

# 市川市道免き谷津遺跡（縄文晩期）出土 漆塗製品の科学分析と考古学的評価

宮腰哲雄<sup>\*1</sup>・森くるみ<sup>\*1</sup>・本多貴之<sup>\*1</sup>・阿部芳郎<sup>\*2</sup>・服部智至

<sup>\*1</sup>明治大学理工学部応用化学科、<sup>\*2</sup>明治大学資源利用史研究クラスター

## はじめに

千葉県市川市の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10年度から開始された道免き谷津遺跡の調査は、平成27年度まで断続的に実施され多大な成果が得られている。

ここでは、平成26年度に実施した道免き谷津遺跡第1地点(12)の調査において出土した漆塗製品の科学分析の結果を中心に報告し、併せて出土した遺物の所見についてふれることとしたい。なお、本稿で扱った遺物の科学分析については、平成31年3月に刊行される道免き谷津遺跡第1地点(12)の報告書において掲載した内容を再録し、一部追記したものである。

これまでの道免き谷津遺跡の調査で、縄文時代前期及び後晩期の土器や石器などが多量に出土したほか、低地遺跡特有の木製品などが出土している。注目されるのは、縄文時代前期から晩期の土器や木製品に施された漆である。道免き谷津遺跡第1地点(4)では赤漆による文様が施された諸磯式土器が出土しているほか、後期加曾利B式期と考えられる木製容器にも赤漆による彩色が施されている。また、その他の地点からは、後期から晩期の木製耳飾や晩期の漆塗結菌式堅櫛などが出土している。

今回、分析を行った遺物は道免き谷津遺跡第1地点(12)から出土した耳飾(写真1-1)と漆塗容器(写真1-2)である。これらの遺物に施された塗膜を採取し、漆の産地や塗膜構造を解明するため、種々の科学分析法による分析を試みた。

これらの遺物は、出土層位がⅢa層と呼んだ木本質泥炭層から出土しており、後期から晩期の時期にあたる。木製耳飾は、報告書ではトチノキを素材とし、その時期は晩期前半とした。また、漆塗容器の破片は、時期を特定することは難しいが、これまでに出土した同類の木製品は後期堀之内式～加曾利B式と考えられることから、分析を行う漆塗容器も後期前半の可能性が高い。

## 1. 試料の概要

分析を行った漆塗製品は道免き谷津遺跡第1地点(12)から出土した耳飾と漆塗容器で、これらを複数の科学分析で分析評価した。漆塗りの耳飾は5I-64グリッドから出土した遺物(遺物番号34)で、<sup>14</sup>C年代測定結果は2785±25 cal BPで、縄文時代晩期中葉に比定されている。また漆塗容器は3トレンチ拡張区(5I-75グリッド)から出土した遺物(遺物番号3)である。

出土した耳飾は、直径69mm、厚さ8mm、高さ26mm、穴の径29mmで、赤彩が施されていた。ロート状の断面形態を示し、前面が大きく肥大化した形態が特徴的であり、同様の形態は晩期の土製耳飾にも確認することができる。関東地方は土製耳飾が多出する地域であるが、その大半は土製のものである。木製耳飾の中でも大型品が存在することが本資料の発見により確認できるようになった。漆塗容器は、外面に赤彩が施され、13個の破片で、その中の接合する破片3個の計測値は、長さ56mm×幅30mm×8mmである。それぞれの漆塗製品の木胎に使われた樹種は、いずれもトチノキと同定されている。

科学分析用サンプルは、耳飾の内側(Sample A)、耳飾の表面(Sample B)、耳飾の首部分(Sample C)及び漆塗容器の破片類の一部(Sample D)から小片を採取し分析に用いた(写真1-3・1-4)。

## 2. 分析方法

### (1) クロスセクション(薄膜・断面)分析

漆の塗装構造を観察するために、塗膜の一部を用いてプレパラートを作製し、顕微鏡観察をおこなうものである。漆の塗り重ねや混和物等の特徴を観察できる。

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し、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。

## (2) 熱分解ーガスクロマトグラフ／質量分析

漆塗りの塗膜の一部を用いて漆か否かを判定する手法である。これまでは外観観察や赤外線（IR）スペクトルによる分析が主流であったが、正確な判別は難しいものがある。漆の判定を正確におこなうためには熱分解によるウルシオールを検出がもっとも判定精度が高い。

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）-12℃/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℃、質量分析計内温度は180℃、キャピラリーガスはHe、カラム温度は40-320℃（rate 12℃/min）、カラム流量：ヘリウム1.0mL/分の条件で分析を行った。

## (3) Sr（ストロンチウム）同位体比分析

Sr同位体比分析は、漆片を酸で完全に分解して抽出クロマトグラフィー Sr樹脂を用いて分離精製した。それを東京大学地震研究所のマルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計（MC-IDP-MS）を用いて測定した。

## 3. 分析結果

### (1) クロスセクション分析

Sample A（耳飾の内側の試料）から薄膜を調製し、それを顕微鏡観察した結果を第1図1に示した。透過光により薄膜を観察したところ、表面より3層の赤色の塗膜層が確認できた。膜厚は上層から、それぞれ約32、20、8μmであった。偏光観察では下地層に白い粒子が確認でき、鋳物の存在が確認された。このことから明確な下地作りがおこなわれた後、その上層に丁寧に漆塗りがおこなわれていたことが判断できる。

次にSample B（耳飾の表面）のクロスセクションを観察した結果を第1図2に示した。透過光による薄

膜を観察したところ、表面より計3層の赤色の塗料層が確認できた。膜厚は上層からそれぞれ約6、16、20μmであった。a、b、c層にそれぞれ赤色顔料の存在が確認できた。

次にSample C（耳飾の首の部分）のクロスセクションを観察した結果を第1図3に示した。透過光による薄膜の観察では、表面より計4層の赤色の塗料層が確認できた。それぞれの膜厚は約15、15、30、45μmであった。赤色層の塗料層には赤色顔料の存在が確認できた。耳飾の塗装法を内側、表面及び首の部分で比較すると、耳飾の内側と表面部分が3層の塗装であるのに比べて、首の部分の塗装回数は4層と多く、最上層は朱漆を用いて塗装していることがわかる。

次にSample D（漆塗容器）のクロスセクションを観察した結果を第1図4に示した。透過光による薄膜を観察したところ、計6層の塗料層が確認できた。塗料層表面は平滑であるが、膜厚に不均一な部分が存在した。d層以外の塗料層からは赤色顔料の存在が確認された。d層は顔料を含まない漆層であると考えられる。膜厚は表面から約8、16、10、4、8、18μmであった。e層の一部が消失しd層で漆層が埋没部に入り込んでいることが確認された。これは、顔料を含まない漆で補修がおこなわれた可能性があると考えている（第1図5）。

作製したプレパラート・クロスセクションに対して、特にSample AとSample Bの下地部分のED-XRF分析とマッピング分析を行った（第2図）。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 A（耳飾の内側）のマッピング分析の結果を第3図1に示した。Sample Aのa、b、c層にFeが確認された。したがって、赤色顔料としてベンガラのみが用いられていると特定できた（参照 第1図1）。

Sample B（耳飾の表面）のマッピング分析の結果を第3図2に示した。Sample Bのa、b、c層にFeが確認された。したがって、赤色顔料としてベンガラのみが用いられていると特定できた（参照 第1図2）。

Sample C（耳飾の首の部分）のマッピング分析の結果を第3図3に示した。Sample Cのa層にHg、Sが確認された。b、c、d層にFeが確認された。したがってa層には水銀朱HgSが用いられ、b、c、d層にはベンガラが用いられていると特定できた（参照 第1



写真 1-1. 5I-64-No.34 木製耳飾

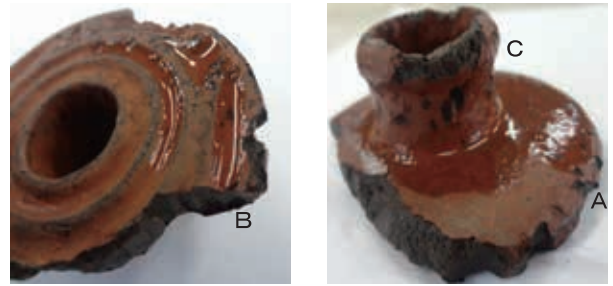


写真 1-3. 耳飾のサンプル採取位置



写真 1-2. 5I-75-No.1・2 漆塗容器

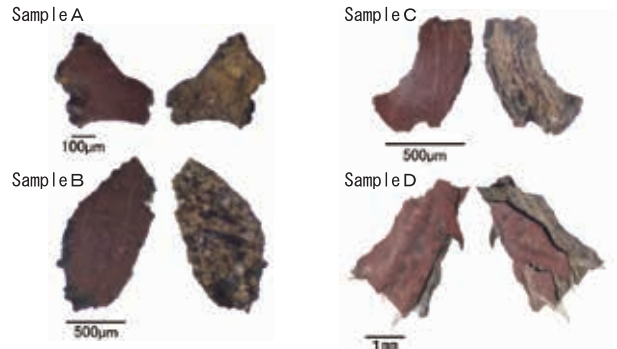
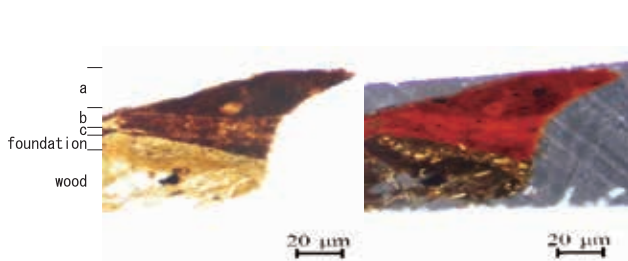
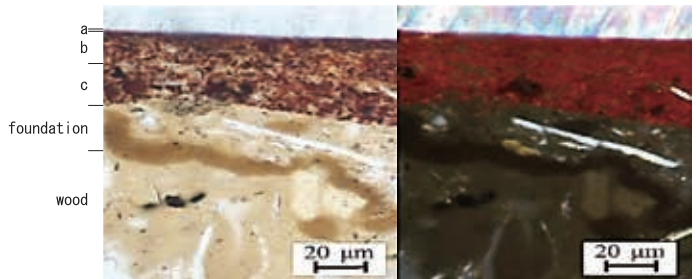


写真 1-4. 分析サンプル

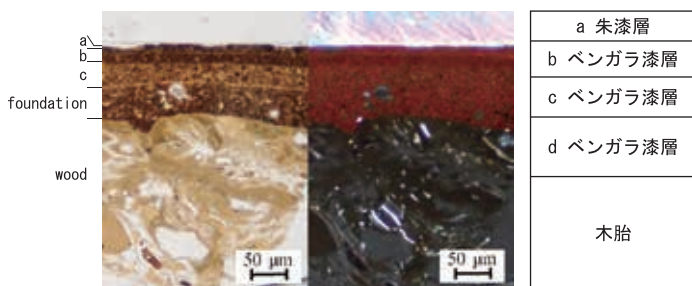
写真 1 サンプル採取位置と分析サンプル



1. Sample A (透過光・偏光 500 倍)

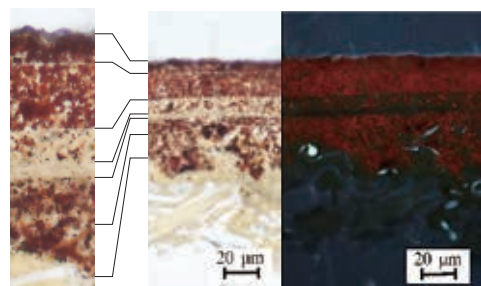


2. Sample B (透過光・偏光 500 倍)

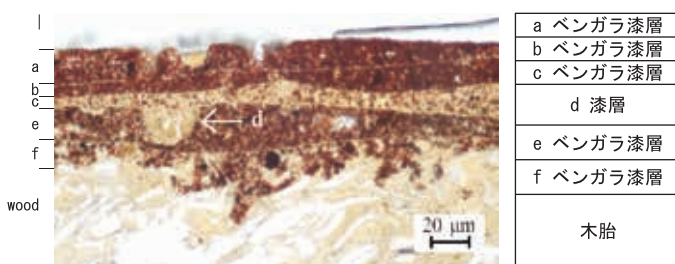


3. Sample C (透過光・偏光 200 倍) と塗装イメージ図

a 朱漆層
b ベンガラ漆層
c ベンガラ漆層
d ベンガラ漆層
木胎



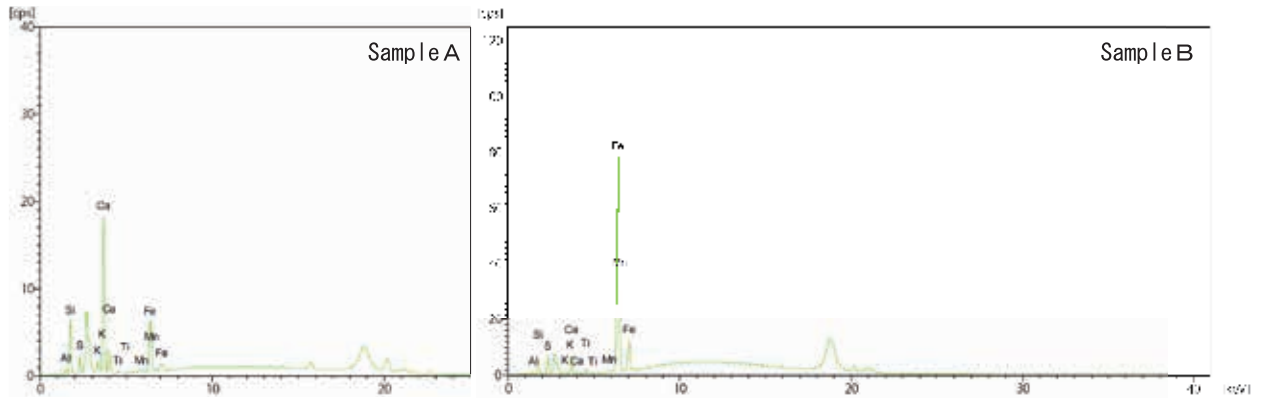
4. Sample D-1 (透過光・偏光 500 倍)



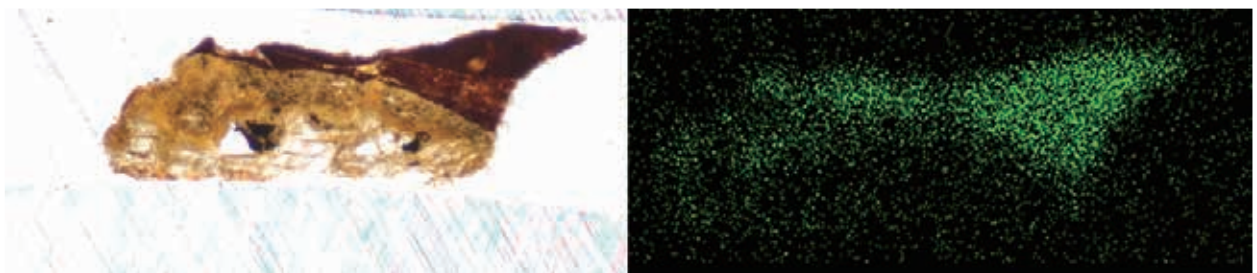
5. Sample D-2 (透過光・偏光 500 倍) と塗装イメージ図

a ベンガラ漆層
b ベンガラ漆層
c ベンガラ漆層
d 漆層
e ベンガラ漆層
f ベンガラ漆層
木胎

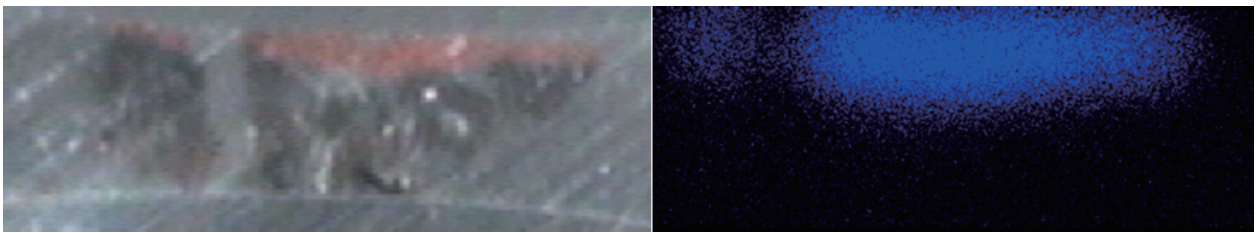
第 1 図 サンプル断面の観察結果



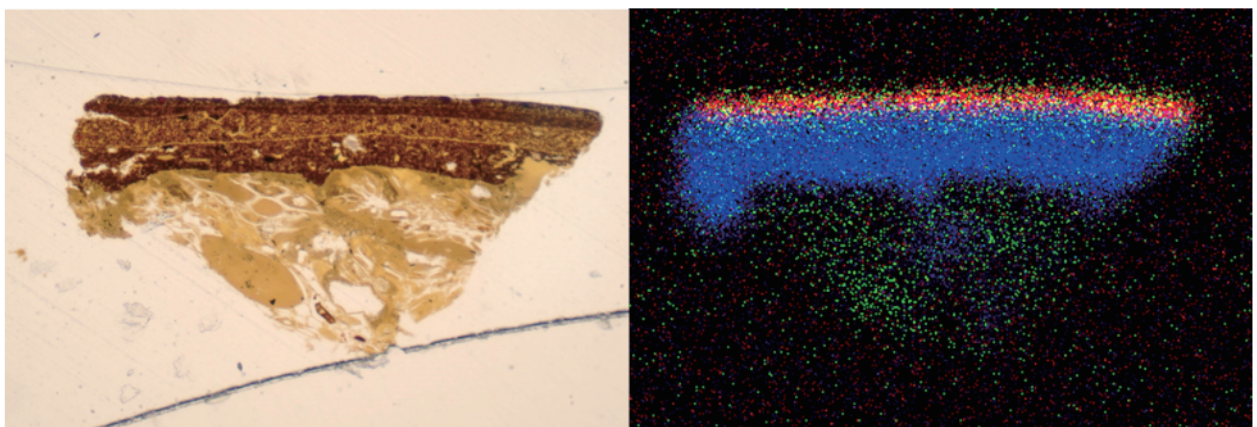
第2図 ED-XRF 定性分析結果



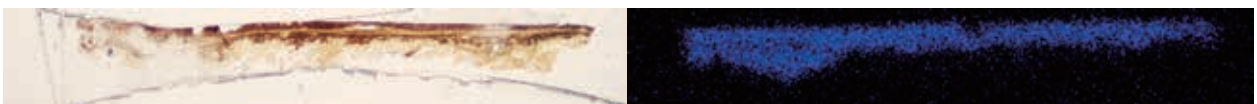
1. Sample A (G: Fe)



2. Sample B (B: Fe)



3. Sample C (R: Fe, G: S, B: Fe)



4. Sample D (B: Fe)

第3図 ED-XRF マッピング分析結果

図3)。

耳飾の赤色の塗装材料を内側、表面及び首の部分で比較すると、耳飾の内側と表面部分にはベンガラが使われ、首の部分にはベンガラ層の上に水銀朱(辰砂)が使われていた。この首の部分の塗装回数が4層と他の部分より1層多い。

Sample D(漆塗容器)のマッピング分析の結果を第3図4に示した。Sample Dのすべての赤色層にFeが確認された。したがって、赤色顔料としてベンガラののみが用いられていると特定できた(参照 第1図4)。

#### (2) ATR法によるFT/IRスペクトル分析

クロスセクション分析で作製したプレパラートの各層についてATR法によるFT/IRスペクトル分析を検討した(第4図)。Sample A・B・C・Dの塗装各層から得られたIRスペクトルを日本産漆膜のIRスペクトルと比較したところ同様なピークパターンであった。したがってそれぞれの塗装には漆が用いられていることが示唆された。またSample A・Bの下地層から得られたIRスペクトルを日本産漆膜のIRスペクトルと比較したところ同様なピークになった。したがって下地層には漆が混合されていることが示唆された。

#### (3) 熱分解-GC/MS分析

耳飾と漆塗容器に使われた漆を特定するため熱分解-GC/MS分析を行った。

Sample D(漆塗容器)の熱分解-GC/MS分析の結果、そのTIC(全イオンクロマトグラム)は多くの成分が複雑に認められた。そこで漆の種類を識別することに有効なフラグメントイオンを抽出し解析を行った。MSクロマトグラム  $m/z$  108ではR.T.(保持時間) 15.50 minにP7(3-heptylphenol)を頂点としたピラミッド型化合物群とR.T. 22.00 minのP15(3-pentadecylphenol)が確認できた(第5図左)。この熱分解生成物のイオンクロマトグラムの結果は、日本・中国・韓国産の漆の主成分であるウルシオールの特徴と一致した。従って、本出土漆製品に使われた漆の種類はウルシオールを主成分とする *Toxicodendron vernicifluum*のウルシの木の漆液であると特定できた。

またMSクロマトグラム  $m/z$  60ではパルミチン酸、ステアリン酸及び種々の脂肪酸の熱分解生成物のピークを確認した。したがって本漆塗りの鉢の漆には乾性油が混ぜられていたと考えられる(第5図右)。

漆に乾性油などの油を加える事は、現在でも行なわれている。油の添加は、漆膜の艶や光沢をよくするため

に使われ、あるいは高温多湿の気候時に漆の乾燥・硬化の調整のために添加される。縄文時代に漆に油をどのような理由、役割で加えられたか大変興味深い。今後の課題である。

同様に耳飾の塗膜(Sample AおよびSample B)についても同様に熱分解-GC/MS分析を行なったところ、同様な分析結果が得られ、漆の利用が確認できた。

#### (4) Sr同位体比分析

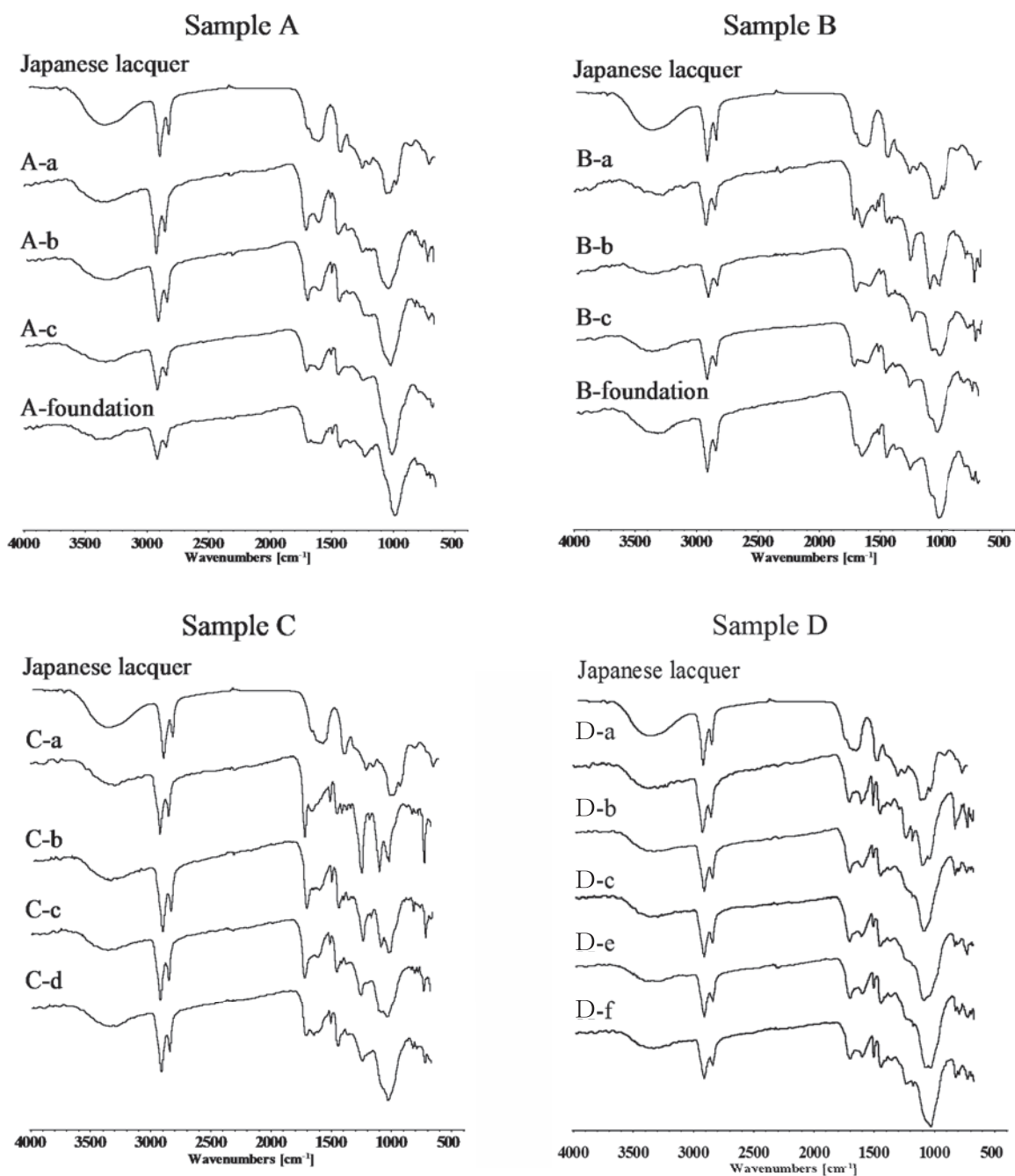
漆の産地を推定する手法として漆膜内のストロンチウム同位体比を用いる分析法がある。ストロンチウムは土壌内に存在し、地域によって同位体比が異なることが指摘されている。漆は地下茎からカルシウムと共にストロンチウムを吸い上げ保存するため、漆液のストロンチウム同位体比は産地を示す指標として用いることができる。現段階では日本と中国大陸の違いを識別することができるようになってきた。

漆塗容器(Sample D)に使われた漆は、熱分解-GC/MS分析によりウルシオールを主成分とするウルシの木 *Toxicodendron vernicifluum*であることが分かった。ウルシの木は、日本だけでなく中国や韓国にも生育し、漆塗りに利用されている。そこで漆塗容器から採集した漆膜の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比を測定した。その結果は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.7072$ であり、日本産の漆であることが分かった。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の日本列島での同位体比は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.710$ 以下で、これに対して中国大陸や韓国の漆は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}=0.712$ 以上である。このことから、道免き谷津遺跡から出土した漆塗りの鉢に使われた漆は日本産であることがわかった。

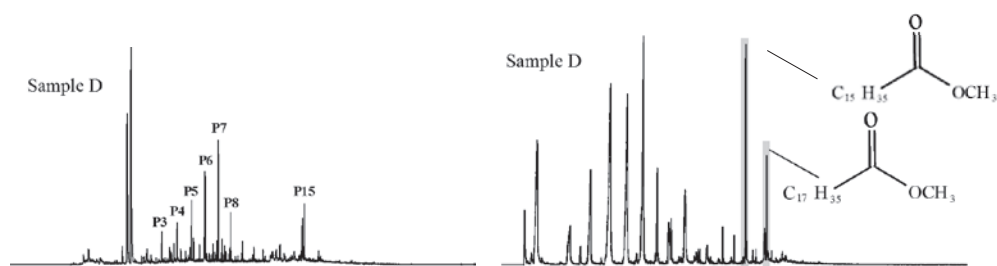
### 5. 科学分析の成果と考古学的評価

#### (1) 漆製品の塗装構造

道免き谷津遺跡からは縄文の各時代(前期、後期、晩期)の漆塗り製品が出土しており、漆塗りの技法の年代的な変化や同時代の漆塗りの技法のバリエーションについて一地域内あるいは遺跡の中で比較する事も可能であり、漆工芸技術の時間的変遷を解明できる興味深い遺跡である。今回は道免き谷津遺跡から出土した耳飾と赤色漆塗りの容器について複数の手法の科学分析で分析評価した。それらの漆製品に使われた漆液は、熱分解-GC/MS分析の結果、ウルシオールが確認されたことからウルシの木 *Toxicodendron vernicifluum*から採取された漆液を利用したものであることがわかった。特に漆塗容器に使われた漆の産地を、Sr同位体比分析法を用いて分析したところ、その



第4図 FT/IR スペクトル測定



第5図 イオンクロマトグラム (左 : m/z108、右 : m/z60)

ウルシの木は日本で生育した木から採取された樹液であることがわかった。漆塗耳飾の赤色は水銀朱(辰砂)とベンガラが顔料として用いられていたこともわかった。この赤色漆製品の塗装構造はクロスセクションで分析した結果、4層の塗装が施され、下地層から土壤成分が確認されたことから、しっかり下地作りが行なわれ、その上にベンガラ漆塗装が丁寧に行なわれていたことがわかった。

道免き谷津遺跡から出土したこれらの赤色の漆製品を科学分析して見えてくることは、漆器製作に使われた漆材料とその使い方、また塗装構造から複雑な塗装工程・技術で漆製品が作られていることである。縄文時代には容器や耳飾など各種の装飾品類、飾弓などの様々な道具に漆が利用されることがわかっている。

## (2) 縄文晩期の漆塗耳飾の形態と特徴

今回分析した木製耳飾は前面の径に対して装着部分が首状に細く作り出されており、土製耳飾の中では類例が少ない。しかし装飾面にあたる前面に比較して耳たぶに装着する部分が細くなる特徴は、いわゆるロート形と呼ばれる形態に近似する。中心部が貫通していることも共通している。

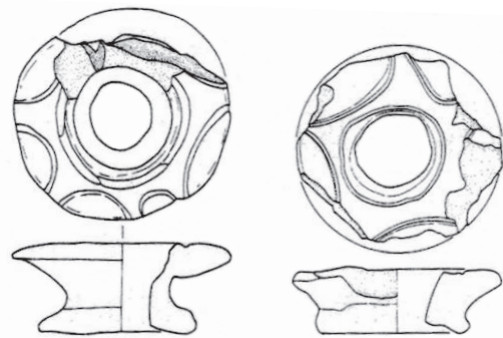
軸の直径は約30mmであることからすると、そのサイズはこの時期の土製耳飾では小型から中型の部類に属するが、同程度の大きさの耳孔が穿たれていれば前面(装飾面の大きさ)が倍以上の70mm程度のものが装着できたことになる。ロート形の耳飾の中でも本例は木製であることや、土製耳飾の場合は多くが裏面まで塗彩するものがほとんどないのに対して、本例は裏面を含めた全面に丁寧な漆による塗彩が施されていることから考えて、晩期の耳飾の中でも特殊な類例の存在を示すものと考えられる。

ロート形で同大の土製耳飾の類例としては群馬県桐生市千網谷戸遺跡の装飾耳飾が著名である。また耳飾のサイズは装飾面を土製耳飾のサイズと比較すると大型の部類に入る。後期以降に耳飾のサイズが多様化する中でもっとも大型の部類に入るが、当該期の木製耳飾の中でも最大級の大きさということが出来る。装飾面の文様は同心円状に沈刻で表出されており、外縁には弧線が描かれている。弧線文は連結せずに相互に間隔をあけている特徴がある。弧線文は現存部から推定すると5単位と想定できる。木製耳飾の出土事例としては東京都袋低地遺跡などで中期の環状耳飾などの出土事例がある。後期から晩期では南鴻沼遺跡など複数の遺跡で木製耳飾の出土があるが、いずれも小型品

で文様の彫刻はない。文様とサイズが類似した事例としては埼玉県後谷遺跡などに土製の類品がある(第6図)。両例ともに直径が約70mmほどであり、同時期の耳飾のなかでは大型の部類に属する。なおモチーフは類似性が高いものの土製は沈文で表現されているのに対して、木製の本例は浮文で表現されている点異なる。

本遺跡出土の木製耳飾は稀有な存在ではあるものの、同時期に製作された土製耳飾と同じ類型に属するものと判断できるであろう。同様に土製耳飾の文様を彫刻した事例としては青森県是川遺跡の事例ある。共に晩期の事例であり、東日本においては材質を違った耳飾の製作体系が存在したのである。

ところで本例の類似品として指摘できた土製の耳飾は、安行3c・3d式土器の分布圏に含まれる。晩期前葉の土器型式は関東地方の内部で西南部の安行式土器分布圏に対峙して本遺跡を含む下総台地や常総台地では姥山Ⅱ式・前浦式土器分布圏に含まれる。至近の台地上に形成された堀之内貝塚B地点や道免き谷津遺跡から出土した土器の中には豊富な安行3b・3c・3d式土器が存在する。本地域が東京低地を間に挟んで武蔵野台地と対峙する位置に存在することなどから考えて、安行式土器分布圏の影響を強く受けていたことが考えられる。本資料の文様が安行式土器分布圏の耳飾と高い類似性を示すのは、このような当時の地域間の関係を示唆するのである。



第6図 類例(埼玉県桶川市後谷遺跡)

## まとめ

近年では漆の理化学的な分析手法が確立し、肉眼観察などによる経験的な判断ではなく、漆工芸技術の時代的・地域的特性が科学的に解明されつつある。多種類の道具に用いられた漆工芸の技術も単純なものではなく、時代や地域、そして道具に応じた顔料選別や塗装技術が存在した可能性が高い。本資料は類例の少な

い関東地方の縄文時代晩期の漆塗りの木製耳飾と木胎容器の技術を解明する上で興味深いいくつかの事実を明らかにすることができた。特に晩期前葉のロート形木製耳飾は大型品で関東地方では稀有な事例となる。器体の一部に限定的に水銀朱が利用された要因については塗り直しも含めてその意味について議論を深めて行く必要がある。さらには本資料の特性も将来的にはこうした漆工芸技術の体系の中で評価されるべきである。また、現時点での出土品の科学分析の成果は、考古学の研究に有効に活かされる機会はなお、限定的である。分析成果を考古学的な知見と一体化させて評価することによって科学分析の有効性が広く認識されることになるであろうし、より有効な分析手法の開発にもつながるであろう。

道免き谷津遺跡からは縄文時代の各時期の漆塗製品が出土しており、この分析を端緒として、個々の漆塗製品を科学的に分析する事で漆塗りの技法の年代的な変化や同時代の漆塗りの技法のバリエーションについても明らかにできるであろう。

## 謝辞

漆膜のSr（ストロンチウム）同位体比分析は東京大学地震研究所のマルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計（MC-IDP-MS）を用いて測定し、この分析・測定にご指導とご協力を賜った同所の中井俊一教授に深く御礼を申し上げます。

道免き谷津遺跡の漆塗製品の科学分析は科学研究費補助金基盤研究A「歴史的な輸出漆器の科学分析評価と漆器産地の解明に関する研究」（平成27-28年度）（代表: 宮腰哲雄）の研究費の一部を使用して実施したものです。ここに記して感謝申し上げます。

## 参考文献

- (公財)千葉県教育振興財団 2014『研究連絡誌』第75号  
本多貴之・宮腰哲雄 2012「第V章V-2 漆製品の科学分析」『アルケオメトリア=Archæometria: 考古遺物と美術工芸品を科学の眼で透かし見る』東京大学総合博物館  
宮腰哲雄 2010「第6章 漆のふしぎとジャパン」『考古学の挑戦～地中に問いかける歴史学～』岩波ジュニア新書657 岩波書房  
宮腰哲雄 2010『考古学の挑戦～地中に問いかける歴史学～』岩波ジュニア書房  
宮腰哲雄 2014「縄文漆工芸にみる技術と多様性」『季刊考古学』別冊21 雄山閣  
宮腰哲雄、永瀬喜助、吉田孝著 2000『漆化学の進歩』アイビーシー出版  
宮腰哲雄 2016『漆学 ～植生、文化から有機化学まで～』明治大学出版会発行  
吉岡卓真 2014「土製耳飾のサイズと着装」『季刊考古学』別冊21 雄山閣  
吉田邦夫2012「第V章V-3 列島の漆・大陸の漆」『アルケオメトリア=Archæometria: 考古遺物と美術工芸品を科学の眼で透かし見る』東京大学総合博物館