

# 市川市雷下遺跡出土漆塗製品の漆膜分析と産地同定

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

千葉県市川市の雷下遺跡は、縄文海進期に形成された縄文時代早期後葉の低地性貝塚である。貝塚は、沖積低地下の標高約2 m以下で検出された9枚の貝層とこれに夾在する間層からなる。貝層や間層中からは自然貝層に由来する貝類化石群のほか、干潟生物に由来する生痕化石が産出し、貝層の堆積状況や珪藻・微小貝類の分析と併せて、潮間帯から飛沫帯における堆積環境が復元されている。貝層の形成時期については、貝層から出土した土器や<sup>14</sup>C年代測定の結果から、約8000~7000 cal BPの縄文時代早期後葉茅山上層式期から下沼部式期を主体とすることが判明している。ただし、第3貝層から上位の貝層では、縄文時代前期から後期の遺物がわずかながら混在しており、上位の貝層では、プライマリーな地点を局所的には残しているものの、貝層形成後の河川などの掃流作用により一部攪乱を受けた状態にあった。

漆塗製品はこのような二次堆積の顕著な堆積層から出土しており、本稿で分析の対象とする縄文時代後期前葉の漆塗容器のほかには、縄文時代前期後半諸磯b式期の彩色土器も出土している。今回、本稿では雷下遺跡から出土した縄文時代後期前葉に比定される漆塗容器の塗膜を種々の科学分析法で分析したので、その結果を報告する。

漆は縄文時代に出現し、前期以降にその樹液を利用した技術が発達する。漆には接着や塗彩、塑形という利用形態があることもわかっている。漆製品は東日本の落葉帯広葉樹帯を中心に主に東日本の縄文時代遺跡からの発見例が多く、本遺跡もその範囲に含まれる。また、後期には土器や木胎・籃胎など複数の素材の容器に漆が塗布され、漆器の用途が多様化する時期である。本報告では、こうした時期の漆製容器について複数の手法による科学分析を加え、その資料的な特性について評価した。

## 1. 科学分析用サンプルの概要

科学分析を行った分析試料は、雷下遺跡(7)の第1

貝層直上から出土した漆塗容器(6D-35-No.3)の塗膜である。出土資料は、おおよそ最大長27mm×最大幅24mm、厚さ8mmの大きさの木胎破片で、外面に赤彩が施されていた。木胎に使われた樹種はサクラ属(広義)と同定されており、<sup>14</sup>C年代測定の結果では、縄文時代後期前葉に相当する3700±30 <sup>14</sup>C BPの年代値が得られている(工藤ほか 2014)。本分析では、この漆塗容器から分析試料として小片を採集し、科学分析用サンプルNo.1とした(写真1)。

## 2. 分析方法

### (1) クロスセクション分析

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が観察できる

出土漆サンプルは、エポキシ樹脂53型(株式会社三啓社製)を用いて樹脂に包埋した。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)を用いて観察をおこなった。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)で試料中に含まれる元素を分析した。さらに、FT/IRスペクトル測定装置(Thermo Fisher

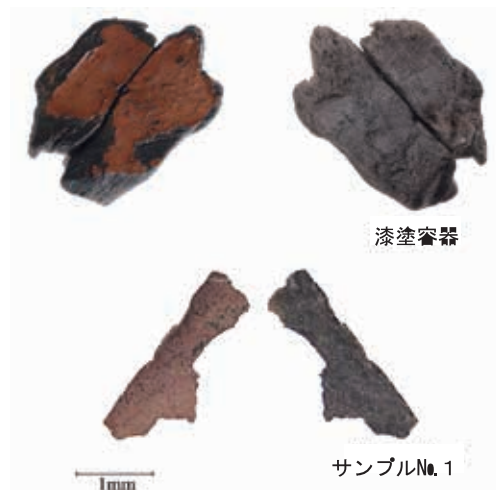


写真1 漆塗容器と分析サンプル

SCIENTIFIC 社製 Nicolet iN10) を用いて、ATR法により試料断面をFT/IRスペクトルを測定した。

## (2) 熱分解-GC (ガスクロマトグラフ) /MS (質量分析) 法

塗膜の一部を用いて漆か否かを判定する手法である。これまでの外観観察や蛍光エックス線による分析が主流であったが、経年変化や酸化劣化のため正確な判別は難しいものがある。ウルシ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Ultra Alloy-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。

## (3) Sr (ストロンチウム) 同位体比分析

Sr同位体比分析は、漆片を完全に酸で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及びFT/IRスペクトル分析

赤色塗膜サンプルNo.1のクロスセクションの観察結果を第1図に示した。透過光によりサンプルNo.1のクロスセクションを観察したところ、表面より赤色、茶色、赤色2層の計5層の塗料層が確認できた。膜厚は約20、4、15、40μmであった。a、c、d層には赤色顔料の存在が確認できた。b層は漆層であると考えられる。下地層には炭粉と思われる粒子が観察された。このクロスセクションを詳しく観察すると、a層とc層の間に顔料を含まない漆層 (b層) があることから、この漆器は補修等の修理が行なわれた可能性がある。c層のベンガラ漆の上に (b層の) 漆を薄く塗布して、その上にベンガラ漆 (a層) を塗り直したと考えられる。

赤色塗膜を蛍光X線分析装置で分析したところ、主な元素としCa (カルシウム)、Fe (鉄)、Si (ケイ素)、

K (カリウム) などが検出された (第2図)。これらは漆製品の下地に由来する成分で、クロスセクション分析から炭粉が認められ、Feは赤色のベンガラである。そこで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 (第3図)。

塗膜のクロスセクションの上層の赤色層からFeが確認された (ブルーで表示)。したがって赤色はベンガラが顔料として用いられていたと判断できる。

また、サンプルNo.1の塗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わかった (第4図)。

### (2) 熱分解-GC/MS分析

サンプルNo.1に対して使用された漆の種類を特定するために熱分解-GC/MS分析を行った。その結果、T.I.C. (全イオンクロマトグラム) には多くの成分が複雑に認められたため、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m/z 108を抽出し解析を行った。

MSクロマトグラム m/z 108では、保持時間15.50 minにP7 (3-heptylphenol) を頂点としたピラミッド型と保持時間22.00 minのP15 (3-pentadecylphenol) が確認できた (第5図)。このMSクロマトグラムの結果は、日本・中国及び韓国産漆の主成分とするウルシオールのピーク群の特徴と一致した。したがって、漆塗容器の赤色塗膜試料・サンプルNo.1の漆の種類はウルシオールを主成分とする*Toxicodendron vernicifluum*の木の樹液を利用したものであると特定した。

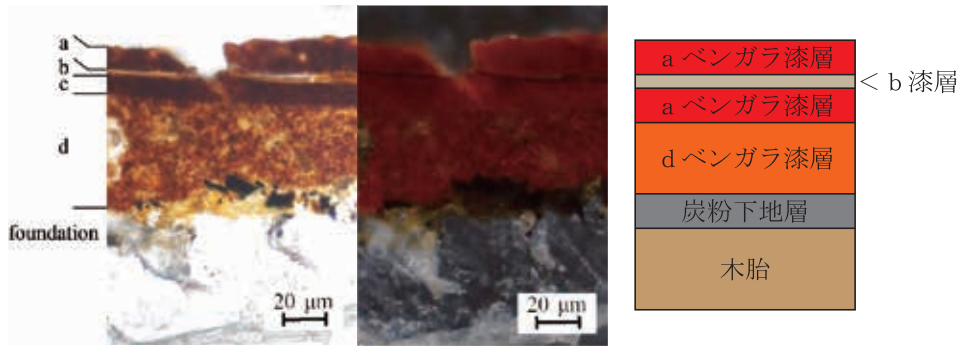
また、MSクロマトグラムm/z 60からパルミチン酸、ステアリン酸および脂肪酸類が確認できた (第6図)。したがって、本赤色塗製品には、漆とともに油が混ぜられていたと考えられる。

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。

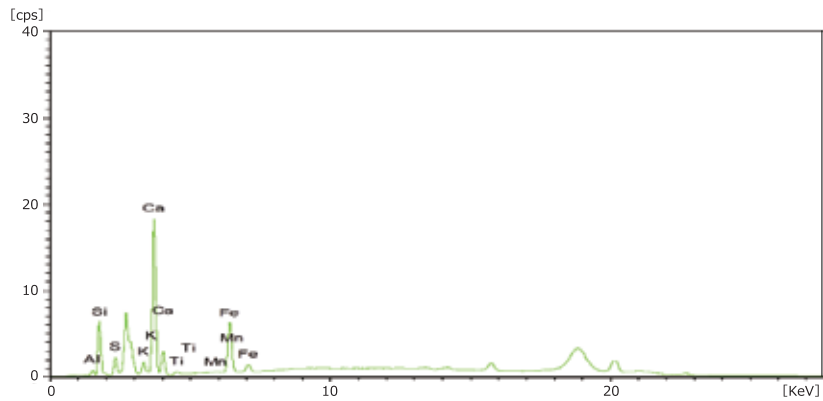
### (3) Sr同位体比分析

漆の産地を推定する手法として漆に含まれる微量のストロンチウム (Sr) 同位体比を測定する手法がある。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。

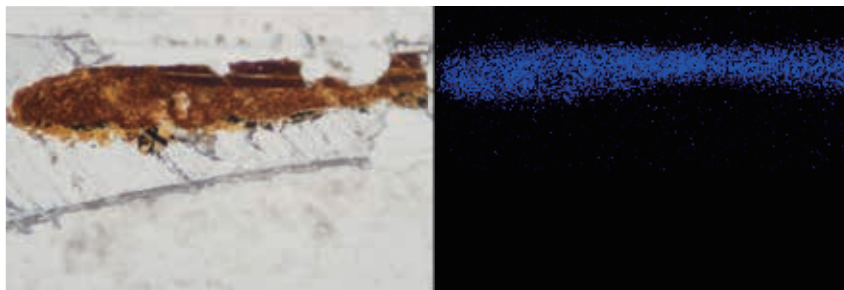
漆は地下茎からカルシウム (Ca) と共にストロンチウムを吸い上げ漆液中に保存するため、漆液のスト



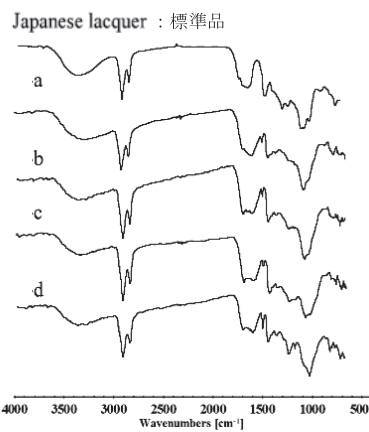
第1図 クロスセクション写真と塗装模式図  
 \*左：透過光、中央：偏光（500倍）



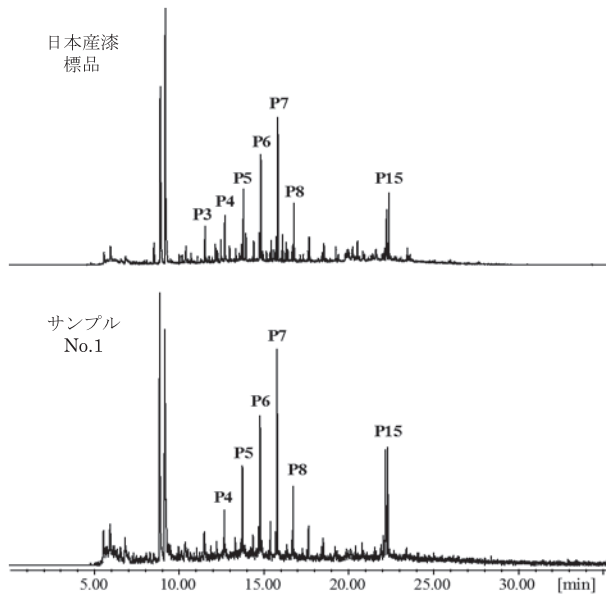
第2図 蛍光X線分析の結果



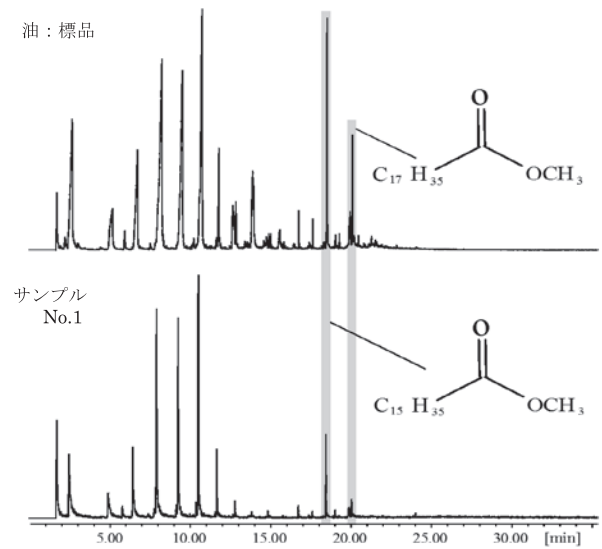
第3図 クロスセクション写真と ED-XRF マッピング分析結果  
 \* 上層のブルーは Fe



第4図 a～d層の FT-IR スペクトル



第5図 MSクロマトグラム (m/z 108)



第6図 MSクロマトグラム (m/z 60)

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。

赤色漆製品に使われた漆は、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。このウルシの木は、日本だけでなく中国にも生育していて漆塗りに利用されている。そこで<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Srの同位体比を測定した。その結果<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0.7108であり、日本産の漆であることが分かった。<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Srの同位体比は、日本列島のその比は<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0.710以下で、これに対して中国大陸の漆は<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr=0.712以上である。このことから、雷下遺跡から出土した赤色の漆製品に使われた漆は日本産であることがわかった。

#### 4. まとめ

雷下遺跡からは縄文時代前期と後期の漆塗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付いて一地域・同一遺跡の中で比較する事も可能であることから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。

この度雷下遺跡から出土した赤色漆製品について複数の手法の科学分析で分析評価した。その赤色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、そのウルシの木は日本で生育した木で、

そこから採取された樹液であることがわかった。その漆には油が混合されていた。漆製品の赤色はベンガラが顔料として用いられていたこともわかった。赤色漆製品の塗装構造はクロスセクション分析の結果、5層の塗装が施され、下地には炭粉が使われ、明確な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。

雷下遺跡から出土したこ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、複雑な工程技術で漆製品が作られていることである。縄文時代後期には漆塗りの容器や耳飾などの装飾品類、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。近年では漆の理化学的な分析手法が確立し、漆工芸技術の時代的・地域的特性が解明されつつある。多種類の道具に用いられた漆工芸技術も単純なものではなく、時代や地域、そして漆製品に応じた顔料の選別や塗装技術が存在した可能性が高い。本資料は関東地方の縄文時代後期の漆塗りの木胎容器の制作技術を解明する上で興味深い幾つかの事実を明らかにすることができた。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ろう。

雷下遺跡からは縄文の各時期の漆塗製品が出土しており、個々の漆塗製品を科学分析する事で、漆工芸技術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比較する事ができる。より多くの分析事例を増やし、この課題を明らかにしたいと考えている。

この分析は科学研究費補助金基盤研究費「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27-30年度)(代表:宮腰哲雄)の一部を使用して実施した。

#### 参考文献

- 工藤雄一郎・一木絵里・能城修一・佐々木由香 2014「雷下遺跡から出土した丸木舟と木胎漆器の14C年代測定」『研究連絡誌』第75号 千葉県教育振興財団
- (公財)千葉県教育振興財団 2014『研究連絡誌』第75号
- 服部智至 2014「縄文時代早期の丸木舟-千葉県市川市雷下遺跡-」『季刊考古学』第129号
- 本多貴之・宮腰哲雄 2012「漆製品の科学分析」『アルケオメトリア (Archaeometria) - 考古遺物と美術工芸品を科学の目で透かし見る-』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
- 宮腰哲雄 2014「縄文漆工芸にみる技術と多様性」『季刊考古学 縄文の資源利用と社会』別冊21 雄山閣
- 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
- 吉田邦夫 2012「列島の漆・大陸の漆」『アルケオメトリア (Archaeometria) - 考古遺物と美術工芸品を科学の目で透かし見る-』東京大学総合博物館