

熱分解ガスクロマトグラフィーによる 漆試料の同定の可能性について

川野邊 渉

1. はじめに

文化財の分野においては、特に考古学遺物や諸外国に「漆芸品」として存在する種々の工芸品が真の意味で漆であるのか、あるいはそれ以外の樹脂であるのかを判定することは、その文化財の美術史的意味を考える上でも、保存・修復方針を立案する上でもきわめて重要なことである。このような樹脂の科学的同定法に関しての研究は、数多く進められているが、漆の塗膜は、硬化反応後三次元構造をとることによってほとんどの溶媒に溶けなくなる。そのために、一般的な溶液試料を対象とした有機分析手法を適用することが困難であった¹⁻³⁾。

熱分解クロマトグラフィー法は、固体試料に適用することが可能であり、熱分解条件を厳密に制御することによって、得られるピークパターンを用いて各種試料の判別・同定に有効なデータを提供することが知られている。欧米においては、油彩画のヴェニスに用いられた樹脂の同定などにこの方法を用いる研究が進められている⁴⁻⁹⁾。この場合のように用いられた樹脂がある程度の範囲のものにしぼり込める場合などは、樹脂の種類ばかりでなく、その樹脂の産地や複数の樹脂の混合比率に関する有効な知識を得ることができる。また、現代の漆試料にこの手法を用いた研究が行われている¹⁰⁾。

本研究では、この手法を用いることによって、漆とそれ以外の樹脂との判別および漆類似の樹脂間での判別を行える可能性について検討を行った。

今回はその予備的な実験として、漆硬化試料、呂色塗、朱色塗、アイボリーブラックによる黒塗、ウルシオール熱硬化試料および数点の歴史的試料とその PEG 処理試料などの熱分解クロマトグラフィーを測定し、そのパターンから、漆特有のピークパターンの存在の有無、およびその漆の識別への応用を試みた。

2. 実 験

実験に用いたガスクロマトグラフィーは、ヒューレットパッカード社製 HP5890 型でカラムはキャピラリーカラム HP5 (5%架橋型フェニルシリコン塗布型: 50 m×0.32 mm×1.05 μm) を用いた。熱分解には、キューリーポイント熱分解装置 Horizon Instruments 社製を用いた。キャリアガスはヘリウムで流入圧力は 80 kPa である。熱分解温度は 610°C で 1.5 秒間である。カラム温度は、50°C から 8°C/min で昇温し、300°C まで昇温を行った。検出部の温度は、300°C である。同一試料に関して、5 回以上の測定を行い、各々の熱分解パターンの再現性をチェックした。

3. 試 料

a. 漆硬化試料

日本産漆をガラス板状に塗布し、20°C ~ 30°C, 55%RH ~ 70%RH で 168 時間以上放置したのち試料とした。

b. 呂色塗

従来の手法による呂色塗の手板を作成し、表層と全層の試料を作成した。

c. 朱色塗

従来の手法によって朱色塗の試料を作成し、表層と全層の試料を作成した。

d. アイボリーブラックによる黒塗

アイボリーブラックを黒色顔料として用いて従来の手法によって黒色塗の試料を作成し、表層と全層の試料を作成した。

e. ウルシオール熱硬化試料

中国産漆からアセトン抽出法によって調整したウルシオールをガラス板上に塗布し、180°C~250°C、40%RH~50%RHの条件下で熱硬化を行い、試料とした。

f. 歴史的試料

縄文時代の土器に付着していた漆様樹脂、古墳時代の出土漆器片、江戸時代の漆器片、タイの藍胎漆器から微量の試料をメスによって採取し試料とした。

g. PEG 処理試料

主に考古学試料を PEG によって保存処理したものを試料として用いた。

4. 結果および考察

a. 漆硬化試料：図1

再現性の良いスペクトルが得られた。本データを漆の熱分解スペクトルの標準データと考えてよいと思われる。

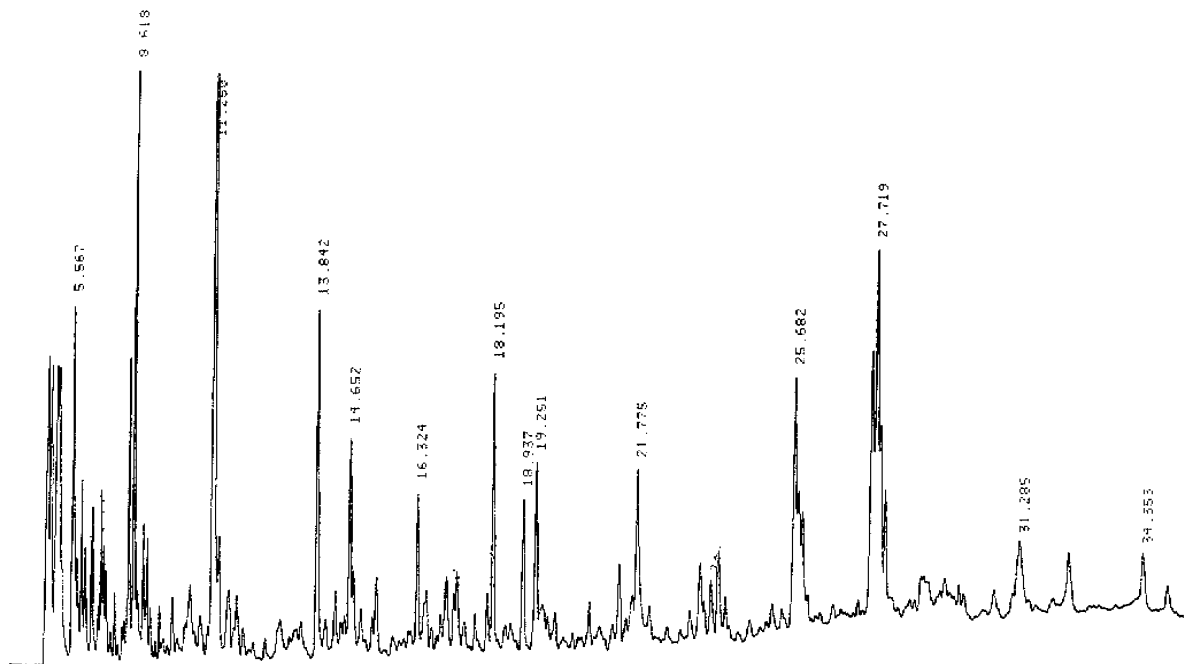


図1 漆硬化試料のパイログラム

b. 呂色塗：図2

表層の黒色部分のみからの試料からは、漆硬化試料とほぼ同様のパイログラムを得ることができた。これに対して、漆含有量の少ない、全層試料からは、より複雑なパイログラムが得られた。これを図2に示す。また、下層試料からは、上層の黒色試料とはかなり異なるパターンが得られ、これは低い漆含有量と介在物の影響と推測された。

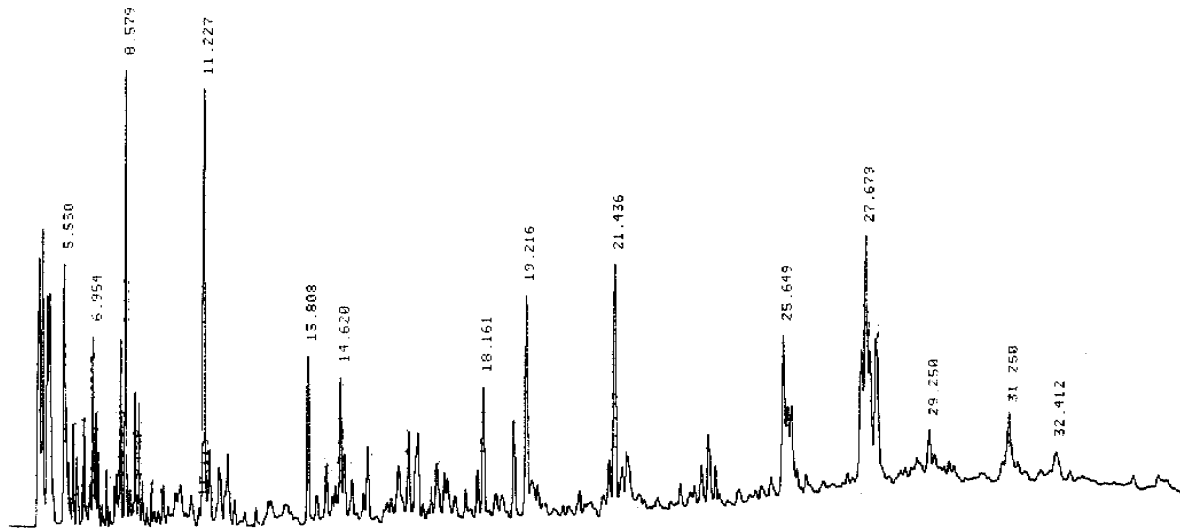


図2 呂色漆の全層のパイログラム

c. 朱色塗：図3

表層の試料からは、漆のみのパイログラムに加えてきわめて特徴的なリテンションタイムの大きな単一のピークが得られた。これは、熱分解過程で、朱の水銀が何らかの触媒作用を起こしているためかとも推定される。これに対して、朱の含有量の少ない下層のパイログラムは、呂色塗りの下層とほぼ同様のパイログラムを与えた。

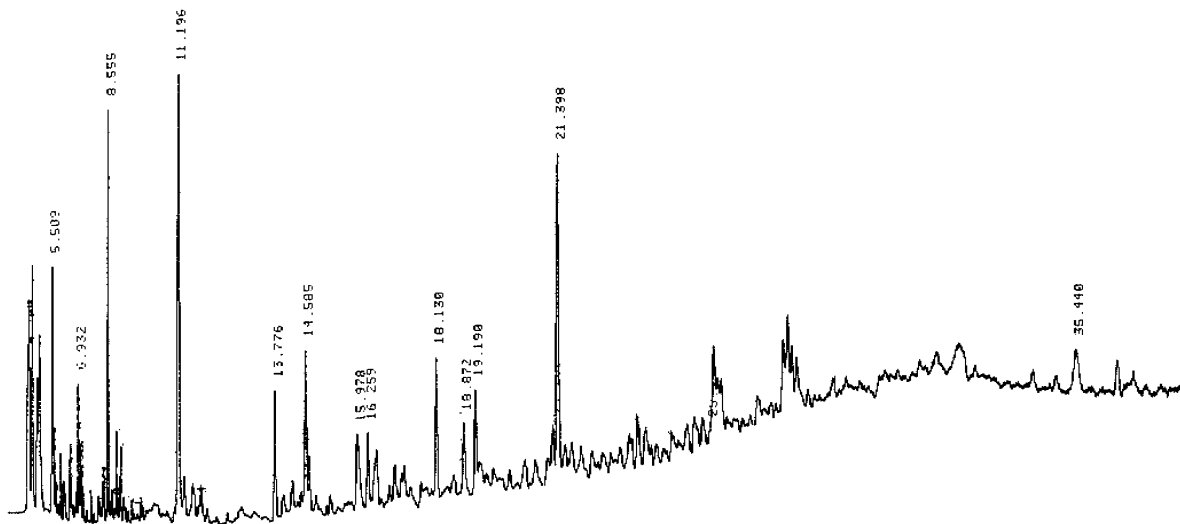


図3 朱色漆の上層のパイログラム

d. アイボリーブラックによる黒塗：図4

基本的には漆硬化試料と同じパイログラムが得られた。しかしながら、やや小さいピークが比較的多く存在する複雑なパターンを与えた。顔料として用いられたアイボリーブラックと漆の熱反応によるものと推定される。しかしながら、アイボリーブラックのみの熱分解では、同様のパターンは得られなかった。

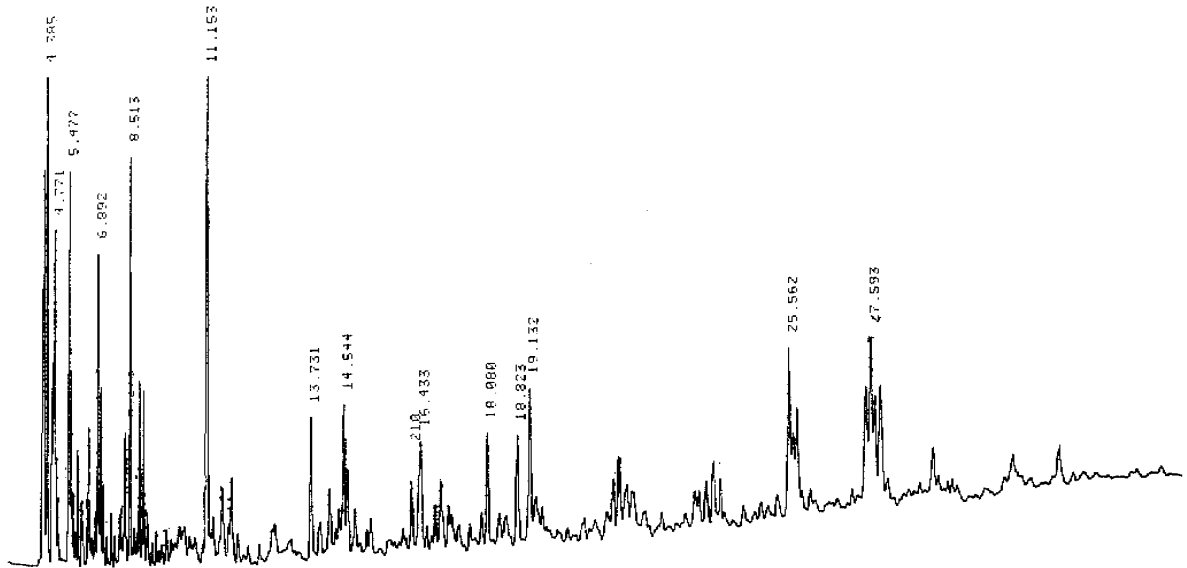


図4 アイボリーブラックを顔料とした黒塗りのパイログラム

e. ウルシオール熱硬化試料：図5

標準パターンとほぼ同じパターンであった。

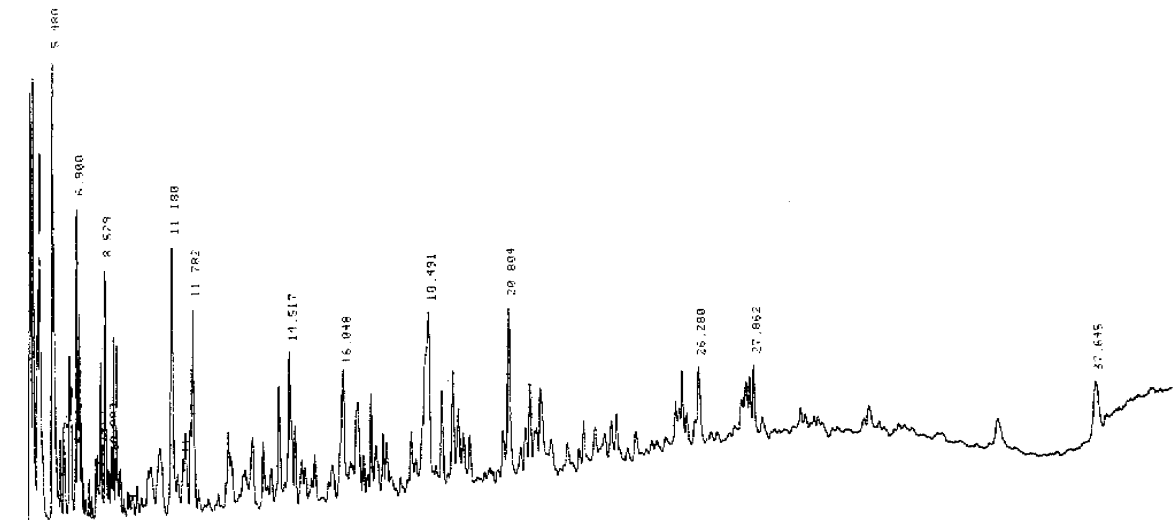


図5 ウルシオール熱硬化試料のパイログラム

f. 歴史的試料

縄文時代の出土漆片と17世紀の漆器片(図6)からは漆のピログラムをとまなう複雑なピログラムが得られたが、室町時代と江戸時代とされる2試料からは全く異なるピログラムが得られた。これらの試料が日本産漆を使用していない可能性を示唆したものと考えられる。タイの試料からは、日本産漆とは異なるピログラムが得られた(図7)。これは、ピログラムによって、漆の種類に関する情報を得ることができる可能性を示唆するものであると考えられる。

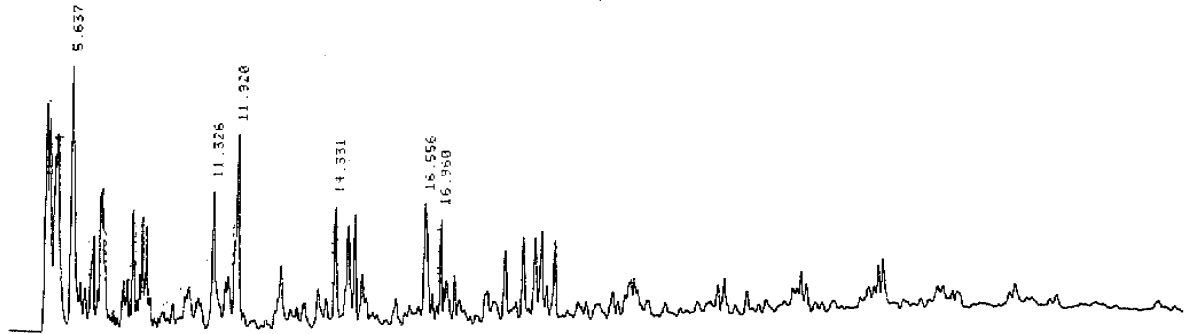


図6 17世紀の漆器片のピログラム

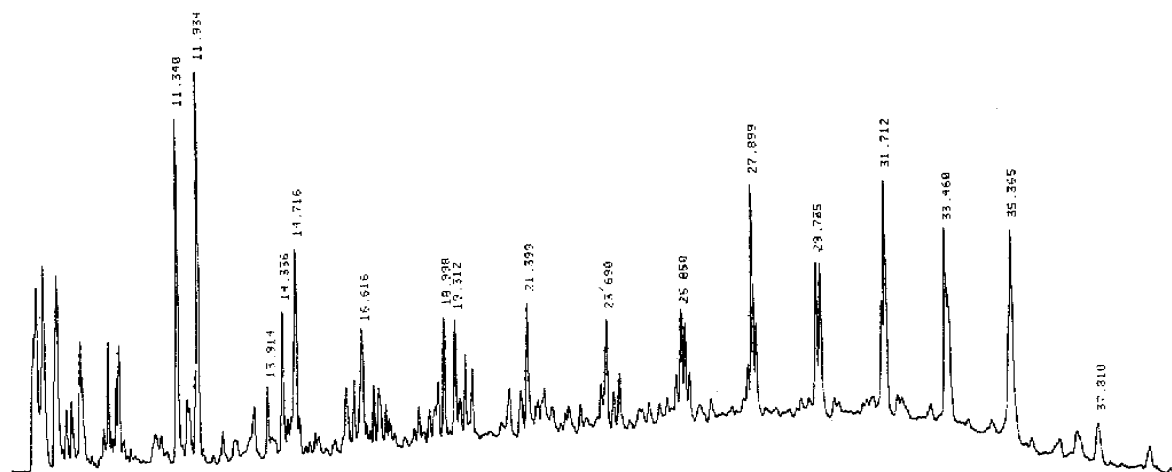


図7 タイの漆器のピログラム

g. PEG 処理試料

全試料について漆のピログラムが得られなかった。ほとんどの試料について試料量が十分であるにもかかわらず、ピログラムが得られない例があった。これらの現象は、試料に含浸されたPEGと熱分解時に副反応を生じているためであると考えられた(図8)。

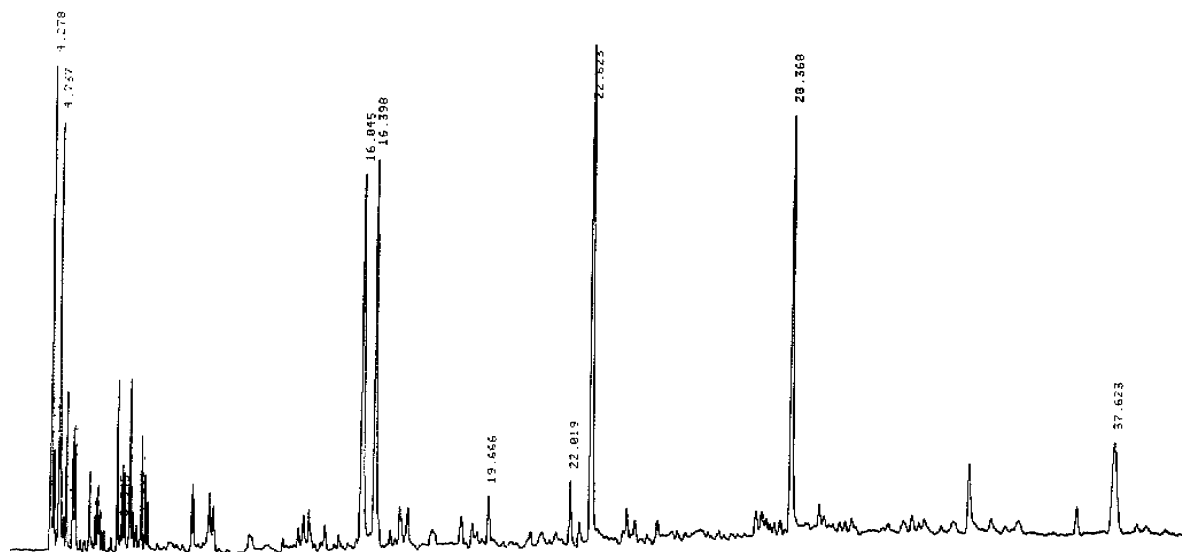


図8 PEG処理漆器のパイログラム

5. まとめ

熱分解ガスクロマトグラフィーによる漆試料の分析では、次のようなことが明らかとなった。

- a. 呂色塗り、漆単体、黒塗りなどの試料に関しては、その特徴的な熱分解スペクトルのパターンからその試料が漆であるかどうかに関する情報を得ることが多くの場合可能である。
- b. 朱色塗り、PEG処理試料などのように顔料やそれ以外のおそらくはポリウルシオールと反応性のある物質を含む試料については、熱分解時に副反応によって漆特有のパターンが消失してしまい漆の同定は不可能なことが多い。
- c. この方法の利点は、比較的簡便な装置で、試料が数mgと極微量ですむこと、分析時間が数十分程度と短く、分析装置も小型で単純なこと、自動分析も可能なことなどである。
- d. この方法を確立するためには、標準パターンの主要ピークのイオン種の同定を行い、ポリウルシオールの熱分解過程で生じてくることを実証することと、ポリウルシオール以外の副成分の硬化後の構造及び熱分解挙動、それらの成分の組成による熱分解パターンへの影響、顔料や技法上混入してくる油などの副材料の変遷と組成による影響などを定量的に評価することが必要である。
- e. この分析手法の応用としては、漆とそれ以外の有機物質の判別に用いることのできる可能性以外に、漆の産地同定、漆以外の副材料の同定とその混入比率、それを通しての技法の違いに関する情報などを簡便に得る手段となりうる。
- f. この分析方法によって、漆とダンマーなどの欧米でよく用いられる樹脂と判別することが可能であることが明らかになった。これは、欧米において、漆芸品の修復や表面保護にこのような樹脂が用いられたときの判別に有効である。

本研究は平成5～7年度文部省科学研究費（国際学術研究）「漆・ニスなど伝統的天然樹脂塗膜の劣化と保存に関する研究」によるものである。

謝 辞

本研究は、プロイセン州立博物館群ラトゲン研究所において行われた。ラトゲン研究所所長ヨセフ・リーデラー教授、ゲルハルド・ヘック博士に試料、分析、解析など多くの点でご援助いただいた。伝統的な技法による漆手板の試料は、東京国立文化財研究所修復技術部第一修復技術研究室長中里壽克氏に作成していただいた。また、東京国立文化財研究所修復技術部第三修復技術研究室長青木繁夫氏はじめ多くの方に歴史的漆資料を提供していただいた。ここに記して感謝します。

参 考 文 献

- 1) Chie SANO : Scientific Research on *Urushi* in Japan, "International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property -Conservation of *Urushi* Objects-", Tokyo National Research Institute of Cultural Properties, 211-224, (Tokyo, 1993)
- 2) Katharina WALCH : Traditional Coating Techniques in Germany -General Overview and Conservation Case Studies, *ibid.*, 225-240
- 3) Johan KOLLER, Ursula BAUMER : The Scientific Analysis of Traditional Western Coating Systematic Approach and Case Studies, *ibid.*, 241-270
- 4) ZHANG Li : Scientific Studies of *Urushi* in China, *ibid.*, 271-277
- 5) M.M. Wwright, B.B. Eheals : Pyrolysis-mass Spectrometry of Natural Gums, Resins and Waxes and its Use for Detecting Such Materials in Ancient Egyptian Mummy Cases, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **11**, 195-211 (1987)
- 6) A.M. Shedrinsky, *et. al.* : Application of Analytical Pyrolysis to Problems in Art and Archaeology, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, in Press.
- 7) E. de Witte, A. Terfve : The Use of Py-GC-MS Technique for the Analysis of Synthetic Resins, *Science and Technology, IIC*, 16-18 (London, 1982)
- 8) A. Tom *et al.* : A Py-GC Survey of Ambers and Fossil Resins from Geological and Archaeological Sources, 8th Int. Symp. Anal. Appl. Py., 13-17, 1988
- 9) A. Burmester : Far Eastern Lacquers ; Classification by Pyrolysis Mass Spectrometry, *Archaeometry*, **25**, 45-58 (1983)
- 10) 新村典康, 宮腰哲雄, 小野寺潤, 樋口哲夫 : 熱分解 GC-MS による漆膜の分析, *日本化学会誌*, **9**, 724-729 (1995)

Possibility of Identification of *Urushi* Materials with Pyrolysis-Gas Chromatography

Wataru KAWANOBE

It is need to identify *Urushi* in some cultural property and archeological remains. Cured *Urushi* has difficulty to melt and dissolve for general chemical analysis. In this study, Pyrolysis-Gas Chromatography was tried to analyze samples containing *Urushi*.

Some samples showed typical pyrograms similar to authentic *Urushi* samples. The samples of Thailand lacquer had different pyrogram and that treated by using PEG did not have the pyrogram of typical *Urushi*. The merits of this method using Pyrolysis-Gas Chromatography are the following : a little sample, short analyzing time, no pre-treatment.