

# 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

－ 縄文時代前期彩色土器の漆膜分析 －

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19年度に実施された道免き谷津遺跡第1地点(4)の発掘調査において、縄文時代前期諸磯b式と考えられる、漆によって彩色された土器が出土した。

本稿は、この土器の外面に彩色された漆の剥落片に対し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

土器表面には漆による彩色が施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窪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、常温で一年間以

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。

### 2-3 分析装置と分析条件

#### 2-2-1 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、走査型電子顕微鏡(SEM)やエネルギー分散型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。

塗膜の表面や断面を1000倍以上の高倍率で観察することが出来る手法がSEMである。物質の凹凸が激し

第1表 出土遺物

試料 No	出土遺物の名称
A 1	漆片 1
A 2	漆片 2

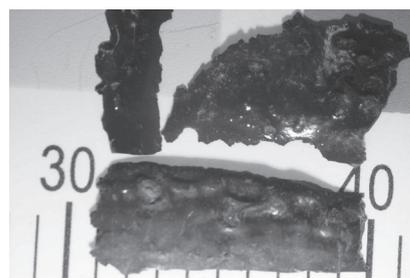
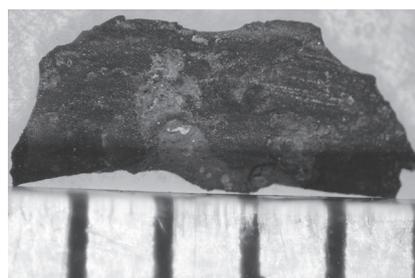


写真1 土器表面から採取した漆片A1(左)と漆片A2(右)

いものであっても正確に観察することが可能である。一方、EDXは簡易の顕微鏡と組み合わせになっており、微少範囲の元素の種類を判別できる装置である。この装置を用い、断面分析に利用し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。

### 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 $\mu\text{m}$ まで薄くすることで光を透過するようになるので、“下地に何を用いたか”や“何層に漆を重ね塗りしたか”などを明らかにすることが出来る。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

### 2-2-3 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析装置

漆器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パイログラム、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HP G5972A、キャピラリー分離カラムは

UltraAlloy PY 1 (100% methylsilicone, 30 m, 直径0.25 mm $\phi$ , 膜厚は0.25 $\mu\text{m}$ ) を用いた。

#### 〈分析条件〉

熱分解温度は500 $^{\circ}\text{C}$ 、イオン化電圧は70eV、ガスクロマトグラムカラム温度：40-280 $^{\circ}\text{C}$  (rate ; 20 $^{\circ}\text{C}$  / min)、インジェクション温度：250 $^{\circ}\text{C}$ 、インターフェイス温度：280 $^{\circ}\text{C}$ 、質量分析計室内温度：180 $^{\circ}\text{C}$ 、カラム流量：ヘリウム, 1.0ml/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 1 mg ~ 0.5 mg程度を熱分解装置の試料カップに入れ、500 $^{\circ}\text{C}$ 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 (Rhus) 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 (図2) <sup>3-4)</sup>。

### 3-2 出土遺物の熱分解-GC/MS分析

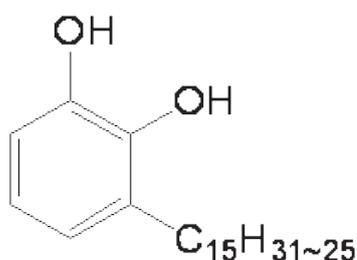
試料片 (A1, A2) について熱分解-GC/MS分析した結果、双方共にm/z 108のマスプロットに特徴的なP7 (3-Heptylphenol) とP15 (3-Pentadecylphenol) が認められた。このことから試料片はウルシオールを主成分とする漆 *Toxicodendron vernicifluum* であることが示唆された (第2図)。

また、試料片 (A1, A2) の熱分解-GC/MS分析のうちm/z 60のイオンク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)。

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。

またこのTICにおける25min付近にステロイド系の化合物が認められたが、この由来については今後の検討が必要である。

以上の結果から、彩色土器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。



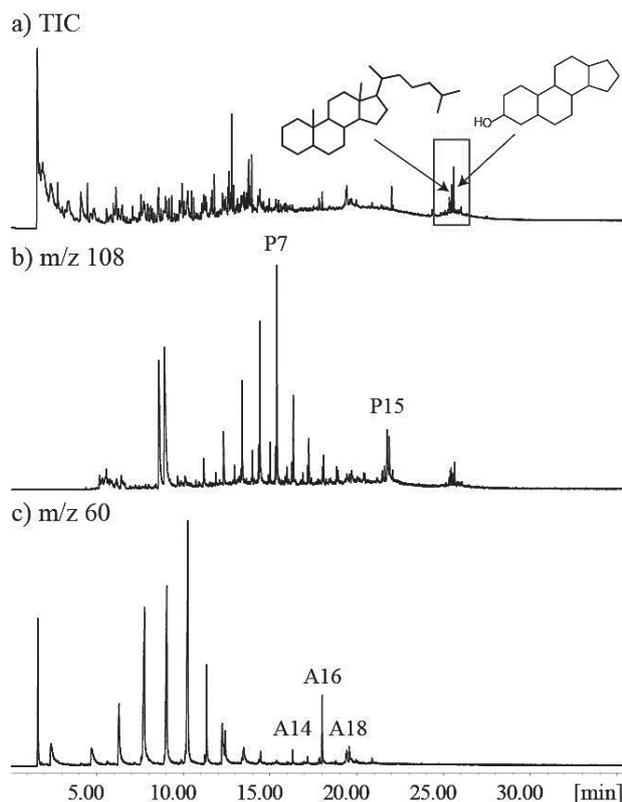
第1図 漆液の主要な脂質成分であるウルシオールの構造

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彩色土器や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。

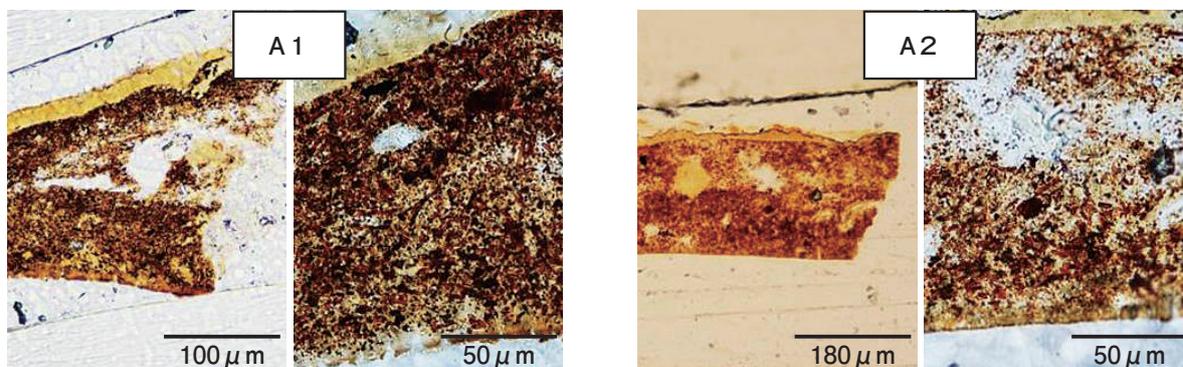
### 3-3 出土遺物のクロスセクション分析と蛍光X線分析

試料の塗膜断面を観察できた試料片（A1、A2）の3つの試料片について検討した。試料片Aは全体に赤茶色をしており、拡大観察するとパイプ状の粒子が存在することが確認できた（第3図）。この横断面図に対して蛍光X線分析したところ、A群は全体に鉄（Fe）元素が認められた（第4図）。これらの結果から、彩色土器は顔料としてベンガラ（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）が用いられていた。またA1はベンガラ漆を挟んで、その上下の層に漆塗装が施された作りで、A2はベンガラ漆の上に漆塗装が施されていた。

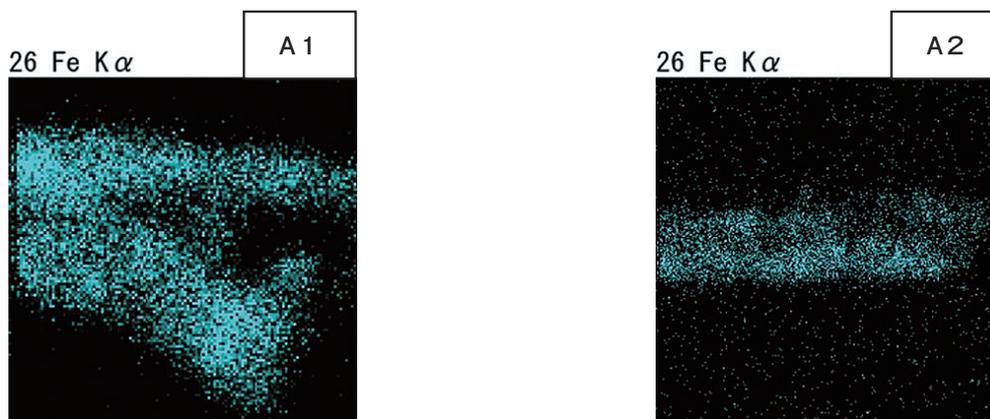
パイプ状ベンガラと思われる顔料が利用されていたので、この試料について無蒸着状態でのSEM観察を行った（第5図）。双方ともきれいなパイプ状の試料が観察され、その太さは約1.0  $\mu\text{m}$ である事が分かった。



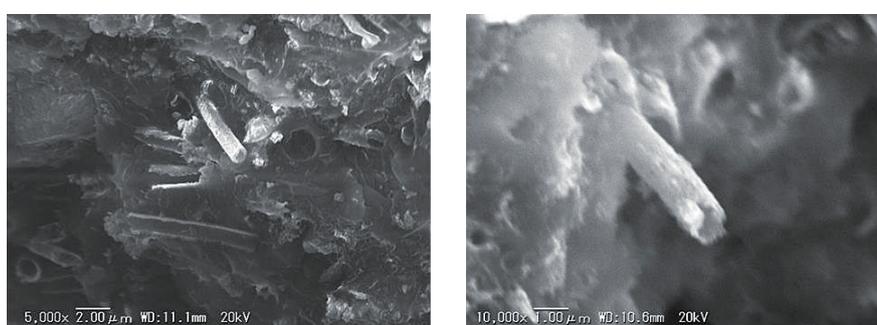
第2図 出土物の熱分解-GC/MS分析のTICとマスキロマトグラム (m/z108とm/z60)



第3図 試料片A1とA2のクロスセクション (Left:  $\times 200$ , Right:  $\times 500$ )



第4図 試料片のXRF分析によるマッピング写真



第5図 SEMによる断面層の観察結果 (左：A1 5,000倍, 右：A2 10,000倍)

#### 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、彩色土器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。さらに彩色土器は、顔料としてベンガラと漆を混ぜて塗装され、さらにその上に薄く漆が塗られていることが認められた。さらに、このベンガラは鉱物由来のベンガラではなく、沼などに棲息している細菌が土中の鉄分を元に体内で造り排出しているパイプ状ベンガラを利用していることが明らかになった。

#### 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してくださり、科学分析の機会を与えていただいた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』、アイビーシー出版
- 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