-methylcatechol

Figure 1 では pH7.0~9.0 における挙動に関して、中国城口産は日本、中国マオバ産とは異なることがわかった。また、**Figure 2** では中国城口及びマオバ産漆液由来の酵素活性値は 45~50°C を超えると急激に低下したが、日本産漆液由来の酵素活性値は中国産漆液由来の酵素活性値と比べて低下割合が小さかった。このことから漆液中の余分な水分を熱源を利用して減少させ、乾燥性向上などの改質に用いられている「くろめ」に適した漆液であるといえる。

2.5. GC/MS 測定による単量体成分の分析

漆液から抽出した脂質成分から HPLC を用いて分画した単量体について GC/MS 測定を行った (**Table 5**)。

Table 5 Side chain ratio of urushiol monomer

Kind of lacquer	Side chain ratio ¹⁾ [%]							
	C _{15:0}	C _{15:1}	C _{15:2}	C _{15:3}	C _{17:0}	C _{17:1}	C _{17:2}	C _{17:3}
Japan	4.91	17.5	12.9	62.0	—	1.29	1.45	—
China Maoba	3.15	11.7	12.0	68.6	—	1.57	1.54	1.48
China Jyoko	3.01	10.9	8.90	68.4	0.38	3.66	3.74	0.94
Korea	5.78	16.1	12.4	62.7	—	1.04	0.99	0.97

1) Area ratio of GC/MS

ウルシオール単量体の側鎖割合に大きな差はみられなかった。

2.6. 乾燥性・鉛筆硬度試験

乾燥性・鉛筆硬度試験は漆液を76 μm アプリケーターを用いて塗膜を調製し、25°C/80%RH の条件下で乾燥させた (Table 6)。

Table 6 Drying time and hardness of raw lacquer sap

Sample	Drying time and hardness ^{1) 2)}												
	2h	4h	6h	12h	24h	36h	48h	3d	5d	7d	14d	21d	28d
Japan	ND	ND	DF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	5B	2B	2H	3H	3H
China Maoba	ND	ND	ND	TF	<6B	<6B	<6B	5B	4B	3B	F	H	H
China Jyoko	DF	TF	<6B	5B	B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	4H
Korea	ND	ND	ND	ND	6B	6B	5B	4B	2B	B	B	2H	2H

1) Thickness: 76 μm, Drying conditions: 25°C, 80%RH, DF: Dust Free dry, TF: Touch free dry, HD: harden dry

2) Measured by pencil hardness test

漆液の乾燥性は中国城口産漆液が最も乾燥性に優れていることがわかった。また成分組成が同じ割合を示した日本産漆液と中国マオバ産漆液の乾燥時間は大きな差はなかったが、硬度に関して7日目以降は日本産の方が硬化変化が早く起きていることがわかった。

2.7. 色差・光沢度測定

25°C/80%RH の条件下で乾燥させた漆塗膜に対して色差・光沢度測定を行った (Table 7)。

Table 7 Lightness, and coloration and gloss of raw lacquer film

Sample ¹⁾	Lightness and coloration ²⁾			Gloss
	L*	a*	b*	
Japan	23.49	35.49	32.40	13.7
China Maoba	24.58	36.99	36.87	25.5
China Jyoko	9.97	24.94	12.40	58.0
Korea	21.05	36.92	31.45	8.3

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

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

乾燥が早い中国城口産漆塗膜は他の産地の塗膜と比べて a*、b*及び明度は低く、光沢度が高い値を示した。一般に、乾燥時間が早い漆は色味や明度が高いことが知られており、今回の分析結果からも同様の傾向が得られた。また、漆塗膜の光沢度の値は水分が多いものが高い値を示すという傾向が得られた。

2.8. 脂質成分の NMR スペクトル測定

分取した脂質成分に対して ^1H NMR スペクトル測定を行い、比較した (Figure 3)。

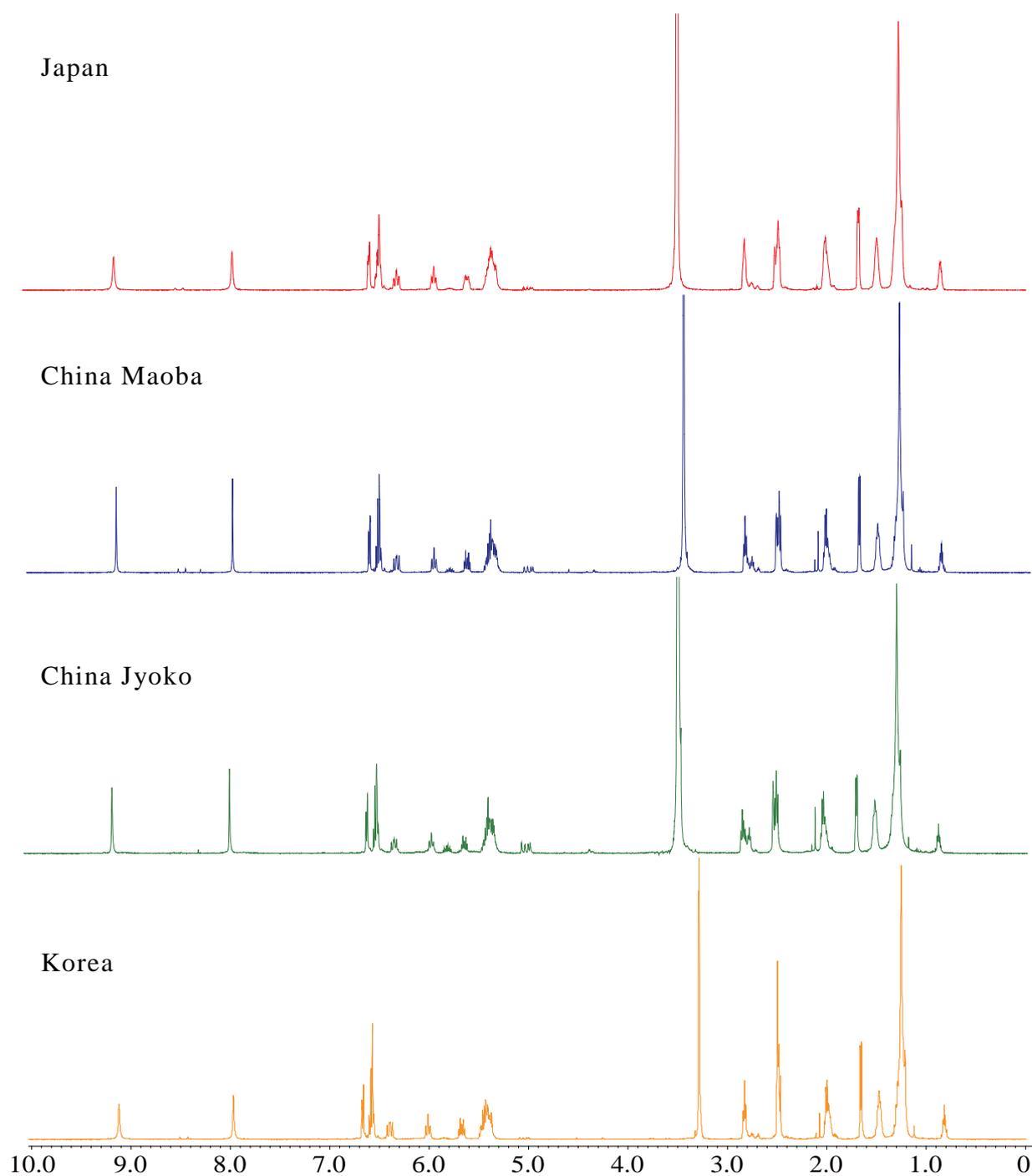


Figure 3 ^1H NMR spectra of lipid component

いずれの試料においてもほとんど同様のスペクトルが得られた。しかし、日本及び韓国産漆脂質では、5.0ppm におけるビニル基由来のシグナルはほとんど観測されなかった。

3. まとめ

本稿では日本、中国、韓国産漆液について化学的及び物理的違いについて様々な分析を行った。その結果、*Toxicodendron vernicifluum* 属由来の漆塗膜の物性的な違いは脂質成分の側鎖割合や酵素活性によるものではなく、組成割合が影響していることが示唆された。今後は今回解明できなかった乾燥性の違いや色味が何に影響しているかについて検討していく。

文献

1. R. Lu, T. Yoshida, and T. Miyakoshi, “Oriental Lacquer: A Natural Polymer”, *Polymer Reviews*, vol. 53, pp. 153–191, 2013.
2. M. Sung, R. Lu, and T. Miyakoshi, “Analysis and Characterization of Korean Lacquer”, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 20, 2015, accepted.

4. 活動報告

1. 「漆の戦略的研究基盤形成事業」プロジェクトと「明治大学 漆の研究クラスター」合同の全体会議と研究発表会を開催した。

開催日時 2014年6月20日 13:00～18:00

開催場所 明治大学理工学部 A号棟4階特殊プレゼンホール

開催内容

「漆の戦略的研究基盤形成事業」と「明治大学 漆の研究クラスター」の目的とねらい
明治大学理工学部 宮腰哲雄

特別講演

- ・「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
- ・「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
- ・「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」 目白漆文化研究所 室瀬和美

ポスター発表

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

全体会議

2. オープン講座「日本の伝統文化を支えるウルシ」を開催した。

開催日時 2014年5月31日 13:00～17:00

開催場所 明治大学お茶の水キャンパス

グローバルフロント、グローバルホール

講演内容

はじめに 課題設定について 明治大学理工学部 宮腰哲雄

講演

- ・植物としてのウルシ 森林総合研究所 平岡裕一郎
- ・ウルシの適正管理 森林総合研究所 田端雅進
- ・漆液の特性と利用 明治大学理工学部 宮腰哲雄

- ・ ウルシ材による染色
総合討論

森林総合研究所 橋田 光

3. 漆シンポジウム「国産漆資源の将来性」を開催した
～「文化財の保存修復の現状と今後の展開」～

開催日時 2014年10月18日(土) 13:00～17:30

開催場所 明治大学生田キャンパス・中央校舎6階メディアホール0608室

講演

- ・「文化財の保存修復の歴史と理念」
重要無形文化財「蒔絵」保持者(人間国宝) 室瀬和美
- ・「文化財の保存修復の現状」 小西美術工藝社 デービット・アトキンソン
目白漆芸文化財研究所(九州国立博物館) 大西智洋
- ・「文化財の保存修復の今後の展開」 二戸市うるし振興室 泉山和徳
鶴見大学 小池富雄
- ・ 総合討論

4. オープン講座「植物資源利用の歴史と文化」を開催した。

開催日時 2014年11月9日 13:00～17:30

開催場所 明治大学生田キャンパス

地域産学連携研究センター 地下多目的室

講演

植物資源利用の歴史と文化

- ・ 人と植物の関わる文化史 国立民族博物館 工藤雄一郎
- ・ 縄文人の植物利用 パレオラボ 佐々木由香
- ・ 縄文人の森林利用 森林総合研究所 能城修一
- ・ 総合討論 明治大学理工学部 宮腰哲雄

5. 「漆サミット in 京都」を主催した。

開催日時 2014年12月5日～2014年12月7日

開催場所 京都府立大学

開催内容

文化財建造物保護に向けた日本産漆の可能性

- ・ 講演「文化財建造物への日本産漆の利用と課題」
- ・ パネルディスカッション「若き精漆業者が国産漆を考える」
- ・ ポスター発表

総合討論

見学会：石清水八幡宮（京都市八幡市）と丹波漆植栽地（京都府福知山市夜久野町）。

6. オープン講座「漆研究の最前線：漆の文化と科学」を開催した。

開催日時 2014年7月19日13:00～17:00

開催場所 明治大学生田キャンパス「地域産学連携研究センター」
地下多目的室

講演

- ・ 「漆液の改質と漆の新しい利用法」 明治大学理工学部 宮腰哲雄
- ・ 「ウルシの木の不思議」 森林総合研究所 能城修一
- ・ 「漆の伝統文化と漆芸を科学する」 東京都立産業技術研究所 神谷嘉美
- ・ 「歴史的な漆製品を科学する」 明治大学理工学部 本多貴之

総合討論

7. 日本・スペイン二カ国漆文化交流研究会議を開催した。

「スペインの南蛮漆器の歴史と科学」

開催日時 2014年9月11日～2014年9月12日13:00～17:00

開催場所 スペイン・マドリッド国立装飾美術館とサラゴザ美術館

開催

- ・ スペインの南蛮漆器の特徴 スペイン・オビエド大学 川村やよい
- ・ スペインの南蛮漆器の科学分析 明治大学大学院理工学研究科 宮腰哲雄

- ・報告4「伊是名・四殿内のノロの丸櫃分析」
明治大学大学院理工学研究科 伊郷宗一郎
- ・報告5「奄美のまつりとノロの祭祀具」
瀬戸内町立図書館・郷土館 町 健次郎
- ・報告6「奄美・加計呂麻島のノロの丸櫃分析」
明治大学理工学部 本多貴之
- ・総合討論
- ・ポスター発表 25 件

10. 「南鴻沼遺跡研究会」開催をした。

開催日時 2015 年 1 月 15 日 13:00～17:30

開催場所 明治大学生田キャンパス理工学部 5 号館 5201 室

- ・基調講演「縄文の漆文化」 国立民俗博物館 永嶋正春

研究報告

- ・「南鴻沼遺跡を加えたさいたま市の遺跡状況」さいたま市博物館 小倉 均
- ・「南鴻沼遺跡出土の漆製品について」
さいたま市遺跡調査会 早坂仁敬・目黒まゆ美
- ・「南鴻沼遺跡出土の漆製品の科学分析」

明治大学大学院理工学研究科 湯淺健太

総合討論

明治大学理工学部応用化学科 本多貴之

11. 「亀ヶ岡遺跡の歴史と科学」の開催

開催日時 2015 年 2 月 21 日 13 : 00～17 : 30

開催場所 明治大学お茶の水キャンパス、リバティタワー10階 1105 室

開催内容

- ・「世界遺産をめざす縄文遺跡群」 國學院大學 小林 達雄
- ・「亀ヶ岡遺跡」 つがる市教育委員会 佐野 忠史
- ・「縄文時代の植物利用」 青森県県史編さんグループ 伊藤 由美子
- ・「遺物の年代と漆の産地同定」 東京大学総合研究博物館 吉田 邦夫

- ・「亀ヶ岡遺跡の漆：科学分析1」 明治大学理工学部 宮腰 哲雄
 - ・「亀ヶ岡遺跡の漆：科学分析2」 明治大学理工学部 本多 貴之
- 総合討論

12. 「スペインの南蛮漆器の文化と歴史」の講演会開催

開催日時 2015年3月6日 13:00～17:30

開催場所 明治大学お茶の水キャンパス

グローバルフロント グローバルホール

開催内容

- ・「スペイン『帝国』へ渡った南蛮漆器とその影響」
スペイン・オビエド大学美術史専攻 川村やよい
 - ・「スペインの南蛮漆器と漆芸」 京都国立博物館 永島明子
 - ・「スペインの南蛮漆器を科学する」
明治大学大学院理工学研究科 宮腰哲雄
 - ・「スペインの南蛮漆器の漆芸を科学する」
東京都立産業技術研究所 神谷嘉美
- 総合討論 明治大学大学院理工学研究科 本多貴之

以上の講演会やシンポジウムの一部は大型研究「漆の戦略的研究基盤形成事業」プロジェクトと「明治大学 漆の研究クラスター」が協力し共催した。

以上

2014 年度研究成果

< 研究論文 >

- Shinji Kanehashi, Hiroki Oyagi, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi, Development of bio-based hybrid resin, from natural lacquer, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 24–29.
- Xiao-Ming Ma, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi, Application of Pyrolysis Gas Chromatography / Mass Spectrometry in Lacquer Research: A Review, *Polymers*, 2014, 6, 132-144; doi:10.3390/polym 6010132, ISSN 2073-4360, www.mdpi.com/journal/polymers
- Meesook Sung, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi, Analysis and Characterization of Korean Lacquer, *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 20: 150–159, 2015.
- T. Honda, R. Lu, Midori Yamabuki, D. Ando, M. Miyazato, K. Yoshida, T. Miyakoshi, Investigation of Ryukyu lacquerwarers by pyrolysis gas chromatography / mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2015) in press.
- K. Yuasa, T. Honda, R. Lu, T. Hachiya, T. Miyakoshi, Analysis of Japanese ancient lacquer wares excavated from Jomon period ruins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2015) in press.
- R. Lu, T. Honda, M. Sato, K. Yoshida, T. Miyakoshi, Determination of provenance and species of Japanese Jomon lacquer by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2015) in press.
- 山府木碧、宮里正子、岡本亜紀、本多貴之、宮腰哲雄、歴史的な漆工芸品の科学分析 ～浦添市美術館所蔵の「朱漆楼閣山水箔絵盆」について～、「よのつち」（浦添市文化部紀要）、第 11 号 39～48（2015 年 3 月 30 日）。
- 本多貴之、伊郷宗一郎、神谷嘉美、宮里正子、岡本亜紀、宮腰哲雄、伊是名村伝世の丸櫃の科学分析及び漆芸文化 –伊平屋神女職家に伝来する丸櫃について–、「よのつち」（浦添市文化部紀要）、第 11 号 49～58（2015 年 3 月 30 日）。
- 阿部芳郎 「余山貝塚における骨角器生産」『共同研究調査報告書 7』大阪歴史博物館 pp 83～86（印刷中）2015 3.31（査読なし）
- 阿部芳郎 「関東地方における縄文時代土器製塩の展開と多様性」『人文科学研究所紀要（2014 年）』（採録決定済・印刷中）（査読あり）2015 3.31
- 阿部芳郎 「資源利用からみる縄文社会」『縄文の資源利用と社会』季刊考古学別冊 21 雄山閣 pp7–13 2014 11. 25（査読なし）

- ・ 阿部芳郎 「縄文時代における黒曜石の利用と特質」『縄文の資源利用と社会』季刊考古学別冊 21 雄山閣 pp25-32 2014 11. 25 (査読なし)
- ・ 阿部芳郎 「貝輪の生産と流通」『縄文の資源利用と社会』季刊考古学別冊 21 雄山閣 pp99-106 2014 11. 25 (査読なし)
- ・ 阿部芳郎 「奥東京湾口部における土器製塩の展開」『北区飛鳥山博物館紀要』北区飛鳥山博物館 pp1-26 2014 3. 31 (査読なし)
- ・ 阿部芳郎 「関東地方における製塩土器の出現過程」『駿台史学』第 150 号 駿台史学会 pp1-28 (査読あり) 2014 2.28
- ・ 神谷嘉美 「ミャンマーで作られた馬毛胎漆器に関する科学分析」、明治大学戦略的基盤形成推進事業「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 1 号、pp.78-86、2014 年 4 月

<学術雑誌等又は商業誌における解説，総説>

- ・ 阿部芳郎 「塩づくりの考古学」『考古学ジャーナル』No.663 号 巻頭言 ニューサイエンス社 p1 2014 11 30
- ・ 阿部芳郎 「縄文時代における技術と社会」『駿台史学第 150 号』巻頭言 駿台史学会 pp1-4 2014. 2. 28

<著書>

- ・ 宮腰哲雄、「縄文漆工芸にみる技術と多様性」、縄文の資源利用と社会、第1章 道具制作にみる技術と地域性、50-57、季刊考古学・別冊21、阿部芳郎編、雄山閣 (2014)。
- ・ 宮腰哲雄、小林恵美、漆塗りを楽しむ「漆塗りペンダント作り講座」ワークブック、明治大学リバティアカデミー (2015年3月31日)
- ・ 阿部芳郎 「水産資源の利用形態と生業活動」『講座日本の考古学 4』下巻 青木書店 pp87-108 2014 5.26
- ・ 阿部芳郎 「ムラとハマの貝塚論」『中里貝塚と縄文社会』 雄山閣 pp3-14 2014 8.25
- ・ 阿部芳郎 「中里貝塚の形成をめぐる生業活動と地域性～複合的生業構造と中里貝塚の形成」『中里貝塚と縄文社会』 雄山閣 pp209-226 2014 8.25
- ・ 阿部芳郎 「調査の成果と課題」 『市谷加賀町二丁目遺跡VI』新宿区 pp80-81 2014 3.28

<依頼講演>

- ・ 宮腰哲雄、科学分析からみえる琉球漆芸、琉球の漆文化と科学 2014、第5回

記念講演会、浦添市美術館・てだこホール、2014年11月15。

- ・ 神谷嘉美「漆をめぐる温故知新」、木材塗装研究会委員研修会、2014年9月17日、(地独) 東京都立産業技術研究センター (本部)

<国際学会での研究発表>

- ・ Tetsuo Miyakoshi, Rong Lu, Takayuki Honda, Masako Miyazato, Kunio Yoshida, Scientific investigation of Ryukyu lacquer-wares by pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry, 20th International symposium on Analytical & Applied Pyrolysis, Pyro 2014, Birmingham, UK, 19-23 May 2014.
- ・ Tetsuo Miyakoshi, Traditional culture and chemistry of Japanese urushi lacquer, Plenaly lectures, Polyphenols communications 2014 (ICP2014), Nagoya, XXVIIth International conference on polyphenols & 8th Tannin conference, 2-6 September 2014, Toyoda Auditorium / Symposium and Naylor Conference Hall, Nagoya University.
- ・ Kamiya Yoshimi Simultaneous analysis of resin and pigment for lacquer-wares using by Py-GC/MS, 20th International symposium on Analytical & Applied Pyrolysis, Pyro 2014, Birmingham, UK, 19-23 May 2014.
- ・ Igo, S, T. Honda, Analysis of mixed Asian lacquer film by pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry for archaeological objects, 20th International symposium on Analytical & Applied Pyrolysis, Pyro 2014, Birmingham, UK, 19-23 May 2014.
- ・ Yuasa KY, Honda, Comprehensive analysis pyrolysis of excavated relics at the Jomon period, 20th International symposium on Analytical & Applied Pyrolysis, Pyro 2014, Birmingham, UK, 19-23 May 2014.
- ・ Lu LR, T. Miyakoshi, Ancient lacquer culture and history – Applied analysis of Japanese Jomon period lacquered wares based on pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope ratio, 20th International symposium on Analytical & Applied Pyrolysis, Pyro 2014, Birmingham, UK, 19-23 May 2014.

<講演会開催>

明治大学リバティールアカデミー、2014年度前期、漆研究の最前線『漆の文化と科学』

2014年7月19日 (土) 13:00-17:00

明治大学生田キャンパス 地域産学連携研究センター 地下多目的室

内容

1. 漆液の改質と漆の新しい利用法 明治大学工学部 宮腰哲雄

2. ウルシの木の不思議 (独) 森林総合研究所 能城修一
3. 漆の伝統文化と漆芸を科学する (地独) 東京都立産業支援センター 神谷嘉美
4. 歴史的な漆製品を科学する 明治大学理工学部 本多貴之

総合討論

明治大学リバティールアカデミー、2014年度前期、漆の講座『日本の伝統文化を支えるウルシ』

2014年5月31日(土) 13:00-17:00

明治大学お茶の水キャンパス グローバルフロント1階 グローバルホール

内容

1. 植物としてのウルシ (独) 森林総合研究所 林木育種センター 平岡裕一郎
2. ウルシの適正管理 (独) 森林総合研究所 田端雅進
3. 漆の特性と利用 明治大学理工学部 宮腰哲雄
4. ウルシ材の染色 (独) 森林総合研究所 橋田光

総合討論 『漆の魅力とこれからの漆利用』

明治大学リバティールアカデミー、2014年度前期、教養・文化講座
漆塗り講座『漆塗りを楽しむ』

2014年5月10日(土)～7月12日(土) 13:00～15:00、全8回

明治大学生田キャンパス 地域産学連携研究センター 地下多目的室ほか

講師：宮腰哲雄、並木恒延、小林恵美

明治大学リバティールアカデミー、2014年度後期、「植物資源利用の歴史と文化」

2014年11月9日(土) 13:00-17:00

明治大学生田キャンパス 地域産学連携研究センター 地下多目的室

内容

縄文時代の植物資源利用の歴史と文化 明治大学理工学部 宮腰哲雄

1. 人と植物の関わりの文化史 国立歴史民俗博物館 工藤雄一郎
2. 縄文人の植物利用 パレオラボ 佐々木由香
3. 縄文人の森林利用 森林総合研究所 能城修一
4. 漆液の改質と漆の新しい利用法 明治大学理工学部 宮腰哲雄
5. ウルシの木の不思議 (独) 森林総合研究所 能城修一

総合討論

明治大学リバティーアカデミー、2014年度後期、教養・文化講座

漆塗り講座『漆塗りを楽しむ』5回

明治大学生田キャンパス 地域産学連携研究センター 地下多目的室ほか
講師：宮腰哲雄、小林恵美

<講演会>

- ・ 阿部芳郎 「縄文時代後晩期の時代像と地域社会」『縄文後晩期～ムラとまつりの景色～』2014年1月18日 さいたま会館ホール
- ・ 阿部芳郎 「黎明期の貝塚研究～真福寺貝塚発掘の意義～」さいたま市羽生博物館 2014年3月16日
- ・ 阿部芳郎 「中妻貝塚のひとびと」第35回企画展「中妻貝塚と101体人骨の謎」記念講演会手市埋蔵文化財センター 2014年3月29日福祉交流センター多目的ホール
- ・ 阿部芳郎 「縄文のくらしを掘る～海と大地に生きた人々～」2014年9月23日 杉並区郷土資料館
- ・ 阿部芳郎 「中里貝塚の発見と縄文研究」岩宿大学 2014年9月28日 岩宿博物館
- ・ 阿部芳郎 「資源利用からみた縄文社会の特質」 船橋縄文大学 2014年10月1日 船橋きららホール
- ・ 阿部芳郎 「縄文の塩作り～その技術と起源～」『日本考古学2014』明治大学博物館友の会 2014年9月19日 明治大学
- ・ 阿部芳郎 「縄文の海の恵みと社会」 富士見市考古学教室 2014年3月14日 水子貝塚博物館

<学会発表>

- ・ 阿部芳郎 「日本列島における製塩の技術と展開」第4回明治大学・高麗大校国際学術会議 2014年1月21日 明治大学
- ・ 阿部芳郎 「縄文時代後晩期停滞説の矛盾と展開」『シンポジウム縄文時代後晩期停滞説の矛盾と展開』2014年11月15日 明治大学
- ・ 阿部芳郎 「貝輪の着装と生産・流通からみた縄文後期社会」『副葬品からみた縄文社会』明治大学日本先史文化研究所 2014年2月22日 明治大学
- ・ 山府木碧、宮腰哲雄、熱分解—GC/MS、クロスセクションを用いた琉球漆器の分析、

第31回文化財科学会（奈良教育大学）2014年7月5日。

- ・ 山府木碧、宮腰哲雄、熱分解—GC/MS法とSr同位体比分析を用いた歴史的な箔絵盆の科学分析、第19回高分子分析討論会（名古屋国際会議場）2014年10月16日。
- ・ 阿部芳郎 「縄文時代土器製塩の技術と展開」考古学研究会東京例会 2014年10月25日 駒沢大学
- ・ ポスター【ポスター賞 受賞】、神谷嘉美、永井義隆、本多貴之：I-24「ヤモリテープによるPy-GC/MSに有用な新規サンプル保持方法の検討」第19回高分子分析討論会、2014年10月16日、名古屋国際会議場 白鳥ホール
- ・ 渡部晃大、本多貴之、神谷嘉美：III-07「THM-GC/MSを用いた縄文土器に塗布された天然塗料の分析」第19回高分子分析討論会、2014年10月17日、名古屋国際会議場 白鳥ホール（第19回高分子分析討論会講演要旨集 pp.131-132）
- ・ 山府木碧、川畑憲子、宮里正子、岡田文男、能城修一、宮腰哲雄、X線CTを用いた琉球漆器の木地構造解析、第38回漆工史学会の研究発表会（五島美術館）2014年11月1日。
- ・ 山府木碧、宮良みゆき、宮里正子、本多貴之、宮腰哲雄（明治大学理工学部、浦添市美術館）、久米島博物館所蔵『黒漆鳳凰点斜格子沈金丸櫃』、第6回「琉球の漆文化と科学」（沖縄、浦添市美術館）2014年11月15日。
- ・ 山府木碧、宮里正子、本多貴之（明治大学理工学部、浦添市美術館）、歴史的な琉球漆器「朱漆楼閣山水箔絵盆」の科学分析と漆芸について、第6回「琉球の漆文化と科学」（沖縄、浦添市美術館）2014年11月15日。
- ・ 山府木碧、岡田文男、宮腰哲雄（明治大学、京都造形芸術大学）、「クロスセクション調査からみたアンナン漆の利用法」、第5回漆サミット（京都府立大学）2014年度12月6日開催。
- ・ 山府木碧、川村やよい、本多貴之、宮腰哲雄（明治大学理工学部、スペイン・オビエド大学）「スペインの南蛮漆器の科学分析と文化」、第5回漆サミット（京都府立大学）2014年12月6日開催。
- ・ 平野遼、宮腰哲雄、エポキシ変性漆による防錆処理法の開発、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2P46、中部大学春日井キャンパス、2014年11月29日～30日。
- ・ 赤前夏未、Wichan Eichan、宮腰哲雄、（明治大学理工学部、タイ・Kasetsart大学）、MALDI-TOFMS/MSを用いたGluta laccifera漆液成分の分析、2P65、第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、中部大学春日井キャンパス、2014年11月29日～30日。
- ・ Tetsuya Fujiwara, Tetsuo Miyakoshi, Dehydrogenative polymerization of ferulic acid glycoside using laccase enzyme and evaluated activity of the dehydrogenative polymer, P-53, Active

Enzyme Molecule 2014, 17-19 December, 2014, Japanese Society of Enzyme Engineering, The society of Biocatalysis Japan, Toyama, Japan.

以上

おわりに

本多貴之、宮腰哲雄

本漆の研究プロジェクト「戦略的研究基盤形成事業」は引き続き 2014 年度も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。

以上の課題についてそれぞれメンバーの担当と役割分担に応じて課題に取り組み、メンバー相互の協力とネットワークでプロジェクト研究を推進した。その結果得られた成果は次のように公表した。

研究成果については情報発信する場として漆の講演会・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を開催し、また漆に関わる学会で積極的に研究発表を行ってきた。また 2014 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。

最終年度の 2015 年度は引き続きプロジェクトメンバーの協力得ながら研究の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