

# 縄文晩期の塗装について

見 城 敏 子

## 1. はじめに

縄文晩期と推定される青森県八戸市のは川遺跡の泥炭層からは大量の漆器、装飾刀、椀、編んだかごに漆を塗った籃胎漆器、細い材料を結束して漆で固めたものなどが発掘されている<sup>1)</sup>。

長い間泥土中に埋没していたため、素材の木の部分は腐蝕して全く形態を失くしているが、塗膜は腐蝕せず、中には新しく塗ったものかと疑われるくらい光沢のあるものもある。

発掘された出土品の中で、外観から漆工品と思われるものが、はたして、漆なのか否かを尋ねられることがしばしばある。

漆であるかどうかを判定することは非常にむずかしい問題である。

筆者は長年の間、漆の硬化過程を、赤外吸収スペクトル（以下IRスペクトルと略称）の変化を追跡することによって研究し、硬化塗膜の特性をある程度明らかにした。長年の間といつてもたかだか20年であるので、これから縄文晩期の漆を推定することはきわめて大胆なことであるが、出土試料の経過時間に比べて短期間の貧弱な基礎データからでもある程度の推定は可能である。

は川遺跡から出土された壺とその内容物ならびに塗装された土器、鮎川洞穴から発見された土偶のIRスペクトルを測定した。

## 2. 漆のIRスペクトル

出土された塗膜のIRスペクトルを解析するため、まず、漆塗膜の硬化時におけるIRスペクトルの変化について説明する。

### 2.1 漆塗膜硬化時のIRスペクトル変化

生漆を55%RHに放置した場合のIRスペクトルの経時変化<sup>2)</sup>を図-1に示す。図-1からIRスペクトルの経時変化の特徴は948cm<sup>-1</sup>、985cm<sup>-1</sup>の共役ジエンの吸収が急激に減少し、これに代って993cm<sup>-1</sup>の共役トリエンの吸収が出現し、著しく増大することである。また1,720cm<sup>-1</sup>付近の吸収が生じ、6年5ヶ月も依然として増大している。初期の1,652cm<sup>-1</sup>の吸収はウルシオールキノンによるものであるが、ウルシオールキノンが殆んどなくなった後でも共役ポリエン側鎖の酸化により1,655～1,675cm<sup>-1</sup>の領域に幅広い吸収が現われ、増加する。

同じく6年5ヶ月後の硬化塗膜に見られる1,440～1,465cm<sup>-1</sup>の幅広い吸収帶は側鎖の酸化によって生じる-CH<sub>2</sub>-CO-のような活性メチレンなどの吸収と考えられるが、この吸収帶は1,595～1,720cm<sup>-1</sup>の幅広い吸収帶と共に硬化漆塗膜独特のもので、乾性油やペイント類の硬化漆塗膜にない吸収帶である。漆塗膜を同定する際にきわめて重要である。硬化漆塗膜のその他の特徴として1,280cm<sup>-1</sup>、1,215cm<sup>-1</sup>、1,065cm<sup>-1</sup>付近の吸収も同定に役立つ。

## 2.2 漆塗膜のIRスペクトルの紫外線照射による変化

硬化漆塗膜に紫外線を照射すると、側鎖の急激な酸化、分解が起これり、図-2のようにジケトンその他の酸化物生成による $1,725\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収が著しく増大する。紫外線照射を続けると、初め増大した $1,725\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は次第に小さくなる。また、 $1,000\sim1,400\text{ cm}^{-1}$ の吸収も初めは全般的に増加するが、後には次第に減少する。 $1,440\sim1,465\text{ cm}^{-1}$ の吸収も次第に減少する。紫外線照射によって塗膜重量が減少することと考え合わせて、これらの変化は塗膜の一部が分解揮散することによるものである<sup>2,3)</sup>。

## 2.3 酸素補給の不十分な場合の漆塗膜のIRスペクトルの変化

塗膜を空气中に放置した場合、 $1,725\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は徐々に増加するが、塗膜作製5年後に2年間だけ窒素中で保存し、以後再び空气中に放置したものは初めから空气中に放置したものに比べて、図-3のように $1,725\text{ cm}^{-1}$ の吸収が小さい。またポリエチレン袋の中で3年間かかって徐々に硬化した漆塗膜は、図-4に示すよ

うに $993\text{ cm}^{-1}$ の共役トリエンの残存がわずかあるにもかかわらず $1,650\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収がきわめて小さく、さらに $1,650\sim1,670\text{ cm}^{-1}$ 付近の不飽和ケトンの生成が殆んどない。また $1,035\sim1,085\text{ cm}^{-1}$ の幅広い吸収が他の吸収帶に比べて深い。固化物の光沢はきわめてすぐれ、硬さもまたきわめて大きい<sup>2)</sup>。

以上、漆塗膜のIRスペクトルは硬化時の環境、硬化後の保存状況によってかなり変化することがわかる。これらのIRスペクトルの特徴および差異を基準にして、縄文晩期の出土物の解析を試みた。

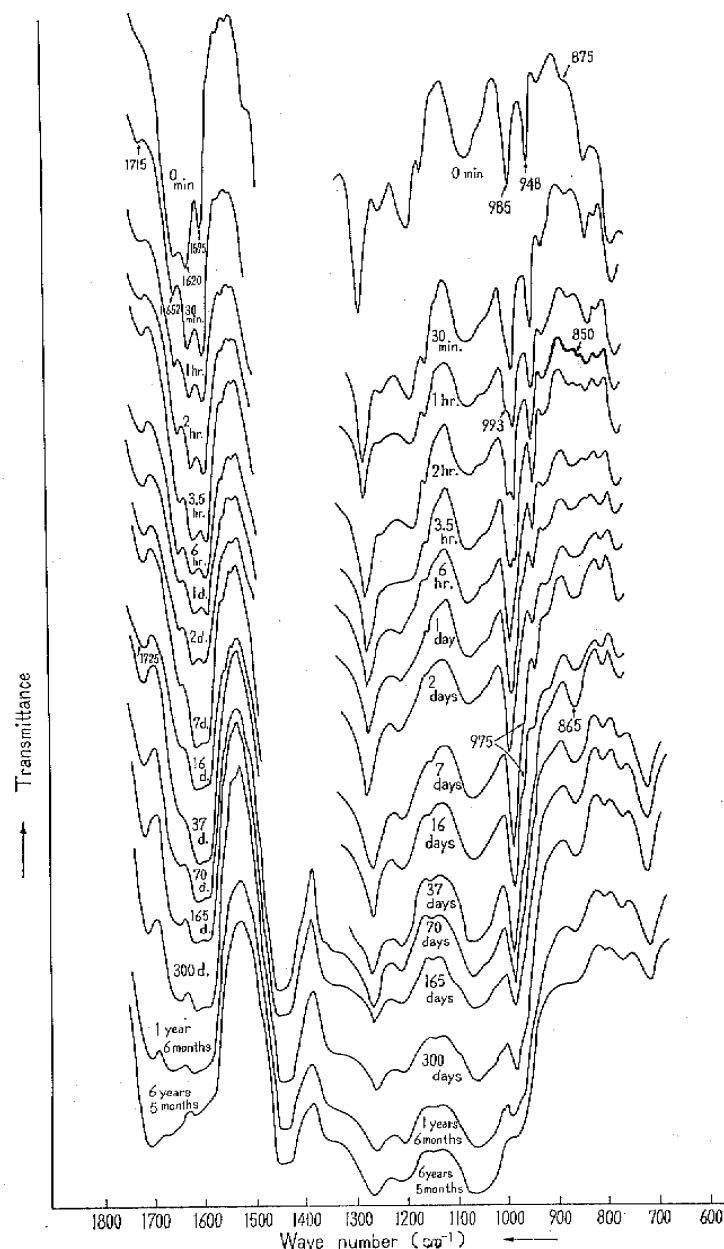


図-1 55%RHにおける漆塗膜のIRスペクトル経時変化

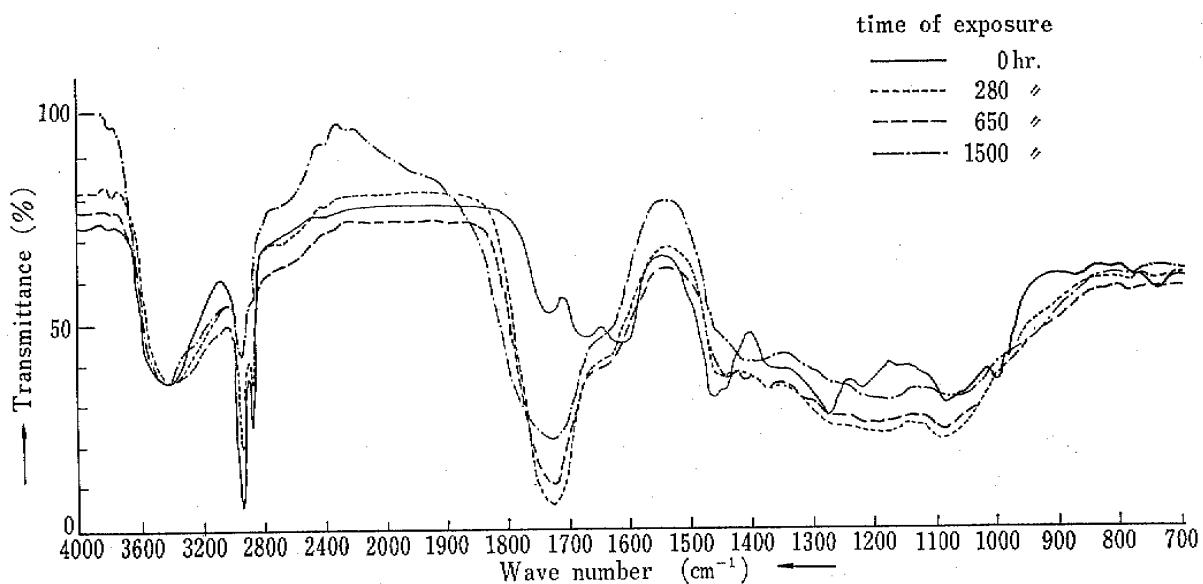


図-2 漆塗膜に紫外線照射したIRスペクトル

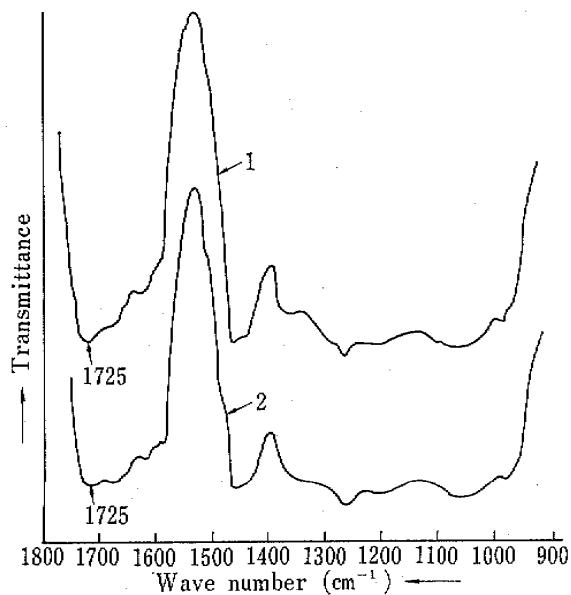


図-3 1. 55% R H中に7年間放置したIRスペクトル  
2. 55% R H中に5年間放置した後2年間チッソ中に放置した後のIRスペクトル

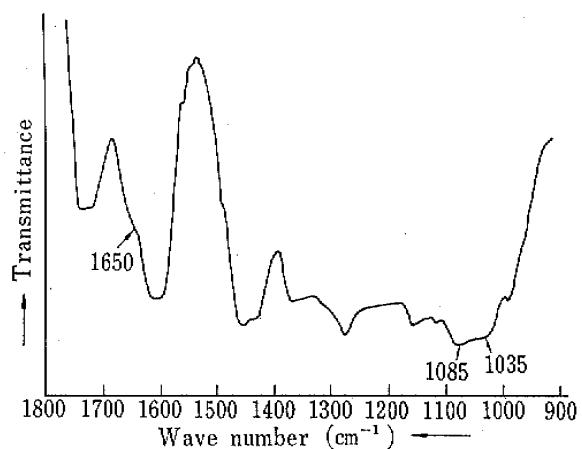


図-4 ポリエチレン袋の中で硬化した漆塗膜のIRスペクトル

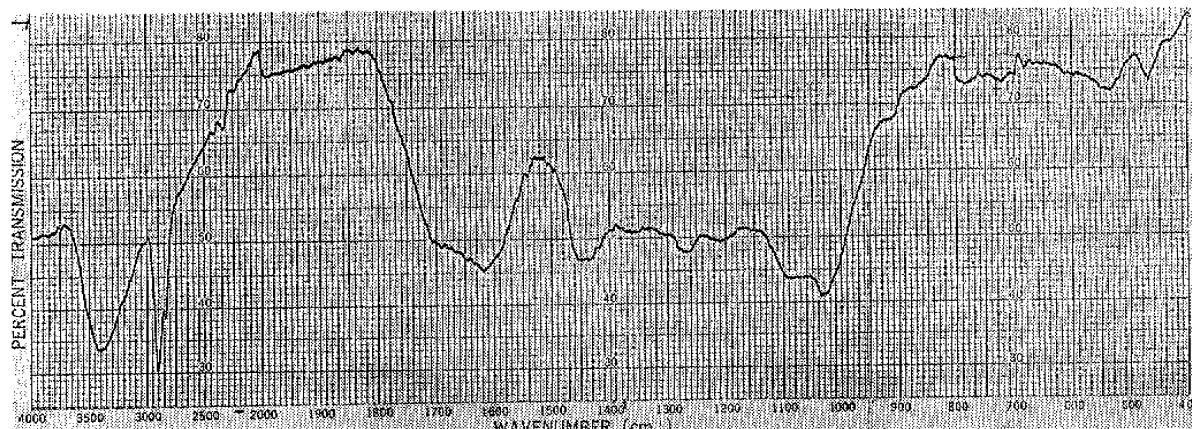


図-5 是川遺跡から出土した壺の中の暗茶褐色漆状物(A)のIRスペクトル

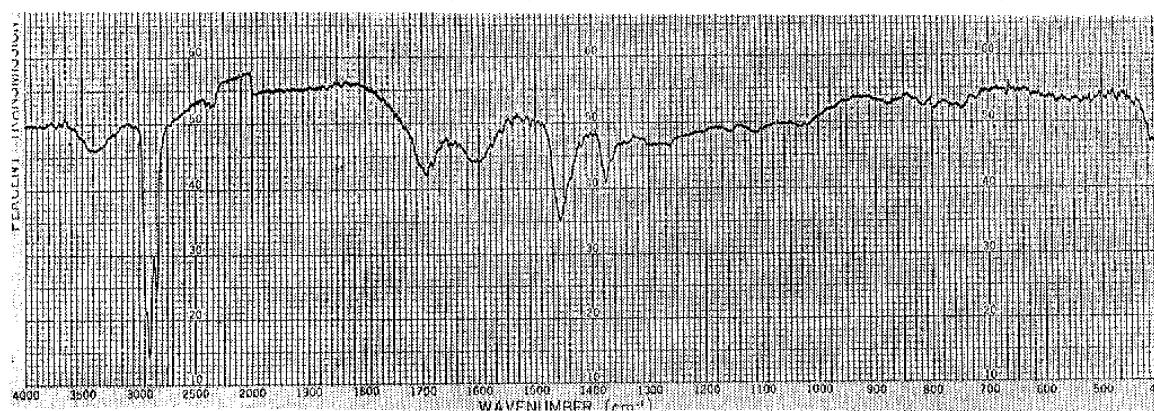


図-6 是川遺跡より出土した塊状物(B)のIRスペクトル

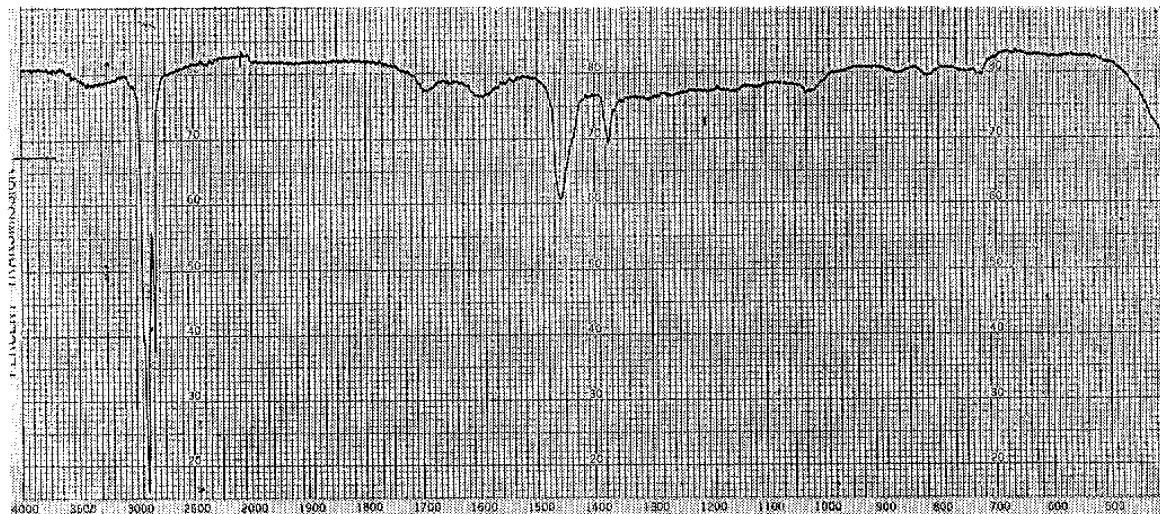


図-7 近代のアスファルトのIRスペクトル

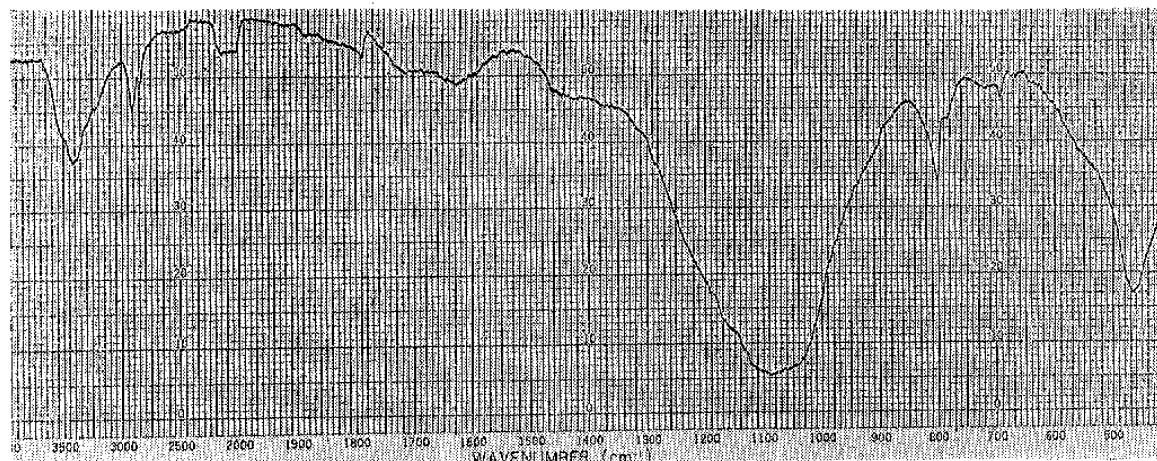


図-8 是川遺跡から出土した土器に塗装した塗布物のIRスペクトル

### 3. 縄文晩期の出土試料

是川遺跡から幾つかの壺が発見されているが、これらの壺の中には光沢がやゝ少ない暗茶褐色漆状塊状物(A)、光沢のある塊状物(B)がある。これらは図-5、6のIRスペクトルに示す。また近代のアスファルトのIRスペクトルを図-7に示す。

図-5は $1,595\text{--}1,720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,430\text{--}1,465\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,280\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,215\text{ cm}^{-1}$ の吸収から漆と

考えられる。また  $1,700\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収の形から酸素がかなり不足の状況下で硬化したものと思われる。この(A)は四塩化炭素に全く不溶である。

一方、(B)は四塩化炭素に易溶で、黒褐色溶液となる。このIRスペクトル(図-6)は  $1,458\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,377\text{ cm}^{-1}$  に双子の鋭い吸収,  $2,920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2,850\text{ cm}^{-1}$  にきわめて大きい吸収があり、且つ  $1,610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,695\text{ cm}^{-1}$  付近に吸収がある点で近代のアスファルト(図-7)に似ている。従って(B)はアスファルトと考えられる。

のことから縄文晩期時代にはアスファルトと漆を塗料として用いたと推定され、壺はこれら塗料の入れ物であったと思われる。

是川遺跡から発掘された土器の塗布物(外観は一見、鮮やかな赤褐色漆状)のIRスペクトルは図-8のようになる。このIRスペクトルだけでは漆か否か判断することは出来ない。この試料をめのう乳鉢で十分に摩碎し、四塩化炭素と混合して十分振盪した後静止させるとA, B, Cの三層に分離する<sup>4)</sup>。

A部, B部, C部を分離し、A, C部はそれぞれ四塩化炭素で十分に洗ってから乾燥した後、B部は沪過して不溶物を完全に除去してから沪液を蒸発乾燥した後、それぞれIRスペクトルを測定すると図-9, 10になる。

A部(図-9)は  $1,595\text{ cm}^{-1}$ ~ $1,720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,440\sim1,470\text{ cm}^{-1}$  の吸収,  $1,280\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,215\text{ cm}^{-1}$

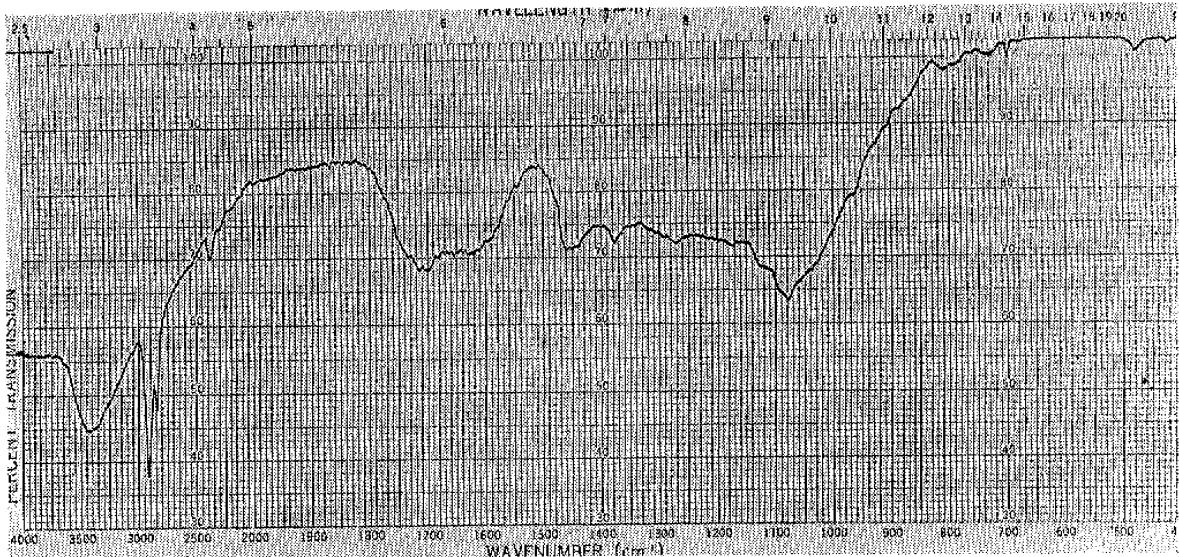


図-9 是川遺跡から出土した土器に塗装した塗布物を四塩化炭素で処理したA部のIRスペクトル

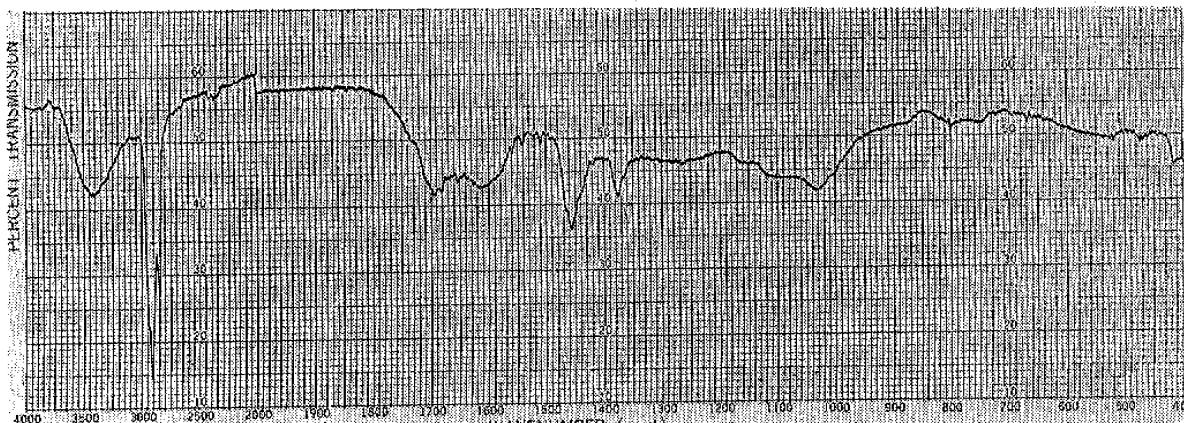


図-10 是川遺跡から出土した土器に塗装した塗布物を四塩化炭素で処理したB部のIRスペクトル

$\text{cm}^{-1}$  の小さい吸収、 $1,040\sim1,070\text{ cm}^{-1}$  の幅広い吸収から見て漆と判断される。また $1,720\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収が大きい点で一時日光に暴露していたものと推定される。B部(図-10)は $2,920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2,850\text{ cm}^{-1}$  の大きな吸収、 $1,458\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,377\text{ cm}^{-1}$  の双子の吸収、 $1,610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,700\text{ cm}^{-1}$  の吸収があり、四塩化炭素に溶解する点でアスファルトであるといえる。C部(赤褐色の沈澱)は湿式定性分析を行った所、水銀は検出されず、殆んど鉄であることを確認した。従って赤色の鉄化合物、すなわちベンガラを着色成分として使用していたことがわかる。

漆にベンガラを混入し、塗布する時、下表のように漆の含水量によって硬化塗膜の外観が著しく変化する<sup>5)</sup>。

表-1 1%ベンガラを含む含水量の異なる漆塗膜の硬化状態

| 漆の含水量 | 硬化膜の色 | 透 明 度 | 光 沢     |
|-------|-------|-------|---------|
| 24.9% | 黒 褐 色 | 不 透 明 | な し     |
| 8.9%  | 暗 褐 色 | "     | 僅 か あ り |
| 4.6%  | 茶 褐 色 | "     | や や あ り |
| 1.3%  | 赤 褐 色 | 透 明   | あ り     |

すなわち漆の含水量が少ない程、塗膜は透明性で、光沢を増し、色が鮮やかになる。漆の含水量を減少させる操作は「くろめ」であり、鮮やかな赤褐色を示す点で既に縄文晩期において、「くろめ」の漆工技術が行われていたのではないかと推論される。

同じく縄文晩期といわれる鮎川洞穴から土偶が発見された<sup>6)</sup>。この土偶の特徴は人体の主要な部分(頭部、両手、心臓、臍、陰部、両足)に嵌め込まれた白色の玉髄のとれた部分に、光沢のある黒色タール状の塗付物が付着している。このIRスペクトルを図-11に示す。

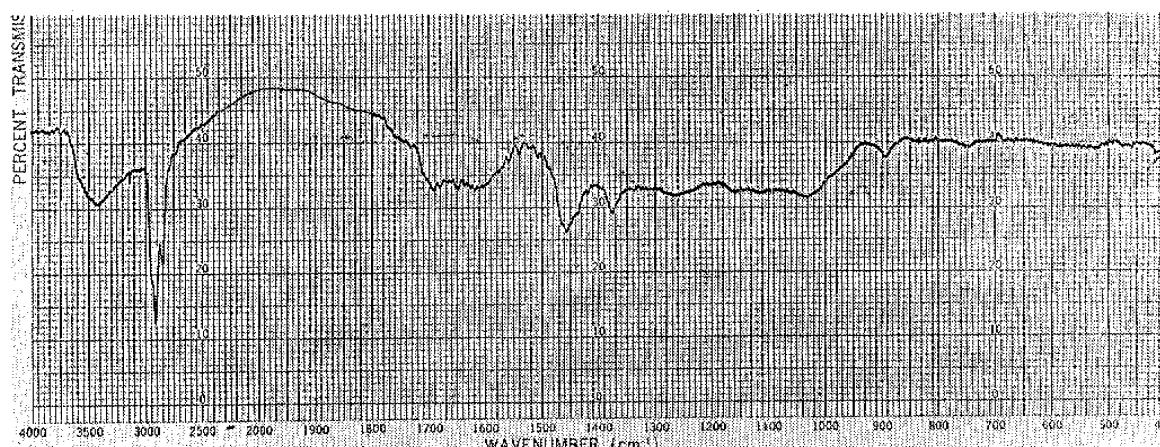


図-11 鮎川洞穴から発見された土偶に嵌められた玉髄の接着剤のIRスペクトル

図からみて、 $2,920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2,850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,695\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,458\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,377\text{ cm}^{-1}$  の吸収から殆んどアスファルトのみであることがわかる。ここではアスファルトを接着剤として使用していたらしい。

#### 4. ま と め

是川遺跡、鮎川洞穴から発掘された漆またはアスファルト状塗装物の塗膜について、IRスペクトル測定を行い、補助手段として四塩化炭素による分離操作を用いることによって分析を行った。その結果、是川遺跡から出土した土器表面には漆、アスファルト、ベンガラが塗布されていることがわかり、ベンガラによる鮮やかな彩色から「くろめ」操作が縄文晩期にすでに

行われていたのではないかと推定された。また鮎川洞穴から発見された土偶に嵌められた玉髓の接着剤としてアスファルトを使用していることがわかった。

なお、試料を提供してくださった東京国立博物館の野口義麿主任研究官に感謝いたします。

### 文 献

- 1) 杉山寿栄男：史前学雑誌 2, 4, 56~58 (1930)
- 2) 見城 敏子：色材協会誌 46, 7, 420~427 (1973)
- 3) 見城 敏子：色材協会誌 40, 2, 92~93 (1967)
- 4) 見城 敏子：保存科学 17号 6~10 (1978)
- 5) 見城 敏子：色材協会誌 44 10 472~473 (1971)
- 6) 野口 義麿：MUSEUM 311号 8 (1977)

### Pigments in Jōmon Period

Toshiko KENJO

Lacquer-like films on the surfaces of potsherds excavated from Korekawa remains and Ayukawa cave were analyzed by means of Infrared Absorption Spectroscopy. The samples were treated with carbon tetrachloride to separate soluble organic matter, and then soluble parts and insoluble parts were subjected to the measurement of Infrared Spectra.

The potsherds excavated from Korekawa remains were found to be coated with Urushi, asphalt and red iron oxide. From the fact that the color of red iron oxide are fresh and bright, it is supposed that the process of "Kurome" might have already been carried out at the late Jōmon Period. Furthermore, it was found that asphalt had been used as an adhesive for keeping chalcedony beads inserted in earthen dolls.