

古代漆の分析の際の前処理

見 城 敏 子

1. はじめに

古代漆は土壌、地の粉などが強力に付着しているので、顕微鏡下で、付着物を丁寧に除去して、赤外吸収スペクトル（IRスペクトル）をとると、珪酸塩の吸収が大きく、IRスペクトルから漆であると判定することは極めてむずかしい。従って、これらの無機夾雑物の分離が必要になる。できるだけ膜に影響がないように四塩化炭素と無水エタノールの混合溶媒で比重差によって漆（比重約1）から土壌、地の粉、ペンガラ、朱などの無機質（比重2以上）を分離する方法がある¹⁾。或る程度の試料量があると分離も可能であるが、微量試料の場合には、完全に分離することは困難である。そこで、漆膜は酸に強いのでフッ化水素酸を使って、処理することにした。室温で46%フッ化水素酸中に漆膜を一昼夜浸漬したもののIRスペクトル（図-1）を元の漆膜（図-2）と比較すると、主要な吸収にほとんど変化がないことが確認された。それ故、ここでは試料に付着した無機物質を四塩化炭素—無水エタノールで分離し、フッ化水素酸で処理した後、IRスペクトルで測定した結果を報告する。

2. 実験方法

0.1g前後の試料を顕微鏡下で、膜と夾雑物とできるだけ分離し、ここに得た膜を次に乳鉢で細かくすりつぶした後、四塩化炭素—無水エタノール（7：3V/V）の混合溶媒（比重、20°Cに於て約1.38）と混合し、特殊分離装置の中で、静置させてから、下層の部分（主として比重2以上の無機物）を取り出して沝過し、得られた沝過残留物を乾燥し、IRスペクトルを測定する。又上層の浮遊物（比重1.3以下のもの）は沝過し、得られた沝過残留物を乾燥して、IRスペクトルをとり、次にこの残留物を更に1mlのフッ化水素酸に一昼夜浸漬し、酸性がなくなるまで水洗した後乾燥し、IRスペクトルをとる。

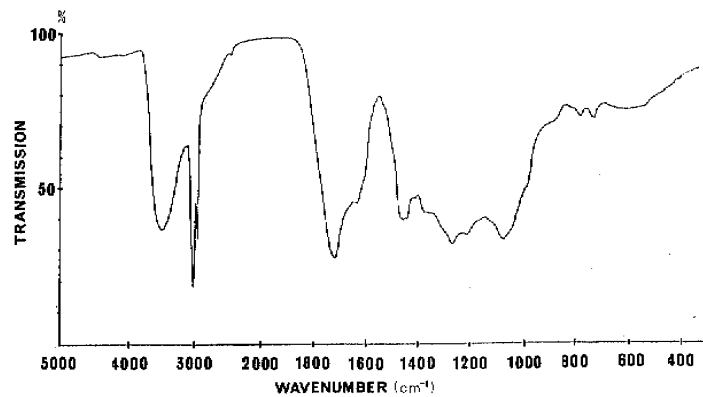


図-1 漆膜を一昼夜フッ化水素酸に浸漬し、水洗後の赤外吸収スペクトル

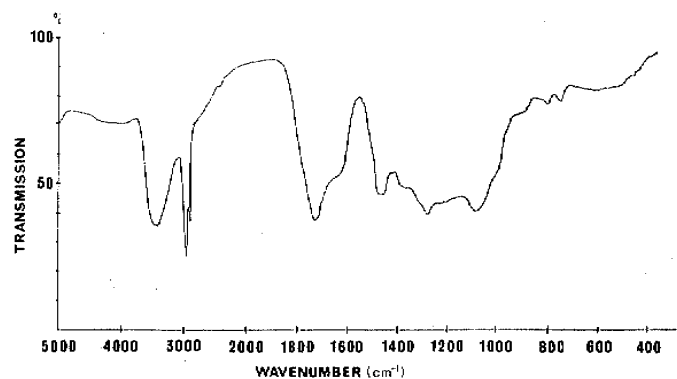
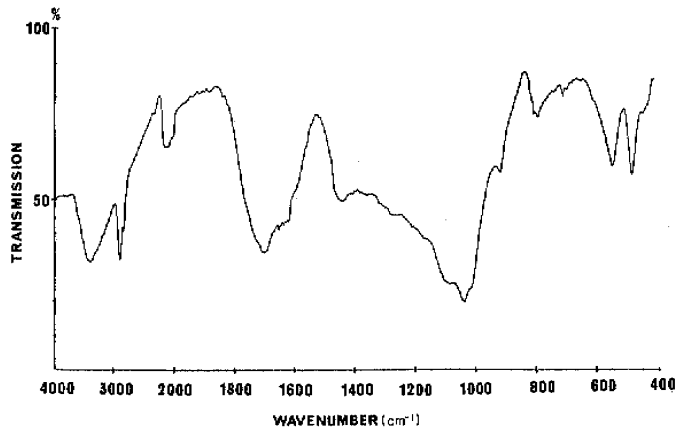
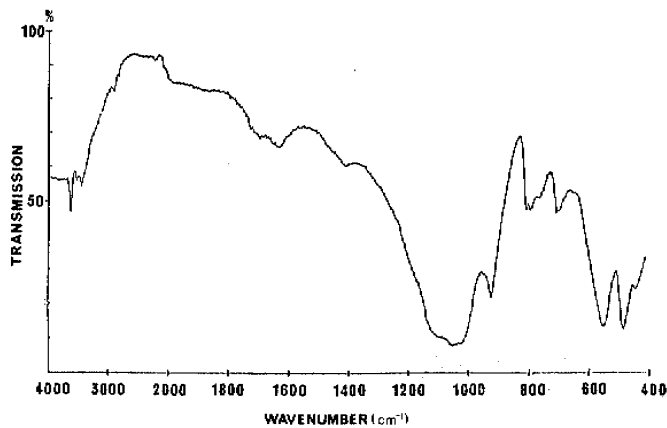


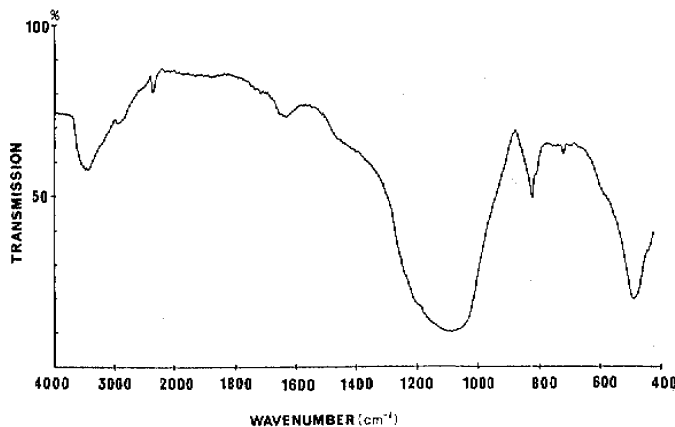
図-2 元の漆膜の赤外吸収スペクトル



図—3 下岡田遺跡から出土した膜（処理前）の赤外吸収スペクトル



図—4 四塩化炭素—無水アルコールの混合溶媒分離し、下層の部の赤外吸収スペクトル（下岡田）



図—5 輪島地の粉の赤外吸収スペクトル

3. 結果および考察

広島県安芸郡府中町下岡田遺跡から出土したつぼの内側に付着していた膜の処理前の IR スペクトル（図—3）は $3,400, 2,920, 2,850, 1,720\sim 1,600, 1,450\text{ cm}^{-1}$ 付近の漆の特性吸収（図—1）を示すことから、漆ではないかと思われるが、 $1,000\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ の吸収（多分珪酸塩による）が非常に強く、更に、それよりも短波長側の吸収が図—1 と著しく異なるので、図—3 からこの試料が漆であると断定することはできない。これは恐らく地の粉、その他の無機成分の混在によるものと思われる。そこで、四塩化炭素—無水アルコールの混合溶媒で無機物質を分離し、下層の部分（オークル色）と上層の部分（褐色）の IR スペクトルを測定した。下層の部分の IR スペクトル（図—4）は $1,600\sim 1,720\text{ cm}^{-1}$ （種々のカルボニル）による吸収は小さく、 $2,850, 2,920\text{ cm}^{-1}$ の吸収が無く、 $1,000\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ の吸収が大きく出ている。図—4 と輪島地の粉の IR スペクトル（図—5）とを比べると、細部では異なる点もあるが、 $1,000\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ の大きい珪酸塩の吸収があり、全体の形状が似ている点で珪酸塩の土質と考えてよいと思われる。また、上層の褐色の部分の IR スペクトル（図—6）を比べると $1,280, 1,430\sim 1,460, 1,590\sim 1,720\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収は漆の特性吸収とほぼ似ているが、 $470, 540, 1,030\text{ cm}^{-1}$ に吸収があること、 $2,850$ と $2,920\text{ cm}^{-1}$ の吸収が $3,400\text{ cm}^{-1}$ の吸収より小さく、また、 975

cm⁻¹ 付近の小さい肩がない点などは未だ完全に除去されていないのではないかと考えた。そこでフッ化水素酸処理を行って、図-7のIRスペクトルを得た。この図-7をみると、確かに1,030, 470, 540, 785 cm⁻¹の吸収は消失し、1,280, 1,430~1,460, 1,600~1,720, 2,850~2,920cm⁻¹の吸収が明瞭に存在し、又975 cm⁻¹の小さい肩が出てきた点で漆膜(図-8)と一致しており、ほぼ漆膜と同定することができる。

次に上と同様にして、伊達忠宗(二代)よろいびつ蓋の漆膜の分析を行った。

未処理のままのIRスペクトルを図-9に四塩化炭素エタノール比重差分離した下層のIRスペクトルを図-10に示し、比重差分離の上層の部分をフッ化水素酸処理したもののIRスペクトルを図-11に示す。図-10は地の粉で図-5に似ている。図-11は漆膜の特性吸収(図-8)のほとんどを示している。従って試料塗膜の膜物質は漆と同定することができる。

4. ま と め

出土した塗膜中の有機膜物質の同定には物理的処理すなわち四塩化炭素-無水エタノール比重差分離法で大部分の無機質を除去した後、付着残留している少量の金属、珪酸塩をフッ化水素酸で完全に除去し、得られた不溶性残留物のIRスペクトルで測定する方法が極めて有効であることを示した。

今回は、2種の出土塗膜について、この方法により得られたIR

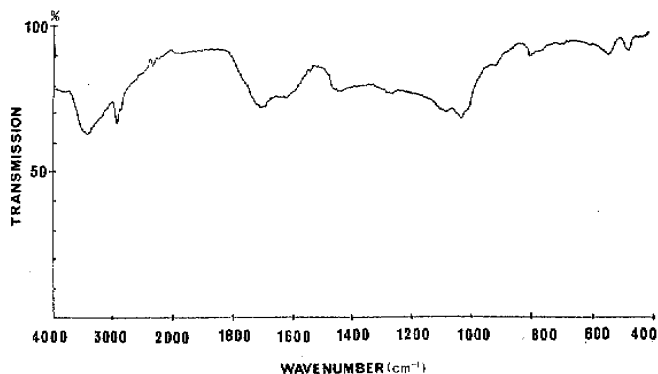


図-6 四塩化炭素-無水アルコールの混合溶媒分離した上層の部の赤外吸収スペクトル

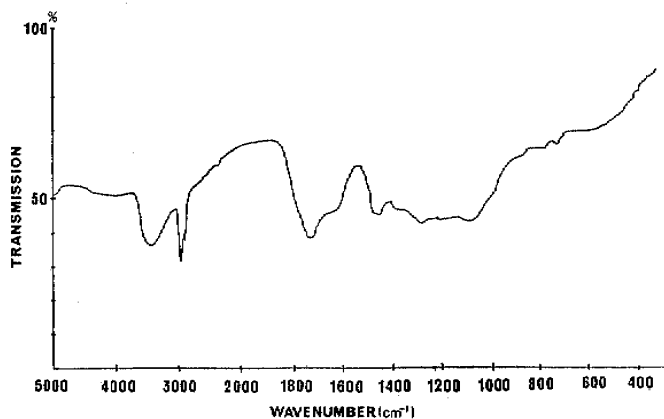


図-7 混合溶媒分離後、更にフッ化水素酸で処理した赤外吸収スペクトル

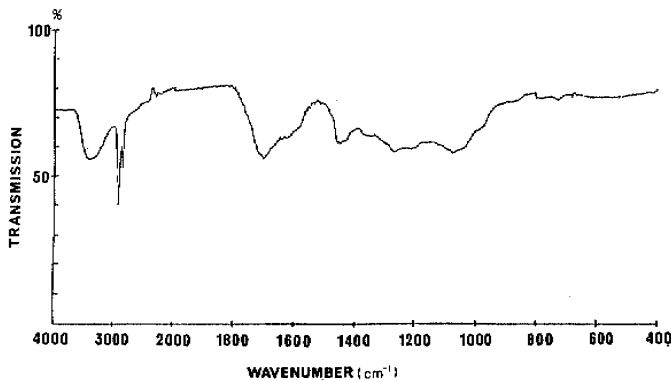
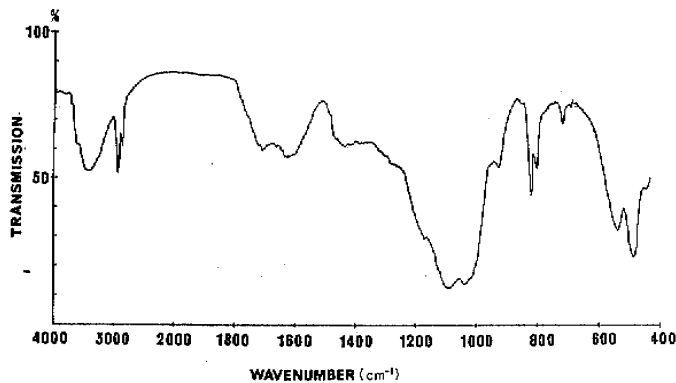
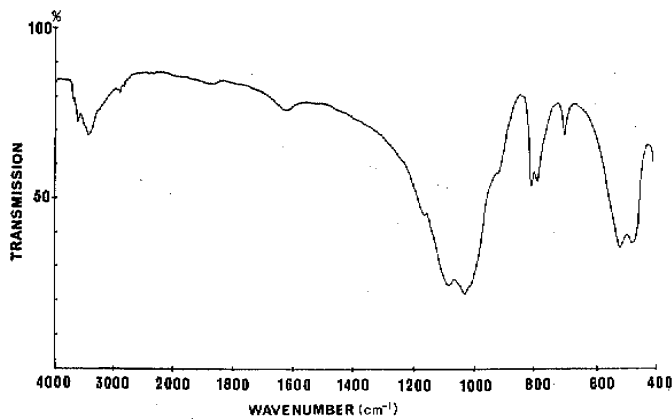


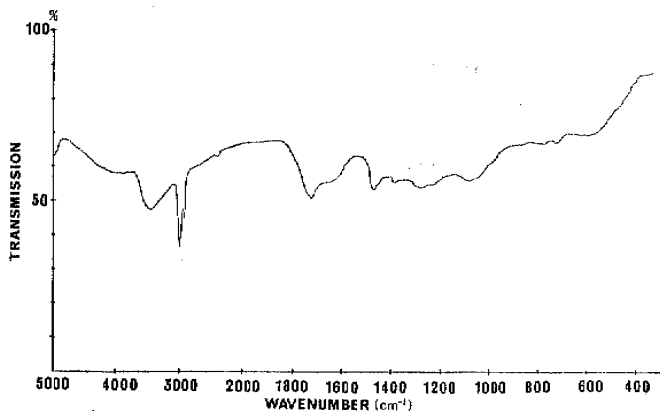
図-8 20年経過した漆膜の赤外吸収スペクトル



図—9 伊達忠宗墳墓より出土した膜（処理前）の赤外吸収スペクトル



図—10 混合溶媒分離した下層の部の赤外吸収スペクトル



図—11 混合溶媒分離した上層の部の赤外吸収スペクトル

スペクトルが $1,600\sim 1,720$, $1,420\sim 1,460$, $1,280$, $1,080\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収および, 975 cm^{-1} の小さな肩と一致することから, これら塗膜の有機膜を漆膜と同定した。この場合, 比重差分離および酸処理が完全か否かは $2,850$ と $2,920\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークが $3,400\text{ cm}^{-1}$ の吸収よりも深いことおよび $1,000\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ の吸収が $1,600\sim 1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収よりも小さくなることで判定できることを示した。

尚, 本分析方法の副産物として, 比重差分離の下層(無機物)のIRスペクトルから漆と共に用いられていた地の粉, その他の同定も可能であることがわかった。しかし, この同定精度をさらに高めるためには種々の地の粉, との粉, ベンガラ等の通常塗装に用いられる無機物のIRスペクトルを数多く測定しておく必要がある。また, 今後, 下地漆に用いられる小麦粉, 布類等の有機質との漆成分との分別同定にも, この比重差分析法が応用可能と思われる。この分離手段には分離溶媒の選択と共に超音波, 遠心分離などの成分相互の機械手段を併用することによって, 更に多くの成分を変化させることなく, 分離同定できるのではないかと考えている。

文 献

- 1) 見城「漆の分析に関する研究」
保存科学, No. 17, 1978年

Effective Pretreatments for the Identification of Ancient Urushi Films

Toshiko KENJO

Unearthed film materials are usually accompanied with inorganic contaminants such as metal oxides, silicates and the like which may interfere the identification of films based on their Infrared (IR) spectra. This paper shows that the combination of a physical treatment for removing major inorganic contaminants utilizing their density differences from urushi in a carbon tetra chloride-absolute ethanol mixture and a subsequent chemical treatment with hydrofluoric acid for removing the remaining inorganic contaminants consisting mainly of silicates is an effective pretreatment for the identification of urushi films based on their IR spectra.

As examples, two unearthed film materials were identified as urushi films according to this method. The completeness of the pretreatments can be confirmed by the fact that in the IR spectra, both absorbances at $2,850$ and $2,920\text{ cm}^{-1}$ are greater than that at $3,400\text{ cm}^{-1}$ and the absorbance at $1,000\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ is less than that at $1,600\text{--}1,720\text{ cm}^{-1}$.