

# 漆の分析に関する研究

—(第1報) 比重差を利用する分離—

見 城 敏 子

## 1. はじめに

漆は空気中で主成分のウルシオールが酸化重合して硬化する。硬化した漆膜は硬化時の雰囲気湿度、酸素濃度などにより多少異なるが、特有の赤外吸収スペクトル (IR スペクトル) を示す<sup>1)</sup>。従って、漆が夾雑物のない状態で存在する場合には同定は比較的容易である。ところが、古墳や遺跡からの一見漆状の出土品にはその付近の土壌、地の粉などが強力に付着しており、これら夾雑物が多い場合には、IR スペクトルから漆であると判定することは極めて困難である。そこで、どうしてもこれらの無機夾雑物の分離が必要になる。化学的な作用を行わず、混合物を物理的に各成分に分離する方法があれば、分離した (化学変化を受けてない) 各成分についての特性 (例えば IR スペクトル) の測定によって、そのものの同定が可能となる。

今回は、物理的性質として比重を利用した分離を試み、可能なことがわかったので、ここに報告する。

## 2. 実 験

### 2-1 分離用媒質の選択

漆中に混在する成分としては、土壌、地の粉 (比重約 2.5)、ベンガラ (比重, 5.1~5.2)、朱 (比重8.09) の無機物質が多く、比重は 2.0 以上である。漆の比重に関しては文献値がないので昭和41年に塗膜を作成し、空気中に約12年間放置した漆膜について、四塩化炭素と無水エタノールとの種々の比率の混合溶媒中における浮沈状況 (20°C) を調べたところ、次のような結果を得た。この漆膜の比重 (d) は、1.13~1.30であることがわかった。

#### CCl<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 混合液

容量比	比重 (d)	漆膜の状態
7 : 3	1.38	浮く
6 : 4	1.30	浮く
5 : 5	1.21	沈む
4 : 6	1.13	沈む

ウルシオールの比重は文献によると<sup>2)</sup>、0.9687 であるが、生漆は20~30%の水、ならびに合計10%程度のゴム質、含窒素物など (いずれも比重は1より大きい) を含むので、比重は1に近いと思われる。生漆は空気中で水分を放出しながら酸素を取入れて重合して行くにつれて比重が増加するものと思われる。酸化重合は少なくとも6年以上継続することがわかっているので<sup>2)</sup>、漆膜の比重は必ずしも一定なものでないことがわかる。しかし、12年後の漆膜と、それ以後のものではそれほど比重差は大きくならないと考えられるので、(12年以後の酸素吸収がそれほど大きくない) 漆膜の比重は1.3より大きくはならないであろう。

従って、比重が1.3より大きく、2.0以下の溶媒を用いれば無機物と漆膜との分離が可能であ

ると考え、 $d_4^{20} = 1.63195$ の四塩化炭素を選んだ。四塩化炭素は漆膜をほとんど溶解しないが、漆中に時により混合される植物油などのよい溶剤であるので、植物油が混在していても溶解除去されるという利点がある。また外観が漆に似たアスファルト類も四塩化炭素に可溶なのでこの分離もできる。

### 2-2-1 試薬

使用した四塩化炭素は特級であり、水浴上で蒸発した場合に残査がないこと、およびKBrと混ぜた後完全に蒸発させてからIRスペクトルを測定する時何らの特性吸収を示さないことを確めた。

### 2-2-2

試料を乳鉢でよくすりつぶした後、四塩化炭素中で $20^{\circ}\text{C}$ において振盪し、約1日間静置する。

a. 上部に浮上するものを集め、四塩化炭素で十分に洗った後乾燥し、KBr法でIRスペクトルを測定する。

b. 四塩化炭素が褐色に変色する場合（例えばアスファルト存在時）には四塩化炭素層を濾過し、濾液をKBr板上で蒸発乾固した後、もう1枚のKBr板でサンドイッチにしてIRスペクトルを測定する。

c. 沈澱物（無機物）を分離し、四塩化炭素で、洗った後、蒸発乾固させ、IRスペクトルを測定する。

## 3. 結 果

### 3-1 モデル測定

図-1のIRスペクトルを示す漆膜と地の粉をメノウ乳鉢で十分に粉碎混合した。この混合物のIRスペクトルは図-2のようになる。図-2を図-1と比べると $1065\text{ cm}^{-1}$ 、 $1275\text{ cm}^{-1}$ 、 $1430\sim 1460\text{ cm}^{-1}$ 、 $1590\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 付近などの漆膜の特性吸収（図-1）が図-2では判然とせず、逆に図-2は $1100\text{ cm}^{-1}$ 付近に大きな珪酸塩の吸収がみられる。この混合物を四塩化炭素で分離し、浮上した部分を濾過、洗浄、蒸発したもののIRスペクトルは図-3のようになる。

図-3は図-1と極めてよく似ており、このことから混合物の四塩化炭素浮上物が漆であることがわかる。従ってこの分離方法で漆と地の粉との分離が可能であることがわかった。

### 3-2 古代漆の分析

出土した古代漆膜を分離しないで、そのままIRスペクトルを測定すると図-4となる。こ

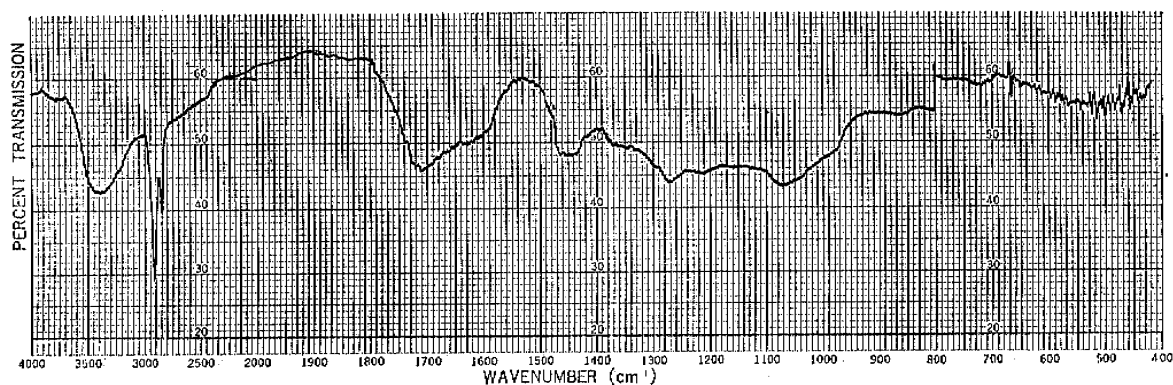


図-1 漆膜試料の赤外吸収スペクトル

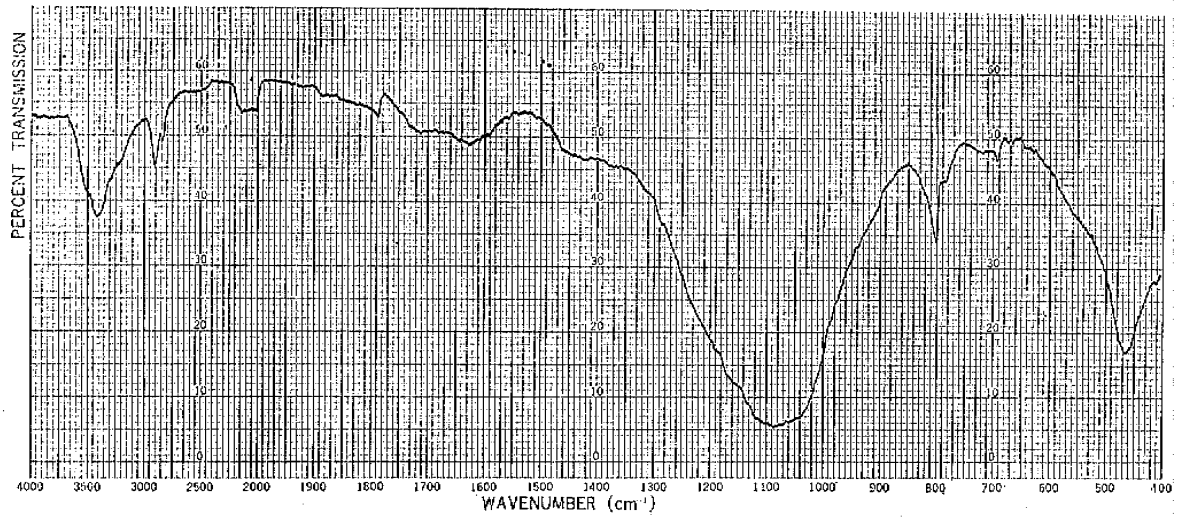


図-2 漆膜と地の粉混合試料の赤外吸収スペクトル

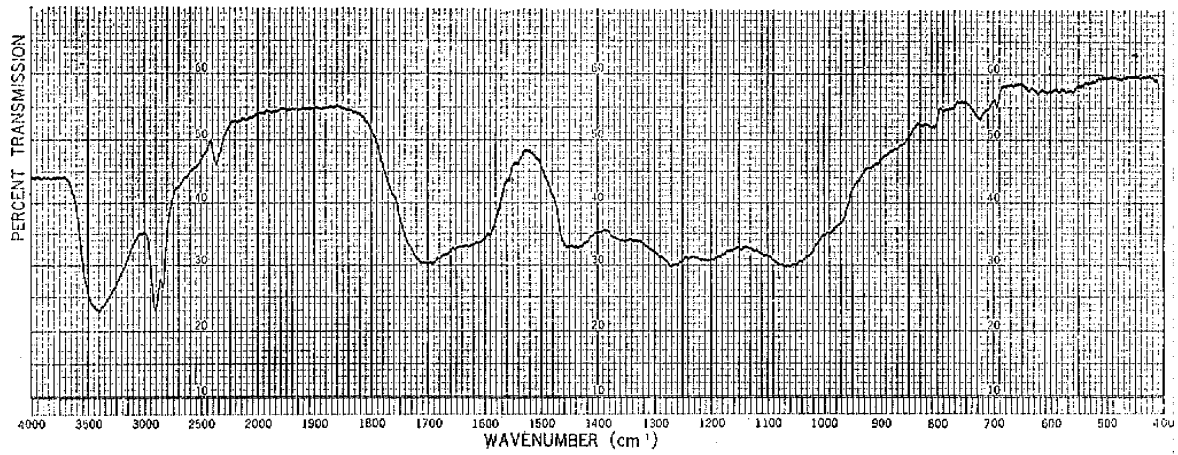


図-3 混合試料（漆膜と地と粉）を四塩化炭素処理したのちの赤外吸収スペクトル

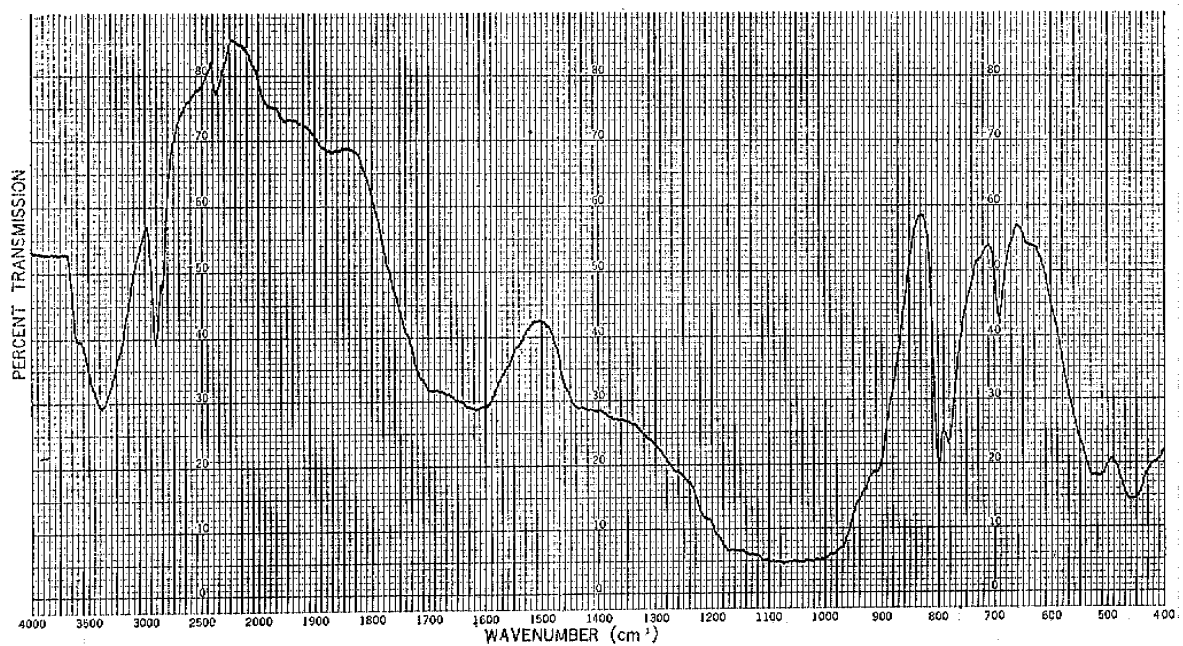
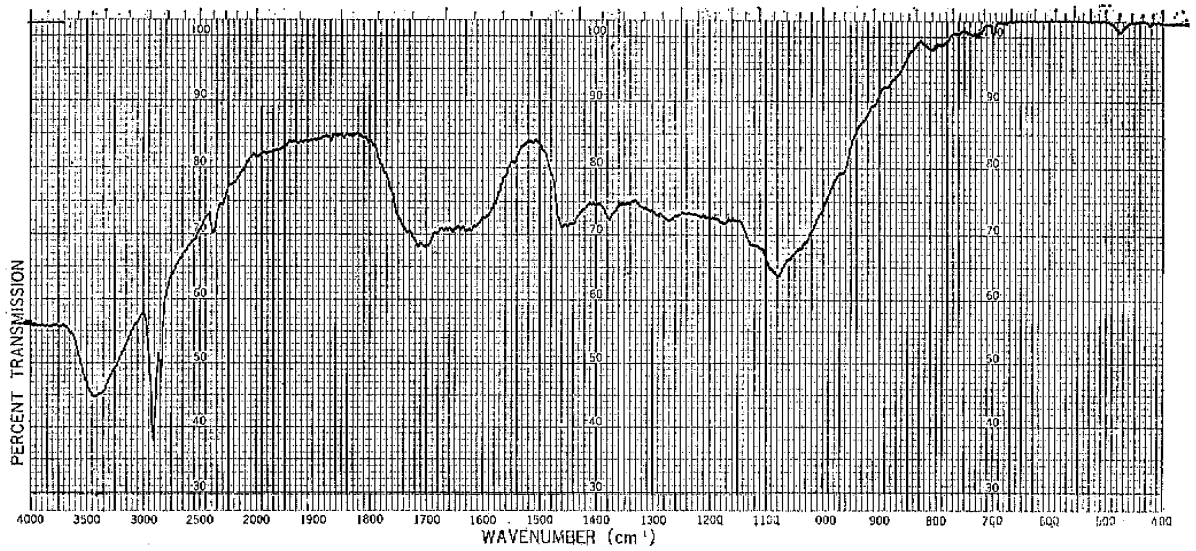
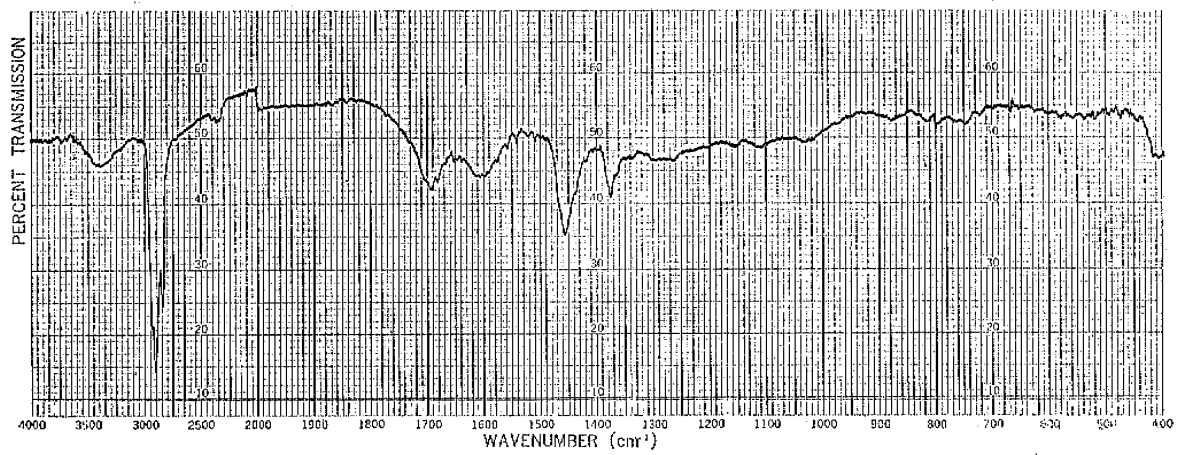


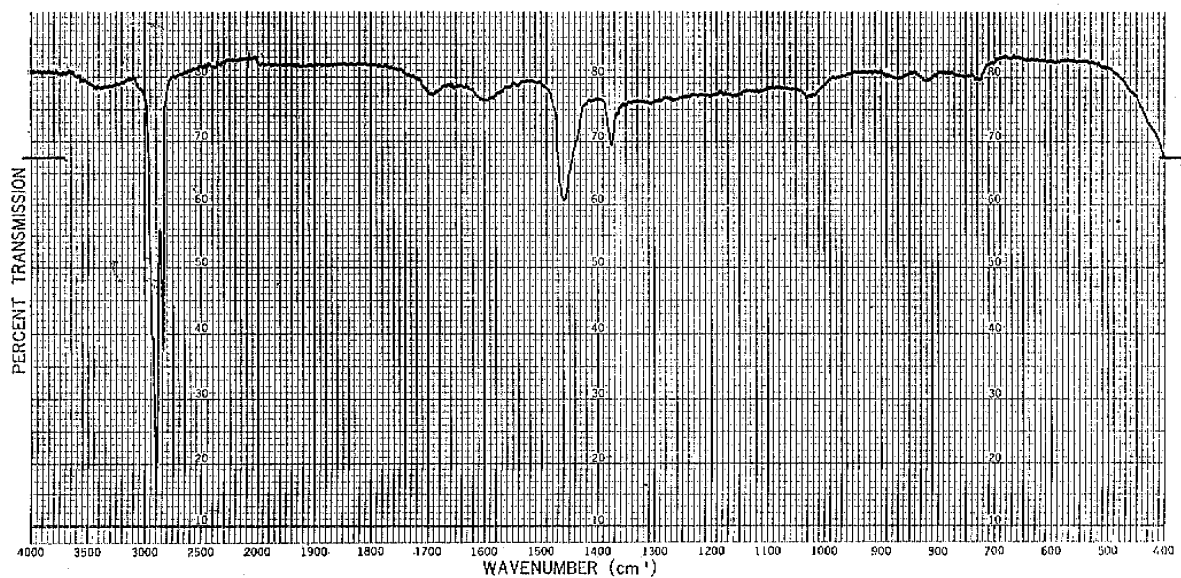
図-4 出土した古代漆膜の赤外吸収スペクトル



図—5 古代漆膜を四塩化炭素処理したのちの赤外吸収スペクトル



図—6 是川遺跡から出土した漆状物質の四塩化炭素可溶成分の赤外吸収スペクトル



図—7 アスファルトの赤外吸収スペクトル

の試料をメノウ乳鉢でよくすりつぶした後、四塩化炭素中で分離した浮上物のIRスペクトルは図-5のようになる。

この場合も図-4では1100, 800, 690, 600, 525  $\text{cm}^{-1}$  に珪酸塩, ベンガラ吸収が大きく、漆か否かを判定することができないが、図-5ではこれらの吸収がなくなり、1080, 1270, 1435~1460, 1600~1700  $\text{cm}^{-1}$  付近の漆の吸収が図-1によく似ており、漆であることがわかる。

### 3-3 是川遺跡出土品の分析

是川遺跡から出土した漆状物質に似た黒い塊を四塩化炭素中に入れると、直ちに溶解し、褐色の溶液となる。この一部をとって、KBr板上で蒸発した後KBr板サンドイッチ法でIRスペクトルを測定すると、図-6のようになる。図-6はアスファルトを四塩化炭素に溶解し、KBr板上で蒸発乾燥させ、KBr板サンドイッチ法で測定したIRスペクトル(図-7)とよく似ており、アスファルトまたは類似物質であることがわかる。従ってアスファルト類と漆とは四塩化炭素を用いることにより分離し、IRスペクトルで同定することができる。

## 文 献

- 1) 見城敏子「漆塗膜の硬化および劣化過程の赤外吸収スペクトル変化および漆工品保存に関する研究」色材協会誌46巻 p. 423 1973年
- 2) 化学大辞典 共立出版, p. 808 1967年

## Studies on Analysis of Japanese Lacquer

### (Part 1.) Utilization of the Difference in Specific Gravity for Analysis of Japanese Lacquer

Toshiko KENJO

Since Japanese lacquer has some characteristic absorption spectra in the region of Infra red ray, it can be identified by them when it doesn't contain any foreign substance.

However, films of Japanese lacquer excavated or unearthed from ancient tombs or remains usually are intimately admixed with inorganic substances such as "Jinoko" and soils. Accordingly, in order to identify these films as Japanese lacquer, we must separate the lacquer films from those inorganic substances.

Fortunately, such inorganic substances have specific gravities above 2.0 whereas hardened films of Japanese lacquer have a specific gravity ranging between 1.2 and 1.3.

In this paper, the author shows that  $\text{CCl}_4$  having a specific gravity of 1.63195 can be successfully used to separate film of Japanese lacquer from inorganic substance and that the separation technique can be applied to analyse an unearthed ancient article which looks like a Japanese lacquer film.