



第3図-1 南鴻沼遺跡出土の漆塗り資料



⑧木製品No. 004



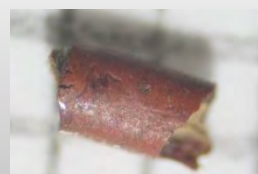
⑨木製品No. 005



⑩木製品No. 1145



⑪木製品No. 1172



⑫U-1068



⑬木製品No. 1132



⑭木製品No. 1136



⑮木製品No. 1138



⑯木製品No. 1061



⑰木製品No. 1126



⑮木製品
No. 1127



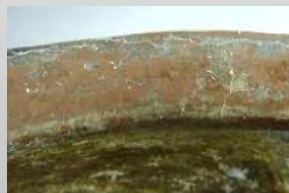
⑰M10 U-1111



⑱M10 U-1114



⑲木製品No. 1131



⑳土器No. 347・353



㉑土器No. 1164



㉒土器No. 1095



㉓漆土器No. 001



㉔漆土器No. 002

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 2015**

第 3 号（2015 年度研究成果報告書）

2016 年 3 月

明治大学バイオ資源化学研究所

2015 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

- 1-1. 歴史的な漆工品の科学分析研究の進歩 馬 暁明, 陸 榕, 宮腰哲雄

2. 論文

- 2-1. 奄美の神女に伝世した丸櫃について～科学分析の観点より～ 本多貴之, 宮里正子, 町健次郎, 宮腰哲雄
- 2-2. 南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用 (3) と科学析 高橋 慎一, 本多貴之, 宮腰哲雄, 早坂仁敬, 目黒まゆ美, 小倉 均
- 2-3. 「花鳥蒔絵螺鈿箆笥」の製作地をめぐる謎ースペイン国立装飾美術館所蔵品の調査報告ー 神谷 嘉美, 本多 貴之
- 2-4. スウェーデンに存在する漆器についてースコックロスター城所蔵「黒漆龍虎人物蒔絵螺鈿洋箆笥」を中心にしてー 大多和弥生, 山府木碧, 室瀬祐, 宮腰哲雄
- 2-5. *Gluta laccifera* 由来の漆液の分析 岡留裕磨, 宮腰哲雄
- 2-6. *Toxicodendron succedaneum* 由来の漆液の分析 岡留裕磨 宮腰哲雄
- 2-7. 東南アジア産漆器の分析 赤前夏未, 宮里正子, 宮腰哲雄
- 2-8. *Gluta* 属漆膜の分析 赤前夏未, 宮腰哲雄
- 2-9. 朱漆牡丹七宝繫沈金櫃の科学分析 藤沼瑞和, 本多貴之
- 2-10. パピエマシェを用いた模造漆器の化学分析 出居宗一郎 本多貴之 宮腰哲雄
- 2-11. 漆液の微粒化分散に関わる研究 白濱志帆, 宮腰哲雄
- 2-12. 漆科植物であるカシュー由来の新規機能性塗料の開発 田村 翔, 宮腰哲雄
- 2-13. 未利用漆液の成分及び物性研究 菱田大允, 本多貴之, 宮腰哲雄

3. 研究報告

- 3-1. Sr 同位体比測定による漆と漆器の産地推定方法の開発およびその応用
安藤大輔, 本多貴之, 宮腰哲雄
- 3-2. 奄美群島に伝世する漆器・丸櫃の科学分析 森くるみ, 本多貴之, 宮腰哲雄
- 3-3. 黒漆稜花合子の科学分析 園部凌也, 本多貴之, 宮腰哲雄
- 3-4. 久米島に伝世する漆器・丸櫃の化学分析 森くるみ, 本多貴之, 宮腰哲雄
- 3-5. 籐ツル盆の科学分析 園部凌也, 本多貴之, 宮腰哲雄

4. 活動報告

5. 2015 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

漆に関わる最近大きな方針転換がありました。文化庁が、2018 年度をメドに、国宝や重要文化財の建造物の保存修理に使う漆に国産品を用いることを決め、2015 年 2 月に文化財部長名で各都道府県教育委員会に通知したのです。実は、国産漆は、コスト高や生産量減などにより、現在の使用率は全体的に落ち込み、中国産が 97%を占めるまでになっています。文化庁は 2006 年以降、漆の供給林 5 か所を保護する政策を打ち出していたのですが、一定量の確保のメドがたったことを受けて、このような方針を採ることを決定したようです。計画では、保存修理事業に使う漆のうち、上塗りと中塗りを 2017 年度までに国産化し、2018 年度以降は下地まで含めてすべてを国産にすることになっています。下村博文文部科学相は記者会見で、「漆の英語名は『japan』であり、日本の文化を象徴する資材だ」と意義を強調しました。今後は修繕に必要な量を調査した上で、林野庁と協力して増産を図るほか、生産者の育成も進めることになっています。

国産漆を得るには、ウルシの木を植え、それを管理し育て、それを 10～15 年もの間継続することが必要になります。長い間努力を続けることで、ようやく樹液を採取できるようになるわけですから、この度の決定により、漆文化財を守り、継続し、協力し、支援する体制作りが急務となっています。

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ました。

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、展示されています。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ます。その際の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ます。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ました。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

なく、総合的な科学分析方法の開発が必要になってきました。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ます。

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、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し、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しています。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と考えています。

本研究の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したいと考えています。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しました。

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）を開催し、一般向けには講演会・シンポジウムを年1～2回開催してきました。また、本プロジェクトは毎年度末「紀要」を発行し、研究成果は関連する学会に報告し、成果は論文にまとめるとともに漆の本を出版しました。本年度が最終年度で、本学で「漆サミット2015」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参加してもらい、国際的な漆の交流の場にしました。それらにより得られた研究成果と漆の交流の過程を本紀要にまとめました。

以上

総説

歴史的な漆器の科学分析研究の進歩

¹ 明治大学研究知財戦略機構・² 明治大学理工学部

馬 暁明¹、陸 榕¹、宮腰哲雄²

はじめに

我々は本漆研究プロジェクトで歴史的な漆工芸品の科学分析に取り組んで来たが、この研究に関わるこれまでの研究論文と、それに関わる書籍を調べるために SciFinder や Chemical Abstracts などを用いて、「漆工芸品 lacquerware」、「熱分解 pyrolysis」、「科学分析 analysis」などのキーワードを基にして文献を調査した。その結果、81 報の論文と著書がヒットした。その内容は次に示すように 48 報 (NO.1- NO. 48 報) は研究論文で、26 報 (NO. 49 - NO. 75 報) は著書と会議録あるいはアレルギーに関する論文であり、15 報 (NO.76 - NO. 81 報) は日本語の文献であった。

1983 年に東洋の漆器を分類するためにドイツの A. Burmester が初めて熱分解と質量分析を組み合わせた分析法で漆膜の成分分析を報告した。それ以来漆膜の分析技術の進歩に伴いクロスセクションやストロンチウム同位体比分析などの分析手段と組み合わせた分析法が開発され、それらを駆使して漆膜内に含まれる顔料や漆液の産地を同定することができるようになってきた。

そこで今回の文献調査で得られた研究論文や著書を分類し、次にまとめた。

I 歴史的な漆工芸品の科学分析に関わる研究論文

II 漆の書籍と会議録

III 日本語の論文と著書

それらの論文や書籍の題目、著者、文献の所在、そのアブストラクトを次に示した。

I. 歴史的な漆工芸品の科学分析に関わる研究論文

1. Far eastern lacquers: classification by pyrolysis mass spectrometry, *Archaeometry*, 1983. 25(1):45-58, A. Burmester

The scholar is confronted daily with the problems of technology, authenticity and dating of Far Eastern lacquerware. Knowledge of the technology, is based on a few antiquarian texts. The usual visual appraisal as an 'authenticity test' quickly reaches its

limits when faced with copies, forgeries or even former repairs, additions or restorations, which have been carried out with-as is usual in the Far East-the natural material, Far Eastern lacquer, tapped from *Toxicodendron vernicifluum*. Unless the lacquerware has been dated by inscription-which has often been added later-the dating is often made by comparison of style, or by the circumstances of the archaeological find. Up until now, there has been little contribution from archaeometrical investigations for the solution of these problems. This is chiefly due to the complex chemical and physical features of the polymeric Far Eastern which greatly restrict the analytical possibilities.

2. The potential of MeV ion beam techniques in museum science, *Nuclear instruments and methods in physics research*. 1986. B14:156-161, J.Bird

Lacquerware is prepared under conditions of high cleanliness it will be difficult to obtain these problems by trace element analysis. However, some work has been done which indicates that ion beam techniques can be useful and further development is necessary.

3. Application of analytical pyrolysis to problems in art and archaeology: A review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1989. 15: 393-412, Jalexander M. Shedrinsky

Though pyrolysis-gas chromatography (Py-GC) has recently become a very powerful technique for characterization of non-volatile materials and though it has been widely used in forensic science and in industrial laboratories, its application to conservation has been severely limited due to the compositional complexity and extremely limited sample size of the materials presented for examination. Similarly, the absence of a reliable "compound reference library" for identification of major materials in art works (e.g., aged films of linseed oil, dammar, or mastic from different sources) has limited researchers' ability to conduct comparative studies on actual artifacts. In the past, serious problems in attaining specific pyrolysis of samples and insufficient chromatographic separation of degradation products discouraged most conservation scientists in applying this technique. The use of Py-GC in the study of materials (e.g., linseed oil, amber, glues, natural products) and in the study of specific problems (Renaissance bronze patinas, printing inks, antique furniture coatings, or the medium of a painting on a 1600 year old sarcophagus) is reviewed to provide an introduction to applications of this technique in art and archaeology.

4. Heat treatment of Japanese lacquerware renders it hypoallergenic, Contact

Dermatitis. 1992. 27:244-249, Kawai, K.; Nakagawa, M.; Kawai, K.; Miyakoshi, T.; Miyashita, K.; Asami, T.

Japanese lacquer is made from the sap of the Japanese lacquer tree (*Toxicodendron vernicifluum*), a member of the Anacardiaceae plant family. Objects painted with this material are described collectively as lacquerware. Both fresh lacquer and lacquerware may evoke allergic contact reactions ascribable to the urushiols contained therein. In this study, we have examined the effects of heating on the ability of lacquerware to elicit an allergic contact reaction. Lacquer films prepared with and without heat treatment were tested on urushiol-sensitive subjects. Patch test reactions were strongest to untreated film and decreased with increasing level of heat treatment. Assays for free urushiol in the lacquer films demonstrated that free urushiol content decreased with increasing heat treatment and that urushiols with saturated and monounsaturated alk(en)yl chains predominated.

5. Enzyme catalyzed durable and authentic oriental lacquer: a natural microgelprintable coating by polysaccharide–glycoprotein–phenolic lipid complexes, *Progress in Organic Coatings*. 1998. 34:135–146, Ju Kumanotani

The chemistry and technology of oriental lacquer, proof of long-term durability by a laboratory test, and morphological features of the closely packed shell (polysaccharides–glycoproteins)–core (polymerized urushiol) microgel particles, which are chiefly responsible for degradation due to efflorescence outdoors, are described. The dimerization mechanism of urushiol was demonstrated by separation of over 20 urushiol dimer derivatives. Physiological dimerization of urushiol in the lacquer is very much influenced by the humidity in drying, and the interaction of semiquinone radicals with metal ions, hydrophilic polysaccharides and amphipathic glycoproteins contained in the lacquer. A mechanism for renewable oriental lacquer is proposed, involving harmony of technology and nature within the lacquer tree plantations in south-east Asia. A brief review of studies of lacquer chemistry and synthetic coatings is given.

6. Characterisation of East Asian Lacquers by Laser Desorption Mass Spectroscopy (LD-MS), International Conference of the Bavarian State Department of Historical Monuments and the German National Committee of ICOMOS together with the Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, Munich, March 11th - 13th, 1999, Max-Joseph-Saal' of the Munich Residenz, Ingo Rogner

Lacquer samples from five different Chinese dynasties (Warring States period, Qin, Han, Tang and South Song) were investigated with matrix-assisted laser desorption

mass spectroscopy (MALDI) and laser desorption mass spectroscopy (LD-MS). Until now reported mass spectra of original aged lacquer were acquired with the pyrolysis gas chromatography mass spectroscopy (Py-GC/MS) technique only. Both methods presented here are used for the characterisation of urushi lacquer for the first time. The evaluation of the LD mass spectra shows the distribution of 3-catechols with different side chain lengths. It can be determined whether the lacquer was made from the sap of *Rhus vernieifera* or from *Rhus succedanea*.

7. Characterisation of paint layers in Chinese archaeological relics by Pyrolysis-GC-MS, *Chromatographia* 1999. 49, No. 5/6, G. Chiavarim R. Mazzeo

A few samples of polychrome Chinese archaeological objects of art have undergone analytical pyrolysis coupled with GC-MS to evaluate the possibility of contemporary characterization of the pigments as well as the organic media used. The red pigment cinnabar(HgS) is easily detected, whereas in the case of organic components positive results are only found where the matrices are resistant to archaeological environmental conditions

8. Identification of ancient lacquer film using two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Archaeomefty*. 1999. 41(1): 137-149., N. Niimura, T. Miyakoshi, J. Onodera and T. Higuchi

Oriental lacquer has been used as a sugace coating for wood, porcelain and metal, and three different types are known: Japanese (or Chinese) lacquer (urushiol-based), Vietnamese lacquer (laccol-based) and Burmese lacquer (thitsiol-based). Identification of these types in ancient coatings is very important in conservation and restoration studies. A two-stage pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry method is effective for the analysis of lacquer films. This is shown here using an ancient lacquer film sample from medieval material excavated at Tobarikyu (Japan). The sample was identified, by comparison with linseed oil and authentic lacquer films, as an urushiol-based *Rhus vernicifera* (Japanese) lacquer which includes an added oil component.

9. Lacquerware in Asia today and yesterday, The united nation educational, scientific and cultural organization, 2002 (in France), Monika Kopplin

Dating back several thousand years in Chinese history, the art of lacquer can claim to be one of the most ancient and venerable expressions of Asian culture. The traditional techniques of lacquer that had initially been discovered for protecting wooden or woven

bamboo utensils from humidity and insects were naturally conveyed along the many trade routes that linked China with its neighbours and rapidly spread to other countries in Asia. These techniques developed throughout the ages, became more complex, and resulted in an enduring art form combining vast know-how and astonishing practicality. Lacquer became a thriving industry of worldwide renown.

However, there is growing apprehension that this traditional knowledge, so firmly rooted in people's daily lives as part of their cultural expression, is under threat as never before. Over the past decades, the number of people employed in lacquerware workshops, and particularly the younger generation, has fallen dramatically all over Asia. Although many art books have been published in recent years recognizing the beauty and refinement of lacquer, they are mainly of a descriptive and aesthetic nature. While they serve to remind the reader of the beauty and refinement of this time-honoured craft, they do not contribute directly to the protection and transmission of lacquer techniques. Lacquerware in Asia, today and yesterday, published in the intangible Heritage series, breaks new ground in this field. It offers a comprehensive picture of a *savoir-faire* that partakes of both creative arts and craftsmanship. It also allows the reader to compare the different methods and materials used in Cambodia, China, India, Korea, Japan, Myanmar, Thailand and Viet Nam, to name but a few. There is indeed remarkable similarity of approach to the craft of lacquerware in regions that could hardly be farther apart. This resemblance became very clear during the workshop on traditional lacquerware techniques organized by UNESCO in Myanmar, in 1997, and attended by a large number of lacquer specialists and art historians from different countries. Not the least of the merits of this meeting was that it underscored the artisans' crucial role as guardians of traditional lacquer techniques; they are the only ones who can hand down to the younger generation what they themselves inherited from their peers. The intangible heritage is one of the basic tenets for safeguarding the diversity of cultures that make up the history of humankind.

10. Feasibility study of three-dimensional XRF spectrometry using m-X-ray beams under grazing-exit conditions, *Spectrochimica Acta*. 2003. Part B 58: 2233–2238, Kouichi Tsujia, Filip Delalieuxb

Grazing-exit XRF (GE-XRF), where the X-ray fluorescence is measured at small take-off angles, is a method related to TXRF. It has been demonstrated that GE-XRF is useful for surface, thin-film and particle analyses. In GEXRF, it is possible to use a m-X-ray beam at a normal incidence. Thus, a laboratory GE-XRF instrument was developed in combination with a m-XRF setup. A m-X-ray beam was produced by the

combination of a single capillary and a pinhole aperture. It was demonstrated that depth information could be obtained by using this setup and changing the exit angle. Therefore, this instrument enables measurement of surface-sensitive line scanning and elemental mapping under grazing-exit conditions. In principle, measuring the elemental X-ray mappings at different exit angles enables the reconstruction of three-dimensional elemental distributions. To confirm the feasibility of three dimensional XRF, a type of Japanese lacquerware, 'Tamamushi-nuri', which has a layered structure near the surface, was measured.

11. Applied analysis of lacquer films based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Talanta*. 2006. 70 (2):370-376., Rong Lu, Yukio Kamiya, Tetsuo Miyakoshi

Ancient lacquer film, a Nanban lacquer film, an old lacquer-ware object imported from an Asian country, and the Baroque and Rococo lacquer films were analyzed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. Compared with the results of the natural lacquer film, it was revealed that the ancient lacquer film and Nanban lacquer film were made from *Rhus vernicifera*, and the old lacquer-ware imported from an Asian country was made from *Melanorrhoea usitata*. However, the Baroque and Rococo lacquer films obtained from the Doerner Institute in Munich, Germany were made from natural resins. 3-Pentadecylcatechol (MW= 320) (urushiol), 3-heptadecylcatechol (MW= 348) (laccol), and 4-heptadecylcatechol (MW= 348) (thitsiol) were the main products of the pyrolysis of *R. vernicifera*, *Rhus succedanea*, and *M. Usitata*.

12. Analytical characterization of binding medium used in ancient Chinese artworks by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Microchemical Journal*. 2007. 85: 347–353, He Ling, Nie Maiqian, Giuseppe Chiavari, Rocco Mazzeo

In the present work, we attempted to characterize the natural organic binding medium mostly used in ancient Chinese artworks by using the pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) technique. Chinese lacquer, tung oil, deer glue, colophony and peach gum were broadly used as binding media in Chinese paintings or painted pottery, and have been selected as the study materials in this paper. Artificially aged samples have been analyzed by Py–GC/MS in order to establish a useful reference as convenient and rapid analyses of real samples. The method is based on the on-line derivatization in the presence of excess tetramethylammonium hydroxide (TMAH) (25% aqueous solution) as methylating agent. Analyses results revealed that this simultaneous pyrolysis with methylation derivation technique (SPM) is very useful

to the characterization of Chinese lacquer, tung oil and colophony but no obvious improvement to deer glue and peach gum. The fingerprint ions of each studied binding medium were established.

13. Identification of Ryukyu lacquerware by pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. 80: 101–110, Rong Lu, Xiaomin Ma, Yukio Kamiya, Takayuki Honda, Yoshimi Kamiya, Aki Okamoto, Tetsuo Miyakoshi

Six kinds of Ryukyu lacquerwares were analyzed using pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry to determine the identity of the lacquer source. 3-Heptylcatechol (MW = 208) and 3-heptylphenol (MW = 192) due to the pyrolysis product of urushiol were detected in four kinds of lacquer pieces. In the other two lacquer pieces, 3-nonylcatechol (MW = 236) and 3-nonylphenol (MW = 220) were obtained due to the pyrolysis of laccol, suggesting that the Ryukyu lacquerware was made from *Rhus vernicifera* and *Rhus succedanea*, respectively. In addition, the conservation and restoration of valuable ancient lacquerware also is discussed.

14. Photo-curing composite paint containing urushi (Oriental lacquer), and wrinkled coating caused by phase separation, *Progress in Organic Coatings*. 2007. 58: 290–295, Kazuhiro Taguchi, Shigeo Hirose, Yasuhito Abe

To improve the production of traditional lacquerwares by urushi (Oriental lacquer work) through accelerated drying, we mixed photo-curing monomers with urushi lacquer. We used commercial monomers bearing epoxy, oxetane, or vinyl ether functional groups in conjunction with a photo-cationic initiator [bis(4-tert-butylphenyl)iodonium hexafluorophosphate] and a high-pressure mercury lamp as a UV source. Even in the presence of a large amount of urushi (50 wt% of raw urushi content in the composite paint), photo-cationic polymerization proceeded and gave cured films within a few hours. Photo-differential scanning calorimetry showed negligible retardation of the reaction rate and conversion. Whereas efficient exposure (3.2 J/cm²) gave cured paint films with glossy smooth surfaces, less exposure unexpectedly gave lusterless surfaces. Microscopy revealed phase separation and wrinkling of the surface with minute ripples, several tens of micrometers in width and height. The outer surface consisted of cross-linked hard polymer, but the inner part under the ripples consisted mainly of monomeric urushi components that solidified slowly. A photo-mask for UV exposure could be used to create a pattern based on variations in the gloss of the paint surface.

15. Chinese inscription on the lacquer cup from Noin Ula Mound²⁰ (Mongolia), *Archaeology Ethnology & Anthropology of Eurasia*. 2009. 37/3: 59–68, A.N. Chistyakova

In 2006, the Russian-Mongolian Expedition found a lacquer cup in burial mound 20 in the Noin Ula Mountains. This article proposes reading and translation of the 46 Chinese characters carved on the bottom of the cup. The inscription has made it possible to date the cup, to identify the workshop where it was restored or improved, and to learn the ranks and names of the officials supervising the work. The cup, a typical artifact of the Han period, was produced at the Kaogong workshop (city of Chang'an) which supplied the Chinese Imperial Court with the lacquer ware.

16. Determination of the type of lacquer on East Asian lacquer ware, *International Journal of Mass Spectrometry*. 2009. 284: 93–97, Noriyasu Niimura

Simple and easy analytical methods, which are applicable to precious artistic objects, have long been desired to determine the type of lacquer on lacquer ware. Direct inlet mass spectrometry (DIMS) and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) were applied to the determination of the coating film on a lacquered wooden dish obtained in Okinawa. The above two-step mass spectrometry confirmed the coating film: the lacquer to be East Asian lacquer, or natural urushi derived from *Rhus verniciflua*. These two-step analyses are very useful for the determination of the type of lacquer on any lacquer ware. The first step analysis with DIMS is used to distinguish the natural urushi including the urushi-type lacquers from non-natural urushi: imitation urushi and lacquer containing synthetic resins. And the second step with Py-GC/MS is used to discriminate one type among the three natural urushi-type lacquers. These two-step analyses need only a small amount of sample ranging 0.01–0.5 mg without any pre-treatment so that these analyses can be used for precious lacquer ware with archeological interest.

17. Nondestructive elemental depth profiling of Japanese lacquerware ‘Tamamushi-nuri’ by confocal 3D-XRF analysis in comparison with micro GE-XRF, *X-ray spectrometry*. 2009. 38: 446–450, Kazuhiko Nakano, and Kouichi Tsuji

We have applied recently two XRF (micro x-ray fluorescence) methods [micro-Grazing Exit XRF (GE-XRF) and confocal 3D-XRF] to Japanese lacquerware ‘Tamamushi-nuri.’ A laboratory grazing-exit XRF (GE-XRF) instrument was developed

in combination with amicro-XRF setup. Amicro x-ray beam was produced by a single capillary and a pinhole aperture. Elemental x-ray images (2D images) obtained at different analyzing depths by micro GE-XRF has been reported. However, it was difficult to directly obtain depth-selective x-ray spectra and 2D images. A 3D XRF instrument using two independent polycapillary x-ray lenses and two x-ray sources (Cr and Mo targets) was also applied to the same sample. 2D XRF images of a Japanese lacquerware showed specific distributions of elements at the different depths, indicating that ‘Tamamushi-nuri’ lacquerware has a layered structure. The merits and disadvantages of both the micro GE-XRF and confocal micro XRF methods are discussed.

18. Applying pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to the identification of oriental lacquers: study of two lacquered shields, *Anal Bioanal Chem.* 2009. 395:2167–2174, José Carlos Frade & Maria Isabel Ribeiro & José Graça & José Rodrigues

Oriental lacquers have been used as coating materials for thousands of years for wooden, ceramics, leather and metal objects. Lacquers are natural polymers obtained from three species growing in different regions of Asia: *Rhus vernicifera* (China, Japan and Korea); *Rhus succedanea* (Vietnam and Taiwan); and *Melanorrhoea usitata* (Myanmar and Thailand). The identification of lacquer films is important for conservation and restoration purposes, as well as for art history studies because it may help in determining the origin of the lacquered objects. In this work, pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using a filament-type pyrolyser was successfully applied to the characterization of oriental lacquers. A method to identify the three kinds of lacquer was developed and applied to the study of two lacquered shields imported from Asia in the sixteenth century. The materials that constitute the shields were also examined by Fourier-transform infrared microspectroscopy and details of the lacquering technique are reported.

19. Applied analysis and identification of ancient lacquer based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, 897–901 (2010), Takayuki Honda, Rong Lu, Nobuhiko Kitano, Yoshimi Kamiya, Tetsuo Miyakoshi

Three lacquer samples taken from a "four eared" pottery container, which was designated an important National Cultural Property of Japan excavated in 16-17th

century ruins of Kyoto City, were analyzed by pyrolysis- gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/ MS) and infrared (IR) spectroscopy to determine the source of the lacquer. It is an unexpected result that the lacquer in this pottery container is actually used by *Melanorrhoea usitata*. Alkylbenzene and alkenylbenzene as cleavage pieces of undecylbenzene (MW = 232 g/mol) and undecenylbenzene (MW = 230 g/mol), which are products of the pyrolysis of thitsiol, were detected in all three samples. Moreover, ω -phenylalkylcatechols and ω -phenylalkylphenols, which are the specific components of *M. usitata*, were also detected by Py-GC/MS, suggesting that lacquer sap of *M. usitata* was used by the Japanese people in the 16-17th centuries. In addition, Japanese lacquer culture and the advantages of the Py-GC/MS method for lacquer analysis are discussed in detail.

20. Today and yesterday for lacquerware and industry in Thailand, *Journal of Chinese lacquer*. 2010. 29(2):32-37, Sone Simatrang and Wichan Eiadthong

Lacquerware art and industry has been the most magnificent and intricate traditional Thai crafts. The raw lacquer sap used by Thai craftsmen is mainly tapped from 2 native trees, *Gluta usitata* and *Gluta. Laccifera*, and in part imported from China, belong to *Rhus verniciflua*. Thai lacquer works are made continuing in many kinds of Thai crafts such as Thai traditional printing (Lai Lot Nam and Lai Kammalor), Mother-of-Oeak inlay (khruangmook), and also are applied to decorative works in architecture, sculpture. The situation on lacquerware art and industry in Thailand is lacking raw lacquer sap for use in lacquerware industry. Sap production is very low because raw lacquer sap is still tapped in natural forests and lacquer trees are devastated from land-use changing. After Thai government has banned logging and enforced strict policy in protected areas, lacquer sap tapping in natural forests and in protected areas is not permitted. For increasing sap production in country, lacquer tree plantation will be necessary meet the need of raw material production for lacquerware art and industry in the future.

21. Scientific investigations of antique lacquers from a 17th-century Japanese ornament cabinet, *Archaeometry*. 2010; 52(6):1044 -1056, V. Pitthard, S. Wei, S. Miklin-kniefacz, S. Stanek, M. Griesser, M. Schreiner

A recent restoration of a 17th-century Japanese lacquer cabinet revealed various later treatments over the original black coating to maintain and preserve the high gloss of the oriental cabinet over the course of time and to meet changing tastes. The comprehensive investigation on a series of coating samples was executed by means of two hyphenated techniques: gas chromatography – mass spectrometry (GC–MS) and

pyrolysis combined with GC–MS (Py-GC–MS). The results showed that the original lacquer is based on urushi and linseed oil, while the past interventions are composed of sandarac, shellac and dammar. Additional microscopic studies proved the multi-layer structure of the lacquer and the use of different pigments.

22. Analytical characterization of lacquer objects excavated from a Chu tomb in China, *Journal of Archaeological Science*. 2011. 38: 2667-2674, Shuya Wei, Valentina Pintus a, Václav Pitthard, Manfred Schreiner, Guoding Song

This work presents the results of an investigation of the lacquer objects excavated from a Chu tomb in China (Warring States, 481–221 BC). This study is engaged in the examination of the methods and the materials used for the urushi coating on the objects. X-Ray fluorescence and Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Using X-Ray (SEM/EDX) analyses were applied for the pigment identification. The results show that vermilion was for the red colour, while carbon black was for the black colour. Pyrolysis gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC/MS) was applied for the characterization of the lacquer resulting that it is based on urushi. The possibility to classify the drying oil (tung or linseed oil) present in the lacquer is highlighted and discussed in this paper. Py-GC/MS with in-situ hydrolysis and methylation reagent tetramethylammonium hydroxide (TMAH) were performed on reference materials of linseed oil and tung oil as well as on the lacquer object samples. The results show that it is possible to unambiguously identify the drying oil, in our case, linseed oil was identified to retard the rate of hardening.

23. Experimental investigation and material modelling of fresh and UV aged Japanese lacquer (Urushi), *Progress in Organic Coatings*. 2011. 70:160–169., X. Liu, A.E. Elmahdy, R.D. Wildman, I.A. Ashcroft, P.D. Ruiz

Urushi is a complex natural polymer that has been used to protect and decorate objects for many hundreds of years. It is an important material as decorated objects can obtain great value and historical worth. These objects are often exposed to environments that are detrimental to both their aesthetic appeal and structural performance and restoration and conservation procedures are needed to preserve these objects over long periods of time. The conservation work requires a detailed understanding of the material properties of the Urushi lacquer film. However, Urushi exhibits complex viscoelastic behaviour under load that has not been fully characterised to date. This paper presents the sample preparation technique and experimental data from a comprehensive mechanical testing program for Urushi film. The viscoelastic response was investigated

by tests at various loading speeds and creep and recovery tests. A number of constitutive models were fitted to the creep and recovery data and a good fit was seen with a number of these, most notably a modified generalized Kelvin fluid (MGKF) model. Some samples of Urushi were artificially aged by laboratory exposure to ultraviolet (UV) irradiation before mechanical testing. The ageing increased strength and reduced the ductility of the Urushi and it was shown that the MGKF model was capable of modelling the ageing behaviour by using ageing-time dependent material parameters. The models were implemented in the commercial FEA software ABAQUS, offering the potential to accurately model the Urushi behaviour in a complex structure.

24. Lacquer cups of the western han dynasty (noin ula, mongolia): an analysis of inscriptions, *Archaeology Ethnology & Anthropology of Eurasia*. 2011. 39/4: 83–89, A.N. Chistyakova

The expedition headed by P.K. Kozlov in 1924–1927 and the Russian-Mongolian expedition in 2006 and 2009 lead to the discovery in the Noin Ula Mountains of lacquer cups of Western Han Dynasty with handles (er bei) and inscriptions. The article compares established versions of translations of inscriptions and offers a reading, translation and analysis of the inscriptions found on the newly discovered lacquer cups. Using the method of comparative analysis, it has been established that the inscriptions found on the cups from Noin Ula are standard (except for the cup from burial mound 6). As a rule, the inscriptions include the name of the workshop where the cup was made, date of manufacture, and the title and surname of the officials who managed and controlled the production process. The article also considers the cups ornamentation by means of which the objects produced in a particular workshop may be identified.

25. Stress measurement in East Asian lacquer thin films owing to changes in relative humidity using phase-shifting interferometry, *Proc. R. Soc. A*. 2011. 467:1329–1347, A. E. Elmahdy, P. D. Ruiz, R. D. Wildman, J. M. Huntley and S. Rivers

In this paper, we address the behaviour of lacquer coatings similar to that found on the Mazarin Chest, an important Japanese lacquerware artefact currently held by the Victoria and Albert Museum (V&A) in London. The response of Japanese lacquer (urushi) to changes in environmental conditions was investigated by examining the deflection of a glass substrate coated with a thin film of urushi subjected to changes of humidity. This deflection, measured using phase-shifting interferometry, was then used to determine the two in-plane hygral stress components. Results were compared for two sample conditioning regimes—subjected to intense UV ageing and no ageing—each at a

range of relative humidity (RH) steps. The changes in humidity were found to cause rapid stress changes in the lacquers, which then relax over much longer time scales. A simple one-dimensional model of the moisture transport and the stress development is shown to be effective in describing the response of the material to changes in environmental RH.

26. Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*. 2012. 710 : 9–16., Anne-Solenn Le Hô, Martine Regert, Olivier Marescot, Chloé Duhamel, Juliette Langlois. Tetsuo Miyakoshi, Christophe Genty, Michel Sablier

This paper focuses on the identification of several chemical markers of vegetal species of Oriental lacquers with the aim at providing a methodology consistent with sampling restrictions necessarily applied in the field of cultural heritage. The method proposed is based on rapid and easy single step thermally assisted hydrolysis–methylation (THM) pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) analysis that can be carried out with a minimum amount of matter (typically 10 mg for a sample collected on a museum or an archaeological object). The main contribution of this study is to provide multiple molecular criteria for discriminating the three Asian species used for making lacquers, namely *Rhus verniciflua* Stokes, *Rhus succedanea* and *Melanorrhoea usitata*. Because these trees grow in specific areas, identifying the species involved in ancient lacquer coatings also provides geobotanical data and fruitful information on the exchange networks and trading routes developed by ancient societies. With this purpose, a systematic study of all pyrolysis products of lacquer coatings was carried out on modern dried lacquer films from authenticated provenance. It was demonstrated that the whole pyrolysis products play a significant role in identifying the vegetal species. The chemotaxonomic value of homologous series of alkanes, alkenes and benzene derivatives, rarely explored until now, was assessed. It was shown that the combination of data related to five distinct groups of pyrolytic markers (composition and/or distribution of alkanes, alkenes and benzene, alkenyl-, alkylcatechol and phenol derivatives) provided new strong criteria to establish vegetal origin and provenance of Asian artworks, even though they have been largely altered over time.

Case studies of archaeological Chinese lacquered artefacts and Japanese Buddhist altar were thereafter successfully investigated to address informative potential and efficiency of these criteria on ancient and degraded lacquer coatings.

27. Pyrolysis analysis of Japanese lacquer films: Direct probe-Li⁺ ion attachment mass spectrometry versus pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012. 95:156–163, Masamichi Tsukagoshi, Yuki Kitahara, Seiji Takahashi, Toshihiro Fujii

Li⁺ ion attachment mass spectrometry (Li+IAMS) with a temperature-programmed direct probe allows the analysis of nonvolatile complex natural materials. With this technique, chemical species can be detected at atmospheric pressure in real time, a capability that is particularly useful for analyzing evolved gas products. The products of pyrolysis can be studied by analyzing the mass spectra of degraded samples. Here, we investigated the pyrolysis of Japanese lacquer films (urushi) through temperature-programmed heating using direct probe-Li+IAMS. The analyzed sample had a characteristic profile in both the appearance of unique components and the distribution of pyrolysis products. Among the pyrolysis products detected, carboxylic acids, phenols, catechols, and aliphatic and aromatic hydrocarbons were most abundant. We compared our results with those of a previous pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry study of Japanese urushi samples. This comparison demonstrated significant differences between the two techniques in terms of the products and their distributions in the Japanese lacquer films. Our approach offers the opportunity to directly study the pyrolysis processes occurring in complex natural materials and suggests a way to determine the identity of a lacquer source by identifying different types of lacquer monomer.

28. Recent Advances in Research on Lacquer Allergy, *Allergology International*. 2012. 61:45-50, Xiao-ming Ma, Rong Lu and Tetsuo Miyakoshi

Allergic contact dermatitis caused by contact with lacquer sap and lacquerware affects the welfare of lacquer workers and the lacquerware industry. Many studies of the mechanism of urushiol allergy, including animal models, have been carried out and have established several hypotheses. In order to provide a comprehensive understanding of lacquer allergy, we review recent advances in the research on lacquer allergy including the chemical properties of lacquer lipid components, allergic mechanism analyses, immunological explanations, allergy medications, and the prevention combined with the research results from our laboratory.

29. Analysis of Japanese Jōmon lacquer-ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

2013. 103: 68-72, Rong Lu, Takayuki Honda, Yoshimi Kamiya, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi

Japanese Jōmon period lacquer-ware objects were analyzed using a digital optical microscope and pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. Comparison with standard lacquer films showed that all the objects were coated with sap tapped from *Rhus vernicifera* lacquer trees. Red iron oxide was used as a red pigment. Natural resin found in the lacquer pieces suggested that during the development of Japanese Jōmon lacquer-ware, lacquer workers used local lacquer resources to produce lacquer, and learned to use natural resin in the restoration and protection of the lacquer-ware objects. In addition, the production and technology of Jōmon lacquer-ware are also discussed

30. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion, *Science of the total environment*. 2013. 442: 282-289, Jean-Pierre Kaiser, Stefano zuin, Ieter Wick

Many paints for indoor and outdoor applications contain biocides and additives for protection against microbial, physical and chemical deterioration. The biocides should remain active as long as they are incorporated in the paint. Protection against microbial colonization should last at least a decade. Once the biocides are released they should degrade within a short time so that no accumulation in the environment can occur. The paint industry is not only focusing their research in producing better paint formulations with degradable biocides: they also consider using nanomaterials, such as nano copper, nano zinc oxide, photocatalytic-active nano titanium dioxide and nano silica dioxide as additives for the protection of paints, against microbial degradation and physical and chemical deterioration. In the future nanomaterials should replace biodegradable biocides and improve the paint properties as well as impede colonization by microorganisms. At the time there is no guarantee that the nanomaterials in paints and facades will fulfill their tasks in the long run, since there are no long term studies available. From nano silver doped paints it is known that silver is easily washed out by rain. Photocatalytic active nano titanium adsorbs ultra violet light (UV-light) and generates hydroxyl radicals, which not only inhibit microbial growth but can also initiate or accelerate the photocatalytic degradation of the paint matrix. Thus at this time it is still unknown if it makes sense to incorporate nanomaterials into paints. Intensive research and development are still needed in order to find the answers.

31. Lacquerware Pigment Identification with Fixed and Mobile Raman Microspectrometers: A Potential Technique to Differentiate Original/Fake

Artworks, *Arts*. 2013. 2(3): 111-123, Philippe Colomban and Diana Mancini

(FT) Raman spectroscopy is used for the first time to identify pigments used in 19th & 20th century Japanese and Vietnamese Lacquerwares. IR spectroscopy is used to assess the Lacquer matrix. Different operative conditions and parameters were experimented with on a limited number of lacquerwares in order to determine the optimal procedure for the identification of pigments/dyes as potential chronological or technological markers. The test was then performed in the collector's rooms with a mobile Raman set-up. Different pigments (vermilion, Prussian Blue, Naples Yellow, Phtalocyanine Blue, anatase, rutile, chalk, carbon black) were identified despite a strong fluorescence and a rapid degradation of both pigments and binder under increasing laser power. Better spectra were obtained on older lacquerwares.

32. Lao lacquer culture and history—Analysis of Lao lacquer wares, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. 103: 17-20, Masako Miyazato, Rong Lu, Takayuki Honda, Tetsuo Miyakoshi

Four kinds of Lao lacquer wares were analyzed using a digital optical microscope, infrared, field emission scanning electron microscope with energy dispersive X-ray spectrometry, and pyrolysis gas chromatography–mass spectrometry. 3-Heptylphenol, 3-pentadecanylphenol, 3-(10-phenyldecyl)phenol, and 3-(12-phenyldodecyl)phenol, which belong to the characteristic pyrolysis products of thitsiol were detected in the mass chromatograms at $m/z = 108$ of all the objects. In addition, some kind of natural resin was also detected. These results suggest that in the development of Lao lacquer history and culture, lacquer workers used the local lacquer resources to produce lacquer-ware, and learned to use natural resin in the restoration and protection of the lacquer-ware.

33. Oriental Lacquer: A Natural Polymer, *Polymer Reviews*. 2013. 53 (2): 153, Lu, R; Yoshida, T; Miyakoshi, T.

The present paper reviews the analysis of components, modification, synthesis, processing, and applications of Oriental lacquer are reviewed in this paper. The structures and biological activities of lacquer polysaccharides, lipid components including urushiol, laccol, and thitsiol, the structure and activities of the lacquer enzyme laccase and the advantages of fast drying of refined lacquer over raw lacquer as well as hybrid lacquer are discussed. Lacquer was synthesized based on the components of lacquer sap and a detailed discussion of the enzyme polymerization and auto-oxidation of lacquer are also included. In addition, an overview of lacquerware processing and

possible applications of lacquer in industry will be presented.

34. Recent advances in characterizing Asian lacquer, Center for Conservation and Preservation, Yale University. July 15-19, 2013, Michael Schilling

Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide for thermally-assisted hydrolysis and methylation (THM-Py-GC/MS) is presently the best analytical technique for comprehensive characterization of organic materials in Asian lacquers. It is capable of identifying numerous organic materials, resolving mixtures, and offers excellent limits of detection for powdered samples roughly 100 micrograms in size. The daunting challenge of systematically sorting through the vast number of resulting chromatographic peaks in order to accurately locate marker compounds that are characteristic of lacquer raw materials can be greatly aided through the judicious use of GC/MS quantitative analysis software. A marker compound calibration table developed at the GCI, which is an essential element of the data processing, makes it possible to produce a peak area report of nearly 400 marker compounds present in lacquer samples. Used in conjunction with a custom Excel worksheet to semi-automatically analyze and interpret the peak area report, it is possible to identify a wide range of Anacard tree saps, drying oils, fats, carbohydrates, proteins, resins, resinous diluents, preservatives and other materials present in samples from individual lacquer layers.

35. Application of Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry in Lacquer Research: A Review, *Polymers*. 2014. 6 (1): 132-144, Ma, X-M; Lu, R; Miyakoshi, T.

Examination of thermal degradation of natural and synthetic lacquer films by pyrolysis-gas chromatography with mass spectrometry (Py-GC/MS) is reviewed. Due to the instantaneous heating decomposition, side reactions of internal or intermediate samples hardly occur, and the pyrolysis products can be retrieved without any change. Py-GC/MS has been used to analyze the composition of insoluble polymers and investigate degradation of resin materials. Lacquer film is a cross-linked polymer that is insoluble in any solvent. The aim of this review is to describe the application of Py-GC/MS to the analysis of lacquer, including natural lacquer saps, synthetic lacquer derivatives, and their films. After analyzing the chemical structures of the specific pyrolysis products by mass spectrometry, the lacquer tree species and growing region can be determined. These results have great significance for the protection and restoration of lacquer-coated cultural treasures.

36. Characterization of chinese lacquer in historical artwork by on-line methylation pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Analytical Letters*.

2014. 47: 2488–2507, Na Wang, Jing Liu, Ling He, Tie Zhou, Bo Rong , Liang Wang b & Xiang Zhao

An effective method for characterizing Chinese lacquer as binding medium in historical artwork has been developed by on-line methylation pyrolysis-gas chromatography–mass spectrometry (pyrolysis GC–MS). The characteristic pyrolytic components of Chinese lacquer were identified in artificially aged pure and pigmented lacquer. Methylation of urushiol (mainly composed of catechol derivatives) was performed by adding tetramethyl ammonium hydroxide to convert phenolic hydroxyl groups into methylated derivatives to improve the resolution of catechol derivatives and urushiol monomers. The mechanism of formation of small molecular components was proposed, and the influence of different mineral pigments (azurite, malachite, ochre, and cinnabar) on the determination of characteristic components was discussed. Aliphatic hydrocarbon components, benzene derivatives, catechol derivatives, and urushiol monomers were proposed as characteristic pyrolytic components. In addition to 3-pentadecene-catechol, 3-pentadecane-catechol, and 3-heptadecenecatechol, 3-pentadecene-phenol was also identified as an urushiol monomer in Chinese lacquer. Four pigments slightly reduced the detection of aliphatic hydrocarbon components, but were un conspicuous for the detection of benzene derivatives. Azurite, malachite, and cinnabar decreased the measurement of urushiol monomers, but ochre significantly increased their relative abundance. The established on-line methylation pyrolysis GC–MS procedure and summarized data were successfully applied to the identification of samples collected from Terra-Cotta Warriors and Horses of Qin Dynasty (221–207 BC), Han Yang Mausoleum of Han Dynasty (206 BC–24 AD), and Dazu Grotto of Tang Dynasty (618–907 AD).

37. Investigation and development on processing of Vietnamese lacquer, *Advances in Biological Chemistry*. 2014. 4: 79-85, Chengzhang Wang, Hongxia Chen, Hao Zhou, Wenjun Li, Li Lu, Bach Trong Phuc

Vietnamese sap and lacquerware have a splendid history. In order to promote a sustainable Vietnamese lacquer value chain, this review was carried out for us to investigate at site Vietnamese lacquer cultivation and processing of lacquer sap, then introduce the chemical components, HPLC-MS characteristic, property and polymerization mechanism, as well as processing techniques of Vietnamese lacquer sap. Combined with the experience of lacquer cultivation and processing of Chinese lacquer,

key problems to restrict the development of lacquer value chain were analyzed in Vietnam, and some suggestions would also be proposed in this investigation.

38. Preliminary investigation of the chemical composition of European lacquers using pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry, e-Preservation Science (e-PS). 2014. 11: 64-75, Steven Saverwyns¹, Marc Vermeulen¹, Emile van Binnebeke

The organic constituents of two pieces of furniture with European lacquer from the collection of the Royal Museums of Art and History (Brussels, Belgium) were examined with pyrolysis gas chromatography mass spectrometry in combination with derivatisation with tetramethylammonium hydroxide (TMAH-Py-GC/MS). Using marker compounds, complex mixtures of oils and (hard) resins were identified. Cross-sections permitted to study the stratigraphy of the lacquer system, a prerequisite for sampling individual lacquer layers. Because of the limited thickness of some of the layers and their visual resemblance, individual sampling of layers was not always possible, and this complicated the interpretation of results. Selected results of this study, that forms the pilot study of an interdisciplinary research project focusing on the technological evolution of European lacquers, are presented together with the advantages and disadvantages of the analysis protocol applied.

39. Analysis of Japanese ancient lacquerwares excavated from Jōmon period ruins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. 113:73-77, Kenta Yuasa, Takayuki Honda, Rong Lu, Takayuki Hachiya, Tetsuo Miyakoshi

Lacquer samples from two different periods the Japanese Jōmon age were analyzed by Py-GC/MS, cross-section, ATR-FT/IR, ED-XRF, and SEM. The cross-section observed found seven layers coating in earring sample but only two layers in painted pottery sample. Py-GC/MS results showed that both samples coated with lacquer sap tapped from *Toxicodendron vernicifluum* lacquer tree. Dry oil also was found in both samples, and it is considered to have been used to increase luster and elasticity of lacquer film. Pigment contained in lacquer films were analyzed by ED-XRF and SEM measurements. Cinnabar (HgS) and pipe-type iron oxide (Fe₂O₃) were detected in the red parts of the earring and painted pottery, respectively, showing the use of different type of red pigments at different time even in the same site.

40. Application of derivatization pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry to analysis of archaeological lacquerwares, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. 114: 302-307, Soichiro Igo, Takayuki Honda, Rong Lu, Yoshimi

Kamiya, Tetsuo Miyakoshi

One piece from Mumujyana ruins and one piece from Urasoe Yodore (a mausoleum), both belong to Ryukyu Kingdom, were analyzed by direct and derivative pyrolysis gas chromatograph/mass spectrometry (Py-GC/MS). Direct Py-GC/MS chromatogram at $m/z = 108$ of both samples showed that peaks of 3-pentadecylphenol and 3-heptadecylphenol were relatively weak, and the shape of peaks from low molecular weight component group formed a platform, different from the mountain type of the three standard *Toxicodendron vernicifluum*, *Toxicodendron succedanea*, and *Gluta usitata* lacquers. However, analysis of a mixture of the three kind lacquers and a sample of *T. succedanea* mixed with *T. Vernicifluum* showed a similar platform shape on chromatogram at $m/z = 108$. In addition, in order to confirm this result, derivative Py-GC/MS was also performed, and the results are compared and discussed.

41. Characterization and identification of urushi using in situ pyrolysis/silylation–gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. 111:33–40, Diego Tamburinia,, Ilaria Bonaducea, Maria Perla Colombini

Analytical pyrolysis coupled with gas chromatography and mass spectrometry is a very powerful tool to analyze polymers and macromolecules. In this paper this technique was applied to the characterization of the urushi oriental lacquer (qi-lacquer in Chinese) with the aim to set up an alternative analytical method to identify the lacquer. Urushi is mostly rich in alcoholic polar moieties, thus, a derivatization step is required, which is crucial for the detection and MS identification of all the compounds deriving from the thermal degradation. In this work hexamethyldisilazane (HMDS) was used for the first time as a derivatizing agent, thus, proving to be a valid alternative to more common methylating agents. Adopting this in situ Py/silylation–GC–MS procedure, we were able to characterize urushi lacquer and identify characteristic pyrolytic profiles of silylated alkylcatechols, silylated alkylphenols, aliphatic hydrocarbons, alkylbenzenes as well as characteristic molecular biomarkers. The method was thus used to analyze six archaeological samples from Sichuan (China) dating back from the 2nd century BC to the 12th century AD, in which the presence of urushi was suspected, and the lacquer was identified in all of them through the identification of all the characteristic pyrolytic profiles and molecular biomarkers. The method set up is also promising to be used for the characterization of the other oriental lacquers, such as laccol and thitsiol.

42. Characterisation of oriental lacquers from *Rhus succedanea* and *Melanorrhoea usitata* using in situ pyrolysis/silylation-gas chromatography mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. 116:129-141, Diego Tamburini, Ilaria Bonaduce, Maria Perla Colombini

Two oriental lacquers from *Rhus succedanea* and *Melanorrhoea usitata* were characterised by Py-GC-MC with in situ silylation using HMDS, Pyrolytic markers, which were helpful in differentiating between the lacquers, were identified in their silylated forms, and the mass spectra are presented and discussed. Aliphatic and aromatic hydrocarbons were formed as well as TMS derivatives of alkylcatechols and alkylphenols, and relative characteristic pyrolytic profiles were compared for the two lacquers. The method, here applied for the first time to the characterisation of the Vietnamese and Burmese lacquers, proved successful not only in distinguishing between the two lacquers, but also in highlighting the polymerisation processes undergone by the saps in the formation of the lacquer layers.

The results obtained demonstrated that in situ Py/silylation-GC/MS with using HMDS is a suitable tool for the analysis of all oriental lacquers with possible application to diagnose their presence in samples of unknown composition.

43. Determination of provenance and species of Japanese Jōmon lacquer by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. 113:84–88, Rong Lu, Takayuki Honda, Masanori Sato, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi

One piece of Japanese Jōmon period lacquerware from the Yachi Relic in Niigata Prefecture and four pieces from the Shimoyakebe Relic in Tokyo of Japan were first analyzed by Py-GC/MS to determine the lacquer species, and secondly the strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) isotope ratio was analyzed to examine the provenance of the lacquer. Compared with the pyrolysis products of standard lacquers, the results showed that all the original objects were coated by sap that was tapped from a *Toxicodendron vernicifluum* lacquer tree. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios were 0.7056 at Yachi and an average 0.7052 at Shimoyakebe; both are lower than 0.71, the borderline ($=0.71$) between the Chinese mainland (>0.71) and Japanese islands (<0.71). Thus, all five Jōmon lacquerwares were coated with lacquer sap tapped from *T. vernicifluum* lacquer tree grown in the Japanese islands.

44. Investigation of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015. 113: 41-45, Takayuki

Honda, Rong Lu, Midori Yamabuki, Daisuke Ando, Masako Miyazato, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi

Two pieces of lacquer obtained from Ryukyu lacquerwares produced in the 17–19th century in the Ryukyu Kingdom belonging to the Urasoe Art Museum were analyzed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS). The results were compared with the standard of natural lacquer film to determine the identity of the lacquer species. Urushiol (MW=320), 3-heptylcatechol (MW=208), and 3-heptylphenol (MW=192) were detected as pyrolysis products of lacquer pieces of a lacquer tray made by the hakue technique, suggesting that this Ryukyu lacquerware was coated with lacquer sap tapped from a *Toxicodendron vernicifluum* lacquer tree. On the other hand, urushiol (MW=320), 3-heptylcatechol (MW=208), 3-heptylphenol (MW=192), laccol (MW=348), 3-nonylcatechol (MW=236), and 3-nonylphenol (MW=220) were detected as pyrolysis products of lacquer pieces from a dinner tray made by the mitsuda-e technique, suggesting that this Ryukyu lacquerware was coated with mixture lacquer sap tapped from *T. vernicifluum* and *Toxicodendron succedanea* lacquer trees, respectively. Moreover, microscopy and cross-section studies demonstrated that the lacquers had a multi-layer structure. X-ray analytical microscopy was carried out directly on the surface of lacquerwares to determine the presence of different pigments.

45. Lacquer chemistry and applications, Chapter 11: 2015, 215-265, Rong Lu and Tetsuo Miyakoshi

Lacquer is the only natural product that is polymerized by an enzyme. It has been used as a coating material with a beautiful and durable surface in Asian countries for thousands of years. Although there are many species of lacquer trees growing in the world, in the long history and experience of lacquer science, there have been only three kinds of lacquer trees that are able to produce lacquer sap. The first one is *Toxicodendron vernicifluum* lacquer trees, which grow in China, Japan, and Korea, and whose main liquid component is urushiol; the second is *Toxicodendron succedanea*, which grow in Vietnam and Chinese Taiwan, and whose main liquid component is laccol; and the third is *Gluta usitata*, which grow in Myanmar, Laos, Cambodia, and Thailand, and whose main liquid component is thitsiol. Although the human lacquer culture including the cultivation of lacquer trees, harvesting, and the use of lacquer sap has a history of more than a thousand years, the application of modern scientific and technological methods to study lacquer chemistry is very short.

After the retirement of Professor Kumanotani, one of the pioneers of lacquer research, from the University of Tokyo, we started a study of lacquer chemistry in the late 1970s

at Meiji University as a continuous research project. During more than 30 years of research in lacquer chemistry, we have published many research papers and a book entitled “Progress of Lacquer Chemistry” in Japanese in 1999. Of course, we also note that Oda et al. published a book entitled “Lacquer—the Science and Practice” in Japanese in 1999, Gan Jinghao from Fujian Normal University of China published a book entitled “Lacquer Chemistry” in Chinese in 1984, and Zhang Feilong, a member of the Xi'an Raw Lacquer and Coating Research Institute published a book entitled “Chinese Lacquer: Technology and Conservation” in Chinese in 2010. However, a book about lacquer in English, the language of international communication, has not been published yet. Yet, with advances in modern separation and analysis technology, the research in lacquer chemistry has made great progress. Therefore, in order to facilitate the worldwide lacquer exchange among lacquer researchers, we would like to publish this book entitled “Lacquer Chemistry and Application” in English, describing our comprehensive results in lacquer research so far. The purpose of this book is to reveal the history of lacquer and recent advances in the research on lacquer including component analysis, relationship between structure and biological activities of lacquer polysaccharides, mechanisms of enzymatic catalysts, modification and hybrids of lacquer sap, synthesis of lacquer, mechanism of lacquer allergy, analysis of lacquer films, lacquering technology, and application of lacquer coating material.

Lacquer chemistry is the subject of research into the characteristics of lacquer substances. During the development of lacquer studies, different researchers have obtained results with theoretical contradictions. When encountering such situation, the authors only summarize the lacquer characteristics according to our own research results.

46. The identification of binding agent used in late Shang Dynasty turquoise inlaid bronze objects excavated in Anyang, *Journal of Archaeological science*. 2015, 59: 211-218, Shuya Wei, Guoding Song, Yuling He

The paper presents the results of the analysis of the binding media used in turquoise-inlay bronze artifacts in late Shang Dynasty, which were excavated in Anyang, Henan Province of China. Techniques applied include pyrolysis gas chromatography and mass spectrometry with thermal assisted hydrolysis and methylation (THM-Py-GC/MS), as well as GC/MS with derivatization reagent of MethPrep II. Marker compounds of urushi including methylated pentadecyl catechol and the oxidation products: 6-(2,3-dihydroxyphenyl) hexanoic acid; 7-(2,3-dihydroxyphenyl) heptanoic acid and 8-(2,3-dihydroxyphenyl) octanoic acid as their methylated forms

were found, indicating Urushi (lacquer) was used as binding agents for the inlay. In addition, a series of fatty acids was detected with relative higher concentration of azelaic acid, which represents the presence of plant oil in the sample. Furthermore, a group of glue marker compounds and a series of long-chain fatty acids as well as a group of long-chain alcohols were detected in the sample.

47. A parametric reflectance approximation for rendering Japanese lacquerware and Maki-E, *Vis Comput.* 2015. 31:1553-1564, Satoshi Yamaguchi

This paper proposes a reflectance distribution model that is able to express complex reflections from materials such as Japanese lacquerware and Maki-e to produce highly realistic computer graphics. Our method improves the Ward model for materials with anisotropic reflection, and uses the approximate coefficients calculated from measured reflectance distribution data to reconstruct the actual reflectance. Our research derives a Gaussian distribution summation method and a modified Fresnel reflectance approximation function from measured reflectance data. Our Fresnel reflectance approximation functions to control the whole curve and extinction component, and is thus closer to the actual Fresnel reflectance. Based on these functions, a decision process is developed for the approximation coefficients, and this makes it possible to easily reconstruct the actual reflectance. The reconstructed reflectance distributions obtained using these coefficients are compared with measured reflectance data using the L2 norm of the difference. In addition, reconstructed Fresnel reflection effects are compared with those from actual sample materials. Using these coefficient values, this paper shows a sample of simulated Maki-e images under two different lighting environments.

48. Identification of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 117, 25–29, Takayuki Honda, Rong Lu, Yoshimi Kamiya, Shun'ichi Nakai, Tetsuo Miyakoshi

Six pieces of lacquer obtained from Ryukyu lacquerwares produced in the 17–19th century in the Ryukyu Kingdom were analyzed by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio measurements to determine the identity of the lacquer source. The results were compared with the standard of natural lacquer film to discriminate lacquer species. Four pieces were made used lacquer sap collected from *Toxicodendron vernicifluum* lacquer tree, and other two pieces were made with lacquer sap tapped from *Toxicodendron succedanea* lacquer tree according to the characteristics

of the pyrolysis products. All $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope values of urushiol lacquerwares are over 0.71, suggesting that the origin of lacquer trees were the Asian continent.

II 漆の書籍と会議録

49. A Japanned Cabinet in the Metropolitan Museum of Art, *Metropolitan Museum Journal*. 1984-1985. Vols.19–20, Daniëlle O., Kisluk-Grosheide

During the last decades of the sixteenth century, when Oriental lacquer was introduced to the West in small quantities, its novelty and the liveliness of its exotic imagery first attracted European attention. Later, when lacquer goods became more readily available, the material's inherent qualities, such as its luster, hardness, and resistance to stains, were appreciated. Lacquer furniture came to Europe in sizable amounts only at the beginning of the seventeenth century. It was at that time that the East India Companies established trade on a regular basis with the Orient. Imported lacquered screens, chests, and cabinets were much prized in European houses, but the supply fell far short of demand, and a market for European imitations grew steadily during the last quarter of the century. The main ingredient of Oriental lacquer, sap from the tree *Rhus vernicifera*, a sumac found in all parts of China, was not available in Europe. The process of making genuine lacquer remained unknown till 1720 when the Italian Jesuit Filippo Bonanni described it in his *Trattato sopra la vernice*. European craftsmen, therefore, had to substitute varnishes or paint in their attempt to achieve a similar effect. Although the European techniques gradually improved, they never produced a substance as hard, lustrous, and waterproof as Oriental lacquer. The European lacquer process was known as "japanning," a term applied indiscriminately to imitations of Chinese, Japanese, and Indian lacquer ware. Imitations already existed early in the seventeenth century, ⁴ but the production of European imitation lacquer did not come into full bloom until the last two decades of the century. Closely following imported prototypes, a large quantity of square two-door cabinets with numerous small inside drawers were made and are still preserved. The elaborately carved and gilded stands on which these cabinets are mounted are purely European additions. Patterns for the decoration of japanned furniture were derived initially from imported porcelain and lacquered objects, as well as from Oriental fabrics and wall hangings. Illustrations in travel and mission reports, like John Nieuhoff's *Het Gezantschap der Neerlandtsche Oost-indische*

50. Ancient China's technology and science

Chinese Academy of Sciences, Institute of the History of Natural Sciences (Editor),
2009, Institute of the History of Natural Sciences and Chinese Academy of Sciences
(authors)

Catalogued according to different scientific fields, the book draws wisdom from authoritative experts in the Institute of the History of Natural Sciences (IHNS) from the Chinese Academy of Science (CAS), and comprehensively introduces ancient China's scientific and technological achievements in such fields as astronomy, mathematics, physics, chemistry, geology, biology, agriculture, medicine, printing, spinning and weaving, metallurgy and foundry, machinery, architecture, shipbuilding and navigation, and military technology, ect. This book is of high academic quality yet written in the simplest language possible, and thus is a very readable popular science collection.

**51. Anthony S. Rausch: Cultural commodities in Japanese rural revitalization;
Tsugaru Nuri lacquerware and Tsugaru Shamisen, J. Cult. Econ., 2011. 35: 77-80.**
Robert C. Kloosterman

This book tells the story of two rather particular cultural industries located in a poor, peripheral backwater in Japan. Both of them stem from a long-standing local tradition, and while one is rather successful—the Tsugaru Shamisen music performance tradition—the other one—the Tsugaru Nuri lacquerware—seems to be struggling. Given the relative marginality of even the more successful case of Tsugaru Shamisen music compared to let's say world-famous Japanese architectural design, one could question the broader relevance of this book. What contributions does this study make to wider social science debates transcending these two rather specific cultural industries? Before getting into more detail, there is indeed plenty that should appeal to readers who are interested in more general issues concerning the (potential) role of local cultural industries in revitalizing rural regions. Notably, the analysis of the long-term dynamics of cultural industries which encompasses both the production and the consumption side, and the dissection of the impact of active government intervention deserves a much wider audience than just those who are interested in either Japanese lacquerware or music. Moreover, the strategic importance of this study lies in the fact that it addresses the pressing question of how poor, peripheral rural areas may benefit from the presence of local cultural industries to boost their local economy. From this perspective, the Tsugara District is well chosen indeed. It is one of the poorest areas of Japan, a large and highly advanced economy, and is located on the northwestern tip of the Honshu isle in Japan, some 600 km north of Tokyo. One could make the claim, therefore, that the Tsugaru District can serve as an extreme case that may hold lessons for other rural

backwaters elsewhere in advanced economies.

52. A Sixteenth-Century Lacquered Chinese Box, *Metropolitan Museum Journal*, 2002. 37:77-82, Watt, James, C. Y.

Nunu-sual Chinese box entered the collection of the Department of Asian Art at the Metropolitan Museum in 1992. It is simply constructed from wooden slats glued together to form a rectangular container; the trapezoidal sides of the hinged lid rise to a square top. The exterior is dressed in a brown lacquer, applied over fabric and a thin layer of gesso, and decorated, on all sides except the back, with pictorial decoration in gold. Each short side has a brass handle. The most interesting of the decorations, in a Chinese context, are a portrait of a pope, on the top of the lid, and a scene of the Expulsion of Hagar (Genesis 21), on the front panel. In the latter, Hagar, carrying a loaf of bread, and her son, Ishmael, with his customary staff, are about to set off into the wilderness. To the left is Abraham, his hand outstretched in a gesture of rejection; behind him is a household member or an angel. Unfortunately, the face of Abraham is damaged and partly covered with red paint. Whatever architectural background was depicted in the model-surely Western-from which this scene is derived seems to have been beyond the ability of the decorator to copy. Behind Hagar and Ishmael there are merely a screen and, in the distance, an awkwardly rendered enclosure with leaning walls. At the right are two entwined trees, which also may have been copied from a Western source. This motif occurs often in Chinese painting as a symbol of husband and wife, but to interpret it as such here is to assume that the artist responsible for the decoration of the box had some inkling of the relationship between Abraham and Hagar. The left side of the box shows a bearded man sitting on his haunches atop an ottoman and clasping his knees. He appears to be naked except for the peaked hat with back flap (the "Phrygian cap") on his head and the cloak draped over his arm and spread out under him. In front of the man are his knapsack (resembling a pumpkin) and a gourd for water on a carrying pole and his pointed shoes, or clogs; in the background are two entwined trees-as in the scene of the Expulsion of Hagar: one looks almost like a palm, and the other has heavy foliage that hangs over the seated figure. A large phoenix with spread wings hovers overhead. On the right side is another figure resting on the ground under a tree with a pair of birds (perhaps falcons) in its branches. The figure has curly hair and possibly a beard, which is partly hidden by the metal plate of the handle. He (or she) is naked, but drapery covers the lower part of the body. An attendant at the left, with an elaborate headdress, brings the reclining figure an object that cannot be identified because of the damage to the lacquer surface. In the lower right corner is a

lobed pouring vessel distinctly South-east Asian in shape. The border decorating the two handled sides, which consists of alternating triangular motifs, is possibly a variant of that commonly seen in seventeenth century Chinese decorative arts, but the border surrounding the scene of Hagar on the front almost certainly was adopted from a European pattern. The jumble of artistic traditions continues in the decoration of the sloping sides of the lid. On the front is an image of a man with a long beard and a squarish hat, wearing a large earring and a heavy coat with a thick collar. He sits cross-legged on a square mat, with his hands on his knees, and leans against a backrest. In front of him, under a tree, is a pair of long-necked birds, one of which has foliated tail feathers like those of a phoenix; behind him are two recumbent animals, perhaps a doe and a pig. In the background are mountainous forms and a somewhat clumsily rendered waterfall. Depicted on the left panel of the lid is a man reclining on the ground against a large pillow or bag, a basket with a carrying handle before him. In the distance are waves. The rear panel of the lid includes a man in a cornfield holding a plant, with wavelike motifs that appear to be representations of wind filling the rest of the pictorial space. On the right panel are two elephants, again amid imagery of a cornfield and waves.

52. A study of dermatitis in the lacquerware industry, *Contact Dermatitis*. 1997. 36:244-246, Kullavanijaya, P., Ophaswongsi, S.

Contact dermatitis from lacquer has been documented. The causative agent is a resin from a lacquer tree that can induce either irritation or sensitization. Thai and Japanese lacquer trees are 2 distinct species but are both members of the Anacardiaceae family. We report 3 cases of contact dermatitis from Thai lacquer resin. Observation and study of the lacquer plantation and working process at the factory were made to elucidate the aetiology of the dermatitis.

53. Bridge of dreams: the Mary Griggs Burke collection of Japanese art, *The Metropolitan Museum of Art*. 2000, Miyeko Murase

The Mary Griggs Burke Collection of Japanese art is recognized as one of the most significant collections in private hands. This catalogue presents 168 of these masterpieces, dating from the protoliterate era (c.10000 BC) to the Edo period (1615-1868).

54. Chinese arts & crafts, Beijing: China Intercontinental Press. pp. 54–58, 2006, Hang, Jian; Guo, Qiuhui, Hang Jian & Guo Qiuhui

Established in Hong Kong in 1959, Chinese Arts & Crafts has experienced over 54 years of development and excellence as a retailer specialized in high- end luxury handicrafts that embody the distinctive features of Chinese culture. With its long history in distribution of an impressive range of products with oriental design such as high quality natural fei cui jewelley, arts & crafts, top-grade handicrafts and elegant Chinese fashions that feature exotic Chinese culture with artistic, collectible and appreciating values to promote and popularize the core business philosophies of “Chinese Culture; Stylish Lives; Sincere Care; Quality Assurance and Innovative Services” , drives the popularization of Chinese arts and traditional culture resulting in unparalleled industry achievements and reputation. As a leading Chinese luxury brand, Chinese Arts & Crafts’ vision is to become a dominant and well-known brand which introduce the world a modern approach to Chinese traditional culture and endeavor its best to offer innovative and professional services, quality products to our honorable customers.

55. Chinese Carved Lacquerware,

<http://www.kyohaku.go.jp/eng/dictio/shikki/chou.html>, Akio Haino. Kyoto National Museum. Retrieved 2007-08-16.

56. Chinese Lacquerware from Noyon uul Some Problems of Manufacturing and Distribution, *The Silk Road*. 2009. 7:31-41, Michele Pirazzoli-t'Serstevens

Among the important datable objects in the Noyon uul graves is Chinese lacquerware, some with inscriptions. The article focuses on the inscriptions on two eared cups and the technique of a lacquered box to determine date, provenance and practices of distribution of these valuable objects.

57. Heat treatment of Japanese lacquerware renders it hypoallergenic, Contact Dermatitis. 1992. 27:244-249, Kawai, K.; Nakagawa, M.; Kawai, K.; Miyakoshi, T.; Miyashita, K.; Asami, T.

Japanese lacquer is made from the sap of the Japanese lacquer tree (*Toxicodendron vernicifluum*), a member of the Anacardiaceae plant family. Objects painted with this material are described collectively as lacquerware. Both fresh lacquer and lacquerware may evoke allergic contact reactions ascribable to the urushiols contained therein. In this study, we have examined the effects of heating on the ability of lacquerware to elicit an allergic contact reaction. Lacquer films prepared with and without heat treatment were tested on urushiol-sensitive subjects. Patch test reactions were strongest to untreated film and decreased with increasing level of heat treatment. Assays for free

urushiol in the lacquer films demonstrated that free urushiol content decreased with increasing heat treatment and that urushiols with saturated and monounsaturated alk(en)yl chains predominated.

58. Burmese lacquerware, Sirivatana Publisher, first edition, Bangkok, Thailand, 1985, S. Fraser.

59. Chinese Lacquer: Technology and Conservation, Science Publisher, Beijing, China. (in Chinese), 2010, Zhang Feilong

60. East Asian Lacquer: The Florence and Herbert Irving Collection, New York: Metropolitan Museum of Art, 1991, Watt, James C. Y., and Barbara Brennan Ford.

61. Explore the possibility of lacquer, *Paint Technology*. 2010. 1: 126-131, Oyabu, H.; Ando, N.

62. Hypoallergenic lacquerware, *Enviro. Dermatol.* 1996. 3 (1):119-125, Kawai, K.; Nakagawa, M.; Kawai, K.; Miyakoshi, T.; Miyashita, K.; Asami, T.

63. Lacquer Chemistry, Chinese Academy of Science Publisher, Beijing, China, 1984, Gan J. H.

64. Lacquer: Technology and Conservation, 2000. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000, p.42, Webb, Marianne.

65. Lacquer—the Science and Practice, Rikou Publisher, Tokyo, Japan. 1999, pp.25-26 (in Japanese), T. Terada, K. Oda, H. Oyabu, T. Asami.

66. Lacquer ware, *Archaeol Quart*, 2002, 80:46–49. (in Japanese), Yamada M.

67. Lacquerware of East Asia, New York: The Metropolitan Museum of Art, 2000, http://www.metmuseum.org/toah/hd/elac/hd_elac.htm, Department of Asian Art. In Heilbrunn Timeline of Art History.

68. Lacquerware of East Asia, The Metropolitan Museum of Art. Retrieved 21, September 2011.

69. **Progress of Lacquer Chemistry**, IPC, Japan, 1999. p.43. (in Japanese), T. Miyakoshi, K. Nagase, T. Yoshida.
70. **Thai Lacquer Works**, Fine Arts Department Publisher, seventh ed., Bangkok, Thailand. 2006, S. Bhirasri.
71. **Burmese Lacquerware Loses Its Shine**, The Irrawaddy, January 19, 2009, Retrieved 2009-03-19, Kyi Wai
72. **Chinese Carved Lacquerware**, Kyoto National Museum. Retrieved 2007-08-16, Akio Haino.
73. **A Path to Burmese Culture: The Art of Lacquer**, The British Museum/Fathom, 2002, Blurton, Richard.
74. **Burmese Lacquerware Collection**, Art Only. 2006.
75. **Japanese lacquerware**, Michiko, Suganuma.

III 日本語の論文と著書

76. 鈴木三男、能城修一、小林和貴、工藤雄一郎、鯨本員友美、網谷克彦、著、『鳥浜貝塚から出土したウルシ材の年代』、2012 年
77. 鈴木裕子著『漆の光沢を模倣した西洋のラッカー「ジャパン」:ジャパニングの技法と材料 1672-1804 年』、2002 年、関西意匠学会、参考
78. 鈴木三男、能城修一、小林和貴、工藤雄一郎、鯨本員友美、網谷克彦、著、『鳥浜貝塚から出土したウルシ材の年代』、2012 年、2015 年
79. 鈴木三男・能城修一・田中孝尚・小林和貴・王勇・劉建全・鄭雲飛著、『縄文時代のウルシとその起源』2014 年
80. 佐々木英『漆芸の伝統技法』理工学社、1986 年
81. 原田佳子著、『ジャパニング：模倣と創造(第五十三回美学会全国大会発表

要旨)、2002 年、美学会、参考

おわりに

歴史的な漆工芸品を科学分析し評価する研究は年々盛んになり多くの研究論文や、それに関わる解説書や書籍が出版されていることがわかった。

漆材料の特徴を明らかにし、歴史的な漆工芸品の産地同定や保存修復に関して、科学分析による漆材料の情報提供をはますます重要になってきた。またその情報を基に漆の学際的研究が進展することを願っている。

以上

論文

奄美の神女に伝世した丸櫃について

～科学分析の観点より～

本多貴之¹，宮里正子²，町健次郎³，宮腰哲雄¹

¹ 明治大学理工学部，² 浦添市美術館，³ 瀬戸内町立図書館・郷土館

1. はじめに

丸櫃は、琉球文化圏の人々の精神世界の中核となる祭祀儀礼の象徴となる簪や玉類などを納める容器であるが、中身と一体化して丸櫃ごと神格化され伝承されてきた。伊是名村や久米島町、鹿児島県の奄美市・瀬戸内町などでは、現在も祭祀行事で使用される丸櫃や、各地の博物館施設で美術工芸・民俗資料として収蔵され、保存や展示に活用されている例品も相当数確認できる。

本報告では、鹿児島県大島郡鹿児島県瀬戸内町立図書館・資料館が保存する丸櫃2点について主に科学分析の観点からの報告である。

2. 分析試料について

2-1. 黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃（瀬戸内町指定文化財）

＜伝来＞瀬戸内町加計呂麻島瀬武^{かけろまじませだけ}のアシャゲ（祭祀所）の祭祀具であったが、現在は瀬戸内町立図書館・郷土館で保存管理を行っている。

＜構造＞円筒形の印籠蓋造り。曲物。11 弁の座金2と環1あり、帯金の先を二方に広げて留める。

＜法量＞総高 26.5 cm 蓋径 24.5 cm 蓋高 6.2 cm 甲盛り 1.4 cm
身高 20.4 cm 立上 1.0 cm 身底径 24.0 cm
懸子径 23.1 cm 懸子高 3.5 cm

＜塗り＞蓋・身表は黒漆塗りに沈金で文様を表す。身・蓋・懸子内側は朱漆塗り、身裏・懸子裏側は黒漆塗り。立ち上りは白檀塗り。撚りの粗い麻系の布着せあり。

＜文様＞蓋・身の表面に撥ねの少ない沈金彫で、鳳凰と牡丹を隙間なく表す。

蓋上は、中央に鳳凰2羽と牡丹1輪を置き、その周辺を牡丹5輪で囲む。蓋縁は二重界線を設け、縦横線文様を廻らす。身側面は、天地に二重界線を設け、中に上下に6羽の鳳凰を配し、周辺に牡丹を配す。

＜製作年代＞撥ねの少ない沈金彫や蓋上の縦横線文様から、16世紀頃か。

＜記銘など＞身裏に「肆」の朱文字。蓋裏には黒漆で懸子裏には朱漆で同一のマークあり。

＜附属品＞金簪、白石の勾玉と青と茶のガラス小玉、挽物少合子、樹脂状玉、衣裳



黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃



内容品（簪、勾玉等）



側面（環と座金）



蓋上面

2-2. 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃

＜伝来＞瀬戸内町請島の請阿室集落^{うけあむろ}の^{たかしけ}高家に伝世し、現在は瀬戸内町立図書館・郷土館で保存管理を行っている。

＜構造＞円筒形の挽物。丸櫃の身の部分で蓋と懸子は欠ける。素地の割れ等損傷が大きい。

＜法量＞身高 26,5 cm 底径 21.0 cm

＜塗り＞表は黒漆塗りに箔絵で文様を表す。内側は黒漆塗り。塗りの剥落が多く、全体に

黒い付着物と思われるものが存在する。紙着せあり。底裏の塗りは殆ど剥がれている。

＜文様＞素朴な筆致の箔絵で、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。箔絵に黒漆で描いた部分もあり。

＜製作年代＞18 世紀頃か



朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃と文様部分

3. 実験手法

3-1. クロスセクション分析

分析試料をエポキシ樹脂に包埋し、研磨紙を用いて数 μm の厚さまで薄く研磨する。薄く研磨した試料は顕微鏡を用いて反射光および透過光を用いて観察を行い、主に層の数と各層の成分について外観から推察を行う。また、光源に紫外光を利用すると特定の波長に対する蛍光や吸光を観測することが可能になる。

3-2. EDX 分析（蛍光 X 線分析法）

X 線を試料にあてると、試料中の電子が励起（高いエネルギー状態になること）し、これらの電子が元の位置に戻る際に余ったエネルギーによる蛍光を発生させる。この蛍光のエネルギーが元素ごとに異なるため、試料にどのような元素が含まれているのかを分析することが可能である。重元素に特に高精度・高感度で分析できるため広く用いられている。

この分析はクロスセクションを行った試料に対しても行う事が可能であり、各層の金属元素の分布を識別することが可能である。

3-3. Py-GC/MS 分析（熱分解ーガスクロマトグラフィー質量分析法）

種々の塗装や下地についてヘリウム気流下で加熱を行い、熱により成分を分解することで制作に利用された有機物の分析を行う。漆を対象にする場合には 500°C で熱分解を行うが、漆以外の材料であっても過去にデータベース化した物であれば、その材料の分析が可

能である。

3-4. THM/Py-GC/MS（反応熱分解ーガスクロマトグラフィー質量分析法）

Py-GC/MS の分析では、感度が減少しやすい分析の際に TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を添加し分析することで、その感度を 10 倍程度上昇させることが出来る分析方法。この分析法でより分析しやすくなる成分としにくくなる成分があるため、Py-GC/MS と併用することで、よりの確な分析を行うことが可能である。

4. 分析結果

4-1. 黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃（写真 2）

分析に利用した試料片は赤色試料である。表面は深紅 1 色で塗られており、裏面には比較的厚い下地が施されていた。クロスセクション画像を写真 3 に示す。最表面には 70 μm 程度の赤色顔料の入った層（a）が確認でき、その下に非常に薄い漆の層（b）が確認できた。その下には褐色の粉末の入った層（c）があり、その下に下地（d）が確認できた。

EDX 分析を行ったところ a 層からは Hg と S が、c 層からは Fe が顕著に検出された（図 1）。よって、それぞれ水銀朱と弁柄が用いられていることが確認された。a 層の水銀朱の粒径は数 μm 程度のものから 20 μg ものまで様々見られた。下地からは Al, Si, Fe が強く検出された。この試料 170 μg に対して Py-GC/MS 分析を行った。m/z 60 ではパルミチン酸およびステアリン酸の強いピークが確認されたため、油が存在していることが示唆された。これらのピークは炭素数 4—11 の脂肪酸に対して他の試料と比べても非常に強く検出されている。そのため、この試料には、今まで分析した試料よりも多くの油が用いられた可能性が高いと言える。琉球漆器の特徴の一つとして、本州で用いられる量とは比べものにならないほど大量の顔料と油を漆に混ぜることが挙げられる。このような調合を行った漆は本州の気候では通常乾燥不能である。しかし、沖縄ではその温暖な気候のおかげで乾燥させることができると言われている。この試料はそのような琉球漆器の特徴を色濃く反映する点で重要であると考えられる。

漆の樹種を特定するために試料 200 μg に対し TMAH $\cdot$ 5H₂O を添加し反応熱分解-GC/MS 分析を行った。m/z 151 のイオンクロマトグラムを抽出し解析を行ったところ、日本・中国・韓国産漆に特徴的なピークが検出された。よって、用いられた漆の樹種は *Toxicodendron vernicifluum* であると特定した。

4-2. 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（写真 4）

分析に用いた試料は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（ア）、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（イ）、内側から直接採取した赤色小片（ウ）の三つ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。赤色小片は全体が赤色であるが、表面に汚れの様な黒～茶色を呈する物質が付着していた。下地の一部には木胎の付着が観察された。

(ア) 試料のクロスセクション (写真5) は計 4 層構造 (a—d) であったこのうち、a 層は他の層に比べて表面が平滑ではなかった。小片の外観を観察した結果と合わせて考察し、最表面は意図的に塗られた層ではなく、偶然付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 層は生漆層であると思われた。c 層は赤色顔料を含む朱漆層であると判断した。また、b 層と c 層の間には箔が見られた。下地層である d 層は鋳物を含んでいた。

EDX 分析を行った結果、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わかった。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、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、スズを用いた模造金であったことが示唆された。4 価の硫化スズは金色をしており、金粉や金箔の代用品として用いられることも多い。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。Hg も検出されているが、これは測定範囲の問題により、塗膜部分の Hg を検出してしまったために表れたピークであると解釈した。

試料約 95 μg に対し Py-GC/MS 分析を行った (図2)。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。ゆえに、この試料には油が含まれていたことが明らかとなった。

漆の劣化が激しかったため、さらに試料を約 100 μg 用いて、TMAH $\cdot$ 5H₂O による反応熱分解-GC/MS 分析を行った (図3)。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た。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。

(イ) の断面を観察したところ、5 層構造 (a—e) であった (写真6)。最表面層は (ア) の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4) 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。(ア) の箔付着小片の FT/IR ピークでは生漆層には 1700 cm^{-1} 付近の強い吸収ピークは見られなかった。ここで、黒色小片

と箔付着小片は、下地から生漆層までの層の順番が同一である。これより、黒色小片と箔付着小片は、同時期に同一の材料を用いて製作されたと考えるのが自然である。以上を踏まえ、カルボニル基由来ピークの差異には注目すべきである。黒色小片のみから強い吸収ピークが得られたのは、油を含む黒漆層が後から塗られたことで、劣化した生漆層に黒漆層の油が物理的に浸透したのではないかという仮説を立てた。しかし、これは今まで報告されたことない現象であり、今後検討を行う必要がある。

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 4)。そのため、黒色顔料として油煙などの有機顔料が用いられていると推察された。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 3.6.1. 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ことが示唆された。下地層からは Fe, Al, Mn などが検出された。Hg の検出は塗膜部分の Hg を誤って検出してしまったものだと解釈した。

さらに Py-GC/MS 分析を行った (図 5 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ことをうけ、この試料中に油が使用されていることが示唆された。m/z 202 では fluoranthene のピークが見られた。これにより、b 層に含まれる黒色顔料は油煙であると推定された。また、水銀には安定な同位体 $m = 198, 199, 200, 201, 202, 204$ 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。

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、試料約 110 μg を用いて行った (図 6)。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。

(ウ) の試料の断面を観察したところ、写真 7 に示すように 4 層構造 (a—d) であった。最表面の茶色を呈する a 層は他の試料と同様、汚れであると考察した。b 層は顔料を含む朱漆層、c 層は生漆層であった。ここで層構造に注目した。この (ウ) の試料は (ア) (イ) と異なり、塗料層は下地の上に生漆層、朱漆層という順番で塗られていた。同時に製作されたなら、同一の材料を用いて同様の工程で作製されたと考えるのが妥当である。このように考えると、層の順番には共通の部分があるはずである。よって、層の順番が異なっているこの試料は (ア) および (イ) とは異なった工程で作られたと考えられた。この丸櫃において、内側と外側で異なった製作工程を踏んでいる可能性があるということは興味深い。

続いて、EDX 分析を行った。朱漆層である b 層からは Hg が顕著に検出された。ゆえに、赤色顔料として水銀朱を使用したことが示唆された。下地層からは他の試料と同様に Si,

Al, Fe といった元素が検出された。Hg は b 層の Hg が誤って検出されたものと解釈した。

続けて、試料約 150 μg に対して Py-GC/MS 分析を行った。m/z 60 で油の有無を解析したところ、パルミチン酸・ステアリン酸のピークが検出された。これより、この試料には油が使用されていることが示唆された。他の試料では炭素数 8 の飽和脂肪酸のピーク強度が大きかった。しかし、内側から採取したこの試料では炭素数 7 の飽和脂肪酸の相対強度が大きかった。ゆえに、内側と外側では用いた油の種類が異なっていると思われた。層の順番が異なっていたことと合わせ、丸櫃の内と外では使用された材料や作製工程に違いがあることが推察された。

漆の樹種を特定しようと試みたが、漆の劣化が激しく樹種を同定するのに十分なピーク強度が得られなかった。また、試料量の関係から、反応熱分解-GC/MS 分析を行うこともできなかった。

5. まとめ

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

今回の分析結果から、朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃の赤色層は黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃と比較してより多くの顔料を含んでいる様子がうかがい知れた。さらに Py-GC/MS の分析結果から、油を大量に混合していた可能性が示唆された。このような調合を行った漆は本州の気候では通常乾燥不能である。しかし、沖縄ではその温暖な気候のおかげで乾燥させることができると言われている。このような現象については今後、科学的な検討が必要になるであろう。

一方、美術工芸の視点から漆芸技術や意匠、科学的な視点から試料分析や光学調査を、さらに歴史民俗の視点の考察を重ね合わせ検証していくことが、琉球の漆文化の解明に繋がるものと確信する。

謝辞

本研究の調査に際し、多分なご協力をいただきました瀬戸内町立図書館・郷土館の皆様がこの場を借りて深く御礼申し上げます。

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



写真1 今回の分析に供した奄美大島に伝わる漆器

＜黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃＞

＜朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃＞

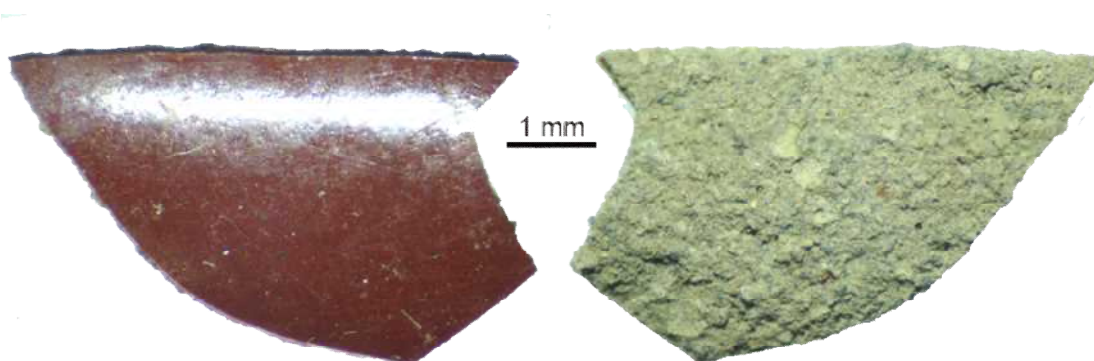


写真2 黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃の分析試料外観

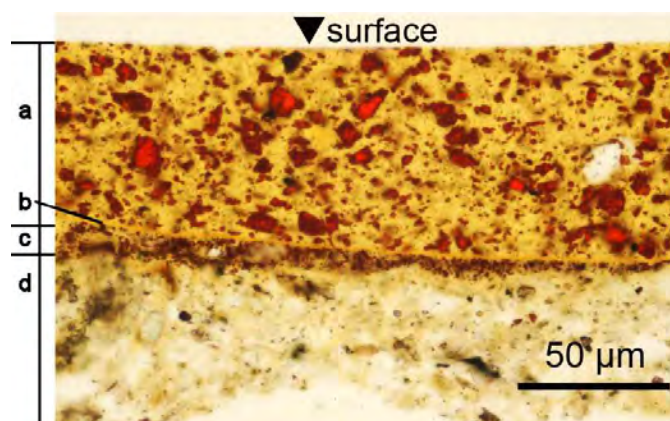
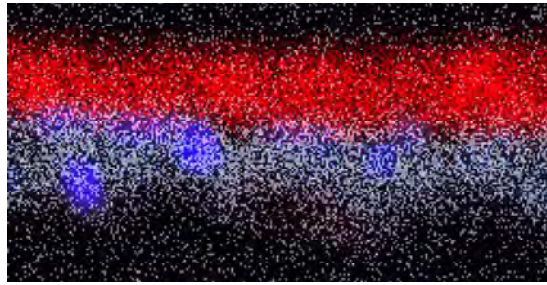


写真3 黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃のクロスセクション画像



赤：水銀，青：鉄，灰：アルミニウム

図1 黒漆鳳凰牡丹沈金丸櫃のクロスセクションに対するマッピング EDX

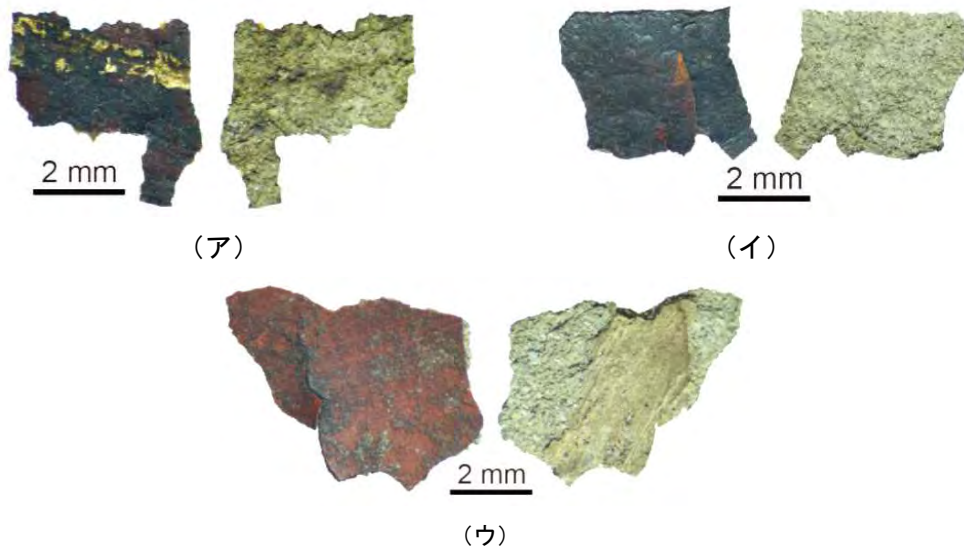


写真4 朱漆樓閣山水人物箔絵丸櫃の剥落片外観

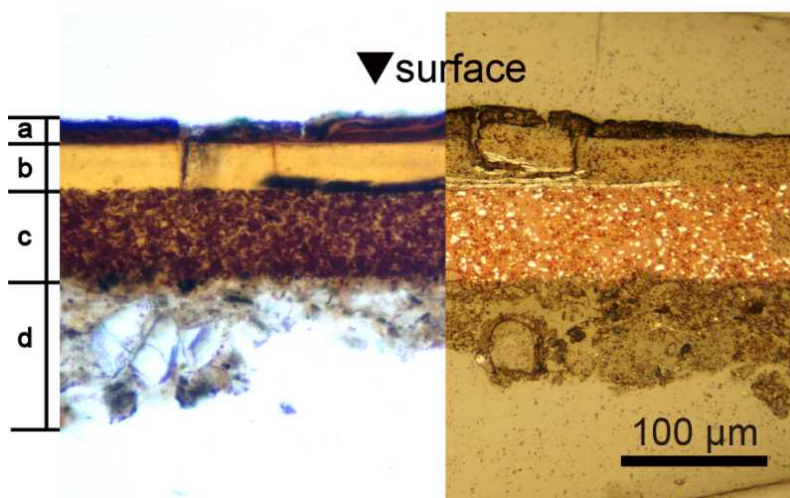


写真5 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（ア）のクロスセクション画像

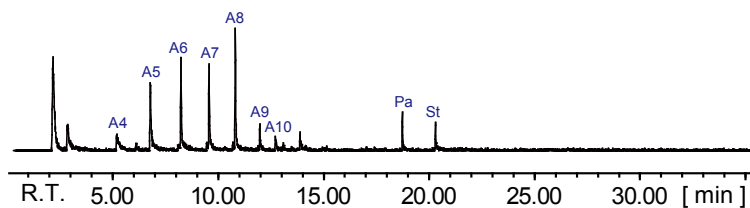


図2 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（ア）の Py-GC/MS (m/z 60)

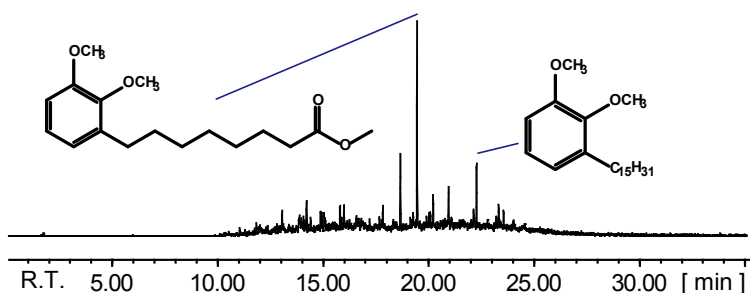


図3 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（ア）の THM/Py-GC/MS (m/z 151)

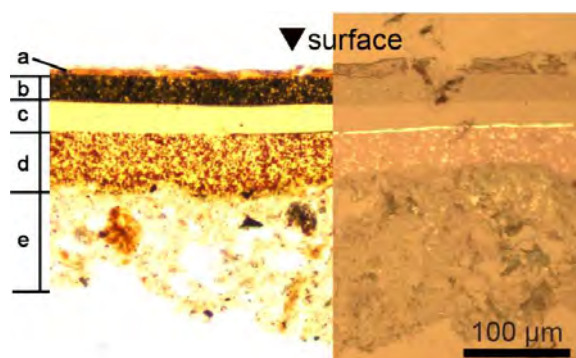


写真6 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（イ）のクロスセクション分析結果

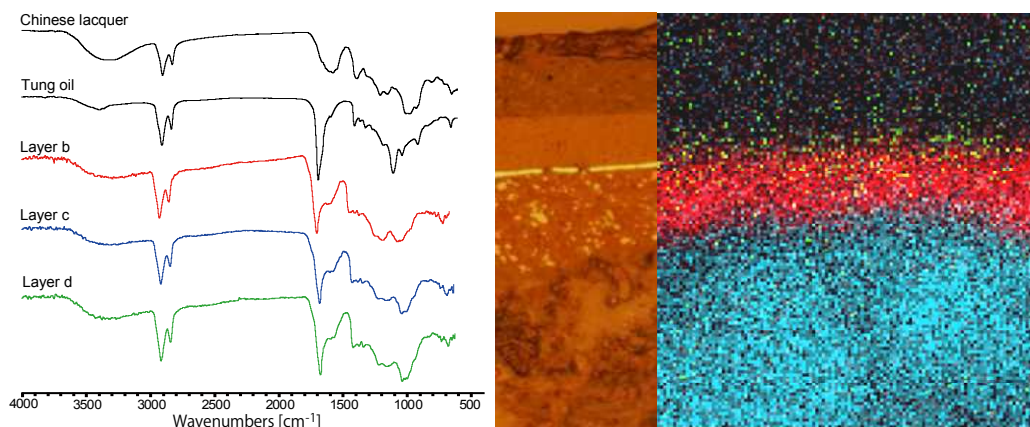


図4 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（イ）の ATR 分析とマッピング EDX の結果

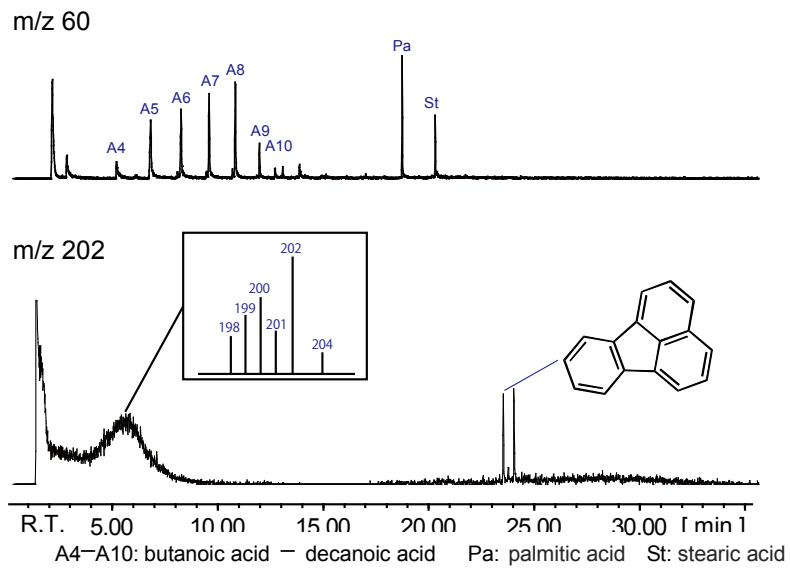


図5 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（イ）へのPy-GC/MS結果

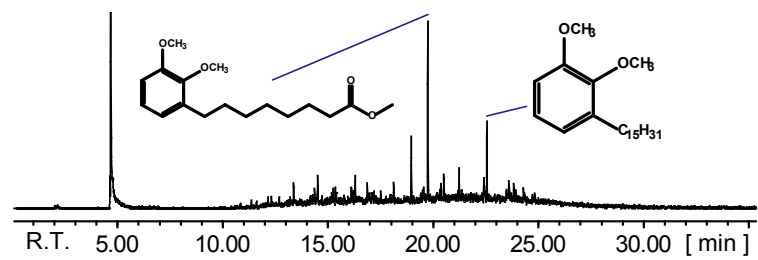


図6 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（イ）へのTHM/Py-GC/MS結果

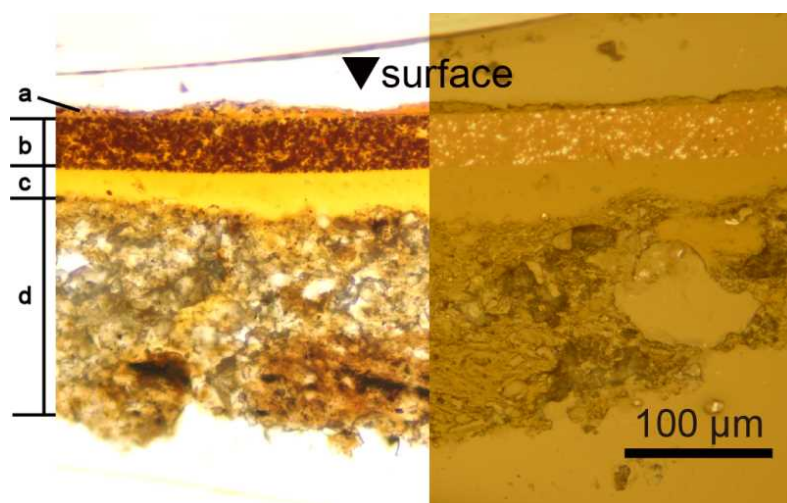
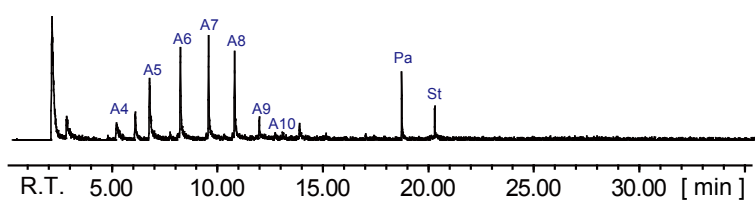


写真7 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（ウ）のクロスセクション分析結果



A4-A10: butanoic acid – decanoic acid Pa: palmitic acid St: stearic acid

図7 朱漆楼閣山水人物箔絵丸櫃（イ）への Py-GC/MS 結果 (m/z 60)

南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用(3)と科学分析

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻

高橋慎一、本多貴之、宮腰哲雄

さいたま市遺跡調査会

早坂仁敬・目黒まゆ美

さいたま市立博物館

小倉 均

1. 南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用 (3)

2. さいたま市遺跡調査会

3. 早坂仁敬・目黒まゆ美

4. さいたま市立博物館

5. 小倉 均

2. 南鴻沼^{こうぬま}遺跡における縄文時代の出土遺物の科学分析

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻

高橋慎一、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(3)

早坂仁敬・目黒まゆ美（さいたま市遺跡調査会）、小倉 均（さいたま市立博物館）

はじめに

南鴻沼遺跡における縄文時代の漆資料について、縄文時代中期の搔き傷をもつウルシ材をはじめ、多くの漆利用の資料について 2013～2015 年度まで科学分析を行い、考古学的また科学的側面から検討を行ってきた（早坂・目黒 2014、2015）（湯浅・本多・宮腰 2014、2015）。本年度は南鴻沼遺跡の漆関係資料の分析報告としては最終年度にあたる。そのため本稿では、2015 年度の新たな科学分析対象資料についての観察所見および考古学的意義を述べるとともに、初年度から分析を行ったすべての資料を対象として南鴻沼遺跡から出土した縄文時代における漆関係資料についてまとめていきたい。

1. 南鴻沼遺跡の概要(第1図・第2図)

南鴻沼遺跡は、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 2015 年 3 月に第一分冊（自然科学編）を発刊（さいたま市遺跡調査会 2015）、2016 年 3 月に第二分冊（遺構編）を刊行予定である。また 2017 年 3 月に第三分冊（遺物編）を刊行予定であり、本稿に掲載された遺物は第三分冊に掲載される。2015 年度には、さいたま市立博物館において南鴻沼遺跡の特別展が開催されるなど（さいたま市立博物館 2015）、発掘調査の成果が注目されている。発掘調査の成果として、縄文時代中期のオニグルミが検出された土坑や後期の水場遺構、晩期の杭列、クリやトチノキなどの集中堆積などの遺構を検出したほか、中期・後期の丸木舟をはじめとする多数の遺物が出土した。

本稿に関わる漆利用に関連する資料については、漆の採取から保管、精製、補修を示すものとして、縄文時代中期の搔き傷をもつウルシ材や漆液容器、土器胎、木胎、繊維胎に漆を塗布した製品、石鏃などが出土している。これらの遺物から道具の製作や補修に漆が用いられていたことが明らかとなり、南鴻沼遺跡の漆製品は縄文時代における漆の利用を考えるうえで重要な資料といえよう。

（早坂）

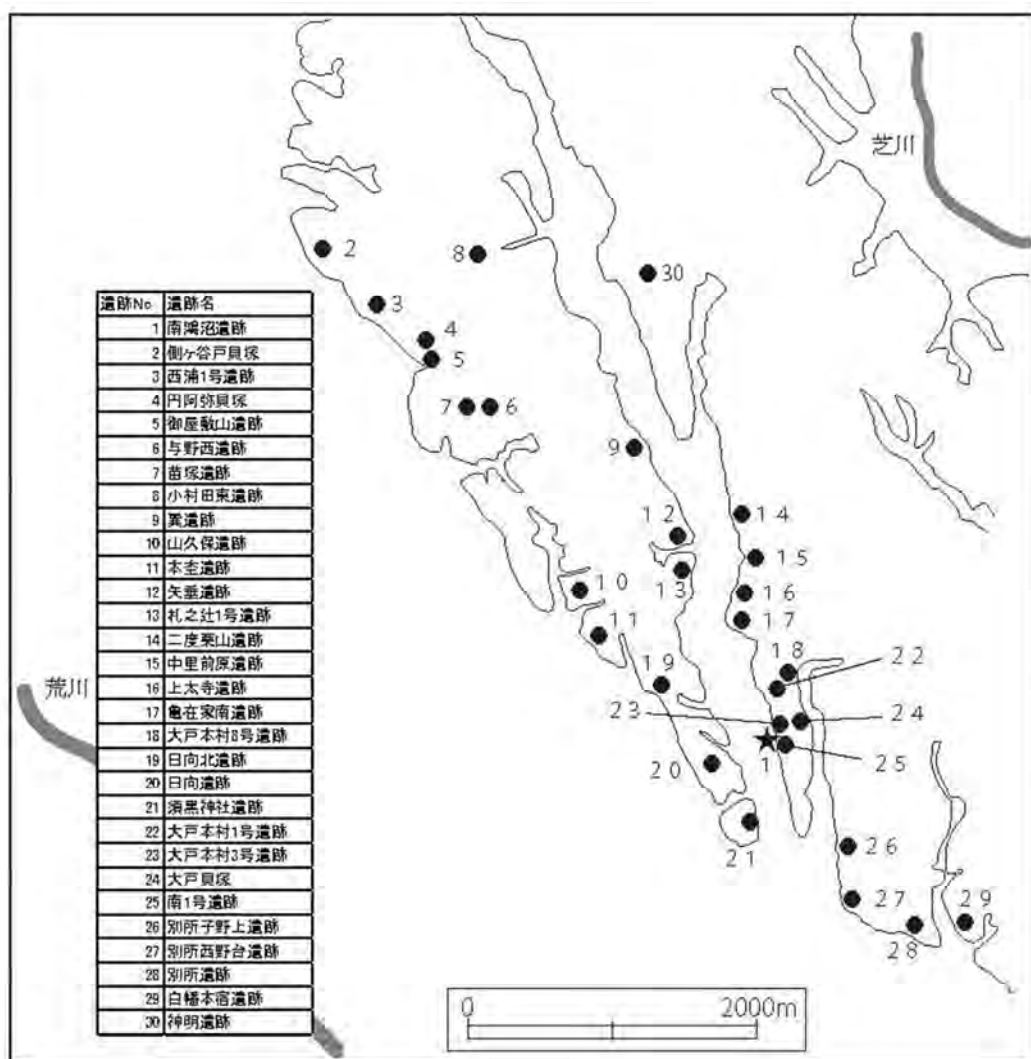
2. 分析対象資料

2-1. 発掘調査出土資料(木製品・繊維製品)(第3図)

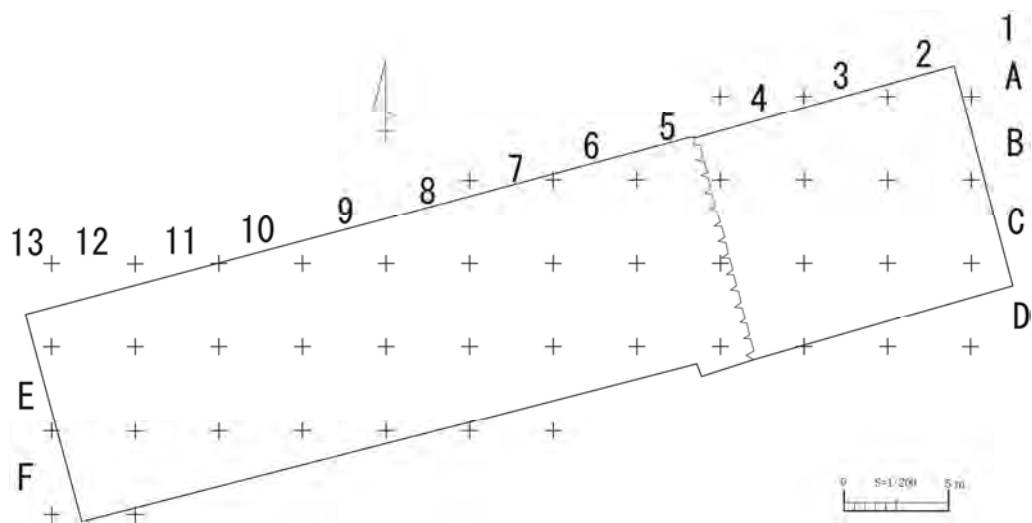
＜縄文時代中期中葉～後葉＞

①木製品 No.011

縄文時代中期中葉～後葉に該当する層の C-4 グリッドから出土した。イヌガヤを使用し、木取りは横木取りである。柄につながる部分がわずかに確認できるため、匙または杓子と思われる。全体の半分以上が欠損している。残存値は長軸 11.2cm、短軸 2.5cm、厚さ 0.4cm である。本体部分は薄く削りだされ、緩やかに湾曲している。内外面ともに工具による調整痕がみられる。外面は特に摩耗が著しく、使用した際に擦り減ったものであろう。肉眼での観察からは、黒い塗膜が全面に塗られているようにみえたが、断面には木胎の上に黒色層が確認されたのみで顔料や漆が確認されていない。この黒色層については現在検討中である。



第2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1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.1176(U-1070)

縄文時代中期中葉～後葉に該当する 6 層の D-7 グリッドから出土した。カエデ属を使用し、木取りは横木取りである。片口容器の口縁部～胴下部、把手の一部が残存している。残存値は長軸 17.4cm、短軸 11.2cm、厚さ 0.6～1.1cm である。胴部は緩やかに丸みをもって立ち上がり、把手部分にかけてやや厚みを増している。上から見た器形は中央部が屈曲した円形基調と考えられる。外面には使用痕や、削り残しのような工具痕が確認できる。また胴下部には補修孔がみられ、孔の形状が木胎中心部へ向かい狭くなる様子から内外両方向からの穿孔と考えられる。肉眼での観察からは、内外面ともに薄く透過した赤い塗膜の上に、鮮やかな赤い塗膜が塗られている様子が確認できた。内面の一部には漆の液が溜まっている。厚みをもつ外面の塗膜はおよそ 2 層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

③木製品 No.1178(U-1072)

放射性炭素年代測定の結果、2780-2619 cal BC と縄文時代中期後半の範囲を示す。縄文時代中期中葉～後葉に該当する 6 層の D-5 グリッドから出土した。ケヤキを使用し、木取りは横木取りである。浅鉢の胴部側縁につけられた凹形状の把手と思われる。残存値は、長軸 4.5cm、短軸 3.5cm、厚さ 1.4cm である。肉眼での観察からは、外面に黒い塗膜の上に赤い塗膜が塗られている様子が確認でき、両端部の塗膜は磨滅している。外面のくぼみ部分には塗膜が溜まった状況がみられる。内面は黒い塗膜の上に赤い塗膜が丁寧に塗られている様子が観察できた。外面から採取した塗膜はおよそ 2 層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

④木製品 No.1194(U-1104)

放射性炭素年代測定の結果、2815-2677 cal BC と縄文時代中期後半の範囲を示す。縄文時代中期中葉～後葉に該当する 6 層の D-4 グリッドから出土した。エゴノキ属を使用し、木取りは横木取りである。浅鉢口縁部の装飾部と思われる。装飾部の突起部分のみが残存しているとみられ、残存値は長軸 7.7cm、短軸 2.6cm、厚さ 0.6～1.1cm である。肉眼での観察からは内外面ともに赤い塗膜の上に部分的に黒い塗膜がみられ、内面の塗膜表面には一部縮み皺をもった黒い塗膜が付着している。補修の痕跡であろうか。外面から採取した塗膜はおよそ 3 層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆 ③ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

⑤木製品 No.001(U-042)

縄文時代中期中葉～後葉に該当する 6 層の D-4 グリッドから出土した。イヌガヤを使用し、木取りは横木取りである。残存値は長軸 8.9cm、短軸 3.3cm、厚さ 0.4～0.7cm である。碗の口縁部、または匙の可能性はある。全体の半分以上が欠損しており残存部位がわずかであるが、側縁部の外側が幅 0.5cm ほど隆起している部分が確認できた。本製品を匙とするならば、このわずかに残存した隆起は把手部分の付け根であると考えられよう。碗とするならば隆起部分は文様と考えられ、断面のコーナー一部が側面と比較してやや薄く削りだされていることから、碗の形状は隅丸方形の可能性はある。外面は木胎の摩耗や塗膜の剥離が著しく、頻繁な使用による痕跡を思わせる。内面はさほど摩耗していない。内面の塗膜には赤漆に混入物と思われる凹凸が確認できた。外面から採取した塗膜はおよそ 3 層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆 ③ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

＜縄文時代中期末葉～後期初頭＞

⑥木製品 No.1180(U-1073)

縄文時代中期末葉～後期初頭に該当する 5 層の D-6 グリッドから出土した。ツバキ属を使用し、木取りは

横木取りである。皿形容器の把手部分と思われ、使用のためか側縁部が摩耗している。残存値は長軸 4.8cm、短軸 3.4cm、厚さ 1.1cm である。把手の上面（内側）はわずかに窪んでおり、段がつく。本体側には隅丸方形の孔があげられている。肉眼での観察からは内外面ともに赤い塗膜が確認できた。塗膜が剥離した部分が断面よりも黒ずんでいるのは木胎が変色したものであろうか。外面から採取した塗膜はおおよそ 2 層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

⑦木製品 No.1193(U-1098)

縄文時代中期末葉～後期初頭に該当する 5 層の E-7 グリッドから出土した。トチノキを使用し、木取りは横木取りである。台付鉢の台部～底部にかけて残存したものと思われる。残存値は高さ 7.9cm、幅 22.6cm、厚さ 1.4～3.4cm、復元底部径は 14.0cm である。底部から口縁にむかひ緩やかに上がっていく。外面の塗膜は厚く塗られており、所どころ剥離している。また、塗膜が部分的に皺状になっており、木胎の劣化によるものと思われる。内面には一部に赤い塗膜が残っているが、剥離が激しく残存はわずかである。外面から採取した塗膜はおおよそ 2 層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

<縄文時代後期初頭～前葉>

⑧木製品 No.004(U-050)

縄文時代後期初頭～前葉に該当する 4 層の C-4 グリッドから出土した。ツバキ属を使用し、木取りは不明である。器種不明の木製品であり片方の長辺の側縁部が残存している。残存値は長軸 4.8cm、短軸 2.7cm、厚さ 0.6cm である。内面には一部に炭化したような部分が確認できた。長辺は直線的で、短辺は強く屈曲する。この形状から容器や道具類を推測することは難しく、角をもった建築部材の一部とも考えられる。肉眼での観察からは外面には黒い塗膜の上に赤い塗膜が塗られ、内面には黒い塗膜のみが確認できた。しかし外面から採取した塗膜の分析結果からは、木胎の上に黒色層が確認されたのみで顔料や漆が確認されていない。肉眼で確認できる外面の赤い塗膜が何かは現在検討中である。

⑨木製品 No.005(U-059)

縄文時代後期初頭～前葉に該当する 4 層の C-5 グリッドから出土した。イヌガヤを使用し、木取りは横木取りである。杓子の柄とみられる部分のみが残存している。残存値は長軸 7.0cm、短軸 3.6cm、厚さ 1.8cm である。柄の断面は半円に近い。成形時の調整痕が塗膜表面にまで現れ、内外面ともに塗膜の剥離が著しい。外面先端部には角状の突起があり、突起の裏の内面には幅 1cm 程度の円が陰刻されており、その下には幅 1cm 程度の沈線が水平に施されている。この沈線の部分のみに黒い塗膜の上に赤い塗膜が塗られているようにみえる。断面からは、表面より 0.1cm 程度黒い色素が染み込んでいる様子が観察できた。外面の塗膜からはベンガラが確認されたが、漆は確認されておらず顔料のバインダーとして何を用いているかは不明である。

⑩木製品 No.1145(U-1050)

縄文時代後期初頭～前葉に該当する 4 層の D-6 グリッドから出土した。トチノキを使用し、木取りは横木取りである。容器の胴部付近が残存したものと思われる。残存値は長軸 4.6cm、短軸 1.9cm、厚さ 0.6cm である。口縁は残存していないが、破片からは径 30cm 以上にはなると思われる。肉眼での観察からは、内外面ともに暗めの赤い塗膜が複数層確認できた。外面から採取した塗膜はおおよそ 3 層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆 ③ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

⑪木製品 No.1172(U-1066)

縄文時代後期初頭～前葉に該当する 4 層から出土した（グリッド不明）。イヌガヤを使用し、木取りは横木

取りである。容器の破片と思われる。残存値は長軸 1.5cm、短軸 1.4cm、厚さ 0.9cm である。肉眼での観察からは、外面に黒い塗膜と赤い塗膜がみられ、内面には鮮やかな赤い塗膜が確認できた。外面から採取した塗膜はおおよそ 3 層構造で、木胎から①炭 ②漆 ③朱を混ぜた漆の順で塗られている。

⑫U-1068

縄文時代後期初頭～前葉に該当する 4 層の D-5 グリッドから出土した。加工木 No.1822 を取り上げた際、遺物に付着した堆積物に混入していた。繊維に漆を塗布した製品の破片と思われ、筒状の塗膜が確認できる。顔料はベンガラと水銀朱を使用しているが、塗り重ねたものか混ぜて使用したかは不明である。

<縄文時代後期前葉>

⑬木製品 No.1132(U-1026)

縄文時代後期前葉に該当する 3 層の E-9 グリッドから出土した。サクラ属を使用し、木取りは横木取りである。浅鉢または皿の口縁部が残存したものと思われる。残存値は高さ 3.3cm、厚さ 1.2cm、復元口径は 21.2cm である。口唇部が丸みを帯びてわずかに膨らみ、口唇部上端は使用のためか摩耗が著しい。肉眼での観察からは、内外面ともに均一に塗られた赤い塗膜が確認され、口唇部直下の塗膜には細かい粒状の凹凸がみられた。外面から採取した塗膜はおおよそ 3 層構造で、木胎から①黒色漆 ②漆 ③ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

⑭木製品 No.1136(U-1025)

縄文時代後期前葉に該当する 3 層の D-5 グリッドから出土した。肉眼での観察からは樹皮製品と思われるが、本稿執筆時点で素材同定中であるため断定は控えたい。残存値は、長軸 1.6cm、短軸 1.2cm、厚さ 0.1cm である。肉眼での観察からは、表裏ともにムラなく塗られた赤い塗膜が確認され、ところどころに亀裂が入っている。塗膜はおおよそ 3 層構造で、胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆 ③朱を混ぜた漆の順で塗られている。

⑮木製品 No.1138(U-1029)

縄文時代後期前葉に該当する 3 層の D-8 グリッドから出土した。サクラ属を使用し、木取りは横木取りである。鉢の胴部が残存したものと思われる。残存値は高さ 6.1cm、厚さ 1.4cm、復元口径は 36.0cm である。口縁部、底部ともに欠損している。内面の塗膜は残存状態が悪く大半が剥離しているが、一部に残る塗膜は細かい発泡の痕跡がみられる。外面の厚い塗膜にはところどころに亀裂がみられ、ハケ目が確認できる。肉眼での観察からは、何層にも塗り重ねられた塗膜が確認できた。外面から採取した塗膜はおおよそ 7 層構造で、木胎から①炭 ②漆 ③ベンガラを混ぜた漆 ④漆 ⑤ベンガラを混ぜた漆 ⑥漆 ⑦ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

⑯木製品 No.1061(U-1009)

放射性炭素年代測定の結果、1893-1754calBC と縄文時代後期前葉～中葉の範囲を示す。古代～中近世に該当する 1 層の D-10 グリッドから出土した。サクラ属を使用し、木取りは横木取りである。浅鉢の胴部と思われる。残存値は長軸 6.6cm、短軸 4.1cm、厚さ 1.1～1.6cm である。肉眼での観察からは内外面ともに赤い塗膜が全体的に塗られている様子が確認できた。外面の口縁部付近には厚く黒い付着物があり、縮み皺と気泡がみられた。この付着物は断面と内面にも厚く付着している。これらは製品を補修する目的で塗布したものと考え、「試料 A」を補修部分、「試料 B」をその他の部分として 2 箇所から分析試料を採取した。

試料 A・・・補修部分から採取した塗膜はおおよそ 4 層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆 ③漆 ④

漆の順に塗られている。3層目の漆からは鉾物が検出されているため、漆と砂や土などを混ぜて補修している可能性が示唆されているが、鉾物の詳細は明らかになっていない。

試料 B・・・外面の塗装部分から採取した塗膜はおよそ3層構造で、木胎から①漆 ②漆 ③ベンガラを混ぜた漆の順に塗られている。

<縄文時代晩期中葉>

⑪木製品 No.1126(U-1022)

縄文時代晩期中葉に該当する2下層のF-11グリッドから出土した。イヌガヤを使用し、木取りは横木取りである。杓子の椀部と思われる。残存値は長軸9.7cm、短軸3.9cm、厚さ0.5～1.0cmである。本製品は片口鉢の胴部の可能性もあるが、残存部の形状からは杓子の可能性のほうが強いと考える。弧を描いて挟れている側が柄につながると思われる。肉眼での観察からは、外面の塗膜に赤い塗膜が複数層確認でき、内面には赤い塗膜の上に黒い塗膜がみられた。内外面ともに塗膜の剥離が著しい。外面から採取した塗膜はおよそ4層構造で、木胎から①黒色層 ②漆 ③朱を混ぜた漆 ④ベンガラを混ぜた漆の順で塗られている。

⑫木製品 No.1127(U-1020)

縄文時代晩期中葉に該当する2下層のF-11グリッドから出土した。炭化しているため樹種同定は行っていない。結菌式堅櫛の棟部装飾部と思われる。中央に角状の突起、左右に小突起をもつ。残存値は長軸1.8cm、短軸1.3cm、厚さ0.7cmである。内面は黒色で、塑形剤とみられる物質が確認できた。赤い塗膜は全体的にやや明るめであり、下部にハケ目のような筋状の痕跡がみられる。塗膜はおよそ3層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆 ③朱を混ぜた漆の順で塗られている。

⑬M10(U-1111)、⑭M10(U-1114)

縄文時代晩期中葉の2下層から出土した。繊維製品の一部と思われる。鮮やかな赤い塗膜が円筒状にみえており内部の物質は繊維状とようであるが、本稿執筆時点で素材同定中である。顔料はベンガラと水銀朱を使用しているが、塗り重ねたものか混ぜて使用したかは不明である。

⑮木製品 No.1131(U-1031)

D-12グリッドから出土した。出土層位は不明だが、放射性炭素年代測定の結果、651～543 cal BCと縄文時代晩期中葉～後葉の範囲を示す。耳栓の一部が残存したものと思われる。残存値は長軸2.1cm、短軸0.9cm、厚さ0.1～0.4cmである。肉眼での観察からは、赤い塗膜が外面には縁周部のみ、内面には全体的に残存している様子が確認できた。ムラなく均一に丁寧な塗りである。採取した塗膜はおよそ6層構造で、木胎から①漆 ②ベンガラを混ぜた漆 ③ベンガラを混ぜた漆 ④ベンガラを混ぜた漆 ⑤ベンガラを混ぜた漆 ⑥朱を混ぜた漆の順で塗られている。

2-2. 発掘調査出土資料(土器)(第3図)

⑯土器 No.347・353(U-123)

縄文時代中期中葉～後葉に該当する6層のD-3グリッドから出土した。勝坂式の浅鉢と思われる。塗膜を採取した破片の残存値は、高さ12.3cm、厚さ1.0cmである。他破片と接合して口縁部が一周する(口径22.1cm)。口唇部に膨らみを持ち、胴部の張り出し部分に沿って山を並べたような一対の隆帯文様が貼りつけられる。土器本体は黒味を帯び、口唇部と隆帯が赤彩される。ところどころに塗料のはみ出しと指の跡らしきものがみら

れる。外面から採取した試料を「No.347-S」とし、内面の褐色の付着物を「No.347-U」として塗膜分析を行った。

No.347-S...胎土表面にベンガラを混ぜた漆が塗られていた。

No.347-U...漆は検出されず、確認できたのは胎土のみであった。

㊤土器 No.1164(U-1105)

縄文時代後期初頭～前葉に該当する4層から出土した（グリッド不明）。胴下部～底部にかけての破片である。出土層位から称名寺式～堀之内式の深鉢と思われる。文様はみられないが底部から縦方向に磨きが施されている。残存値は高さ5.0cm、厚さ0.9cm、底部径7.5cm、底部厚さ0.6cmである。底部内面に褐色の付着物がリング状に付着している。底部外面は平坦ではなくやや凹凸がみられる。胎土の上に塗膜層が確認され、顔料にはベンガラの使用が判明したが、漆は確認されていない。

㊤土器 No.1095(U-1023)

縄文時代晩期中葉に該当する2下層のD-12グリッドから出土した。浅鉢の口縁部と思われる。残存値は、長軸8.0cm、短軸3.3cm、厚さ0.7cmである。胎土に小礫を若干含む。口唇部は幅が広く平らで、凹線がめぐり、一對の突起がつけられている。器面は丁寧に磨かれている。鈴木加津子氏から大洞C1系であるとのご教示を得た。外面から採取した塗膜は、素地の上にベンガラの層が確認された。

㊤漆土器 No.001(U-021)

放射性炭素年代測定の結果、2464～2283cal BCと縄文時代後期初頭～前葉の範囲を示す。古代～近世に該当する1層のB-3グリッドから出土した。小形の鉢の底部である。残存値は高さ4.4cm、厚さ0.4cm、底部径4.5cm、底部厚さ0.5cmである。胎土は細砂である。内面には縮み皺をもつ黒い塗膜がみられ、部分的に赤色の顔料も確認できることから、漆液の精製や顔料の調合などの容器と思われる。胴下部の高さで塗膜が円周しており、一部には植物が混入している。器面調整は内面・外面ともにミガキが施されており、外面には漆を確認できない。他破片（U-026）と接合して口縁部が一周する。塗膜はおおよそ4層構造で、①漆 ②ベンガラを混ぜた漆 ③漆 ④ベンガラを混ぜた漆の順に確認された。

㊤漆土器 No.002(U-022)

古代～近世に該当する1層のA-2グリッドから出土した。縄文時代中期後半の加曽利E3式の浅鉢と思われる。口縁部から胴部にかけて残存している。残存値は長軸12.0cm、短軸11.6cm、厚さ1.2cmである。口縁の下部に沈線がめぐり、縦方向に条線が施される。胎土は細砂である。内面には膜状の物質が付着しており、漆液容器の蓋に用いられた植物の葉という可能性も考えた。しかし内面には漆が塗られていないうえに漆を溜めたような痕跡はなく、葉脈もみられないため、薄い膜状の物質が付着しただけと思われる。器面調整は内外面ともにミガキが施されており、肉眼での観察からは、内外面ともに口縁部付近に赤い塗膜が確認され、外面の塗膜からはベンガラが確認されたが、漆は確認されておらず顔料のバインダーとして何を用いているかは不明である。

（目黒）

2-3. 昭和56年の採集資料

S56-1、S56-2の2点の漆器（木製品）は、平成23年度から24年度にかけて発掘調査が行われた地点の北側、さいたま市中央区大戸1丁目1132～1138番地（旧与野市大戸1132～1138番地）付近において、昭和

56 年 4 月、埋め立て工事中に発見されたものである。これらは、縄文時代前期中葉～晩期前半、弥生時代後期、古墳時代前期、平安時代の土器、縄文時代の石器、クリ、クルミ、トチノキなどの堅果類、マガキなどの貝などとともに採集され、その資料発見・採集の経緯については、『土曜考古第 5 号』（毒島他 1982）に詳しく述べられているためここでは省略するが、今後、発掘調査資料との対比などを考えて、塗膜分析を実施したものである。

S56-1 は、平面形が長円形もしくは楕円形の鉢形を示すものと思われ、口縁部に、径約 45 mm の環状で、円形もしくは擬宝珠形の突起がつく。口縁部はやや内湾し、胴部は丸味をもって底部へと移行している。口唇部は薄く仕上げられ、丸味をもつ尖頭状になる。器厚は 6～7 mm であり、突起部の下ではやや厚く 10 mm となる。木取りは、横木取りである。器面の内外面ともに漆が塗られている。塗膜については、①漆の層、②顔料にベンガラを使用した層の順で塗られている。

S56-2 は、平面形が円形、長円形もしくは楕円形の鉢形を示すものと思われ、口縁部の状態から把手もしくは突起がつけられていたようである。口縁部は垂直気味に立ち、丸味をもって底部に移行している。口唇部は平坦で外側にやや突出する。器厚は 7～8 mm である。木取りは横木取りである。器面の内外面ともに漆が塗られ、表面は一部に盛り上がりが見られ、剥離している部分もみられる。塗膜については、最下層に漆の層、その上部に顔料にベンガラを使用した層が 7～8 層塗られている。

なお、これらの資料については、すでに前宮内庁正倉院事務所保存課 課長成瀬正和氏によって分析、保存処理が行われており、顔料については「ベンガラ」を使用しているという結果が得られている。

（小倉）



第 4 図 S56-1



第 5 図 S56-2

2-4. 2015 年度に再分析した資料

石器 No.1045・1055（矢柄つき石鏃）

両資料は、縄文時代後期前葉に帰属する。残存していた矢柄の膠着物について 2013 年度に分析を行い、石器 No.1045 は漆の成分、石器 No.1055 はアスファルトと漆が検出された。特に石器 No.1055 からはアスファルトと判断される成分が検出され、膠着剤としての利用も想定された。本年度は前回の結果をふまえ、より確実性を求めるための処理過程を経て、石鏃の膠着剤について再度分析を行った。試料の採取位置は、前回同様に矢柄と石鏃本体の結合部付近である。その結果、石器 No.1045・1055 とともに漆の成分が検出されたが、と

もにアスファルトと判断出来る成分は検出されなかった。前回と今回の結果を受け、石器 No.1045・1055 の石鏃と矢柄の装着には膠着剤として漆が用いられていることが確実となったが、アスファルトと判断できる成分が検出されなかったことから、膠着剤にアスファルトの利用を積極的に認めることはできない。しかし石器 No.1045・1055 について、石鏃と矢柄の膠着剤として漆が用いられていたことは、縄文時代における道具の製作技術を考える上で貴重な事例といえよう。

木製品 No.1148（飾り弓）

本資料は、縄文時代後期前葉に帰属する。2013 年度に漆成分や使用顔料、塗膜構造の検討を主な目的とした分析を行い、飾り弓の塗装技術について若干の考察を行った。その際に、漆に油分を添加したと考えられる分析結果が出たことから本年度に再分析を行った結果、前回同様の結果が得られた。前回と今回の結果を受け、本資料は漆に油分を添加していることを再確認した。漆に油を添加する理由について、漆の塗膜に柔軟性を持たせるためというご教示を永嶋正春氏から得ることができた。装飾効果だけでなく、道具の用途にあわせた製作技術の多様性を示す貴重な事例といえよう。

3. 南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用

3-1. 漆液の採取から漆の調整

今回の調査では、縄文時代における漆液の採取から漆液の調整までの一連の作業に使用したと考えられる資料が出土した。漆液の採取に関する資料は 2013 年度の紀要（早坂・目黒 2014）で報告したように、中期後葉に帰属する搔き傷をもつウルシ材が出土している。径が 3cm 程度の細い材に、10cm 程度の間隔で搔き傷が確認できる。前述したように、同調査では縄文時代中期の漆製品も出土しており、南鴻沼遺跡の周辺において、縄文時代中期には漆の採取から漆塗り製品の製作が行われていたことが想定できる。漆液が残存した資料については、本稿で扱った後期初頭～前葉に帰属する漆土器 No.001 があげられる。外見上の所見と分析結果から、漆液の精製もしくは顔料の添加途中の段階と想定される。

以上のように縄文時代中期後葉から後期前半にかけて、漆液の採取や精製といった段階を示す資料が漆塗り製品とともに出土しており、南鴻沼遺跡周辺における漆工技術の一連の過程を通時的に検討出来る貴重な事例といえよう。

3-2. 漆の塗膜構造(第 6 図)

縄文時代中期中葉～後期初頭

分析資料の中心は鉢や匙などである。縄文時代中期中葉～後葉が 5 点、中期末葉～後期初頭が 2 点である。いずれも塗り重ねは 2～3 回程度で、顔料はベンガラを使用している。他遺跡の事例は少ないが、中期前葉の滋賀県栗津湖底遺跡（中川 1997）や、中期末～後期初頭の富山県桜町遺跡（小矢部市教育委員会 2007）における容器の塗り重ねも同様の傾向が見られる。また容器以外の製品については今回の南鴻沼遺跡の発掘調査から出土しなかったものの、栗津湖底遺跡の樹皮製品や腕輪などにみられ、塗り重ねの回数が多い。後述するように、縄文時代後期以降は器種によって使用顔料に差異がみられることは、器種ごとの塗装に対する縄文人の意識について通時的に考えるうえで示唆的である。

縄文時代後期

縄文時代後期前葉を中心としたこの時期は、南鴻沼遺跡の調査で漆塗りの資料が最も多く出土した時期であ

る。器種も容器、弓、櫛、樹皮製品、繊維製品において漆塗りの塗装がみられるようになる。また、顔料に水銀朱の使用が明確に存在するようになる時期である。弓、櫛、樹皮製品、繊維製品についてはいずれも顔料に水銀朱を用いており、容器の塗膜構造と使用顔料とでは差異がみられるようになる。容器は中期と比較して塗り重ねの回数が若干増加する傾向にある。さらに顔料に水銀朱の使用がみられるようになり、周辺地域におけるこれまでの後期の事例と一致する。ただし、今回分析した 11 点のうち、顔料に水銀朱を用いている資料は 4 点であり、基本的にはベンガラの使用比率が高い。南鴻沼遺跡のベンガラの多くは沼沢地で獲得が可能なパイプ状ベンガラであることが分析の結果から判明しており、多くは遺跡周辺で獲得した顔料を使用し、遠隔地で産出した水銀朱を選択的に使用していた傾向が読みとれる。また前稿（早坂・目黒 2015）で述べたように、把手付きの木製品 No.1170 は塗装を補修した層の前後で使用顔料が異なっており、塗装時の顔料の保有や獲得の状況などが顔料の使用状況に影響を与えたことも考慮に入れる必要がある。

縄文時代晩期

縄文時代晩期中葉が主体となるこの時期は、後期に続いて繊維製品、櫛、耳飾り、杓子、などの器種がみられる。後期と比較して容器の出土量が若干少ないものの、器種ごとの塗り重ねや使用顔料の傾向については、後期とさほど差異はみられない。杓子、耳飾りには顔料にベンガラと水銀朱を使用しており、特に耳飾りは塗り重ねが多い傾向にある。櫛に関しては、顔料にベンガラのみを用いる資料が 2 点、水銀朱とベンガラを用いる資料が 1 点であり、装飾品である耳飾りよりも櫛の塗り重ね回数は少ない。こうした櫛の塗り重ねおよび顔料の傾向について周辺地域と比較すると、秋田県戸平川遺跡（岡田・成瀬 2000）の資料は大半がベンガラのみを用いているのに対し、石川県米泉遺跡（石川県立埋蔵文化財センター1989）から出土した櫛にはベンガラと水銀朱を用いている例もみられる。また栃木県寺野東遺跡（永嶋 1998）の場合はベンガラを使用しているものと水銀朱を使用しているものがあり、塗り重ねの傾向にも複数のパターンがあるようだ。寺野東遺跡の事例は想定される帰属時期に若干の幅があるが、塗りの多様性が想定できる。また千葉県土器崎遺跡（永嶋 2010）の場合は、ベンガラと水銀朱を用いている。南鴻沼遺跡出土資料の塗膜構造や使用顔料についても、上述のように複数のパターンが想定できる。縄文時代における関東地方の櫛について、外面形態から型式的な変遷について論じたことがあるが（早坂 2015）、今後はこうした形態と塗装技術との関連性も視野に入れる必要があるだろう。

S56-1、S56-2

昭和 56 年採集資料として分析を実施した S56-1 と S56-2 についても触れておきたい。両資料とも詳細な帰属時期は不明であるが、今回の調査で出土した資料の特徴と比較し、縄文時代の範疇に含まれることが想定される。塗膜構造のみを本調査で出土した資料と比較すると、S56-1 は塗り重ねが少なくベンガラのみを使用していることから、縄文時代中期の資料と類似している。S56-2 はベンガラのみを使用しているが、塗り重ねが何層にも丁寧に施されており、縄文時代後期前葉の資料と類似している。詳細な帰属時期については年代測定などが必要であるが、両者に異なる傾向がみられることは興味深く、南鴻沼遺跡における漆器の製作技術を考える上で、非常に貴重な資料といえよう。

土器の塗装について

土器に関しては、漆液の調整や顔料の調合の容器と考えられる漆土器 No.001 を除き、すべての分析対象において漆の成分が検出されず、顔料としてベンガラが検出された。たまたま漆の成分が検出されなかったのか、塗装工程で最初から漆を用いなかったのか、さらに検討を重ねる必要がある。縄文時代における顔料の塗布技術については、阿部芳郎による一連の研究があり（阿部 2011、2012、2013）、こうした先行研究をふまえた

がら、南鴻沼遺跡の資料についても様々な角度から検討していく必要があるだろう。

3-3. 接着剤としての漆の使用

南鴻沼遺跡の資料の中で、製品の接着を示す漆の使用目的を二つに分けることができる。一つは、石器 No.1045・1055 の石鏃と矢柄の接着剤としての、いわゆる道具製作を目的とした使用で、二つ目は木製品 No.1061 にみられるような、破損箇所の接着剤としての補修を目的とした使用である。以前の紀要（早坂・目黒 2014）で述べたように、石鏃と矢柄が接着した状態で出土した事例は、南鴻沼遺跡と同じ大宮台地の寿能泥炭層遺跡（山田・山浦 1984）の報告があげられる。今回の南鴻沼遺跡の塗膜構造分析では、石鏃と矢柄の接着には漆が用いられていたことが証明された。道具の製作技術に漆が用いられていたことが明らかとなった貴重な事例といえよう。

また破損箇所の接着剤としての漆の利用に関しては、下宅部遺跡から出土した土器破片の補修技術についての報告があげられる（千葉 2013）。南鴻沼遺跡出土の木製品 No.1061 で補修に使用した漆に鉍物とみられる物質が混入していることから、この鉍物を混和材として意図的に混ぜて使用しているものと想定した。注目すべきは、下宅部遺跡の事例において破損した土器片同士の接着に混和材として砂を使用していた点であり、補修の際における漆の扱いに南鴻沼遺跡と共通する技術がみられたことである。こうした技術が土器胎だけでなく、木胎にも使用されていたことが証明されたことは、縄文時代における補修技術を考えていく上で重要な事例となろう。

・おわりに

本稿では南鴻沼遺跡の縄文時代における漆関係資料について、おもに観察による所見を述べるとともに若干の考察おこなった。前述したように本遺跡の発掘調査では、漆液の採取、精製、塗装、補修、接着、といった漆工技術の一連の工程を示す資料が発見された。さらに、多数の資料について科学的な分析を行ったことで塗膜構造や使用顔料などが明らかとなり、南鴻沼遺跡の漆工技術を通時的に検討することが可能となった。今後は周辺遺跡や他地域との事例と比較しながら、南鴻沼遺跡の資料が持つ考古学的な意義について検討していく必要があるだろう。

（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。

山田昌久 岡村道雄 鈴木三男 永嶋正春 鈴木加津子 阿部芳郎 本多貴之 宮腰哲雄 高橋慎一
さいたま市遺跡調査会 さいたま市教育委員会 さいたま市立博物館 （敬称略、順不同）

参考文献

- 青森県教育委員会 1988 「上尾駱(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」
阿部芳郎 2011 「縄文時代における漆利用の多様性」『漆器』明治大学博物館
阿部芳郎 2012a 「縄文時代の資源利用と漆工芸の展開」『アルケオメトリア』東京大学総合研究博物館
阿部芳郎 2013 「縄文時代における彩色装飾技術に関する学際的研究」『大学院研究科共同研究報告書』第 9 号 明治

大学大学院

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

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』

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

さいたま市遺跡調査会「南鴻沼遺跡(第1分冊)」『さいたま市遺跡調査会報告書』第165集 さいたま市遺跡調査会

さいたま市立博物館 2015『第39回特別展 タイムカプセル —南鴻沼遺跡の成果から—』

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 栗津湖底遺跡出土漆製品の材質と技法」『栗津湖底遺跡第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 2015 「縄文時代における結歯式堅櫛の型式変遷—関東地方を対象として—」『埼玉考古』第50号 埼玉考古学会
- 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』第1号 明治大学バイオ資源科学研究所
- 早坂仁敬・目黒まゆ美 2015 「南鴻沼遺跡における縄文時代の漆利用(2)」『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』第2号 明治大学バイオ資源科学研究所
- 毒島正明、須之部大、小宮山克己、中村倉司 1982 「[資料紹介] 南鴻沼低湿地遺跡の採集資料」『土曜考古』第5号 土曜考古学研究会
- 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』第1号 明治大学バイオ資源科学研究所
- 湯浅健太・本田貴之・宮腰哲雄 2015 「南鴻沼遺跡より出土した縄文時代の遺物の科学分析」明治大学戦略的基盤形成推進事業 「歴史的な漆工芸品を化学分析する評価システムの構築」紀要』第2号 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

論文

南鴻沼遺跡から出土した考古遺物の科学分析

明治大学理工学部 応用化学科

高橋 慎一、本多 貴之、宮腰 哲雄

1. はじめに

埼玉県さいたま市に位置する南鴻沼遺跡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、石器が確認されている。出土した考古遺物は装身具や容器などの生活用品が多く存在し、これらは私たちの祖先の生活を知る貴重な手がかりであるばかりでなく、郷土の歴史文化を形作る「基」となるものであり、後世に残すべき貴重な財産である。考古遺物はその時代の文化や生活を知る上で貴重な手がかりであり考古遺物の材料や製作工程を明らかにすることは重要なことである。本稿では考古遺物を科学的手法により分析を行い、“漆の有無”、“使用材料”および“製作工程”について述べる。

2. 分析試料

南鴻沼遺跡から出土した縄文時代の考古遺物は木胎・繊維胎・土器・矢柄・膠着剤などが発掘されている。今回分析した試料は、木製品 (M10 U-1111, M10 U-1114, U-1064, No.001, No.004, No.005, No.11, No.1061A, No.1061B, No.1126, No.1127, No.1131, No.1132, No.1136, No.1138, No.1145, No.1172, No.1176, No.1178, No.1180, No.1193, No.1194, S-56-1, S-56-2)、土器 (No.001 U-21, No.002 U-22, No.1095, No.1164, No.347-S, No.347-U) で、分析用に採取した微小片を試料とした。

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出来る。

3.2. ATR 法による FT/IR 分析 (ATR-FT/IR)

ATR 法は試料横断面図に対して数 μm 四方の範囲で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、どの部分に漆やその他の材料が含まれているか分析することができる。

3.3. エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (ED-XRF)

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出来る。

3.4. 熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC/MS)

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や耐薬品性に優れるため、溶剤に溶かして分析できない。そこで、不活性ガス (He) 雰囲気下、500°C で熱分解することで、漆の構造に由来した成分が検出される。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。

3.5. 反応熱分解ガスクロマトグラフィー (反応熱分解-GC/MS)

漆は劣化により熱分解ガスクロマトグラフィーで検出感度が落ち、漆の有無や種類の想定が困難な場合がある。反応熱分解ガスクロマトグラフィーは漆塗膜の熱分解によって生じる漆由来の成分の検出感度を高める手法として用いた。反応熱分解-GC/MS ではメチル化誘導体化試薬として Tetramethyl ammonium hydroxide pentahydrate (TMAH・5H₂O) を用いた。

4. 分析結果

4.1. 非破壊試料の分析 (ED-XRF 分析)

4.1.1. M10 U-1111

試料からは Zn, Si, S, Ca, Ti, Fe, Cu が検出された (**Figure 1**)。一般に赤色顔料として用いられるものは弁柄 (Fe₂O₃)、水銀朱 (HgS) などが挙げられる。試料からはベンガラのものであると思われる Fe と水銀朱のものであると思われる S が検出されたため顔料は弁柄と水銀朱の 2 種類であることが示唆された (**Figure 2**)。試料は筒状であるため重ね塗りされたのかまでは分からず、2 種類の顔料を混ぜて用いた可能性も考えられた。

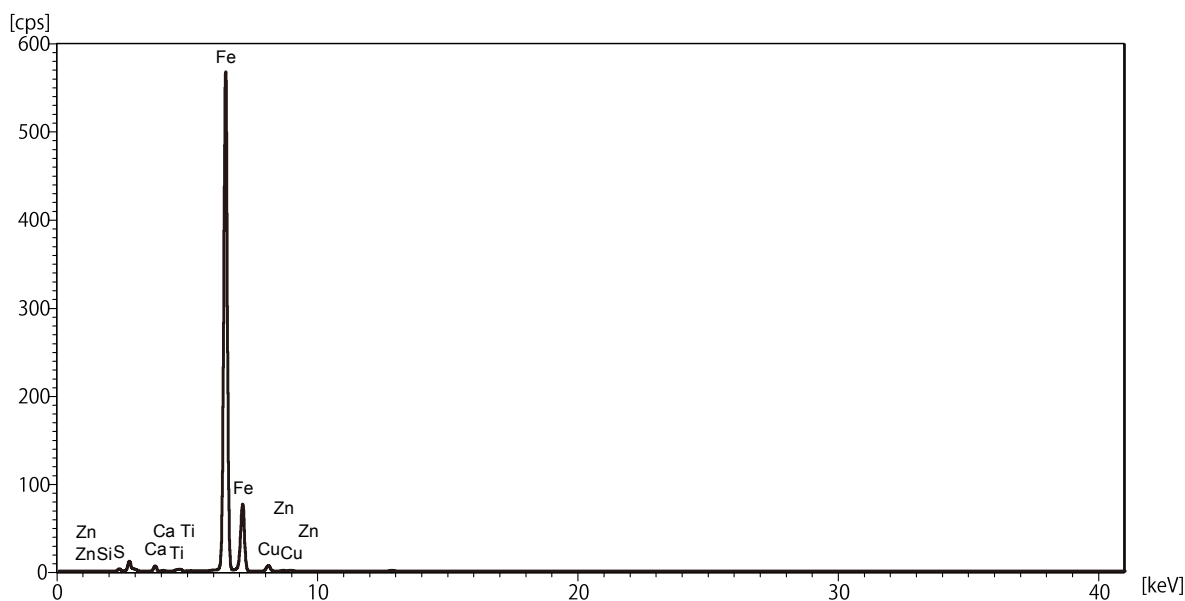


Figure 1 Qualitative analysis of M10 U-1111

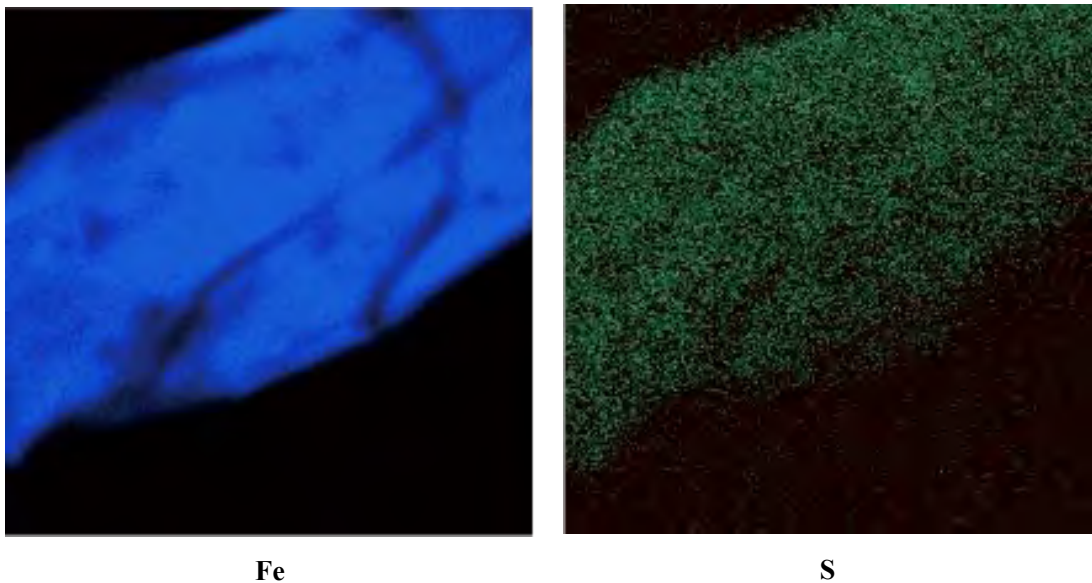


Figure 2 ED-XRF elemental mapping of M10 U-1111

4.1.2. M10 U-1114

試料からは Fe, Ca, Hg が検出された。(Figure 3)。一般に赤色顔料として用いられるものは弁柄 (Fe_2O_3)、水銀朱 (HgS) などが挙げられる。試料からはベンガラのもと思われる Fe と水銀朱のもと思われる Hg が検出されたため顔料は弁柄と水銀朱の 2 種類であることが示唆された (Figure 4)。試料は筒状であるため重ね塗りされたのかまでは分からず、2 種類の顔料を混ぜて用いた可能性も考えられた。

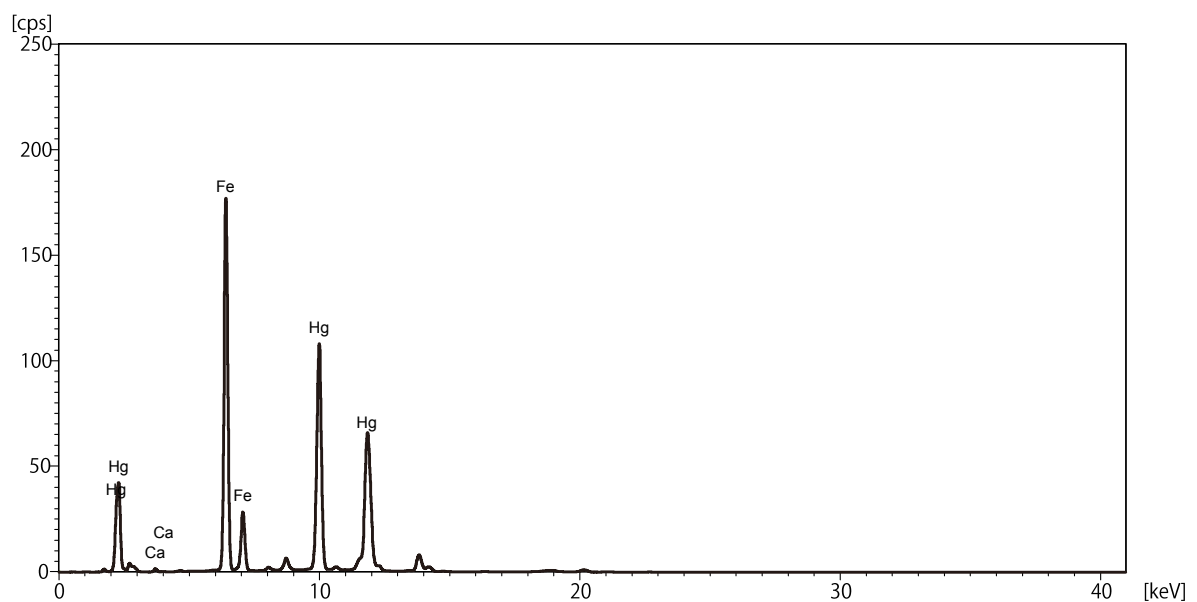
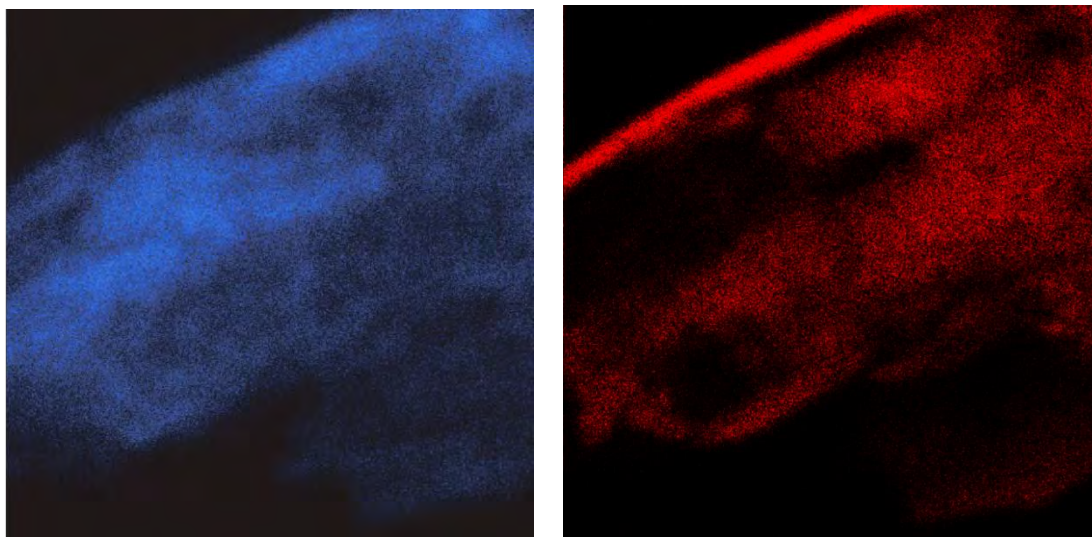


Figure 3 Qualitative analysis of M10 U-1114



Fe

Hg

Figure 4 ED-XRF elemental mapping of M10 U-1114

4.1.2. U-1068

試料からは Fe, K, Ca, Al, Cu, Ti が検出された。一般に赤色顔料として考えられるものは弁柄 (Fe_2O_3)、水銀朱 (HgS) などが挙げられる。試料からは弁柄のものとされる Fe と水銀朱のものとされる Hg が検出された。よって分析結果より用いられている顔料はベンガラと水銀朱の 2 種類であることが示唆された。試料は筒状の繊維のため重ね塗りされたのかまでは分からず 2 種類の顔料を混ぜて用いた可能性も考えられた。

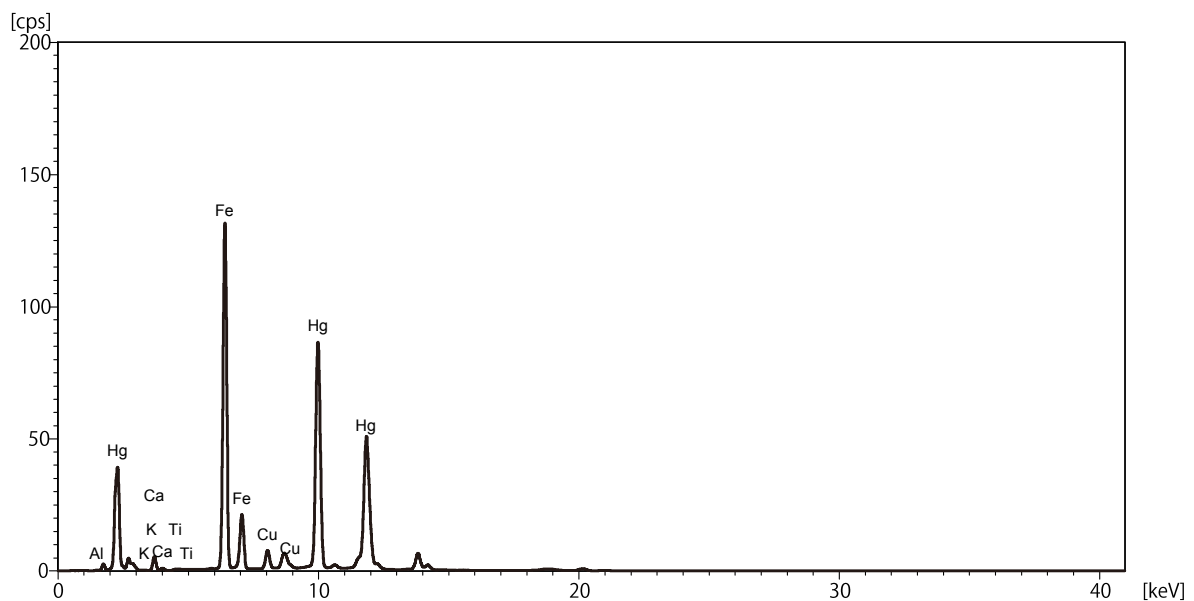
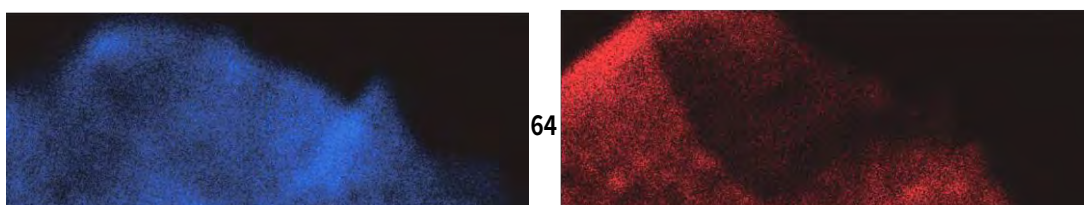


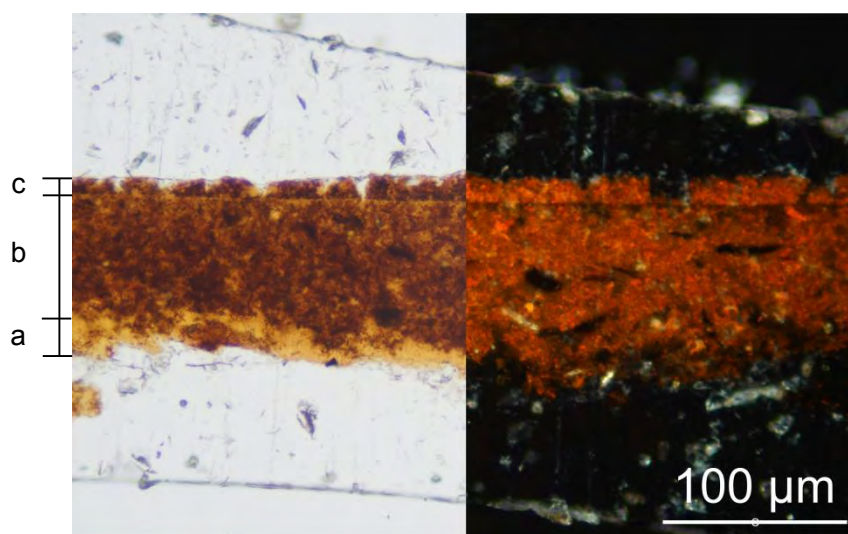
Figure 5 Qualitative analysis of U-1068



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

4.2.1. 鉢(木製品 No.001)

塗膜構造は塗膜層 (a)、赤色層 (b, c) で構成されており b, c 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 7)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b, c 層から Fe が検出された。よって b, c 層には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 (Figure 8)。b, c 層には細長い棒状粒子が確認された。このことから用いられているベンガラはパイプ状ベンガラと推察された。また ATR-FT/IR よりすべての層から漆と類似したスペクトルが得られた (Figure 9)。よって b, c 層は赤色顔料と漆を混合した層、a 層は漆塗膜層であることが示唆された。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 7 Cross-Section of No.001

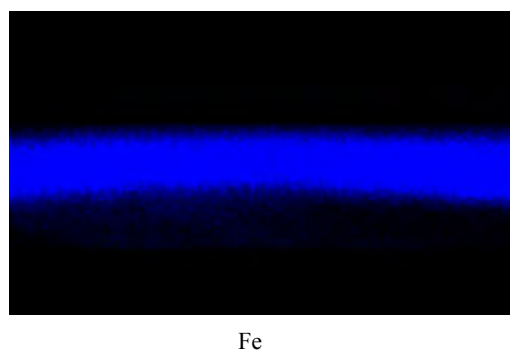


Figure 8 ED-XRF elemental mapping of No.001

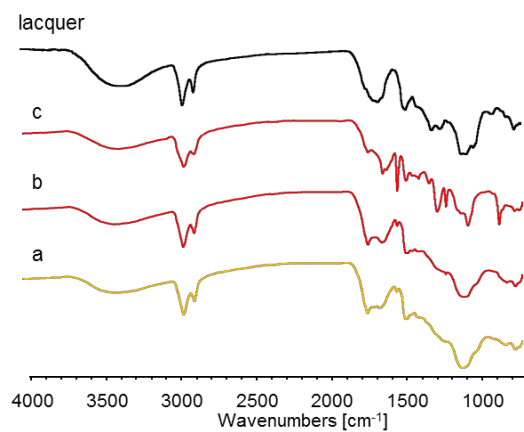
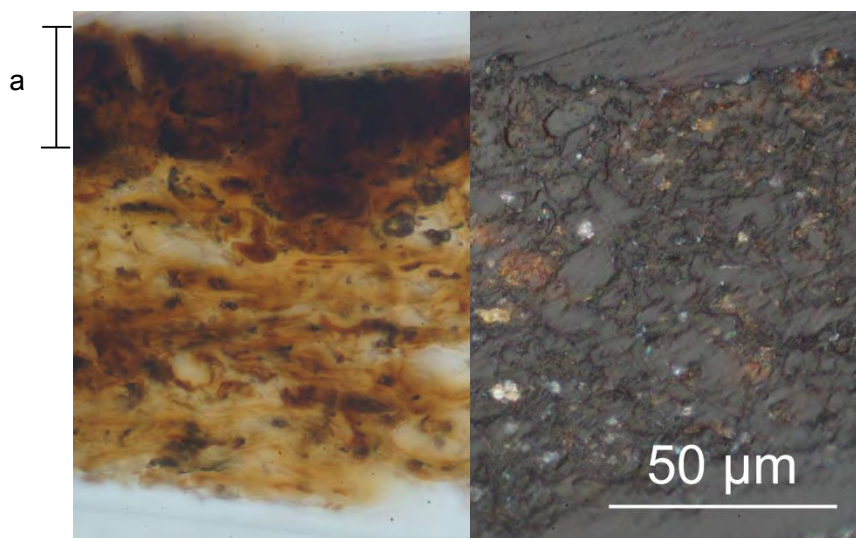


Figure 9 FT/IR spectra of No.001

4.2.2. 鉢(木製品 No.004)

塗膜構造は素地に黒色層 (a) で構成されており黒色層からは顔料は観察されなかった (**Figure 10**)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果からも顔料由来の元素は検出されなかった。また ATR-FT/IR からは漆と類似したピークが得られず黒色層に何を用いているかは不明である。

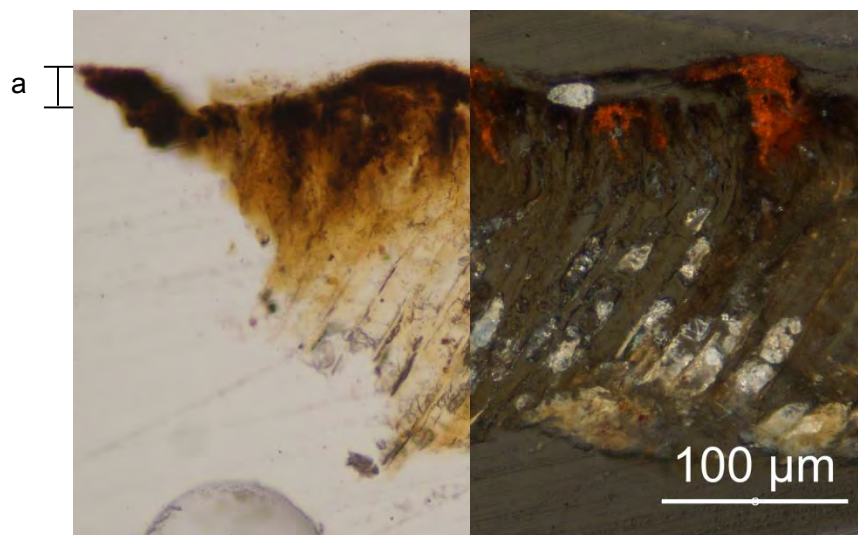


Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 10 Cross-Section of No.004

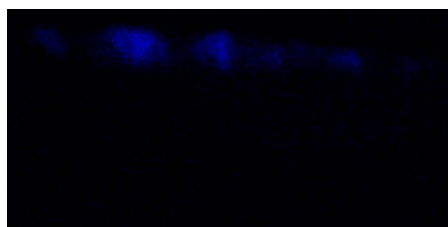
4.2.3. 杓子(木製品 No.005)

塗膜構造は素地に赤色層 (a) で構成されており、a 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 11)。ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より a 層から Fe が検出された (Figure 12)。よって a 層には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 ATR-FT/IR からは漆と類似したピークが得られず赤色層では顔料を何と混ぜて用いているかは不明である。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 11 Cross-Section of No.005

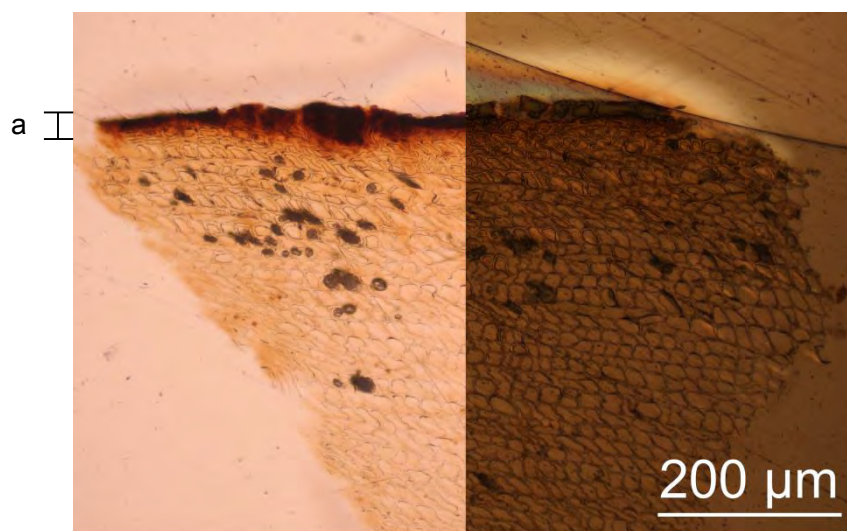


Fe

Figure 12 ED-XRF elemental mapping of No.005

4.2.4. 鉢(木製品 No.11)

塗膜構造は素地に黒色層 (a) で構成されており黒色層からは顔料は観察されなかった (Figure 13)。ED-XRF 分析の元素マッピングの結果からも顔料由来の元素は検出されなかった。また ATR-FT/IR からは漆と類似したピークが得られず黒色層に何を用いているかは不明である。

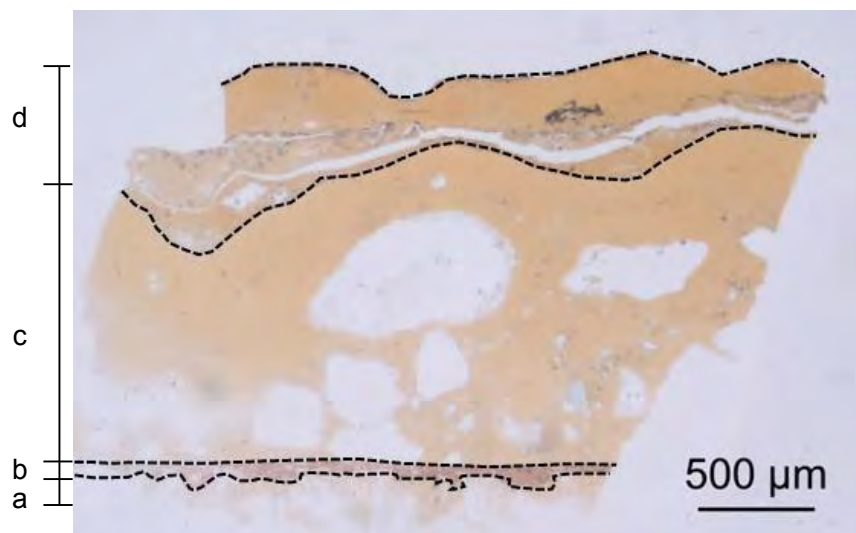


Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 13 Cross-Section of No.005

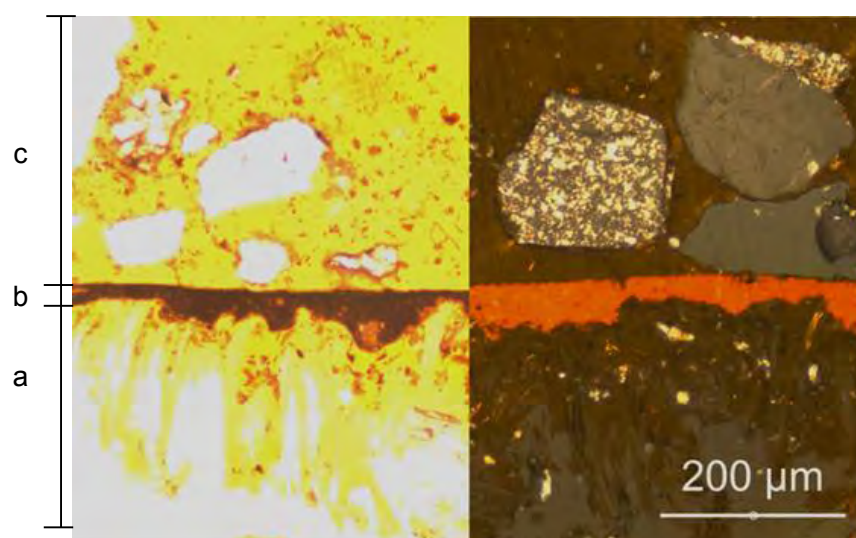
4.2.5. 鉢(木製品 No.1061A)

塗膜構造は下地層 (a)、塗膜層 (b-d) で構成されており b 層は赤色顔料を混合した層、c, d 層は補修の際に重ね塗りされた層であると示唆された (Figure 14)。偏光下で観察したところ c 層から鉱物が見られたため補修の際に土を混合させたものを使用したと推察される (Figure 15)。ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b 層から Fe が検出された (Figure 16)。よって b 層には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。b 層には細長い棒状粒子が確認された。このことから用いられているベンガラはパイプ状ベンガラと推察された。ATR-FT/IR よりすべての層から漆と類似したスペクトルが得られたため補修には漆が用いられていることが示唆された (Figure 17)。



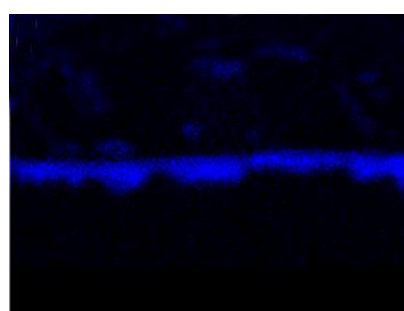
Transmitted light ($\times 50$)

Figure 14 Cross-Section of No.1061A-1



Left : Transmitted light Right : Polarized light ($\times 100$)

Figure 15 Cross-Section of No.1061A-2



Fe

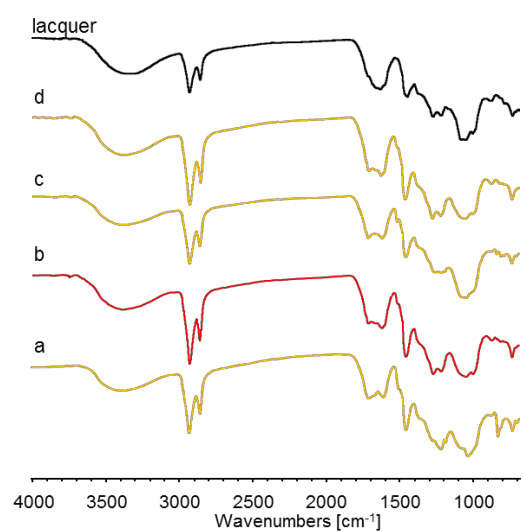
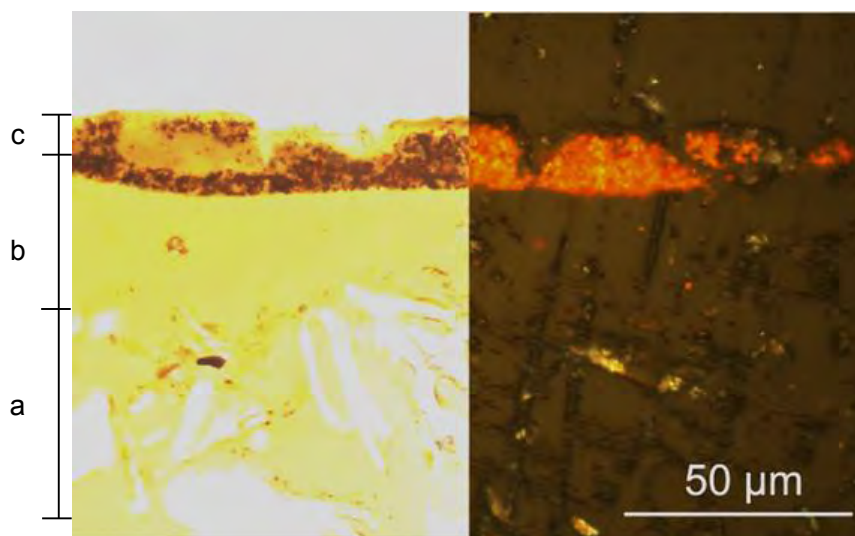


Figure 17 FT/IR spectra of No.1061A

Figure 16 ED-XRF elemental mapping of No.1061A

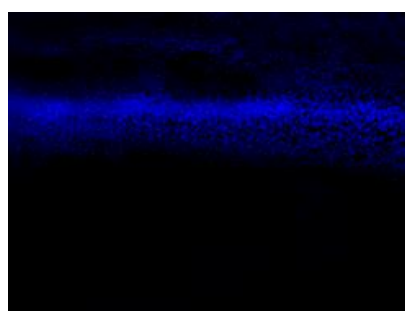
4.2.6. 鉢(木製品 No.1061B)

塗膜構造は下地層 (a) 、塗膜層 (b, c) から構成されると示唆された。また c 層は赤色顔料を混合した層だと考えられる (Figure 18) 。ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より c 層から Fe が検出された (Figure 19) 。よって c 層には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。ATR-FT/IR より b, c 層 から漆と類似したスペクトルが得られたため下地と赤色層との間 b 層には漆を用いていたことが明らかとなった (Figure 20) 。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 100)

Figure 18 Cross-Section of No.1061B



Fe

Figure 19 ED-XRF elemental mapping of No.1061 B

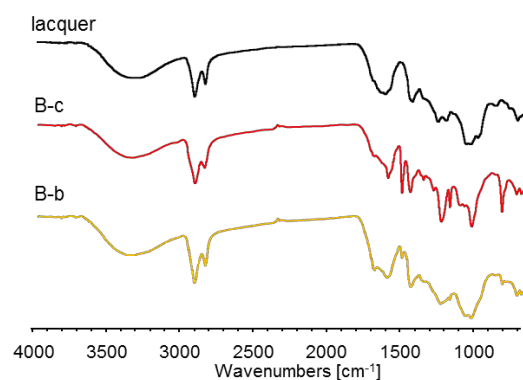
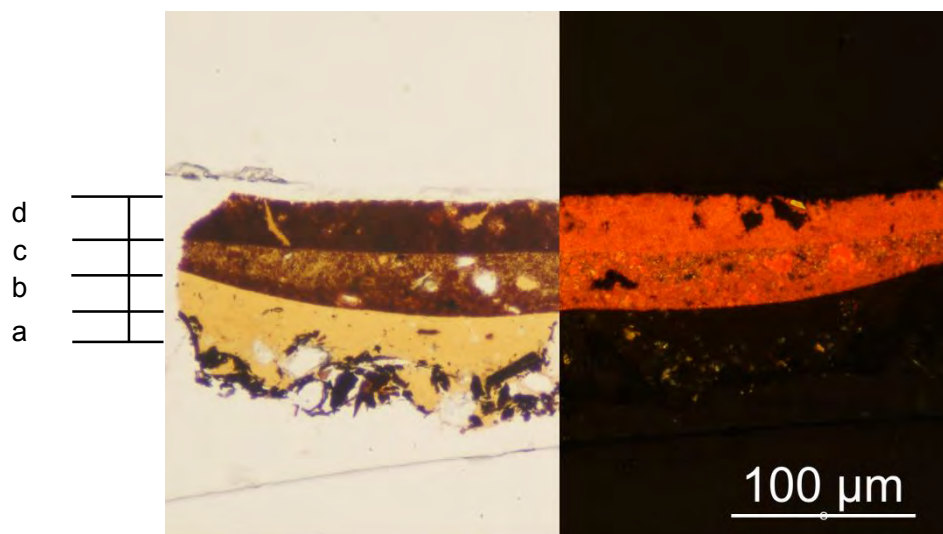


Figure 20 FT/IR spectra of No.1061B

4.2.7. 杓子(木製品 No.1126)

塗膜構造はおよそ 4 層構造で 黒色層 (a) 、塗膜層 (b) 、赤色顔料を含む層 (c, d) が確認できた (Figure 21) 。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より d 層から Fe 、c 層から Hg , S が検出された (Figure 22) 。よって d 層には赤色顔料として酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラが、c 層は硫化水銀 (HgS) から成る水銀朱が用いられていることが判明した。また a 層の黒色層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炭粉下地だと推察された。d 層のベンガラは棒状粒子が確認されず、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示唆された。また ATR-FT/IR より、a 層を除く各層において漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 23) 。よって b 層は 漆塗膜層、c, d 層はベンガラ、水銀朱と漆を混合した層だと示唆された。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 21 Cross-Section of No.1126

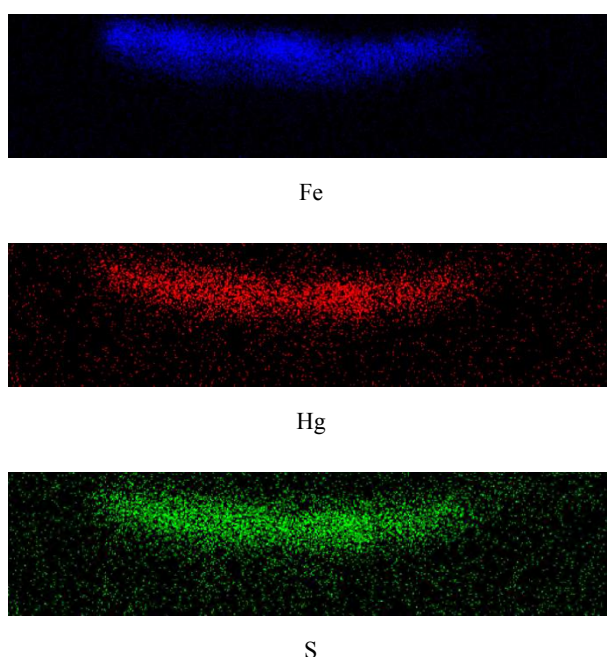


Figure 22 ED-XRF elemental mapping of No.1126

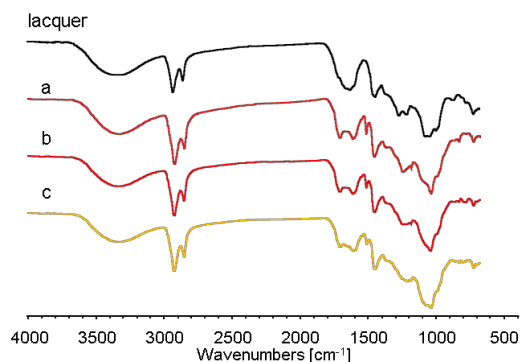


Figure 23 FT/IR spectra of No.1126

4.2.8. 櫛の装飾部(木製品 No.1127)

塗膜構造は塗膜層 (a)、赤色層 (b, c) で構成されており b, c 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された。b 層と c 層は粒子の大きさに違いが見られ異なる顔料が用いられていると推察された(**Figure 24**)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b 層から Fe、c 層から Hg が検出された (**Figure 25**)。よって b 層には赤色顔料として酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラが、c 層は硫化水銀 (HgS) から成る水銀朱が用いられていることが判明した。b 層には細長い棒状粒子が確認された。このことから用いられている赤色顔料はパイプ状ベンガラと推察された。また ATR-FT/IR より、a-c 層において漆と同様なスペクトルが得られた (**Figure 26**)。よって漆塗膜層 (a)、赤色顔料を含む漆層 (b, c) であることが明らかとなった。

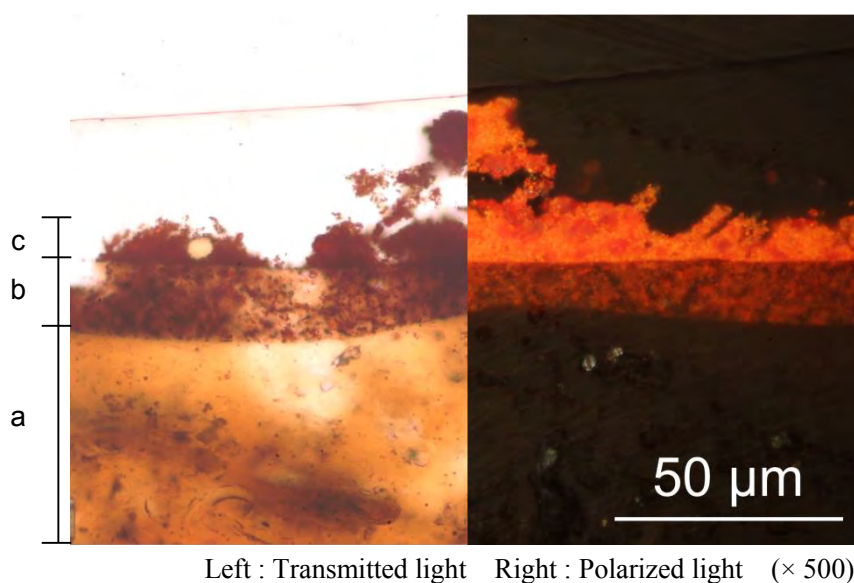


Figure 24 Cross-Section of No.1127

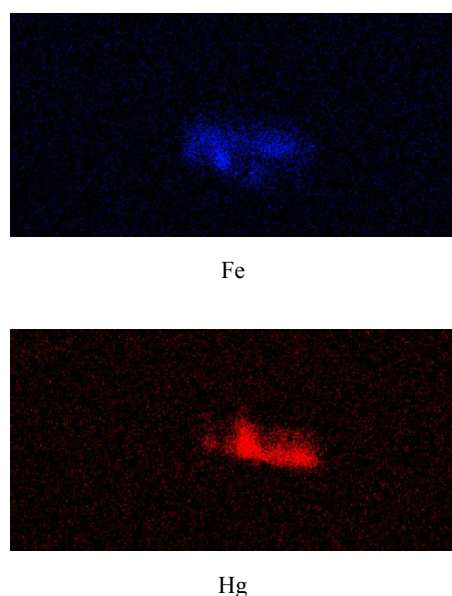


Figure 25 ED-XRF elemental mapping of No.1127

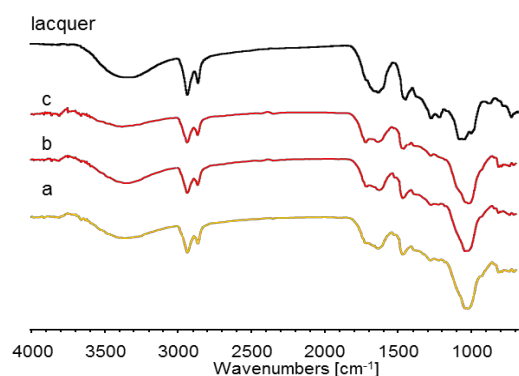
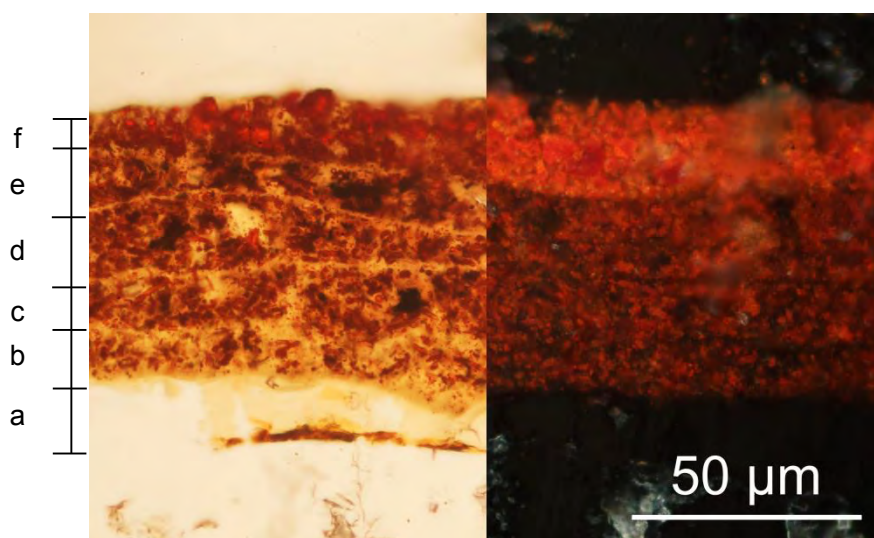


Figure 26 FT/IR spectra of No.1127

4.2.9. 耳飾り(木製品 No.1131)

塗膜構造は塗膜層 (a) 、赤色層 (b-f) で構成されており b-f 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された。b-e 層と f 層は粒子の大きさに違いが見られ異なる顔料が用いられていると推察された (Figure 27) 。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b-e 層から Fe 、f 層から Hg, S が検出された (Figure 28) 。よって b-e 層には赤色顔料として酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラが、f 層は硫化水銀 (HgS) から成る水銀朱が用いられていることが判明した。b-e 層には細長い棒状粒子が確認された。このことから用いられているベンガラはパイプ状ベンガラと推察された。また ATR-FT/IR より、b-e, f 層において漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 29) 。よって赤色層は顔料と漆を混合させた層だと示唆された。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 27 Cross-Section of No.1131

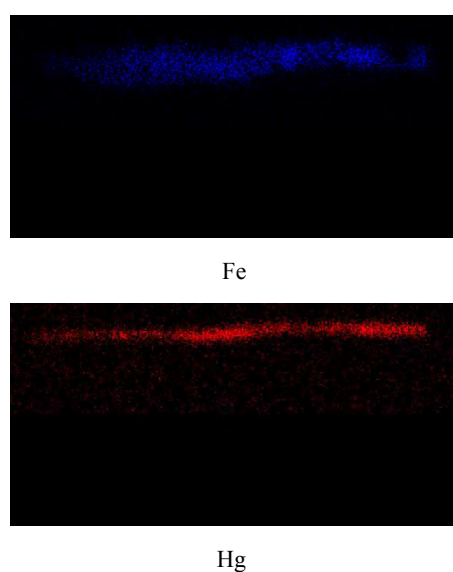


Figure 28 ED-XRF elemental mapping of No.1131

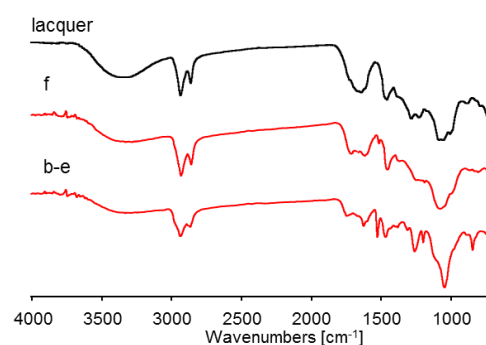
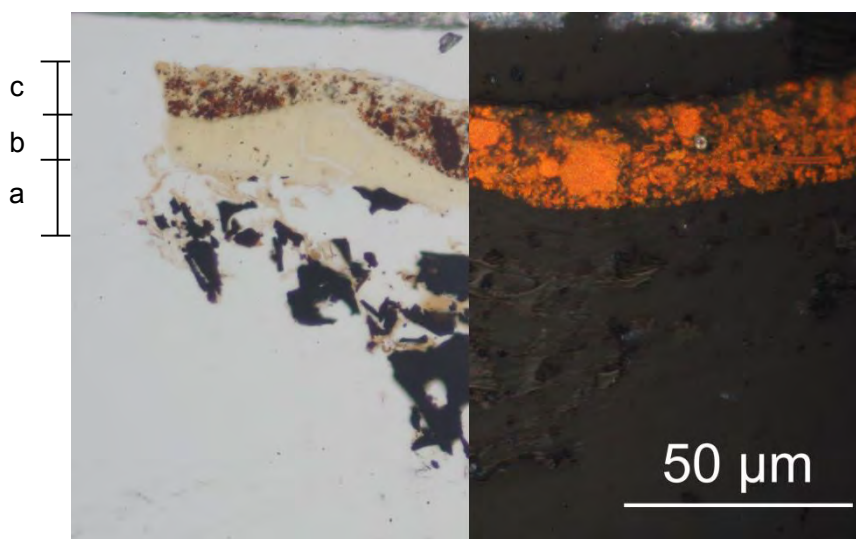


Figure 29 FT/IR spectra of No.1131

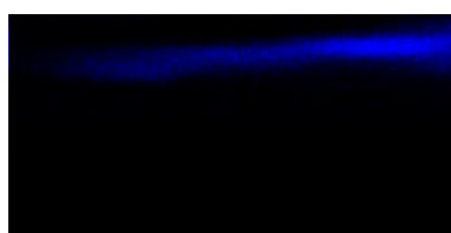
4.2.10. 鉢(木製品 No.1132)

塗膜はおおよそ 3 層構造で 黒色層 (a)、塗膜層 (b)、赤色顔料を含む層 (c) が確認できた (Figure 30)。a 層の黒色層は偏光観察で鉍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炭粉下地だと推察された。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より c 層から Fe が検出された。よって c 層には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示唆された (Figure 31)。c 層には細長い棒状粒子が確認された。このことから用いられているベンガラはパイプ状ベンガラと推察された。また ATR-FT/IR より a から漆と類似したスペクトルが得られたため a 層は漆塗膜であることが推察された (Figure 32)。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 30 Cross-Section of No.1132



Fe

Figure 31 ED-XRF elemental mapping of No.1132

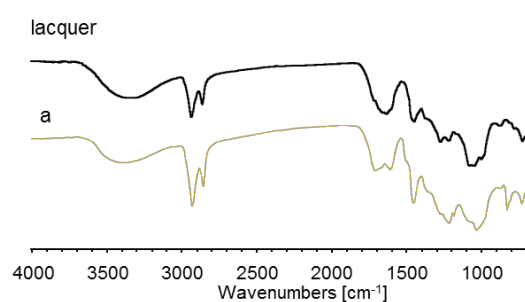
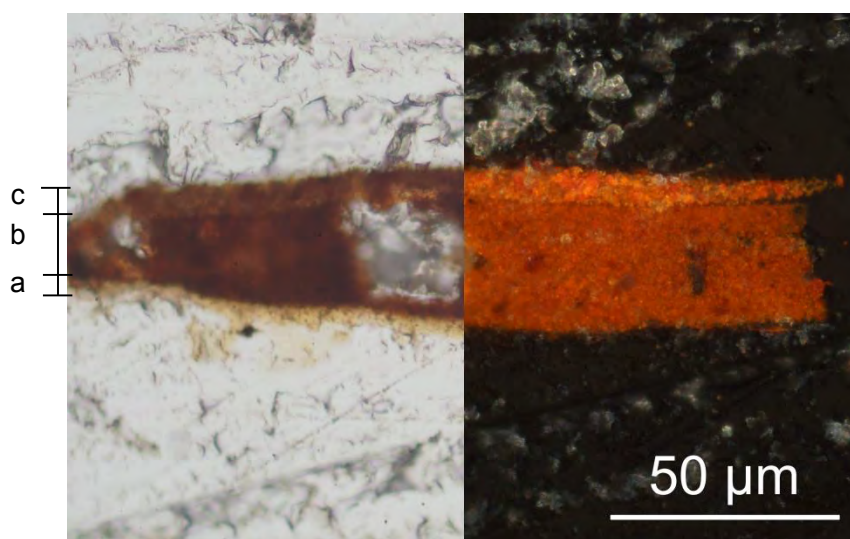


Figure 32 FT/IR spectra of No.1131

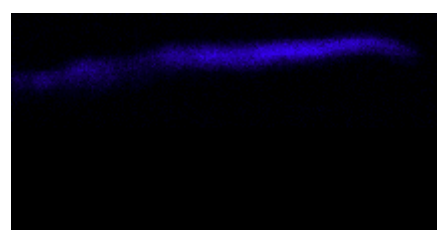
4.2.11. 樹皮製品(木製品 No.1136)

塗膜構造はおよそ 3 層構造で塗膜層 (a) 、赤色顔料を含む層 (b, c) が確認できた (Figure 33) 。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b 層から Fe 、c 層から Hg, S が検出された (Figure 34) 。よって b 層には赤色顔料として酸化鉄 (Fe_2O_3) から成るベンガラが、c 層は硫化水銀 (HgS) から成る水銀朱が用いられていることが判明した。また ATR-FT/IR では漆と類似するピークが得られなかったがこれはクロスセクション分析の際に薄くしすぎてしまったことが原因だと考えられた。木製品 No.1132 の a 層については Py-GC/MS を用いた分析結果 (4.4.2. 参照) より漆の存在が確認されており、クロスセクション分析よりの他の試料の漆塗膜層と類似しているため漆塗膜層であると示唆された。

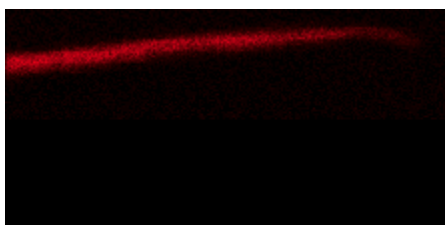


Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 30 Cross-Section of No.1132



Fe

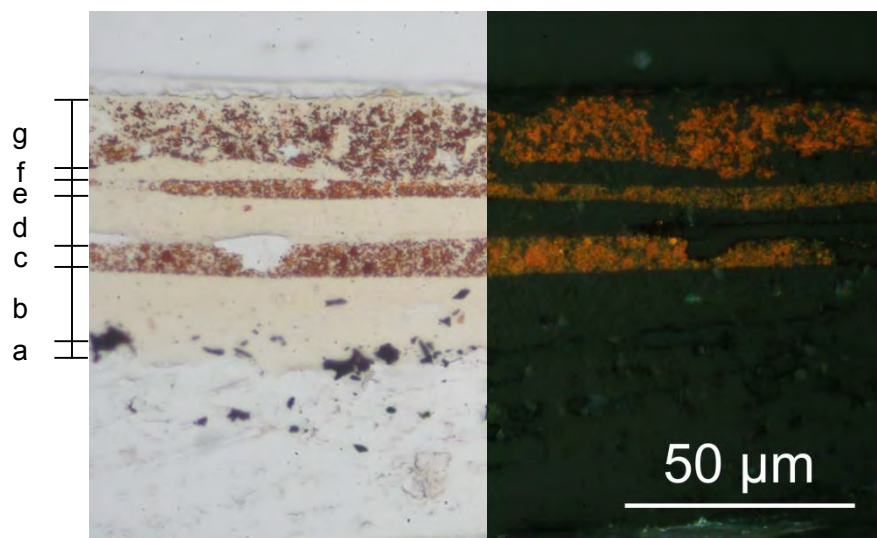


Hg

Figure 34 ED-XRF elemental mapping of No.1136

4.2.12. 鉢(木製品 No.1138)

塗膜はおおよそ 3 層構造で 黒色層 (a) 、塗膜層 (b, d, f) 、赤色顔料を含む層 (c, e, g) が確認できた (Figure 35) 。 a 層の黒色層は偏光観察で鉍物種のような干渉色を示さず、黒色のままである事から炭粉下地だと推察された。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より c, e, g 層から Fe が検出された。よって各層には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示唆された (Figure 36) 。また ATR-FT/IR 分析より、全ての層において漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 37) 。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 35 Cross-Section of No.1138

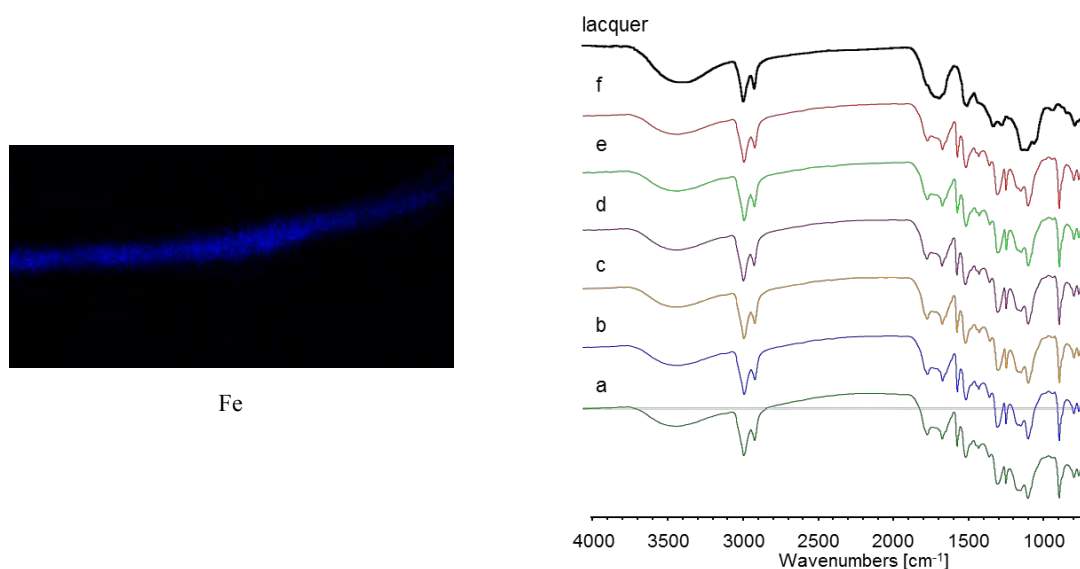


Figure 36 ED-XRF elemental mapping of No.1138

Figure 37 FT/IR spectra of No.1138

4.2.13. 浅鉢(木製品 No.1145)

塗膜構造は塗膜層 (a)、赤色層 (b, c) で構成されており b, c 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 38)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b, c 層から Fe が検出された。よって b, c 層には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 (Figure 39)。b, c 層には細長い棒状粒子が確認された。このことから用いられているベンガラはパイプ状ベンガラと推察された。また ATR-FT/IR 分析よりすべての層から漆と類似したスペクトルが得られた (Figure 40)。よって b, c 層は赤色顔料と漆を混合した層、a 層は漆塗膜層であることが示唆された。

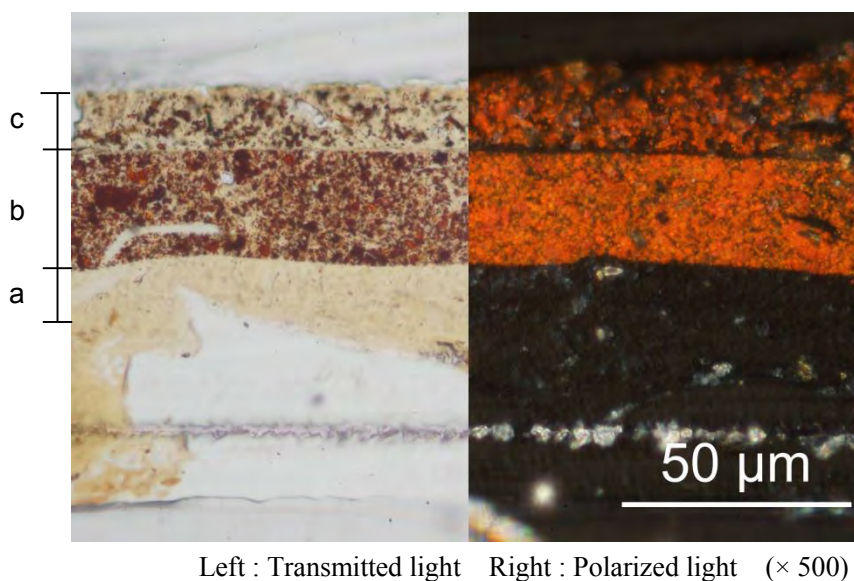


Figure 38 Cross-Section of No.1145

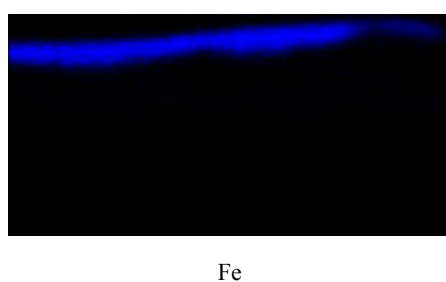


Figure 39 ED-XRF elemental mapping of No.1145

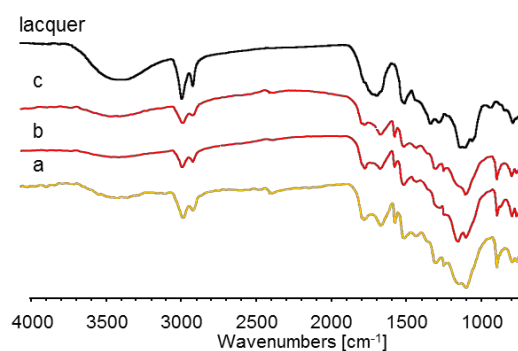
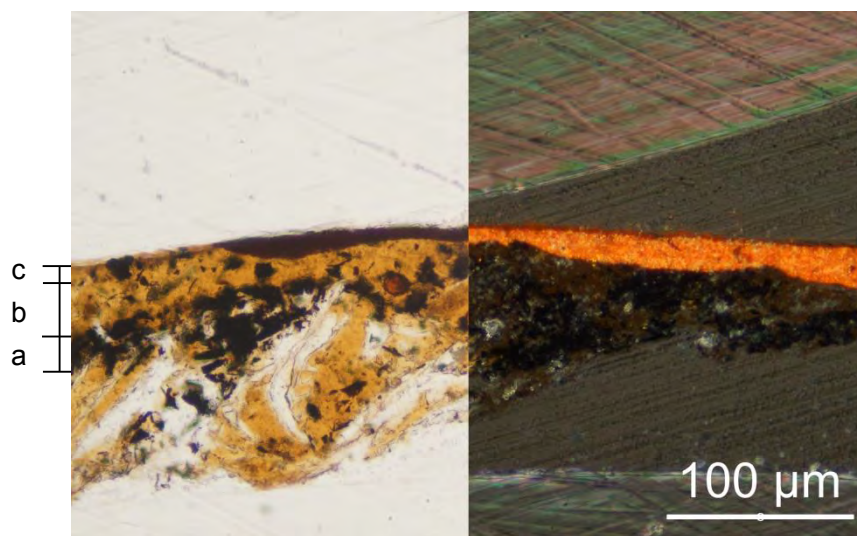


Figure 40 FT/IR spectra of No.1131

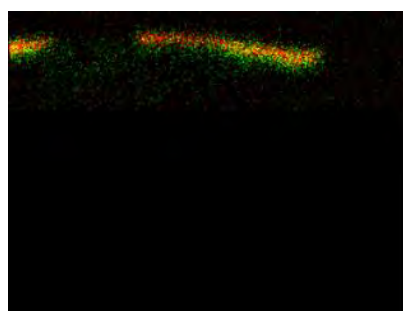
4.2.14. 鉢(木製品 No.1172)

塗膜はおよそ 3 層構造で 黒色層 (a) 、塗膜層 (b) 、赤色顔料を含む層 (c) が確認できた (Figure 41) 。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より c 層から Hg が検出された。よって c 層は硫化水銀 (HgS) から成る水銀朱が用いられていることが判明した (Figure 42) 。また a 層の黒色層は偏光観察で鉱物種のような干渉色を示さず、黒色のままである事から炭粉下地だと推察された。また ATR-FT/IR 分析より、b 層において漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 43) 。よって b 層は 漆塗膜層だと示唆された。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 41 Cross-Section of No.1172



Hg

Figure 42 ED-XRF elemental mapping of No.1172

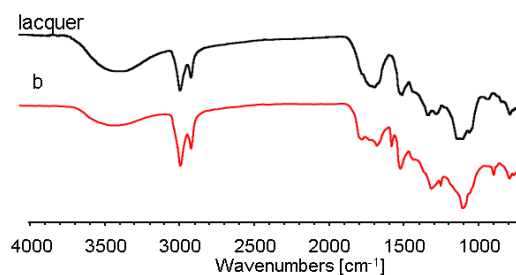
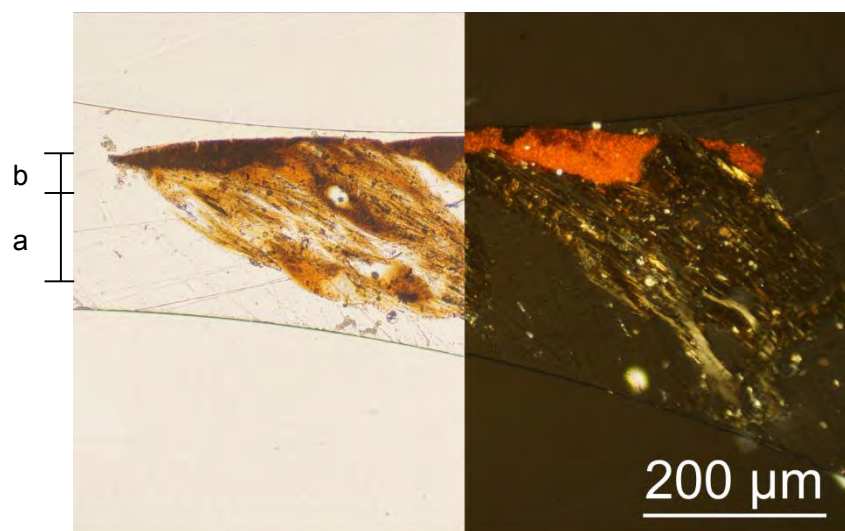


Figure 43 FT/IR spectra of No.1172

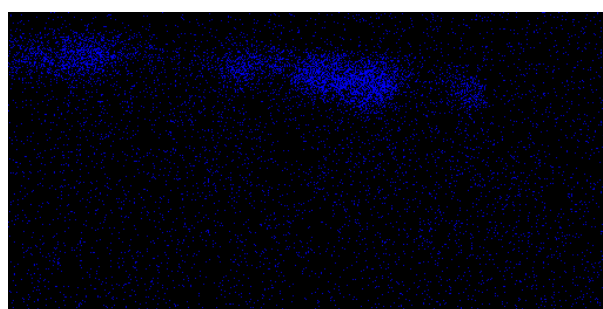
4.2.15. 片口容器(木製品 No.1176)

塗膜構造は下地層 (a)、赤色層 (b) で構成されており b 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 44)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b 層から Fe が検出された (Figure 45)。よって b 層には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 ATR-FT/IR 分析より a から漆と類似したスペクトルが得られたため下地に漆が混合されていると推察された (Figure 46)。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 100)

Figure 44 Cross-Section of No.1176



Fe

Figure 45 ED-XRF elemental mapping of No.1176

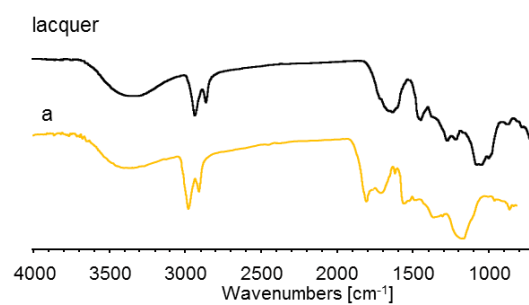
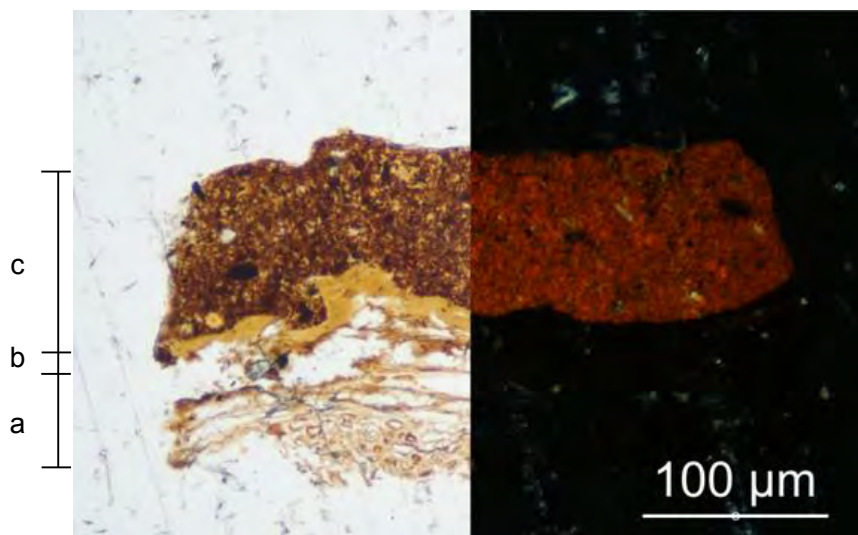


Figure 46 FT/IR spectra of No.1176

4.2.16. 浅鉢(木製品 No.1178)

塗膜構造は下地層 (a)、塗膜層 (b)、赤色層 (c) で構成されており c 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された(**Figure 47**)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より c 層から Fe が検出された (**Figure 48**)。よって c 層には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 ATR-FT/IR 分析より b, c 層から漆と類似したスペクトルが得られた (**Figure 49**)。よって c 層は赤色顔料と漆を混合した層、b 層は漆塗膜層であることが示唆された。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 47 Cross-Section of No.1178

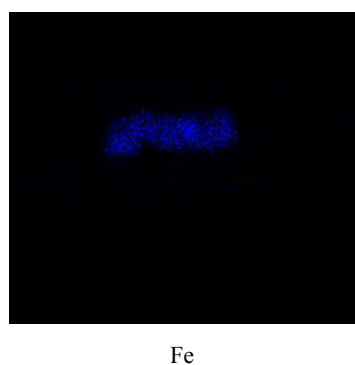


Figure 48 ED-XRF elemental mapping of No.1178

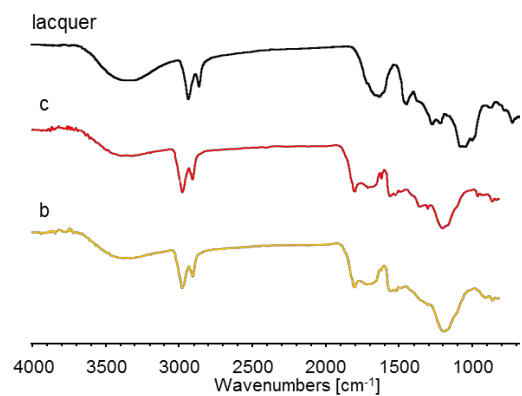
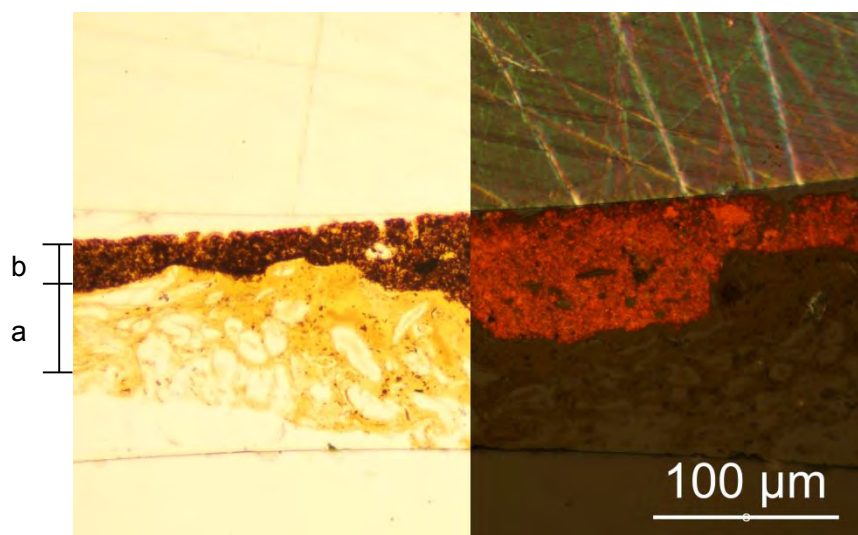


Figure 49 FT/IR spectra of No.1178

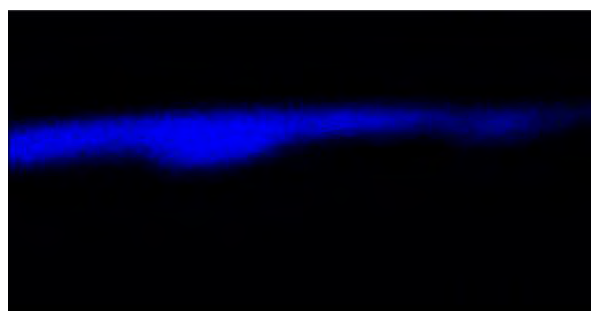
4.2.17. 浅鉢(木製品 No.1180)

塗膜構造は下地層 (a)、赤色層 (b) で構成されており b 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 50)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b 層から Fe が検出された (Figure 51)。よって b 層には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。b 層のベンガラは棒状粒子が確認されず、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示唆された。また ATR-FT/IR 分析より a から漆と類似したスペクトルが得られたため下地に漆が混合されていると推察された (Figure 52)。



Left : Transmitted light Right : Polarized light ($\times 200$)

Figure 50 Cross-Section of No.1180



Fe

Figure 51 ED-XRF elemental mapping of No.1180

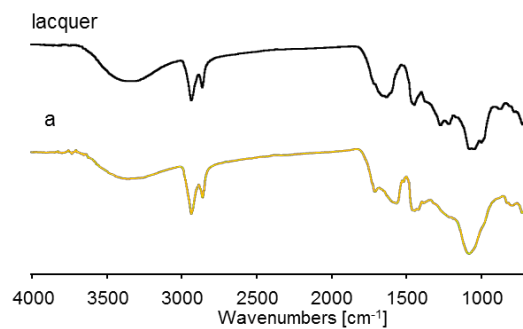
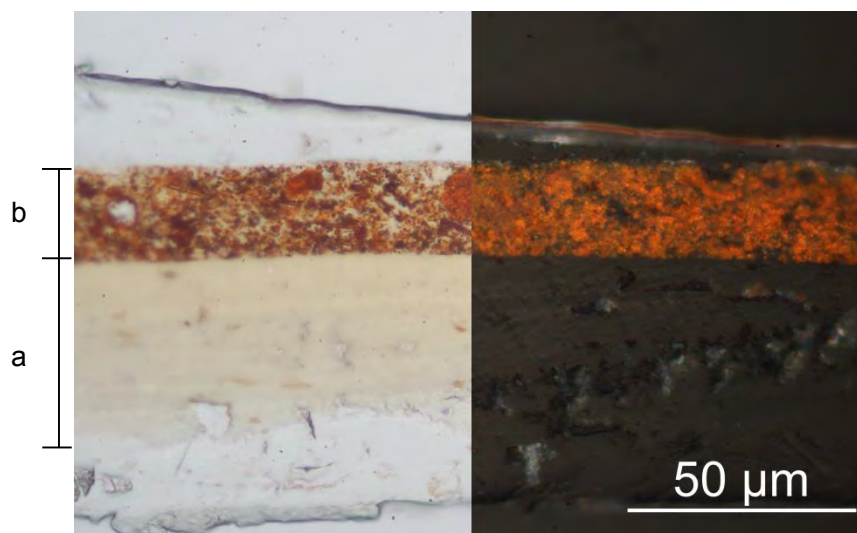


Figure 52 FT/IR spectra of No.1180

4.2.18. 鉢(木製品 No.1193)

塗膜はおよそ 2 層構造で 塗膜層 (a)、赤色顔料を含む層 (b) が確認できた (Figure 53)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b 層から Fe が検出された。よって b 層には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示唆された (Figure 54)。b 層には細長い棒状粒子が確認された。このことから用いられているベンガラはパイプ状ベンガラと推察されたまた ATR-FT/IR 分析より、a, b 層において漆と同様なスペクトルが得られた (Figure 55)。



Left : Transmitted light Right : Polarized light ($\times 500$)

Figure 53 Cross-Section of No.1193



Fe

Figure 54 ED-XRF elemental mapping of No.1193

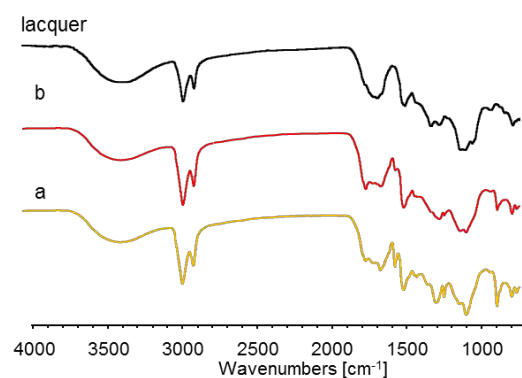
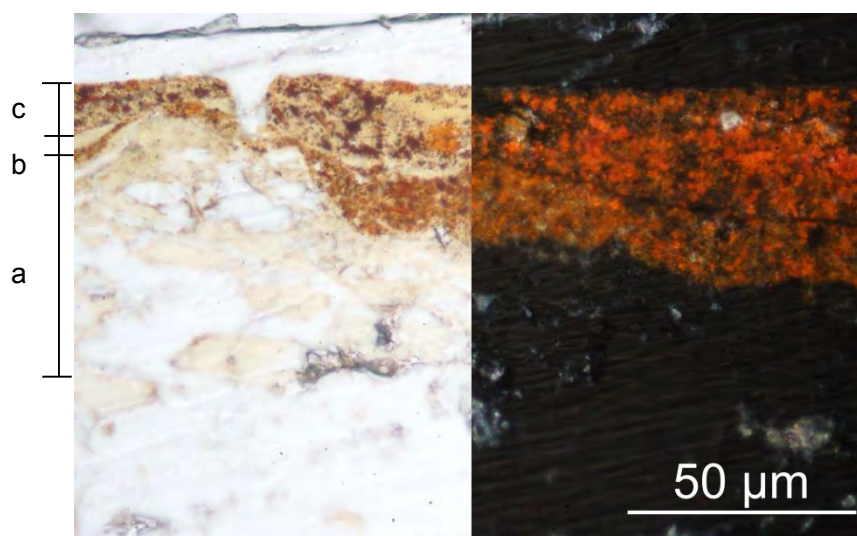


Figure 55 FT/IR spectra of No.1193

4.2.19. 鉢の装飾部(木製品 No.1194)

塗膜構造は塗膜層 (a)、赤色層 (b, c) で構成されており b, c 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 56)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より b, c 層から Fe が検出された。よって b, c 層には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 (Figure 57)。また ATR-FT/IR 分析よりすべての層から漆と類似したスペクトルが得られた (Figure 58)。よって b, c 層は赤色顔料と漆を混合した層、a 層は漆塗膜層であることが示唆された。



Left : Transmitted light Right : Polarized light ($\times 500$)

Figure 56 Cross-Section of No.1194

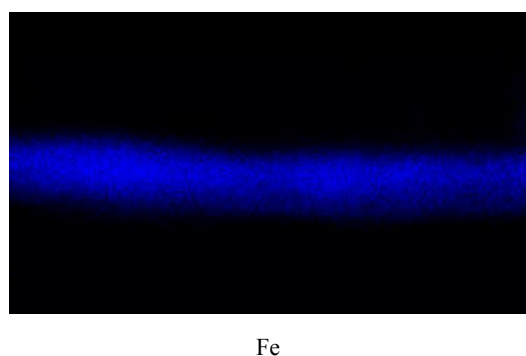


Figure 57 ED-XRF elemental mapping of No.1194

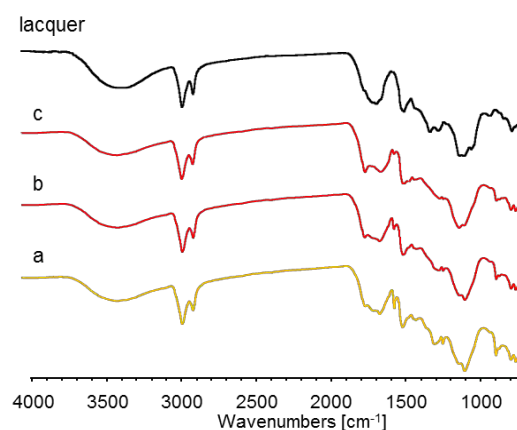
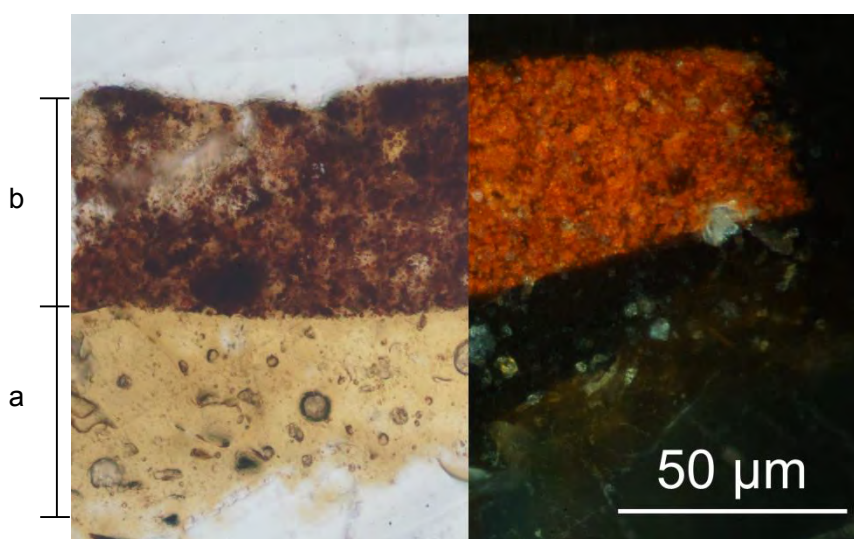


Figure 58 FT/IR spectra of No.1194

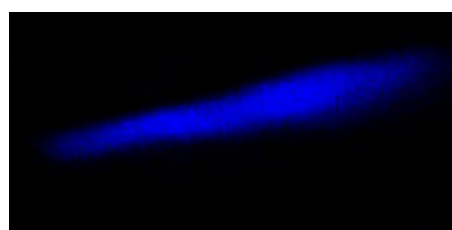
4.2.20. S-56-1

塗膜構造はおよそ塗膜層 (a)、赤色層 (b) で構成されており、b 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 59)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果から b 層から Fe が検出された (Figure 60)。よって b 層には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 ATR-FT/IR 分析よりすべての層から漆と類似したスペクトルが得られた (Figure 61)。よって a 層は漆塗膜層、b 層は赤色顔料としてベンガラと漆を混合した層であることが示唆された。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 59 Cross-Section of S-56-1



Fe

Figure 60 ED-XRF elemental mapping of S-56-1

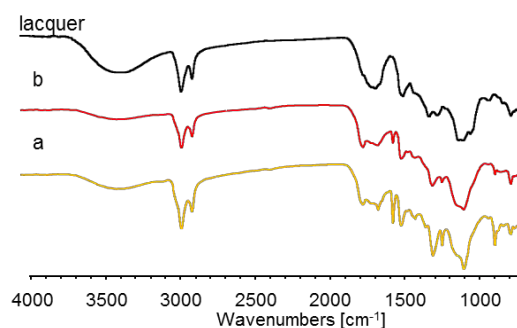
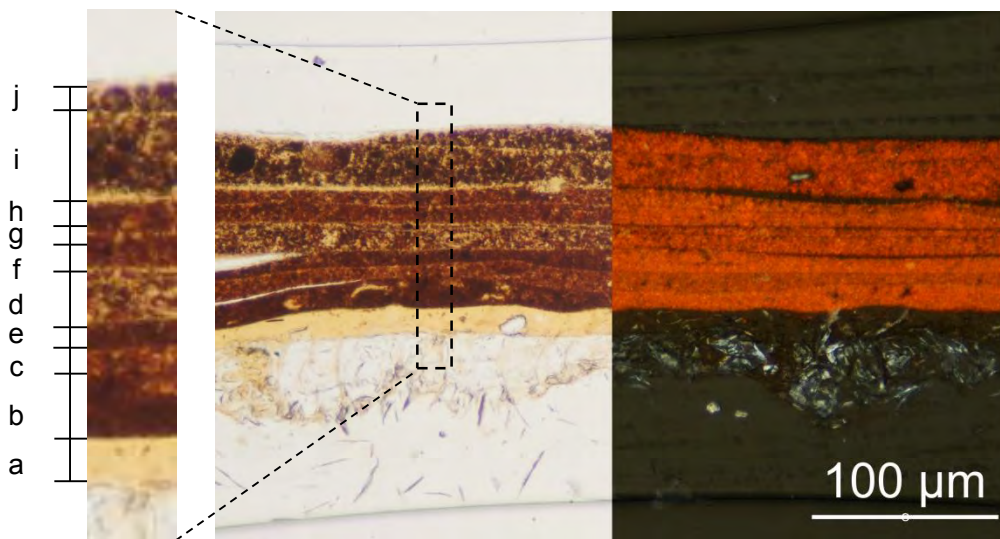


Figure 61 FT/IR spectra of S-56-1

4.2.21. S-56-2

塗膜構造はおよそ 塗膜層 (a) 、赤色層 (b-j) で構成されており b-j 層は赤色顔料を混合した層であることが示唆された (Figure 62) 。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果から b-j 層から Fe が検出された (Figure 63) 。よって b-j 層には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 ATR-FT/IR 分析よりすべての層から漆と類似したスペクトルが得られた (Figure 64) 。よって a 層は漆塗膜層、b-j 層は赤色顔料としてベンガラと漆を混合した層であることが示唆された。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 62 Cross-Section of S-56-2

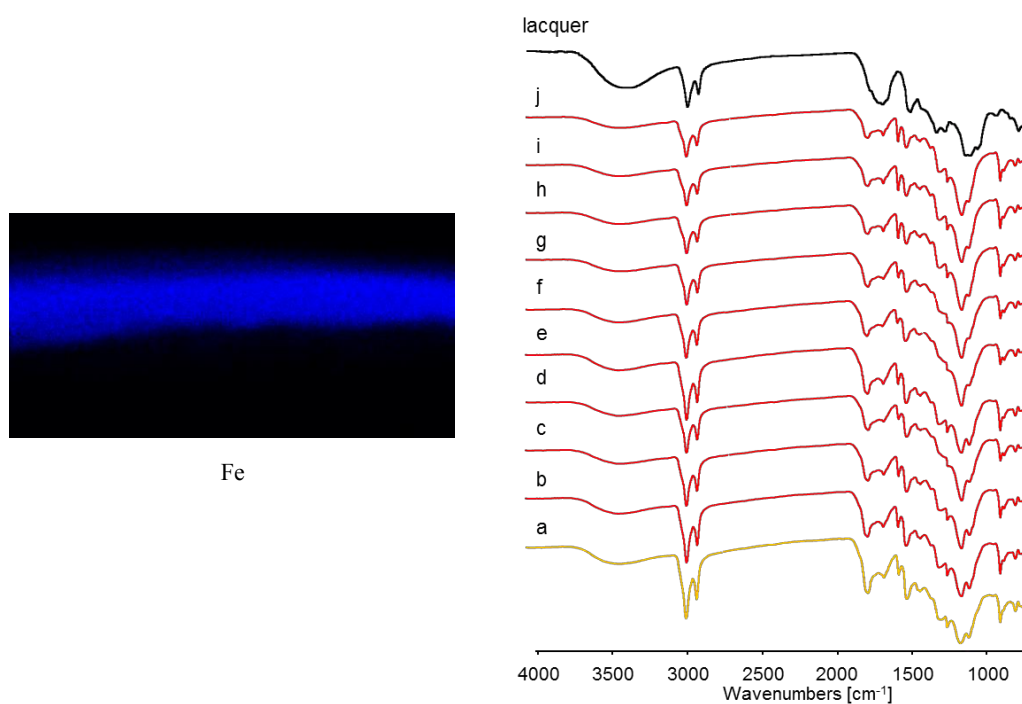


Figure 63 ED-XRF elemental mapping of S-56-2

Figure 64 FT/IR spectra of S-56-2

4.3. 土器のクロスセクション分析、ATR-FT/IR 分析、ED-XRF 分析

4.3.1. 鉢(土器 No.001 U-21)

塗膜構造はおよそ塗膜層 (a, c)、赤色層 (b, d) で構成されており b, d 層は赤色顔料を混合した層と示唆された (Figure 65)。クロスセクションに対する ED-XRF 分析の元素マッピングの結果から b, d 層から Fe が検出された (Figure 66)。よって b, d 層には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 ATR-FT/IR 分析より a, c 層から漆と類似したスペクトルが得られた (Figure 67)。よって a, c 層は漆塗膜層であることが示唆された。また漆塗膜には不純物が少なくきれいな塗膜だったためこの容器は漆と赤色顔料を混ぜパレットのような役割を果たしていたと示唆された。

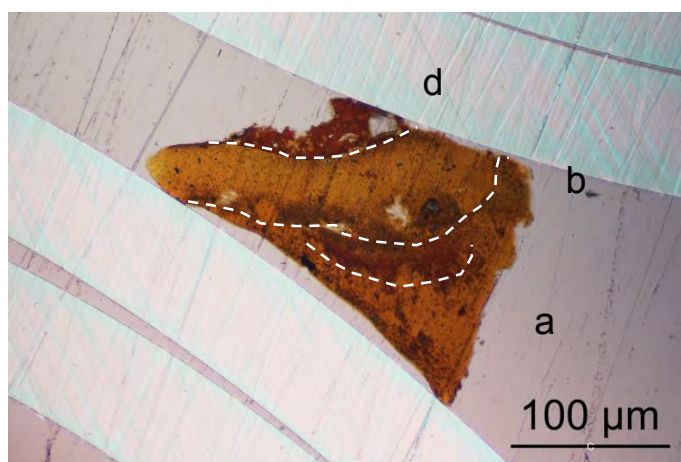


Figure 65 Cross-Section of No.1 U-21 (Polarized light × 200)

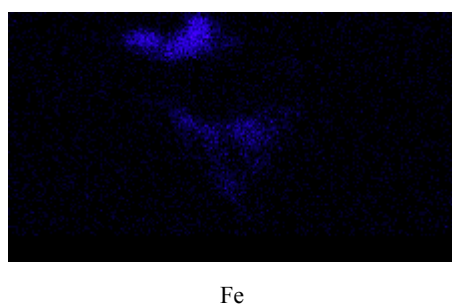


Figure 66 ED-XRF elemental mapping of No.1

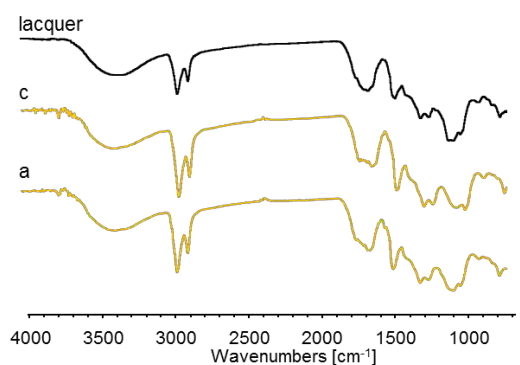
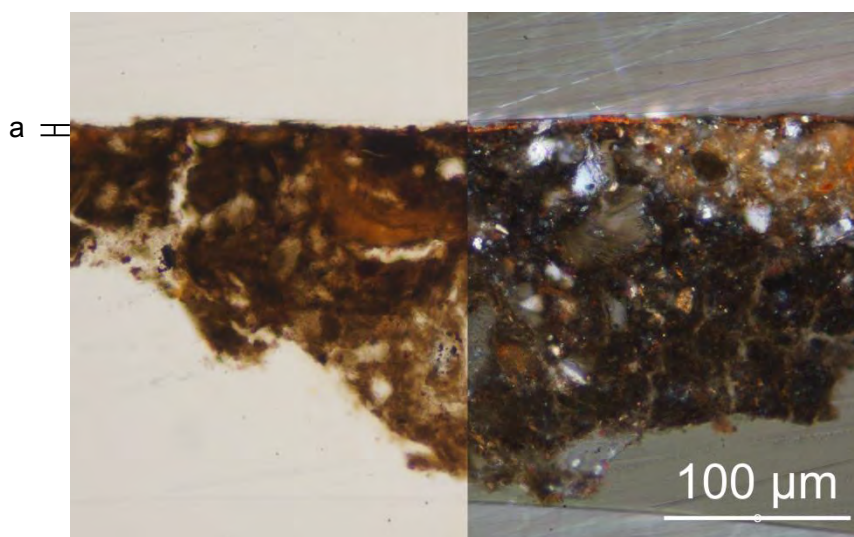


Figure 67 FT/IR spectra of No.1

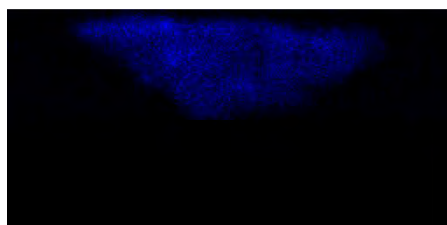
4.3.2. 浅鉢（土器 No.002 U-22）

塗膜構造は素地に赤色層（a）で構成されており、a 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された（Figure 68）。ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より a 層から Fe が検出された（Figure 69）。よって a 層には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 ATR-FT/IR 分析からは漆と類似したピークが得られず赤色層では顔料を何と混ぜて用いているかは不明である。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 68 Cross-Section of No.002 U-22

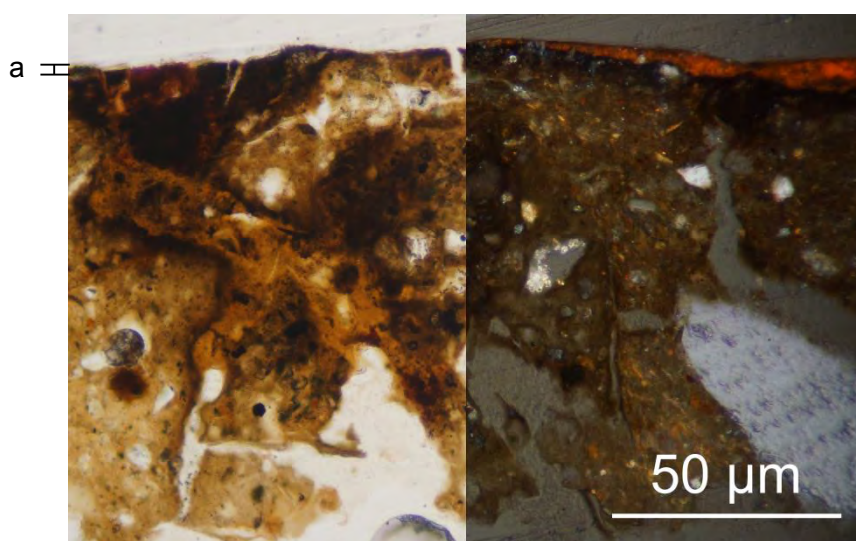


Fe

Figure 69 ED-XRF elemental mapping of No.2 U-22

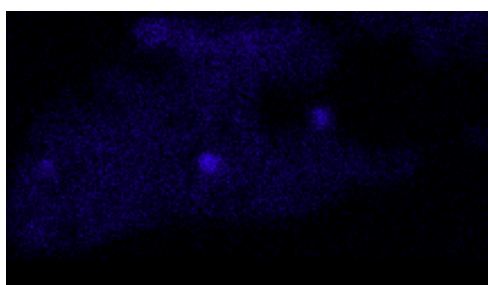
4.3.3. 土器 No.1095

塗膜構造は素地に赤色層 (a) で構成されており、a 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 70)。ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より a 層から Fe が検出された (Figure 71)。よって a 層には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 ATR-FT/IR 分析からは漆と類似したピークが得られず赤色層では顔料を何と混ぜて用いているかは不明である。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 70 Cross-Section of No.1095

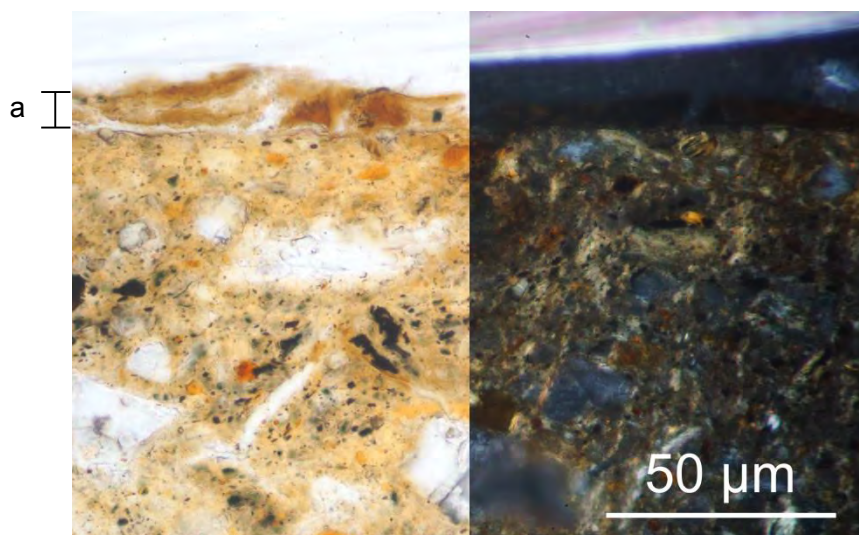


Fe

Figure 71 ED-XRF elemental mapping of No.1095

4.3.4. 鉢(土器 No.1164)

塗膜構造は素地に塗膜層 (a) で構成されており、a 層からは顔料は検出されなかった。(Figure 72)。また ED-XRF 分析の元素マッピングの結果からも顔料由来の元素は検出されなかった。また ATR-FT/IR 分析からは漆と類似したピークが得られず塗膜層で何を用いているかは不明である。

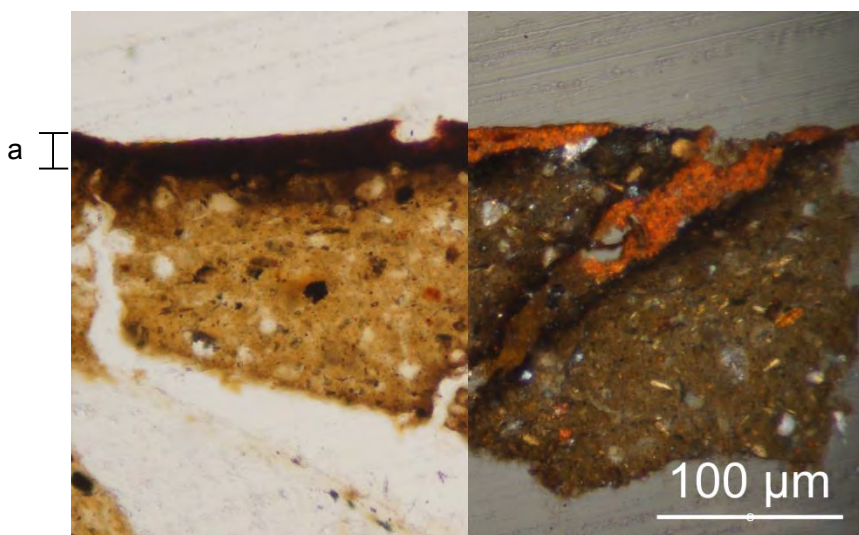


Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 500)

Figure 72 Cross-Section of No.1164

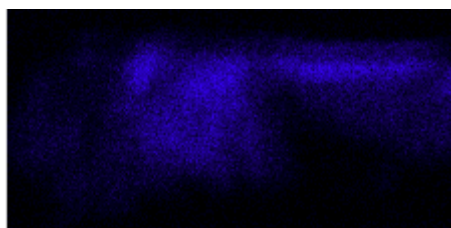
4.3.5. 土器 No.347-S

塗膜構造は素地に赤色層 (a) で構成されており、a 層は赤色顔料を混合した層であると示唆された (Figure 73)。ED-XRF 分析の元素マッピングの結果より a 層から Fe が検出された (Figure 74)。よって a 層には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 ATR-FT/IR 分析からは漆と類似したピークが得られず赤色層では顔料を何と混ぜて用いているかは不明である。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 73 Cross-Section of No.347-S

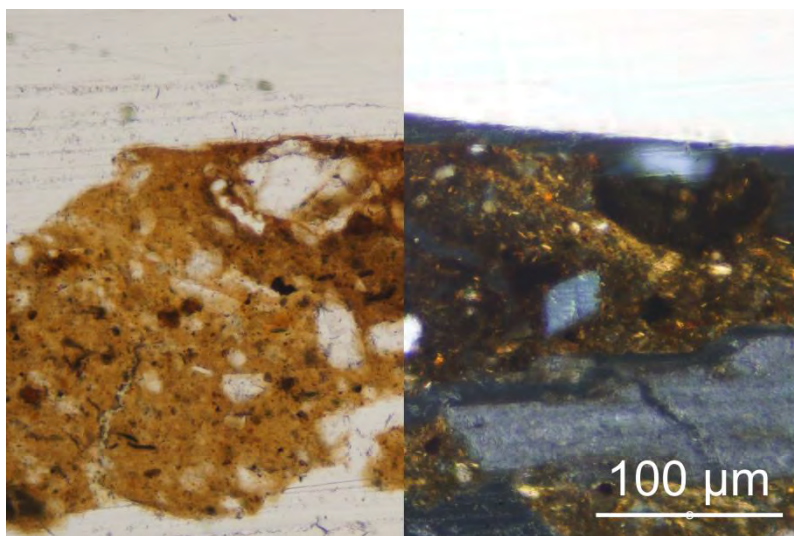


Fe

Figure 74 ED-XRF elemental mapping of No.347-S

4.3.6. 土器 No.347-U

塗膜構造は素地のみしか観察されず塗膜は観察されなかった (**Figure 75**)。また ED-XRF 分析の元素マッピングの結果からも顔料由来の元素は検出されなかった。



Left : Transmitted light Right : Polarized light (× 200)

Figure 75 Cross-Section of No.347-U

4.4. Py-GC/MS 、反応熱分解-GC/MS について

4.4.1. 石器 No.1055、石器 No.1045 の Py-GC/MS について

これまでの研究において石鏃とされる試料、石器 No.1055 においてアスファルトが検出された。しかしこの試料について前処理が行われておらずアスファルト成分が石鏃中の成分か表面の付着物が識別が不可能であった。そこで今回、前処理としてアスファルトが可溶であるアセトンで表面を洗浄後、前回と同じ条件で Py-GC/MS を用いて分析を行った。分析結果より前処理をしてない試料で見られた 25 min 付近のステロイドが前処理後の試料では検出されなかった (Figure 76)。よってアスファルトは石鏃中に存在したのではなく表面の付着物であったことが推察された。また石器 No.1045 についても同様に前処理後、同じ条件で Py-GC/MS を用いて分析を行った。分析結果より前処理をしてない試料で見られた 23-25 min 付近のテルペノイドやステロイドが前処理後の試料では検出されなかった (Figure 76)。

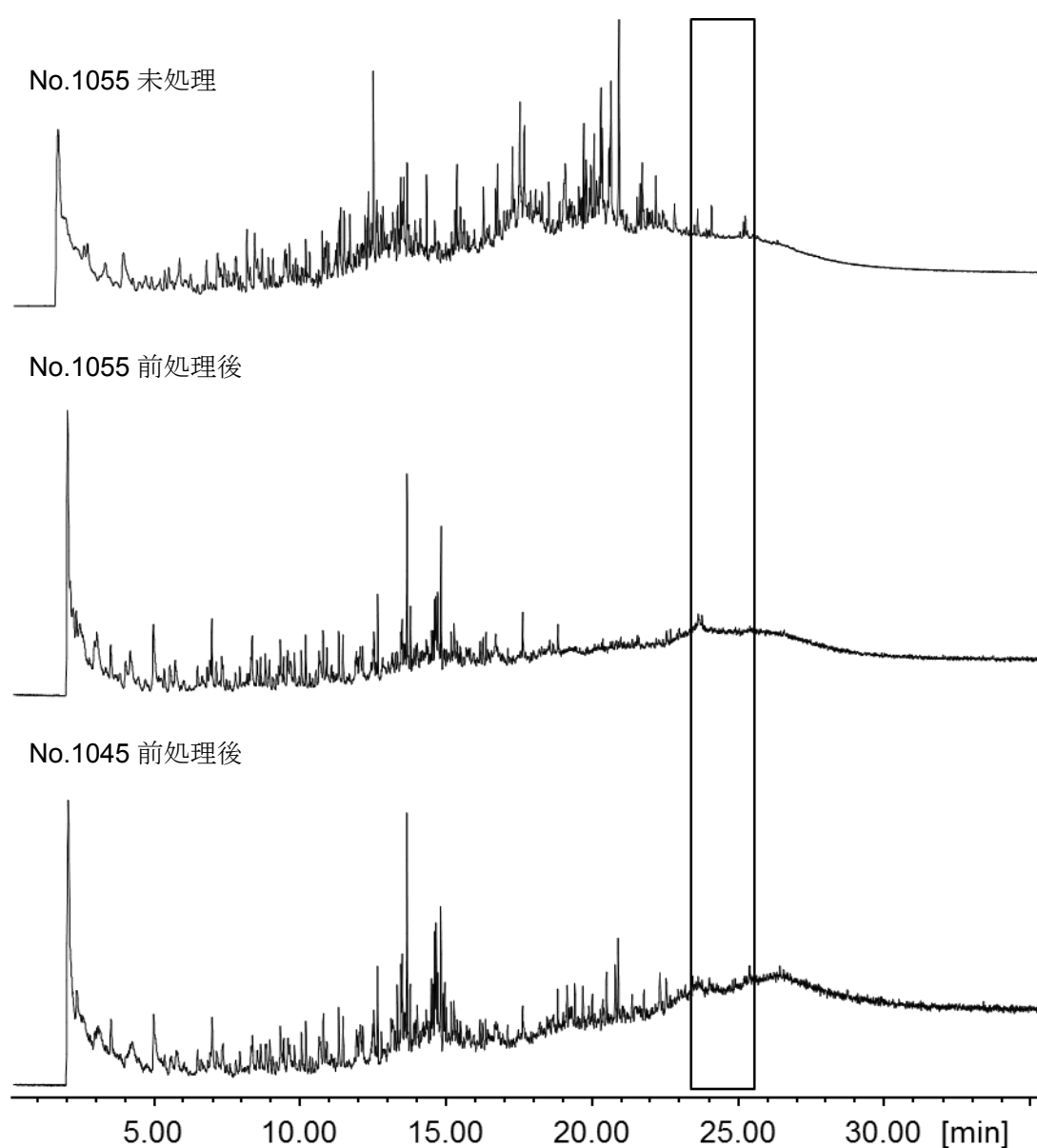
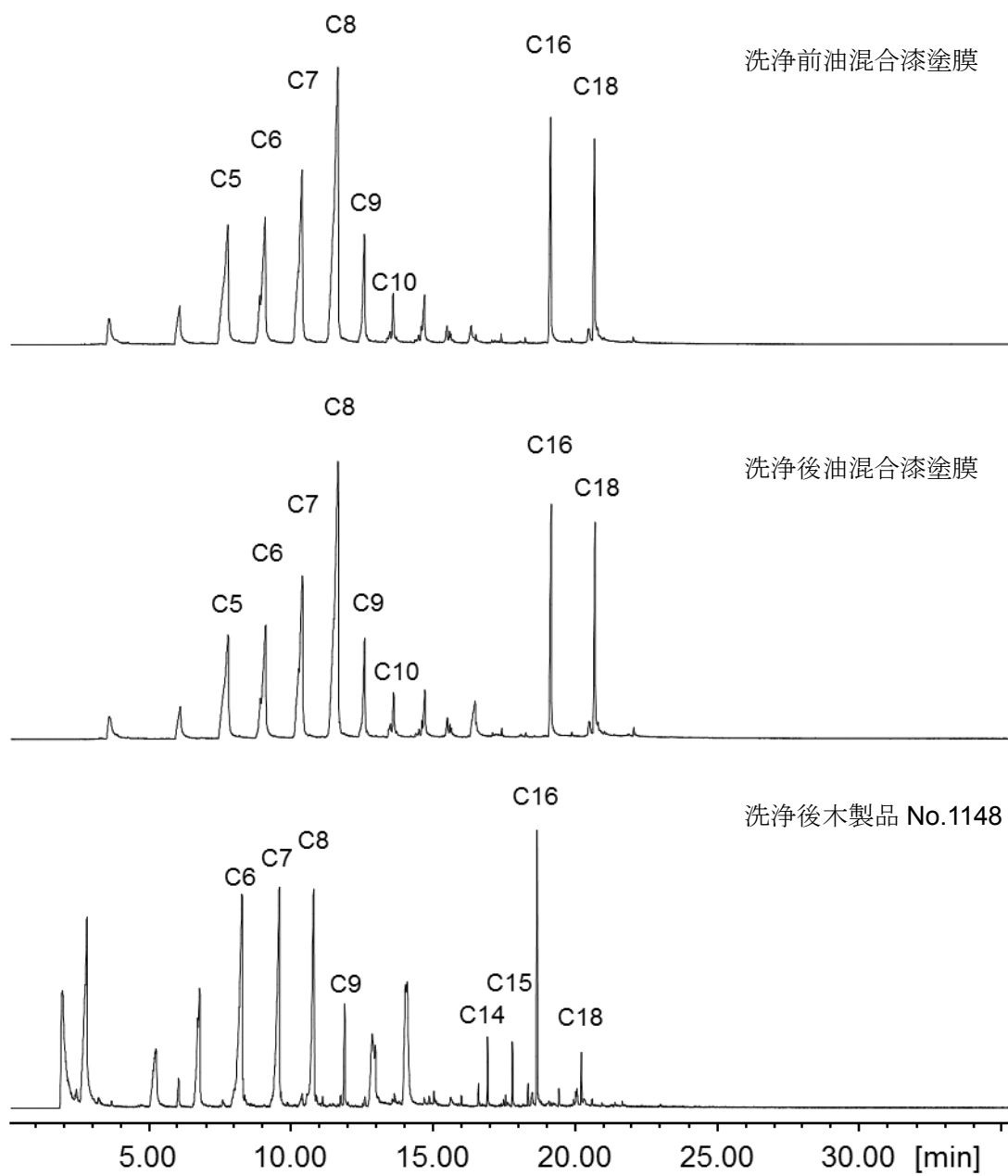


Figure 76 T.I.C of No.1055 and No.1045

4.4.2. 木製品 No.1148 の Py-GC/MS について

これまでの研究において飾り弓とされる試料、木製品 No.1148 において油が検出された。しかしこの試料について前処理が行われておらず油成分が弓の成分か表面の付着物か識別が不可能であった。そこで今回、前処理としてソックスレー抽出器を用いて試料の洗浄を行った。まずこの前処理法が有用なものであるか中国産漆：桐油 = 1 : 1 で調製された漆塗膜を用いて実験を行った。溶媒として油が可溶なクロロホルムを用いた。漆塗膜はソックスレー抽出器を用いて 75°C、10 サイクル以上行った。試料は乾燥後 Py-GC/MS を用いて分析を行い m/z 60 のイオンクロマトグラムより漆膜中の油の有無を確認した (Figure 77)。ソックスレー抽出器を用いて洗浄後でも油成分が検出されたためソックスレー抽出器を用いて洗浄しても油由来の成分が検出され前処理法として有用だと示唆された。

木製品 No.1148 に対してソックスレー抽出器を用いてクロロホルムで洗浄、乾燥後 Py-GC/MS を用いて分析を行い m/z 60 のイオンクロマトグラムより漆膜中の油の有無を確認した (Figure 77)。分析結果より短鎖脂肪酸 C6-C9 (Hexanoic acid – Nonanoic acid) および長鎖脂肪酸 C14-18 (Tetradecanoic acid – Octadecanoic acid) が検出された。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。よって試料の塗膜中に油が存在していることが示唆された。



C6-C18 (Hexanoic acid – Octadecanoic acid),

Figure 77 Ion Chromatograms (m/z 60)

4.4.3 その他の木製品、土器の Py-GC/MS 、反応熱-GC/MS について

木製品 (No.001, No.1061A, No.1061B, No. 1126, No.1131, No.1138, No.1145, No.1180, S-56-1, S-56-2) は Py-GC/MS の結果より、 m/z 108 のイオンクロマトグラムにおいて P7 の示す 3-Heptylphenol を中心とする山形ピークと P15 の示す 3-Pentadecylphenol のピークが検出された (Figure 78)。これは日本・中国・韓国産漆の主成分ウルシオールを熱分解した時、得られる特徴的なピークである。よって用いられた樹種は日本・中国・韓国産の *Toxicodendron vernicifruum* であると示唆された。また木製品 (No.1127, No.1132, No.1136, No.1172, No.1176, No.1178, No.1193, No.1194) は劣化が進み Py-GC/MS では漆の有無が困難なため反応熱分解-GC/MS を用いて分析を行った。分析結果より m/z 151 のイオンクロマトグラムにおいて誘導体化されたウルシオール由来のピーク V15 (3-Pentadecylveratrole) が検出された (Figure 79)。よって用いられた樹種は日本・中国・韓国産の *Toxicodendron vernicifruum* であると示唆された。

土器については土器 No.001 U-21 については日本・中国・韓国産漆の主成分ウルシオールを熱分解した時、得られる特徴的なピークが検出された。土器(No.002 U-22, No.1095, No.1164, No.347-S, No.347-U) については漆由来のピークは検出されなかった。

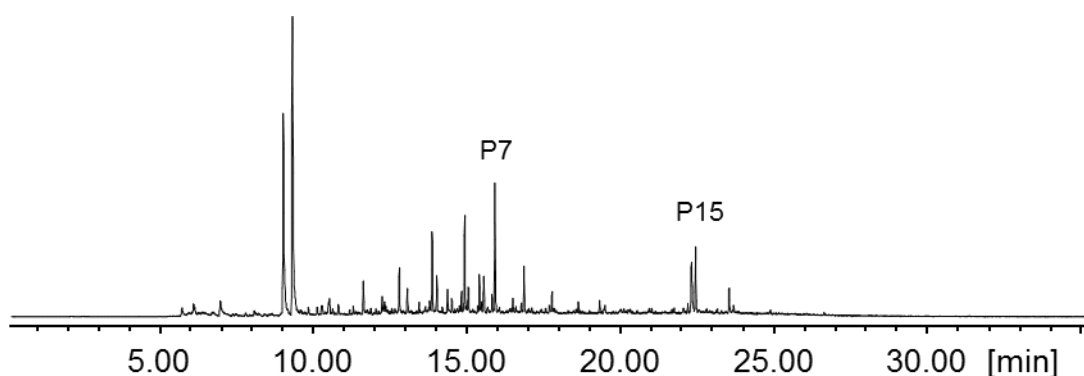


Figure 78 Ion Chromatogram of No.001 (m/z 108)

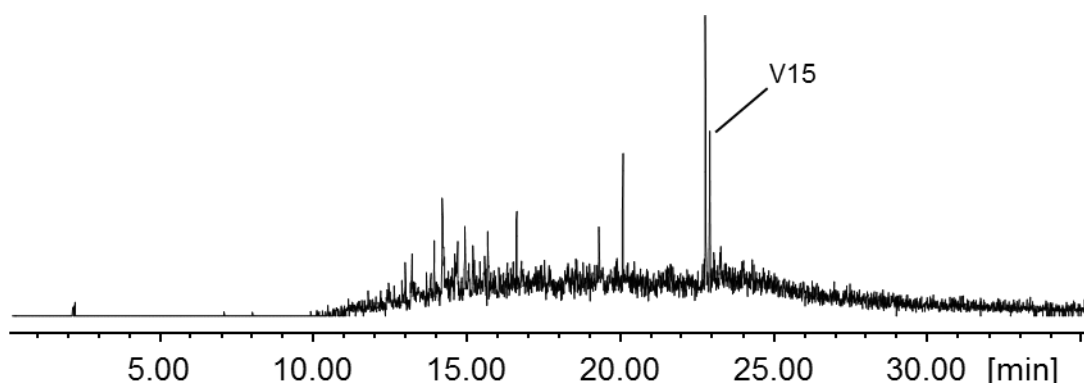


Figure 79 Ion Chromatogram of No.1127 (m/z 151)

5. まとめ

南鴻沼遺跡から出土した木製品 ((No.001, No.1061A, No.1061B, No. 1126, No.1131, No.1138, No.1145, No.1180, S-56-1, S-56-2, No.1127, No.1132, No.1136, No.1172, No.1176, No.1178, No.1193, No.1194) は主成分ウルシオールである日本・中国・韓国産漆の樹種 *Toxicodendron vernicifluum* であることが判明した。また赤色顔料としては酸化鉄(Fe_2O_3) から成るベンガラ と硫化水銀 (HgS) から成る水銀朱の 2 種が確認できた。ベンガラについてはいくつかの試料でパイプ状ベンガラが確認された。パイプ状ベンガラが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推察された。

石器 No.1055 についてはこれまでの結果よりアスファルト成分が検出されたが今回前処理を行った後に分析後検出されなかったため、考古遺物に対する前処理の重要性が再確認された。木製品 No.004、木製品 No.11 について塗膜は確認されたが材料の特定は行えなかった。土器についても顔料の特定は行えたが顔料と何を混ぜ使用したかまでは特定できなかった。今後は木製品の塗膜の材料の特定、土器に用いられた顔料の接着剤の同定を課題とする。

6.謝辞

分析試料を提供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）—パイプ状ベンガラが生産と使用に関する基礎的調査—」、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.Fuji, M.Nakanishi, R.Murakami, Characteristics of hollow microtubes consisting of amorphous iron oxide nanoparticles produced by iron oxidizing bacteria, *Leptothrix ochracea*, J.Magn. Mater 310(2007) 2405-2047

論文

「花鳥蒔絵螺鈿筆筥」の製作地をめぐる謎 —スペイン国立装飾美術館所蔵品の調査報告—

神谷 嘉美¹⁾、本多 貴之²⁾

1) (地独) 東京都立産業技術研究センター 多摩テクノプラザ 繊維・化学グループ

2) 明治大学 理工学部

1. はじめに

16 世紀後半は、日本の社会構造が激しく変化した時代であった¹⁾。漆芸の世界でも桃山時代は、蒔絵技法の転換期の様相が現れた漆工史の上で極めて意義深い時代²⁾とされる。この桃山時代から漆工芸は大きな広がりを見せ³⁾、ヨーロッパ人の来訪によって日本の漆芸に注目すべき変化が起きた⁴⁾のである。そのひとつは、いわゆる南蛮様式の輸出漆器であり、異国的雰囲気漂わせるエキゾチックな意匠の登場である。南蛮漆器は、スペインやポルトガルをはじめとする西洋がもたらした文化に刺激を受け、その文化を取り入れながら形成された異国情緒豊かな造形⁴⁾ともいえる。異文化の接触によって活性化された意匠や形態には、それまでの漆工史には見られない面白さがある。また一方で、西洋に渡った南蛮漆器の多くは、劣化して傷んだ部分や壊れた部分などにいくつもの修理が施されながら、いくつもの時代を経て現在に伝わっている。東西交流を知る上で興味深い文化財でもある。

本稿では、Museo Nacional de Artes Decorativas, Madrid [スペイン国立装飾美術館] 所蔵の「花鳥蒔絵螺鈿筆筥」に着目する。この筆筥の科学的調査は、実物を見ない状態での検討が先行して実施されていた。提供いただいた剥落片サンプルに対して、クロスセクション観察や X 線による元素分析が実施され、その結果、骨粉下地の可能性が指摘された。南蛮漆器が製作された時代は、日本で骨粉下地の使用例は現在見つかっておらず、もしかすると李朝漆器ではないかとの報告⁵⁾がなされていた。しかしながら、筆筥に施された装飾を写真で見るかぎり、日本特有の南蛮様式に支配されており、李朝漆器とは考えにくい意匠構成をしている。つまり、各面を平蒔絵や螺鈿の連続文様で縁取り、その内側の空間を平蒔絵や螺鈿を併用した草花・樹木・鳥などの文様や幾何学文様で隙間なく充填した意匠⁶⁾構成である。平蒔絵と螺鈿を用いた文様で埋め尽くそうとする意匠感覚は、日本で作られたとされる南蛮漆器に多く見られるもので、李朝漆器には全く見られない様式である。しかし提供された剥落片の分析結果からは、製作国が日本ではない可能性も一部で示唆されており、より詳細な調査が必要であると考えられていた。その後、オビエド大学の川村やよい先生のご尽力で 2014 年 9 月に実物を熟覧する機会を得た。その結果、最初の分析結果の謎を解明する手がかりを得たので報告する。

2. 「花鳥蒔絵螺鈿筆筒 (CE28110)」に見られる意匠

本品は正面には前開きの扉が付かない直方体で、幅 33cm×奥行 23cm×高さ 24cm⁷⁾、木製黒漆塗りと思われる筆筒である(図1)。上段の抽斗は3つに分かれるように見えるが、加飾による視覚トリックで実際には1つの抽斗であり、3段7つの抽斗を納めている(図2)。時代は1610~1630年の日本製漆器⁷⁾とされており、いわゆる南蛮様式の輸出漆器のひとつと考えられる筆筒である。



図1 作品の全体写真⁷⁾



図2 正面

図2に示されるように抽斗の正面には、合計9つの金属製の錠が付けられている。この錠は六角形をベースにしており、錠1つにつき5つの金属鉚によって固定されている。両側面には、金属製の提鑲を一对もつ。図3には両側面の提鑲部分の拡大写真、図4には同館所蔵品の「樹下鳥獣蒔絵螺鈿洋櫃 (CE10140)」の右側面の提鑲部分の拡大写真を示す。図3の提鑲上部を見ると、丸く円状の跡が両端側で観察された。これは図4のような菊座を伴う提鑲が元々は取り付けられていたことを示唆するものである。また円状の跡の内側

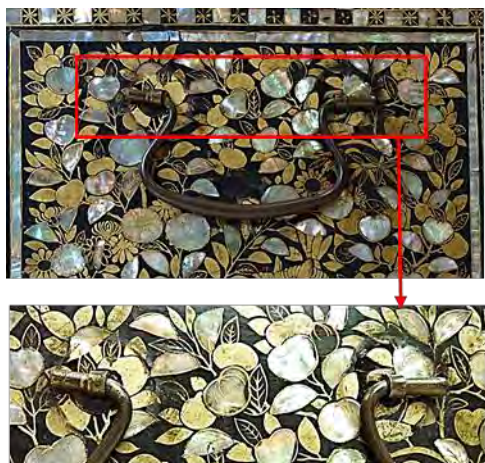


図3 正面に対し右側面の提鑲 (下図は拡大)



図4 「樹下鳥獣蒔絵螺鈿洋櫃」提鑲部分

と外側の状態を比べると、円状内部の面は平蒔絵の加飾が良好に残っており、円状外部には汚染層というより茶褐色透明の塗料層が存在しているとわかる。これは菊座が取り付けられていた状態で漆塗膜の劣化が進行し、失われた光沢を回復させるために施された後世の

修理の可能性を示している。その後、菊座に何らかの損傷が生じたか、菊座とセットになっていた提鐙を一旦外したか、菊座を伴わない提鐙具のままとなり、今に伝わったものと考察される。図5として天板の写真を示した。天板は汚れの付着もあるが、表面全面に後世の修理の塗料が厚く被さり、茶色く変色していると考えられる。何故ならば、ヨーロッパの宮殿や美術館・博物館等に保管されている輸出漆器のほとんどでは、ヨーロッパにおいて何らかの修理が複数回行われているためである。



図5 天板

とくに蒔絵表面へシェラックを塗布している報告⁸⁾は多い。本作品の表面の茶色塗膜層に関して科学分析は行われていないが、エタノールなどの溶剤を用いた表面のクリーニング作業によって、後世修理の変色した層が取り除かれれば、下層に隠された装飾が鮮明になるものと思われる。

南蛮漆器に限らず、正面や両側面に加飾が施されている蒔絵箱や蒔絵筆筒は、一般的に、背面にも何らかの装飾がなされることが多い。しかし、本作品の背面は褐色透明の塗料を浸



図6 背面



図7 底面（向かって左上に所蔵品番号）



図8 背面板の状態（拡大）

み込ませたような無地（図 6）で仕上げてあり、正面・両側面・底面・抽斗と比べて木質は異なる印象をもつ。底面は背面と比べ、濃黒色の塗膜層が残されていることを確認でき、塗装された底面の正面側の左上に収蔵作品番号が直接作品に書かれている（図 7）。図 8 として、背面が側面や天板と繋がる部分の拡大写真を示す。木材の質的な印象が異なっている点や、背面板の角のカーブの仕上げ方などから、後世修理の可能性は高い。なお、今回の調査の際に、オリジナルの木地部分と考えられる抽斗の内側から木材片を提供していただいた。異なる 2 箇所から採取した木材片の樹種を同定した結果、ヒノキ [*Chamaecyparis obtusa* (Siebold et Zucc.) Endl.] であるとわかった。ヒノキは朝鮮半島や中国には生育しにくい樹木であることで知られている。つまり日本から木材を輸入して箆笥を製作しない限り、箆笥の木地構造は少なくとも日本で製作された可能性が高い。背面板の木材片を採取可能であれば樹種同定を行い、ヒノキと一致しなければ、確実に後世修理の部材と判断することができるだろう。



図 9 正面に対して左側面



図 10 正面に対して右側面

図 9 および図 10 として、正面に対する両側面を示した。側面の周囲をぐるりと囲むように置かれた不定形の貝による装飾箇所については後述する。まず始めに、周囲部位を除く空間の意匠と装飾〔加飾〕技術に着目したい。ここでは螺鈿で幾何学的文様の縁取りを施し、その内側の空間を草花、樹木、鳥などの文様で隙間なく埋め尽くしている。個々の文様は日本漆器に通有のものだが、充填的で混沌させる意匠構成⁶⁾は、日本の漆工史上に突然現れた様式であり、初期の南蛮様式の輸出漆器の特徴を良く示すものである。なお用いられる加飾技法は、日本固有の平蒔絵と螺鈿の併用である。初期の南蛮様式の輸出漆器に用いられた加飾技法は、「平蒔絵」と「螺鈿」による装飾を基本としている。この平蒔絵という加飾技法は、桃山時代に流行した高台寺蒔絵と密接な関係をもつが、高台寺蒔絵には螺鈿の併用は見られない。そのため平蒔絵と螺鈿を用いた装飾技法は、南蛮漆器を特徴づける漆芸技法とされる。ちなみに近代になって高台寺蒔絵と総称されるこの加飾表現は、高台寺の霊屋（おたまや）と呼ばれる廟堂の内陣に施された桃山時代の蒔絵に見られる蒔絵様式である。細か

い金属粉を使用して簡潔な蒔絵を行い、大きな面積を蒔絵技法で飾るのに適した表現である。研ぎ出し蒔絵に比べて工程が少ないために製作期間を短くして仕上げるのが可能で、大画面の装飾や大量生産に向いている。高台寺蒔絵の特徴としては、黒色系統の背景の地色の上に、平蒔絵、絵梨地、付描き、針描き、描割りといった技法を組み合わせられていることが挙げられる。蒔絵技法としての平蒔絵は、研ぎ出し蒔絵や高蒔絵などの漆芸技法と比べて、脇役的な位置づけで部分的に組み合わせで使用されることが少なくない。しかし高台寺蒔絵や南蛮漆器における平蒔絵は、簡潔な技法であることは間違いないが、自由かつ明快な表現として鑑賞者に主役の顔を見せている。本作品の平蒔絵も充填的で混沌させる意匠構成であるが、一つ一つのモチーフに着目すると明快で分かりやすい印象を与える表現となっている。このように初期の南蛮様式に見られる平蒔絵は、決して脇役的な位置づけではなく主役の技法として用いられている。納期やコスト面だけでなく、南蛮様式に見られる「自由な発想でスピード感のある表現」には適した漆芸技法であったためではないだろうか。

ところで日本の螺鈿史の上でも、南蛮漆器は特異な存在といえる。貝は加飾の主役になれるほど大量に使われ、厚みは厚貝と薄貝の間である中摺りである⁹⁾。歴史的には、厚貝から薄貝へと進んできたが、これは貝の加工技術の発達に呼応している。厚貝と薄貝は細工の加工法に大きな違いがある上に、視覚的な効果にも違いがでる。本作品から剥落した貝の接着痕跡や、幾何学的な意匠となっている正方形の一部欠けている貝の箇所を観察した結果、中厚の貝を使用していると推察できた。

図 11 および図 12 には正面に対し右側面の下部、側面の周囲をぐるりと囲む不定形の貝による装飾箇所の拡大写真を示した。先述した蒔絵や螺鈿の意匠の上に、不定形の貝のパーツが貼り巡らされていることがわかる。平蒔絵の加飾部分の上や、長方形に切断された貝の上に不自然な塗装の痕跡から、側面の周囲部分は後世修理の部分と判断した。以上、現物の熟覧を通して、オリジナルと思われる部分と後世修理の加飾部分が混在していることが明確になった。

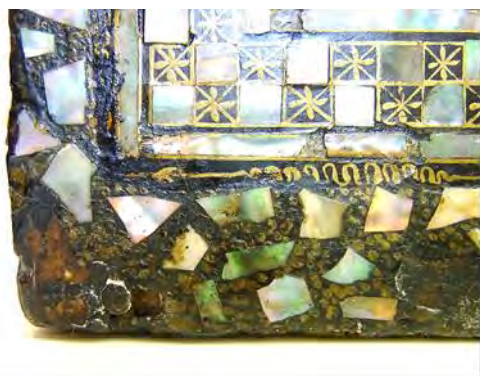


図 11 右側面の下部（正面近くの角）



図 12 右側面の下部（背面近くの角）

では、先行して科学的調査が行われていた剥落片は、一体どの箇所が存在していたのだろうか。今回スペインでの現地調査時では、オリジナルと考えられる箇所とその外側に存在する周辺の箇所の2カ所から、特別に直接分析用のサンプルを採取して頂けることになった。

図 13 にはオリジナルと思われる内側から採取したサンプルのクロスセクション、図 14 には図 13 のサンプル採取箇所ของすぐ横の外側部分、つまり後世修理と思われる箇所のサンプルのクロスセクション写真を示した。両者はほとんど接しているような状況であったが、各

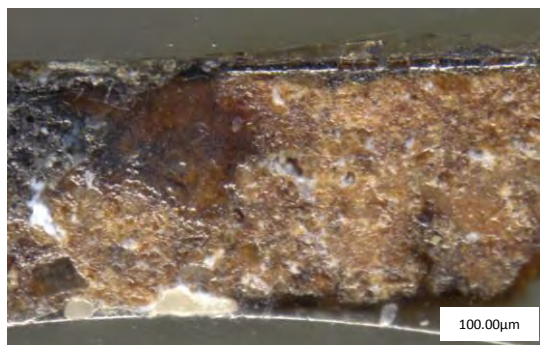


図 13 オリジナル箇所の断面

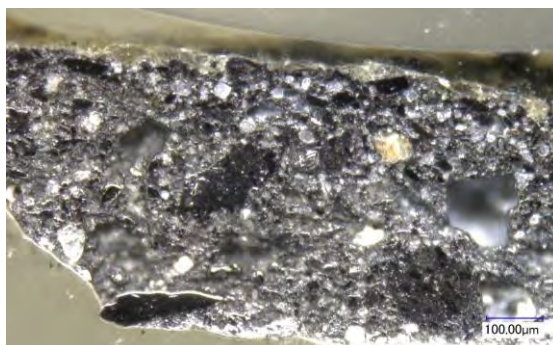


図 14 後世修理箇所の断面

断面の状態は大きく異なることが明らかとなった。なお、図 13 の白く見える箇所は、断面研磨の際に利用したアルミナパウダーが空隙部分に深く入り込んでしまったものである。図 14 は図 13 のサンプルよりも、空隙が多いのか、もろいためか研磨作業が困難であった。図 13 の内側のサンプルを見ると、劣化して亀裂のはいった塗膜層を明瞭に見ることができる。しかし外側から採取したサンプルの断面では類似する層は確認できなかった（図 14）。断面観察の結果、両者の塗装仕様は大きく異なっている可能性が示された。図 15 として先行して実施されていたクロスセクション写真⁵⁾を示した。図 15 は透過光での観察のため、図 13 および図 14 よりも薄片ではあるものの、最上部に見られる塗料層を含め、図 14 のサンプルと類似する点を見いだすことができる。

また図 14 の断面の一部には金属粉の存在が確認されたため、走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光分析〔SEM・EDS〕による元素分析を行った。金属粉と思われる箇所に対する測定の結果、亜鉛と銅が検出され、真鍮粉を使用していると考えられる。また、骨粉下地と思われる下地部分に対し、面分析や点分析の他に、X 線マッピング分析を行って元素の分布を確認した。構成元素のマッピング分

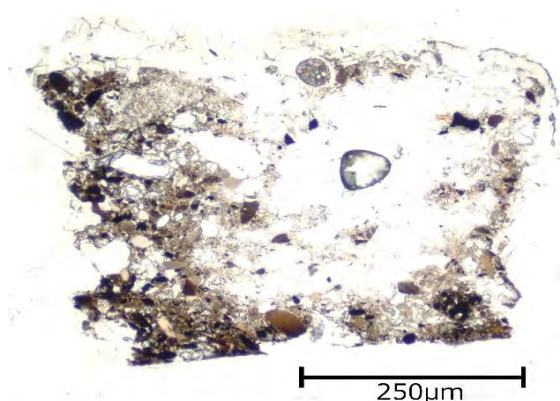


図 15 先行していた剥落片の断面

析の結果、岡田¹⁰⁾が指摘するような骨粉に近似した形状の部分からは、リン〔P〕とカルシウム〔Ca〕の存在は一致しなかった。短時間加熱した骨粉サンプルで同様に X 線マッピング分析を行った結果、リンとカルシウムの元素分布の位置は一致していた。図 14 のサンプルに骨粉が利用されていれば、リン酸カルシウムとして存在すると考えていたが、X 線マッピング分析の結果ではやや異なるデータとなった。X 線分析において、リンとカルシウム

を検出しただけでは、リン酸カルシウムとしての存在を示すことにならない可能性を示唆する結果とも言える。しかしながら、骨を長時間加熱するなどした場合にはリンが検出されにくくなる可能性も考えられる。骨粉を下地に使用しているか否かを論じるためには、骨を粉碎しただけの状態や、焼いた骨粉、蒸骨粉などいくつかの材料の測定データを収集し、試作サンプルの測定結果と今回の測定結果を比較する必要がある。これらの検討は今後の課題としたい。

3. おわりに

本稿では、スペイン国立装飾美術館所蔵の「花鳥蒔絵螺鈿筆筥」を調査対象として、実物を熟覧することで得られた知見を中心に、追加のサンプル提供に基づく科学分析の結果の一部を報告した。

剥落片を主体とする科学分析は、提示された測定結果の解釈をどのようにするのが大きな課題となる。今回の追加サンプルと、先行していた剥落片サンプルの測定結果の一部に差異がある可能性はあるが、両者が同一の箇所サンプルではない場合も考えられる。なぜなら小さな剥落片の多くは、どの箇所のものかを特定することが困難であり、どの箇所から落ちた可能性が高いのか、その箇所はどのような部分に対応しているのか、全く辿ることが出来ない。単純に、異なる収蔵品資料の剥落片が混ざっていたという報告事例もある。重要なのは、測定結果の再現性を確認し、測定方法をいくつも試しながらデータを多角的に検証することである。各測定の変えたり、試作サンプルを収集したりしながら、慎重に検討を行っていきたい。さらに、漆文化財の場合は金工作品等と比べ、オリジナル部位だけであっても多層構造をしていることを忘れてはならない。劣化してオリジナル部分の大部分が消失することもある一方、後世修理を含めると、伝世品の漆文化財の多くは複雑な多層構造となっている。微小な剥落片を容易に分離して分析することが難しい材料であることもあり、測定データの解釈は製作技術を踏まえてなされることは重要と思われる。

「花鳥蒔絵螺鈿筆筥」の謎を解き明かすには、まだ検討すべき課題が残されており、今後の更なる調査は欠かせないものである。しかしながら一番の課題は、再現性を検証したり、他の測定方法を実施したりするための分析サンプル量の問題である。漆は有機物でありながら耐薬性・耐熱性に優れた材料である。「何を知りたくて、どれだけの量を使えるのか」を選択しながらの調査は、測定結果の解釈が困難になることは否めない。しかし科学的調査を実施することで、文化財を取りまく漠然とした歴史の一部が鮮やかに浮かび上がることは間違いない。

南蛮漆器は、異文化の接触によって活性化された造形⁴⁾の一面を我々に伝えてくれている。修理を重ねながらいくつもの時代を過ごし、今に受け継がれていることは非常に興味深いものである。南蛮漆器に用いられた材料と技法について研究を進めていくことは、日本の漆工史と世界との交流をひも解く手がかりになる。複雑に重ねられた歴史的な変遷を解き明かすためには、科学的な調査を交えながら文理融合の研究がこれからは必要不可欠とな

る。より深く議論するために、多様な視点からのアプローチは重要となっていくだろう。今後も調査を継続していきたい。

【謝辞】

国立装飾美術館のご厚意により、貴重な所蔵品から直接サンプルの採取を快諾していただきました。その際には、オビエド大学の川村やよい先生に多大なるお力添えをいただきました。採取した木材片の樹種同定は、独立行政法人 森林総合研究所の能城修一先生にご協力いただきました。皆様に心より感謝申し上げます。

また、本稿におけるスペイン現地での調査は、JSPS 科研費（基盤 B：研究代表者 神谷嘉美）25282076 の助成を受け、明治大学大学院研究科共同研究事業（プロジェクト代表 宮腰哲雄教授）に同行した際の調査活動に基づくものです。感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 京都国立博物館：「Japan 蒔絵～宮殿を飾る 東洋の燦めき～」展覧会図録（2008）
- 2) 熊本県立美術館：「永青文庫の漆工芸」展覧会図録（1983）
- 3) 大阪市立美術館：「漆工芸の美－桃山から江戸時代へ－」展覧会図録（1987）
- 4) 板橋区立美術館：「南蛮美術展」展覧会図録（1987）
- 5) 山府木碧、川村やよい、本多貴之、宮腰哲雄：「スペインの南蛮漆器の科学分析と文化」、p.23、漆サミット 2014in 京都報告書、漆サミット実行委員会（2014）
- 6) 山崎剛：『海を渡った日本漆器 I（16・17 世紀）』日本の美術、第 426 号、至文堂（2001）
- 7) スペイン国立装飾美術館：「Lacas NAMBAN –HUELLAS DE JAPON EN ESPANA」展覧会図録（2013）
- 8) 東京文化財研究所：「在外日本古美術品保存修復協力事業 工芸品／絵画」修理報告書（2001）
- 9) 京都府立総合資料館：「貝の工芸」展覧会図録（1985）
- 10) 岡田文男：『古代出土漆器の研究－顕微鏡で探る材質と技法－』京都書院（1995）

論文

スウェーデンに存在する漆器について ～スコックロスター城所蔵「黒漆龍虎人物蒔絵螺鈿洋箆筥」を中心として～

¹ 大多和弥生, ² 室瀬祐, ³ 山府木碧, ⁴ Maria Brunsog, ³ 宮腰哲雄

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 目白漆芸文化財研究所

³ 明治大学理工学部応用化学科, ⁴ Uppsala University, Department of Art History

1. はじめに

スウェーデン中東部のメーラレン湖付近に存在するスコックロスター城には、日本漆器が保管されている。スコックロスター城は、スウェーデンの将軍カール・グスタフ・ヴァンゲル(1613-1676)により1654年に着工された城であり、ヴァンゲルが収集した作品類は現在もスコックロスター城に保管されている¹。スコックロスター城の所蔵作品は、17世紀から20世紀に収集され、本コレクションからスウェーデンの貴族層の趣向が見える。17世紀の絵画・図書・染織品や刀剣が主なコレクションであり、中でも最も著名な作品はイタリアの画家ジュゼッペ・アルチンボルド作の「ウェルトウルムスに扮したルドルフ2世」である。

本稿では、スコックロスター城に存在する日本漆器1点を取り上げて発表する。本作品は、17世紀中期～後期以降に輸出された紅毛漆器のうちの一つであり、漆装飾と西洋塗料による蒔絵風の装飾を洋箆筥に施す。今回の作品調査では、漆塗膜と西洋塗料が同じ作品に用いられていることを科学分析により実証した。本稿では、作品の品質形状と科学分析の結果を発表する。

2. 作品概要

黒漆龍虎人物蒔絵螺鈿洋箆筥

(3088 Skåp, スコックロスター城所蔵)²

17世紀後期

縦44.0 横69.0 高53.5 総高132

本作品は、天板・扉表・側面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装飾が残る。螺鈿装飾の部分は元の装飾を生かし、朱の伏せ彩色を施した螺鈿を天板に施す。



図 1 黒漆龍虎人物図蒔絵螺鈿洋箆筥

形状

観音扉付きの長方形脚付箆笥である。西洋で製作された机の上に乗せられている。抽斗には、それぞれつまみ金具をつけ、下段の左右2つの抽斗には鍵金具を取り付ける。正面の扉には鍵金具を中央に付け、蝶番は左右各4個蓋表から側面に取り付ける。作品の四隅には隅金具を付ける。左右側面には菱形の座金を持つ提金具を一つずつ付ける。

以下に、各面に描かれた図様を列記する（図2）。

【天板】

稜花形の窓枠内に、対峙する龍虎を描く。虎が座る土坡には梅を描き、梅花には薄朱の裏彩色を施す。

【扉表】

稜花形の窓枠内に人物2人と植物を描く。人物は低い垣根の内に立ち、垣根の外には菊や撫子などの秋草を描く。人物の服には、金蒔絵で花菱入蜀紅錦繫文の地に雲を描く。人物は、忍草と雛菊を生けた花籠を持つ。

【扉裏】

向かって左側：柳と笹、忍草、秋草を描く。笹を大きく描く。笹の中に梨子粉の蒔き暈しが見られる。

向かって右側：柳と葵の葉を大きく描く。葵の葉の内に梨子粉で蒔き暈しを施す。

【左側面】

屋根と竹垣をあらわし、周りに笹と蝶を描く。笹には蔓草を絡ませる。蝶の羽は、緑色、螺鈿、橙色であらわし、金で縁取る。

【背面】

2本の垂れ下がる蔓草を描く。

【右側面】

大きく岩を右にあらわし、岩の際に紅葉、岩上部から中央へ葛樹をあらわす。葛の樹には、鳥一羽がとまる。

【内部】

各抽斗には撫子を描く。下段の鍵金具をつけた抽斗には、外枠と柱を設ける。外枠には南蛮唐草、柱には、菊唐草・花菱入り亀甲繫文などを密に描く。扉裏の枠外と抽斗間の枠は梨子地である。



図2 (1)天板 (2)向かって左側面 (3)内部 扉裏・抽斗 (4)向かって右側面 (5)背面

3. 後補の装飾について

天板の装飾について

天板に描かれた龍と虎は、後世の西洋塗料による再装飾が施されている。

天板の龍虎図は、向かって右上に龍、左下に虎を描き、龍虎が対峙する姿を表す。龍は雲間から身を乗り出し地上に向かおうとする体勢をとり、虎は天にいる龍に向かい背中を丸めて威嚇する（図3）。



図3 左) 天板 虎図 中央) 天板 龍図 右) 扉表 龍図 (デンマーク国立博物館所蔵)

本作品に描かれた龍虎図はデンマーク王室博物館所蔵の箒笥の扉表に描かれる龍虎図に近い³。相違点として、龍の髭のなびき方、目の描き方など細かい点が異なる。スコックロスター城の龍の髭は、前方になびき、デンマーク王室は左右に広がってなびく。スコックロスター城の龍は、黒線で隈取りした赤目であり、デンマーク王室の龍は小さい黒一点で表す。

デンマーク国立博物館所蔵の作品には、右扉に龍、左扉に虎が描かれており、龍虎の間に隔たる余白が大きく取られている点に対し、スコックロスター城の龍虎図は龍虎の間に隔たる余白が狭い。虎が座る岸に打ち寄せる波や土波は、西洋塗料で施される以前に描かれた平蒔絵であり、龍虎図は、西洋の塗料が施される前から天板にあらわされていたと考えられる。

高蒔絵

金や黄色の透明な塗料で高蒔絵の縁を縁取りする(図4)。人物の顔部分には、塗料を再度塗布しており、金地だった髪部分の上に黒い塗料を塗布し、金色で髪の輪郭を描く。

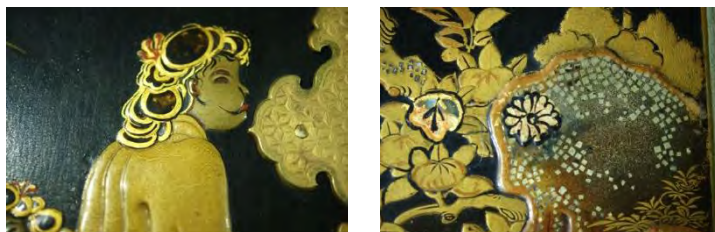


図4 左) 扉表(部分) 右) 向かって右側面(部分)

螺鈿

本作品の螺鈿部分は、大きく切り抜いた鮑貝を用い、天板には朱の伏せ彩色を施した螺鈿を天板に貼る。笹の葉の一部を螺鈿と後補の彩色で表す箇所がある。ヨーロッパで彩色された箇所は、緑色と金色の塗料を用いる(図5)。

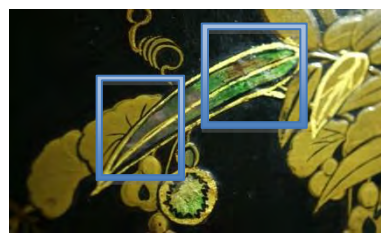


図5 向かって左側面(部分)

地の部分

天板、扉表、両側面、背面は、漆地の上から西洋塗料で金箔を貼り、さらに茶褐色の塗料を塗り重ねて仕上げている。目視からの推測であるが、金箔を貼った上から黒色塗料をつけて塗布したような刷毛目が見える(図6左)。

側面には、金粉を蒔いた箇所の上に黒い塗料を塗布する。また、金平蒔絵で描かれた草部分の先に黒い塗料が微かに被さる。黒の塗料が塗布された表面には、白い線の亀裂

が見え(図6右)、西洋塗料が経年劣化した特徴の亀裂である。よって、この黒い塗料は西洋の塗料と捉える。

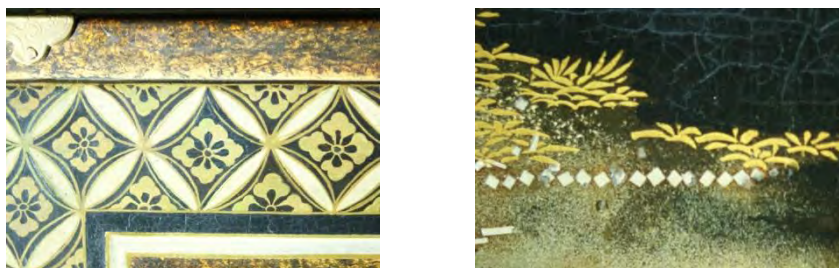


図6 左) 扉表(部分) 右) 側面(部分)

本作品の制作年代についての推測

観音扉を設け、中に抽斗を収めた洋箆笥は、17世紀中頃から後期に日本から海外へ多く輸出された作品であると言われており⁴、イギリス・オランダ・デンマーク・チェコなどの国に現存する。国内では、神戸市立博物館所蔵の山水蒔絵洋箆笥が代表的な作品として挙げられる⁵。

後補の装飾が施されているが、装飾の特徴として、各面に高蒔絵・研出蒔絵・平蒔絵で意匠をあらわす。これら装飾技法は17世紀中期から後期に輸出された漆器に多く用いられる。また、本作品の天板に描かれる龍虎図のモチーフは、デンマーク国立博物館所蔵の箆笥に描かれる龍虎図と類似する。その作品は、元来デンマーク王室御物であり、1674年の収蔵品目録に記されていることが先行研究により判明している⁶。

形状と装飾から見た年代は17世紀後期の作と共通し、本作品の製作年代は17世紀後期と推測する。

4. 科学分析

クロスセクション分析・蛍光X線分析

本作品の3つのサンプルはブルンスコグ氏より提供された。作品のどの箇所から採取されたのかは不明である。それぞれのサンプルをサンプル1～3とする。それぞれのサンプルに対してクロスセクション分析、蛍光X線分析を行った。また、サンプル量が十分あったため、年代測定も実施した。その結果を報告する。

サンプル1は漆とカーボンを混ぜた層が木地に直接塗られ、その上に透明な漆が塗られている(図7)。拡大写真を見ると層中に細かいカーボンの粒子を見ることができる。この層は約50～60 μm ほどあり、上の漆層の3倍の厚さがある。

サンプル2は白色の下地の上に黒色の塗膜が見られる（図8）。茶褐色を呈す層が見られないことから漆は使用されていないと推察される。蛍光X線分析の結果、白色の下地からは多くのカルシウム（Ca），黒色の塗膜からは鉛（Pb）が検出されたことからこのサンプルはジャパニング⁷によるものであると推察される。

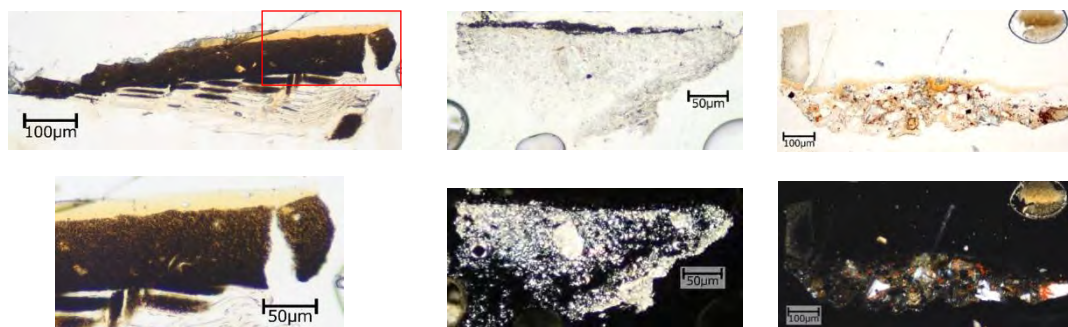


図7 サンプル1のクロスセクション 図8 サンプル2のクロスセクション 図9 サンプル2のクロスセクション
下は□部分の拡大図 下は偏光写真 下は偏光写真

サンプル3のクロスセクションは、クロスセクション制作時に一部欠損してしまっているが、下地の上に透明な漆、その上に濁りのある（微粒子？）漆の層が非常に厚く（約120～200 μ m）塗られている（図9）。下地はSi（ケイ素）とFe（鉄）が多く見られる。

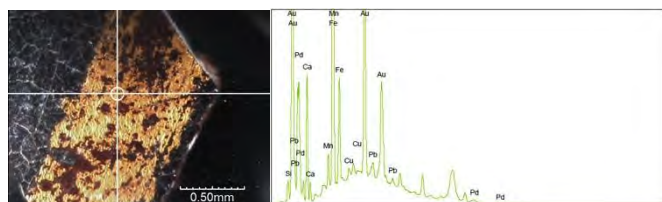


図10 左) サンプル3測定箇所・右) スペクトル

またサンプル3には金箔が見られ、その箇所にも蛍光X線分析を行ったところ、Feが検出された（図10）。このことから金箔の下に見える赤色顔料は弁柄（ Fe_2O_3 ）であると推察される。

年代測定

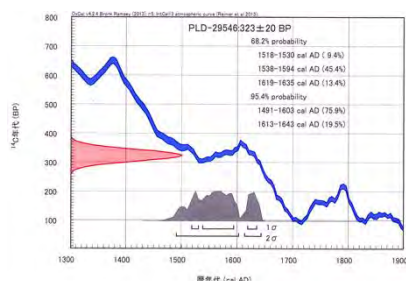


表1 放射線炭素年代測定

放射性炭素年代は加速器質量分析法（パレオ・ラボ、コンパクトAMS (Accelerator Mass Spectrometry) 法、アメリカNEC製1.5DH）で測定した。

塗膜を分析した結果、2 σ 暦年代範囲（確率94.5%）で1491-1603 cal AD (75.9%)，1613-1643 cal AD (19.5%) の結果が得られた。

5. 終わりに

日本から海外へ輸出された漆器の先行研究から見た本作品の製作年代は、17世紀後期の作と考えられる。また、漆塗膜を放射性炭素年代測定した結果は、1491年-1643年であった。日本漆器が初めてヨーロッパに渡った例として、1596年のアンブラス城に収蔵品目録に記されている漆器や、1616年にオランダ議会からスウェーデン国王に贈呈された漆器など16世紀後半から17世紀初頭の作品が挙げられる。それら漆器は南蛮漆器と呼ばれ、装飾や形状も本作品とは異なる。本作品は、17世紀中期ないし後期以降に日本から海外へ輸出された紅毛漆器と呼ばれる様式の作品であり、年代測定の結果と一致しない結果となった。

スウェーデンに存在する漆器における調査研究は、海外に渡った漆器の研究をさらに充実させるものであり、今後さらに研究を追求する所存である。

謝辞

科学分析調査では、作品調査並びに試料採取にあたり、マリア・ブルンスコグ(Maria, Brunskog)氏（ウプサラ大学）のご助力を賜った。厚く御礼申し上げます。

参考文献

Kylsberg, Bengt. *Skokloster*. Stockholm: Byggeförlaget.1997.

山崎剛『日本の美術 11 第 426 号 海を渡った日本漆器 I (16・17 世紀)』至文堂、2001 年。

『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 ヴランゲルが 1676 年に死去し、スコックロスター城の建設は中断されたが、1676 年以降、ブラーヘ家が城主を引き継ぎ、スコックロスター城を管理した。Kylsberg, Bengt. *Skokloster*. Stockholm: Byggeförlaget.1997.

² 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より転載。

[[http://emuseumplus.lsh.se/eMuseumPlus?service=direct/1/ResultLightboxView/result.t1.collection_lightbox.\\$TspTitleImageLink.link&sp=10&sp=Scollection&sp=SfieldValue&sp=0&sp=1&sp=3&sp=Slightbox_4x5&sp=0&sp=Sdetail&sp=0&sp=F&sp=T&sp=5](http://emuseumplus.lsh.se/eMuseumPlus?service=direct/1/ResultLightboxView/result.t1.collection_lightbox.$TspTitleImageLink.link&sp=10&sp=Scollection&sp=SfieldValue&sp=0&sp=1&sp=3&sp=Slightbox_4x5&sp=0&sp=Sdetail&sp=0&sp=F&sp=T&sp=5)] (2016 年 3 月 6 日 取得)

³ マーサー・ボイヤーズ氏の研究により本作品は、1674 年の所蔵目録に掲載されていることが言及されている。山崎剛「〔第三期〕十七世紀中頃～十七世紀後期 オランダを中心とする交易によって海を渡った日本漆器」『日本の美術 11 第 426 号 海を渡った日本漆器 I (16・17 世紀)』至文堂、2001 年、63 頁。

⁴ 山崎、2001 年、63 頁。

⁵ 『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。

⁶ 山崎、2001 年、66 頁。

⁷ 「17 世紀以降ヨーロッパ各地で制作された模造漆器、またはその制作技術。明らかに天然漆によらない漆器のみを指す語であり、また東洋漆器を模倣するという意味合いがやや強い言葉として用いられる。」日高薫「ジャパニング」『漆工辞典』漆工史学会、2012 年、206 頁。

Gluta laccifera 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ように大別される。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* 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* 由来の漆液、タイ・ミャンマーで採取される *Gluta usitata* 由来の漆液である。また、近年 *Gluta* 属の新種である *Gluta laccifera* 由来の漆液もある。これらの漆液の中でも特に *Gluta* 属の漆液は他の *Toxicodendron vernicifluum* や *Toxicodendron succedaneum* の漆液と比べて化学的及び物理的性質が大きく異なるといわれている。*Gluta* 属の漆液の分析はこれまでに *Gluta usitata* の漆液については分析が行われているが、*Gluta laccifera* の漆液については未解明な部分が多い。そこで、本章では、カンボジアの Kampong Thom 州に生育している *Gluta laccifera* の樹木から採取された漆液を中心に組成割合や漆液中の酵素活性、脂質成分などについて分析を行った。

2. 実験と結果

2.1. 漆液の成分分離

試料にはカンボジアの Kampong Thom 州で採取された漆液を用いた。なお、入手することができた試料は二つあり、試料量が多い漆液を Cambodia-1、少ないものを Cambodia-2 とした。また、比較としてミャンマー産漆液を用いた。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 1)。

Table 1 Components of raw lacquer sap

Sample	Ratio of components [wt%]			
	Lipid	AP	Water ¹⁾	Water ²⁾
Cambodia-1	92.84	2.66	4.50	5.86
Cambodia-2	82.48	5.96	11.56	10.50
Myanmar	89.84	5.50	4.66	8.52

1) Calculated from the mass ratio

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

Gluta 属の漆液は第 3 章にて行った *Toxicodendron vernicifluum* 由来の漆液の組成割合と比較して脂質成分が多く、AP 及び水分量が少ないことがわかった。また、Cambodia-1 とミャンマー産漆液は同程度の組成割合を示し、Cambodia-2 は他の 2 サンプルよりも脂質成分が少ないことがわかった。

2.2. 酵素活性測定

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及び 4-アルケニルカテコールの簡易構造である 3-メチルカテコール及び 4-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 (Figures 1 and 2)。なお、Cambodia-1 については試料量が少なかったため、Cambodia-2 とミャンマー産漆液の酵素について測定を行った。

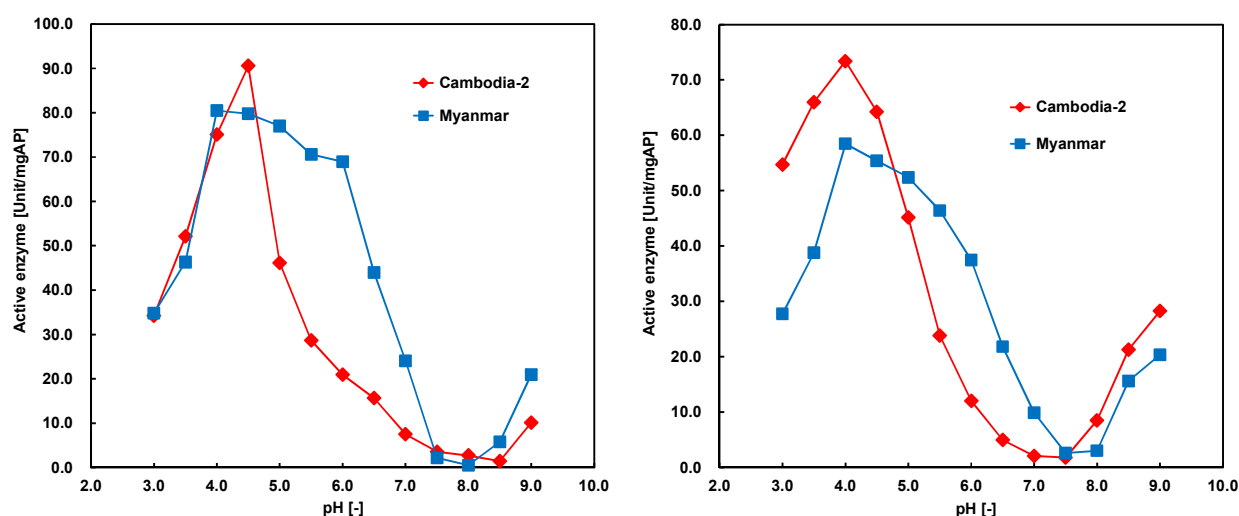


Figure 1 Effect of pH on enzyme activity for 3-methylcatechol (Left) and 4-methylcatechol (Right)

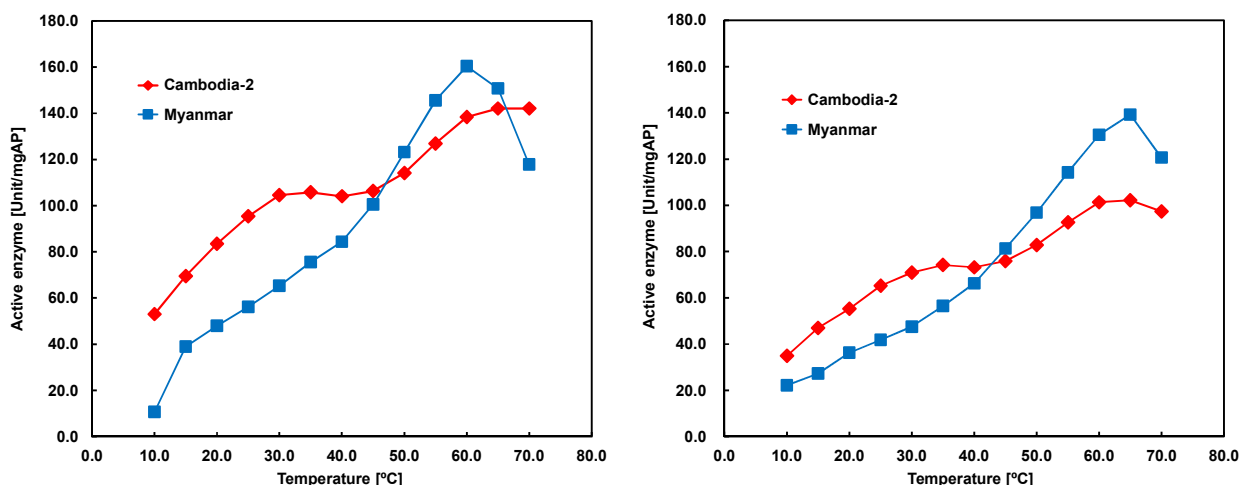


Figure 2 Effect of temperature on enzyme activity for 3-methylcatechol (Left) and 4-methylcatechol (Right)

pH による酵素活性の影響について 3-メチルカテコールを基質とした場合、ミャンマー産漆液由来の酵素活性は pH 4.0–6.0 の広い範囲で高い活性を示したのに対して、カンボジア産漆液由来の酵素活性は pH 4.5 で最大活性を示した後、急激に活性が低下した。一方、4-メチルカテコールを基質とした場合、カンボジア産漆液は急激に低下したのに対してミャンマー産漆液由来の酵素活性は緩やかに低下し、3-メチルカテコールを基質とした場合とはやや異なる傾向を示した。また、どちらの試料においても 4-メチルカテコールを基質とした場合の酵素活性は 3-メチルカテコールよりも低いことが確認された。

温度変化による酵素活性の挙動は 3-メチルカテコール及び 4-メチルカテコールを基質とした場合のいずれにおいても同様の傾向を示したが、酵素活性値は 3-メチルカテコールよりも 4-メチルカテコールを基質とした方が高い値を示した。

したがって、*Gluta* 属の漆液に含まれる酵素は *Toxicodendron vernicifluum* のものと比べて活性部位の構造が異なる酵素であることが推察される。

2.3. 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 2)。

Table 2 Drying time and hardness of raw lacquer sap

Sample	Drying codtion [°C/%RH]	Drying time [h] ¹⁾			Drying time and hardness ^{1) 2)}									
		DF	TF	HD	1d	2d	3d	4d	5d	6d	7d	14d	28d	
Cambodia-1	25/80	9.3	18.2	48<	TF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	4B	
Cambodia-2		7.6	12.3	26.0	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	6B	5B	3B	
Myanmar		21.7	40.8	48<	DF	TF	TF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	5B	
Cambodia-1	25/70	16.9	35.6	48<	DF	TF	TF	TF	TF	TF	TF	<6B	<6B	
Cambodia-2		10.9	22.1	48<	TF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	5B	
Myanmar		22.0	48<	48<	DF	DF	DF	DF	TF	TF	TF	<6B	<6B	

1) Thickness: 76 µm, DF: Dust Free dry, TF: Touch free dry, HD: harden dry

2) Mesured by pencil hardness test

各漆液の硬化乾燥に至るまでの時間は Cambodia-2 が最も優れていることがわかった。Cambodia-2 の硬化乾燥時間が早かったのは、漆液中に含まれる水分量が多く、酵素を含んだ水球が他の試料と比べて脂質成分中により分散しているためであると推察される。

漆塗膜の鉛筆硬度試験の結果、どの試料においても同程度の硬度であることがわかった。

2.4. 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 3）。

Table 3 Lightness, and coloration and gloss of raw lacquer film

Sample ¹⁾	Drynig conditon [°C/%RH]	Lightness and coloration ²⁾			Gloss
		L*	a*	b*	
Cambodia-1	25/80	7.41	27.62	11.41	87.7
Cambodia-2		10.43	28.51	15.65	97.2
Myanmar		1.31	2.56	0.89	98.8
Cambodia-1	25/70	12.94	32.79	21.03	99.5
Cambodia-2		9.40	28.30	15.05	98.6
Myanmar		1.53	2.63	0.82	99.9

1) Thickness: 76 μm, 2) L*: Lightness, a*: +red/-green, b*: +yellow/-blue, measured on spectroguide 45/0 (Gardner)

一般に漆塗膜は硬化乾燥に至るまでの時間が早いほど、色味が濃くなるといわれている。しかし、*Gluta* 属の試料においてそのような傾向がみられなかった。これは成膜前の漆液の組成割合や重合度などの複数の因子が影響していると推察される。また、*Gluta* 属の漆塗膜の光沢度は *Toxicodendron vernicifluum* 由来の漆塗膜の光沢度よりも高い値を示した。これは *Toxicodendron vernicifluum* 由来の漆液と比べて成膜前の漆液中に含まれる水分量が少ないことで揮発痕がほとんど残らないためであると推察される。

2.5. 漆塗膜のゲル分率測定

25°C/80%RH の条件下で硬化乾燥させた漆塗膜をアセトンに浸透させ、ゲル分率測定を行った（Figure 3）。なお、Cambodia-2 は試料量が少ないため、カンボジアの試料については Cambodia-1 にて測定を行った。

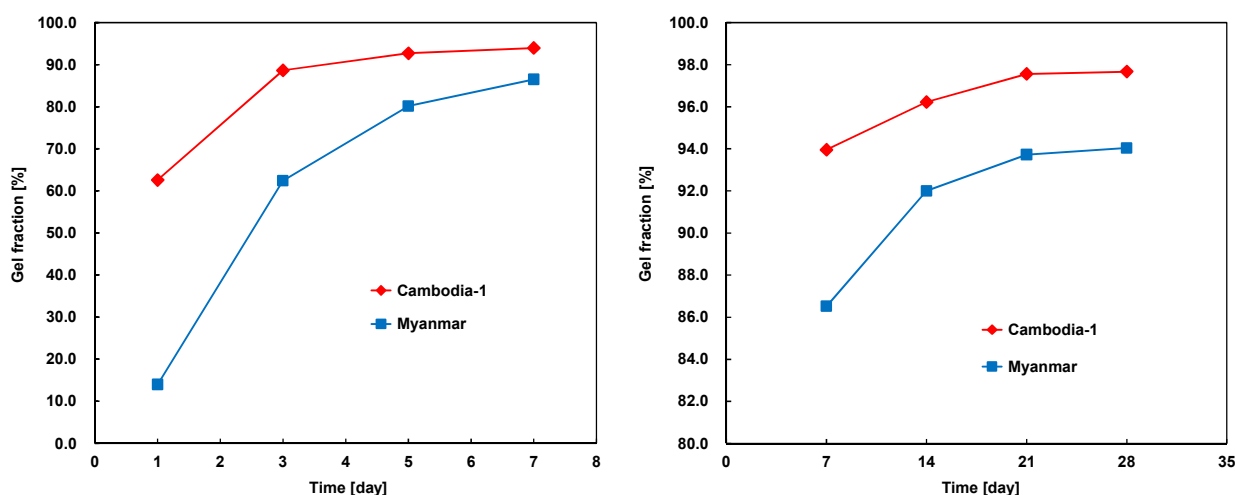


Figure 3 Gel fraction of lacquer films: Left: 1–7 days, Right: 7–28 days

アセトン不溶化率は Cambodia-1 の方が高いアセトン不溶率を示すことが確認された。カンボジア産漆液の脂質成分中の活性メチレン基を有する構造がミャンマー産漆液の脂質成分よりも多く含まれていることで自動酸化重合を受けやすい点と、脂質成分中に含まれる末端フェニル基を有する構造により高分子鎖間隙が大きくなった点の二つが要因であると推察される。

2.6. 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 4)。

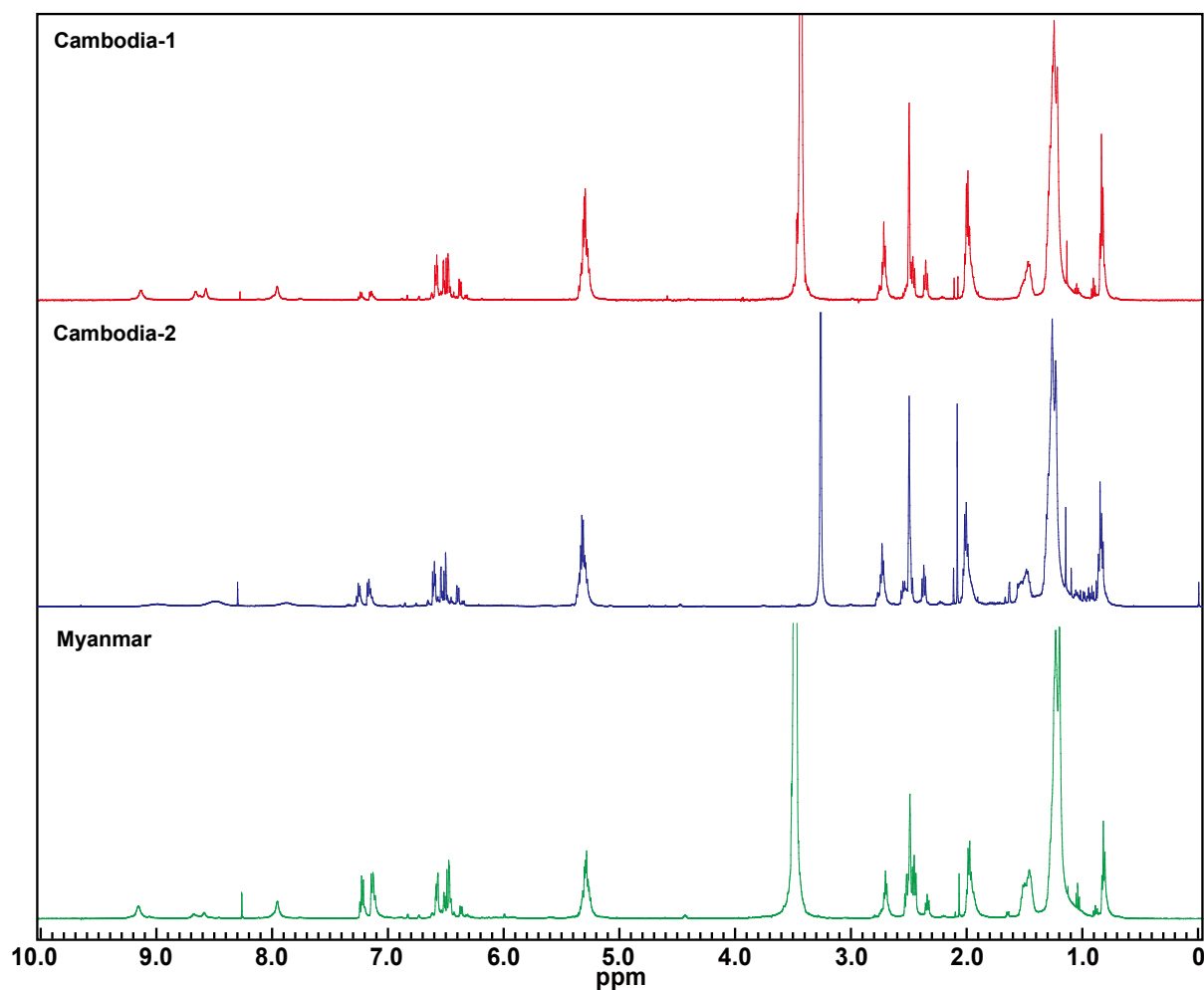


Figure 4 ^1H NMR spectra of lipid component

^1H NMR においてミャンマー産漆液よりもカンボジア産漆液の脂質成分の 7.1–7.3ppm のフェニル基由来のシグナルが低いことが確認された。

2.5. 脂質単量体の構造解析

カンボジア産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をアセトンに溶解させ、BSTFA (*N,O*-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド) を添加して水酸基をシリル化し、GC/MS 測定を行った (Figure 5)。また、得られた T.I.C.チャートから側鎖構造の存在比を求めた (Table 4)。

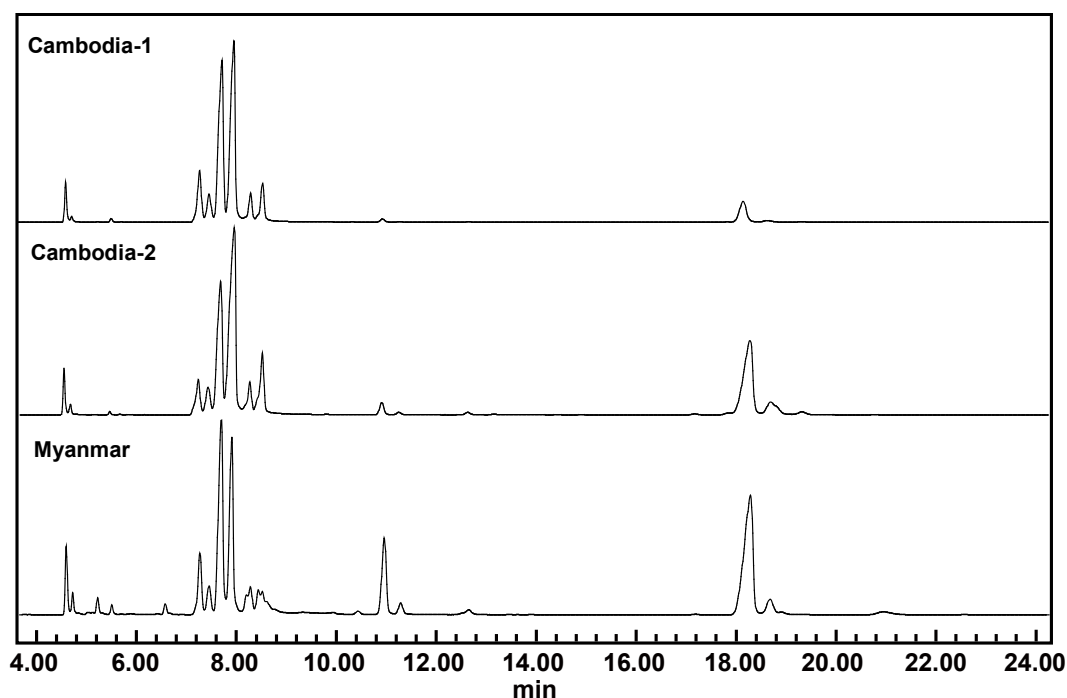


Figure 5 T.I.C. chart of lipid monomer

Table 4 Side chain ratio of lipid monomer

Sample	Side chain of lipid monomer [%] 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}	C _{10:ph}	C _{12:ph}
Cambodia-1	4.04	—	—	—	0.90	11.7	64.6	10.6	0.92	7.18
Cambodia-2	3.50	—	—	—	0.61	7.13	50.8	11.4	1.97	24.6
Myanmar	4.73	0.19	0.41	2.11	0.35	7.63	35.8	10.5	9.97	28.3

1) Area ratio of GC/MS

Cambodia-1 は C_{17:2} のジエン体を有する構造が多く、末端フェニル基を有する構造が少ないことが確認された。また、Cambodia-1 の脂質単量体について NMR スペクトル測定を行い、2D NMR により構造解析を行った。

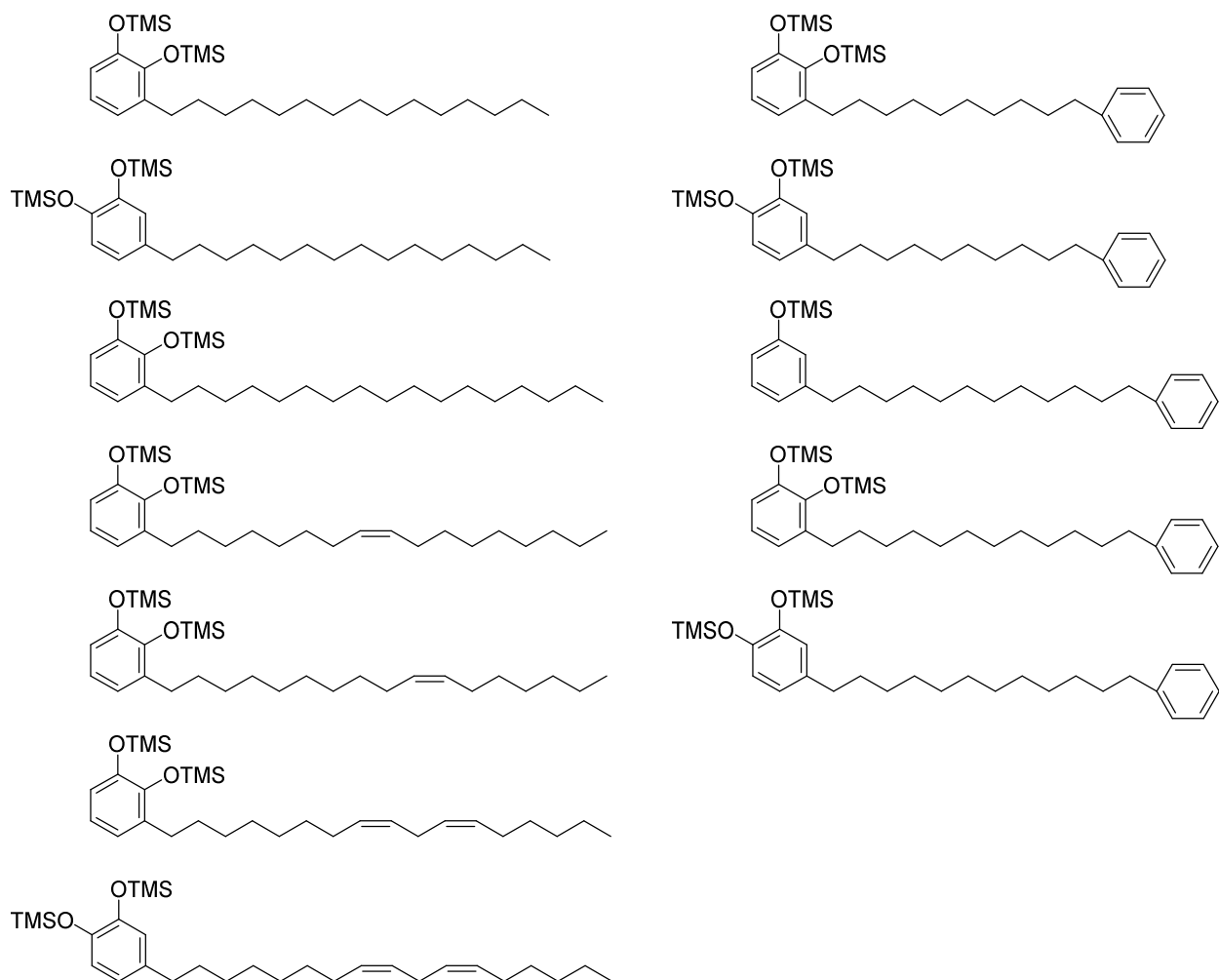


Figure 6 Structure of lipid monomer from Cambodia-1 identified by NMR

NMR による構造解析の結果、**Figure 6** に示した 3-アルケニルカテコールと 4-アルケニルカテコールのジエン体構造を側鎖にもつ単量体や側鎖の長さが異なる末端フェニル基を有する構造などが同定された。カンボジアで採取された *Gluta laccifera* 由来の脂質成分には *Toxicodendron verinicifluum* 由来の脂質成分に多く含まれる 3-[(8Z, 11E, 13Z)-8, 11, 13-ペンタデカトリエニル]カテコールや *Toxicodendron succedaneum* 由来の脂質成分に多く含まれる 3-[(10Z, 13E, 15E)-10, 13, 15-ヘプタデカトリエニル]カテコールのようなトリエン体成分は確認されなかった。

3. まとめ

カンボジア産漆液の分析の結果、*Gluta usitata* 由来のミャンマー産漆液と比較してカンボジア産漆液はミャンマー産漆液よりも早く硬化乾燥し、また酵素活性の挙動や組成割合も異なることが確認された。脂質成分中に含まれるジエン体構造が多く、末端フェニル基を有する構造が少ないことが確認された。また、ゲル分率測定において高いアセトン不溶率を示した。脂質単量体の構造解析の結果よりミャンマー産漆塗膜よりも末端フェニル基の構造が少ないことで、塗膜の高分子鎖間隙が狭くなったために架橋密度が高い塗膜が形成されたと推察された。

4. 参考文献

- [1] Thanina Hassani, *et al*, *Bioresource Technology*, **2013**, (128), 640–645.
- [2] Nahit A., Abdurrahman T., *Bioresource Technology*, **2003**, (87), 209–214.
- [3] Selvia Kurniawati, *et al.*, *Enzyme and Microbial technology*, **2007**, (41), 353–361.
- [4] Jian Sun, *et al.*, *J.Molecular Catalysis B*, **2014**, (99), 20–25.
- [5] Ivana Eichlerova, *et al.*, *Chemosphere*, **2012**, (88), 1154–1160.
- [6] Wan Yun Yang *et al.*, *Progress Biochemistry*, **2006**, (41), 1378–1382.
- [7] 岩下 孝, 楠見 武徳, 村田 道雄, 特論 NMR 立体化学.
- [8] Sayoko H., *et al*, *J. Agric., Food Chem.* **2007**, (55), 2201–2208.

Toxicodendron succedaneum 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* 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* 由来の漆液、タイ・ミャンマーで採取される *Gluta usitata* 由来の漆液である。その中でも *Toxicodendron succedaneum* の漆樹は日本では主に沖縄県、外国ではベトナムや台湾に生育している。過去に用いられていた漆器において *Toxicodendron succedaneum* 由来の漆も用いられていたが、これらの漆器がどの産地の漆を用いていたのかなどは未解明な部分が多い。従って、産地の異なる *Toxicodendron succedaneum* 由来の漆液について、性質や脂質成分を分析することで当時用いられていた *Toxicodendron succedaneum* 由来の漆液を知るための手掛かりにつながるのではないかと考えられる。そこで、本稿では日本沖縄県名護市やベトナムに生育している *Toxicodendron succedaneum* の漆樹から採取された漆液との漆液の脂質成分について分析を行い、産地による違いがあるのか調べた結果を報告する。

2. 実験と結果

2.1. 漆液の成分分離

試料には日本沖縄県名護市で採取された漆液の採取時期が異なる試料が三種類あり、7月、8月、9月に採取された漆液の試料名をそれぞれ Nago-7、Nago-8、Nago-9 とした。

漆液の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 1）。

Table 1 Components of raw lacquer sap

Sample	Ratio of components [wt%]			
	Lipid	AP	Water ¹⁾	Water ²⁾
Nago-7	—	—	—	—
Nago-8	—	—	—	—
Nago-9	—	—	—	—
Vietnam	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

2.2. 酵素活性測定

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 (Figures 1 and 2)。

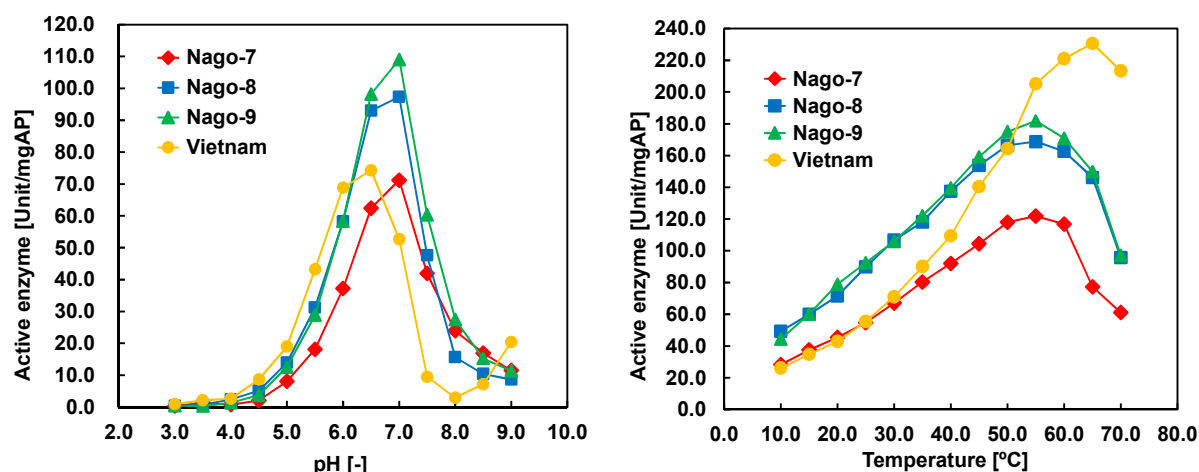


Figure 1 Effect of pH (Left) and temperature (Right) on enzyme activity for 3-methylcatechol

pH の変化による酵素活性の挙動に違いはみられなかったが、漆液の pH 領域である 4.0–5.0 においてはベトナム産漆液がやや高い活性を示した。名護市で採取された漆液由来の酵素で比較すると、Nago-7 は Nago-8 や Nago-9 と比較して全体的に低い値を示した。

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 2)。

Table 2 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
Nago-7	ND	ND	DF	TF	HD	—	—	—	—	—	—	—	—
Nago-8	ND	ND	DF	TF	HD	—	—	—	—	—	—	—	—
Nago-9	ND	ND	DF	TF	HD	—	—	—	—	—	—	—	—
Vietnam	ND	ND	ND	TF	4B	2B	B	HB	F	F	F	F	F

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

2) Mesured by pencil hardness test

25°C/80%RH の条件下における塗膜の乾燥時間はいずれの試料も 1 日で硬化乾燥に達することが確認された。これは *Toxicodendron vernicifluum* 由来のものと比較すると、乾燥に時間を要し、また *Gluta* 属の漆液よりも乾燥時間が早いことがわかった。

2.5. 単量体成分の分析

Nago-7-9 及びベトナム産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をアセトンに溶解させ、BSTFA (*N,O*-ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド) を添加して水酸基をシリル化し、GC/MS 測定を行った。**Figures 2-5** に T.I.C.チャートの結果を示す。

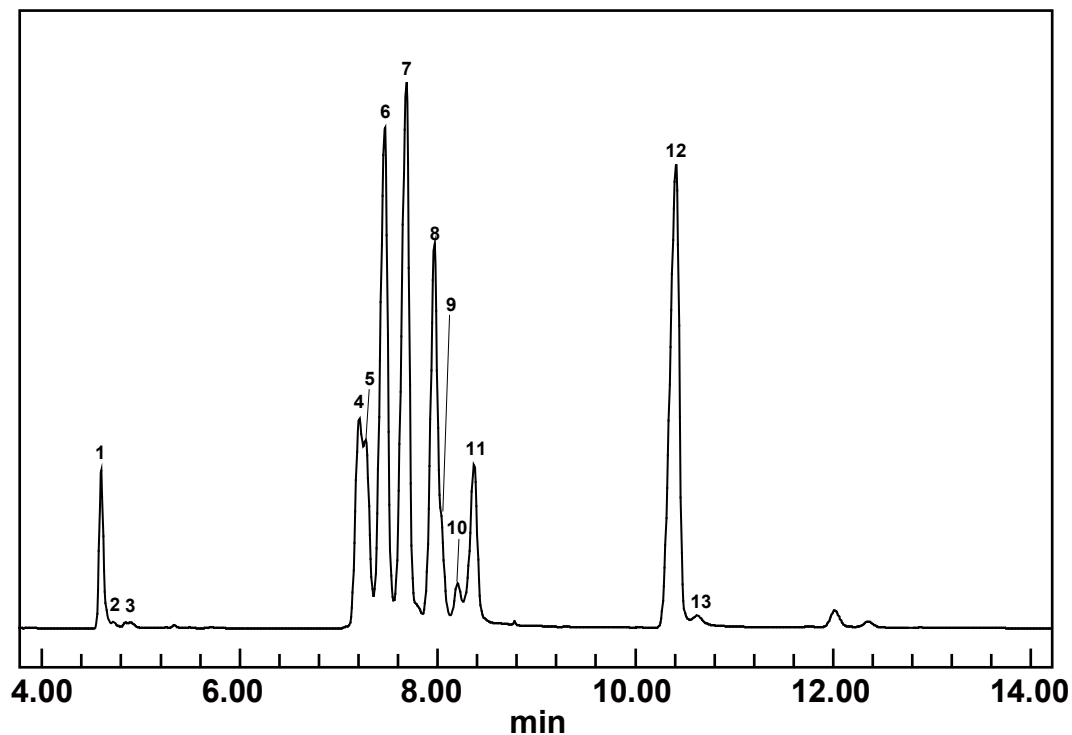


Figure 2 T.I.C. of laccol monomer from Nago-7

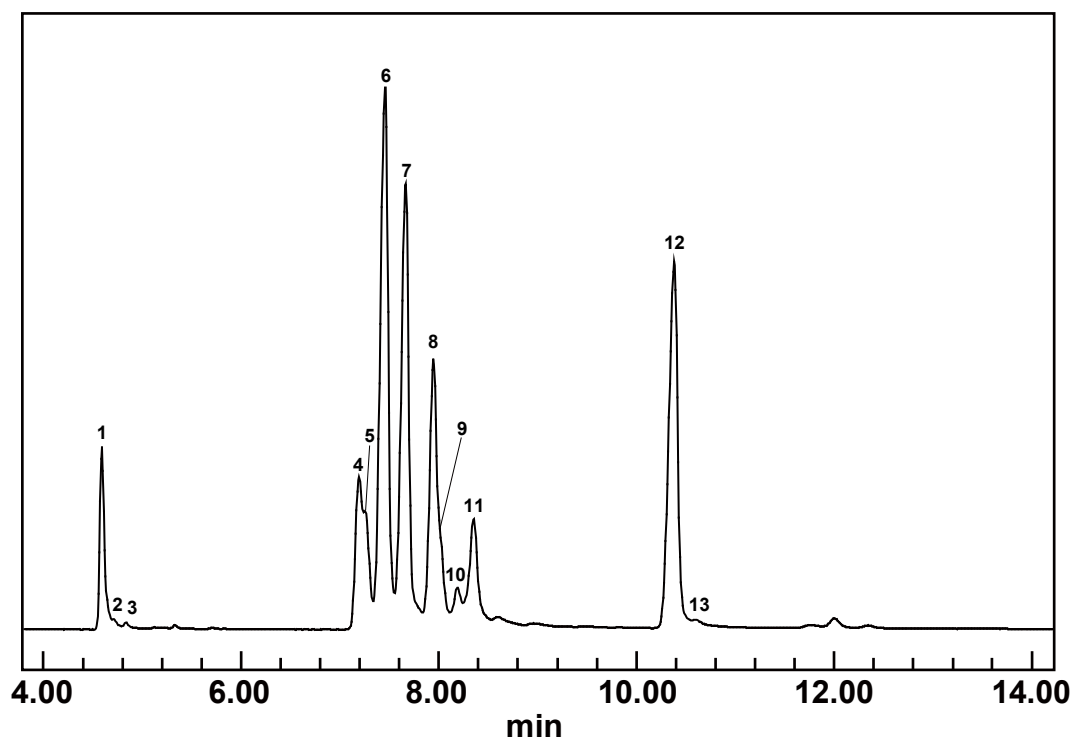


Figure 3 T.I.C. of laccol monomer from Nago-8

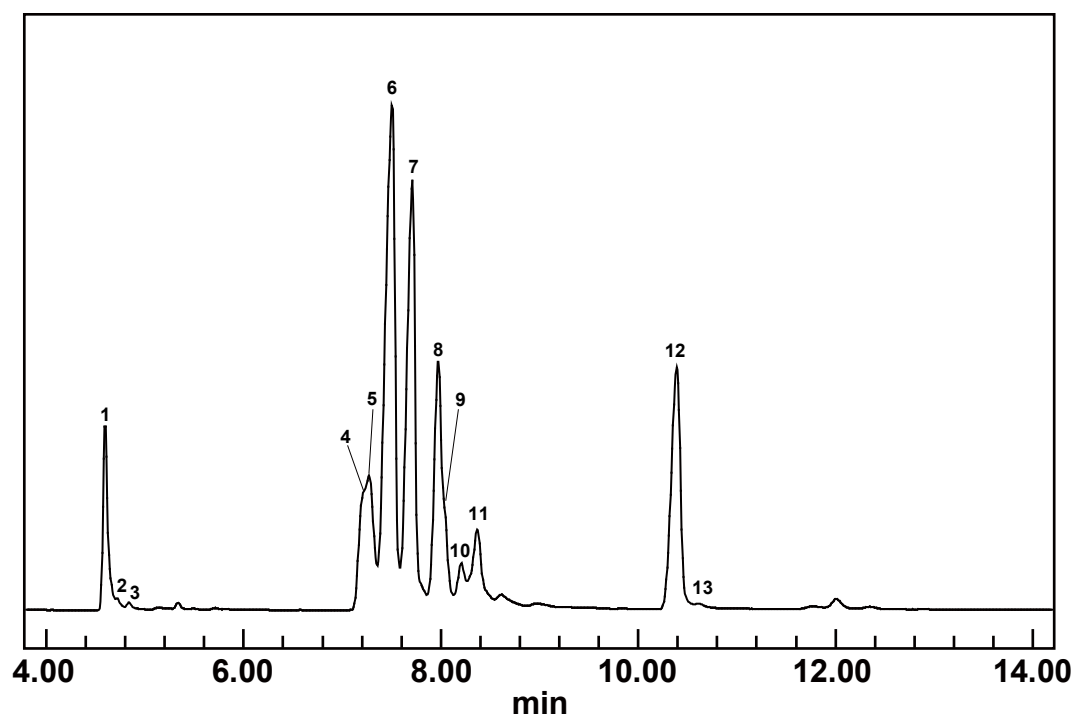


Figure 4 T.I.C. of laccol monomer from Nago-9

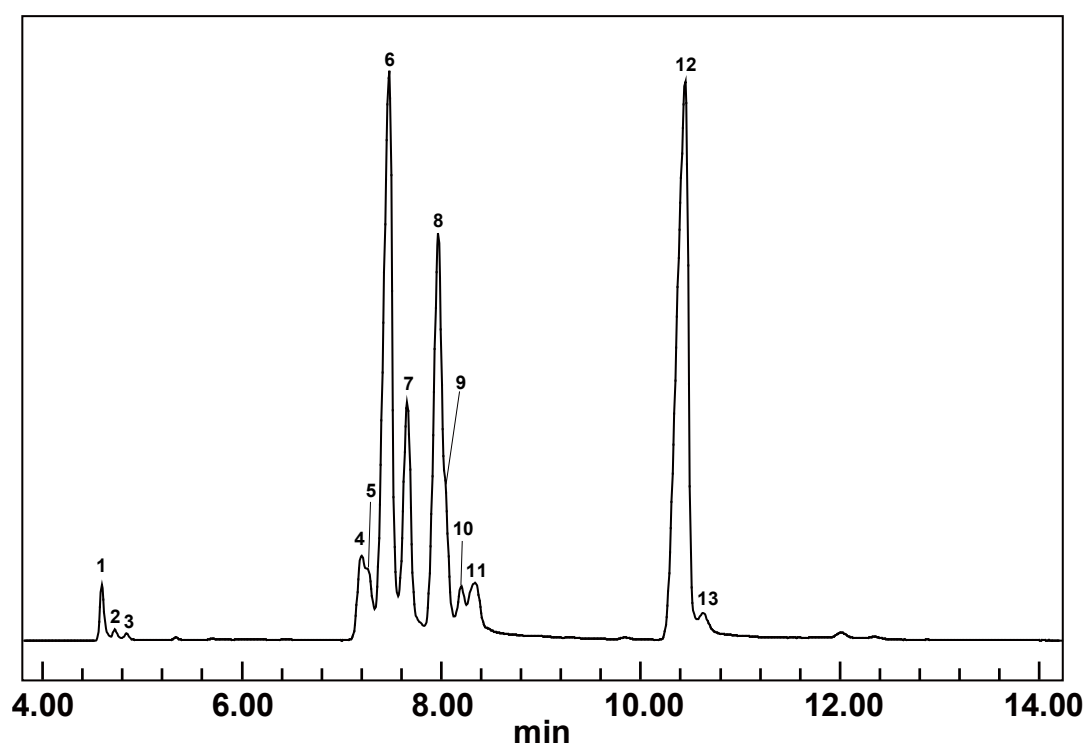


Figure 5 T.I.C. of laccol monomer from Vietnam

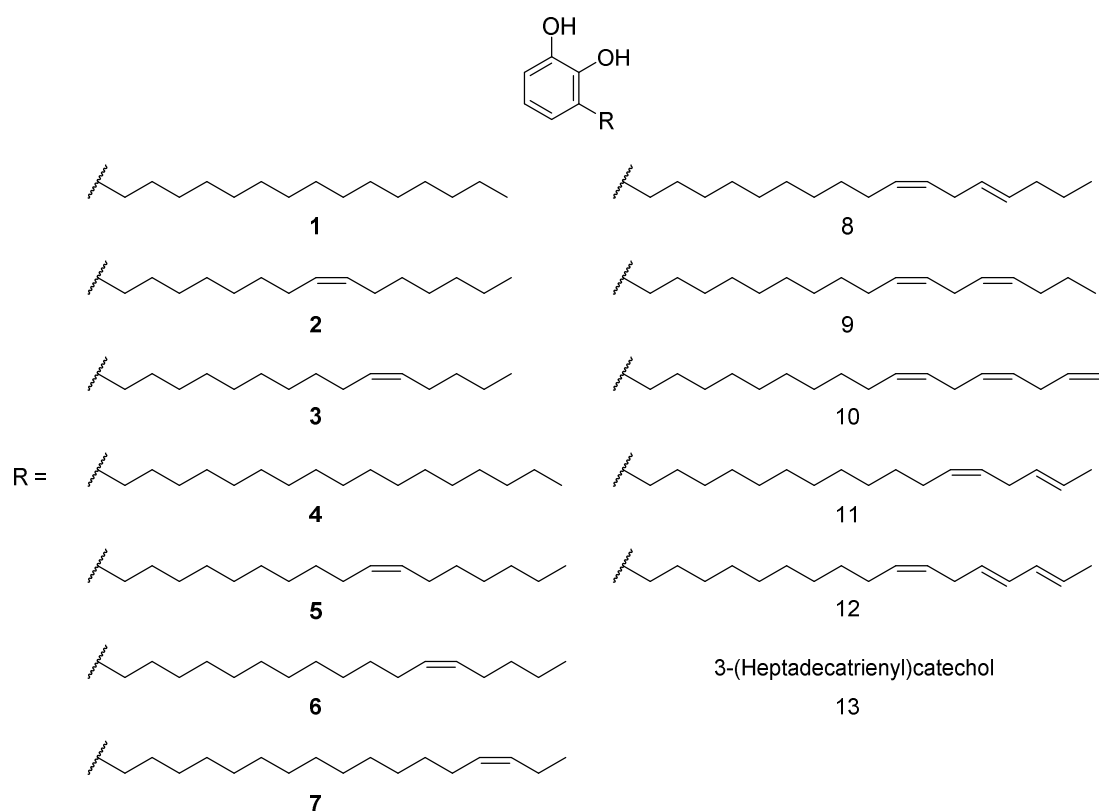
また、得られた T.I.C.チャートから側鎖構造の存在比を求めた (Table 3)。

Table 3 Analysis of lipid monomer by GC/MS

Peak No.	Mw [M] ⁺	Area of lipid monomer [%] ¹⁾			
		Nago-7	Nago-8	Nago-9	Vietnam
1	464	3.4	4.7	5.2	1.3
2	462	0.2	0.3	0.4	0.3
3	462	0.4	0.3	0.4	0.3
4	492	6.7	5.4	3.7	2.9
5	490	5.3	4.0	6.1	2.0
6	490	18.1	23.9	28.0	23.8
7	490	20.7	19.9	20.8	9.4
8	488	12.9	10.4	10.1	15.9
9	488	2.5	3.3	3.0	3.8
10	486	1.6	2.0	2.2	2.1
11	488	6.8	6.0	6.5	4.7
12	486	20.6	18.8	13.0	30.7
13	486	0.9	1.0	0.7	2.8

1) Determined by GC/MS using silylation method.

T.I.C.においてすべての試料で Peak. No12 の試料のモノエン体の構造の存在比に違いが確認されたものの、ほぼ同様の成分が得られた。また、GC/MS の結果を基に Nago-7 の試料から分離した脂質単量体について NMR 測定を行い、2D NMR により構造解析を行った。構造解析により同定した構造を **Figure 6**、Nago-7 とベトナムの ¹H NMR の結果を **Figure 7** に示す。

**Figure 6** Structure of laccol monomer from nago-7 identified by NMR

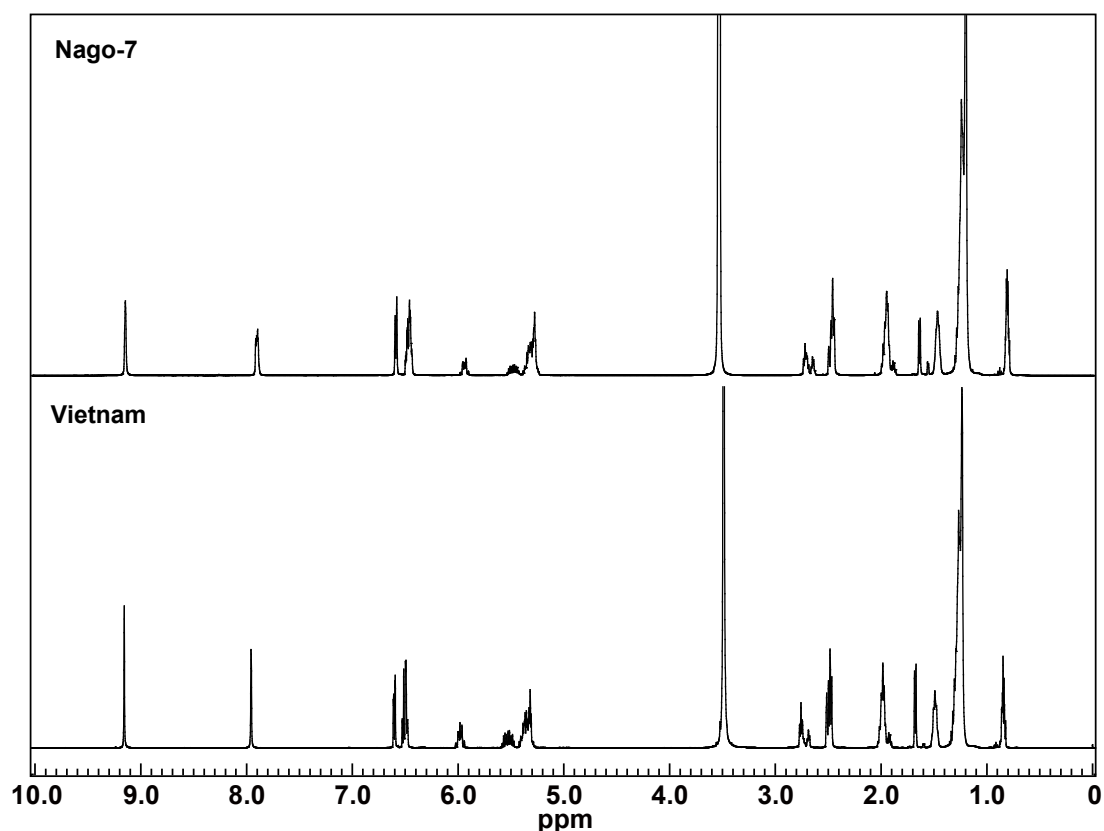


Figure 7 ^1H NMR spectra of laccol monomer

NMR によるラッコールの脂質単量体の結果においても同様の構造が同定され、産地による違いは確認されなかった。

3. まとめ

今回の分析結果では、以下のことがわかった。

1. 酵素活性の挙動に違いは確認されなかったが、Nago-8 及び Nago-9 の酵素活性値はベトナム産漆液のものよりも高い活性を示した。
2. 脂質成分の側鎖割合においては名護市で採取された漆液の脂質単量体に含まれているジエン体構造の割合はベトナム産漆液よりも多く含まれていることが確認された。

謝辞

沖縄県名護市の山中でハゼノキから樹液を採取していただいた財団法人美ら島財団総合研究センター篠原礼乃研究員と阿部篤志研究員に厚く御礼を申し上げます。

参考文献

- [1]. Thanina Hassani, *et al*, *Bioresource Technology*, **2013**, (128), 640–645.
- [2] Nahit A., Abdurrahman T., *Bioresource Technology*, **2003**, (87), 209–214.
- [3] Selvia Kurniawati, *et al.*, *Enzyme and Microbial technology*, **2007**, (41), 353–361.
- [4] Jian Sun, *et al.*, *J.Molecular Catalysis B*, **2014**, (99), 20–25.
- [5] Ivana Eichlerova, *et al.*, *Chemosphere*, **2012**, (88), 1154–1160.
- [6] Wan Yun Yang *et al.*, *Progress Biochemistry*, **2006**, (41), 1378–1382.

- [7] 岩下 孝, 楠見 武徳, 村田 道雄, 特論 NMR 立体化学.
- [8] Yukio Kamiya *et al.*, *J. Oleo Sci.* **2002**, (51), 473–483.

論文

東南アジア産漆器の分析

赤前夏未¹、宮里正子²、宮腰哲雄¹

¹ 明治大学大学院理工学研究科、² 浦添市美術館

1

1. はじめに

漆は、古来より塗料や接着剤として利用されてきた天然の高分子である。漆は産地によって主成分である脂質の化学構造が異なっているため、遺跡で見つかった漆器や市場に出回っている漆製品の塗装を分析することでどの地域の漆が使われているのか解析することができる。現在では日本・中国に生育する *Toxicodendron vernicifluum*、台湾・ベトナムに生育する *Toxicodendron succedaneum*、ミャンマー・タイに生育する *Gluta usitata* に分類がされている。さらに、近年ではタイ南部に生育する *Gluta laccifera* と呼ばれる樹木も確認されており、全 4 種類の分類が可能とされている。本稿では、東南アジアで入手した漆製品の分析を行った結果を述べる。

2. 分析試料

タイの市場で購入した漆器 2 種類を試料として用いた。1 つ目の漆器は丸櫃の形をして中蓋、掛子、外蓋とで構成されている。もう 1 つも丸櫃の形をして中蓋と外蓋とで構成されている。

3. 分析手法

3.1 クロスセクション分析

クロスセクションとは横断面図を意味しており、試料の断面を観察することで層構造や混ぜ物などを調べることができる。試料はエポキシ樹脂で包埋し、硬化後に研磨スライドガラスに張り付ける。その後、顕微鏡で観察できる薄さまで再び研磨を行う。また顕微鏡による観察は、透過光観察、反射光観察、偏光観察がり、これらを利用することで色調の違いや粒子の存在などを確認することができる。本実験では、透過光観察を行った。

3.2 ATR-FT/IR 分析

ATR 法は、試料断面に対して数 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、試料の薄片に対して、各層に使用されている材料を分析することができる。

3.3 Py-GC/MS 分析

漆器から採取した塗料片に対して Py-GC/MS を用いて測定を行った。Py-GC/MS は、試料に対して 500 °C で熱分解を行いガス化し、ガスクロマトグラフィーで分離後、物質の分子量を測定することで固体試料中にどのような成分が含まれているか分析することができる装置である。

4. 漆器（掛子あり）の分析

4.1 外見観察

漆器は丸櫃の形をして中蓋、掛子、外蓋とで構成されている。外見の観察から、3 つとも素地に木材、もしくは竹を使用していることが確認できる (Fig. 1)。中筒から採取した塗装片を Sample A、外筒から採取した塗装片を Sample B とした。



Fig. 1 Appearance of sample

4.2 クロスセクション分析、ATR-FT/IR 分析

試料の断面を観察するため、クロスセクション分析を行った (Fig. 2)。中筒の塗装 (Sample A) は 3 層構造で、最表面の a 層は無色透明で薄い層であった。一方、外筒の塗装 (Sample B) は 2 層構造であり、中筒と外筒で塗り方に違いがみられた。また、両試料とも塗装部分に顔料粒子はみられなかった。

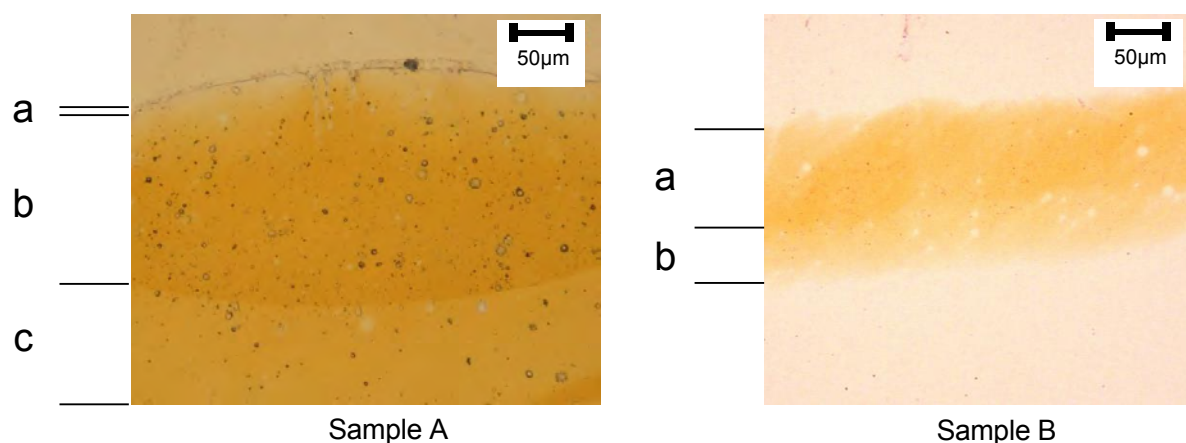


Fig. 2 Cut surfaces $\times 500$

ATR-FT/IR 分析の結果より、Sample A の b, c 層は漆塗膜と同様のスペクトルが得られたため、漆が使われていることが示唆された (Fig. 3)。また、未劣化の生漆塗膜と比較して $2940\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ のアルカンのピーク強度の減少、 1650 cm^{-1} のアルケンのピーク強度の増加、 1450 cm^{-1} のアルカンのピーク強度の減少が観測された。これらは、紫外線の影響を受け、漆の脂質成分の構造が変化したこ

とが原因であると推察された。このことから、b および c 層の漆塗装は劣化が進行していることが示唆された。さらに、c 層の劣化が示唆されたことにより、c 層が塗られたあと時間をおいて塗り直しがされたと推察される。a 層については、非常に薄い層であるため測定を行うことができなかった。

Sample B でも、a, b 層は漆塗膜と同様のスペクトルを示したことから、漆が使われていることが示唆された (Fig. 4)。また、 $2940\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度の減少、 1650 cm^{-1} のピーク強度の増加、 1450 cm^{-1} のピーク強度の減少が観測されたことから、漆の層は劣化が進行していると推察された。さらに、Sample A と同様に Sample B も塗り直しがされたと推察される。

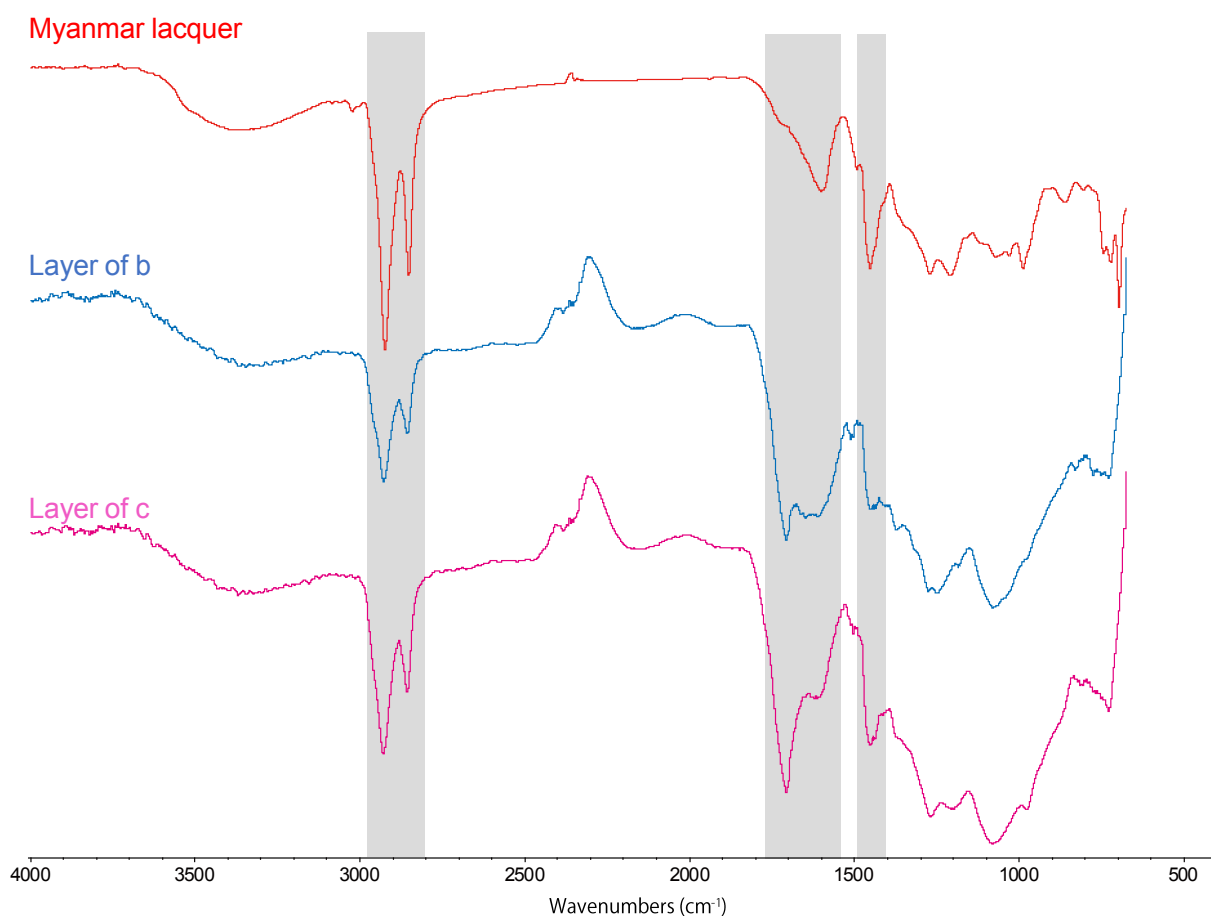


Fig. 3 IR spectra of Sample A

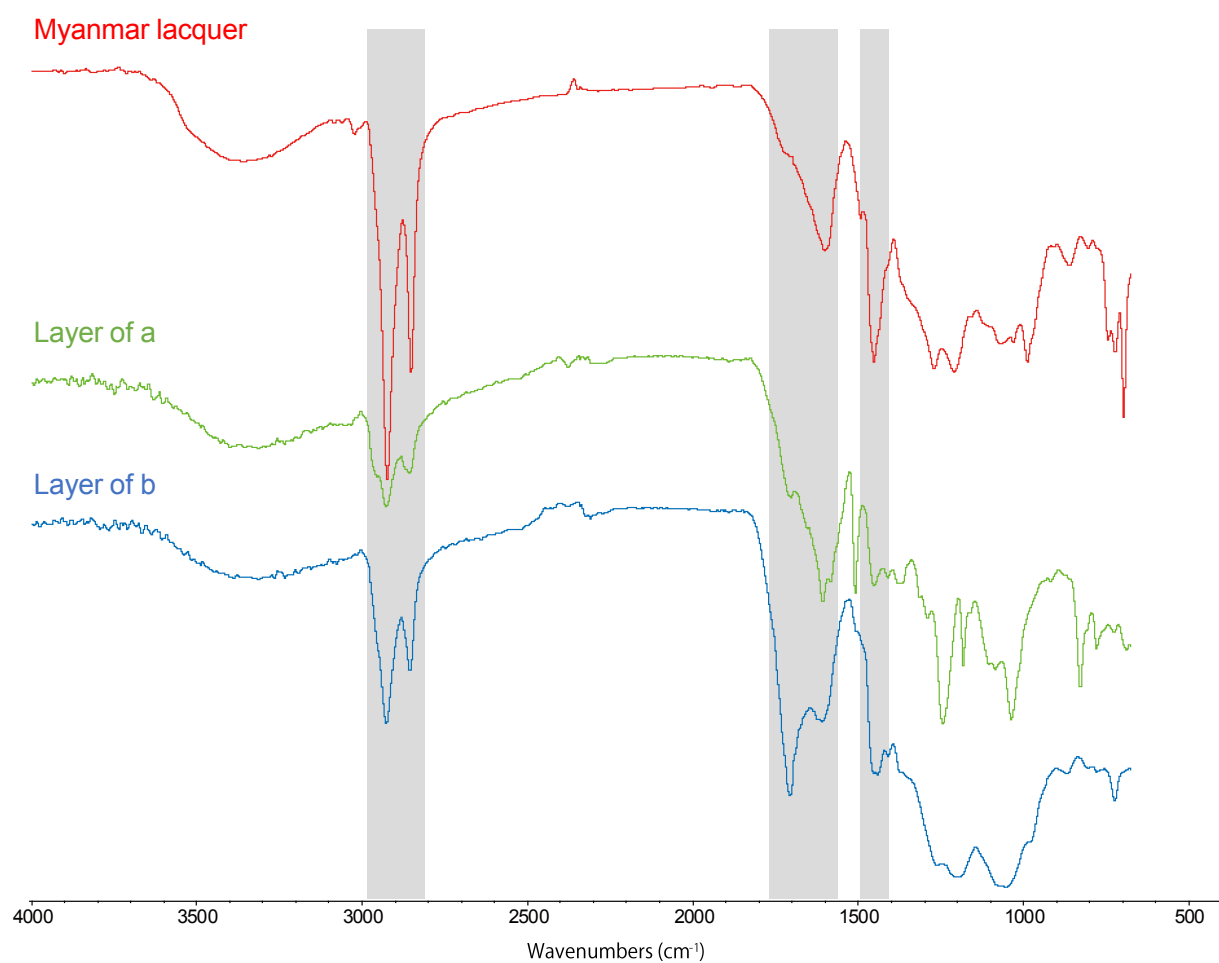


Fig. 4 IR spectra of Sample B

4.3 Py-GC/MS による塗装の分析

試料に使用されている漆の種類を調べるため、Py-GC/MS を用いて測定を行った。まず、トータルイオンクロマトグラムより漆種の同定に利用される m/z 108 (Alkylphenol) のイオンクロマトグラムを抽出した (Fig. 5)。

m/z 108 より、Sample A, B ともに Heptylphenol (P7) を中心とする山型のピークとカテコールの側鎖末端にフェニル基を有する構造のピークが観測された。これらより、漆器に使用されている漆の種類は *Gluta* 属であると推察した。

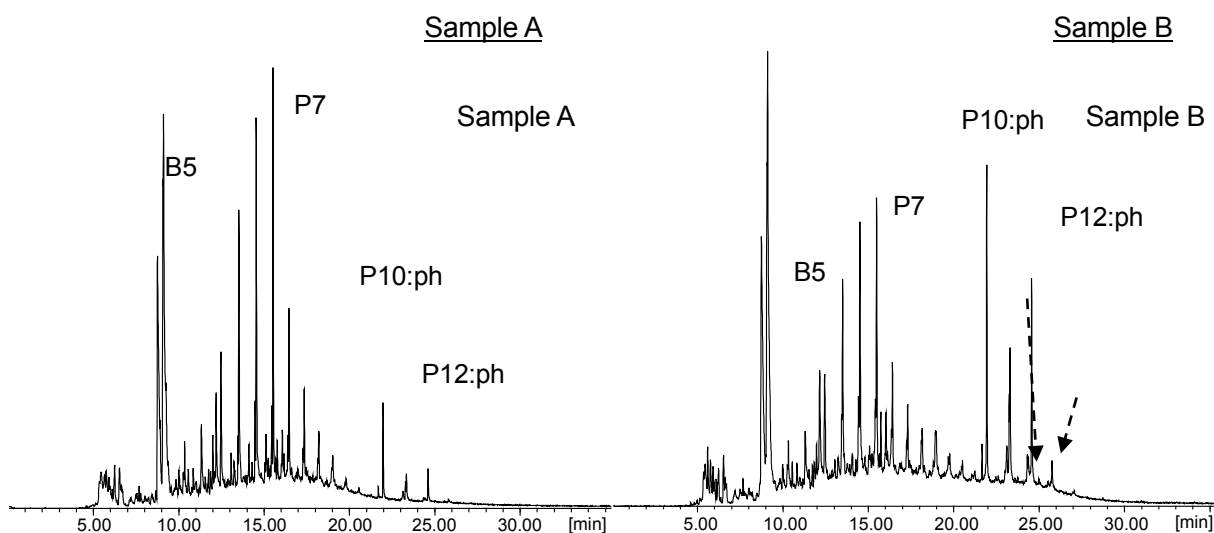


Fig. 5 Ion chromatograms of m/z 108

より詳細な漆の種類を調べるため、 m/z 91 (Alkylbenzene) のイオンクロマトグラムを抽出した (Fig. 6)。

m/z 91 より、Sample A, B ともに Pentylbenzene (B5) を中心とする山型のピーク群が観測された。さらに、5.2.2 での ATR-FT/IR 測定の結果より両試料の漆層は劣化が確認されている。そのため、劣化した *Gluta* 属漆膜の識別は B5 を中心とする山型のピーク群の有無で行うことができ、Sample A および B に使用されている漆は *Gluta laccifera* であると予想される。

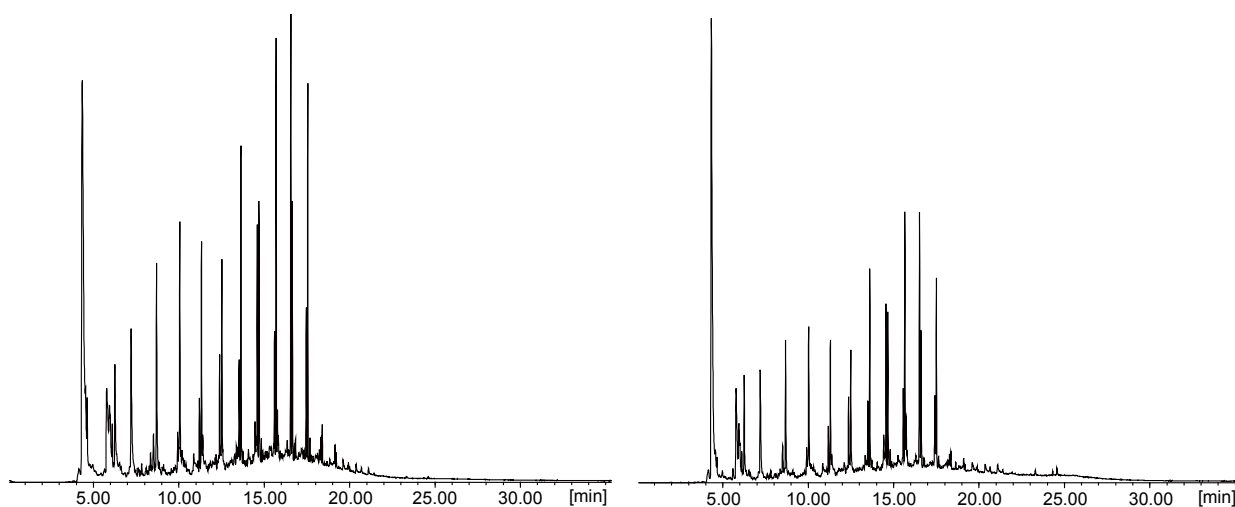


Fig. 6 Ion chromatograms of m/z 91

5. 漆器（掛子なし）の分析

5.1 試料

タイの市場で購入した漆器を試料として用いた。漆器は丸櫃の形をして中蓋と外蓋とで構成されている。外見の観察から、2 つとも素地に木材もしくは竹を使用していることが確認された (Fig. 7)。中筒と外筒から塗装片を採取した。



Fig. 7 Appearance of sample

5.2 クロスセクション分析、ATR-FT/IR 分析

試料の断面を観察するため、クロスセクション分析を行った。中筒、外筒ともに 1 層構造であり、鉋物の存在は確認されなかった (Fig. 8)。

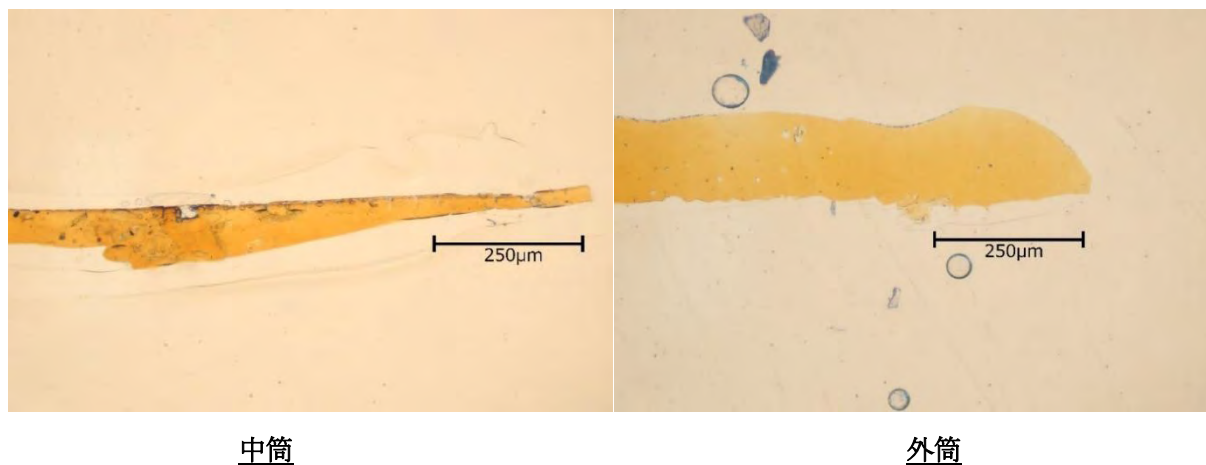


Fig. 8 Cut surfaces

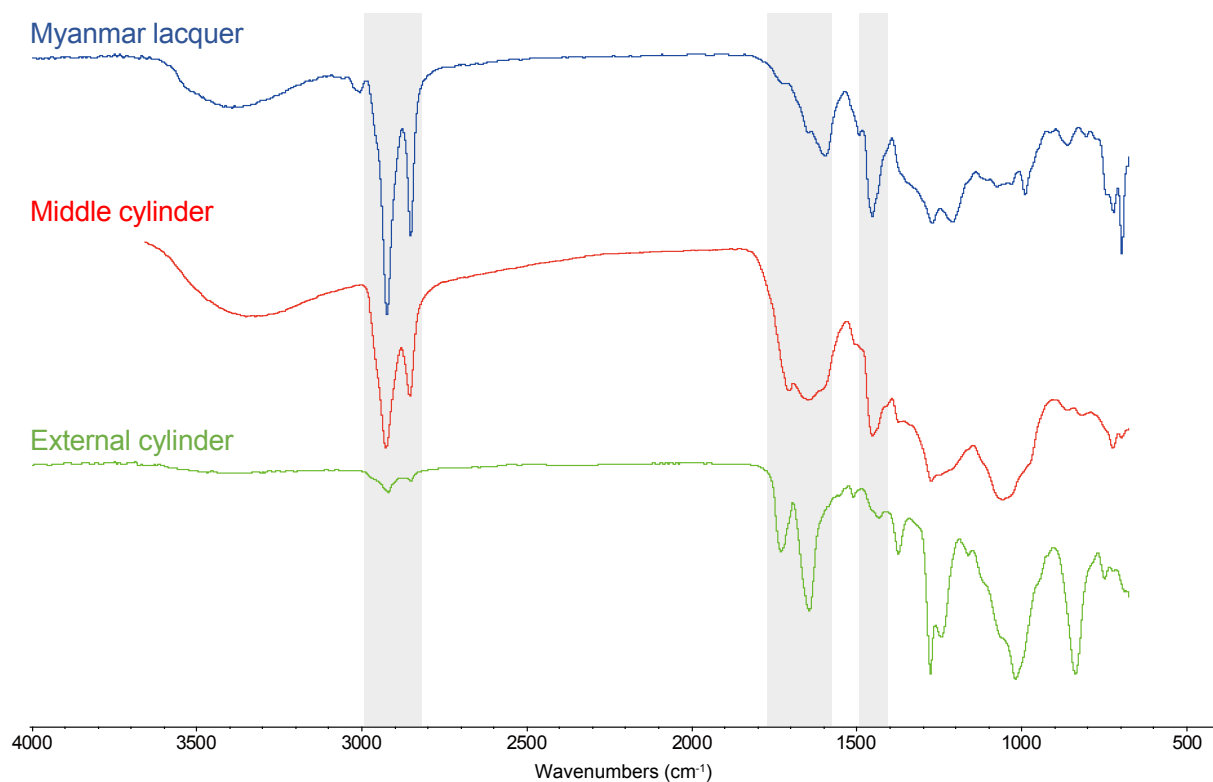


Fig. 9 IR spectra of Sample

ATR-FT/IR 分析の結果より、中筒と外筒は漆塗装と同様のスペクトルが得られたため、漆が使用されていることが示唆された (**Fig. 9**)。また、未劣化の生漆塗膜と比較して $2940\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ のアルカンのピーク強度の減少、 1650 cm^{-1} のアルケンのピーク強度の増加、 1450 cm^{-1} のアルカンのピーク強度の減少が観測された。これらは、紫外線の影響を受け、漆の脂質成分の構造が変化したことが原因であると推察された。このことから、この漆器の中筒と外筒は劣化が進行していると推察した。

5.3 Py-GC/MS による塗装の分析

試料に使用されている漆の種類を調べるため、Py-GC/MS を用いて測定を行った。まず、トータルイオンクロマトグラムより漆種の同定に利用される m/z 108 (Alkylphenol) のイオンクロマトグラムを抽出した (Fig. 10)。

m/z 108 より、試料は Heptylphenol (P7) を中心とする山型のピークとカテコールの側鎖末端にフェニル基を有する構造のピークが観測された。これらより、漆器に使用されている漆の種類は *Gluta* 属であると推察した。

より詳細な漆の種類を調べるため、 m/z 91 (Alkylbenzene) のイオンクロマトグラムを抽出した。 m/z 91 より、Pentylbenzene (B5) を中心とする山型のピーク群が観測された。さらに、5.3.2 での ATR-FT/IR 測定の結果より試料の漆層は劣化が確認されている。そのため、劣化した *Gluta* 属漆膜の識別は B5 を中心とする山型のピーク群の有無で行うことができ、使用されている漆は *Gluta laccifera* であると予想される。

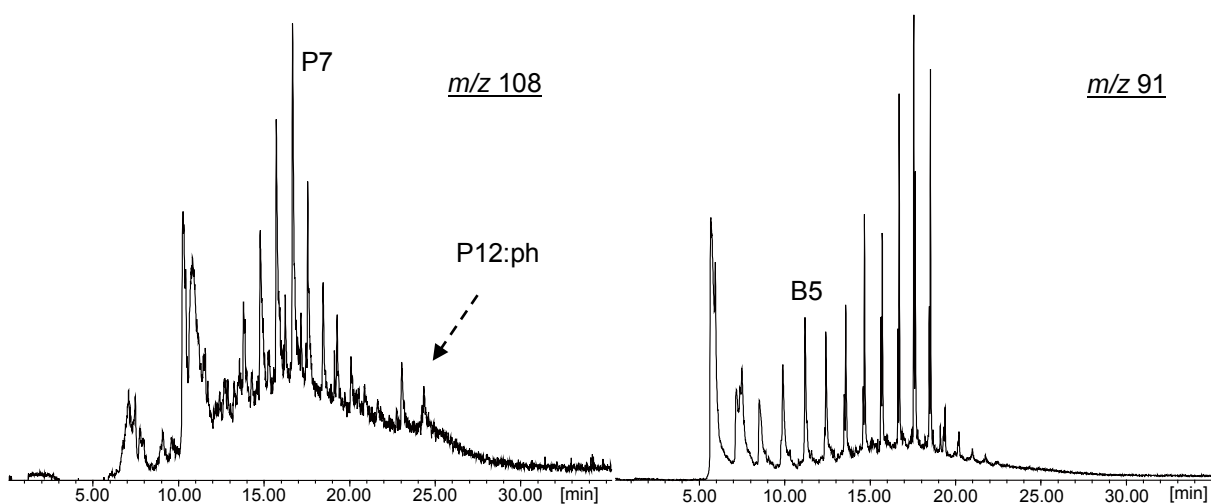


Fig. 10 Ion chromatograms of m/z 108 and 91

6. まとめ

掛子付きの漆器の分析結果から、中筒の塗装は3層構造で、外筒の塗装は2層構造であった。中筒の最表面の層を除く2層と外筒の塗装には漆が使われており、鉍物などの混ぜ物は確認されなかった。また Py-GC/MS の結果から、使われている漆の種類は *Gluta laccifera* であると予想された。

掛子のついていない漆器の分析結果から、中筒と外筒の塗装は1層構造であり、ATR-FT/IR 測定の結果より漆の使用が示唆された。使われている漆の種類は、Py-GC/MS の結果より *Gluta laccifera* であると予想された。

以上の結果より、タイで購入した2つの漆器には *Gluta laccifera* 漆液が使用されていると予想した。

Gluta 属漆膜の分析

赤前夏未、宮腰哲雄

明治大学大学院理工学研究科応用化学科

1. はじめに

漆は、古来より塗料や接着剤として利用されてきた天然の高分子である。漆は産地によって主成分である脂質の化学構造が異なっているため、遺跡で見つかった漆器や市場に出回っている漆製品の塗装を分析することでどの地域の漆が使われているのか解析することができる。現在では漆は主に3種類に分類がされており、そのうち *Gluta usitata* が生育するタイ・ミャンマーには、*Gluta laccifera* と呼ばれる樹木の生育が確認されている。しかし *Gluta laccifera* に関する研究報告が少ないため、*Gluta usitata* との明確な区別がされていないのが現状である。漆製品に使用された漆の原産地を知るためには、両者の識別を行う必要がある。そこで本稿では、*Gluta laccifera* と *Gluta usitata* の識別をするための基礎データを構築することを目的に、タイ・ミャンマー産の *Gluta laccifera* および *Gluta usitata* 漆膜の分析を行った結果を述べる。

3. 分析手法

成膜した試料を Py-GC/MS を用いて測定を行った。Py-GC/MS は、試料に対して 500 °C で熱分解を行いガス化し、ガスクロマトグラフィーで分離後、物質の分子量を測定することで固体試料中にどのような成分が含まれているか分析することができる装置である。

また、考古遺物の多くは紫外線により塗装が劣化しているため、本実験でも紫外線照射機を用いて 24 時間紫外線を照射し漆塗膜の劣化を進行させた。劣化後の試料も、Py-GC/MS を用いて測定を行った。使用した紫外線照射機は、8 時間の照射で紫外線量が沖縄県の 1 年分に相当するとされている。

4. 未劣化の *Gluta* 属漆膜の分析

タイで採取した *Gluta laccifera* 由来の漆液 (L-1, 2, 4, 7, 11, 12)、ミャンマーで採取した *Gluta usitata* 由来の漆液、*Gluta usitata* 由来とされる市販のミャンマー産漆液 (U-1-U-6) を試料として用いた。トータルイオンクロマトグラムおよび漆の特徴を表す m/z 91 (Alkylbenzene), 108 (Alkylphenol), 123 (Alkylcatechol) のイオンクロマトグラムを抽出した (Figs. 1-8)。

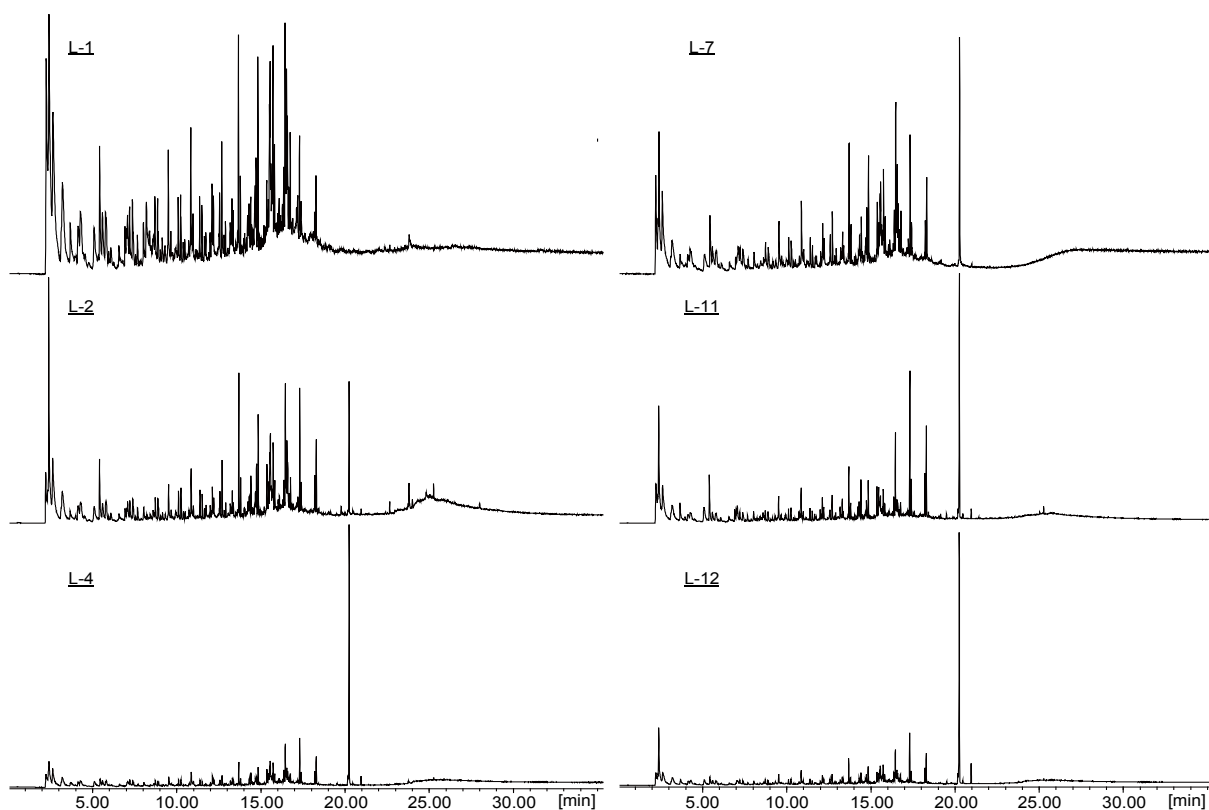


Fig. 1 Total ion chromatograms of *Gluta laccifera*

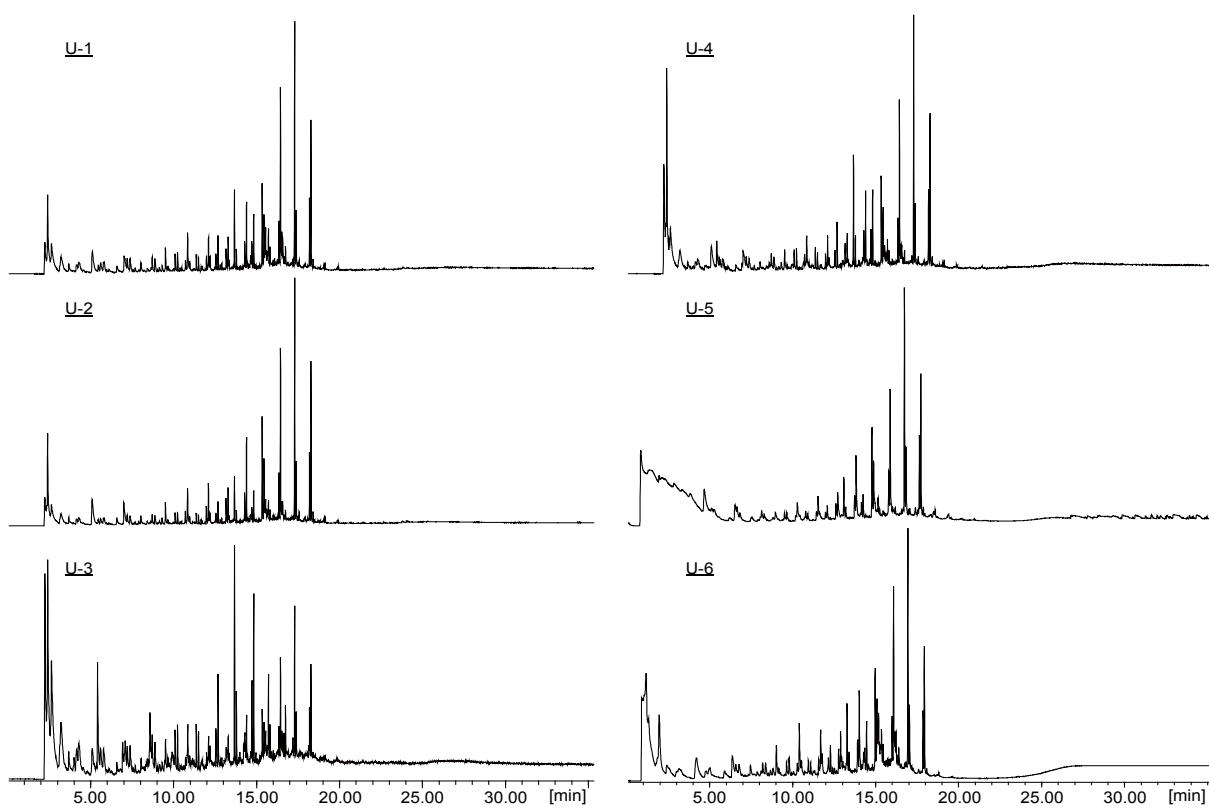


Fig. 2 Total ion chromatograms of *Gluta usitata*

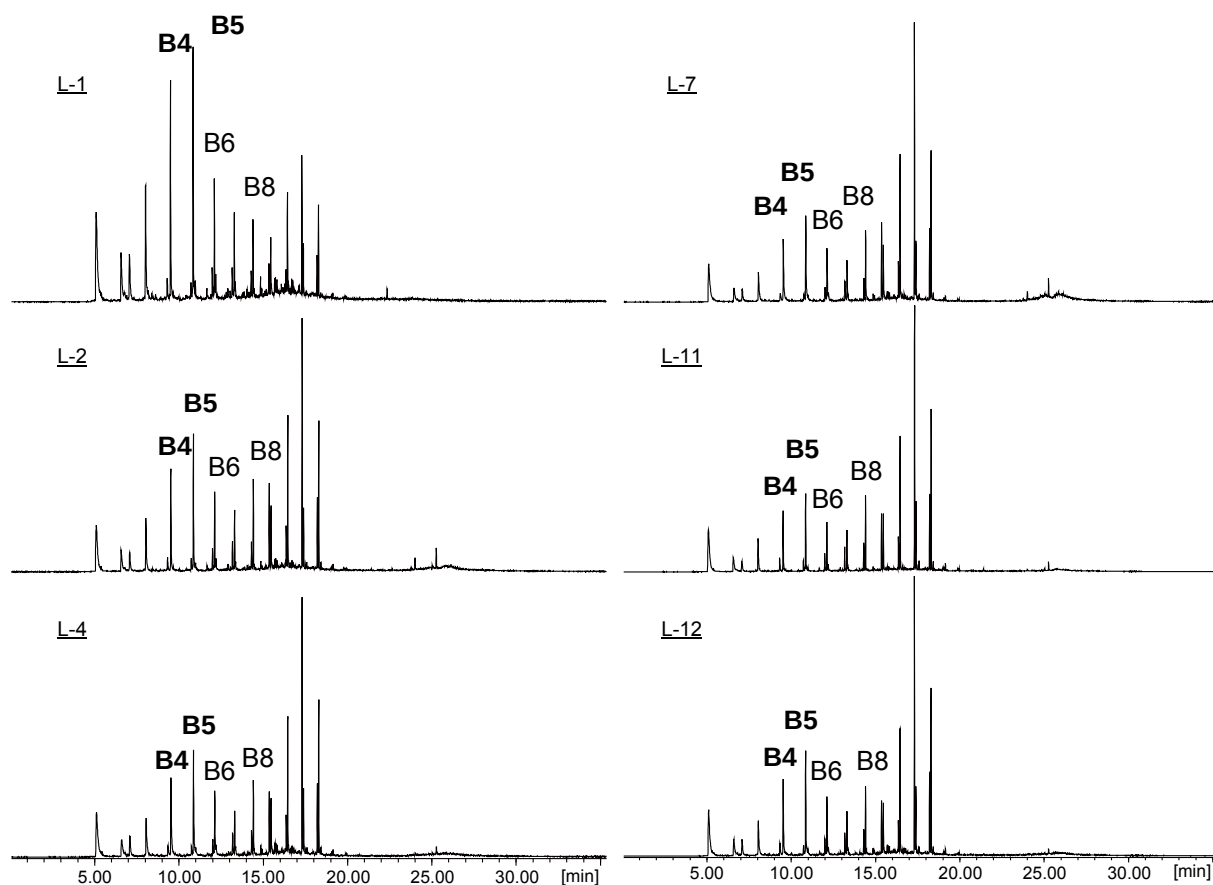


Fig. 3 Ion chromatograms of m/z 91 (*Gluta laccifera*)

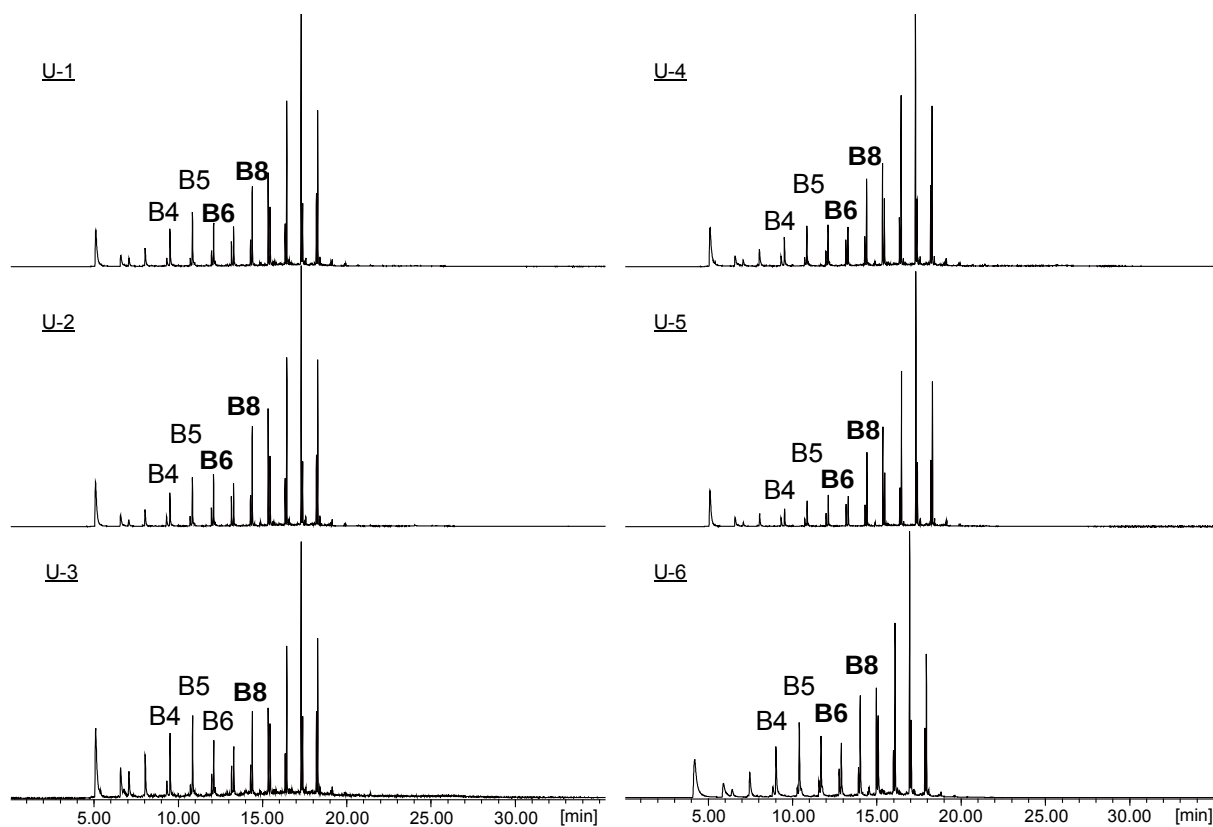


Fig. 4 Ion chromatograms of m/z 91 (*Gluta usitata*)

m/z 91 のイオンクロマトグラムより、*Gluta laccifera* および *Gluta usitata* は全体的に右上がりのピークを示し、また Pentylbenzene (B5) を中心とする山型のピーク群が観測された。両試料を比較すると、Butylbenzene (B4) と Hexylbenzene (B6) の強度、B5 と Octylbenzene (B8) の強度に差が見られた。*Gluta laccifera* では B4 の方が B6 より強いピーク強度を示す傾向があり、*Gluta usitata* では B6 の方が B4 より強いピーク強度を示す傾向が確認された。また、*Gluta laccifera* では B5 の方が B8 より強いピーク強度を示す傾向があり、*Gluta usitata* では B8 の方が B5 より強いピーク強度を示す傾向がみられた。これらの違いは、脂質同士が重合する際に側鎖のどの炭素と結合するかによって生じたものだと考えられる。

これら 2 つの傾向が、*Gluta laccifera* と *Gluta usitata* 漆膜の識別の指標になると示唆された。

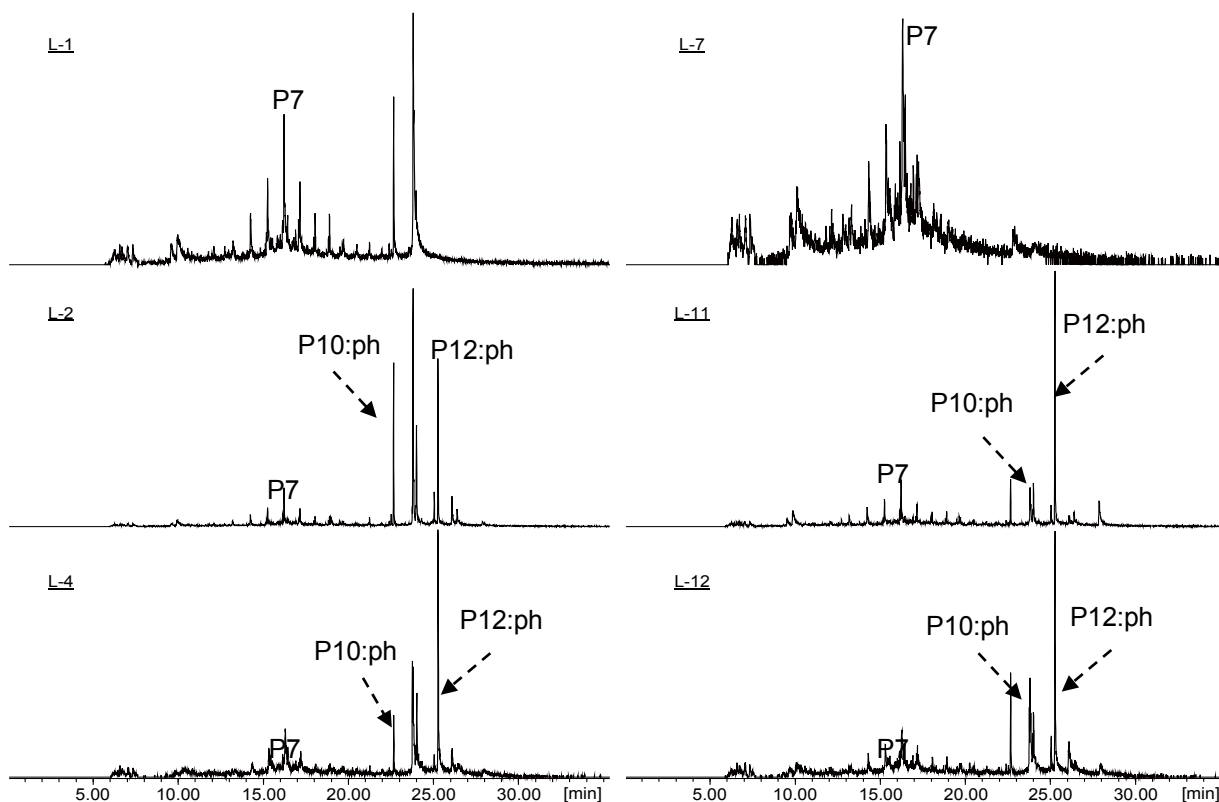


Fig. 5 Ion chromatograms of m/z 108 (*Gluta laccifera*)

m/z 108 のイオンクロマトグラムより、*Gluta laccifera* および *Gluta usitata* は Heptylphenol (P7) を中心とする山型のピークが観測された。また、一部の *Gluta usitata* と *Gluta laccifera* よりカテコールの側鎖末端にフェニル基を有する構造 (P10:ph, P12:ph) も観測された。*Gluta laccifera* の中には、P10:ph または P12:ph が検出されない試料もあり、3 章の脂質の GC/MS で確認された傾向と一致した。 m/z 91 と同様に *Gluta laccifera* と *Gluta usitata* で両者を識別する傾向を調べたが、指標となるものは確認されなかった。よって、 m/z 108 のイオンクロマトグラムでの識別は困難であると推察した。

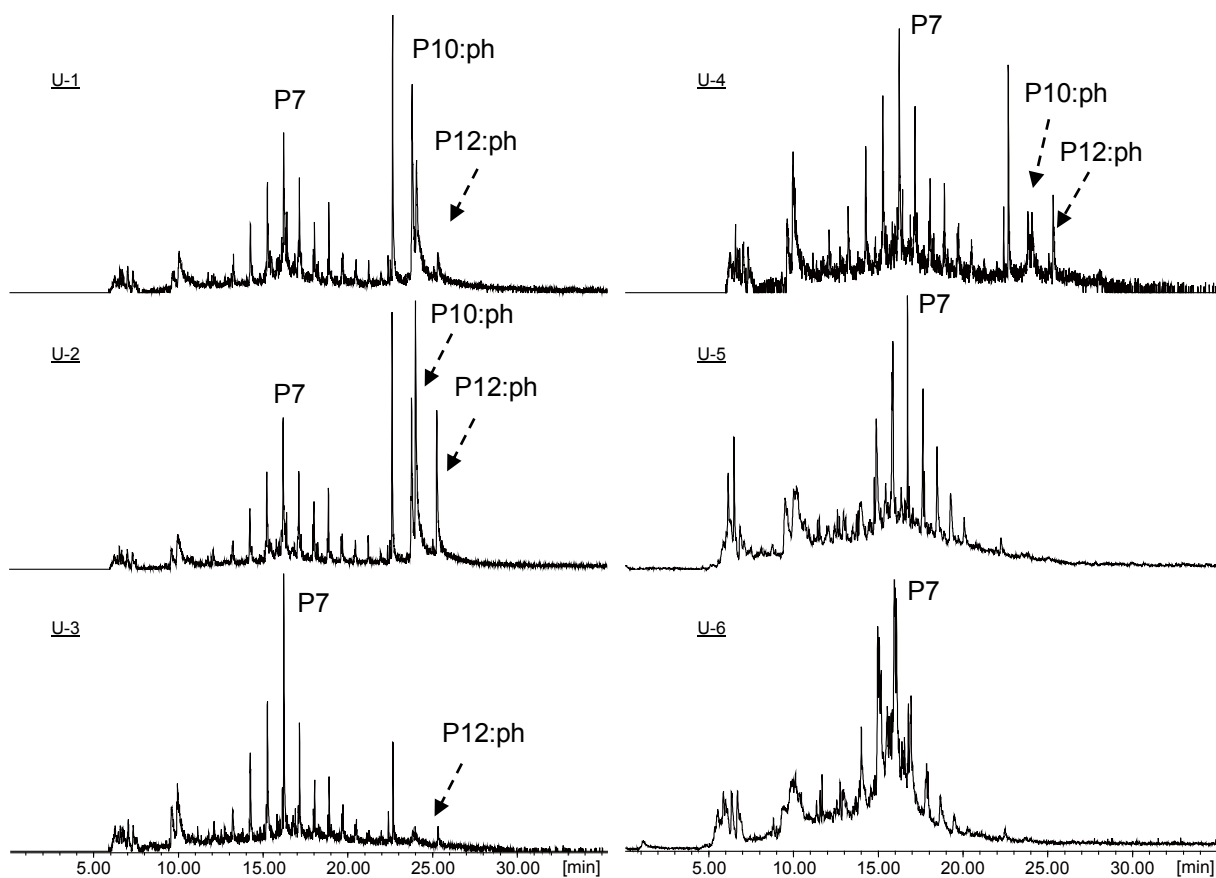


Fig. 6 Ion chromatograms of m/z 108 (*Gluta usitata*)

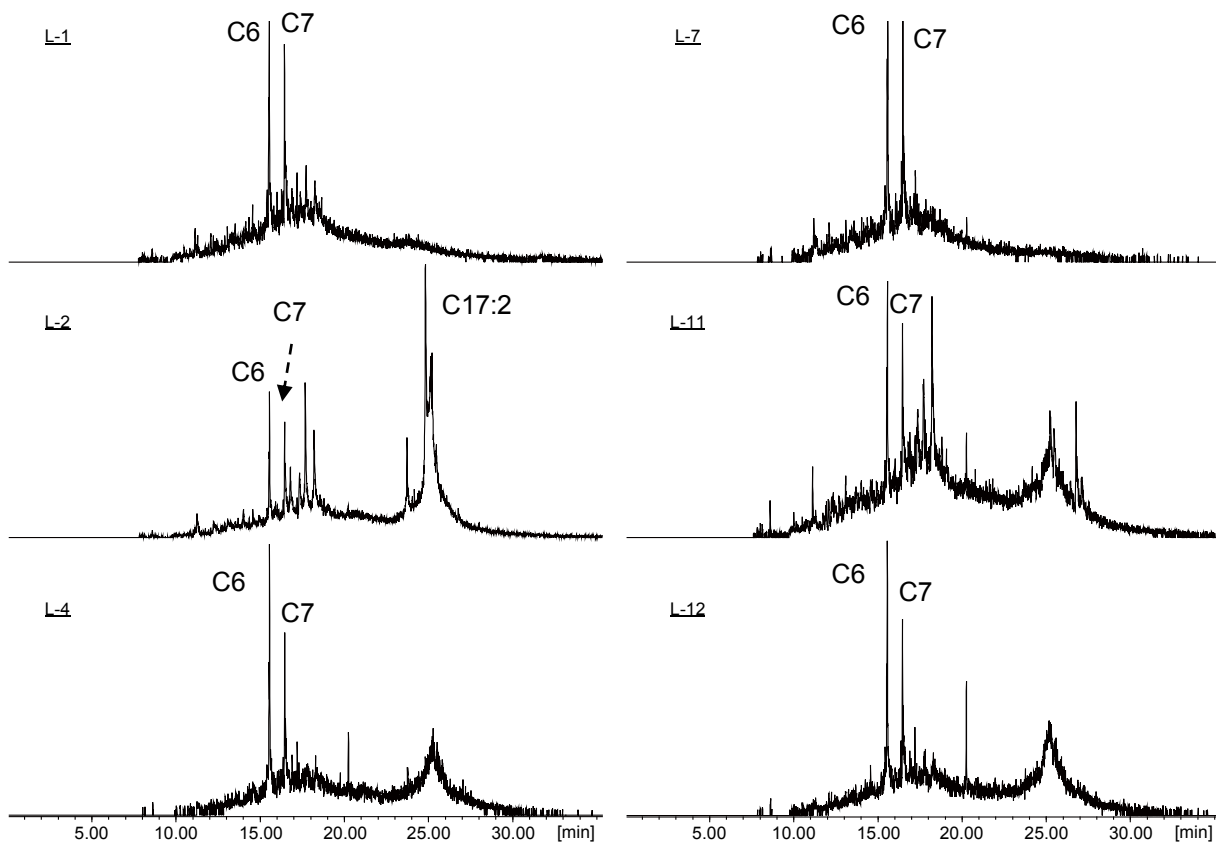


Fig. 7 Ion chromatograms of m/z 123 (*Gluta laccifera*)

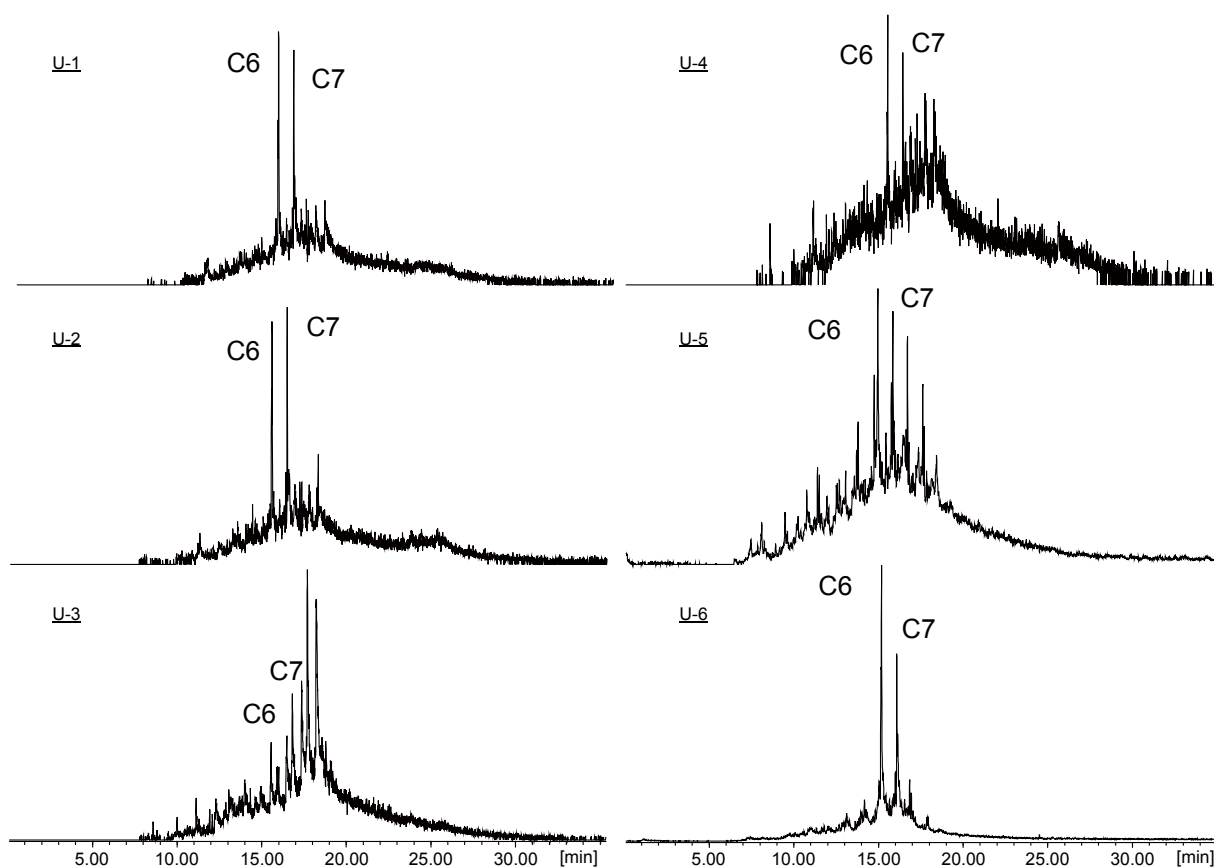


Fig. 8 Ion chromatograms of m/z 123 (*Gluta usitata*)

m/z 123 のイオンクロマトグラムより、*Gluta laccifera* および *Gluta usitata* は Hexylcatechol (C6) や Heptylcatechol (C7) のピークが強く検出される傾向を示した。また、**Fig. 7** の L-2 で検出されたリテンションタイム 25 分の強いピークは Heptadecenylcatechol (C17:2) であることが確認され、L-11 のリテンションタイム 27 分付近から 12-phenyldodecylcatechol 由来とみられるピークが観測された。この側鎖末端にフェニル基を有する構造は L-11 以外の試料からは観測されず、カテコールの状態での検出は困難であると推察した。 m/z 91 と同様に *Gluta laccifera* と *Gluta usitata* で両者を識別する傾向を調べたが、指標となるものは確認されなかった。よって、 m/z 123 のイオンクロマトグラムでの識別は困難であると推察した。

以上のことから、*Gluta laccifera* と *Gluta usitata* 漆膜は m/z 91 のイオンクロマトグラムを抽出することで識別可能であることが示唆された。

5. 劣化した *Gluta* 属漆膜の分析

製膜した *Gluta* 属漆膜を、24 時間紫外線照射することにより劣化を促進した。劣化の進行を確認するため、ATR-FT/IR で測定を行った (Fig. 9)。

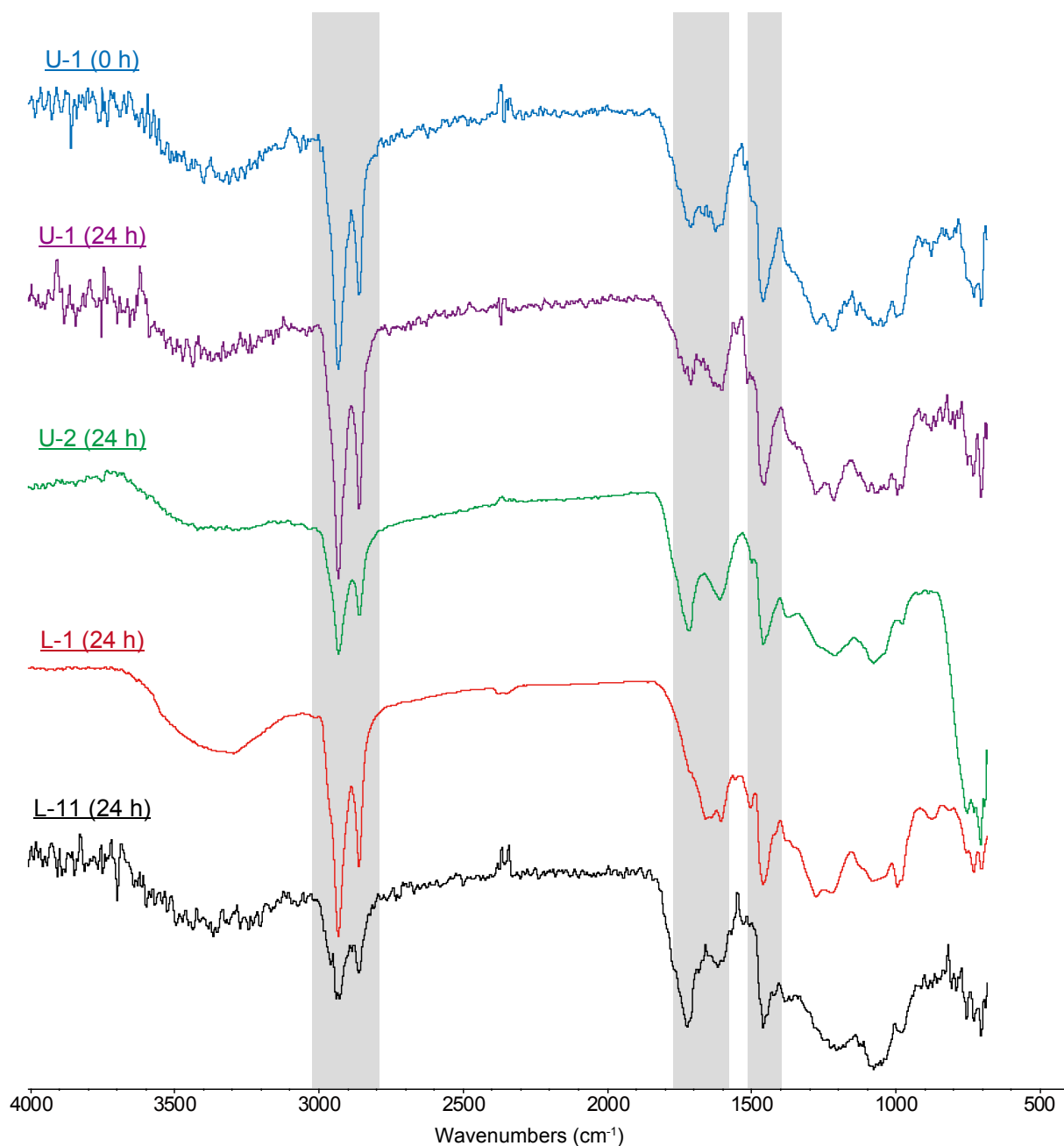


Fig. 9 IR spectra of deteriorated lacquer

紫外線未照射の漆膜と 24 時間紫外線照射した漆膜を比較すると、2940–2860 cm⁻¹ 付近のアルカンピーク、1650 cm⁻¹ のアルケンピーク、1450 cm⁻¹ のアルカンピークの強度に変化が見られた。これらのことから、紫外線照射した漆膜が劣化していることを確認した。

劣化した漆膜を Py-GC/MS により測定を行い、トータルイオンクロマトグラムおよび *m/z* 91, 108, 123 のイオンクロマトグラムを抽出した。L-2, 3, 7, 12, U-3–U-6 については十分な試料量がなかったため、紫外線照射による劣化を行うことができなかった (Fig. 10–13)。

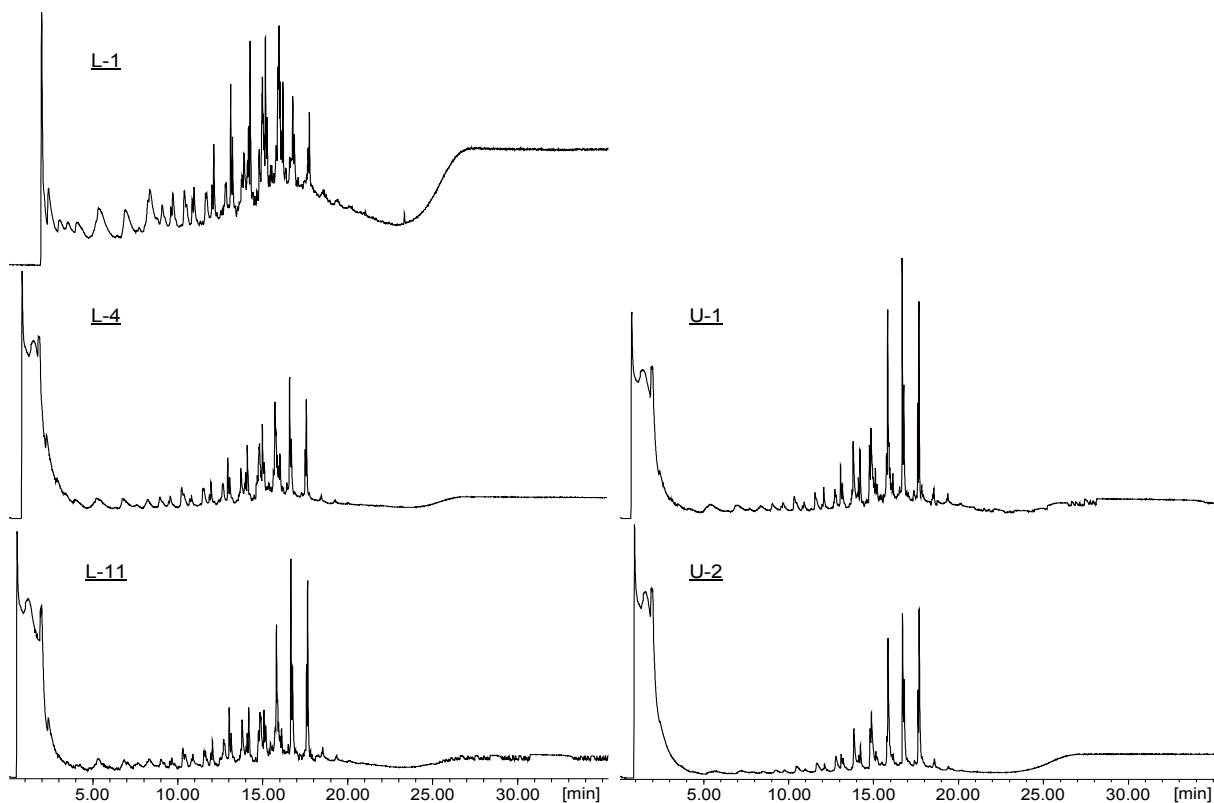


Fig. 10 Total ion chromatograms (Left: *G. laccifera* Right: *G. usitata*)

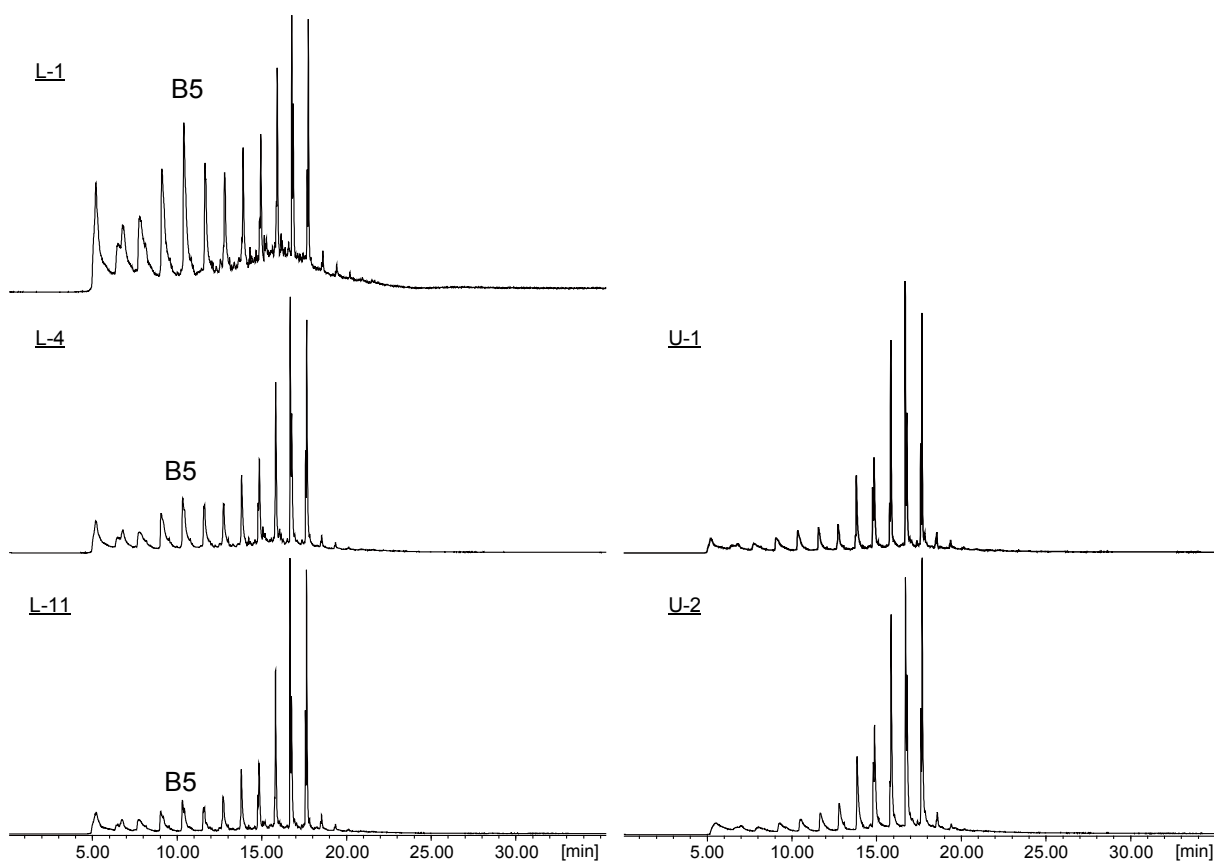


Fig. 11 Ion chromatograms of m/z 91 (Left: *G. laccifera* Right: *G. usitata*)

m/z 91 のイオンクロマトグラムにおいて劣化した *Gluta laccifera* 漆膜では、未劣化時と同様に B5 付近を中心とする山型のピークが確認された。しかし、未劣化の時にみられた B4 と B6 のピーク強度の差は、劣化した漆膜では確認されなかった。一方、劣化した *Gluta usitata* 漆膜では、未劣化時にみられた B5 を中心とする山型のピークは確認されなかった。これは、紫外線照射により膜中の成分の構造が変化したことによるものだと考えられ、*Gluta laccifera* と *Gluta usitata* では劣化の起こりやすい部分が異なると推察される。よって、劣化した *Gluta* 属漆膜は、B5 を中心とする山型ピーク群の有無で識別できると予想される。

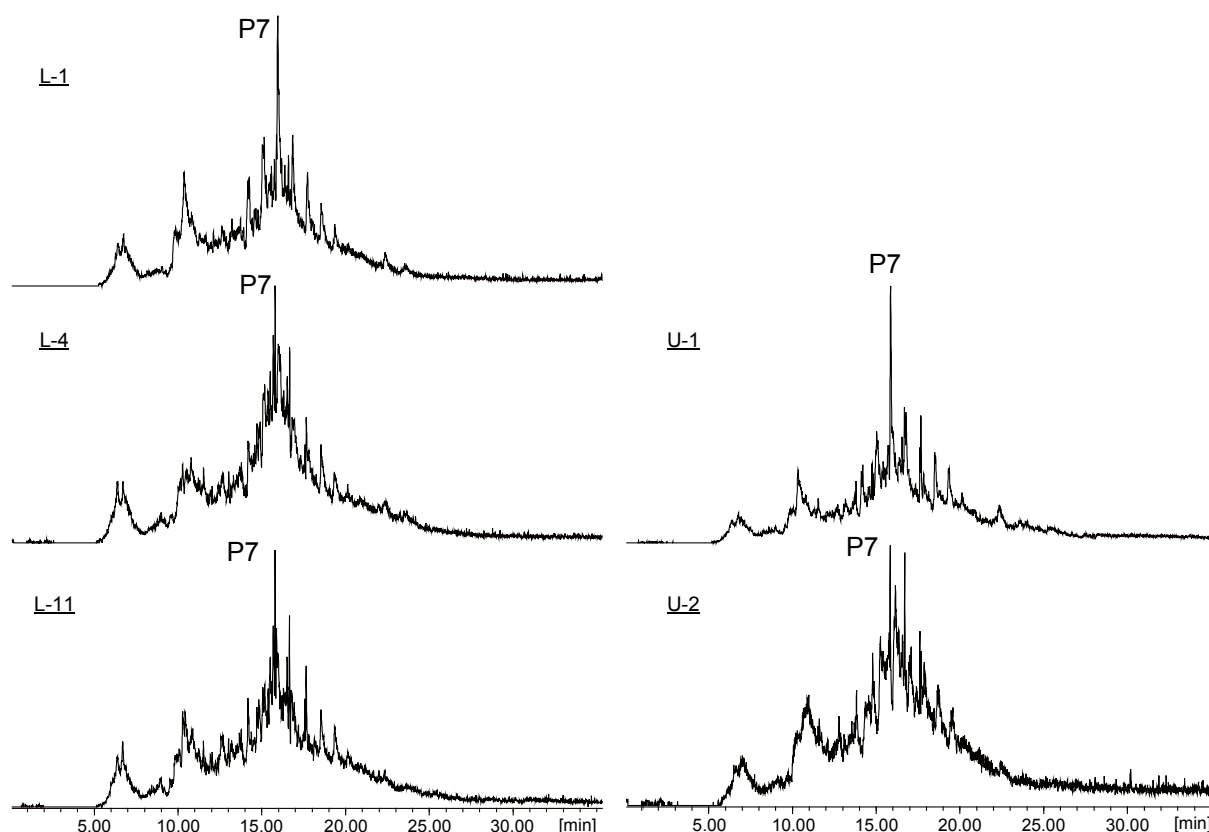


Fig. 12 Ion chromatograms of m/z 108 (Left: *G. laccifera* Right: *G. usitata*)

m/z 108 のイオンクロマトグラムでは、劣化した *Gluta laccifera* および *Gluta usitata* 漆膜は未劣化時と同様に P7 を中心とする山型のピーク群が観測された。しかし、未劣化時と比べると P7 以外は検出されにくくなっていた。 m/z 91 と同様に *Gluta laccifera* と *Gluta usitata* で両者を識別する傾向を調べたが、指標となるうるものは確認されなかった。よって、劣化した漆膜において m/z 108 のイオンクロマトグラムでの識別は困難であると推察した。

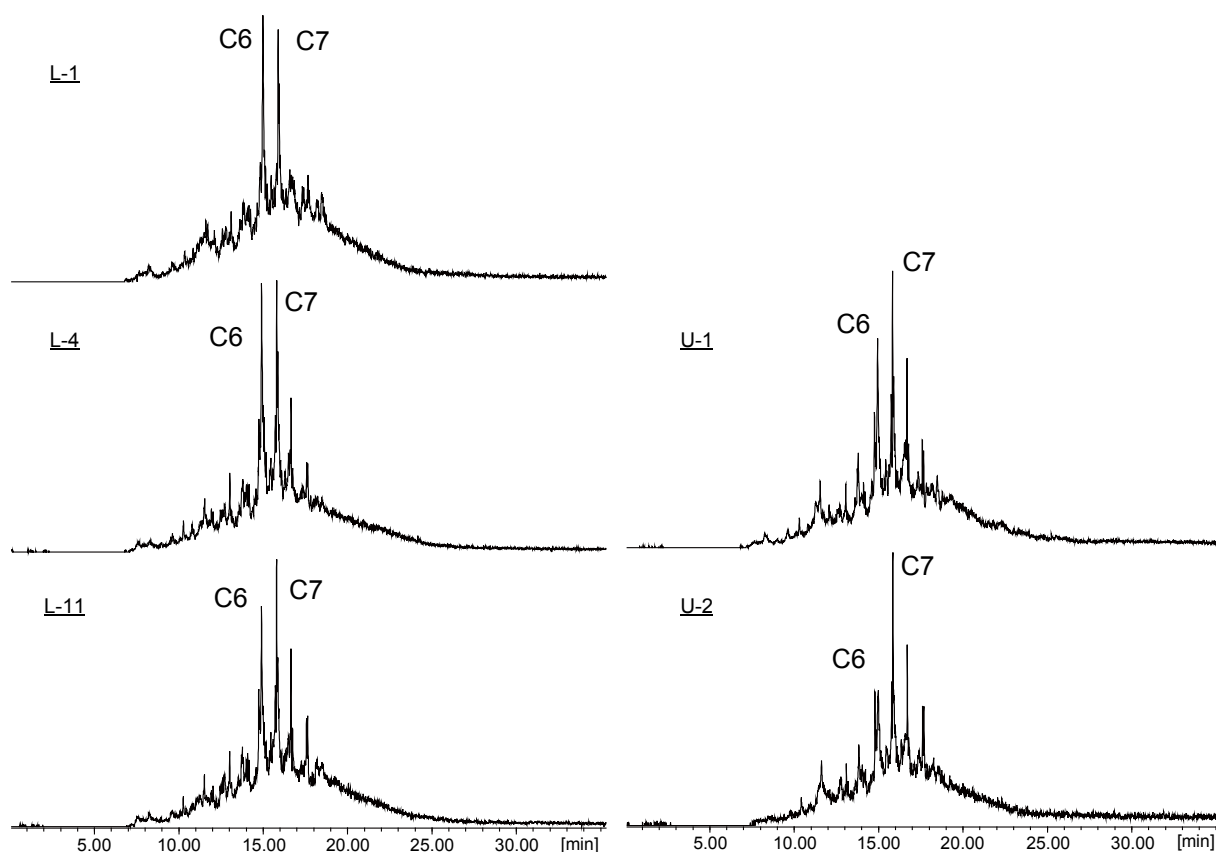


Fig. 13 Ion chromatograms of m/z 123 (Left: *G. laccifera* Right: *G. usitata*)

m/z 123 のイオンクロマトグラムでは、劣化した *Gluta laccifera* および *Gluta usitata* 漆膜は C6 または C7 を中心とする山型のピーク群が観測された。未劣化時と比較すると大きな変化はなく、類似したスペクトルを示した。 m/z 91 と同様に *Gluta laccifera* と *Gluta usitata* で両者を識別する傾向を調べたが、指標となるうるものは確認されなかった。よって、劣化した漆膜において m/z 123 のイオンクロマトグラムでの識別は困難であると推察した。

以上のことから、劣化した *Gluta laccifera* と *Gluta usitata* 漆膜においても m/z 91 のイオンクロマトグラムを抽出することで識別可能であることが示唆された。

6. まとめ

未劣化および劣化した漆膜の分析を行い、*Gluta laccifera* と *Gluta usitata* を識別する指標を検討した。

未劣化の漆膜の分析結果から、Alkylbenzene を示す m/z 91 のイオンクロマトグラムを抽出することで *Gluta laccifera* と *Gluta usitata* を識別可能であることが示唆された。*Gluta laccifera* では、Butylbenzene の方が Hexylbenzene より強いピーク強度を示し、また Pentylbenzene の方が Octylbenzene より強いピーク強度を示す傾向が示唆された。一方、*Gluta usitata* では、Hexylbenzene の方が Butylbenzene より強いピーク強度を示し、また Octylbenzene の方が Pentylbenzene より強いピーク強度を示す傾向が示唆された。これら 2 つの傾向が、*Gluta laccifera* と *Gluta usitata* を識別する指標になると推察された。また、Alkylphenol を示す m/z 108 と Alkylcatechol を示す m/z 123 のイオンクロマトグラムからは、*Gluta* 属漆を識別する指標はみられなかった。

劣化した漆膜の分析結果から、未劣化時と同様に Alkylbenzene を示す m/z 91 のイオンクロマト

グラムで *Gluta laccifera* と *Gluta usitata* を識別可能であると予想された。*Gluta laccifera* では、Pentylbenzene を中心とする山型のピーク群が確認された。*Gluta usitata* では、Pentylbenzene を中心とする山型のピークは確認されず右上がりのピークを確認した。これらより、Pentylbenzene を中心とする山型のピーク群の有無で劣化した *Gluta laccifera* と *Gluta usitata* の識別が可能であると予想される。

1.はじめに

漆工品は古くから用いられ、時代を超えて愛されてきた。過去に製作された時代の背景を含め、技法、材料、その他地域的な特徴を調査分析することは、当時の文化や歴史的事実を解明することにつながる。

琉球王国は中国をはじめとする様々な国から影響を受けながら独自の文化を形成していった。交易品の中の一つに琉球漆器がある。これらは使節団察封氏の接待や徳川幕府への朝貢品として中国や日本本土に輸出された。しかし琉球漆器に関して、残された資料は少なく、詳細は明らかでない。そこで琉球漆器の実態を明らかにする一助となることを目的とし、琉球漆器の科学分析を行ったので結果を報告する。

2.試料について

鹿児島県奄美市笠利町に存在する奄美市民俗資料館から提供して頂いた丸櫃である。奄美大島大笠利の間切大親（奉行職）をつとめた樺山家伝来のもので、1523 年、樺山家が大親に任命されたとき、その娘が祝女となり、その際にこの丸櫃とガラス玉やタマハベル、衣装の一具が与えられたと伝えられている。蓋全体、本体の側面と内側、懸け子の内側は赤漆塗りで、本体の底、懸け子の底は黒漆塗りである。蓋と本体の表面には沈金という技法で牡丹や円の四隅に四つの違う円を重ねた七宝繫文様が描かれている。

蓋から採取した赤色小片（図 2）、本体の底から採取した黒色小片（図 3）、内側から採取した赤色小片（図 4）、繊維を試料として分析した。蓋から採取した赤色小片を観察したところ、裏面にひし形のくぼみがあった。



図 1 朱漆牡丹七宝繫沈金櫃

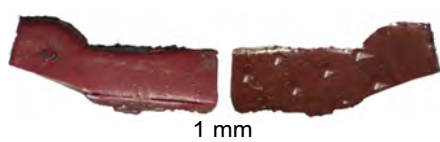


図 2 蓋から採取した赤色小片

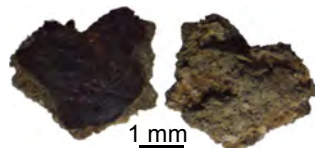


図 3 本体底から採取した
黒色小片

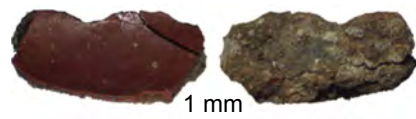


図 4 本体内側から採取した
赤色小片

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 αNEX-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 0.1-10 mm の大きさである。まず、試料をプラスチックサンプリングクリップ (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。包埋した試料をスライドガラス (松浪硝子工業株式会社) に接着し、粒度の異なる耐水性サンドペーパーで層構造が観察できるまで研磨した。研磨には自動研磨機 AutoMet 250 (Buehler) を用いた。

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。倍率は試料の大きさによって 50-500 倍まで適宜変更した。偏光かでの観察では $\lambda = 530$ nm の偏光板 (Nikon) を顕微鏡に挿入した。

3.3. ATR 法による FT/IR

測定と解析はソフト 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必要に応じて大気圧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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 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 秒から適宜延長した。また、積算回数は 3 回とした。

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

試料は $50\text{--}300\text{ }\mu\text{g}$ 程度を切断し、測定に利用した。測定に使用したのは熱分解装置 PY-3030D (フロンティアラボ株式会社) 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 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ の Ultra ALLOY-1 (MS/HT) (フロンティアラボ株式会社) を用いた。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ーフェース温度はそれぞれ 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。キャリアガスはヘリウム、カラム流量は $1.0\text{ mL}/\text{min}$ (コンスタントフロー) とした。測定範囲は m/z 29-800 で、イオン化法は EI 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 ではメチル誘導体化試薬として東京化成工業株式会社により購入した Tetramethylammoniumhydroxide pentahydrate (TMAH $\cdot$ 5H $_2$ O) を用いた。熱分解用の金属製カップに $50\text{--}300\text{ }\mu\text{g}$ の試料をはかりとり、質量比で 10 倍程度の TMAH を加え、反応熱分解-GC/MS を行った。測定条件やメソッドは Py-GC/MS と同様とした。

4.結果・考察

試料に対し、クロスセクション分析、ATR 法による FT/IR 、Py-GC/MS 、反応熱分解-GC/MS を行った結果を示す。

4.1. 蓋から採取した赤色小片

この試料は赤色塗料層の下に赤茶色塗料層と黒色塗料層が幾重にも重なった多層構造 (a-c) であることが観察された (図 5) 。a 層は顔料を含まない赤色塗料層であったことから染料が使用されている可能性が考えられた。b, c 層は漆層と思われたが、色味が濃いため他の成分が混ざれていることが推察された。漆の有無を確認するため FT/IR を行ったところ、b, c 層からは標準漆膜と同様のスペクトルが得られた (図 6) 。そのため b, c 層は漆層であることが示唆された。しかし a 層からは漆と同様のスペクトルは得られなかった。

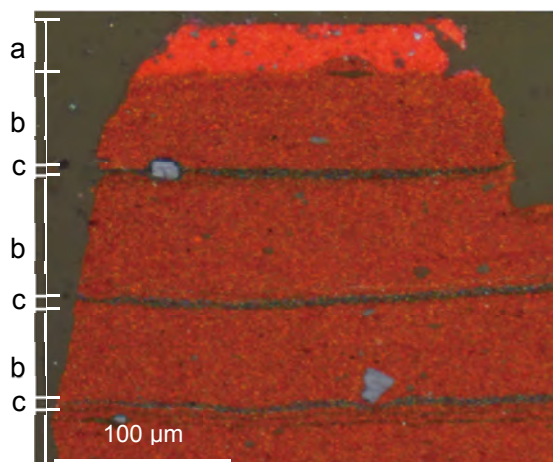


図 5 試料断面 (蓋, ×100, 反射偏光)

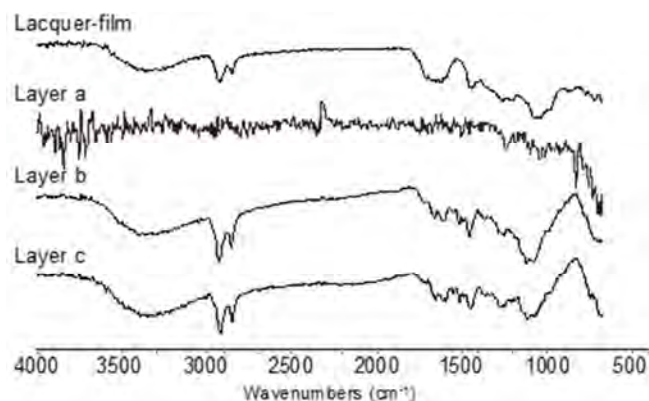


図 6 試料断面に対する IR スペクトル

現在漆塗料に用いられている樹種は、ウルシオールを主成分とする日本および中国の漆 (*Toxicodendron vernicifluum*) 、ラッコールを主成分とするベトナムおよび台湾の漆 (*Toxicodendron succedaneum*) 、チチオールを主成分とするタイおよびミャンマーの漆 (*Gluta usitata*) の 3 種である。これは Py-GC/MS により識別できる。また、この方法により漆の樹種の識別だけでなく、漆とともに用いられたその他の材料も明らかにすることができる。これを利用し、漆の樹種及びその他の材料の特定を試みた。その結果を図 7 に示す。 m/z 60 では油脂由来の成分である炭素鎖の少ない脂肪酸、パルミチン酸、ステアリン酸のピークが検出された。そのため試料には油脂が含まれていることが示唆された。また、膠由来のピークも検出された。膠とは動物の骨や皮などを煮た液から抽出されるゼラチン質のものであり、漆工芸では下地に用いたり貝の接着に用いられる。熱分解-GC/MS におけるマーカー

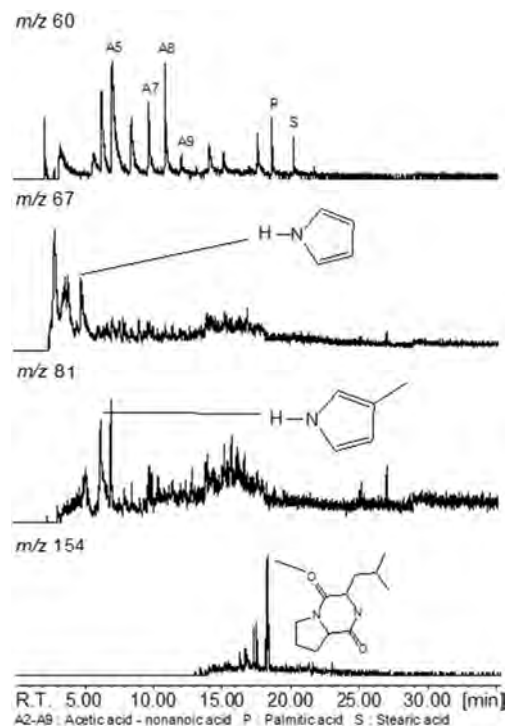


図 7 イオンクロマトグラム

(m/z 60, 67, 81, 154)

物質としては各種ピロール類 (m/z 67, m/z 81) やジケトピペラジン (m/z 154) などが知られている。膠は下地に用いられることが多いが、この試料片には下地が付着していなかったことから漆に混合して使用した可能性が考えられる。その目的は、膠を混合することで漆を柔らかくし、沈金で文様を描く際に刀で線刻しやすくするためと推定した。

試料の劣化が進行していたため、漆の樹種を特定できる程度のピークは検出できなかった。そのため反応熱分解-GC/MS を行った (図 8)。その結果、 m/z 151 のイオンクロマトグラムにおいて、3-pentadecylveratrole (V15) と 3-heptadecylveratrole (V17) のピークを確認した。そのため、漆の樹種はベトナム産漆である *Toxicodendron succedaneum* であると特定した。

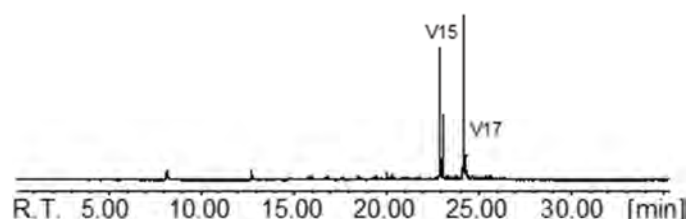


図 8 イオンクロマトグラム (m/z 151)

4.2. 本体の底から採取した黒色小片

この試料は 2 層構造という簡素な作りだった (図 9)。a 層は顔料を含まない漆層であると思われた。確認のため FT/IR を行ったところ a 層からは標準漆膜と同様のスペクトルが得られたため漆層であることが示唆された (図 10)。a 層から黒色顔料が観察されなかったことから、試料観察で見られた色味は漆のみで表現していることが示唆された。b 層は粒径にばらつきのある茶色を呈した下地であることが観察された。また、偏光下の観察により鉱物が含まれていることが示唆された。

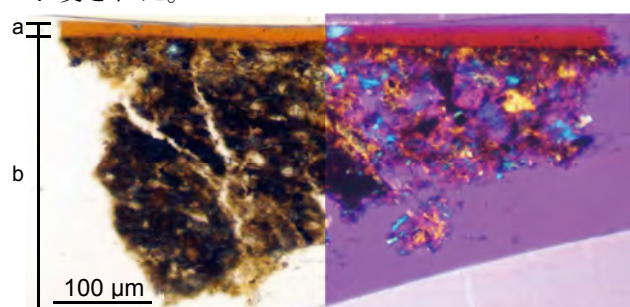


図 9 試料断面 (本体底, $\times 100$, 左: 透過, 右: 偏光)

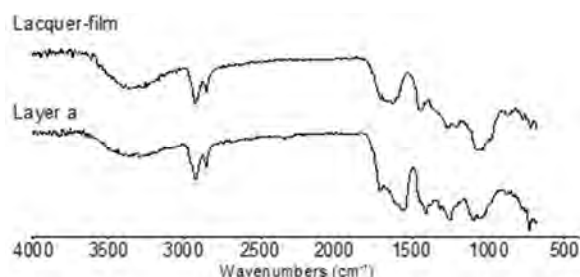


図 10 試料断面に対する IR スペクトル

続いて、Py-GC/MS を行った結果を図 11 に示す。 m/z 60 では炭素鎖の少ない脂肪酸、パルミチン酸、ステアリン酸のピークが検出されたため、試料には油脂が含まれていることが示唆された。

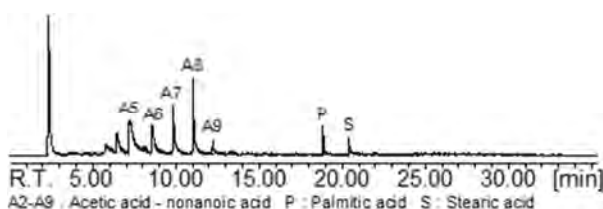


図 11 イオンクロマトグラム (m/z 60)

m/z 108 のイオンクロマトグラムでは試料の劣化が進行していたため、漆の樹種を特定できる程度のピークは検出できなかった。漆の樹種を特定するため反応熱分解-GC/MS を行った (図 12)。その結果、 m/z 151 のイオンクロマトグラムにおいて、日本・中国産漆に特徴的なピークのみが検出された。そのため、漆の樹種は日本・中国産漆である *Toxicodendron vernicifluum* であると特定した。蓋から採取した赤色小片 (図 8) とは異なる漆の樹種となった。

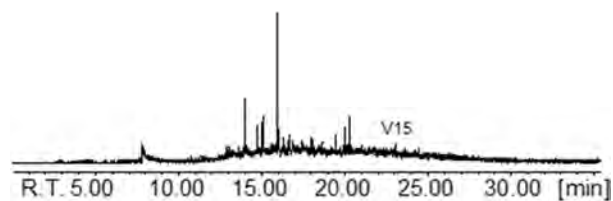


図 12 イオンクロマトグラム (m/z 151)

4.3. 本体の内側から採取した赤色小片

この試料は 3 層構造であることが観察された (図 13)。ひび割れが観察され、a 層が c 層まで染みこんでいた。また、b 層も c 層に染みこんでいる部分が観察された。a 層は赤色顔料を含む漆層、b 層は漆層であると思われた。反射光下での観察では a 層の顔料が白色に光って見えた。顔料を特定するため a 層に対し EDX 分析によるマッピング測定を行ったところ、Hg が検出された (図 14)。よって赤色顔料として水銀朱が使用されたことが示唆された。c 層は下地層であり、本体底の小片 (図 9) と同様に粒径にばらつきのある茶色を呈した下地であることが観察された。偏光下の観察より鉱物が含まれていることが示唆された。

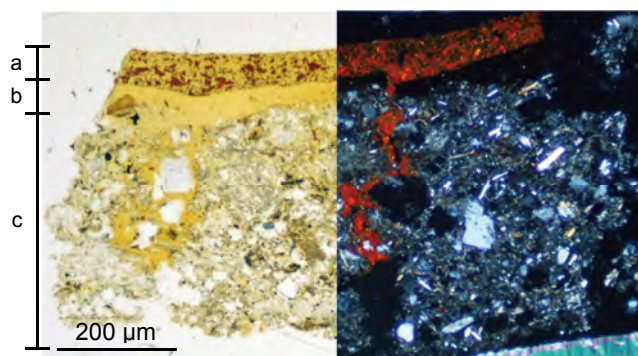


図 13 試料断面 (本体内側, $\times 100$, 左: 透過, 右: 偏光)



図 14 EDX によるマッピングの結果 (Hg)

漆層に関して FT/IR を用いて確認を行ったところ、a, b 層から標準漆膜と同様のスペクトルが得られた (図 15)。そのため a, b 層は漆層であることが示唆された。

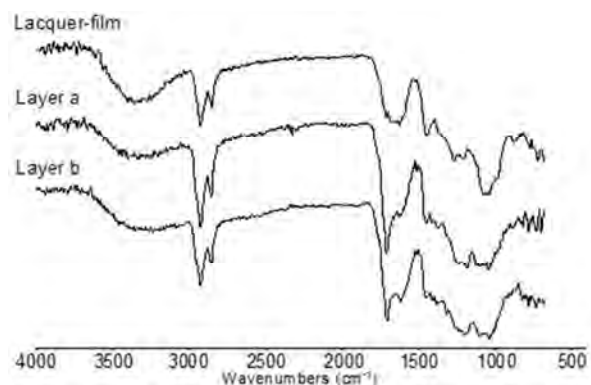


図 15 試料断面に対する IR スペクトル

続いて、Py-GC/MS を行った結果を図 16 に示す。 m/z 60 では炭素鎖の少ない脂肪酸、パルミチン酸とステアリン酸のピークが検出されたため、試料には油脂が含まれていることが示唆された。

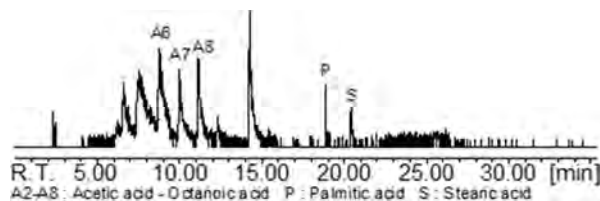


図 16 イオンクロマトグラム (m/z 60)

m/z 108 のイオンクロマトグラムでは試料の劣化が進行していたため、漆の樹種を特定できる程度のピークは検出できなかった。漆の樹種を特定するため、反応熱分解-GC/MS を行った

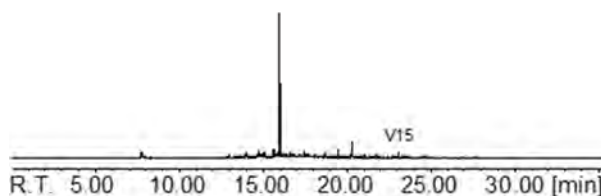


図 17 イオンクロマトグラム (m/z 151)

(図 17)。その結果、 m/z 151 のイオンクロマトグラムにおいて、日本・中国産漆に特徴的なピークのみが検出された。そのため、漆の樹種は日本・中国産漆である *Toxicodendron vernicifluum* であると特定した。本体底から採取した黒色小片 (図 12) と同様の樹種となった。

4.4. 繊維

この繊維は布着せという工程で用いられたものである。布着せは布を麦漆や糊漆で木地に貼りつける工程である。漆器を堅牢にし、木地接合部の補強や木地の痩せを防ぐために行われる。繊維断面は真ん中が空洞になった中空構造であることが観察された。これは麻繊維の特徴であることから、布着せに麻布が使用されたことが示唆された。

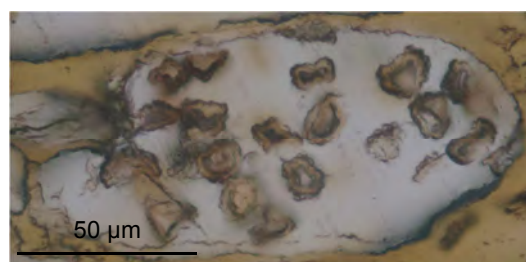


図 18 繊維断面 (×500, 透過)

5. まとめ

種々の分析より丸櫃の蓋と本体で底、内側では材料に違いが見られた。クロスセクション分析では、蓋は何層にも重なった漆層の上に染料で着色されたとされる赤色塗料層が塗布された多層構造であることが明らかとなった。さらに漆には膠が混合されていることが示唆された。これは膠を混合することで漆を柔らかくし、沈金という技法をする際に装飾を容易にするためと推察した。また、蓋に使用された漆の樹種は *Toxicodendron succedaneum* であると特定した。蓋から採取した赤色小片は沈金が施されている蓋表面のものであることから、同じく沈金が施されている本体表面についても同様の材料、構造であることが考えられた。一方本体は、底の黒色部は下地の上に漆が 1 層だけ塗布された 2 層構造、内側の赤色部はさらに水銀朱を使用した朱漆が塗布された 3 層構造と簡易な作りであることが明らかとなった。本体の底と内側に関して、クロスセクション分析より同様の下地が使用されていることが示唆された。さらに本体内側に関してはひび割れが観察され、その隙間に朱漆が染み込んでいることが見受けられた。使用された漆の樹種は、*Toxicodendron vernicifluum* であると特定し、沈金が施された蓋表面とは異なる樹種となった。以上より、沈金が施された丸櫃の表面と、本体内側および底では漆の樹種が使い分けられており、作製工程が異なることが推察された。また、布着せに使用された布は麻布である

ことが示唆された。

6. 謝辞

分析試料の提供に際し、ご尽力いただいた奄美市歴史民俗資料館中山清美先生にこの場を借りて厚く御礼申し上げます。

参考文献

[1] 漆工史学会編. 漆工辞典. 角川学芸出版. 2002:273-274

パピエマシェを用いた模造漆器の化学分析

出居宗一郎 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

模造漆器とは、漆を使用せずに漆器の色の深みを模倣した工芸品を指す。さらにここでは、模造漆器は南蛮貿易を通じて日本から欧州へ輸出された漆器を模倣したものとする（日本の漆器がモデルであるため *japaning* と呼ばれることもある）。主に模造漆器は、漆の代用品として調製した塗料を素地に塗り重ねた後磨き上げることで制作される。塗料は亜麻仁油等の乾性油にシェラックやコパール、サンダラックといった天然樹脂を加えることで調製した[1]。18世紀半ばになると、塗料を塗る素地にも工夫を加える新たなジャパニングの技法が確立された。その技法は紙や木屑、布地を用いて作製されたパピエマシェを素地とし、上に漆の代用品を塗り熱処理することで漆のような黒色を再現させる方法である[2]。パピエマシェとは、紙や木屑、布を接着剤で固めたものを、骨組みに接着もしくは型を取ることで整形した素地を指す。製作コストを抑えられるパピエマシェは、木地と比べて加工しやすいため精密な模様を描ける利便性も備えていた。これによりパピエマシェを素地に用いた模造漆器は多様化し、地域により塗料に使用した材料や作製技法が異なっていたため、工芸品に使用された材料の判別が困難となっている。本来文化財等の工芸品を修復する際には使用された塗料と同一の成分の塗料を用いることが最善であるが、上記の理由によりパピエマシェを用いた模造漆器の修正は難しい。このため、模造漆器に使用された材料を特定することが重要である。

本研究では模造漆器のうち、パピエマシェが用いられるとされる工芸品に対して非破壊分析と破壊分析を行い、使用された材料及び制作技法を明らかにすることを目的とする。今回はパピエマシェを用いたとされる模造漆器の分析結果を報告する。

2. 試料の概要

制作年代不明、ウィーンで購入した黒色の小箱である（**Figure 1**）。蓋部の中央には光沢のある白い装飾が存在し、蓋部の縁では白色の模様が施されている。内側は外側と異なり銀色の箔と思われるものが接着されているが、一部分の塗装が剥けているため劣化が進行していると推察された。装飾のある試料表面を破壊せずに分析するため ED-XRF 分析を行った。分析サンプルとして、蓋部は表面（Sample (i)）、裏面（Sample (ii)）、装飾面（Sample (iii)）の三点、箱部は側面（Sample (iv)）、内面（Sample (v)）、内面と銀色箔の間の塗膜（Sample (vi)）の三点からそれぞれ採取した。分析サンプルを細かく分けたものに対して三種の分析を行うことで、実試料に使用された材料を調査した。

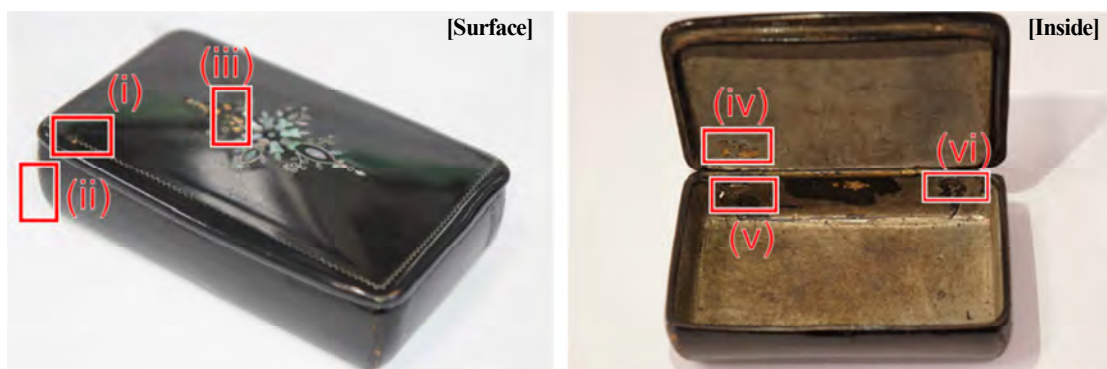


Figure 1 Image of sample

3. 分析方法

3.1. 断面観察

試料の断面観察にはクロスセクション分析と呼ばれる分析法が使用される。これは試料断面の観察及び層構造を把握するため、試料薄片を作成する分析方法であり、実際の手順は次に示す通りとした。初めに、試料片を 53 型埋込用エポキシ樹脂 (Pelnox) を流し込み樹脂包埋を行った。次に包埋した試料をスライドガラスに接着、その後自動研磨機で層構造が観察可能な厚さになるまで研磨した。これを光学顕微鏡を用いて観察を行った。

3.2. エネルギー分散型蛍光 X 線分析

エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray Fluorescence) を用いた分析法であり、原理は次の通りとなる。入射電子が非弾性散乱する過程で試料構成原子の軌道原子を弾いて励起状態とすることで、空いた電子殻に電子が補われて定常状態になる。この現象の際に生じた過剰分のエネルギーが X 線となり放出される。放出される X 線エネルギーは元素固有の値となるため、エネルギーを特性 X 線と呼び元素分析に利用される[3]。ED-XRF は励起した X 線によって分析を行うため、基本的に試料を非破壊で分析することを可能とする。本研究では、試料に使用された元素の特定に利用した。

3.3. 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析

熱分解ガスクロマトグラフ質量分析装置 (Py-GC/MS) を用いた分析法であり、熱分解装置を定性、定量を目的とした GC/MS と結合した複合機器である。GC/MS は気化する物質を分析対象としているため、耐久性、耐薬品性に優れた溶媒に溶けない塗膜は分析することができない。よって、熱分解装置を取り付けて分析サンプルを気化させることで、試料に含まれる材料および塗料の成分分析を行った。

4. 分析結果

4.1. 試料表面

試料表面について ED-XRF を行った結果を示す (Figure 2)。蓋の中心部の貝と思われる装飾からは Ca が検出されたため、中心の装飾は螺鈿の技法により施されたことが示唆された。この技法は南蛮貿易で輸出された漆器にも多く使用されていたことため、ヨーロッパの各所でも使用されるようになったとの報告がある。螺鈿の周りの装飾から Pb が検出された。装飾の色が白であることと併せ、装飾は鉛白 ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) と呼ばれる材料を用いて装飾を施したと推定した。また、表面の黒色部分からは検出される成分はなかった。これより黒色部分の塗料に無機物質は含まれていないと言えるため、塗料の着色に使用したのは有機顔料であると示唆された。



Figure 2 Surface mapping by ED-XRF (Gray: Pb, White: Ca)

4.2. Sample (i)

蓋部表面から採取した Sample (i) についてクロスセクション分析を行った結果を示す (Figure 3)。結果より、Sample (i) は7層構造となっていると判明した。a-e 層は同様な褐色で、顔料等が層中に含有していないことから、同一の塗料を重ね塗りしたと推察した。f 層からは黒い粒子が見えたため、黒色顔料が使用されていると示唆された。黒色顔料は有機顔料と無機顔料の両方に存在するが、ED-XRF の結果より f 層に使用された顔料は有機顔料であると推察した。g 層は木の繊維と思われるものがベースとなっていることから素地であると示唆された。素地とは塗料を塗るための土台のことを表す。また、g 層中には糸の繊維の特徴である丸型繊維が観察されたため、素地に布が用いられていると推察された。

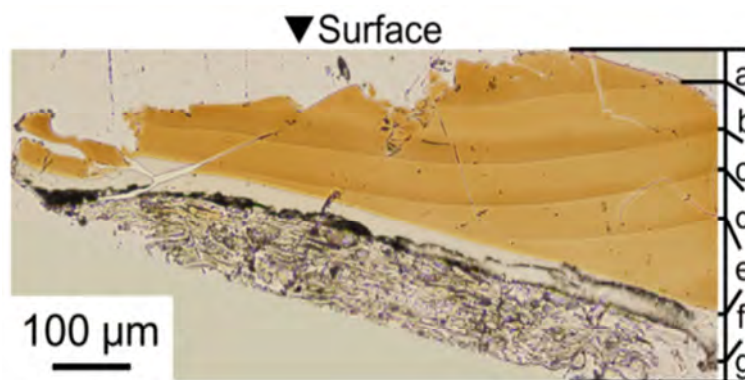


Figure 3 Cut surface of Sample (i)
(Transmitted light)

4.3. Sample (ii)

蓋部内面から採取した Sample (ii) についてクロスセクション分析を行った結果を示す (Figure 4)。結果より、Sample (ii) は6層構造となっていると判明した。a 層は反射光で観察した結果、白く反射しているため金属箔であると示唆された。b-d 層は [Sample (i): (a-e 層)] と色、顔料がない点が一致しているため、同一の塗料であると示唆された。e 層は反射光で観察すると粒子が見えるため、黒色顔料を用いていると推察された。f 層は木の繊維が重ねてあり、丸い糸の繊維が点在しているため、蓋部裏の素地も布の使用が示唆された。

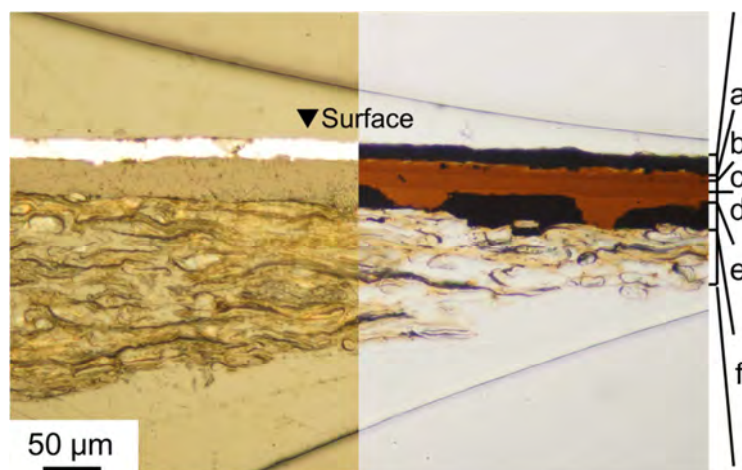


Figure 4 Cut surface of Sample (ii)
(Left: Reflected light Right: Transmitted light)

a 層の金属膜の元素を特定するため ED-XRF 分析を行ったので結果を示す (Figure 5)。結果より、Pb 及び Sn が検出された。これより、Pb と Sn を併せた合金であるハンダが使用されたと示唆された。

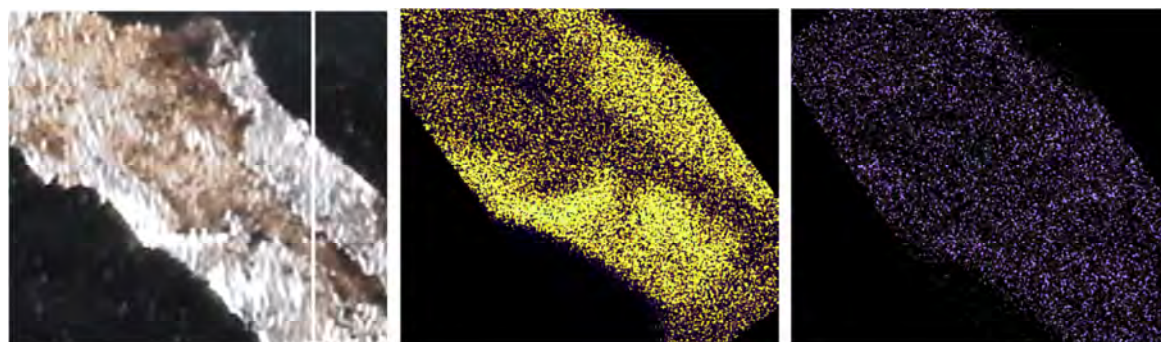


Figure 5 Metal foil mapping by ED-XRF
(Left: Sample Center: Sn Right: Pb)

4.4. Sample (iii)

蓋部装飾から採取した Sample (iii) についてクロスセクション分析を行った結果を示す (Figure 6)。結果より、Sample (iii) は3層構造となっていると判明した。a 層は螺鈿に用いられた貝であり、最下層の c 層は黒色顔料であると判明した。b 層は螺鈿を c 層につけるための接着剤としてそれぞれ使用されたことが推察された。蓋の外側面

である貝の上には塗料層はないことや、Figure 1 より貝の装飾周りに削った痕跡が見られないことから、螺鈿の装飾に用いられた技法は埋込み法ではないか推定した。埋込み法とは貝を塗料で素地に接着し、貝が塗料で埋もれる高さになるまで塗り重ねた後、貝の表面が析出するまで研出する方法である [4]。

4.5. Sample (iv)

箱部側面から採取した Sample (iv) についてクロスセクション分析の結果を示す (Figure 7)。Sample (iv) のクロスセクション分析の結果からは5層構造となっていると判明した。a-c 層は [Sample (ii) の c-e 層] と色、顔料がない点で一致しているため、同一の塗料であると示唆された。同様に d 層は [Sample (i) の f 層] の黒色顔料、e 層は [Sample (i) の g 層] の素地層と同一であると推察された。このため蓋部と箱部の表面は褐色層の数を除いて構造が一致していることが明らかとなった。褐色層の数が異なる原因は、蓋部表面の装飾に用いた貝を埋まるまで褐色塗料を塗る埋め込み法が用いられたことにあると考えられる。

4.6. Sample (v)

箱部内面から採取した Sample (v) についてクロスセクション分析の結果を示す (Figure 8)。Sample (v) のクロスセクション分析の結果からは7層構造となっていると判明した。a 層は反射光で観察したところ白く反射を起こしているため金属類であると示唆された。b 層には少し濁った透明な塗料が観察された。c-e 層は [Sample (iv): a-c 層] と色、顔料がない点で一致していることため、同一の塗料であると示唆された。同様に f 層は [Sample (ii) の e 層] の黒色顔料、g 層は [Sample (ii) の f 層] の素地層と同一であると推察された。

箱部内面は蓋部内面の層構造と異なり金属箔と褐色塗料の間に透明塗料が存在した。箱部内面の一部の壁面から金属箔が剥がれ落ちた状態となっていた。そのため透明塗料は金属箔を貼るための接着剤と

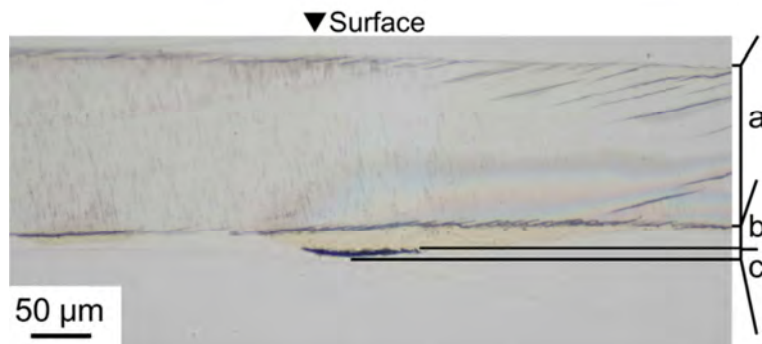


Figure 6 Cut surface of Sample (iii)
(Transmitted light)

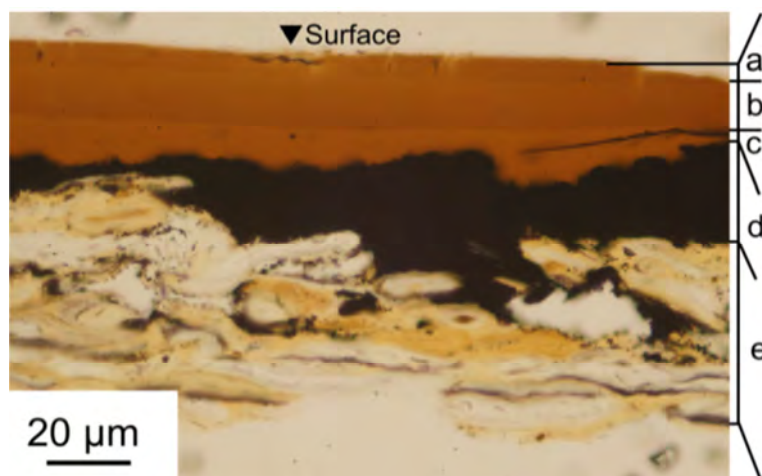


Figure 7 Cut surface of Sample (iv)
(Transmitted light)

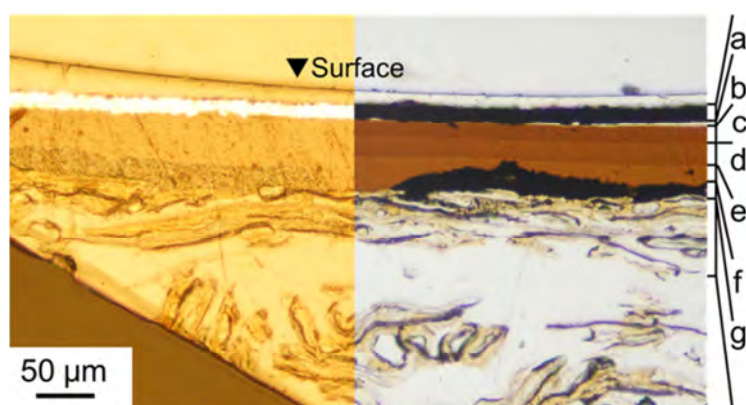


Figure 8 Cut surface of Sample (v)
(Left: Reflected light Right: Transmitted light)

して利用されたものと推察された。

4.7. Py-GC/MS 及び THM-GC/MS

試料表面に用いられた材料の成分特定のため、Sample (i) を塗料層、素地層に分離して、それぞれ 0.03 mg 程度にした微小片の Py-GC/MS を行った。測定より得られたトータルイオンクロマトグラム (T.I.C.) のうち、素地層から *D*-allose、塗料層から Palmitic acid、Stearic acid が検出された (Figure 9)。*D*-allose は木材由来のピークであるため、素地層には木材が使用されたと示唆された。Palmitic acid、Stearic acid は油のピーク成分であるため、塗料層には油が使用されたと示唆された。塗料層の T.I.C. から m/z 202 のイオンクロマトを抽出しところ、Fluoranthene が検出された (Figure 10)。この成分は有機物が不完全燃焼を起こす際に現れるものであり、主に煤に含まれる成分だと知られている。以上の結果とクロスセクション分析での観察結果を併せて黒色層の着色には煤が使用されていることが示された。表面の塗料に漆が含まれているか判断するため、漆のピーク成分が検出される m/z 108 のイオンクロマトを抽出した。分析結果からは漆のピーク成分は検出されなかったが、塗料が劣化していてピーク強度が下がっていたため漆が検出されなかった可能性がある。よって、試料を高感度に分析し、高極性の成分の検出を行うため、水酸化テトラメチルアンモニウム五水和物 (TMAH) による誘導体化を利用した THM-GC/MS 分析を行った。分析結果から m/z 151 のイオンクロマトグラムを抽出したところ、漆のピーク成分は検出されなかった (Figure 11)。よって、塗料中に漆は含まれてないと示唆されたため、本試料は漆器ではなく、模造漆器の部類であることが明らかになった。

蓋部裏面に用いられた材料の成分を考査するため Py-GC/MS を行った。Sample (ii) からハンダ箔を取り除いた 0.03 mg 程度の微小片を分析サンプルとした。得られたイオンクロマトグラムから *D*-allose、Fluoranthene、

Palmitic acid、Stearic acid が検出された (Figure 12)。 m/z 108 のイオンクロマトグラムから漆は検出されなかったため、漆は使用されていないと判明した。以上の結果より微小片は塗料と素地が混在している

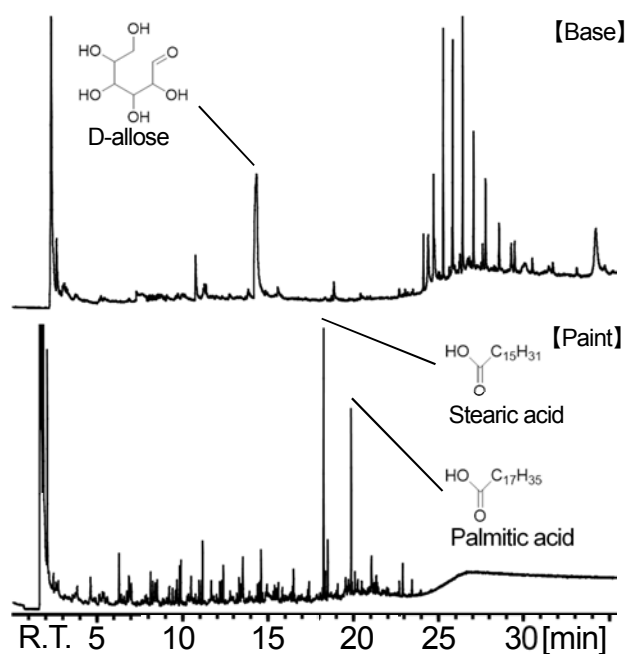


Figure 9 T.I.C. of Sample (i)

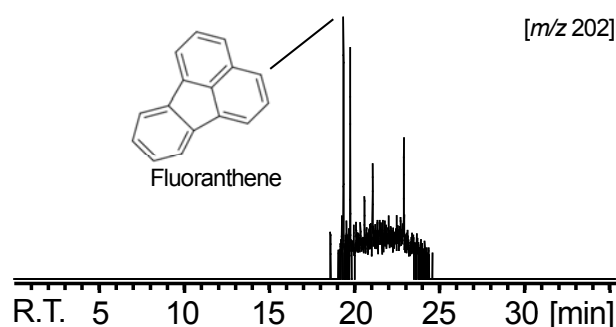


Figure 10 Ion Chromatogram of Sample (i)

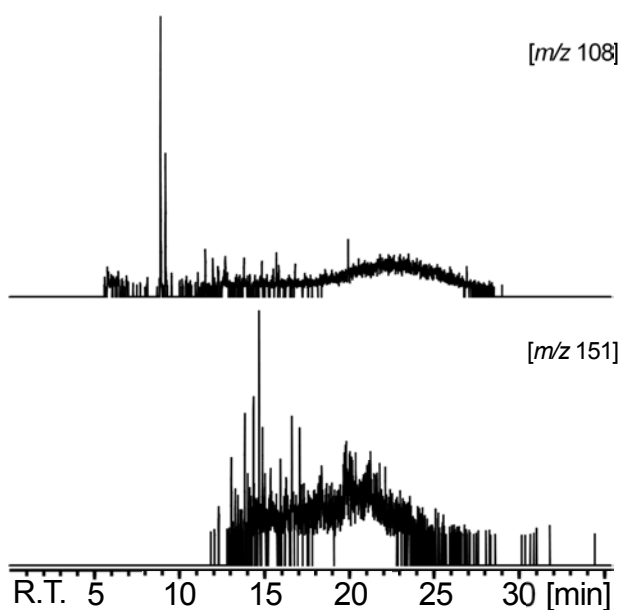
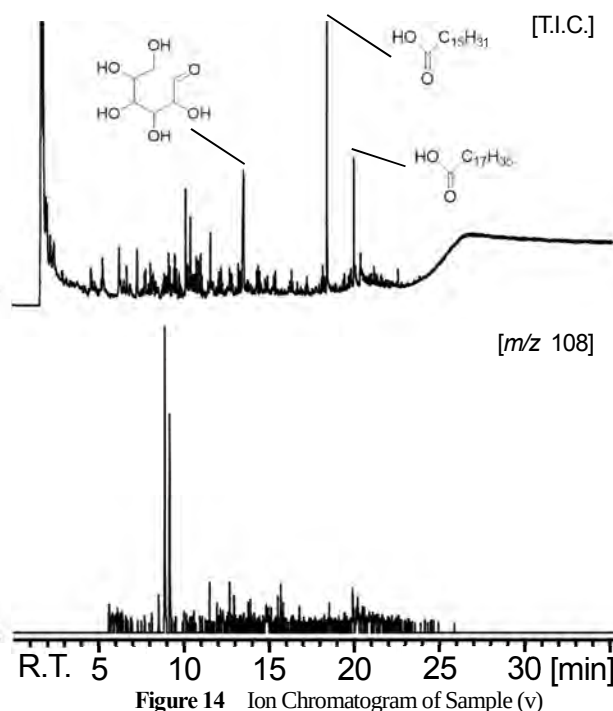
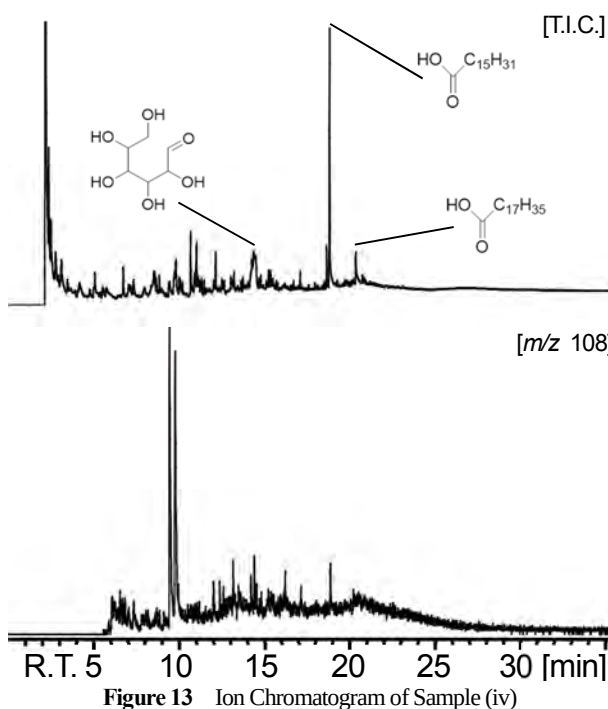
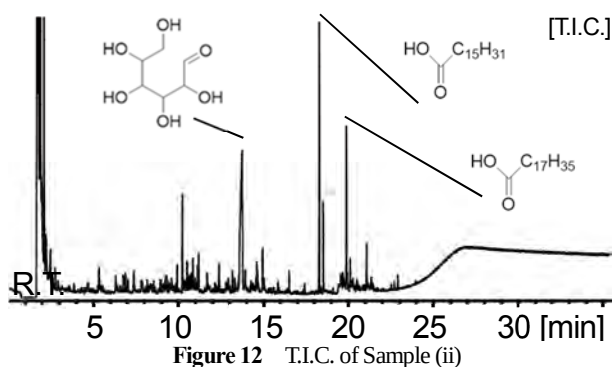


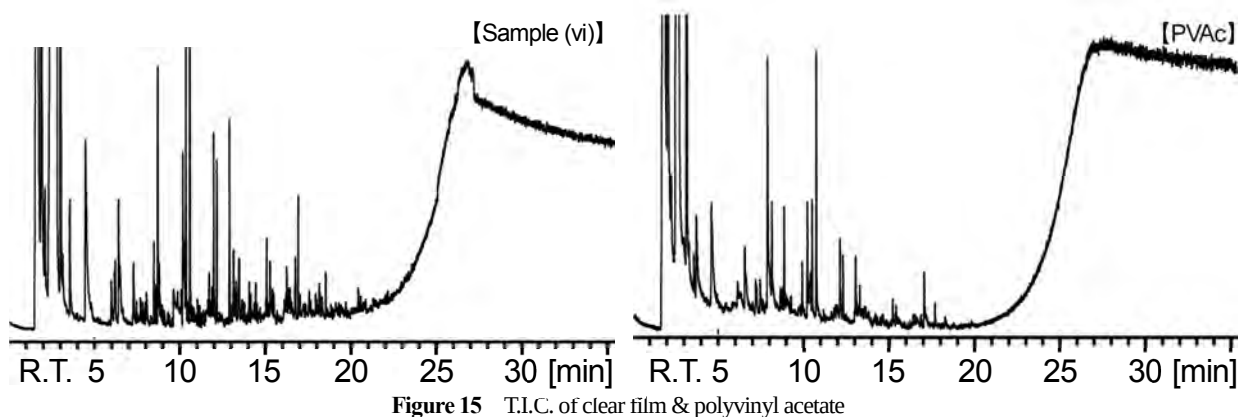
Figure 11 Ion Chromatograms of Sample (i)
(Up: Py-GC/MS, Down: THM-GC/MS)

ことが示唆され、蓋の表裏に同一の材料が用いられていると推察された。

箱部側面、内面に用いられた材料を分析するため、Py-GC-MS 分析を行った。Sample (iv) から 0.03 mg 程度の微小片、Sample (v) からハンダ箔を取り除いた 0.03 mg 程度の微小片をそれぞれ分析サンプルとした。得られた分析結果から、箱部の両面には *D*-allose、Fluoranthene、Palmitic acid、Stearic acid が含まれており、漆は含まれていないと判明した (Figure 13-14)。



また、[Sample (v): b 層] でもある箱部の内面とハンダ箔の間に存在した塗膜である Sample (vi) を 0.05 mg 程採取し Py-GC/MS を行った。得られた T.L.C.はポリビニルアセテート (PVAc) とピークの形状及び成分がほぼ一致したため、PVAc が含まれていると示唆された (Figure 15)。



5. まとめ

黒色小箱の各面に使用された材料は同一の成分が含まれていたため、各面の作製には同一の材料を使用したと推察された。使用された塗料には漆が含まれていないため、本試料は漆器でないと推察した。素地と塗料層の間に下地層が観察されなかったことから、本試料は素地に塗料を直塗りしたものであり、簡単な作りであったことが伺える。素地からは木の細かい繊維と糸が観察されたため、素地はパピエマシェであることが示唆された。これらの結果より、本試料はパピエマシェを用いた模造漆器であると言える。また、試料の表面に使用された螺鈿の装飾は埋込み法であるが明らかになった。

使用された材料の一つである PVAc は 20 世紀始めに合成され接着剤として用いられている。そのため、少なくとも 20 世紀以降に修復が一度されたが、試料の作製が 20 世紀以降に行われたか判断できなかった。

6. 参考文献

- [1] ジョン・ストーカー. 漆への情景 ジャパニングと呼ばれた技法. 里文出版. 2010:170.
- [2] 山本勝巳. 漆百科. 丸善出版. 2008:188.
- [3] 高井 章. SEM の EDX 装置による定性・定量分析の技術向上と分析精度の検証、工学系技術支援室 分析・物質技術系
- [4] 増村秋穂. 新装合本 漆芸辞典. 光芸出版. 2004:311.

論文

漆液の微粒化分散に関わる研究

白濱志帆、宮腰哲雄

明治大学理工学部応用化学科

1 諸言

漆は脂質成分であるウルシオール、水分、糖質、糖蛋白質及び酵素で構成され、脂質成分中に水球が分散した W/O (油中水球) 型エマルションの構造を有した天然樹脂塗料である。生漆液中の水球の粒径は 10 μm 程度であるが、「なやし・くろめ」の改質処理を施した素黒目漆液では 1 μm 程度の大きさとなっている。この工程により、漆塗膜表面に形成される水球由来の凹凸が減少し、光沢に優れた漆塗膜が得られる。これまでの研究で漆液に対して機械的攪拌処理及び種々の水溶性添加剤を用いることで更なる水球の微細化を検討してきた。水溶性添加剤の構造中に含まれる水酸基と漆液中の水球との相互作用に着目し、種々の水溶性添加剤を検討した結果、ペンタエリトリールを用いることで微細な水球を有した漆液の調製が可能となった。そこで、更なる水球の微細化を目指し、ペンタエリトリールの添加量や添加後の漆液中の水分量について条件検討を行った。

2 実験

実験試料は中国城口産生漆液 6 g を用いた。ペンタエリトリールは漆液に対して重量比で 1, 3, 5wt% を添加した。ニーダーミキサーを用いて攪拌速度 180 rpm、攪拌時間 30 min で機械的攪拌処理を施して調製した。また、一般的な素黒目漆液の水分割合は 5% 前後であるため、この水分割合になるように攪拌時間 45 min とした場合でも調製した。調製した漆液は 76 μm の膜厚でガラス板に成膜し、25°C / 75%RH の条件で硬化させて漆塗膜を調製した。

3-1 漆液の評価

調製した漆液に対しての各測定結果を以下に示す (Table 1)。

Table 1 Properties of various reformed lacquer sap added pentaerythritol

Entry	Sample ^(a)	Additive ratio [wt%]	Time [min]	Moisture ^(b) [wt%]	Molecular weight distribution [%]			Viscosity [mPa·s]
					Monomer	Oligomer	Polymer	
1	Raw lacquer	-	-	28.63	83.10	16.89	0.01	690.4
2	KM ^(c) lacquer	-	30	16.17	54.24	45.17	0.59	2403
3	KM lacquer	-	45	5.68	52.97	46.03	1.01	2133
4		1	30	13.08	54.76	44.23	1.02	2520
5		1	45	5.97	49.54	49.40	1.06	3038
6	Pentaerythritol	3	30	8.04	54.27	45.06	0.66	2133
7	+ KM lacquer	3	45	4.06	50.41	48.77	0.82	3245
8		5	30	6.56	54.86	44.52	0.63	2361
9		5	45	5.18	54.66	44.64	0.71	2693

(a) Kneading conditions: 23.0–25.0°C, 75–79%RH (b) Calculated from the amount of a decrease of mass by heating

(c) KM: Kneading Mixer

ペンタエリトリトールを添加して調製した漆液は添加量に関わらず、無添加時と比べてオリゴマー・ポリマー成分の割合や粘度に大きな差異は見られなかった。

3-2 粒度分布測定

調製した漆液に対して、ナノ粒子径分布測定装置を用いて粒度分布を測定した。粒度分布図を以下に示す (Figure 1, 2)。

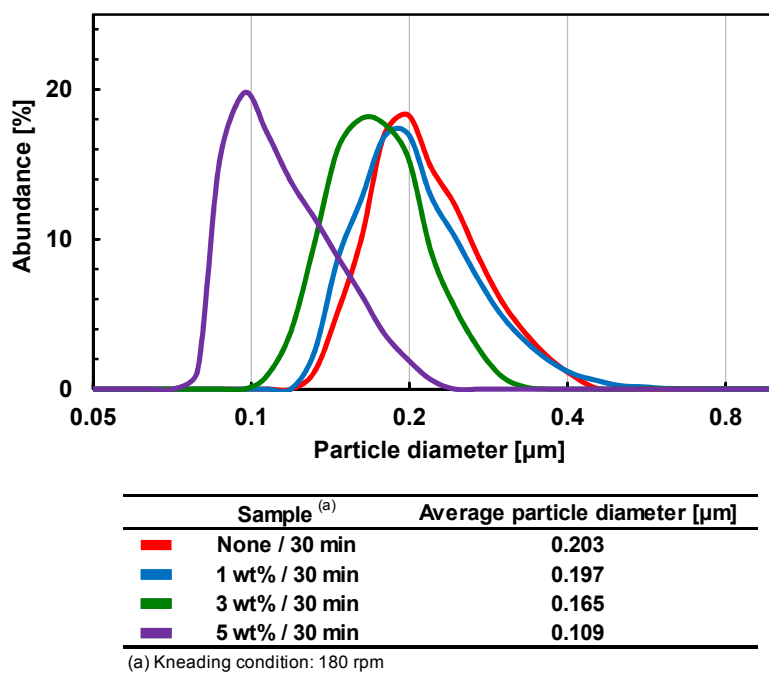
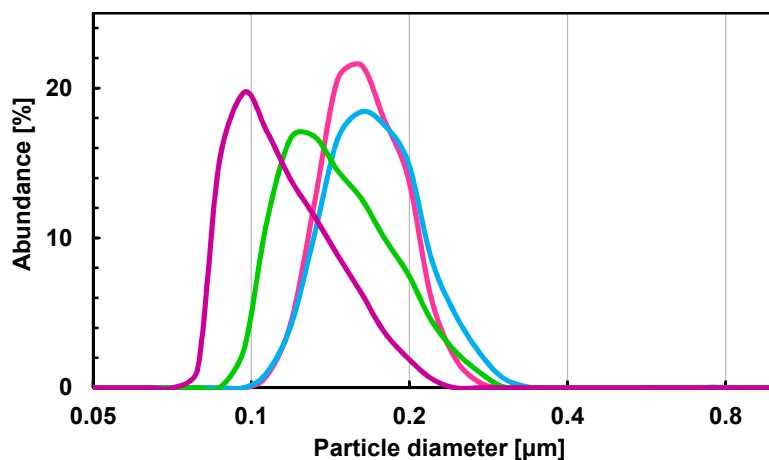


Figure 1 Particle size distribution of various reformed lacquer sap added pentaerythritol and average particle diameter (Entries 2, 4, 6, 8)



Sample ^(a)	Average particle diameter [μm]
None / 45 min	0.156
1 wt% / 45 min	0.163
3 wt% / 45 min	0.138
5 wt% / 45 min	0.109

(a) Kneading condition: 180 rpm

Figure 2 Particle size distribution of various reformed lacquer sap added pentaerythritol and average particle diameter (Entries 3, 5, 7, 9)

ペンタエリトリトールの添加量が 1wt% では無添加時と比べて水球の平均粒径に大きな差は見られなかったが、添加量が増加するにつれてより微細な水球を有した漆液が得られた。添加量が 5wt% の時に最も水球の微細化が進行し、0.1 μm 以下の水球の存在割合が高かった。また、攪拌時間によって漆液中の水分量を調節したところ、水分量が減少することにより微細な水球が得られる傾向を示した。

3-3 漆塗膜の評価

調製した漆塗膜に対しての各測定結果を以下に示す (Table 2)。

Table 2 Properties of various reformed lacquer films added pentaerythritol

Entry	Sample	Additive ratio [wt%]	Time [min]	Drying property and hardness ^(a)								Lightness and coloration ^(b)			Glossiness
				1d	2d	3d	5d	7d	9d	12d	14d	L*	a*	b*	
1	Raw lacquer	-	-	<6B	<6B	<6B	5B	3B	B	B	B	7.07	13.55	4.77	30.0
2	<i>Sugurome</i> lacquer	-	-	<6B	<6B	5B	2B	B	B	B	F	14.50	30.87	20.63	49.2
3	KM ^(c) lacquer	-	30	TF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	11.17	28.53	17.57	100.9
4		-	45	TF	TF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	6.06	21.25	8.80	99.2
5		1	30	<6B	<6B	<6B	<6B	6B	5B	5B	5B	3.71	12.93	4.81	98.1
6	Pentaerythritol + KM lacquer	1	45	<6B	<6B	<6B	<6B	6B	6B	6B	6B	2.70	8.67	3.27	98.4
7		3	30	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	5B	5B	4B	3.28	11.01	4.15	95.9
8		3	45	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	5.37	19.55	7.64	97.2
9		5	30	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	6B	6B	4B	5.40	20.17	7.71	98.0
10		5	45	TF	TF	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	<6B	7.42	24.45	11.06	98.1

(a) Drying condition: 25°C, 75%RH, Thickness: 76μm (wet) (b) Measured on spectro-guide 45/0 (Gardner), L*: Lightness, a*: +red/-green, b*: +yellow/-blue

(c) KM: Kneading Mixer

ペンタエリトリトールを添加して調製した漆液は無添加時と比べて初期乾燥が同程度であったが、硬度においては添加剤を加えることで上昇する傾向を示した。また、添加剤の有無に関わらず、機械的攪拌処理を施して調製した漆塗膜はいずれにおいても高い光沢を有していた。添加量の違いによる漆塗膜の乾燥性、硬度及び光沢に大きな差は見られなかった。攪拌時間によって漆液中の水分量を調節した漆塗膜では長時間の攪拌により乾燥性及び硬度が低下したが、光沢度は水分量に関わらず高い値を示した。

3-4 マイクロ스코ープを用いた漆塗膜の表面観察

調製した漆塗膜に対してマイクロ스코ープを用いて塗膜表面の観察を行った (Figure-3)。

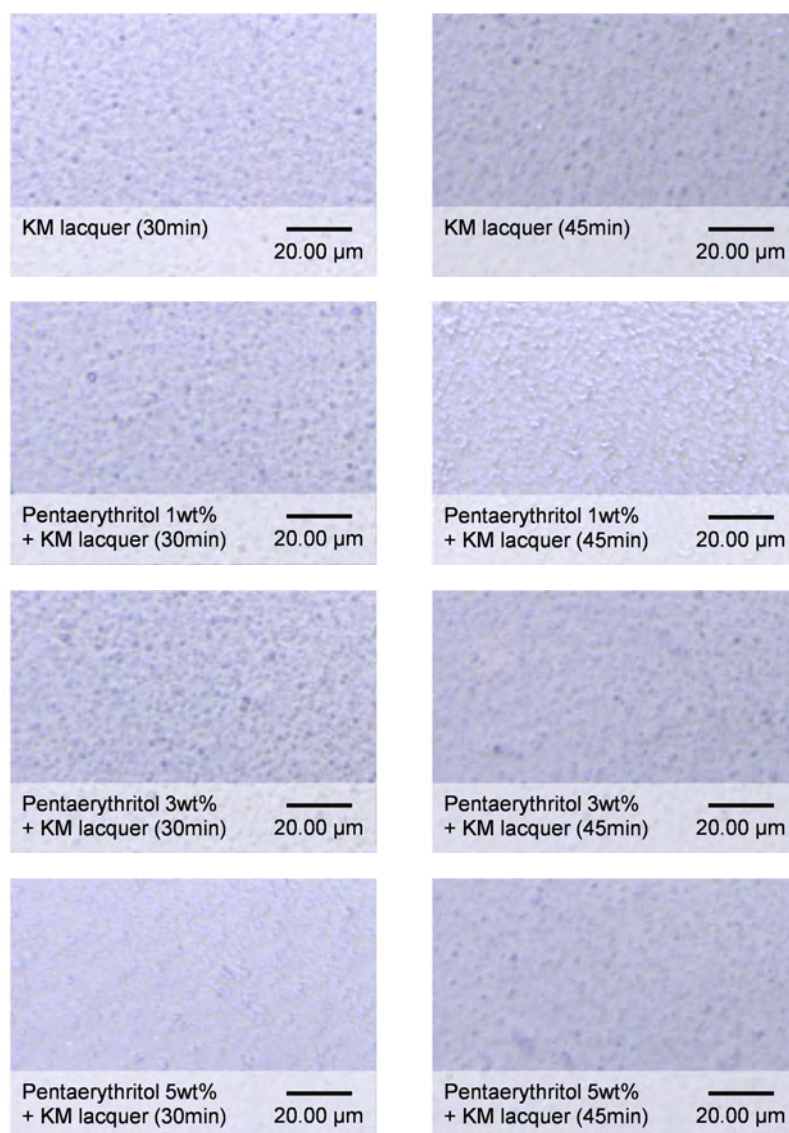


Figure 3 Surface of various reformed lacquer films added pentaerythritol

調製した漆塗膜はペンタエリトリトールの添加量の違い及び添加後の水分量の調節に関わらず、いずれにおいても無添加時と同様に凹凸やその分布に大きな差は見られず、平滑な表面構造を有していた。

3-5 耐光性評価

調製した漆塗膜に対して紫外線による促進劣化を行い、紫外線を 4 時間照射するごとに漆塗膜に対して残存光沢度を測定した。測定結果を以下に示す (Figure 4, 5)。

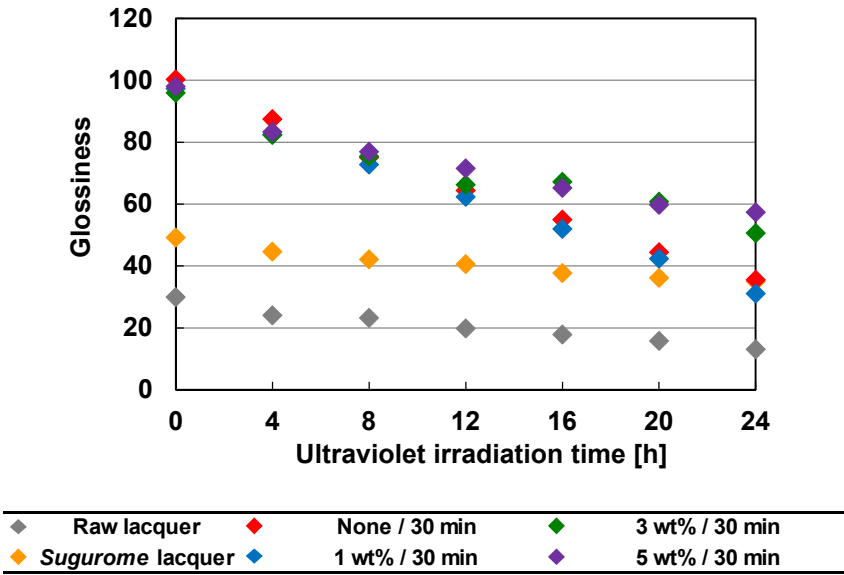


Figure 4 Glossiness of various reformed lacquer films added pentaerythritol by ultraviolet degradation (Entries 2, 4, 6, 8)

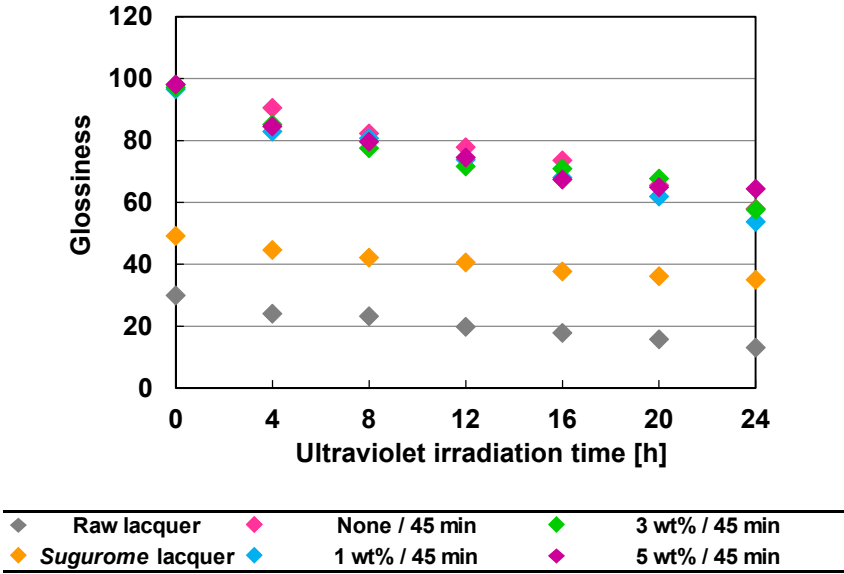
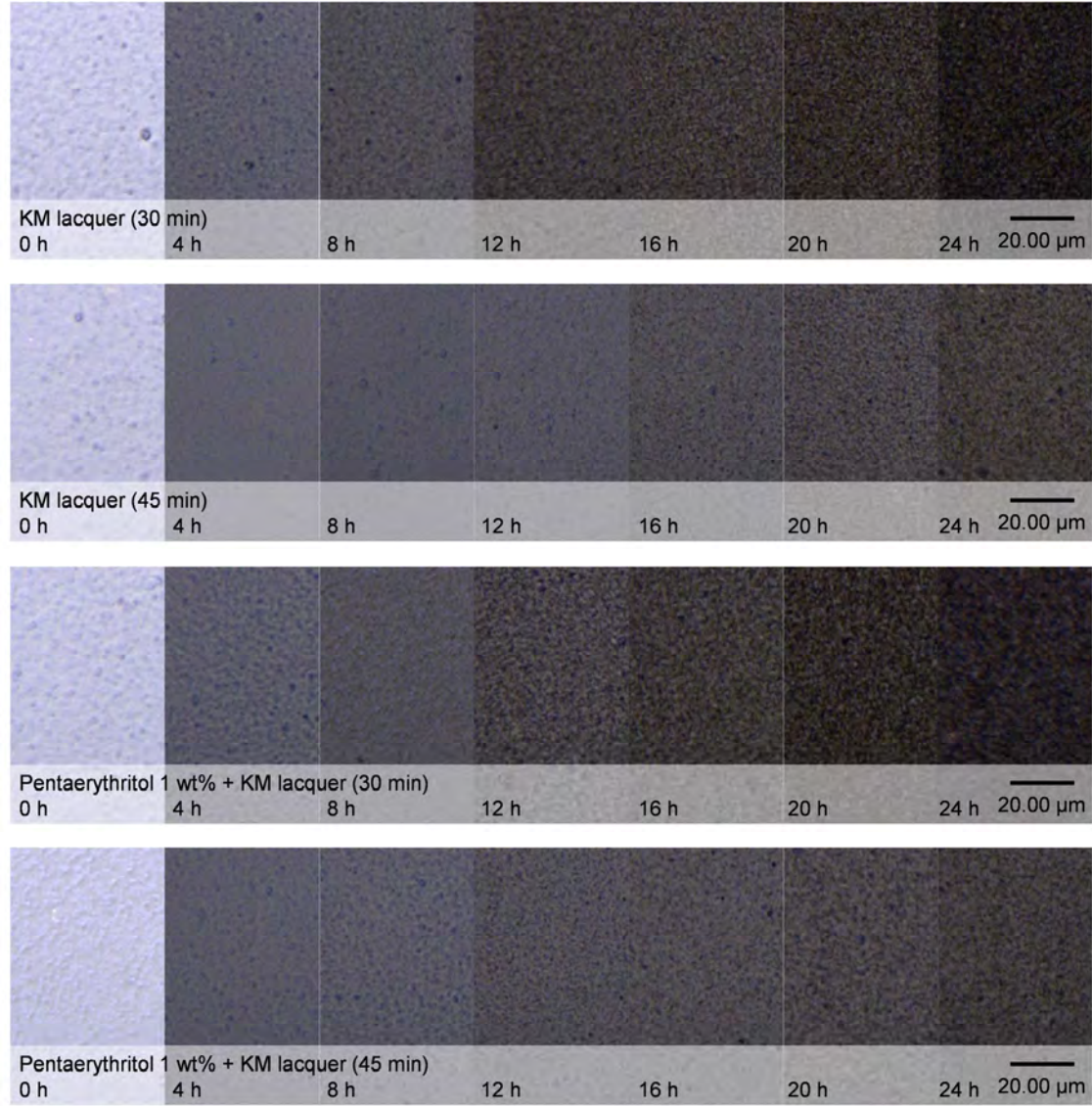


Figure 5 Glossiness of various reformed lacquer films added pentaerythritol by ultraviolet degradation (Entries 3, 5, 7, 9)

ペンタエリトリールを添加して調製した漆塗膜のうち、添加量が 1wt% では無添加で調製した漆塗膜と同様な光沢度低下の傾向を示し、添加量が 3, 5wt% では無添加時よりいずれの照射時間においても高い光沢を保持していた (Figure 4)。また、攪拌時間によって漆液中の水分量を調節した漆塗膜は水分量の調節前の漆塗膜よりいずれの照射時間においても高い光沢を保持していた(Figure 5)。

促進劣化を行った漆塗膜に対してマイクロスコープを用いて塗膜表面の観察を行った (Figure 6)。



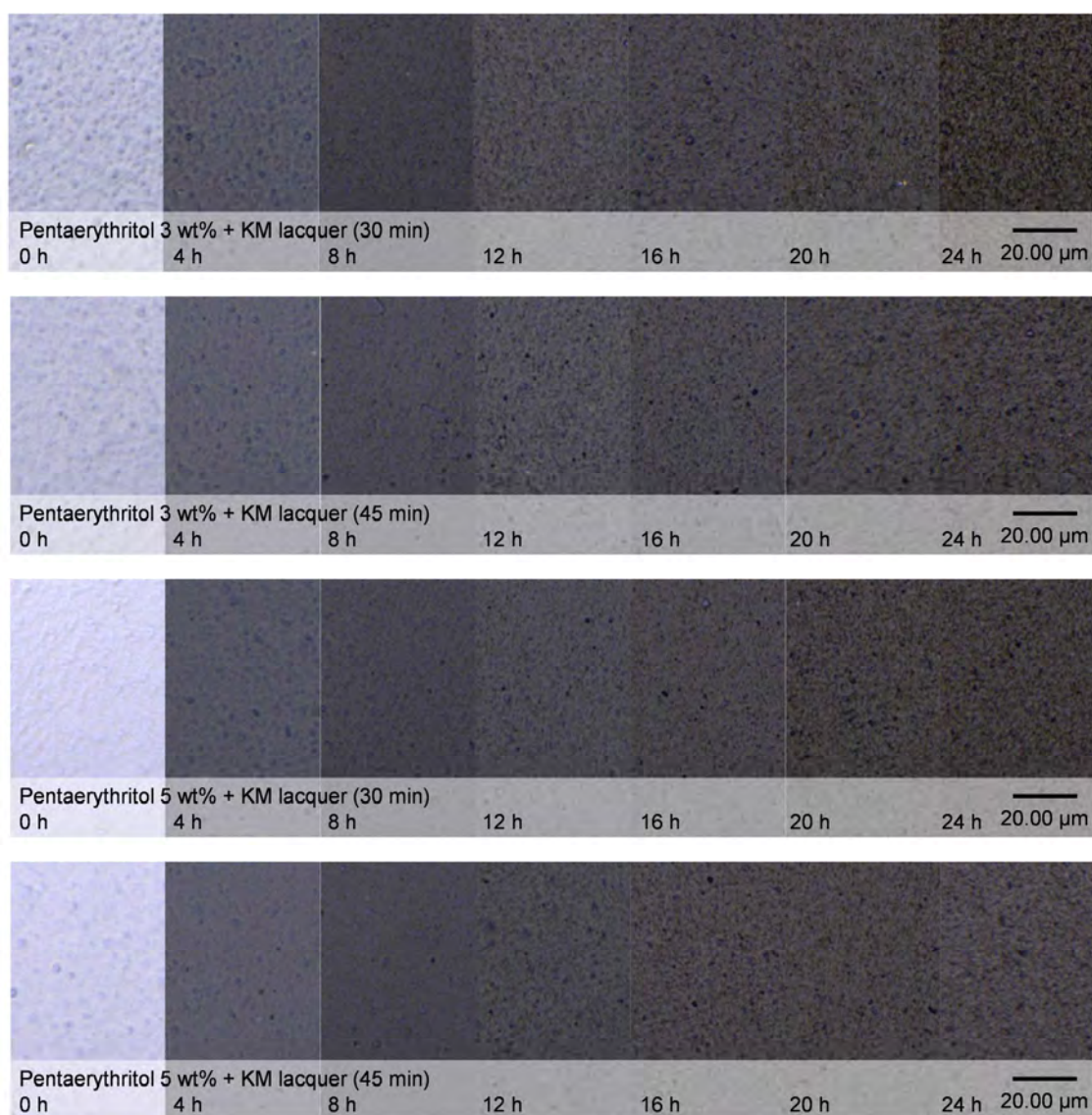


Figure 6 Surface of various reformed lacquer films
added pentaerythritol by ultraviolet degradation

紫外線照射した漆塗膜はペンタエリトリトールの添加量の違い及び添加後の水分量の調節に関わらず、いずれにおいても無添加時と同様に塗膜表面の凹凸の増加が見られた。

4 まとめ

ペンタエリトリトールの添加量や添加後の漆液中の水分量について条件検討を行い、更なる水球の微細化を目指した。ペンタエリトリトールの添加量は 5wt% の時に最も水球が微細化され、水分量が減少することにより水球の平均粒径は小さくなる傾向を示した。この調製した漆液から得られる漆塗膜は無添加時と同様に高い光沢を有し、紫外線を 24 時間照射後の残存光沢度は無添加時よりも高い値を保持していた。

漆科植物であるカシュー由来の新規機能性塗料の開発

田村 翔, 宮腰 哲雄

明治大学大学院 理工学研究科 応用化学専攻

1. 緒言

近年、石油依存からの脱却を目的として再生可能な植物資源の利用が求められている。そのような社会状況を背景に伝統的な天然塗料である漆への注目が集まっている。漆は環境性、物性、美観を併せ持ち、合成塗料にはない多くの特性を有した高性能塗料であり、そうした特性から伝統工芸の枠組みを超えた応用的な工業利用への期待が高まっている。しかし、一般的な合成樹脂にはない高湿度長時間を要する特殊な硬化法や非常に深い黒色の色味、合成樹脂に比べてはるかに高いコストは漆の応用的利用の妨げになってきた。そこで本研究では漆のような特性と漆にはない工業的なメリットを持った新規の天然由来塗料の開発を目的とし、原料としてカシュー産業の廃棄物であるカシューナットシェルリキッド (CNSL) を利用することに着目した。CNSL はカシュー産業の廃棄物として得られるもので、非常に安価な植物資源であり、その成分は漆の主成分であるウルシオールに類似した、カルダノールをはじめとするフェノール誘導体の混合物である (Figure 1)。さらにカルダノールはウルシオールよりも色味はるかに薄いという特徴を持っている。そこで本研究では、この CNSL を原料として、硬化速度や操作性に優れた光硬化性樹脂の開発を行った。

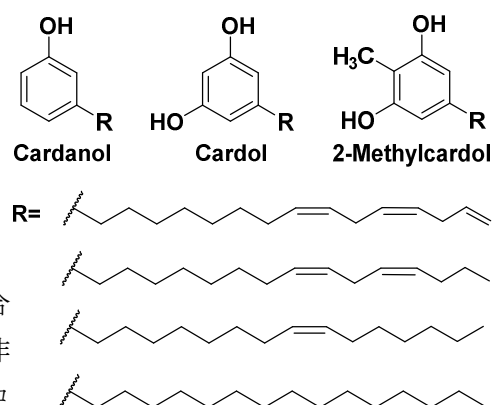


Figure 1 Components of CNSL

2. 実験・結果

始めに合成原料の選定を兼ねた成分組成分析を行った。分析には コールドプレス 法によって抽出した CNSL (CP CNSL), ホットオイルバス 法によって抽出した CNSL (HOB CNSL), HOB CNSL を蒸留した精製物 (Distilled CNSL) を用いた (Table 1)。

成分組成分析の結果、蒸留前の CNSL には 15% 程度のカルドール成分と多くの重合物が含まれており、加熱操作を

Table 1 Component composition of CNSL

Sample	Component			M _w	M _w /M _n	IHD
	Cardanol	Cardol	2-Methylcardol			
CP CNSL	83.1	15.0	1.9	789	1.38	2.00
HOB CNSL	82.7	15.4	1.9	956	1.69	2.11
Distilled CNSL	94.6	4.6	0.8	548	1.09	2.01

M_w = Weight-average molecular weight, M_w/M_n = Polydispersity, IHD = Index of hydrogen deficiency

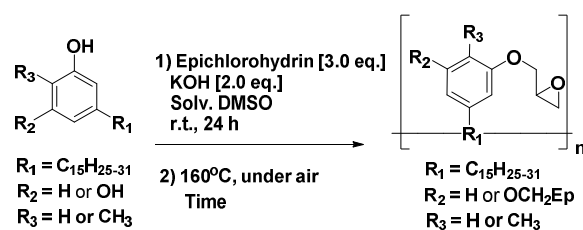
む HOB CNSL は特に重合物を多く含むことが示された。これらの成分は蒸留によって大部分が除去されるがカルドール成分や重合物の一部は蒸留後も残留していることが明らかになった。

そのため、重合物より多く含む HOB CNSL と成分にばらつきの少ない Distilled CNSL を原料として以降の実験を行い、比較検討した。

次に、これらの CNSL を原料としてエポキシ基の導入と熱重合によるプレポリマー化を行った (**Scheme**)。熱重合には HOB CNSL にエポキシ基を導入した混合物 (Ep-HOB CNSL), Distilled CNSL にエポキシ基を導入した混合物 (Ep-Distilled CNSL), Ep-Distilled CNSL からカルダノール成分のみを単離した生成物 (Ep-Cardanol) の 3 種類の試料を用い、それぞれで最適熱重合時間を検討した。その結果、Ep-HOB CNSL は 12 時間、Ep-Distilled CNSL は 18 時間、Ep-Cardanol は 24 時間で分子量 7000 前後に達したことからそれぞれの最適熱重合時間とした。

次に Ep-Cardanol プレポリマーを原料として添加剤の検討を行った。検討には光硬化剤にビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスファート (BIP), トリ-*p*-トリルスルホニウムヘキサフルオロホスファート (TSP), 4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート (IIPB), 光増感剤に、励起移動型増感剤として 2-イソプロピルチオキサントン (ITX), 9,10-ジメトキシアントラセン (DMA), レドックス型増感剤としてベンゾインを用いた。プレポリマーに対して各種の光酸発生剤と光増感剤を添加して超音波溶解および真空脱泡を行い、試料を調製した。この試料を膜厚 20 μm でアプリケーションナーを用いてガラス基板上に塗布した。この基板に主波長 254 nm, 総出力 800 W, 照射距離 82.5 mm で UV 照射を行い、硬化までの時間を比較することで最適条件を検討した (**Table 2**)。検討の結果、BIP 4wt%, DMA 1wt% で非常に優れた硬化性能を示した。これはヨードニウム塩がポリマーの芳香環からの励起移動の寄与を受けて反応が促進されること、また、DMA が広範囲に特徴的な強い吸収を持っていることから膜深部においても効率的に重合が進行することに由来すると考えられる。

次に、添加剤として最適条件であった BIP 4wt%, DMA 1wt% を添加して各試料を塗膜化し、各種の物性評価を行った (**Table 3**)。その結果、漆と異なる淡黄色透明の色味と漆以上の光沢を有した塗膜が得られた。得られた塗膜は非常に高いゲル分率や耐熱性と極めて低いガラス転移温度を持つことがわかった。この特徴的な物性は CNSL 中の *cis,cis*-1,4-ジエン構造を含む *cis*



Sample	Time [h]	M _w	M _w /M _n
Ep-HOB CNSL	6	3769	8.51
	12	7681	11.91
	18	N/A	N/A
	24	N/A	N/A
Ep-Distilled CNSL	6	2077	6.98
	12	5616	5.85
	18	7180	10.34
	24	N/A	N/A
Ep-Cardanol	6	1273	1.38
	12	1735	2.67
	18	4312	3.42
	24	6959	6.28

Scheme Synthesis of prepolymer

Table 2 Consideration of additive

[Initiator]		[Sensitizer]
Bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)iodonium Hexafluorophosphate (BIP)		9,10-Dimethoxyanthracene (DMA)
Initiator (Additive ratio)	Sensitizer (Additive ratio)	Curing time [sec]
BIP (5wt%)	-	60
BIP (3wt%)	-	90
BIP (7wt%)	-	60
TSP (5wt%)	-	< 180
IIPB (5wt%)	-	150
BIP (4wt%)	DMA (1wt%)	20
BIP (3wt%)	DMA (2wt%)	40
BIP (5wt%)	DMA (1wt%)	20
BIP (4wt%)	DMA (2wt%)	20
BIP (4wt%)	ITX (1wt%)	30
BIP (4wt%)	Benzoin (1wt%)	40

Table 3 Physical properties of photo cured CNSL film

Sample	UV irradiation time [h]	Hardness		Gel fraction [wt%]		Pyrolysis temp. [°C]		Glass-transition temp. [°C]	
		1 day	3 month	1 day	3 month	1 day	3 month	1 day	3 month
Ep-HOB CNSL	30	5B	2H	85.6	94.8	365.4	364.3	34.58	41.33
	60	4B	2H	83.5	95.9	366.7	365.5	34.91	42.64
	120	4B	3H	90.3	96.6	367.6	368.6	34.97	44.11
Ep-Distilled CNSL	30	6B	H	82.1	96.1	364.5	367.3	27.56	38.78
	60	5B	HB	80.5	95.9	363.7	364.8	30.43	39.54
	120	6B	F	83.1	96.3	359.5	363.9	29.75	39.71
Ep-Cardanol	30	6B	2H	79.3	93.5	367.4	361.4	27.93	37.34
	60	4B	H	82.5	96.4	359.1	359.2	29.32	39.54
	120	4B	H	86.4	95.1	363.2	362.5	29.45	38.46

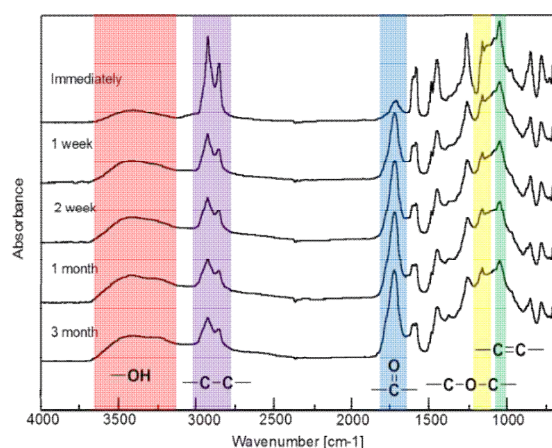
型二重結合に由来すると考えられる。このような不飽和部位が構造の規則的で緻密なコンフォメーションを阻害することが、高い耐熱性に対して低いガラス転移温度を有する要因となっていると考えられる。

また、この塗料は時間経過に伴って緩やかに物性が変化するという漆の自動酸化と同様の挙動を示した。特に硬度は硬化直後では 5B 程度であったが硬化後 3 か月では H 程度まで向上した。また、3 種類の試料間では、精製が粗くカルドール成分を多く含む試料の方が初期の物性に優れていた。しかし、時間経過によって物性が変化するにつれて差異は小さくなり、硬化後 3 か月では大きな差異は見られなくなった。このことから未精製 CNSL は重合物を含むためにプレポリマー化の効率化に繋がるものの、カルドール成分の物性への寄与は小さく、長期的な物性には大きな影響を与えないことが分かった。

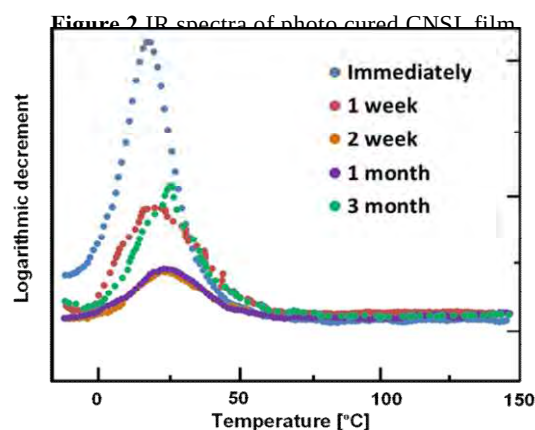
次に、硬化後の挙動について FT-IR 測定 (Figure 2) および動的粘弾性測定 (Figure 3) により解析を行った。FT-IR スペクトルからは二重結合の減少とヒドロキシル基およびカルボニル基の形成が示され、動的粘弾性測定からは、より弾性体へと近づく変化が観察された。これらの結果からこの樹脂は二重結合部位において自動酸化の働きを受けて架橋化が進行していることが示唆された。この挙動は漆塗膜にも見られる特徴的な挙動であり、物性における特徴的な挙動はこの架橋化によるものであると考えられる。したがって、この塗料も漆と同様に自動酸化による架橋反応で 3 次元網目構造を形成していると考えられる。

3. 結言

安価な植物資源である CNSL を原料として、硬化性・操作性に優れた淡色透明の光硬化塗料の開発に成功した。また、この塗料は漆と同様に自動酸化によって高度に架橋化し、硬度、耐薬品性、耐熱性に優れた高物性の塗膜を与える。



Entry	Wavenumber [cm ⁻¹]	Assignment	Change over time
1	3200—3600	-OH	Increased, deformation
2	2950, 2870	Alkyl	Broadened
3	1730	-C=O	Increased
4	1261	-C-O-C-	No change
5	997	-C=C-	Decreased

**Figure 3** Dynamic viscoelasticity of photo cured CNSL film

謝辞

研究用 CNSL を恵与していただいたカシュー株式会社に深く御礼を申し上げます。

参考文献

- ・
- ・

未利用漆液の成分及び物性研究

菱田 大允 本多 貴之 宮腰 哲雄

明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻

1. 諸言

漆液は“うるしの木”から分泌する樹液である。うるしの木は全国各地で生育しており、漆掻き職人の手により漆液の採取が行われている。主な採取地域としては漆生産量日本一を誇る岩手県二戸市浄法寺町、それに次ぐ茨城県常陸大宮市太子町があり、現在なお根強い漆産出量を占める。また、それ以外にも北海道、青森、山形、新潟、石川、長野、香川県でも採取が行われている。

国内での漆液の掻取りの時期は、6月中旬から9月末まで行われており、採取された時期によって漆液の呼び名や性質が異なる特徴がある。6月中旬から7月中旬までは「初辺(はつへん)漆」と呼ばれ、水分が多く、乾燥性に優れると言われている。7月下旬から8月下旬は「盛辺(さかりへん)漆」と呼ばれ、漆掻きの中で最も採取量が多い。盛辺漆は脂質成分を多く有していることが特徴であり、その塗膜は他の時期の漆液と比べ、光沢が最も良いとされている。9月上旬から下旬は「末辺(すえへん)漆」または「遅辺(おそへん)漆」と呼び、盛辺漆に比べて艶が落ちるが、肉持ちが良い（膜が厚くなる）性質があると言われている[1]。これらの漆液は総称として「辺漆」と呼ばれており、それぞれの特性を活かし、主に漆器や蒔絵などの美術工芸品や日光東照宮などの文化財の修復塗料として使用されている。これ以降の10月上旬からは、辺掻きを行わなかった場所から裏目掻きによって漆を掻き取る「裏目(うらめ)漆」、裏目掻きと裏目掻きの間に木を一周するほどの傷を付けて漆を掻き取る「止め漆」、木を切った後の切り株や、木の根を流れる漆を掻き取る「根漆」、枝を切り取り、20日間ほど水に浸してから漆液を掻き取る「枝漆」を採取する。しかしながら、これらの漆液は辺漆よりも乾燥性や塗膜の光沢が落ち、質が低下することや粘性も上がり取扱いづらいなど、利便性が低いという理由から現在では市場で使用されていないことが現状である。そのため、近年ではこれらの「未利用漆」の有効的利用を目的とした分析及び改質研究が行われている。

本研究室でも、この「未利用漆」の分析、改質研究を行っている。一般的に未利用漆は、辺漆と比べその物性の低さが認知されている。しかしながら漆は、天然物であることからそれらの年度毎の物性の性質は異なる場合もあり、より詳細な物性の把握が求められてい



主な漆液の採取地域

る。本稿では、この未利用漆液の物性把握のため、2011,2012,2014 年度に採取された「裏目漆」、「止め漆」、「根漆」に対し、成分組成分析、酵素活性試験、分子量分布測定、乾燥性試験を行い、それらの年毎、時期毎の漆液の特性評価を行ったので報告する。なお 2011, 2012 年度の分析結果は当時に分析されたデータを使用した。

2. 実験

2.1 試料情報

試料は 2011, 2012, 2014 年度に岩手県二戸市で採取された裏目漆(計 5 サンプル)、止め漆(計 2 サンプル)、根漆 (計 4 サンプル) を使用した (Table 1)。

Table 1 Information of samples

Entry	Date of sampling	Kind of lacquer
1	2011 year	<i>Urame</i> lacquer
2		<i>Tome</i> lacquer
3		<i>Root</i> lacquer
4		<i>Urame</i> lacquer
5	2012 year	<i>Root</i> lacquer
6		<i>Urame</i> lacquer
7		<i>Root</i> lacquer
8	2014 year	<i>Urame</i> lacquer
9		<i>Tome</i> lacquer
10		<i>Root</i> lacquer
11		<i>Root</i> lacquer

各試料は新吉野紙を用いて夾雑物を除去し、使用した。

2.2 成分組成分析

各試料である漆液 3.0 g にアセトン 150 mL を加え磁気攪拌器で 30 分間攪拌した後、吸引濾過によりアセトンに可溶な脂質成分と不溶成分であるアセトンパウダー (AP) とに分離した。脂質成分はアセトンを留去した後、クロロホルムに溶解させ、無水硫酸ナトリウムを加え 2 時間攪拌することにより脱水を行った。その後、綿濾過、溶媒留去により脂質成分を得た。AP は真空乾燥にて乾燥を行った。また全体の重量から脂質成分と AP の重量を差し引いた時の重さを水分量とした。

2.3 分子量分布測定

分子量分布測定には東ソー(株)製のゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography; GPC) を用いて測定を行った。GPC は送液ポンプ DP-8020、カラム恒温槽 CO-8020、RI 検出器 RI-8021、データ処理装置 SC-8020 からなる装置に 3 本のカラム (TSKguardcolumn α -4000, α -3000, α -M) を接続して測定を行った。試料を 20 mg/mL の濃度で DMF に溶解し、東ソー(株)製マイシヨリディスク H-13-5 フィルターで濾過したものを用了。検出は 20-50 min において行った。MW = 300 をモノマー成分とした。

2.4 酵素活性測定

酵素活性値は、基質にシリンガルダジンを用い、シリンガルダジンが酸化されることで呈する色の変化を紫外吸光分析によって測定し算出した。試料は、成分組成分析により得られた AP 10mg を秤量し、それに 10 mL の純水を加えた後、24 時間攪拌することで酵素溶液を調製した。測定は、0.1M リン酸カリウム緩衝液 (30°C において pH = 6.5) 2.2 mL に 0.216 mM シリンガルダジンメタノール溶液 0.3 mL を混合した後、そこに酵素溶液 0.5 mL を加えることで行った。波長は 530nm とし、測定時間は 6 分間行った。それから得られた吸光度曲線から吸光度増加の一番大きい 1 分間を使用することで、下記の式から酵素活性値を算出した。

$$\text{Units / mg solid} = \frac{(\Delta A_{530 \text{ nm}} / \text{min})}{0.0005} = 2000 \times (\Delta A_{530 \text{ nm}} / \text{min})$$

吸光度の測定は 3 回行い、平均値を使用した。

2.5 乾燥性試験

塗膜調製には漆液を Yoshimitu(株)製の膜厚 76 μm の丸プレートフィルムアプリーケーターを用いて 7×14 cm のガラス板に塗布することで行った。乾燥には低温恒温恒湿器 (FX224C, 楠本化成 (株)) を用いた。温度、湿度を設定し、塗膜を放置して乾燥させた。乾燥評価は乾燥していない状態を None Dry (ND)、塗膜に息を吹きかけて曇りを生じる状態を結露乾燥 Dust Free drying (DF)、塗膜に触れたときに指に付かない状態を指触乾燥 Touch Free drying (TF)、親指と人差し指で垂直に力を加えたとき指紋痕が付かない状態を硬化乾燥 Harden Dry (HD) とした。また、ドライングレコーダー (太祐機材(株)製) を用いて、48 時間までの時間刻みでの乾燥状態の変化を記録した。ドライングレコーダーによる測定は 25 mm (幅) × 345 mm (長さ) × 2 mm (厚さ) のガラス板に漆液を塗布し、低温恒温恒湿器中で塗膜に垂直に下した鋼芯 (エッジ) を一定のスピードで動かすことで測定を行った(Figure)。乾燥の評価は、エッジのもぐりこみの深さの変化から、ガラス板が見えるほど傷が付くまでの間を ND とし、その傷が付いている間を DF、漆塗膜の表面に傷が付いている間を TF、傷がなくなったところを HD、とした。

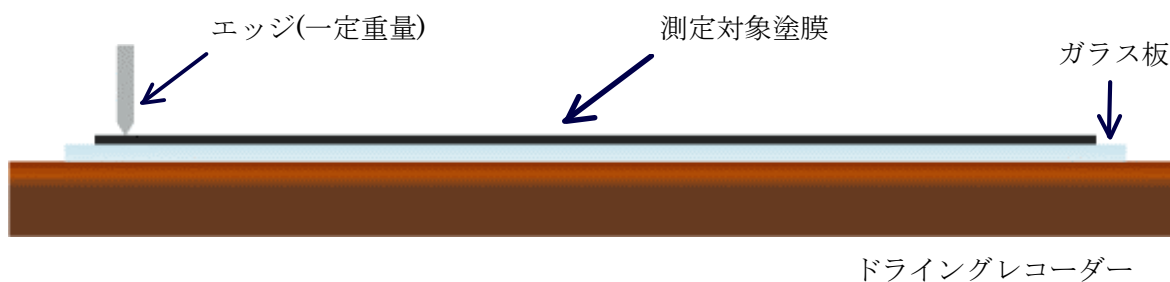


Figure Drying recorder

3. 結果

3.1 成分組成分析結果

各試料の成分組成分析結果を Table 2 に示す。裏目漆液 (Entry 1, 2, 5, 8, 9) を比較すると、2011 及び 2012 年度の試料の脂質成分量は約 68—72wt% 程度、2014 年度では 77wt% 程度を示した。止め漆液 (Entry 3, 10) では、AP 量は各年度約 9wt% 程度であり量的変化は確認されなかったが、2014 年度の試料は 2011 年の試料と比べ、脂質成分量が低く、一方で水分量は高い結果を示し、年毎で成分組成の変化が確認された。根漆 (Entry 4, 6, 7, 11) では、

Table 2 Composition ratio of lacquer sap

Entry	Lipid [wt%]	AP [wt%]	Water [wt%]
1	67.5	7.6	24.9
2	69.9	7.0	23.1
3	70.1	9.3	20.6
4	67.2	8.6	24.2
5	71.7	5.9	22.4
6	66.2	5.0	28.8
7	66.5	9.7	23.9
8	77.9	8.9	13.2
9	76.2	6.3	17.5
10	62.1	9.1	28.8
11	74.4	11.5	14.1

2011 及び 2012 年度の試料の脂質成分量は約 66—67wt% 程度、水分量は約 24—29wt% であることが確認された。2014 年度では 74.4wt%、AP 量は 11.5wt% と他の Entry 4, 6, 7 の試料と比べて、脂質成分量、AP 量が多い結果を示した。

以上の結果から、裏目漆液の脂質成分量は約 70—78wt% であり、止漆液、根漆液と比べ、高い脂質成分量を示す試料が多い傾向を示した。一方で根漆は他の時期と比べ、高い水分量を持つ試料が多い傾向が確認された。

裏目漆、止漆、根漆の成分組成は、年度毎に異なる試料のものも確認された。このことから、

3.2 分子量分布測定結果

各試料の分子量分布測定の結果を Table 3 に示す。

Table 3 Molecular weight distribution and average molecular weight of lacquer

Entry	Molecular weight distribution [%] ¹⁾			Average molecular weight ²⁾		
	Monomer	Oligomer	Polymer	Mn ³⁾	Mw ⁴⁾	Mw/Mn
1	80	20	0.5	241	695	2.88
2	81	18	0.5	219	646	2.95
3	84	16	0.04	418	614	1.47
4	78	21	0.9	444	943	2.13
5	87	13	0.01	258	511	1.98
6	81	19	0.4	424	773	1.82
7	82	17	0.2	419	703	1.68
8	83	16	0.2	172	352	2.05
9	77	22	0.6	178	587	3.30
10	79	20	0.9	174	652	3.75
11	87	13	0.2	162	346	2.13

1) Determined by GPC. 2) Polymer : $Mw \geq 10000$, Oligomer : $10000 \geq Mw \geq 640$, Monomer ≤ 320 .

3) Mn : Number average molecular weight. 4) Mw : Weight average molecular weight.

分子量分布測定の結果から、年度毎の裏目漆液、止め漆液、根漆液では分子量分布を比較すると、それぞれ異なることが確認された。このことから、重合の進行は時期の性質によらないことが示された。

3.3 酵素活性試験及び乾燥性試験

各試料の酵素活性試験及び乾燥性試験の結果を **Table 4** に示した。乾燥性試験では、測定の都合上、2011, 2012 年度の試料は 20° C/70%RH、2014 年度の試料は 25° C/75%RH で評価した。

Table 4 Activity of laccase and drying property of lacquer film

Entry	Enzyme activity $\times 10^2$ [units/mg AP] ¹⁾	Drying property and hardness ²⁾											
		2 h	4 h	6 h	12 h	24 h	36 h	48 h	3 day	4 day	5 day	6 day	7 day
1	5.90 $\pm$ 0.30	ND	ND	DF	DF	TF	TF	TF	HD	HD	HD	HD	HD
2	5.33 $\pm$ 0.19	ND	ND	ND	ND	DF	DF	TF	HD	HD	HD	HD	HD
3	3.36 $\pm$ 0.09	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
4	3.33 $\pm$ 0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
5	1.58 $\pm$ 0.02	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
6	2.55 $\pm$ 0.03	ND	ND	ND	ND	TF	TF	TF	HD	HD	HD	HD	HD
7	1.88 $\pm$ 0.04	ND	ND	ND	ND	HD	HD	HD	HD	5B	5B	5B	5B
8	3.98 $\pm$ 0.06	ND	ND	ND	TF	HD	HD	HD	HB	HB	HB	F	H
9	4.01 $\pm$ 0.12	ND	ND	ND	TF	HD	HD	HD	HB	HB	HB	F	F
10	4.60 $\pm$ 0.01	ND	ND	DF	TF	HD	HD	HD	HB	HB	HB	F	F
11	3.07 $\pm$ 0.01	ND	ND	DF	TF	HD	HD	HD	B	HB	HB	F	H

1) One unit will produce, a Δ A530 nm of 0.001 per minute at pH6.5 at 30°C in a 3 ml reaction volume using syringaldazine as substrate.

2) Drying conditions: 20° C, 70%RH (Entry 1–7), 25° C, 75%RH (Entry 8–11), Thickness: 76 μ m (wet).

ND: None Dry, DF: Dust Free dry, TF: Touch Free dry, HD: Harden Dry. Hardness: measured by pencil hardness test. H>F>HB>B>6B

2011 年度の裏目漆液 (Entry 1, 2) は、硬化乾燥 (HD) に至るまでに 3 日間の乾燥時間を要した。一方で止漆液 (Entry 3)、根漆液 (Entry 4) では、3 日間経過しても乾燥が見られず、裏目漆よりも乾燥性が低い結果であった。このため、時期の移り変わりによる乾燥性の低下が示唆された。

2012 年度では、裏目漆液 (Entry 5) の乾燥は 3 日間経過しても乾燥が確認されない結果であった。これは酵素の活性が 1.58×10^2 units/mg AP と非常に低いことが要因であると考えられる。根漆 (Entry 6, 7) では、酵素活性値が $2.00—2.50 \times 10^2$ units/mg AP 程度と他の年度の試料と比較して低いが、Entry 6 は硬化乾燥に 3 日間、Entry 7 は 24 時間で乾燥が確認された。これは漆液の状態や乾燥に関与するとされる糖質、含窒素物、酵素量を含んだ AP 量の違いによるものであると考えられる[2]。また、この結果から年度による乾燥性の変化が確認された。

2014 年度では、どの採取時期の試料 (Entry 8—11) も 24 時間の乾燥性が確認され、他の年度の試料と比べ、高い乾燥性を示した。また、酵素活性値も比較的高い試料が多い結果を示した。

以上から、乾燥性についても、成分組成、分子量分布同様、年度により乾燥性が異なることが示された。

4. 結言

本稿では、未利用漆とされている「裏目漆」、「止め漆」、「根漆」について、2011,2012,2014年度に採取された試料を分析し、それらの物性から時期と年度による性質の差異について考察した。

成分組成測定の結果から、裏目漆液の脂質成分量は、どの年度の試料でも約 70wt%以上を含有しており、止め漆液、根漆液に比べ高い脂質成分量を持つ試料が多い傾向を示した。一方で、根漆液は、他の時期の試料と比べ、高い水分量を持つ試料が多い傾向が確認された。年度毎の裏目、止め、根漆液との差異について見ると、どの時期のものも年度によって、脂質成分量、AP 量、水分量が大きく異なる試料が確認された。そのため、漆液の成分割合は、年度によりある程度の変化が生じていることが示された。

乾燥性について、2011, 2012 年度の裏目漆液、止め漆は、乾燥しない試料、乾燥に至るまでに 3 日間を要する試料と乾燥性が低い傾向が確認された。根漆では、2011 年度の試料は 3 日間で乾燥しなかったが、2012 年度では、24 時間で乾燥する試料も確認された。2014 年度では、どの試料も 24 時間の乾燥性を示し、比較的高い乾燥性が確認され、その酵素活性値も高い試料が多い傾向を示した。これらの結果から、乾燥性についても、各年度で性質が異なることが示された。

以上の結果から、未利用漆液の中で裏目漆液が最も高い脂質成分量を持つ傾向が示された。乾燥性は 2011, 2012 年度のもので、3 日間の乾燥性を示す試料が多く、2014 年度のもので最大 24 時間であった。未利用漆液の性質は各年度で異なり、これは生育環境の違いによる影響が考えられる。

6. 参考文献

- [1] 漆工史学会, 「漆工辞典」, 2012
- [2] 宮腰 哲雄, 永瀬 喜助, 吉田 考, 「漆化学の進歩 バイオポリマー漆の魅力」, 1999

Sr 同位体比測定による漆と漆器の産地推定方法の開発およびその応用

明治大学大学院理工学研究科
安藤大輔、本多貴之、宮腰哲雄

1. 概略

漆器は多くの植物材料が使用されて作製される歴史的な工芸品の一つと考えられる。その技法や材料の特定に対してさまざまな研究が行われている。特に、本研究では漆の産地の追求を行うことに着目している。

漆はアジア圏を中心に分布が確認されており、主成分である脂質成分の化学構造の異なりから 3 種類の漆が確認されている。それらの漆は熱分解 GC/MS を用いることで 0.1 mg 以下という極めて少ない必要試料量で定性的に漆系統の識別決定が可能である。さらに、熱分解 GC/MS を用いた漆種類の系統識別決定手法はメチル・シリル誘導体化試薬を用いた反応熱分解 GC/MS 法やカーボンナノチューブ (CNT) の加工品であるヤモリテープ (Gecko tape®) を用いた精密分析手法と組み合わせることでさらに微量な試料量で分析が可能であることが報告されている。

しかし、GC/MS による手法には問題点が存在している。例えば、漆の一つである *Toxicodendron vernicifluum* は日本列島・朝鮮半島・中国大陆に分布していることが知られているが主成分構造が等しいために熱分解 GC/MS では産地の識別ができない。また、*Toxicodendron succedaneum* はベトナム・台湾・沖縄に分布しているとされているが、主成分構造による識別分析方法では産地の識別は困難である。

そこで、ネギ・稲・牛乳加工品・ワインといった植物や植物加工品の産地推定方法に活用されている Sr 同位体比に着目した。Sr には ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr の 4 つの安定同位体比が存在している。なかでも ^{87}Sr は ^{87}Rb の放射壊変により増加することが知られており同位体比による年代測定手法の鍵元素として活用されている。 ^{87}Sr に着目した産地推定方法の概要を説明する。Sr 同位体比測定には ^{87}Sr と ^{86}Sr の比 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) が用いられる。そして $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は植物の成長していた土壌の発生源である基盤岩の年代によって変化する。たとえば、前述の *Toxicodendron vernicifluum* の分布が確認されている日本列島 (列島) と朝鮮半島・中国大陆 (大陸) を比較した場合、比較的に若い年代の基盤岩の有している列島の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は比較的に古い年代の基盤岩を有している大陸の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と比べて低い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を示すことが報告されており、本研究班においても同様な傾向が確認されている。

本研究では漆の産地推定手法だけでなく、漆器に使用された漆の産地推定方法の開発を目的として分析方法の検討を行った。さらに開発した手法を琉球漆器に応用した。

2. 実験

2.1 試料

測定を行った漆試料を以下に示す。

Entry	Name	Sampling area	Lacquer Type	
1	Japanese lacquer (<i>Hatsuhen</i> lacquer)	Ninohe, Iwate, Japan	<i>Toxicodendron vernicifluum</i>	
2		Murakami, Nigata, Japan		
3		Hitachiomiya, Ibaraki, Japan		
4	Japanese lacquer (<i>Sakarihen</i> lacquer)	Ninohe, Iwate, Japan		
5		Murakami, Nigata, Japan		
6		Hitachiomiya, Ibaraki, Japan		
7	Japanese lacquer (<i>Suehen</i> lacquer)	Ninohe, Iwate, Japan		
8		Murakami, Nigata, Japan		
9		Chengkou, Chongqing, China		
10	Chinese lacquer	Onji, Hubei, China		
11*		Shicuan, China		
12*		Hubei, China		
13*		Shanxi, China		
14*		Giuzhou, China		
15	Korean lacquer	Wonju, Gangwon, Korea		
16				
17	Vietnamese raw lacquer film VN1	Phu Tho province, Vietnam	<i>Toxicodendron succedaneum</i>	
18	Vietnamese raw lacquer film VN2			
19	Vietnamese raw lacquer film T9			
20	Vietnamese raw lacquer film D9	Thi Nau province, Vientnam		
21	Okinawa hazenoki A film	Nago, Okinawa, Japan		
22	Okinawa hazenoki B film			

* Sited from reference of published date M.Sato and R.Muto.

測定を行った漆器試料を以下に示す

・朱漆樓閣山水箔絵盆 (RK-HE)



・朱漆花鳥蝶漆絵密陀絵膳 (RK-ME)



・琉球漆器文机 (RK-FD)



Entry	Name	Lacquer Type	Additive substance
1	RK-HE-F	 <i>Toxicodendron vernicifluum</i>	Oil, Pigments
2	RK-HE-W		-
3	RK-ME-F-R	 <i>Toxicodendron vernicifluum and Toxicodendron succedaneum</i>	Oil, Pigments
4	RK-ME-W		-
5	RK-FD-F	 <i>Toxicodendron vernicifluum</i>	Oil
6	RK-FD-W		-
7	RK-FD-P		Oil

F: lacquer film, W: Wooden body, P: Primal

2.2 漆試料の準備

漆中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 測定による漆産地の識別のための準備を行った。漆液をガラス板に $76\text{ }\mu\text{m}$ アプリケーターを用いて成膜し、恒温恒湿度 (25°C , $70\%\text{RH}$) 下で成膜を行った。成膜した漆塗膜を超純水 (milliQ 水) を用いて洗浄を行った。洗浄を行った塗膜を清潔なピンセットやメスを用いることで剥離を行い 120°C に設定したオーブンで乾燥させた塗膜を試料とした。

2.3 漆器試料の準備

漆器から剥離した塗膜には油・膠・顔料・珪藻土などが混在・付着している。前項 2.2 の処理のみでは付着物の除去が難しい。特に下地に多く使用される膠やケイ素を多く含む珪藻土の下地には多くの Sr が含まれることが予想されるため、除去が必要となる。そこで、漆器試料の場合では試料の洗浄方法を別の手法で行うこととした。

まず、素地 (主に木材など) の除去を目的として顕微鏡と清潔なメス、ピンセットを用いて漆器から塗膜部分のみを剥離した。剥離した試料はガラスシャーレに保管した。次に下地の処理を行い易くするために膨潤を目的として超純水 (milliQ 水) を 2 ml 加えて一晩放置した。下地が十分に膨潤したところで新たにメス・ピンセットを用いて漆膜のみを採取した。剥離した塗膜を洗浄用の 30 ml PFA バイアルに移した。塗膜には膠や除去しきれなかった下地が残存していると考えられる。まず、膠の除去を目的に超純水 (milliQ 水) を 6 ml 加えて超音波洗浄 10 分間行った。その後、蓋を閉めた状態で 90°C に設定したホットプレートの上で 11 時間加熱して膠を塗膜中から溶解させた。室温まで冷却させた後、ピペットにより溶液を分取した。 150°C に設定したホットプレートで乾固させた後、酢酸 (関東化学、Ultrapur) 3 ml を加えて蓋を閉めた状態で 100°C に設定したホットプレ

ートの上で 11 時間加熱して除去しきれなかったケイ素を中心とする下地を除去させた。150℃に設定したホットプレートで乾固させた後、超純水 (MillQ 水) による濯ぎを行った。最後に 120℃に設定したオーブンで乾燥させた塗膜を試料とした。

2.4 試料溶液の調整

清潔な 30 ml テフロン製の分解用バイアルに洗浄・乾燥を行った試料を約 50 mg 秤量した。分解バイアルに濃硝酸 (関東化学 Ultrapur, $d = 1.38$, 61wt%) 6.0 ml を加えて超音波洗浄 10 分間行った。その後、蓋を閉めた状態で 140℃に設定したホットプレートの上で 11 時間加熱して有機物を分解させた。さらに蓋を開けて 150℃に設定したホットプレートの上で 7 時間加熱して有機物を除去および乾固を行った。

試料の状況に応じて濃硝酸 10 滴程度と過塩素酸 (関東化学 Ultrapur, 60wt%) 1 滴を加えて、容器内から有機物が完全に無くなるまで上記の分解・乾固操作を繰り返した。

最後に、7 M 硝酸 1.2 ml に溶解させ Sr 単離用のローディング液とした (Sr 同位体比測定に 1.0 ml、微量元素濃度測定に 0.2 ml 使用した)。

2.5 Sr の単離と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の測定

本研究では、他の金属元素から Sr を抽出する操作において Eichrom Technologies 社製 Sr resin (50-100 μL) を使用した。Sr resin は 1-octanol 中に 1.0M に調製した 4, 4' (5')-di-*t*-butylcyclohexano 18-crown-6 と呼ばれるクラウンエーテルであり、Sr 抽出力は硝酸濃度の増加と共に増加する。アルカリ金属と Sr 以外のアルカリ土類金属は、Sr に比べて Sr resin に対して低い親和性を示し、特に Sr のイオン半径に近い Ca の抽出力は、アルカリ土類金属の中で最も低い。そのため試料中の存在量が多いと予想される Ca から容易に Sr を分離することができる。

本操作では、カラムに精製した Sr resin 0.5 ml を充填した後、2wt% HNO_3 3.0 ml, 7M HNO_3 1.0 ml を添加して Sr resin のコンディショニングを行った。そして、前処理後の試料溶液 (7M HNO_3) 1.0 ml をローディングさせた。ここに 7M HNO_3 3.0 ml を添加して他の微量元素を除去した後、カラムの受け器を 15 ml PFA バイアルに変えて 2wt% HNO_3 3.0 ml を添加し Sr のみを回収した。

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

3 結果・考察

3.1 漆試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 測定

実験結果を Table・Figure に示す。

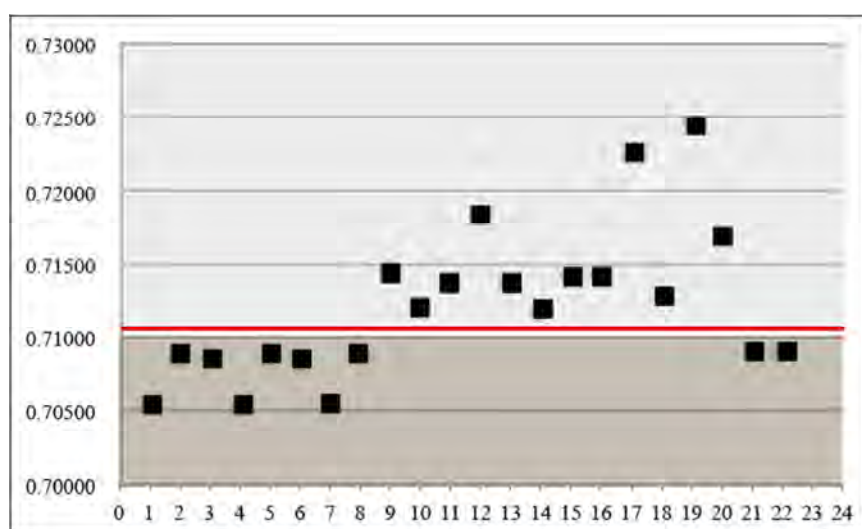
Entry	Name	Weight [mg]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [-]		Std Dev [%]	Std Err [%]	^{88}Sr [V]
			raw data	corrected value **			
1	Japanese lacquer (Hatsuhon lacquer)	101.9	0.70585	0.70562	0.0099	0.0012	4.4
2		106.2	0.70906	0.70896	0.0120	0.0015	2.7
3		97.7	0.70893	0.70878	0.0087	0.0011	6.5
4	Japanese lacquer (Sakarihen lacquer)	108.2	0.70586	0.70563	0.0083	0.0010	5.5
5		94.4	0.70926	0.70917	0.0114	0.0014	3.8
6		95.4	0.70884	0.70869	0.0068	0.0009	6.2
7	Japanese lacquer (Suehen lacquer)	101.5	0.70588	0.70564	0.0102	0.0012	4.2
8		110.1	0.70920	0.70911	0.0147	0.0018	2.5
9		48.0	0.71495	0.71485	0.0096	0.0011	3.6
10	Chinese lacquer	40.7	0.71235	0.71230	0.0186	0.0020	1.8
11*				0.7139		0.0018	
12*		N.D.		0.7186	N.D.	0.0022	N.D.
13*				0.7140		0.0017	
14*				0.7121		0.0014	
15	Korean lacquer	31.7	0.71461	0.71450	0.0159	0.0018	2.2
16		33.6	0.71460	0.71449	0.0109	0.0013	3.4
17	Vietnamese raw lacquer film VN1	13.1	0.72316	0.72291	0.0164	0.0019	4.4
18	Vietnamese raw lacquer film VN2	73.1	0.71332	0.71315	0.0107	0.0012	4.4
19	Vietnamese raw lacquer film T9	71.2	0.72484	0.72484	0.0090	0.0011	3.9
20	Vietnamese raw lacquer film D9	87.2	0.71723	0.71722	0.0101	0.0012	5.5
21	Okinawa hazenoki A film	142.2	0.70924	0.70921	0.0101	0.0012	4.8
22	Okinawa hazenoki B film	92.1	0.70925	0.70925	0.0101	0.0012	4.2

* Sited from reference of published date M.Sato and R.Muto.

** Raw data was corrected by measured ratios of NIST SRM987.

列島産漆で

ある Entries 1–8, 21–22 に関しては Entry 22 が最大値として $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70925 (-) を示し、Entry 1 が最小値として $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.70562 (-) を示した。漆の系統ごとに有する $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の相違点は確認されなかったことから漆系統による影響は少ないと示唆された。また、大陸産漆である Entries 9–20 に関しては Entry 19 が最大値として $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.72484 (-) を示し、Entry 10 が最小値として $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.71230 (-) を示した。両大陸から確認された $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を比較すると $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.711 (-) を産地推定の境界値として使用出来ることが示唆された。

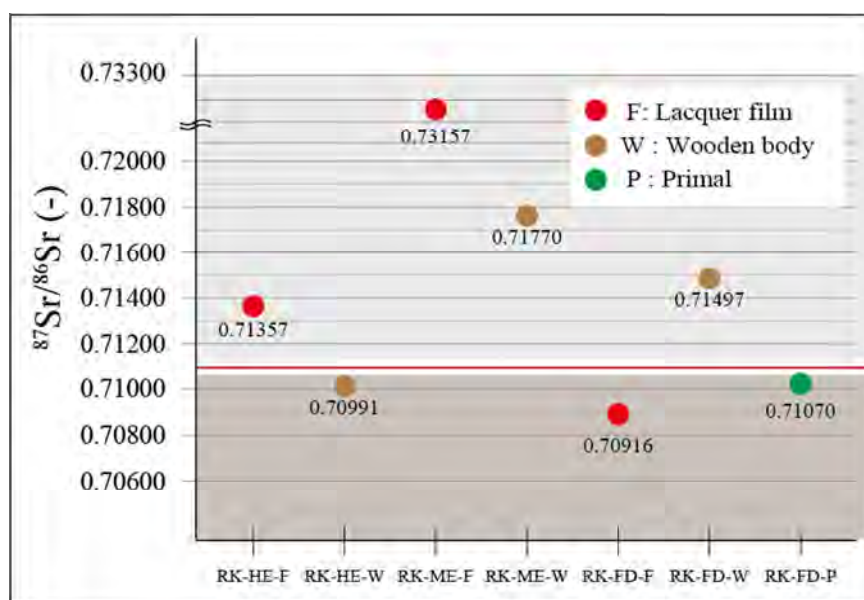




3.2 漆器の産地推定への応用

実験結果を Table・Figure に示す。

Entry	Name	Lacquer Type	Additive substance	Weight [mg]	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ [-]		Std Dev [%]	Std Err [%]	^{86}Sr [V]
					raw data	corrected value ^{a)}			
1	RK-HE-F	 <i>Toxicodendron vernicifluum</i>	Oil, Pigments	31.8	0.71371	0.71357	0.0070	0.0008	5.5
2	RK-HE-W	-	-	25.7	0.71003	0.70991	0.0099	0.0011	4.7
3	RK-ME-F-R	 <i>Toxicodendron vernicifluum</i> and <i>Toxicodendron succedaneum</i>	Oil, Pigments	27.8	0.73159	0.73157	0.0164	0.0019	3.9
4	RK-ME-W	-	-	13.1	0.71781	0.71770	0.0109	0.0013	2.9
5	RK-FD-F	 <i>Toxicodendron vernicifluum</i>	Oil	18.8	0.70919	0.70916	0.0084	0.0010	5.3
6	RK-FD-W	-	-	16.8	0.71500	0.71497	0.0104	0.0012	4.4
7	RK-FD-P	-	Oil	31.1	0.71073	0.71070	0.0090	0.0010	4.6



・ Entries 1-2 (朱漆樓閣山水箔絵盆) に関して

Sr 同位体比測定の結果においては塗膜部分 (Entry 1) は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$: 0.71357 (-) であり、本研究においては大陸産の素材として判定した。また、熱分解 GC/MS により日本・中国・韓国に自生している *Toxicodendron vernicifluum* であることが確認されているため、結果を合わせることで中国・韓国産の漆が使用されている可能性が示された。対して、木胎部分 (Entry 2) の測定結果では $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$:

0.70991 (-) であった。この結果からは木胎部分は日本産の木材を使用している可能性が示唆された。

- Entries 3-4 (朱漆花鳥蝶漆絵密陀絵膳)に関して

Sr 同位体比測定の結果では塗膜部分 (Entry 3) は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} : 0.73157 (-)$ であった。また、木胎部分 (Entry 4) は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} : 0.71770 (-)$ であった。Entry 3 に関しては他に例を見ないほどに高い Sr 同位体比を示した。ベトナムの中でも高い Sr 同位体比を有した漆を使用していたのか、または他の混合物による影響であるかの断定は難しい。しかし、一つ確実であると考えているのは日本の漆と沖縄の漆の併用である可能性は低いことが示唆された。また、木胎の結果も日本産ではない可能性が高いと判定した。先ほど報告した Entry1-2 の朱漆楼閣山水箔絵盆とは異なり日本・沖縄産の材料が使用されていない漆器である可能性が高いと示唆している。ベトナム産の可能性の高い漆液が中国内で取ることができるのか、それとも当時の交易の範囲でベトナム産の漆液を扱っていたのかを考察することにつながる結果であると考えている。

- Entries 5-7 (琉球漆器文机)

Sr 同位体比測定の結果では塗膜部分 (Entry 5) は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} : 0.70916$ であった。よって塗膜部分の漆は日本産であると示唆された。そして、木胎部分 (Entry 6) は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} : 0.71497 (-)$ であった。よって、中国産である可能性が高いと示唆される。木胎 (中国産) と漆部分 (中国産) として作成された後、日本で漆のみは塗り直させて国内風に修復されたのではないかと考えている。

4. 結論

本手法により熱分解 GC/MS では識別することのできなかった漆の産地を決定する方法を開発した。漆の産地の推定には $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の測定が有効であり境界値が $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} : 0.711 (-)$ であることを示した。その応用例として琉球漆器の3点への適用を行った。結果、熱分解 GC/MS のみでは得られない漆や木胎の産地に関する情報を得た。また、琉球漆器は素材を大陸からまたは列島内のものを組み合わせて作製していることを始めとして、流通・貿易に関する可能性を化学的に提供することに成功した。

5. 謝辞

本研究を進めるにあたり懇切丁寧なご指導ならびにご助言を賜りました明治大学理工学部教授 宮腰 哲雄 先生に深く感謝申し上げます。また、実験手法の最適化や測定に関しまして常に適切な御指導ならびに御協力頂きました東京大学地震研究所教授 中井 俊一 先生、東京大学総合研究博物館 吉田 邦夫 先生、明治大学理工学部専任講師 本多 貴之 先生、卒業生である日本大学大学院総合基礎科学研究科相関理化学専攻 佐藤 正教 氏、明治大学理工学研究科応用科学専攻 武藤 龍一 氏に深く感謝申し上げます。そして分析に使用させていただきました琉球漆器の提供に御協力くださいました沖縄県浦添市美術館館長 宮里 正子 先生に感謝を申し上げます。

6. 参考文献

1. 吉田邦夫編, アルケオメトリアー考古遺物と美術工芸品を科学眼で透かし見る, 東京大学総合博物館, **2012**
2. 佐藤正教, 日本大学大学院基礎科学研究科 修士論文, **2011**
3. 武藤龍一, 明治大学大学院理工学研究科 修士論文, **2013**
4. 宮腰哲雄, 永瀬喜助, 吉田孝, 漆化学の進歩ーバイオポリマー漆の魅力, アイピーシー , **2000**
5. Caterina Durante, Carlo Baschieri, Lucia Bertacchini, Davide Bertelli, Marina Cocchi, Andrea Marchetti, Daniela Manzini, Giulia Papotti, Simona Sighinolfi, *Food Chem.*, **2015**, 173, 557–463
6. Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan, *Forestry and Fisheries Research Council Secretariat of Japan*, **2005**
7. 浦添市美術館, YO-NO-TUDI, **2015**, 11, 39–48

研究論文

奄美群島に伝世する漆器・丸櫃の科学分析

森くるみ、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

漆膜は耐熱性、耐薬品性等有り、優雅で美しいことから古くより塗料として用いられてきた。そのため、現存する出土した漆工品および伝世している漆工品は歴史的、文化的情報を多く内包している。現在、漆工品の非破壊分析が行われているが、得られる情報は限定される。したがって、本研究では科学的手法を用いた分析を行いより多くの情報を得ることで、材料や作製工程の解明を通じて考古学研究に貢献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群島で集落の繁栄と安全豊穡などを祈る神祭り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。

丸櫃本体は内側が黒い塗装、外側が赤い塗装であり側面は金色の装飾が施されていた。懸子一枚を内容物として含み、懸子は内側が赤い塗装、外側が黒い塗装であった。本体内側を Sample A、懸子内側を Sample B とし、少片を採取し分析に用いた。



Figure 1 丸櫃（全体像）



Figure 2 懸子



Figure 3 布着せ

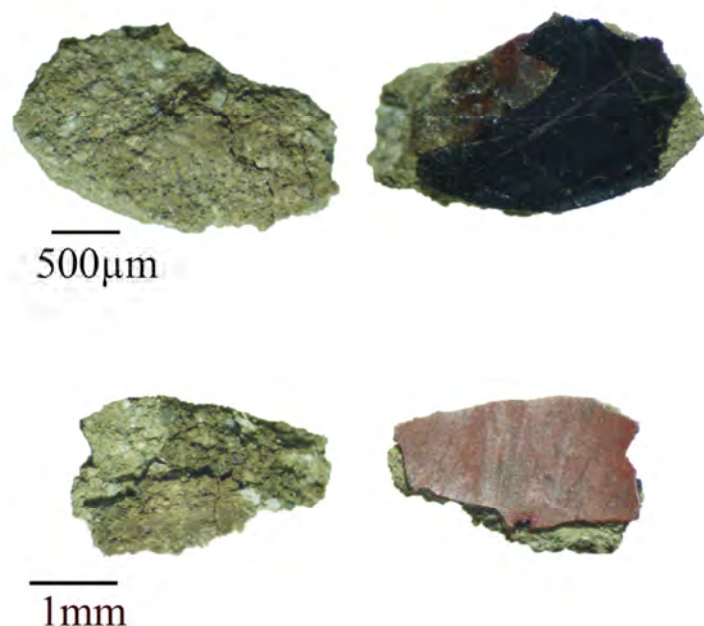


Figure 4 Sample A (上)、Sample B(下)

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 HP5975A、キャピラリー分離カラムは UltraAlloy-PY(HT/MS)、(30m、直径 0.25mm、膜厚 0.25mm) を用いて分析を行った。

熱分解温度は 500℃、イオン化電圧は 70eV、ガスクロマトグラム温度は 40℃ (2 分保持)-120℃/分昇温-320℃ (10 分保持)、インジェクション温度は 280℃、インターフェイス温度は 280℃、質量分析計室内温度は 180℃、キャピラリーガスは He、カラム温度は 1.0mL/分の条件で分析を行った。

4. 分析結果

4.1 断面分析

まずは Sample A の観察結果を示す。

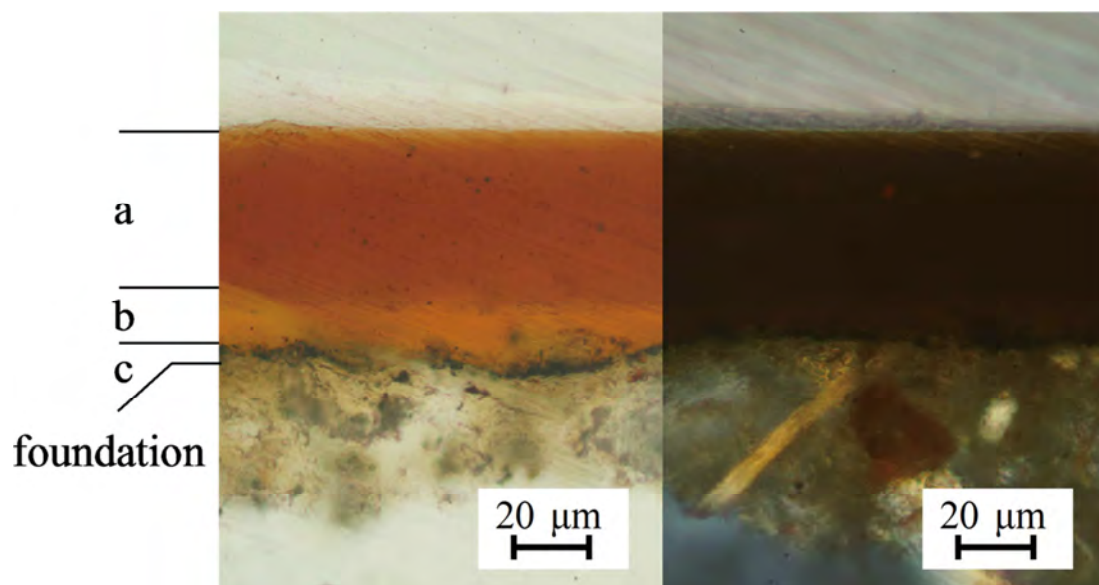


Figure 5 Sample A の断面観察 (透過光・偏光 500 倍)

透過光による観察を行ったところ、表面より計2層の茶色の塗料層が確認できた。膜厚は約45、15 μm であり表面は平滑であった。a、b層は生漆層であると考えられる。そして生漆層の下には炭粉と思われる黒色層が確認できた。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。偏光観察では下地層に白い粒子が確認でき、鉱物の存在が確認された。

次に Sample B の観察結果を示す。

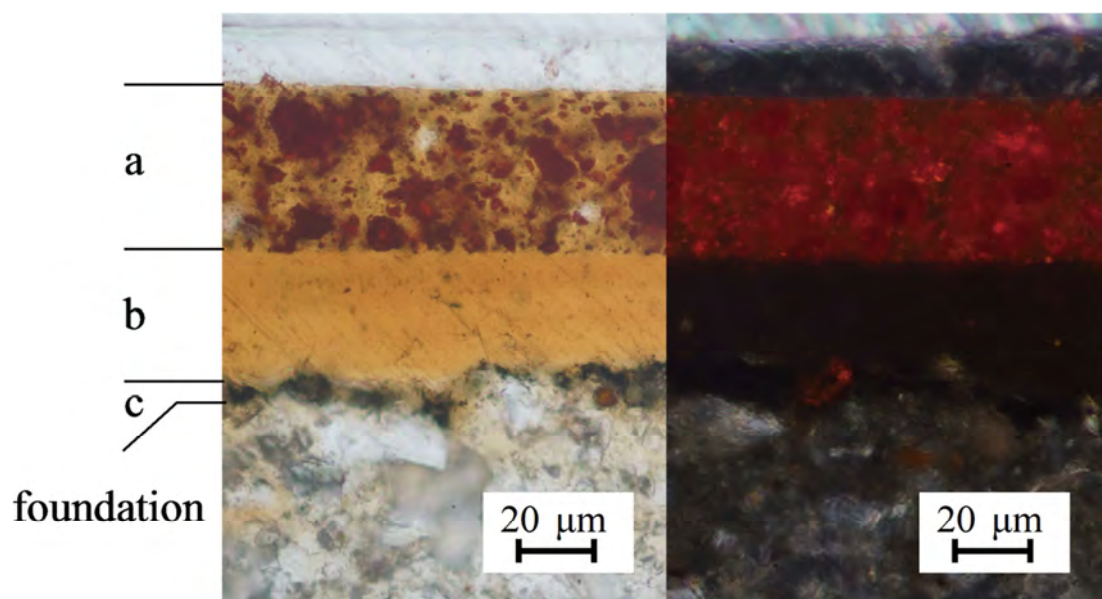


Figure 6 Sample B の断面観察 (透過光・偏光 500 倍)

透過光による観察を行ったところ、表面より赤色、茶色の計 2 層の塗料層が確認できた。膜厚は約 43、32 μm であり表面は平滑であった。a 層には粒子径がばらばらの赤色顔料の存在が確認でき、b 層は生漆層であると考えられる。Sample A と同様に生漆層の下には炭粉と思われる黒色層が確認できた。また偏光観察では下地層に白い粒子が確認でき、鉍物の存在が確認された。

作製したプレパラートに対し ED-XRF マッピング分析を行った。

各試料の下地部分の定性分析の結果を示す。

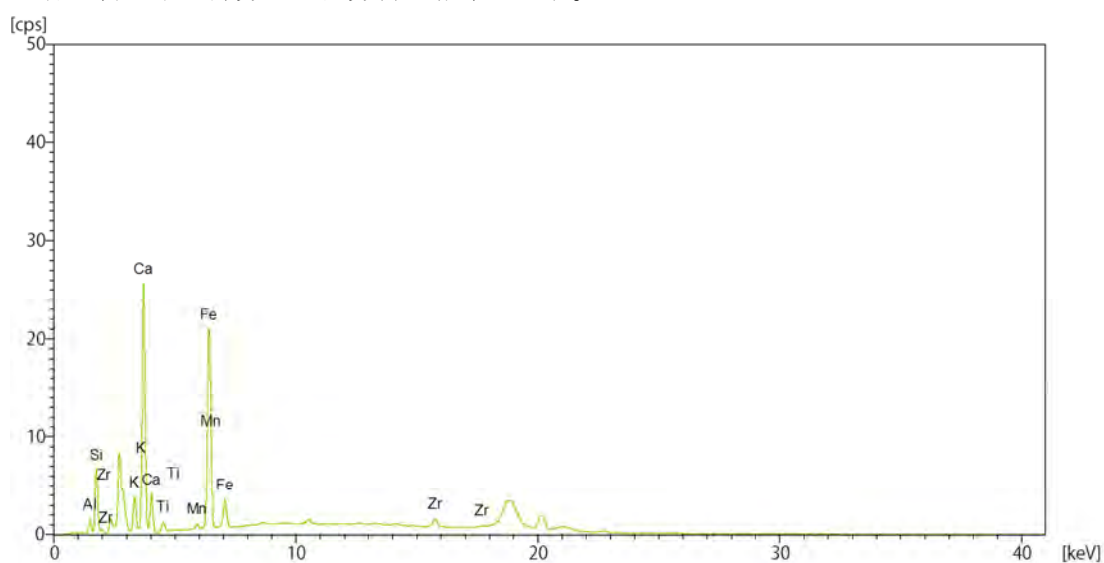


Figure 7 ED-XRF 定性分析結果 (Sample A)

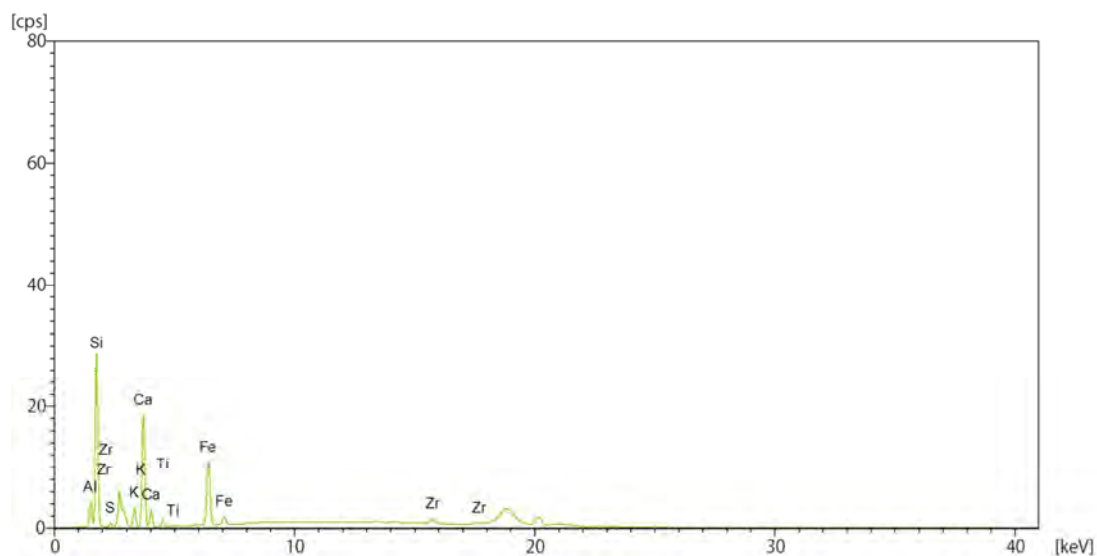


Figure 8 ED-XRF 定性分析結果 (Sample B)

全ての試料の下地層に 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。

Sample B のマッピング分析の結果を示す。

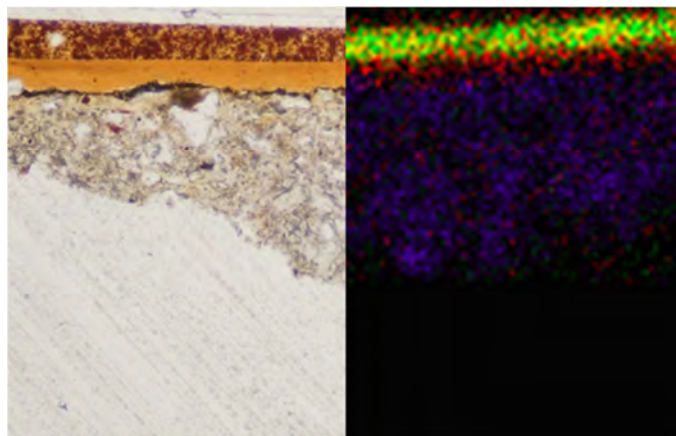


Figure 9 ED-XRF マッピング分析結果 (R: S、G: Hg、B: Fe)

Sample B の a 層に Hg、S が確認された。したがって、赤色顔料として水銀朱 HgS のみが用いられていると特定できた。

クロスセクション分析で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。

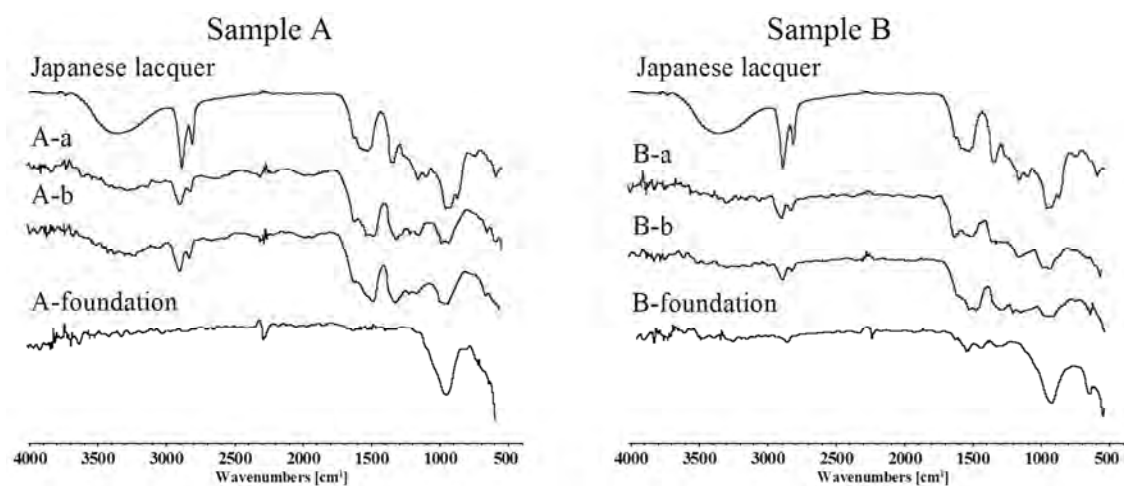


Figure 10 FT/IR スペクトル測定

各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。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。また下地層からは鉱物のピークが得られた。

4.2 THM-GC/MS

使用された漆種の特特定の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。T.I.C.には多くの成分が複雑に示されるため、解析が非常に困難であった。そこで、漆種の識別に有効なイオンを抽出し解析を行った。

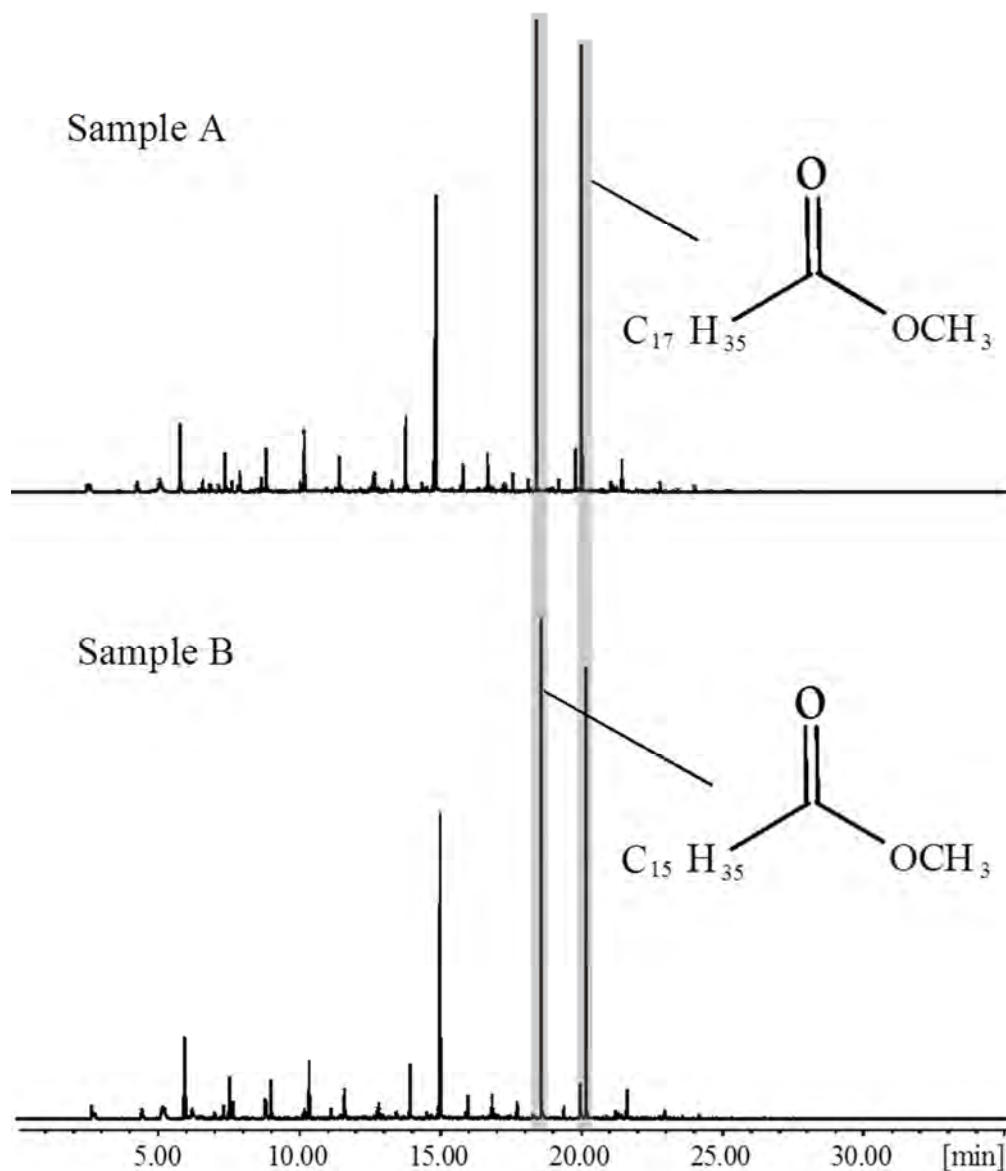


Figure 24 イオンクロマトグラム (m/z 74)

m/z 74 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誘導体化された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。

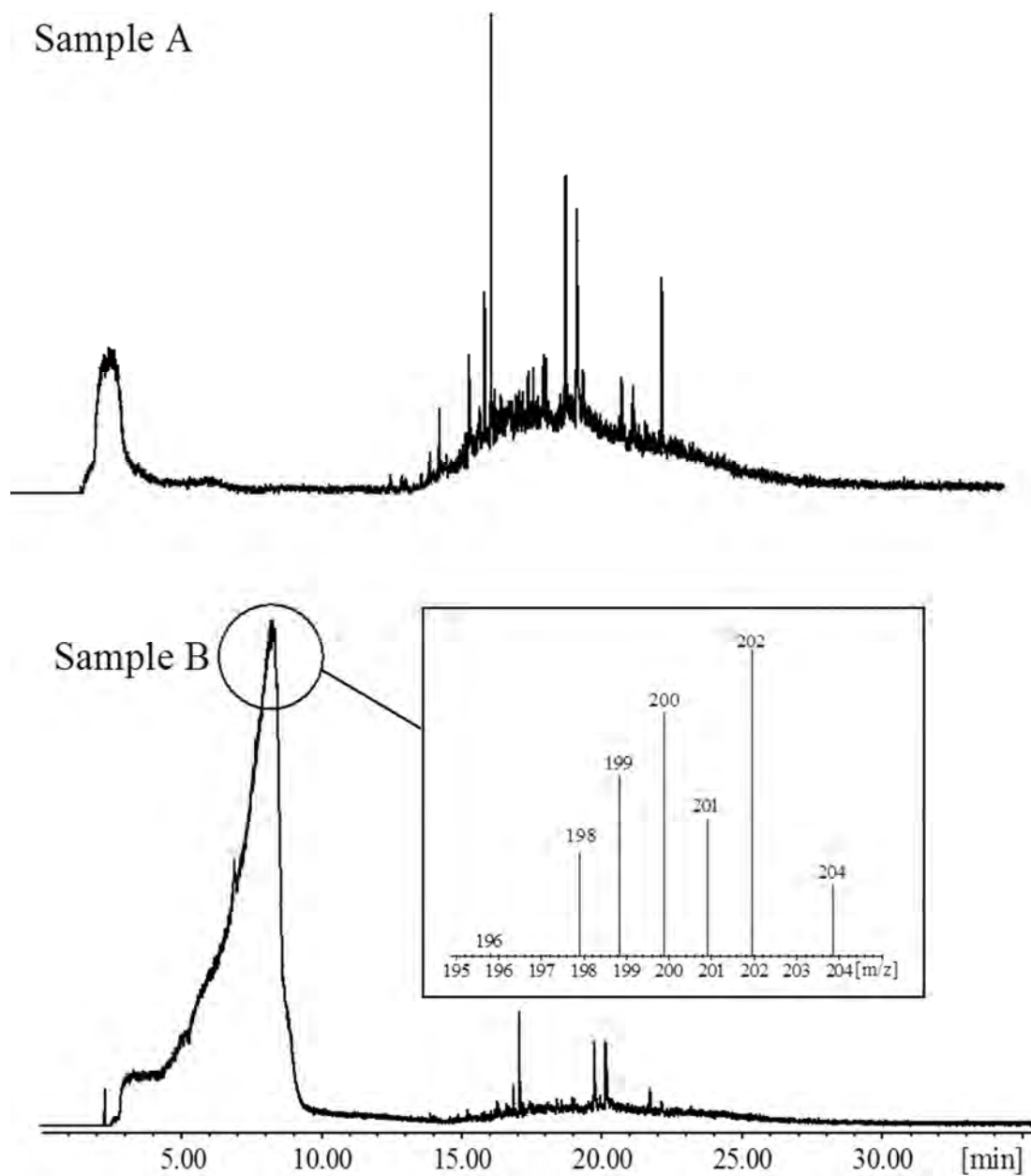


Figure 25 イオンクロマトグラム (m/z 202)

m/z 202 を抽出したところ、sample B から7つの同位体の存在が確認できた。これらは水銀の安定同位体と一致していた。したがって THM-GC/MS から水銀朱が顔料として使用されていることが示唆された。

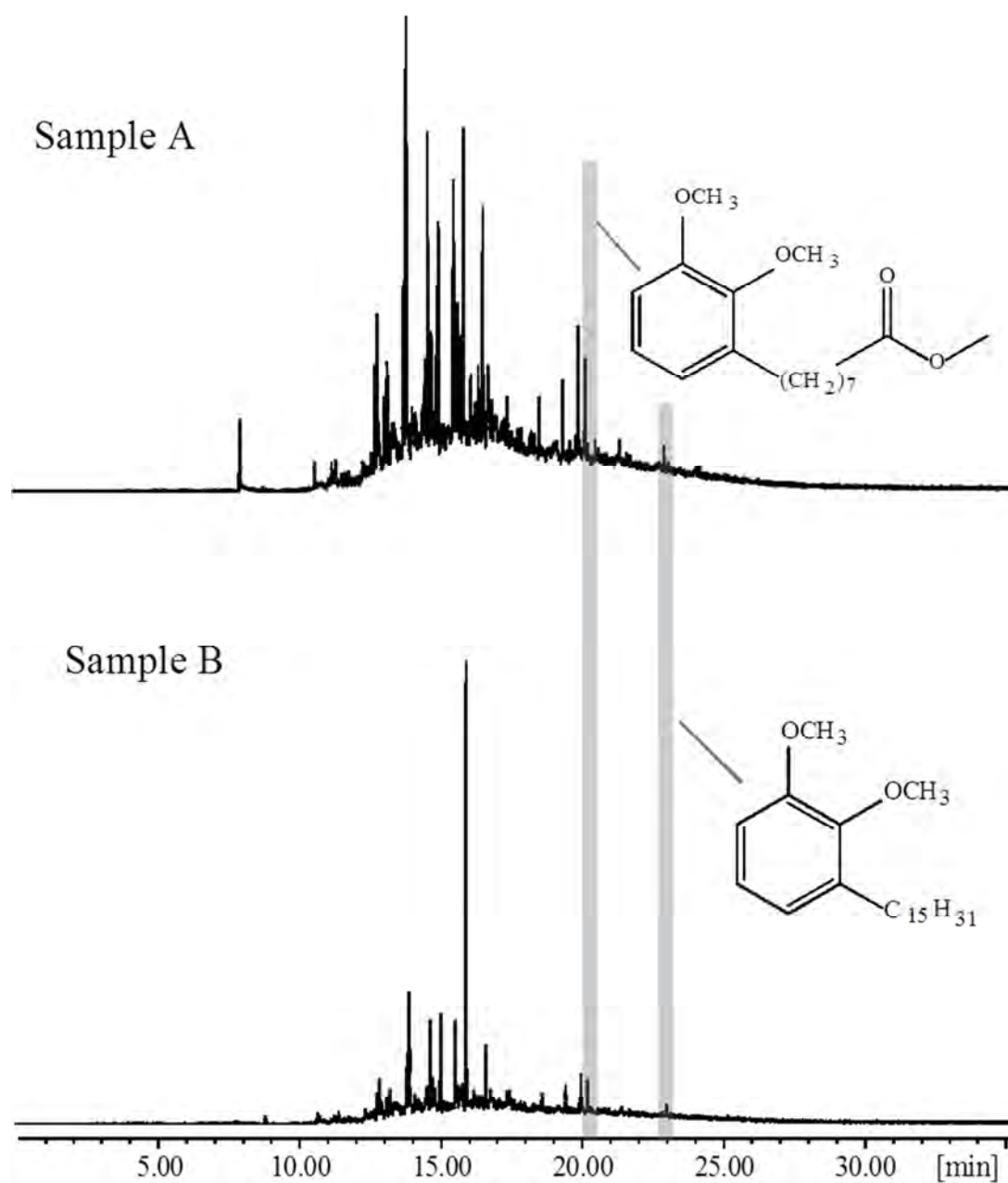


Figure 26 イオンクロマトグラム (m/z 151)

m/z 151 (alkylveratrole) を抽出したところ、全ての試料において 3-pentadecylveratrole、methyl 8-(2,3-dimethoxyphenyl) octanoate 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* 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。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* であった。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。

6.謝辞

本研究を行うにあたり貴重な試料を提供していただいた久米島博物館館長に深く感謝致します。

7.参考文献

1. 赤嶺守: 「琉球王国 (東アジアのコーナーストーン)」、講談社 (2004)
2. 「覆刻 日本民俗学大系 第 12 巻奄美・沖縄の民俗比較民族学的諸問題」、平凡社 (1976)
3. 高須由美子: 「奄美諸島のノロ (女性祭司) 関係文書—16 世紀から 19 世紀において—」、東京外国語大学大学院地域文化研究科 21 世紀 COE プログラム「史資料ハブ地域文化研究拠点」No.2、p148-158 (2003)

研究報告

黒漆稜花合子の科学分析

園部凌也¹、本多貴之¹、吉田邦夫²、宮腰哲雄¹

¹ 明治大学理工学部応用化学科、² 東京大学総合博物館

1.はじめに

用いた試料は東大総合博物館所蔵の黒漆稜花合子である。稜花とは一単位の花弁の先鋒が尖って蓮弁形を成す形のことであり、合子はふた付きの小さい容器のことで茶道具・仏具の一種である。

2.分析試料

今回使用した試料は東大総合博物館所蔵の黒漆稜花合子である。剥落片二つの内片方を Sample A とし、もう片方を Sample B とした。どちらの試料も表面は赤色であり、裏面からは木胎が観察された。



Figure 1 Sample of A (left), Sample of B (right)

3.分析方法

3.1.断面分析

53 型エポキシ樹脂を用いて試料を包埋し、試料面が露出するように切断した。サンドペーパーとダイヤモンドパウダー、アルミナパウダーを用いて自動研磨機で切断面を研磨し、試料の薄片を作成した。

これを偏光顕微鏡 Eclipse LV 100 POL (Nikon) を用いて作成した試料断面を観察した。

ED-XRF 分析装置 (Horiba) を用いて試料中に含まれる元素を分析し、FT/IR 装置 (Thermo Fisher SCIENTIFIC) を用いて試料断面の FT/IR スペクトルを測定した。

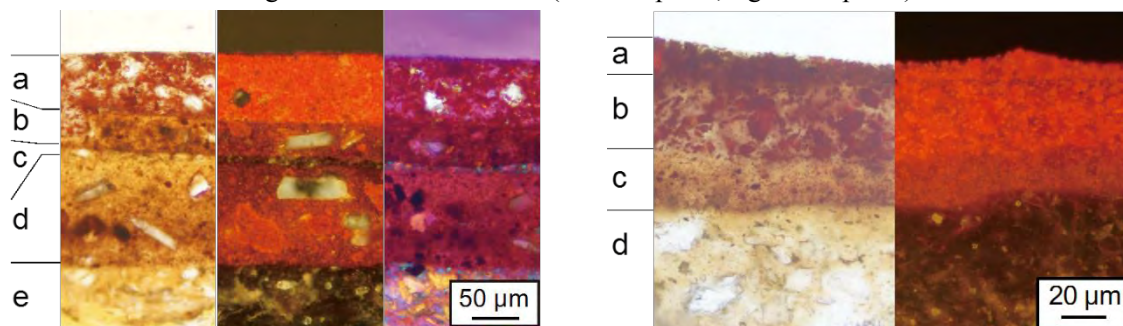
3.2. 熱分解ガスクロマトグラフ質量分析

ガスクロマトグラフ質量分析装置 (Agilent Technologies) と熱分解装置 (フロンティアラボ)、キャピラリー分離カラム (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) を用いて分析を行った。

熱分解温度は 500℃、イオン化電圧は 70 eV、オーブン温度は 40℃で 2 分保持した後毎分 12℃上昇させ、320℃に達してから 10 分間保持した。インジェクション温度とインター

フェイス温度は共に 280℃、質量分析計室内温度は 180℃、キャピラリーガスは He、カラム流量は毎分 1.0 mL、以上の条件で測定を行った。

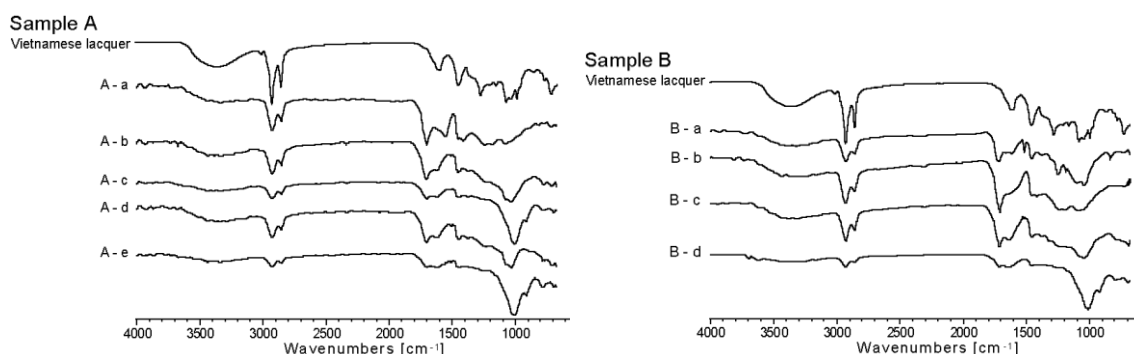
Figure 2 断面観察結果 (left:Sample A, right:Sample B)



4.1. 分析結果

Sample A は木胎を含めて 5 層構造をしており、二種類の赤色顔料が確認された。偏光下での観察から、b, c 層に用いられている顔料は同じものではないかと推察される。全ての

Figure 3 FT/IR スペクトル測定結果 (left:Sample A, right:sample B)



層より鉍物が観測された。Sample B は木胎を含めて 4 層構造をしており、Sample A と同様に二種類の赤色顔料が観察された。偏光下での観察から、a, b 層に用いられている顔料は同じものではないかと推察される。

Sample A では、a, b, d 層から漆に類似したピークが観測された。このことから、a, b, d 層に塗料として漆が使用されていることが示唆された。c, e 層からは鉍物由来のピーク (1000cm⁻¹ 付近) が観測された。1700cm⁻¹ 付近に注目すると、強くカルボニル基由来のピークが現れていた。漆膜は劣化が進行するとカルボニル基由来のピーク (1710cm⁻¹) を強く示すようになる。このことから、この試料は劣化が進んでいることが推察される。Sample B では、a-c 層から漆に類似したピークが観測された。このことから、a-c 層に塗料として漆が使用されていることが示唆された。d 層からは鉍物由来のピーク (1000cm⁻¹ 付近) が観測された。a-c 層では強くカルボニル基由来のピークが現れていたが a 層と比較して b 層ではピークが強いことが確認された。従って a 層は新たに塗り直された可能性が示唆された。

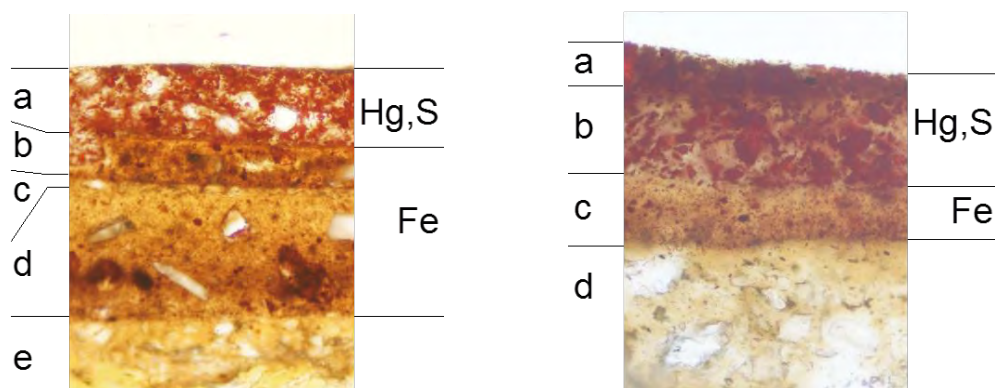


Figure 4 ED-XRF マッピング分析結果 (left:Sample A, right:Sample B)

Sample A の a 層から水銀 (Hg) と硫黄 (S) が観測された。このことから、赤色顔料として水銀朱の使用が示唆された。b, d 層からは鉄 (Fe) が観測された。このことから、赤色顔料として弁柄の使用が示唆された。c 層や e 層、鉍物片からはケイ素 (Si) が多量に観測された。Sample B の a, b 層から水銀 (Hg) と硫黄 (S) が観測された。このことから、赤色顔料として水銀朱の使用が示唆された。c 層からは鉄 (Fe) が観測された。このことから、赤色顔料として弁柄の使用が示唆された。

4.2. Py-GCMS

分析結果から m/z 108 のイオンクロマトグラムを抽出した結果である。Sample A, B 共に P9 (3-nonylphenol) を頂点とした山型のピークが観測された。これはベトナム産漆の主成分であるラッコールの特徴である。このことから、この試料に使われている漆の樹種は *Toxicodendron succedaneum* であると予想される。

しかし、ベトナム産漆の特徴である 3-heptadecylcatechol 由来のピークは確認することができなかった。漆器に用いられた漆の産地を同定する際、漆膜の劣化により Py-GC/MS では十分な漆成分のピークが得られない場合がある。このことから試料の劣化が進んでいると考えられる。

劣化した漆膜をより高感度に分析する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 (THM-) GC/MS を行った。

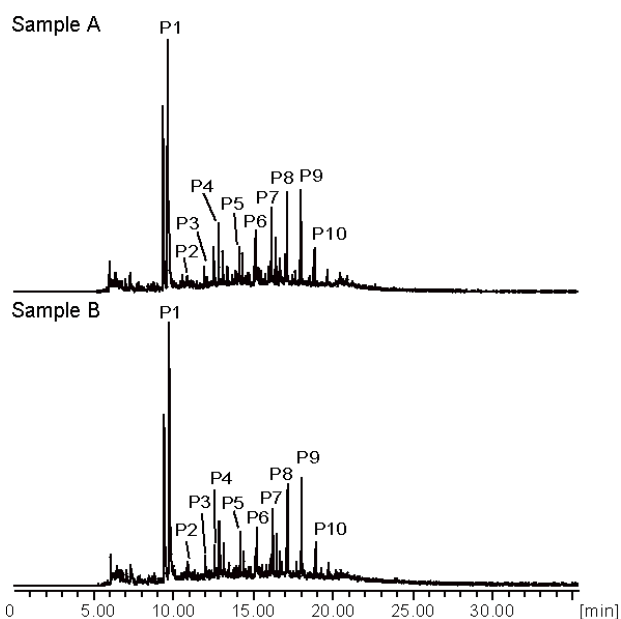


Figure 5 py-GC/MS 分析結果

(m/z 108, アルキルフェノール)

Sample A,B 共にモノマーの誘導体化成分である 3-heptadecylveratrole (V17) やその熱分解生成物である 3-nonylveratrole (V9) などのピークが検出された。このことから、この試料に使用されている漆の樹種はラッコールを主成分とする *Toxicodendron succedaneum* であると特定された。

試料中での油の使用を確認するために、 m/z 60 のイオンクロマトグラムを抽出した。 m/z 60 ではパルミチン酸、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ざられていると考えられる。

赤色層での水銀朱の使用を確認するために、 m/z 202 のイオンクロマトグラムを抽出した。水銀には 6 つの安定な同位体 $m=198$ 、199、200、201、202、204 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された。このことから、Sample A, B 共に赤色顔料として水銀朱が使用されていることが示唆された。

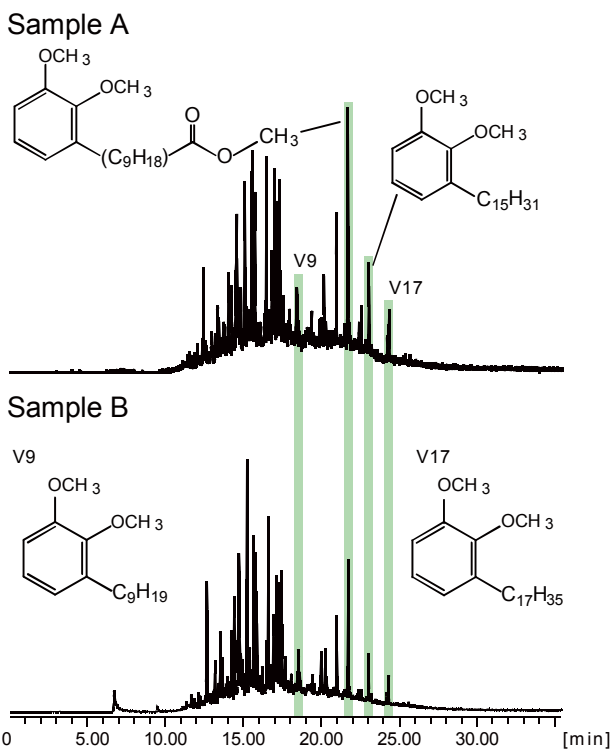


Figure 6 THM-GC/MS 分析結果

(m/z 151, アルキルベラトロール)

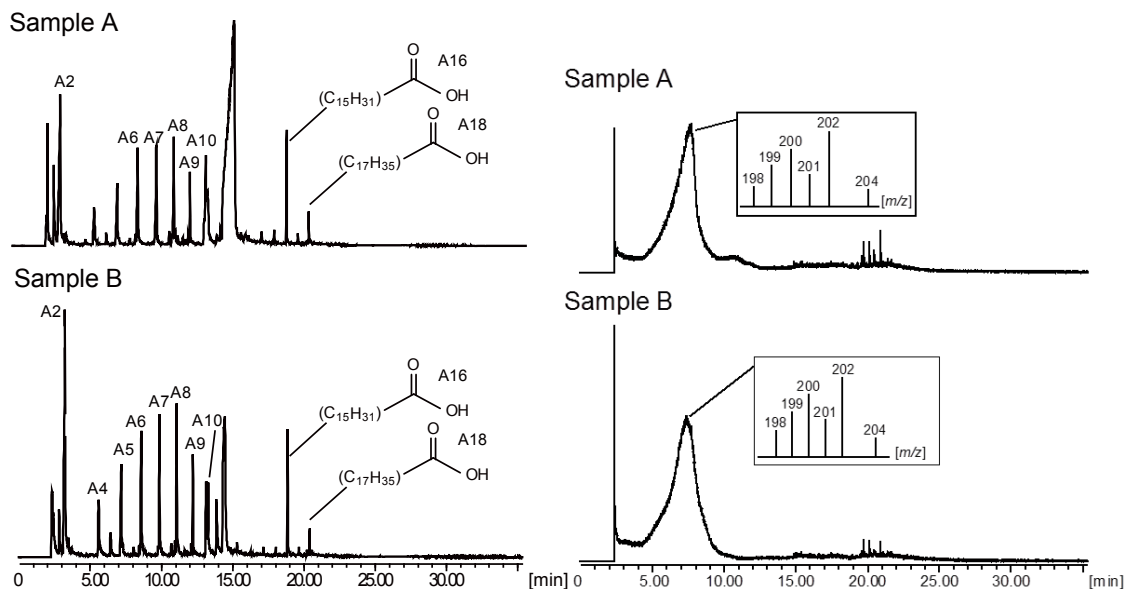


Figure 7 py-GC/MS 分析結果 (left: m/z 60, right: m/z 202)

5.まとめ

分析結果から、Sample A は 5 層構造、Sample B は 4 層構造をしており、使用されている漆の樹種はラッコールを主成分としたベトナム産漆である *Toxicodendron succedaneum* であること、Sample A, B 共に水銀朱と弁柄の 2 種類の赤色顔料が用いられていること、Sample B は塗り直しによる修復がされた可能性があることが示唆された。

謝辞

本研究に用いた黒漆稜花合子の剥落片を恵与していただいた東大総合博物館に深く御礼を申し上げます。

研究報告

久米島に伝世する漆器・丸櫃の化学分析

森くるみ、本多貴之、宮腰哲雄

明治大学理工学部応用化学学科

1. はじめに

漆膜は耐熱性、耐薬品性などがあり、優雅で美しいことから古くより塗料として用いられてきた。そのため、現存する出土した漆工品および伝世している漆工品は歴史的、文化的情報を多く内包している。現在、漆工品の非破壊分析が行われているが、得られる情報は限定される。したがって、本研究では科学的手法を用いた分析を行いより多くの情報を得ることで、材料や作製工程の解明を通じて考古学研究に貢献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、久米島はその琉球王国の支配下の一つであった。琉球王国は当時中国、日本、東南アジア等と交易をもっていた。そのため久米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、久米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

分析を行ったのは久米島博物館に所蔵されている丸櫃である。沖縄地方には祝女という制度がある。祝女とは沖縄および奄美群島で集落の繁栄と安全豊穰などを祈る神祭りを行う女性祭祀のことである。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久米島へと渡った漆器ではないかと思われる。

丸櫃本体は内側が赤い塗装、外側が黒い塗装であり側面は金色の装飾が施されていた。懸子一枚を内容物として含み、懸子は内側が赤い塗装、外側が黒い塗装であった。本体内側を Sample A、懸子内側を Sample B とし、少片を採取し分析に用いた。



Figure 1 丸櫃 (全体像)



Figure 2 懸子

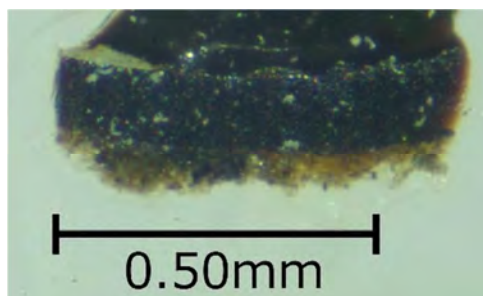


Figure 3 Sample A

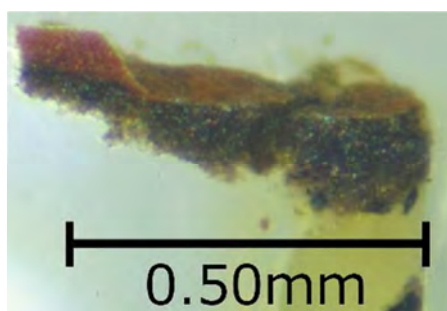


Figure 4 Sample B

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 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 HP5975A、キャピラリー分離カラムは UltraAlloy-PY(HT/MS)、(30m、直径 0.25mm、膜厚 0.25mm) を用いて分析を行った。

熱分解温度は 500℃、イオン化電圧は 70eV、ガスクロマトグラム温度は 40℃ (2 分保持)-120℃/分昇温-320℃ (10 分保持)、インジェクション温度は 280℃、インターフェイス温度は 280℃、質量分析計室内温度は 180℃、キャピラリーガスは He、カラム温度は 1.0mL/分の条件で分析を行った。

4. 分析結果

4.1 断面分析

まずは Sample A の観察結果を示す。

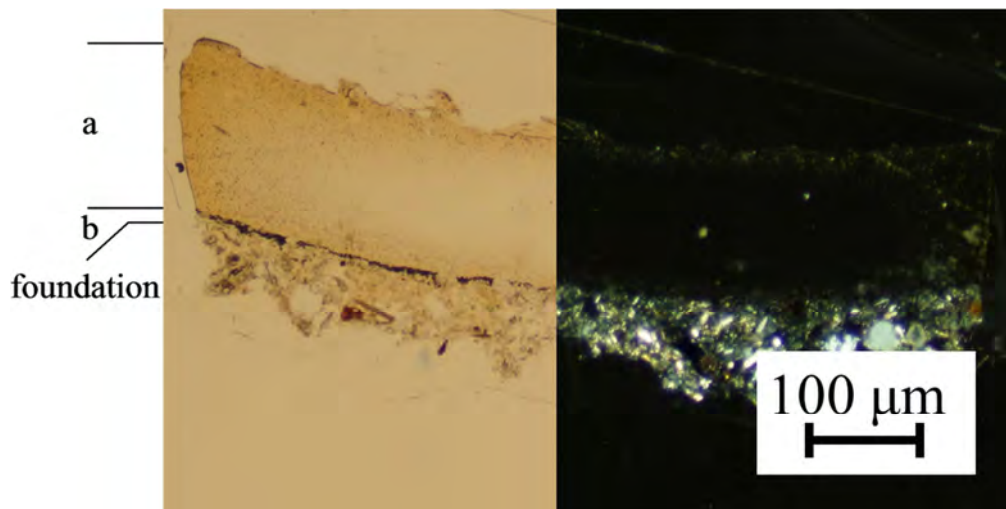


Figure 5 Sample A の断面観察（透過光・偏光 100 倍）

透過光による観察を行ったところ、表面より茶色の 1 層の塗料層が確認できた。膜厚は約 110 μm であった。この塗料層は生漆層であると考えられる。そして生漆層の下には炭粉と思われる黒色層が確認できた。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。偏光観察では下地層に白い粒子が確認でき、鉍物の存在が確認された。

次に Sample B の観察結果を示す。

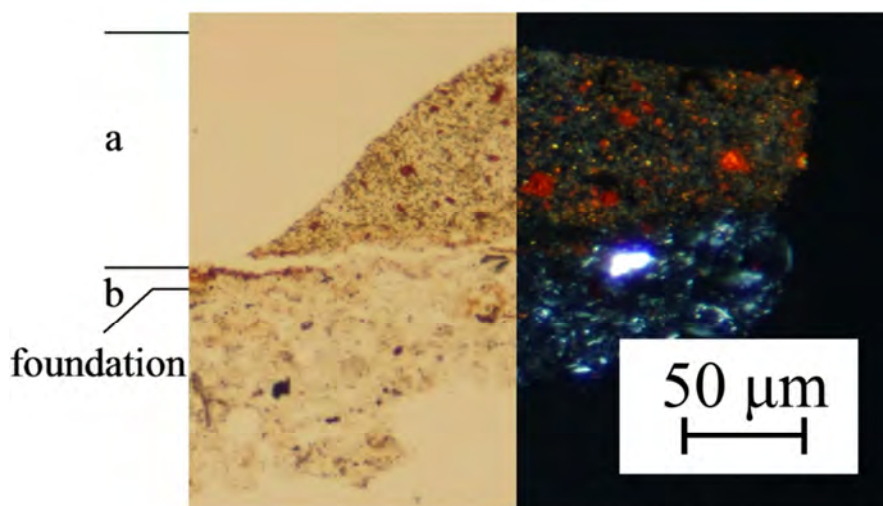


Figure 6 Sample B の断面観察（透過光・偏光 200 倍）

透過光による観察を行ったところ、表面より計 2 層の赤色の塗料層が確認できた。a 層の

膜厚は約 80 μm であった。a 層には粒子径がばらばらの赤色顔料の存在が確認できた。b 層の赤色顔料は粒子径が小さく均一であることから a 層とは異なる赤色顔料が用いられていると考えられる。a 層の一部が消失、剥離していたことから塗り直しの可能性が考えられる。また偏光観察では下地層に白い粒子が確認でき、鉱物の存在が確認された。

作製したプレパラートに対し ED-XRF マッピング分析を行った。
各試料の下地部分の定性分析の結果を示す。

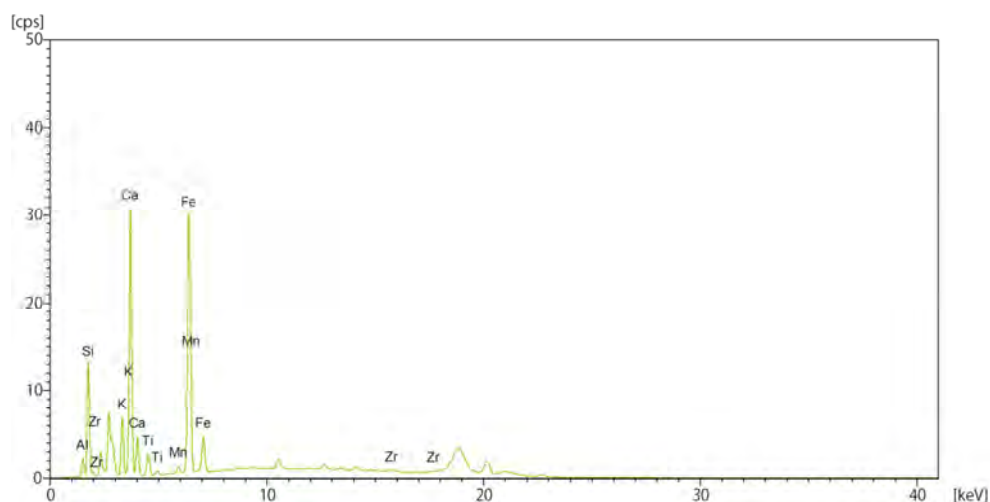


Figure 7 ED-XRF 定性分析結果 (Sample A)

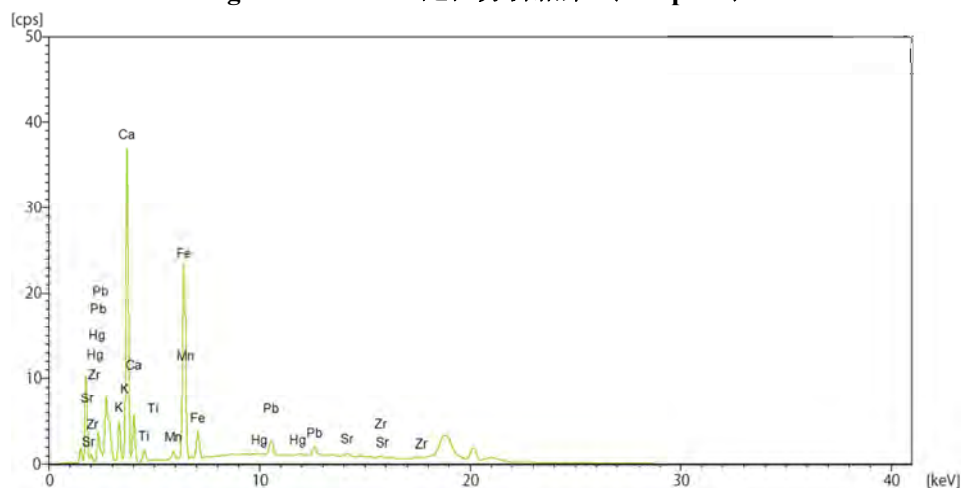


Figure 8 ED-XRF 定性分析結果 (Sample B)

全ての試料の下地層に Fe、Al、Si、Ca など土壌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。

Sample B のマッピング分析の結果を示す。

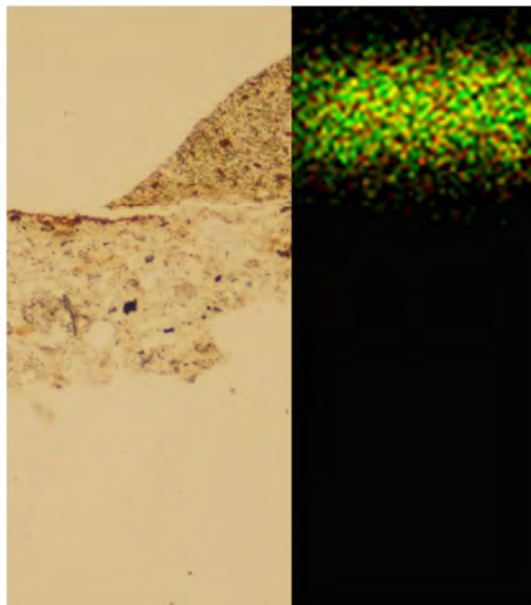


Figure 9 ED-XRF マッピング分析結果 (R: S、G: Hg、B: Fe)

Sample B の a 層に Hg、S が確認された。したがって、赤色顔料として水銀朱 HgS のみが用いられていると特定できた。

クロスセクション分析で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。

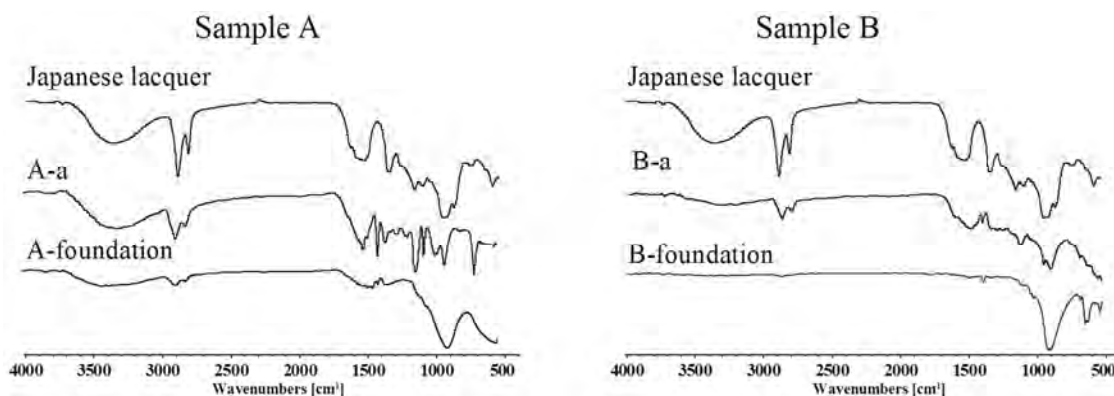


Figure 10 FT/IR スペクトル測定

各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。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。また下地層からは鋳物のピークが得られた。

4.2 Py-GCMS、THM-GC/MS

Sample A は試料量が極めて微量であったため、Sample B のみに対して使用された漆種の特定のために Py-GC/MS を行った。T.I.C.には多くの成分が複雑に示されるため、解析が非常に困難であった。そこで、漆種の識別に有効なイオンを抽出し解析を行った。

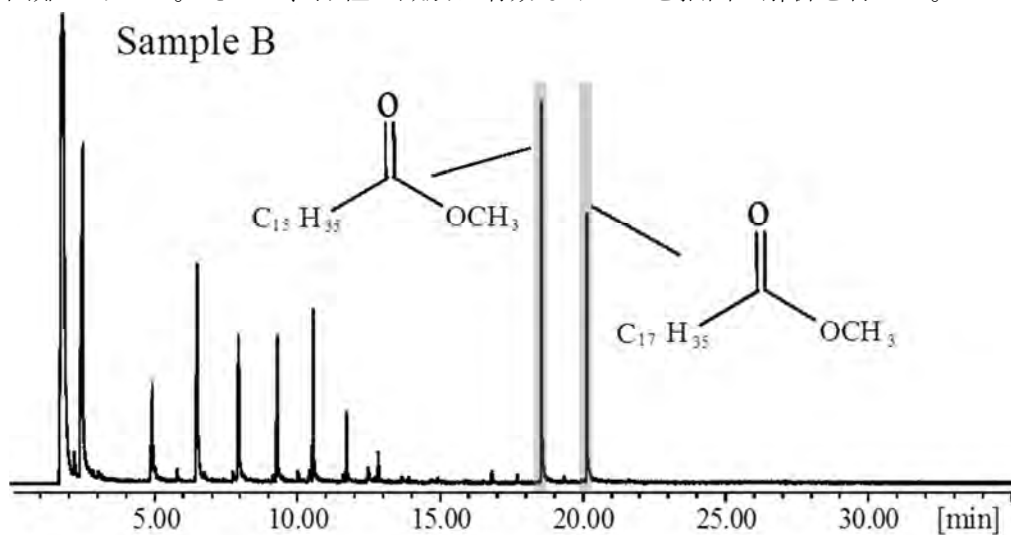


Figure 11 イオンクロマトグラム (m/z 60)

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。

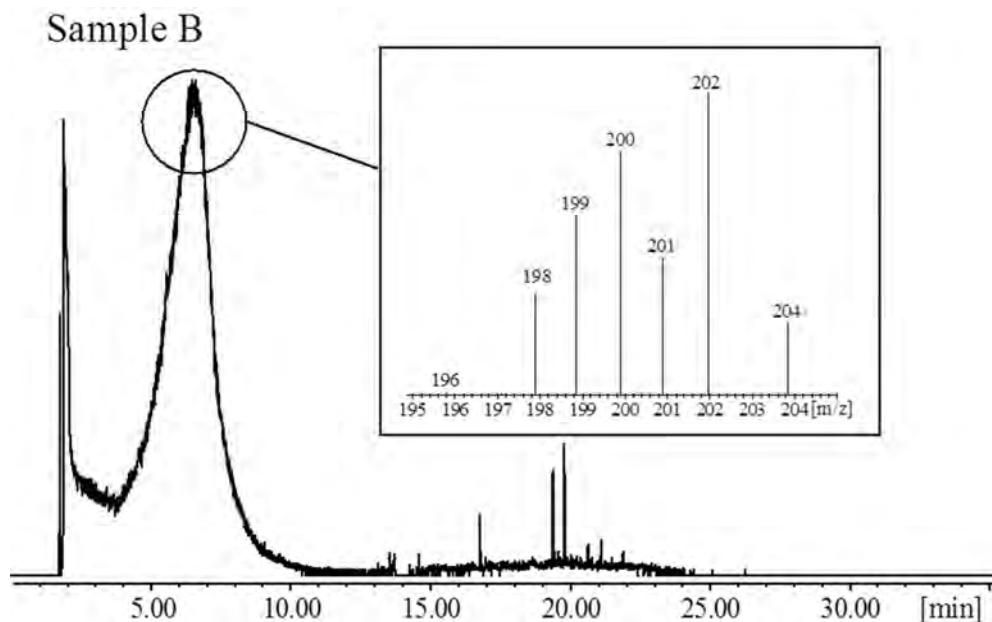


Figure 12 イオンクロマトグラム (m/z 202)

m/z 202 を抽出したところ、sample B から7つの同位体の存在が確認できた。これらは水銀の安定同位体と一致していた。したがって Py-GC/MS から水銀朱が顔料として使用されていることが示唆された。

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 (THM-GC/MS) を行った。 m/z 151 (alkylveratrole) を抽出した結果を Figure 13 に示す。

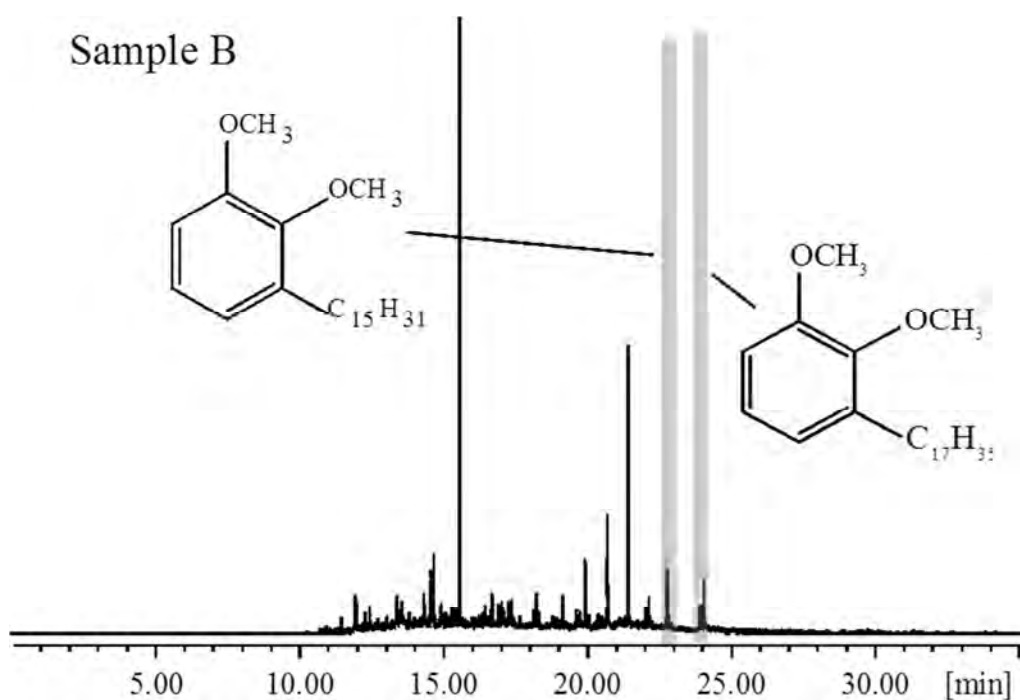


Figure 13 イオンクロマトグラム (m/z 151)

m/z 151 (alkylveratrole) を抽出したところ、3-heptadecylveratrole、3-pentadecylveratrole 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* とラッコールを主成分とする *Toxicodendron succedaneum* の2種類であると特定した。

5.まとめ

本研究では提供された久米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* とラッコールを主成分とする *Toxicodendron succedaneum* の 2 種類である。漆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。

6.謝辞

本研究を行うにあたり貴重な試料を提供していただいた奄美博物館宮里正子館長に深く感謝致します。

7.参考文献

1. 九学会連合奄美大島共同調査委員会:「奄美 (自然・文化・社会)」、日本学術振興会 (1959)
2. 「覆刻 日本民俗学大系 第 12 巻奄美・沖縄の民俗比較民族学的諸問題」、平凡社 (1976)
3. 高須由美子:「奄美諸島のノロ (女性祭司) 関係文書—16 世紀から 19 世紀において—」、東京外国語大学大学院地域文化研究科 21 世紀 COE プログラム「史資料ハブ地域文化研究拠点」No.2、p148-158 (2003)

研究報告

籐ツル盆の科学分析

¹園部凌也、¹本多貴之、²宮里正子、²岡本亜紀、¹宮腰哲雄

¹明治大学理工学部応用化学科、²浦添市美術館

1.はじめに

分析を行ったのは朱漆蜻蛉菊図沈金円盆である。木製の板に対して塗装がなされており、ツル製の持ち手がついている。沖縄で見つかったもので、「琉球漆器」の一種ではないかと考えられる。琉球は薩摩藩に支配されるまで琉球王国として独自の中継貿易を行っていた。その中で琉球漆器が数多く取引されていた。琉球漆器の起源は15世紀前半まで遡ることができる。この輸出されていた漆器には琉球独特の紅漆や螺鈿の工法から、日本から輸入した漆器、そして琉球王国内で作製された漆器が混じっていたと考えられる。

「琉球漆器」の定義は“琉球王国で取り扱われた漆器”である。琉球王国で製作された漆器に加え、琉球王国が日本や中国から輸入した漆器も琉球王国に渡ったものはすべて「琉球漆器」とされる。したがって、「琉球漆器」と表わされるものは様々な形態のものが見られるが、その中でも螺鈿、堆朱、堆金等が施されている漆器が多く琉球漆器の特徴の一つとなっている。

2.分析試料

今回使用した試料は朱漆山水人物箔絵四方盆と朱漆蜻蛉菊図沈金円盆である。両サンプルとも試料の表側は赤色をしており、裏側は黒色をしていた。朱漆山水人物箔絵四方盆の表側から削り出したものを Sample A, 裏側から削り出したものを Sample B、朱漆蜻蛉菊図沈金円盆の表側から削り出したものを Sample C, 裏側から削り出したものを Sample D とした。Sample B の表面は黒色をしており、光沢があった。



Figure 1 朱漆山水人物箔絵四方盆



Figure 2 Sample of A (left), Sample of B (right)



Figure 3 朱漆蜻蛉菊図沈金円盆



Figure 4 Sample of C (left), Sample of D (right)

3.分析方法

3.1.断面分析

53 型エポキシ樹脂を用いて試料を包埋し、試料面が露出するように切断した。サンドペーパーとダイヤモンドパウダー、アルミナパウダーを用いて自動研磨機で切断面を研磨し、試料の薄片を作成した。

これを偏光顕微鏡 Eclipse LV 100 POL (Nikon) を用いて作成した試料断面を観察した。

ED-XRF 分析装置 (Horiba) を用いて試料中に含まれる元素を分析し、FT/IR 装置 (Thermo Fisher SCIENTIFIC) を用いて試料断面の 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

ガスクロマトグラフ質量分析装置 (Agilent Technologies) と熱分解装置 (フロンティアラボ)、キャピラリー分離カラム (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) を用いて分析を行った。

熱分解温度は 500℃、イオン化電圧は 70 eV、オーブン温度は 40℃で 2 分保持した後毎分 12℃上昇させ、320℃に達してから 10 分間保持した。インジェクション温度とインターフェイス温度は共に 280℃、質量分析計室内温度は 180℃、キャピラリーガスは He、カラム流量は毎分 1.0 mL、以上の条件で測定を行った。

4.分析結果

4.1.試料断面分析



Figure 5 断面観察結果 (left:Sample A, center&right:Sample B)

Sample A は 4 層構造をしており、b 層から赤色顔料が観察された。a 層は赤色の薄い膜であった。偏光下での観察から、c 層に鉱物が観測された。

Sample B は 3 層構造をしており、b 層には炭地が確認された。試料は黒色であったが a 層は黒色ではなかった。このことから、試料の裏側は炭地によって黒く見えていることが示唆された。Sample B を偏光下で観察した結果、a 層からも鉱物が観測された。これが試料表面における光沢の原因ではないかと考えられる。

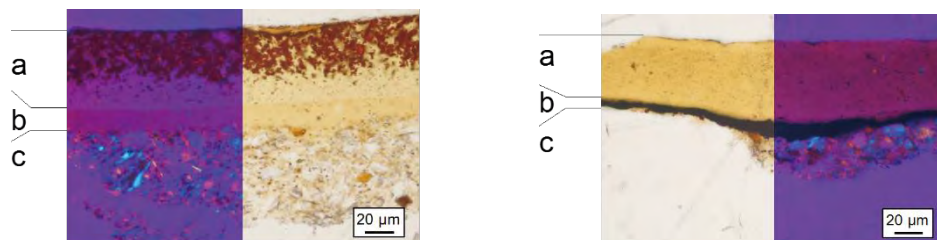


Figure 6 断面観察結果 (left:Sample C, right:Sample D)

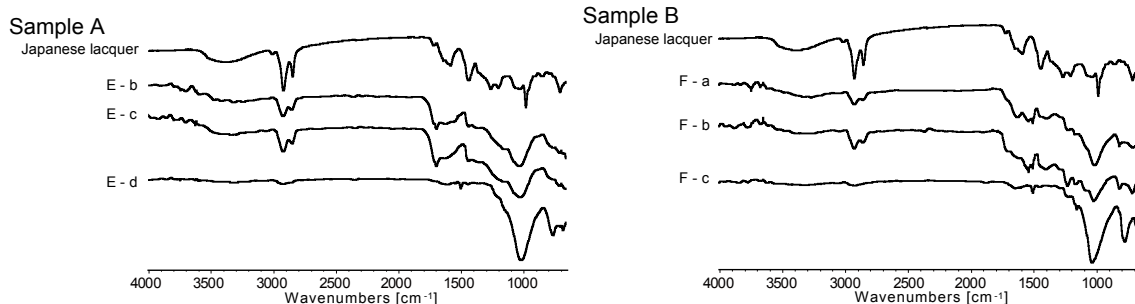


Figure 7 FT/IR スペクトル測定結果 (left:Sample A, right:sample B)

FT/IR マッピング分析を行ったところ、Sample A では、b, c 層から漆に類似したピークが観測された。このことから、b, c 層に塗料として漆が使用されていることが示唆された。d 層からは鉱物由来のピーク (1000cm^{-1} 付近) が観測された。 1700cm^{-1} 付近に注目すると強くカルボニル基由来のピークが現れていた。このことから、この試料は劣化が進んでいることが推察される。a 層は薄かったためピークを観測することができなかった。Sample B では、漆由来の明確なピークを観測することが出来なかった。しかし、a 層と b 層からは水酸基由来のピークとアルキル基由来のピークが観測されたため、塗料として漆が使用されている可能性も考えられる。c 層から鉱物由来のピーク (1000cm^{-1} 付近) が観測された。

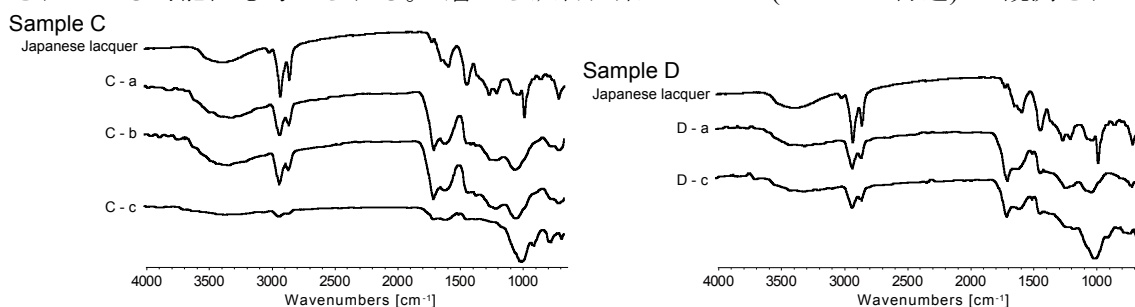


Figure 8 FT/IR スペクトル測定結果 (left:Sample C, right:sample D)

Sample C では、a, b 層から漆に類似したピークが観測された。このことから、a, b 層に塗料として漆が使用されていることが示唆された。c 層からは鉱物由来のピーク (1000cm^{-1} 付近) が観測された。 1700cm^{-1} 付近に注目すると、強くカルボニル基由来のピークが現れていた。このことから、この試料は劣化が進んでいることが推察される。a 層と b 層において、劣化度合いに差が見られなかったことから、a 層は新たに塗り直された可能性が考えられる。Sample D では、a 層から漆に類似したピークが観測された。このことから、a 層に塗料として漆が使用されていることが示唆された。b 層は薄かったため、ピークを観測することができなかった。c 層の上部からも漆に類似したピークが観測された。このことから、下地層に漆が含まれている可能性が示唆された。Sample D においても強くカルボニル基由来のピークが現れていたため、試料の劣化が進んでいることが示唆された。

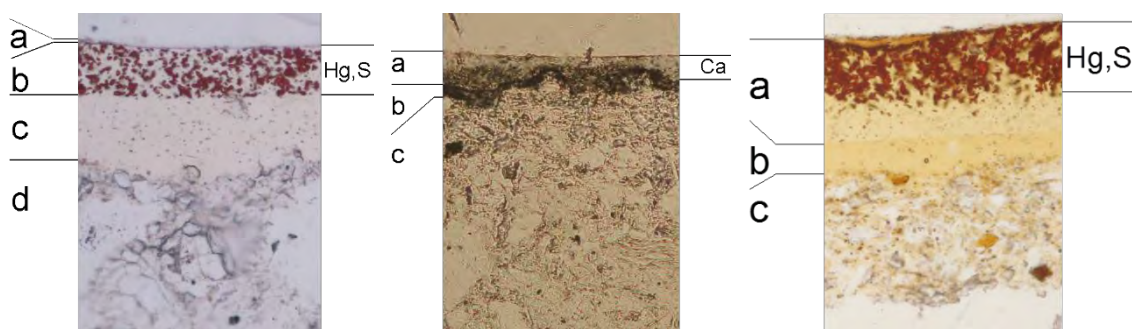


Figure 9 ED-XRF マッピング分析結果 (left:Sample A, center:Sample B, right:Sample C)

Sample A の b 層と Sample C の a 層上部から水銀 (Hg) と硫黄 (S) が観測された。このことから赤色顔料として水銀朱の使用が示唆された。Sample B の a 層からカルシウム (Ca) が確認された。このことから朱漆山水人物箔絵四方盆の裏側表面はカルシウムを含む鉱物層であることが示唆された。

4.2. Py-GCMS

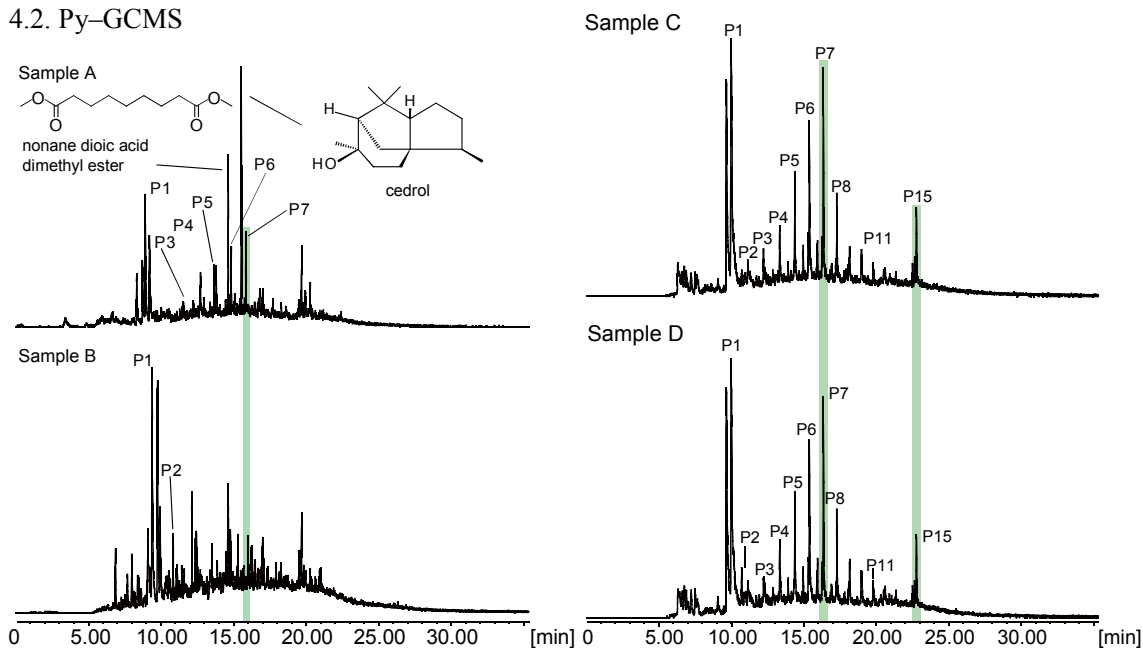


Figure 10 py-GC/MS 分析結果 (m/z 108, アルキルフェノール)

Sample A では P7 (3-heptylphenol) を頂点とした山型のピークが確認された。これは日本・中国産漆の主成分であるウルシオールの特徴である。このことから、この試料に使われている漆の樹種が *Toxicodendron vernicifluum* であることが予想される。しかし、P15 (3-pentadecylphenol) のピークは確認されなかった。Sample B では P7 を頂点とした山型のピークや P15 のピークは確認されなかった。これは試料の劣化が進行しているためであると考えられる。Sample C, D 共に P7 を頂点とした山型のピークと P15 のピークが観測された。このことから、この試料に使われている漆の樹種が *Toxicodendron vernicifluum* であることが示唆された。

Sample A からはノナン二酸ジメチルとセドロールが観測された。ノナン二酸ジメチルは、試料中の油が熱分解によって加水分解された後にメチル化したのではないかと考えられる。セドロールはヒノキ類の香気成分として知られている。

漆器に用いられた漆の産地を同定する際、漆膜の劣化により Py-GC/MS では十分な漆成分のピークが得られない場合がある。このことから、試料の劣化が進んでいると考えられる。劣化した漆膜をより高感度に分析するために、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 (THM-) GC/MS を行った。

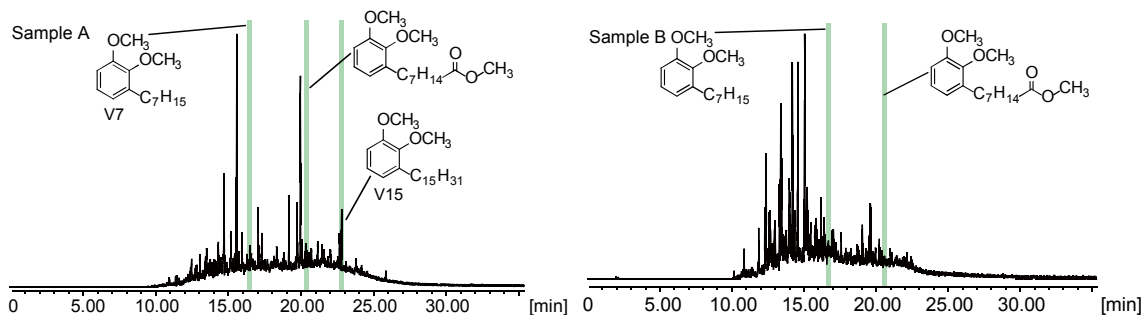


Figure 11 THM-GC/MS 分析結果 (m/z 151, アルキルベラトロール)

Sample A からモノマーの誘導体成分である 3-pentadecylveratrole (V15) や、その熱分解生成物である 3-heptylveratrole (V7) などのピークが検出された。このことから、この試料に使用されている漆の樹種はウルシオールを主成分とする *Toxicodendron vernicifluum* であると特定された。Sample B からは V7 のピークが検出されたが、V15 は観測されなかった。この試料に使用されている漆の樹種を特定することができなかった。

Sample A からセドロールのピークが強く観測されたため、Sample A におけるその他のヒノキ類に含まれる成分について調査した。

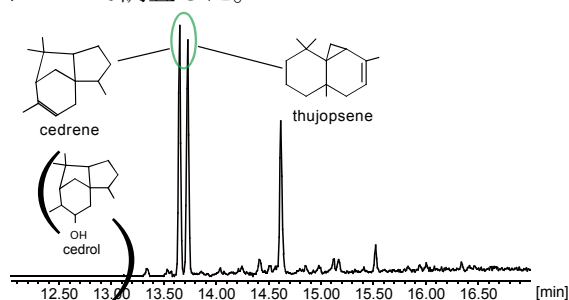


Figure 12 py-GC/MS 分析結果 (m/z 204)

セドレンとツヨブセンが観測された。これらはヒバ油の主成分として知られている。

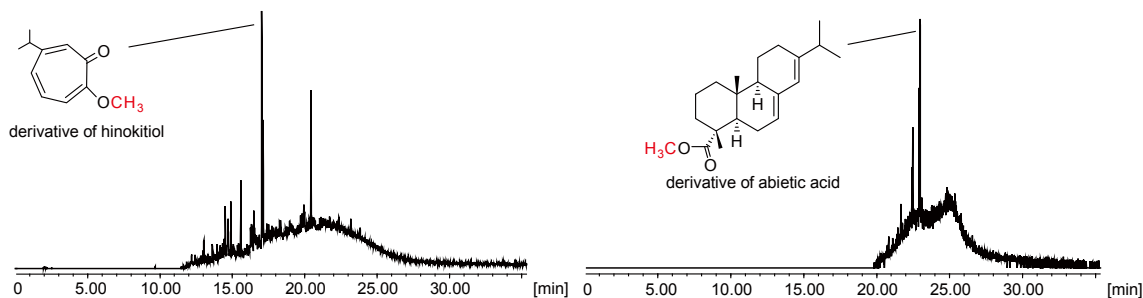
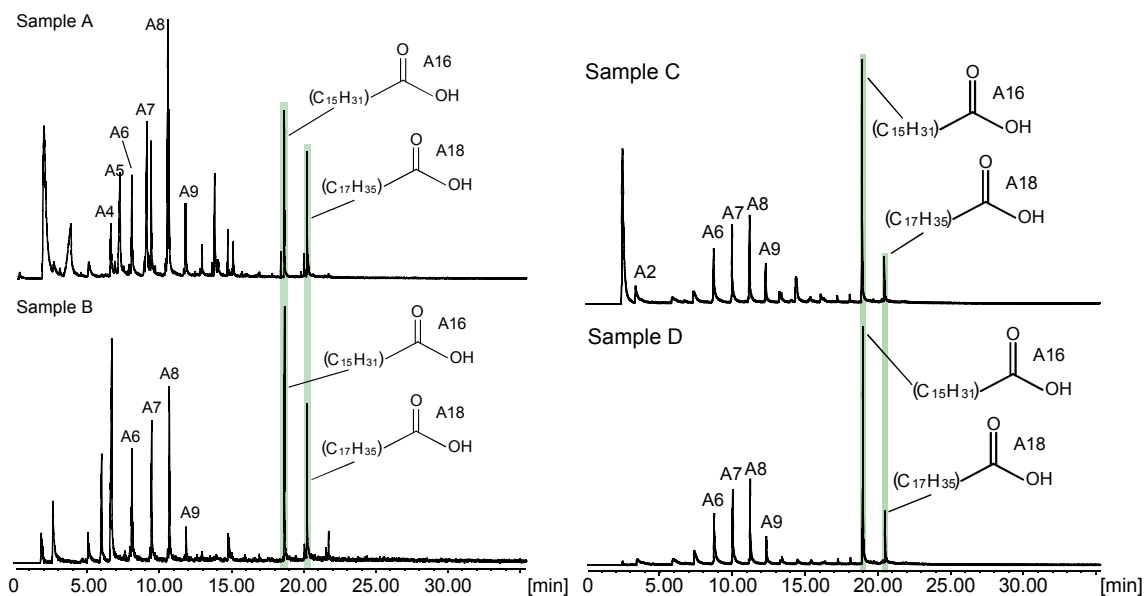


Figure 13 THM-GC/MS 分析結果 (left: m/z 178, right: m/z 316)

THM-GC/MS の結果からヒノキチオールとアビエチン酸がメチル化されたものが観測された。ヒノキチオールは抗菌性を示すため、抗菌剤として使用されている。そのため、防



腐剤としてヒバ油が試料の表面に塗られていた可能性が考えられる。

Figure 14 py-GC/MS 分析結果 (m/z 60, カルボン酸)

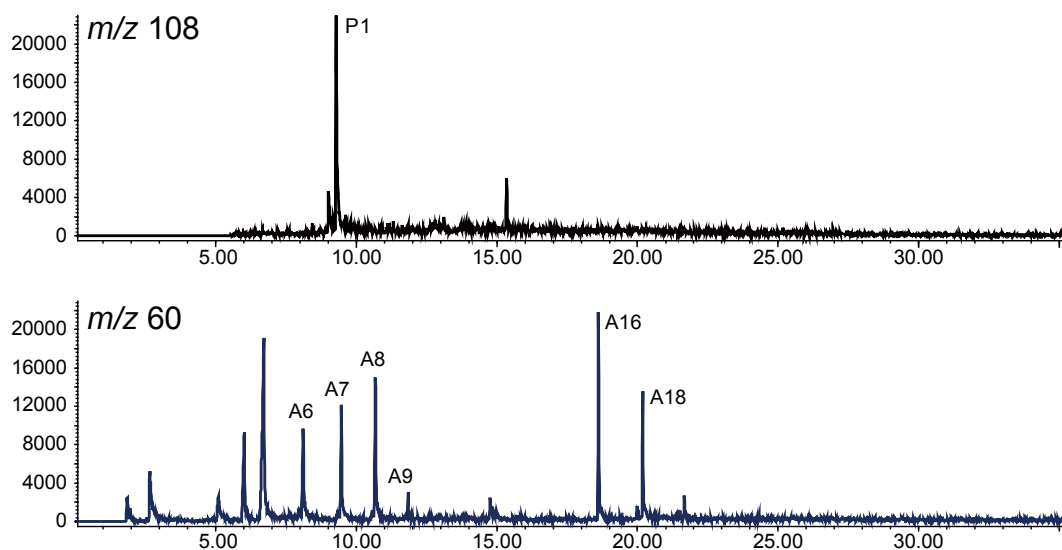


Figure 15 Sample B の py-GC/MS 分析結果 (m/z 108, 60)

全ての Sample からパルミチン酸、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。Sample B にお

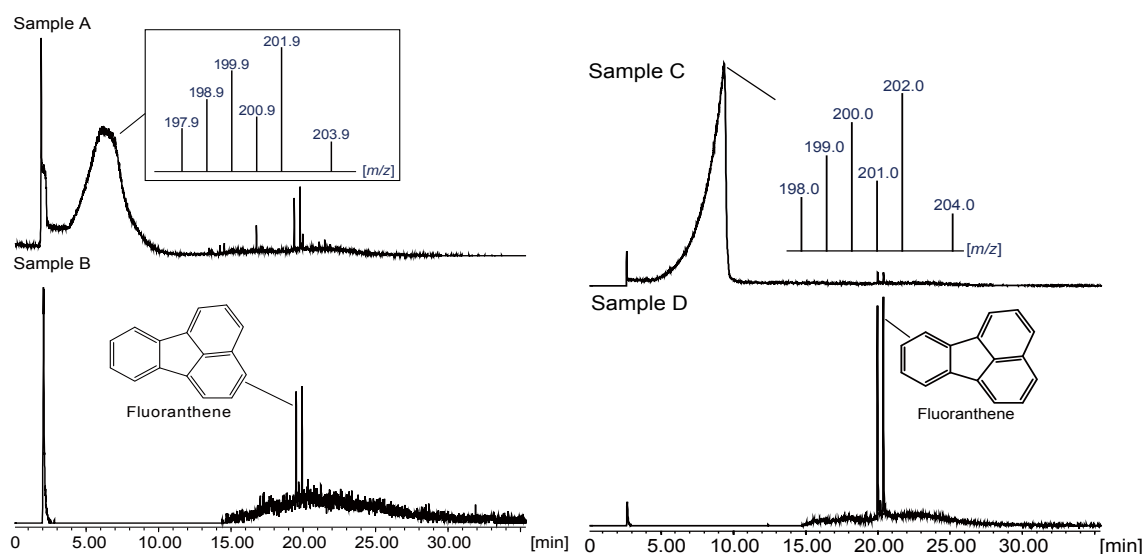


Figure 16 py-GC/MS 分析結果 (m/z 202)

全ての Sample からパルミチン酸、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。Sample B において、 m/z 108 のイオンクロマトグラムと m/z 60 のイオンクロマトグラムを比較すると、漆と比べて油分の量が多かった。このことから、Sample B は油を主成分とした膜であると考えられる。

水銀の 6 つの同位体が観測されたことから、Sample A, C には赤色顔料として水銀朱が使用されていることが示唆された。Sample B, D からは Fluoranthene の存在が確認された。このことから、炭下地における木炭の使用が示唆された。

5. まとめ

試料の分析結果から Sample A は 3 層で Sample B は 4 層構造、Sample C と Sample D は 3 層構造をしており、Sample A, C, D に使用されている漆の樹種はウルシオールを主成分とした日本・中国産の漆である *Toxicodendron vernicifluum* であることが示唆された。Sample A, C には赤色顔料として水銀朱が、Sample B, D には炭下地として木炭が用いられていること、Sample A には Ca を含む鉱物層と炭下地が用いられていることが示唆された。

朱漆山水人物箔絵四方盆の分析結果から、制作の際に上下逆さにして乾燥させた可能性と、表面に防腐剤としてヒバ油が塗られていた可能性が示唆された。

6. 参考文献

- 1) 仲間勇栄: 「琉球の漆について」、琉球大学農学部学術報告、28、p303-311 (1981)
- 2) 亀岡弘: 「エッセンシャルオイルの化学」、掌華房 (1990)

謝辞

本試料を提供していただきました浦添市美術館に深く感謝致します。

4. 活動報告

1. 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研究クラスター「漆の先端漆化学研究クラスター」合同の全体会議と研究発表会開催。

開催日時 2015 年 6 月 26 日（金）13:00～18:00

開催場所 明治大学理工学部 A 号棟 4 階 マルチメディアルーム、特殊プレゼンホール

特別講演

- 1) 「縄文のウルシとその利用」 森林総合研究所 能城修一
 - 2) 「縄文の道具作りの中の漆―異材質の模倣製作と彩色技術―」 明治大学文学部 阿部芳郎
 - 3) 「ウルシの育成と管理」 森林総合研究所 田端雅進
 - 4) 「戦国期から江戸時代前期 社会情勢と漆器輸出」 明治大学情報コミュニケーション学部 須田 努
 - 5) 「漆ラッカーゼ酵素およびステラシアニン中の N-型糖鎖の解析」 北見工業大学工学部 ○Oyunjargal Tumurbaatar（オユンジャルガル ツマルバタル）、吉田 孝
 - 6) 「歴史的な漆工芸品の科学分析」 明治大学理工学部 本多貴之
- ポスター発表：プロジェクトメンバー＋宮腰研究室・本多研究室の研究発表 23 件。

全体会議

2. 明治大学リバティアカデミー 2015 年度オープン講座「国産漆の特徴と活用」

日時 : 2015 年 6 月 6 日（土）13:00～17:30

会場 : 明治大学 駿河台キャンパス グローバルフロント 1F グローバルホール

講演

- 1) 「国産漆の活用」 漆の人間国宝、漆芸家 室瀬和美
- 2) 「国産漆の利用」 日光東照宮 佐藤則武
- 3) 「国産漆の資源」 森林総合研究所 田端雅進
- 4) 「国産漆の特徴」 明治大学 宮腰哲雄

総合討論

3. 第7回「漆サミット 2015」を主催した。

期日 2015年（平成27年）12月4日（金）～6日（日）3日間

会場 明治大学リバティタワー、日光東照宮（日光市）

第1日 12月4日（金）明治大学リバティタワー15階 1153教室

開会式□

基調講演「文化財修復および制作における国産漆の活用」□

講師：重要無形文化財（蒔絵）保持者（人間国宝）室瀬和美氏

パネルディスカッション「文化財建造物への国産漆 100%利用に向けて」□

- ・ 文化庁文化財調査官 清永洋平「国宝・重要文化財（建造物）における国産漆使用推進の背景と今後の動き」
- ・ 林野庁特用林産対策室長 長江良明「生漆の生産について」
- ・ 九州大学大学院農学院准教授 渡辺敦史「ウルシ優良個体選抜に向けて」
- ・ NPO 壺木呂の会理事長 本間幸夫「国産漆生産に置ける問題と取り組み」
- ・ 小西美術工藝社専務取締役 岩本元「建造物修理における漆塗りについて」

第2日 12月5日（土）

講演会「縄文時代における接着・塗装材料としての漆」 明治大学リバティタワー14階1143室□

（研）森林総合研究所チーム長 能城修一「縄文時代のウルシと漆器製作」、前東京大学教授 吉田邦夫「漆の産地を推定する」、国立歴史民俗博物館准教授 工藤雄一郎「縄文時代のウルシ文化～その時代的な位置付けについて～」、東村山故郷歴史館 千葉敏朗「縄文時代のウルシ林の管理技術、下宅部遺跡の事例から」。□

ポスター発表、明治大学リバティタワー14階1144室 主な内容

- ・ ミャンマー漆器に用いられた鉱物系顔料と塗料の同時分析、神谷嘉美、（地独）東京都立産業技術研究センター 多摩テクノプラザ

- ・ 漆ラッカーゼ酵素のN-型糖鎖構造解析、Tumurbaatar、吉田孝
- ・ Sr同位体測定的应用による漆製品の産地推定に関する研究、安藤大輔、中井俊一、本多貴之、宮腰哲雄、明治大学理工学部、東京大学地震研究所

以上を含めて42件のポスター報告があった。

ワークショップ「国産漆と金で飾るアクセサリ創作体験」□明治大学リバティタワー15階1155教室□。講師：東京藝術大学教授三田村有純、講師青木宏懂氏、助手今井美幸氏、助手増村真実子氏

□講演会「漆文化と技術」□場所：明治大学リバティタワー14階1143教室

□（研）森林総合研究所東北支所産学官連携推進調整監督田端雅進「国産漆資源の持続的管理」、竹内工芸研究所代表 竹内義浩「ウルシから樹液を採取する」、岩手県二戸市うるし振興室主任 内田美央子「漆生産の現状と今後の問題」、(地独)京都市産業技術研究所理事 大藪泰「漆の精製」、明治大学理工学部教授 宮腰哲雄「漆の利用」。

第3日 12月6日（日）日光東照宮での講演会「日光東照宮修理の歴史と国産漆の利用」佐藤則武（公財）日光社寺文化財保存会

日光東照宮修理の現場の見学、佐藤則武、鈴木晶子、大森憲志、（公財）日光社寺文化財保存会。

「アイヌの漆器の歴史と文化」

開催日時 2016年3月1日（火）13：30～16：00

開催場所 明治大学理工学部A号棟 A205教室

課題

・「アイヌの漆器の歴史と文化」

上越教育大学 浅倉有子

総合討論

明治大学理工学部 本多貴之

4. 「琉球漆の文化と科学 2015」を共催した。

開催日時 2015年11月14日(土) 13:00～18:00

開催場所 沖縄県浦添市てだこホール、浦添市美術館

基調講演

「琉球列島の有用植物について」花城良廣((一財)沖縄美ら島財団 理事長)

研究発表

- ・ 報告1 「縄文時代のウルシとその利用」能城修一(国立研究開発法人 森林総合研究領域樹種識別担当室チーム長)
- ・ 報告2 「名護産ハゼノキの採取と分析に関わる研究報告」宮腰哲雄(明治大学理工学部)、篠原礼乃((一財)沖縄美ら島財団総合研究センター)、阿部篤志((一財)沖縄美ら島財団総合研究センター) 研究第二課
- ・ 報告3 「琉球漆器の木地構造 ～捲胎漆器を中心に～」上江洲安亨((一財)沖縄美ら島財団総合研究センター)
- ・ 報告4 「籐縁の琉球漆器について」岡本亜紀(浦添市美術館)
- ・ 報告5 「タイ・バンコクで実見した「籐胎螺鈿」の製作」宮里正子(浦添市美術館)

ポスター発表

5. 「亀ヶ岡遺跡の歴史と科学」をつるが市教育委員会と共催した。

開催日時 2015年8月8日(土) 13:00～17:00

開催場所 つるが市館岡コミュニティーセンター

講演

- ・「亀ヶ岡遺跡の概要」 つるが市教育委員会 佐野忠史
- ・「縄文時代の植物利用」 青森県県史編纂グループ 伊藤由美子
- ・「亀ヶ岡遺跡から出土した漆器を科学の目で見ると」明治大学理工学部宮腰哲雄
- ・「亀ヶ岡遺跡の漆 科学分析」 明治大学理工学部 本多貴之

総合討論

6. 「スウェーデンの南蛮漆器の歴史と文化」

日時 2016 年 3 月 4 日（金）15：30～17：30

場所 明治大学・お茶の水キャンパス 紫紺館 4 階 会議室

講演

- ・ 「スウェーデンの南蛮漆器の歴史と文化

スウェーデン・ウプサラ大学 Dr. Maria Brunskog

- ・ 「スウェーデンに存在する漆器の調査研究」

鶴見大学大学院文化研究科 大多和弥生

目白漆文化財研究所 室瀬 祐

総合討論

明治大学理工学部 本多貴之

1. 「日本漆アカデミー」の組織化と講演会やシンポジウムおよびワークショップの開催

本漆プロジェクトも積極的に関わって来た「漆サミット」は、これまで 7 年間、7 回開催され、漆による交流活動をしてきたが、この度この組織を発展的に改革し、新しく「日本漆アカデミー」することを実行委員会です承された。今後はこの事務局を明治大学理工学部内に置き、宮腰が代表になり、今後は更に漆の講演会、シンポジウムおよびワークショップなどを積極的に開催し、漆に関わる情報発信と漆の交流の場を設定し、漆に対する理解を進め、漆の対する関心を高める活動を大いに進めたいと考えている。

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研究クラスター「漆の先端漆化学研究クラスター」が協力して共催した。

5. 2015 年度研究成果

研究論文

1. Takayuki Honda, Lu Rong, Yoshimi Kamiya, Tetsuo Miyakoshi, Identification of ancient lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, in press (2016).
2. 山府木碧、本多貴之、宮腰哲雄、宮里正子、岡本重紀、琉球の伝統的な漆工芸品「籐盆」の文化と科学分析、よのつち（浦添市文化部紀要）、第 12 号、印刷中（2016 年 3 月）。
3. Meesook Sung, Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi, Analysis and Characterization of Korean Lacquer, *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 20: 150–159, 2015, ISSN: 1023-666X print/1563-5341 online、DOI:10.1080/1023666X.2015.988055.
4. Kenta Yuasa, Takayuki Honda, Rong Lu, Takayuki Hachiya, Tetsuo Miyakoshi, Analysis of Japanese ancient lacquerwares excavated from Jōmonperiod ruins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2015), pp. 73-77, DOI information: 10.1016/j.jaap.2014.10.018. 査読なし
5. Rong Lu, Takayuki Honda, Masanori Sato, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi, Determination of provenance and species of Japanese Jōmon lacquerby pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2015), pp. 84-88, DOI information: 10.1016/j.jaap.2014.11.003.
6. Takayuki Honda, Rong Lu, Midori Yamabuki, Daisuke Ando, Masako Miyazato, Kunio Yoshida, Tetsuo Miyakoshi, Investigation of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gaschromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2015), pp. 41-45, DOI information: 10.1016/j.jaap.2014.09.026.
7. Yasutaka Shimotori, Masayuki Hoshi, Keita Inoue, Takeshi Osanai, Hayato Okabe and Tetsuo Miyakoshi, Preparation of optically active 4-substituted γ -lactones by lipase-catalyzed optical resolution, *Heterocycl. Commun.* 2015; 21(3): 165–174.
8. Shinji Kanehashi, Risa Masuda, Kota Yokoyama, Taisei Kanamoto, Hideki Nakashima, Tetsuo Miyakoshi, Development of a Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)-Based Polymer for Antibacterial Activity, *J. APPL. POLYM. SCI.* 2015, DOI: 10.1002/APP.42725.
9. Yasutaka Shimotori, Masayuki Hoshi, Tetsuo Miyakoshi, Combination of Novozym 435-catalyzed enantioselective hydrolysis and amidation for the preparation of optically active δ -hexadecalactone, *Journal of Oleo Sciene*, 64, (5) 561-575(2015), doi:10.5650/jos.ess14232.
10. Rong Lu, Kenichiro Anzai, Bach Trong Phuc, TetsuoMiyakoshi, Research Article Characterization of Vietnamese Lacquer Collected in Different Season, *International Journal of Polymer Science*, Article ID 719328.

11. Yasutaka Shimotori, Masayuki Hoshi, Syota Seki, T. Miyakoshi, Preparation of Optically Pure δ -Lactones Using Diastereomeric Resolution with Amino Acid as Resolving Agent, Journal of Oleo Science. 75-90, 64(1):2015.1.
12. Yasutaka Shimotori, Masayuki Hoshi, Hayato Okabe, Tetsuo Miyakoshi, Preparation of optically active δ -tri and tetradecalactones by a combination of Novozym 435-catalyzed enantioselective methanolysis and amidation, Journal of Oleo Science, 64, (11) 1213-1226(2015), doi:10.5650/jos.ess15120.
13. Soichiro Igo, Takayuki Honda, Rong Lu, Yoshimi Kamiya, Tetsuo Miyakoshi, Application of derivatization pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry to analysis of archaeological lacquerwares, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 114(2015)302-307.
14. Yoshimi Kamiya, Takayuki Honda, Atsushi Ohbuchi, Tetsuo Miyakoshi, Simultaneous Analysis Using Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry to Resin and Pigments of Colored Oriental Lacquer-ware with Red, Yellow, and Green, International Journal of Polymer Science, in press(2015).
15. Yuki Mori, Takayuki Honda, Rong Lu a, Noriko Hayakawa, Tetsuo Miyakoshi, Ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol) used in restoration of historical and cultural properties, Polymer Degradation and Stability 114 (2015) 30- 36.
16. Rong Lu, Kenichiro Anzai, Bach Trong Phuc and Tetsuo Miyakoshi, Characterization of Vietnamese Lacquer Collected in Different Season, International Journal of Polymer Science, in press(2015).

依頼講演

1. 色材協会、第 12 回色材 IT (インクジェット) 講座、「漆の改質と新しい応用」、宮腰哲雄、2015 年 11 月 19 日
2. 第 23 回合同講演会並びに有機テクノロジー研究会講演、「グリーンポリマー漆の化学と工業塗装への応用」、宮腰哲雄、2015 年 11 月 2 日 (水)
3. 科学研究費「アイヌの漆器に関する歴史的研究 ―文献史学と考古学、民俗学、文化人類学の連携」、「漆器とアイヌの社会・文化」講演会、「歴史的な漆器の科学分析と産地同定」、宮腰哲雄、北海道大学文系講義棟 8 番教室、2015 年 10 月 11 日。
4. さいたま市博物館「科学でみる考古学の世界」、「遺跡からみつかる漆」宮腰哲雄、2015 年 9 月 26 日。

国際学会での研究発表

1. International Conference of Thai Wisdom: South East Asian Lacquer Conference, Bangkok Thailand, The Second International Conference on Study of Oriental Lacquer Initiated by H.R.H.

Princess Maha Chakri Sirindhorn for the Revitalization of Thai Wisdom was held at the Napalai Ballroom, Dusit Thani Hotel in Bangkok, Thailand from 24-25th July, 研究課題: “Characterization and Drying Property of Vietnam Lacquer Sap Tapped from *Toxicodendron Succedanea* lacquer Tree”, Rong Lu, Takahisa Ishimura, Tetsuo Miyakoshi, Meiji University, Japan

2. PACIFICHEM 2015 アメリカ・ハワイ、2015 年 12 月 15 日～12 月 20 日

- 2-1. Tetsuo Miyakoshi, Rong Lu, et al, Identification of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-GC/MS and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ration measurement, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), ANYL #754, 18, December 2015.
- 2-2. Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi, et al, Characterization and drying property of laccol lacquer, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), ANYL #331, 18, December 2015.
- 2-3. Shinji Kanehashi, Tetsuo Miyakoshi, Development of bio-based epoxy polymers derived from cashew nut shell liquid, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), MACR #970, 19, December 2015.
- 2-4. Shinji Kanehashi, Tetsuo Miyakoshi, Enzymatic polymerization of bio-based catechol inspired Oriental lacquer, “Urushi”, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), MACR #971, 19, December 2015.
- 2-5. . Fumiiwa, T. Honda, T. Miyakoshi, Development of new type lacquer coatings by the blend kneading on mecahanical stirring method, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), ORGN #460, 18, December 2015.

3. Lacquer symposium 2015

1. T. Miyakoshi, Nanjin forestry Uuniversity, China, 20th~23rd, October, 2015, Urushi lacquer chemistry and applications.

4. Lacquer symposium, Kwandong University, Korea, 29th, January, 2016

- 4-1. Tetsuo Miyakoshi, Urushi lacquer chemistry and applications, Lacquer symposium, Kwandong University, Korea, 29th, January, 2016.
- 4-2. Rong Lu, Tetsuo Miyakoshi, Scientific analysis of ancient lacquerwares, Lacquer symposium, Kwandong University, Korea, 29th, January, 2016.

学会発表

1. 伊藤賢吾、本多貴之、Structure elucidation of thitsiol oxide compound having a cabonyl group, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Convention center, Hawaii.
2. 尾崎凌、本多貴之、Development of sample collected method using a pyrolyzer, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Convention center, Hawaii.
3. 永井義隆、本多貴之、Development of new microanalytical method by Gecko Tape:Analysis of lacquer film、2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Convention center, Hawaii.
4. 堀井勇人、本多貴之、Developing new identification methods of film-coated drying oils used by ATR-FT/IR, Py-GC/MS and on-line-UV-GC/MS, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Convention center, Hawaii.
5. 渡部晃大、本多貴之、Comprehensive analysis using THM-GC/MS of excavated relics at the Jomon period, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Convention center, Hawaii.
6. 伊藤賢吾、本多貴之、CNSL 由来塗料の硬化検討、化学系学協会北海道支部 2016 年、冬季研究発表会、北海道大学フロンティア応用科学研究棟。
7. 尾崎凌、本多貴之、熱分解装置を用いた試料捕集法の検討、第 20 回高分子分析討論会、つくば国際会議場。
8. 永井義隆、本多貴之、ヤモリテープを用いた Py-GC/MS による合成高分子の熱分解挙動の解析、第 20 回高分子分析討論会、つくば国際会議場。
9. 原由宇稀、本多貴之、水の硬度がフノリの固化や溶解性に与える影響の検討、第 37 回文化財保存修復学会、京都工芸繊維大学。
10. 堀井勇人、本多貴之、文化財塗料として用いられる荏油と桐油の新規識別手法の開発、日本油化学会第 54 回年会、名城大学。
11. 槇堯史、本多貴之、LDI-TOF/MS を用いた高分子材料熱分解物の構造解析、第 20 回高分子分析討論会、つくば国際会議場。
12. 山田大貴、本多貴之、種々の顔料及び金属化合物が乾性油に与える影響、2015 年日本化学会中国四国支部大会、岡山大学。
13. 赤前夏未、宮腰哲雄、「東南アジア漆器の科学分析」(ポスター)、日本文化財科学会第 32 回大会、2015 年 7 月。
14. 赤前夏未、宮腰哲雄、「Gluta 系漆膜の化学分析及び漆器の科学分析研究」(口頭およびポスター) 第 20 回高分子分析討論会、2015 年 10 月。

おわりに

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 2015 年度も次の研究課題について取り組みました。

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が熱心に取り組み、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することができました。本プロジェクトには国内外の漆の研究者が集い、協力して漆を研究することで漆の学際領域分野の研究成果を大いに上げることができました。また漆の調査研究ではアジアの漆研究者とグローバルに連携することができました。これにより漆研究に関わる若手研究者や技術者の交流が進み、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ことができ本学が「漆の研究拠点」になったと考えている。その結果得られた成果は、関連する学会で研究発表し、その後は極力国際的な研究誌 *International Journal* に投稿し公表してきました。また漆に関わる分野は広いため、得られた研究成果を広く一般に情報発信する場として漆の講演会や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て来ました。ここに 2015 年度の研究成果をまとめた「紀要」第 3 号を発行し、研究の進展を掲載しました。

今年度は本プロジェクトの最終年度で、メンバーの皆様、大学院生及びゼミ生の皆様のご支援とご協力を得て、プロジェクト研究の目的をほぼ達成することができたと考えています。皆様のご協力に感謝します。

末筆ながら今後漆の分野がますます発展することを願っております。

2016 年 3 月吉日

本多貴之、宮腰哲雄
以上

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