

# 千葉県市川市道免き谷津遺跡の出土遺物における科学分析

## －木胎耳飾りの漆膜分析－

本 多 貴 之、湯 淺 健 太、宮 腰 哲 雄  
(明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻)

蜂 屋 孝 之  
(千葉県教育庁文化財課)

### 1. 緒言

千葉県市川市道免き谷津遺跡は、国史跡堀之内貝塚が所在する台地の南側に位置する低地遺跡である。平成24年度に実施された道免き谷津遺跡第3地点(2)の発掘調査において、縄文時代晩期と考えられる滑車形の木胎耳飾りが出土した。一部は欠損しているもののほぼ全体形を知り得る状態で発見されている。発見された耳飾りは、赤色漆による彩色が施されている可能性が高く、部分的に色調の違いがあることから、少なくとも2層の漆膜からなることが推測された。

本稿は、この耳飾りの漆膜について科学分析を実施し、その結果を報告するものである。

### 2. 実験

#### 2-1 標準となる漆膜の調製

耳飾りの表面には赤色漆が彩色されているとみられることから、漆*Toxicodendron vernicifluum*の標品を準備した。日本産の漆膜は、福島県会津若松市郊外の漆産地区に生育するウルシの木*Toxicodendron vernicifluum*から得られた漆液から調製した。漆液を76 $\mu$ mアプリケーションでガラス板に塗布し、その後25 $^{\circ}$ C、70%RHの恒温恒湿乾燥器の中で乾燥させて、標品となる漆膜を調製した。その後、常温で一年以上経過したものを漆膜の標品として科学分析に用いた。

#### 2-2 分析用試料

分析に用いた試料を第1表に示し、出土遺物の写真を写真1に示した。

第1表 出土遺物

| 試料 No | 出土遺物の名称        |
|-------|----------------|
| B 1   | 耳飾りの塗膜片 1 (内側) |
| B 2   | 耳飾りの塗膜片 1 (内側) |

#### 2-3 分析装置と分析条件

##### 2-3-1 科学分析に用いた手法について

熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析による漆の素材分析、エネルギー分散型X線分光法(EDX)による塗膜の表面観察と顔料や金属の元素分析を行った。

EDXは元素の種類を判別できる装置であり、断面分析に用いた試料の断面の各層にどのような金属が利用されているかを解明することが可能である。このEDXには顕微鏡が付随しており、極微量範囲の元素分布状態を識別することが可能である。

##### 2-3-2 塗膜断面分析について

断面分析は、漆の薄片をエポキシ樹脂に埋め込み、硬化させた後薄くスライスして顕微鏡で観察する手法である。厚さ数 $\mu$ mまで薄くすることで光を透過する様になるので、“下地に何を用了か”や“何層に漆を重ね塗ったか”などを明らかにすることができる。特に、極々薄い塗り重ねの分析などに関しては有用な手法である。

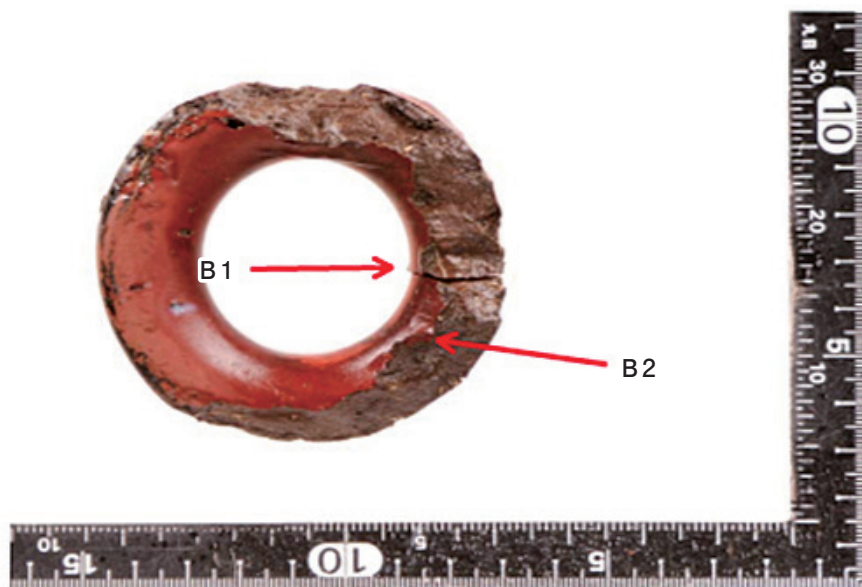


写真1 出土した耳飾りと分析試料の採取位置

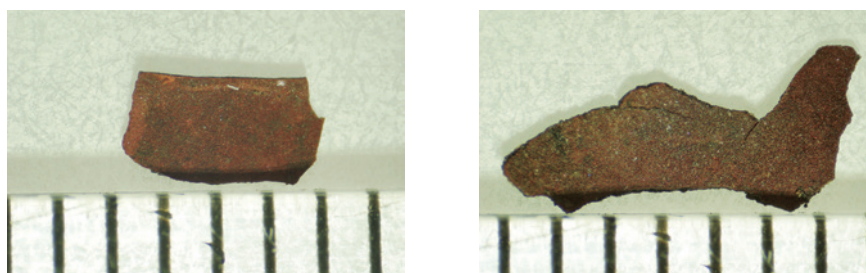


写真2 耳飾りから採取した試料B1 (左) と試料B2 (右)

### 2-3-3 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析装置

漆の剥落片の分析には、熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析装置を用いた。本装置は熱分解装置、ガスクロマトグラフ、質量分析装置およびデータ処理装置から構成されている。この分析は熱分解装置で、微量な漆膜片を瞬間的に高温にして熱分解し、得られた生成物をガスクロマトグラフのキャピラリーカラムに導入し、各成分に分離する。その後質量分析計で各成分のピログラム、質量スペクトルを測定する。

本装置名と分析条件を次に示した。

#### 〈分析装置〉

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 EGA/PY-3030D、ガスクロマトグラフはHP社製ガスクロマトグラフHP6890、質量分析装置はHPG5972A、キャピラリー分離カラムは UltraAlloy PY1 (100% methylsilicone, 30m, 直径 0.25mm φ, 膜厚は 0.25 μm) を用いた。

#### 〈分析条件〉

熱分解温度は500℃、イオン化電圧は70eV、ガスクロマトグラムカラム温度：40-320℃ (rate：12℃ / min)、インジェクション温度：280℃、インターフェイス温度：280℃、質量分析計室内温度：180℃、カラム流量：ヘリウム, 1.0 ml/min で測定した。

#### 〈熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析計による漆膜の分析〉

漆膜の一片 1mg ~ 0.5mg 程度を熱分解装置の試料カップに入れ、500℃で1秒間加熱し、上記の分析条件で測定した。

## 3. 結果と考察

### 3-1 漆の熱分解-GC / MS分析

漆液は漆工芸品の塗装や接着剤に使われている。日本に生育する漆は *Toxicodendron vernicifluum* に属し、ウルシオール (分子量320) が主要な成分である (第

1 図)<sup>1-2)</sup>。これを標品にしてサメの歯の膠着物の熱分解-GC/MS分析の結果を比較することで、その材料を同定した (第 2 図)<sup>3-4)</sup>。

### 3-2 出土遺物の熱分解-GC / MS分析

試料片 (B1、B2) の 2 つの試料片について熱分解-GC/MS分析した結果、すべての試料から得られたTICのうちm/z 108のマスキロマトグラムに特徴的な P7 (3-Heptylphenol) と P15 (3-Pentadecylphenol) が認められた。このことから試料片はウルシオールを主成分とする漆*Toxicodendron vernicifluum*であることが示唆された (第 2 図)。

また、試料片 (B1、B2) の 2 つの試料片の熱分解-GC/MS分析のうち、m/z 60のマスキロマトグラムにおいて長鎖飽和脂肪酸のA16 (Hexadecanoic acid)、A18 (Octadecanoic acid) およびA14 (Tetradecanoic

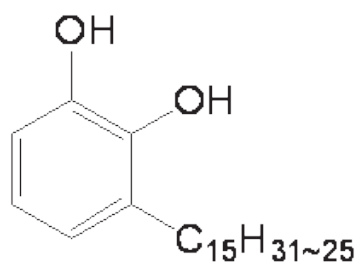
acid) が認められた (第 2 図c)。これらのA16、A18は多くの油脂 (グリセライド) を熱分解-GC/MS分析で測定した場合に認められる脂肪酸類である。さらに、水銀に由来する特徴的な成分が確認できたことから、本試料の赤色顔料として水銀朱を利用していることが示唆された。

以上の結果から、耳飾りの塗装には漆とともに油 (グリセライド) が使用されていた。

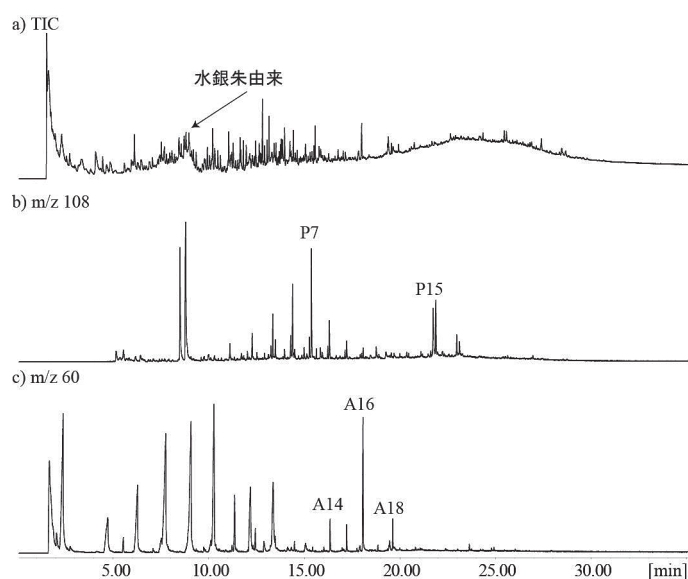
漆液に乾性油を添加して利用することは、現在でも漆の乾燥硬化性の調節や塗膜の光沢を上げるために利用されている。このようなことから当時も耳飾りの光沢を上げるために漆に油 (グリセライド) を加えて利用したのではないかと考えている。

### 3-3 出土遺物のクロスセクション分析と蛍光X線分析

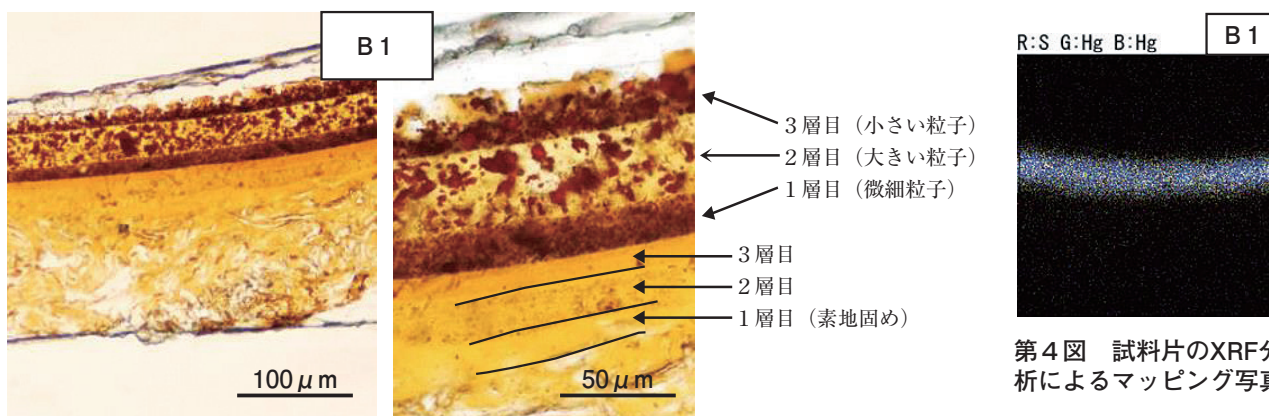
試料の塗膜断面を観察できた試料片 (B1) について検討した。B1は断面図観察より、素地+下地塗り+赤色塗装が施されていることが確認できた (第 3 図)。下地塗りは 3 層構造が認められ、素地と漆を合わせた素地固め (1 層目)、表面を平滑にする塗り (2 層目)、表面を整える塗り (3 層目) であると推察された。さらに赤色塗装は 1 層目 (微細粒子)、2 層目 (大きい粒子)、3 層目 (小さい粒子) の 3 層構成であり、蛍光X線分析より水銀 (Hg) 元素とイオウ (S) 元素が同一の場所に存在することから水銀朱が顔料として使われていた (第 4 図)。



第 1 図 漆液の主要な脂質成分であるウルシオールの構造



第 2 図 出土物の熱分解-GC/MS分析のTICとマスキロマトグラム (m/z 108とm/z 60)



第3図 試料片B1のクロスセクション  
(左:×200, 右:×500)

第4図 試料片のXRF分析によるマッピング写真

#### 4. まとめ

クロスセクション分析と蛍光X線分析、熱分解-GC/MS分析の結果より、耳飾りの塗装材料となっているのはウルシの木 *Toxicodendron vernicifluum* の漆液と油脂（グリセライド）であることが明らかとなった。

この耳飾りの塗りに関しては、素地と漆を混ぜた素地固めに2層の下地塗りをした後、顔料に水銀朱を用いて1層の赤色塗装を行ったが、塗り直しをしたことで微細粒子層—大きい粒子の層—小さい粒子の層の3層構造になったと推察される。

#### 謝辞

千葉県市川市道免き谷津遺跡の出土遺物から貴重な試料を提供くださり、科学分析の機会を与えていただいた公益財団法人 千葉県教育振興財団に深謝いたします。

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

#### 参考文献

- 1) 宮腰哲雄、永瀬書助、吉田孝著、2000、『漆化学の進歩』、アイピーシー出版
- 2) Rong Lu, Takashi Yoshida, and Tetsuo Miyakoshi, Review Oriental lacquer : A Natural Polymer, *Polymer Reviews*, 53 : 153—191, 2013.
- 3) Rong Lu, Takayuki Honda, Tetsuo Miyakoshi, Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to the analysis of lacquer film, Chapter 12, 235-282, *Advanced gas chromatography-progress in agricultural, biomedical and industrial applications*, edited by Mustafa Ali Mohd, Published by InTech, ISBN 978-953-51-0298-4, 2012
- 4) 本多貴之、宮腰哲雄、2012、Scientific analyses of lacquerware 漆製品の科学分析、第V章、232-248、*Archaeometria アルケオメトリアー考古遺物と美術工芸品を科学の眼で透かしみる一*、吉田邦夫編、東京大学総合博物館発行