

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23320167

研究課題名(和文) 漆製品に使われた漆の産地に関する研究

研究課題名(英文) A provenance study of Japanese lacquer "Urushi"

研究代表者

吉田 邦夫 (YOSHIDA, Kunio)

東京大学・総合研究博物館・特招研究員

研究者番号：10272527

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円、(間接経費) 4,110,000円

研究成果の概要(和文)：漆塗膜に含まれるストロンチウムSrの同位体比(Sr-87/Sr-86)を測定することによって、日本列島産と中国産を識別出来ることを初めて示した。ウルシが生育した土壌中のSr同位体比が、漆液に保存され、漆塗膜を形成するまで同位体分別は起きていないことを確認した。赤色顔料を含む漆塗膜についても適用可能である。縄文時代後・晩期の遺跡の漆を分析し、遺跡で生育したウルシから漆液を採取していたことを初めて明らかにした。このことは、埋没していた遺物の同位体比が、続成作用の影響を受けていないことを示しており、この手法が、考古遺物に適用出来ることを実証した。

研究成果の概要(英文)：It was shown for the first time to be able to identify the natural lacquer (Urushi) of the Japanese Islands and that from China by measuring the isotopic ratio (Sr-87/Sr-86) of the strontium contained in the Urushi paint film. Isotopic ratios of strontium in the soil where the lacquer tree grew were preserved in sap, and the isotopic fractionation (changes in isotope ratio) did not occur until the Urushi paint film was formed. The method is applicable to the film containing a red pigment. The Japanese lacquer of the archaeological site of the Late and the Final Jomon period was analyzed, and it was shown clearly for the first time that sap was extracted from the lacquer tree grown at the site. The diagenesis did not influence the isotopic ratios of relics that had been buried, and the method is possible to apply to archaeological remains.

研究分野：人文学

科研費の分科・細目：史学・考古学

キーワード：同位体分析 漆 年代測定 産地同定 考古学 交易・流通

1. 研究開始当初の背景

漆器は日本を象徴する工芸品で、海外で「japan」と呼ばれているが、植物学では、ウルシの原産地は中国、ヒマラヤとされ、日本には初め自生していなかったということが定説となっている。しかし、北海道・垣ノ島B遺跡の漆塗り装身具は約9千年前とされ、中国では最近、浙江省の漆塗り棒が8千年前と判明し、河姆渡遺跡より2千年さかのぼったが、まだ日本の方が約千年古い。

周知のように、漆様塗膜を形成する樹液を分泌する、いわゆるウルシは東南アジア地域に広く分布し、3種類の系統、1)日本・中国ウルシ[主成分:ウルシオール]、2)ベトナムウルシ(アンナンウルシ:ベトナム、台湾)[主成分:ラッコール]、3)ブラックツリー(ミャンマー、タイ)[主成分:チチオール]が知られている。

これらは主成分が異なるので、熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析計(Py-GC/MS)により識別できる。しかし、日本列島産のものと中国のものは、主成分が同じなので、化学分析を行っても、両者を識別することは出来ない。ウルシ、または漆液が、列島産なのか、大陸からの移入品なのかという点が問題となる。2004年まで国内でのウルシの報告例はなかったが、木材解剖学的研究により、ウルシを判別することが出来るようになり、縄文時代だけで三百数十例のウルシが出土していることが判明した。列島内では縄文時代からウルシが生育していたのである。このことは、列島の漆製品が列島産の漆液によって製造されたことを示唆するが、蓋然性を示しているに過ぎない。実証が必要である。

2. 研究の目的

(1) 日本列島産と中国産の識別

漆塗膜中に含まれるストロンチウムの同位体比を測定することにより列島産の漆と大陸産の漆を識別する手法を用いて、縄文時代早期に遡るとされる漆製品の原材料が、果たして列島産であるかどうかを、時代を追って、初めて明らかにする。縄文時代後期、東北地方を中心にして漆文化は隆盛を誇るが、その後やや衰退するものの、アイヌ文化における漆器の重用、琉球漆器の流通をはじめ、現代に至るまで、まさに「japan」として日本を象徴する工芸品としての地位を保っている。歴史の中に登場する漆製品に用いられた漆原料の産地を決定することが、本研究の主たる目的である。

(2) 有機物成分分析、塗膜断面(クロスセクション)分析、ストロンチウム同位体比分析、C-14年代測定などによる、漆および漆製品に適用する漆のキャラクタリゼーション法を確立する。

(3) 同位体比には、列島内での地域差が存在

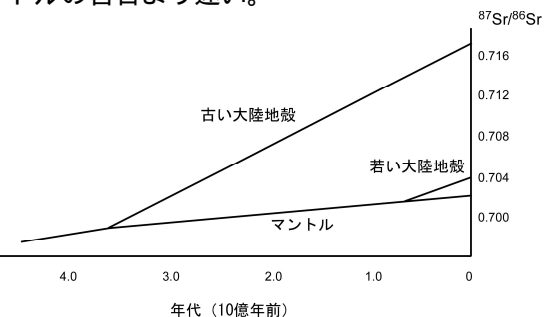
する可能性があるため、これをもとに、漆・漆製品の流通、交易の実体が明らかになるかどうかを検討する。特に、時代は下がるが、近世アイヌ漆器、琉球漆器について、分析を行い、流通、交易の実態に迫る。

3. 研究の方法

(1) 植物中のストロンチウム同位体

カルシウム Ca は植物にとって必須元素の一つで、生育している土壌から吸収され、植物組織に運ばれる。ストロンチウム Sr は同族元素なので、Ca と似た性質をもち、同じように振る舞う。

Sr には、質量が異なる4つの安定同位体、 ^{84}Sr (存在度; 0.56%)、 ^{86}Sr (9.86%)、 ^{87}Sr (7.00%)、 ^{88}Sr (82.58%) が存在する。このうち、 ^{87}Sr は、ルビジウム ^{87}Rb (半減期 481 億年) のベータ壊変で時間と共にわずかながら増加する。この変化を見る指標として、変動しない ^{86}Sr の個数との比である $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比を用いる。この値は、Rb 濃度と時間によって変化する。Rb 濃度が大きい物質では、Sr 同位体比の変化速度は大きくなる。地球では、マントルの岩石が部分的に融けて出来た大陸地殻の岩石は、マントルよりも Rb 濃度が大きい。このため、Sr 同位体比の変化は、マントルの岩石より速い。



日本列島は、起源や年代が異なる岩石がモザイクのように混ざっているが、平均すると、より古い時代にマントルから分化した中国大陸の岩石より若い年代をもつ。この性質を利用して、日本列島産漆と中国産漆を識別することが出来る。

(2) 現生の漆塗膜の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比

日本産漆液資料(6地点7資料)、中国産漆液資料(4地点で採取された市販の漆材料)、ベトナム産漆液を用い、ガラス板上に漆塗膜を作成。数十mgの漆塗膜を切り取り、有機物を溶解除去、妨害元素を除きSr成分を分画する。マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析計(MC-ICP-MS)を用いて、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位体比を測定し、四重極型 ICP-MS を用いて Sr 濃度を測定する。

(3) 土壌成分・ウルシ・漆塗膜の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比

いくつかの漆産地について、栽培土壌、ウルシの木、漆液の Sr 同位体比を分析する。漆液に含まれる Sr の起源、土壌~漆液の同位体分別効果について検討する。

(4) 縄文時代の漆

発掘された縄文時代（および弥生時代、古代）の漆製品、漆液について、Sr 同位体比を測定し、日本列島産の漆を使用しているかどうかを分析する。遺跡から出土した、ウルシ（または土壌、他の樹木資料）、漆液、漆製品の三点セットで、測定を進める。三者の同位体比が一致して初めて、列島産の漆原料によって漆製品が製造されたことが実証される。

また、ベンガラ漆・朱漆や黒漆など顔料が添加されていることが多いが、このような資料についても分析が出来るかどうかの検討、確認を行う必要がある。

(5) 琉球漆器、アイヌ漆器の分析

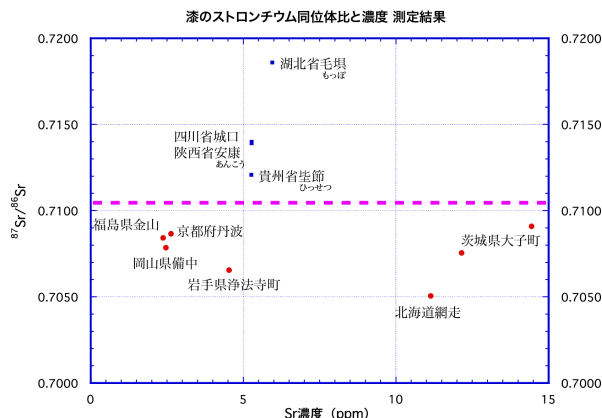
琉球では、1429年の琉球国成立以前から、中国の影響を受けて漆工芸技術は確立していたと思われる。沖縄にはウルシは生育しないとされてきたが、文書を基に17世紀までは生育していた可能性が指摘されている。伝世品と発掘品について、Py-GC/MSを用いて主成分を同定した上で、Sr同位体比、漆膜断面分析を行い、製作地、交易・流通について検討を行う。アイヌ漆器も、本州島から持ち込まれたものなので、同様の検討を行う。

4. 研究成果

(1) 現生漆塗膜の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比：列島 vs 中国

日本産漆液資料（6地点7資料：）、中国産漆液資料（4地点で採取された市販の漆材料）について、Sr濃度、同位体比を測定した。

同位体比分析の結果、日本産は $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値が、0.705-0.709 であるのに対して、中国産は 0.712 -0.719 であり、ストロンチウム同位体比により、両者が識別出来ることを初めて示すことが出来た。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値は、約 0.711 を境にして、二つのグループにきれいに分かれたのである。この差は、とても小さなものだが、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値は、きわめて小さな誤差で精密に測定することが出来るので、両者を十分に識別することが出来る。

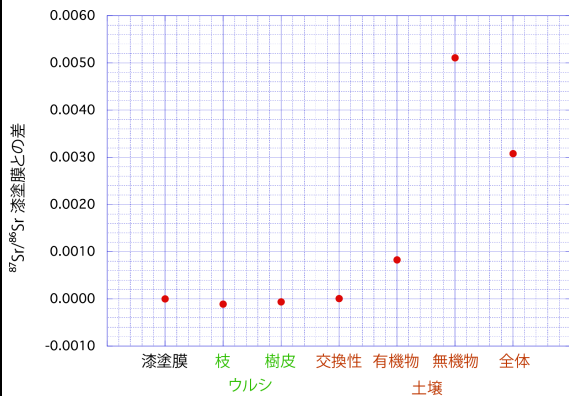


また、漆塗膜のストロンチウム濃度に関して、中国産4資料は、5~6ppmの値で、ほぼまとまった値を示すのに対して、日本産は、2~5ppmのグループと、11~14ppmを示す比

較的高濃度のグループに二分されている。二つのグループは、列島における地域的な特徴を示しているわけではないように見える。

(2) 土壌成分～漆塗膜：Srの挙動

漆液に含まれているSrが土壌のどのような構成成分に由来するかを検討し、Srが土壌からウルシに取り込まれ、ウルシ樹木から樹液（漆液）が分泌されるまでの過程で、同位体比が変化するかどうか（同位体分別効果が存在するかどうか）を検討した。



通常、植物は土壌中の「交換陽イオン成分」を吸収するとされている。土壌を 1.0M 酢酸アンモニウム水溶液で処理して、この成分を抽出した。また別に、硝酸加熱による「有機物成分」、残存物をフッ酸などで完全に分解した「無機物成分」を抽出し、同位体比を測定し、樹木、漆液と比較した。数値の差が小さいので、漆塗膜の同位体比との差を縦軸に示している（茨城県大子産漆を使用）。

漆塗膜の Sr 同位体比は、交換性成分を反映しており、土壌～漆液での同位体分別効果は無視できることが判明した。他の日本国内4産地7資料についても、漆塗膜と交換性成分の測定を行ったが、やや差がある1例を除いて、よく一致した値が得られた。漆塗膜の Sr 同位体比を測定すれば、その漆液を産出したウルシが生育した土地の Sr 同位体比が得られることを明らかにした。

(3) 縄文漆など出土資料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比

これまでに、主として、縄文時代後期、晩期、弥生時代中期、平安時代、鎌倉時代などの資料について、同位体比を測定した。

新潟県胎内市野地遺跡（縄文時代晩期）から出土した資料は、土器片に残された漆液（ ^{14}C 年代値：2980 ± 35 BP）、胎が消失した赤色漆膜（2920 ± 35 BP）の分析を行った。土器片から採取した漆液の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は、0.7094、赤色塗膜は 0.7056 であった。前者は、土器の胎土が混入したために高い値が得られたものと推測される。また、後者は、ベンガラ漆であったが、測定試料を調製する段階でベンガラを分離することが出来る。分離したベンガラ試料の測定値は、0.7117 であり、閾値を上回っている。赤色顔料に関しては、測定試料を調製する際に分離することが出

来るので、大きな問題が生ずることはない。
東京都東村山市下宅部遺跡は、漆掻きの跡が残っているとされる杭が出土している遺跡である。漆掻きの跡が残るウルシ、漆液、土壌、計8資料について測定を行い、よく一致した値を得ている。埋蔵中の続成作用は、同位体比に大きな影響を与えていないものと考えられる。縄文時代の発掘資料についても、この手法が適用できることを示している。漆塗膜については、残念ながら資料の質量が少なく、測定できなかった。必要な資料の量は、Sr濃度に依存するが、最大20~30mg程度が必要になる。¹⁴C年代測定は10mg以下で可能なので、いかにも大きい。今後の課題である。

(4) 漆資料分析のプロトコル

漆製品(漆液を含む)を分析する場合の標準的な手順を確立した。資料の表裏を写真撮影 蛍光X線分析(クリーニング前) 色度測定(クリーニング前) クリーニング 熱分解-ガスクロマトグラフィー/質量分析(Py-GC/MS) クロスセクション分析(可能であれば、胎を含めた断面試料を作成) Sr同位体分析試料採取、Sr抽出、濃度、同位体比測定 年代測定試料採取、測定試料調製、年代測定 蛍光X線分析(クリーニング後:マッピングを含む) 色度測定
資料によっては、分析するための試料量が不足していたり、漆が劣化・消失している場合もあるので、一部の分析を割愛せざるを得ないこともある。

(5) 琉球漆器の分析

琉球漆器に関しては、科学研究費(基盤研究(B))「琉球漆器の漆原料分析に関する研究(平成24~26年度)」(研究代表者:明治大学・理工学部・宮腰哲雄教授)との、共同研究を行ってきた。本州島の漆資料に比して、複雑な様相が明らかになりつつある。
使われている漆は、日本・中国漆だけでなく、アンナンウルシ、ブラックツリーも使われ、しかも、混合している場合もある。
これまでに分析した資料の中で、日本列島の数値領域に入るものは、1例のみであった。これは、ウルシオールを検出した数資料の内の一つである。今後、木胎のSr同位体比を測定することで、用いた漆の産地と漆製品の製作地を推定し、漆液と漆製品の交易と流通に関して検討を進める計画である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計19件)

YOSHIDA, K., KUNIKITA, D., MIYAZAKI, Y. and MATSUZAKI, H., Dating and stable isotope analysis of charred residues on

the Incipient Jomon pottery (Japan). *Radiocarbon*, 査読有、55, 2013, pp.1322-1333

DOI:10.2458/azu_js_rc.55.16377

LU, R., HONDA, T., KAMIYA, Y., YOSHIDA, K., MIYAKOSHI, T., Analysis of Japanese Jomon lacquer-ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 査読有、103, 2013, pp.68-72.

DOI:10.1016/j.jaap.2012.10.017

MIYAZATO, M., LU, R., HONDA, T., KAMIYA, Y., MIYAKOSHI, T., Lao lacquer culture and history -Analysis of Lao lacquer wares-, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 査読有、103、2013、pp.17-20

DOI:10.1016/j.jaap.2012.10.005

本多貴之、宮腰哲雄、宮里正子、岡本亜紀、「歴史的な琉球漆器の科学分析と漆工技術」、よのつぎ・浦添市文化財部紀要、第8号、2012、pp.37-46

Le Ho, A.S., Regert, M., Marescot, O., Duhamel, C., Langlois, J., Miyakoshi, T., Genty, C., Sablier, M. Molecular criteria for discriminating museum Asian lacquerware from different vegetal origins by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 査読有、710, 2012, pp.9-16.

DOI: 10.1016/j.aca.2011.10.024

[学会発表](計19件)

宮腰哲雄、「歴史的な漆工芸品の分析」、日本分析化学会第62年会、2013年9月10日、東大阪

武藤龍一・中井俊一・吉田邦夫・本多貴之・宮腰哲雄、「Sr同位体比測定法を用いた漆製品の産地推定」日本文化財科学会第30回大会、2013年7月6日、弘前

Miyakoshi, T., Honda, T., Lu, R., Miyazato, M., Yoshida, K., Nakai, S. Identification of Ryukyu lacquerwares by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr isotope ratio measurement, Asian Lacquer International Symposium, Art Conservation Department, 2013年5月20-24日、Buffalo, USA

Lu, R., Honda, T., Kamiya, Y., Yoshida, K., Miyakoshi, T. Analysis of Japanese Jomon lacquer-ware by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, 19th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2012年5月21-25日、Linz, Austria

佐藤正教・吉田邦夫・中井俊一・宮腰哲雄、「漆の産地識別」、日本文化財科学会第28回大会、2011年6月11日、筑波

〔図書〕(計 8件)

吉田邦夫 編著、東京大学総合研究博物館、
『アルケオメトリア-考古遺物と美術工芸品
を科学の眼で透かし見る-』2012、288 頁

6 . 研究組織

(1)研究代表者

吉田 邦夫 (YOSHIDA, Kunio)
東京大学・総合研究博物館・特招研究員
研究者番号： 1 0 2 7 2 5 2 7

(2)研究分担者

宮腰 哲雄 (MIYAKOSHI, Tetsuo)
明治大学・理工学部・教授
研究者番号： 0 0 0 6 2 0 1 8

(3)研究分担者

中井 俊一 (NAKAI, Shunichi)
東京大学・地震研究所・教授
研究者番号： 5 0 1 8 8 8 6 9