

# 〔報文〕 パーミヤーン仏教壁画の材質分析(3) —ガスクロマトグラフィー／質量分析法を使用した 有機物の分析：B(d)窟—

谷口 陽子・ジョイ マズレック\*

## 1. はじめに

本報は、東京文化財研究所とアフガニスタン文化情報省が実施するパーミヤーン仏教壁画の保存修復事業のための予備的な調査<sup>1)</sup>として行っている、壁画の構成材料や製作技法に関する研究の一部である。ここで得られる結果は、修復作業を行うための材料や方法を選択する上で必要不可欠な情報をもたらすと同時に、パーミヤーン壁画に見られる様々な絵画材料や技法を明らかにする上で極めて重要である。パーミヤーンの壁画は、練り土からなる土壁の上に、目止めや緩衝層、その上に下地層を塗布し、さまざまな無機・有機材料を用いた絵具やグレーズなどを用いて鮮やかに描いたものであることが明らかになってきた<sup>2,3)</sup>。使用される材料や技法は、石窟によって多様な様相を見せており、下地の種類（石灰、石膏、鉛白）によって大きく3種類に大別できる。2006年から行っている欧州シンクロトロン放射光施設（ESRF）における $\mu$ -FTIR、 $\mu$ -XRD、 $\mu$ -XRFによる分析から、中央アジアの壁画が複雑な重層構造を持ち、層ごとに異なる様々な有機物を含んでおり、そのなかで、鉛白を下地として使用するある一群の壁画については、乾性油や天然樹脂と考えられる物質が絵画材料として使用され、その一部には鉛石鹸が存在することが初めて明らかになった<sup>4)</sup>。

有機物に関してさらなる検証を行うため、ガスクロマトグラフィー／質量分析法（脂肪酸、アミノ酸、植物ガム同定のため3種類の手法）とELISA（Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay）法<sup>5)</sup>両方を用いたパーミヤーン仏教壁画の有機物の分析を、ゲティ保存研究所との共同研究として行っている。本稿では、ガスクロマトグラフィー／質量分析による結果のうちの一例を報告する。

## 2. 方法論

### 2-1. 油、蜜蝋、樹脂の分析

#### 2-1-1. 試料の調製

数十～数百 $\mu$ gの試料をCahnウルトラマイクロバランスで秤量し、ねじ口円錐型バイアルに入れ、トルエンとAlltech Associates社製Meth Prep II（TMTFTH: *m*-(trifluoromethyl) phenyltrimethylammonium hydroxide, メタノール0.2M）の混合液（2 ml : 1 ml）を加え、ケン化およびメチル化を行った<sup>6)</sup>。バイアルを、ホットプレート上で60°Cにて1時間温めた後、室温に冷却した。その後、振とう混合し、上澄み液を分析に供した。

#### 2-1-2. 分析条件

分析には、Hewlett Packard 5972ガスクロマトグラフィー／質量分析装置を使用した。DB-5MSキャピラリーカラム（30m×0.25mm×1 $\mu$ m）を分離カラムとし、ヘリウムをキャリアー

\*Getty Conservation Institute (GCI)

ガスとした（コンスタントプレッシャー12.67psi）。試料注入はスプリットレス法を使用し、パージ時間60秒、注入口温度を300℃に設定した。また、トランスファーライン温度は280℃に設定した。オープン温度は、50℃で2分間保持後、10℃/分にて320℃まで昇温し、そのまま20分間保持した。試料の注入量はオートサンプラーにて15 $\mu$ l、質量分析計は、全イオンモニタリング（TIM）モードとした。イオン化法は電子イオン衝撃（EI）法でイオン化電圧は70eVである。インターフェイス温度は230℃とした。ピメリン酸、スベリン酸、ラウリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、オレイン酸の混合物を定量的ための検量線作成用としてキャリブレーションに使用した。解析にはChemStationを利用した。

## 2-2. タンパク質の分析

### 2-2-1. 試料の調製

上記の分析の後、残存した試料をそのままバイアル内で乾燥させ、アミノ酸をシリル化してガスクロマトグラフィー/質量分析に供した。

バイアルに、塩酸（6.0N）を100 $\mu$ l加え、窒素ガスを20秒流してパージしたのち、封入した。105℃にて24時間温め、室温に戻した後、遠心分離を行った。60℃に温めながら、窒素ガスを流すことによりバイアル内を蒸発・乾燥させた。次いで、試料に超純水30 $\mu$ lを加え、遠心分離にかけ、また前述と同様の方法で乾燥させた。エタノール（99.5v/v%）でリンスし、シリル化を行う前に、完全に内容物を乾燥させた。

混合液の溶媒をバイアルに加え、バイアルの蓋を交換した。シリル化用の溶剤は、シリレーション級のピリジン、シリル化剤はPierce Chemical社製のMTBSTFA + 1% TBDMCS (N-methyl-N-(tert-butyl-dimethylsilyl)-trifluoroacetamide+tert-butyl-dimethylchlorosilane)の混合溶液とした<sup>7)</sup>。シリル化用混合溶液はMTBSTFA/TBDMCSを30%、ピリジン70%の混合溶液3mlである。ホットプレート上で、バイアルを60℃で30分温め、オープン内で105℃にて5時間熱した。空冷後遠心分離し、上澄み液1 $\mu$ lをガスクロマトグラフィーに注入した。

### 2-2-2. 分析条件

TBDMCS誘導体の定量分析は、Hewlett Packard 5972ガスクロマトグラフィー/質量分析装置で行った。DB-5MSキャピラリーカラムを使用した（30m $\times$ 0.25mm $\times$ 1 $\mu$ m）。キャリアーガスはヘリウム、流速45cm/sec（流量一定）とした。試料注入はスプリットレス法、注入口温度260℃でパージ時間を60秒とした。トランスファーライン温度は280℃に設定した。オープン温度は105℃で1分間保持後、20℃/分にて320℃まで昇温し、そのまま3分間保持した。溶媒ピークにより検出器が飽和するのを避けるために、質量分析計をリテンションタイムで4分以降から検出するように設定した。試料の注入量はオートサンプラーにて30 $\mu$ l、質量分析計は、セレクトイオンモニタリング（SIM）モードとした。イオン化法は電子イオン衝撃（EI）法でイオン化電圧は70eVである。インターフェイス温度は230℃とした。アミノ酸、脂肪酸、グリセロールの混合物を定量的ための検量線作成用としてキャリブレーションに使用した。解析にはChemStationを利用した。

## 3. 試料

油、蜜蝋、樹脂の分析については、バーミヤーン、フォーラーディー、カクラクの各石窟、両大仏彩色片、比較事例としてタジキスタンのホルブック、シャフリスタンから合計57点、ア

ミノ酸については36点の試料を選択し、分析を行った。ここでは、パーミヤーン遺跡の東大仏周辺の石窟群のひとつであるB(d)窟の試料（BMM063）について報告する。

B(d)窟の壁画は、名古屋大学年代測定総合センターによる放射性炭素年代測定により、7世紀後半～8世紀（calAD 681-768）と比定されており<sup>8)</sup>、特徴的な梯形断面のクロス・ヴォールト天井が架けられている。中央十字交差部は2段の天井梁からなるラテルネンデッケ天井を造形し、この中央にドームを穿つという、パーミヤーン石窟の中でも独創的な構造を持つ石窟である<sup>9)</sup>。

試料は、B(d)窟から回収され、インヴェントリーに登録された壁画片（No.0617）より採取したものである。赤色顔料により彩色され、鱗片状の亀裂を生じている（写真1）。クロスセクションの観察から、練り土からなる下塗り層、黄色透明のサイジング層（UV光源下で青白い紫外線蛍光を発する）、白色下地層（UV光源下で黄色い紫外線蛍光を発する）、赤色顔料層、赤色グレーズ層（UV光源下で白い紫外線蛍光を発する）から構成された、重層構造を持つ彩色であることが確認される（写真2）。

実体双眼顕微鏡下で、黄色透明のサイジング層、白色下地層、赤色顔料層、赤色グレーズ層を練り土からなる下塗り層から機械的にマニュアルセパレーションし、下塗り層以外の部分を一括して分析試料とした。シンクロトロン放射光施設において実施している $\mu$ -FTIRによる類似試料の分析結果から、サイジング層にはアミノ酸が、白色下地層、赤色顔料層には乾性油が含まれていることが想定された。

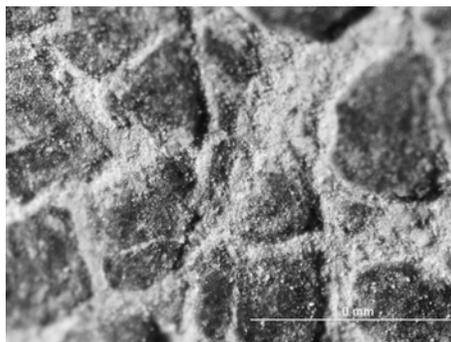


写真1 BMM063の表面状態の実体顕微鏡像

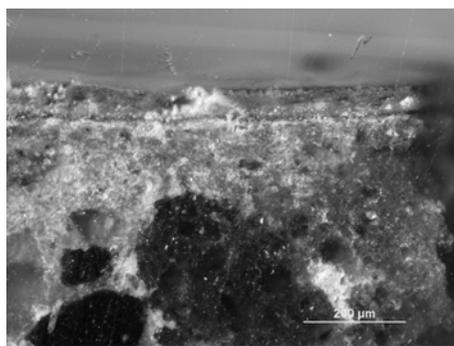


写真2 通常光源下におけるクロスセクション像

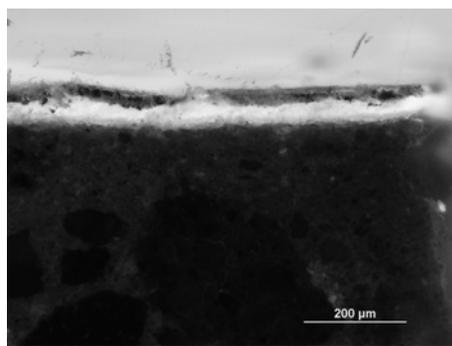


写真2 同視野の紫外線蛍光像

## 4. 結果

### 4-1. 油、蜜蝋、樹脂の分析

得られたクロマトグラムを図1に、定量値とレファレンスデータを表1に示す。

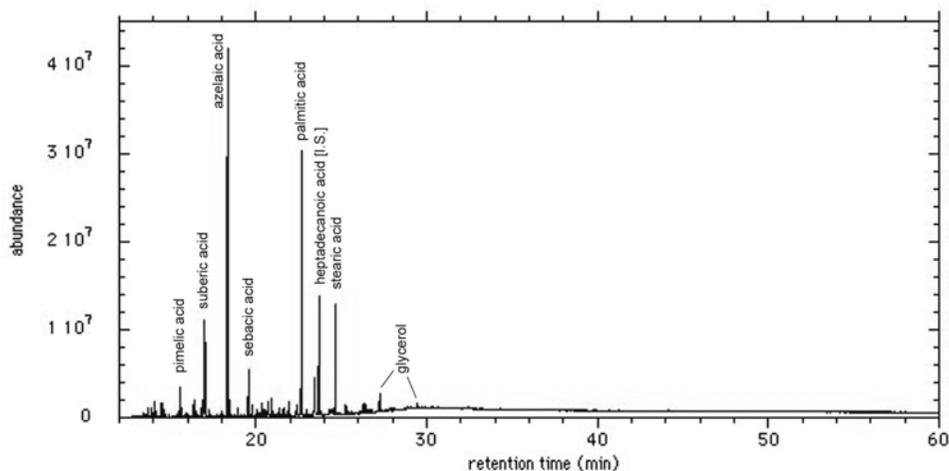


図1 試料 (BMM063) の油・蜜蝋・樹脂分析のためのGC/MSによる脂肪酸 (メチルエステル) のクロマトグラム

表1 試料 (BMM063) およびレファレンスデータの定量値 (ppm) : P/S (パルミチン酸/ステアリン酸比, A/P (アゼライン酸/パルミチン酸比), %FA試料中の全脂肪酸が占める割合)

Sample	Cave	Description	Sample Weight ug	Final Volume ul	pimelic acid	suberic acid	lauric acid	azelaic acid	sebacic acid	myristic acid	palmitic acid	stearic acid	eicosanoic acid	oleic acid	P/S	A/P	% FA
BMM 063	B(d)	red and ground	76	15	7.0	25.7	0.0	123.2	10.7	1.2	52.4	17.0	0.0	0.0	3.1	2.4	4.7
Reference Oils																	
plane tree gum	modern ref, 2006, Bamiyan				0.4	0.9	0.0	2.0	0.2	0.4	3.8	1.5	1.7	1.3	2.5	0.5	
almond oil (film)	M. Schilling 1989 (Fowler)				0.5	3.5	0.0	15.9	0.7	0.0	4.6	4.2	0.4	1.5	1.1	3.4	
linseed oil refined	M. Schilling 1989 (Windsor Newton)				4.9	35.5	0.0	365.2	14.5	0.6	165.0	134.7	3.4	25.1	1.2	2.2	
poppyseed oil	M. Schilling 1989 (Grumbacher)				7.0	70.2	0.0	655.7	20.9	0.6	365.7	116.6	4.4	18.7	3.1	1.8	
poppyseed oil cold pressed	M. Schilling 1989 (Grumbacher)				6.8	72.2	0.0	591.3	19.6	0.8	414.0	117.8	4.1	107.0	3.5	1.4	
poppy oil sunbleached	M. Schilling 1989				5.1	46.2	0.0	414.7	12.4	0.4	328.6	74.1	3.1	5.2	4.4	1.3	
sesame oil	M. Schilling 1989 (Allowhead Mills)				1.1	7.5	0.0	56.5	1.9	0.3	105.4	89.5	6.6	227.9	1.2	0.5	
soy oil	M. Schilling 1989 (Spectrum Naturals)				3.4	26.0	0.0	201.2	9.7	0.6	252.8	116.3	7.1	21.7	2.2	0.8	
sunflower cold pressed	M. Schilling 1989 (Schminke)				0.4	2.9	0.0	21.2	1.1	0.0	6.3	12.2	0.7	2.4	0.5	3.4	
tung oil	M. Schilling 1989 (China)				0.2	2.7	0.0	31.8	0.4	0.8	102.0	109.9	6.1	325.0	0.9	0.3	
walnut oil	M. Schilling 1989 (Spectrum Naturals)				5.4	40.2	0.0	363.5	11.6	0.4	117.5	37.3	1.6	2.5	3.1	3.1	
walnut oil rougie	M. Schilling 1989				4.5	35.4	0.0	339.9	12.4	0.5	324.5	142.3	4.1	12.5	2.3	1.0	
sufflower	M. Schilling 1989				4.8	38.0	0.0	286.2	12.0	0.8	147.8	112.6	12.5	16.3	1.3	1.9	

まず、脂肪酸の含有量が、試料中4.7%という高い濃度を示している特徴がある。リテンションタイム28~30min付近に、グリセロールのピークが確認される。

まず、飽和ジカルボン酸であるアゼライン酸濃度が123.2ppmと高く、A/P値 (アゼライン酸/パルミチン酸比) が2.4を示しているため、酸化の進んだ乾性油が含まれていると考えられる。おそらく、B(d)窟が作られた7~8世紀頃の壁画に使用された乾性油が、以後1000年以上に亘る長い経年と、半屋外という環境におかれていたことから、酸化が進んだことを示していると思われる。乾性油の種類と同定には、油の乾燥過程でも一定の値を示すP/S値 (パルミチン酸

／ステアリン酸比)が有効であることが知られている<sup>10,11)</sup>。本試料BMM063では、P/S値がおおよそ3の値を示しており、これを、他のリファレンスデータと比較すると、P/S値が2あるいは1以下を示す亜麻仁油 (linseed oil) , 荳油 (sesame oil) , アーモンド油, 桐油 (tung oil) とは異なる。

今回のリファレンスが、古代の中央アジア地域で得られた可能性のある油の種類を網羅していないため、この比較から、具体的に油の起源の植物まで同定することは難しい。しかし、現在でも利用されている植物由来の乾性油のなかに限って言えば、P/S値が3付近を示す、胡桃油 (walnut oil) , ポピー油 (poppy seed oil) といったものとの類似性が高い。

#### 4-2. タンパク質の分析

得られたクロマトグラムを図2に、定量値とリファレンスデータを表2に示す。

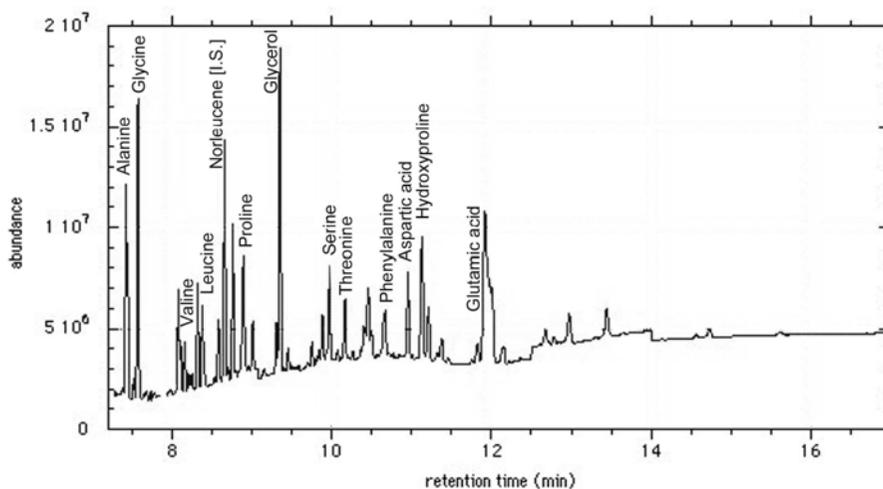


図2 試料 (BMM063) のタンパク質分析のためのGC/MSによるクロマトグラム

表2 試料 (BMM063) に含まれるアミノ酸の定量値 (ppm)

Sample	Cave	Description	Sample Weight ug	Final Volume ul	alanine	glycine	valine	leucine	isoleucine	proline	serine	threonine	phenylalanine	aspartic acid	hydroxyproline	glutamic acid	lysine
BMM 063	B(d)	red and ground	76	30	16.9	24.8	4.1	8.9	3.3	15.8	8.5	5.5	5.1	11.9	17.1	11.3	1.6

表3 試料 (BMM063) およびリファレンスのアミノ酸7種濃度比とデータ間の相関係数

sample/reference	concentration, mole%							corr. coeff.
	alanine	valine	isoleucine	leucine	glycine	proline	hydroxyproline	
BMM 063	20.7	3.8	2.8	7.4	36.1	15.0	14.3	1.000
Isinglass (zecchi)	18.1	3.4	2.2	4.1	46.9	15.0	10.3	0.976
collagen & gelatine (mean)	15.7	3.0	1.8	3.7	46.7	16.7	12.4	0.971
egg white (mean)	22.0	18.3	12.8	21.6	14.8	10.5	0.0	-0.028
whole egg (mean)	22.0	17.4	13.2	22.0	14.5	10.9	0.0	-0.038
egg yolk (mean)	20.9	16.6	13.3	23.2	14.1	11.9	0.0	-0.070
casein (mean)	10.9	16.9	12.8	22.0	8.6	28.8	0.0	-0.305

本試料から得られたデータと、各種のリファレンスの比較を行った。経年により酸化や劣化しにくい安定な7種類のアミノ酸（アラニン、バリン、イソロイシン、ロイシン、グリシン、プロリン、ヒドロキシプロリン）をモル濃度に換算したデータと、それぞれのレファレンスから得られたアミノ酸との相関係数を示した（表3）。今回使用した、タンパク質同定の手法および卵、膠、カゼインなどレファレンスとのデータの相関係数の計算手順については、Schillingらによって詳細な議論がなされている<sup>12)</sup>。

その結果、にべ〔魚の浮き袋から作る膠〕（isinglass）、コラーゲンなど、なんらかの膠との相間が高く、本試料に含まれているアミノ酸は、膠由来のものである可能性が高いと結論付けることができる。しかしながら、ガスクロマトグラフィー／質量分析からだけでは、この膠が、魚由来か、鹿、ウサギ由来かといったことは明らかにすることができない。これについては、ELISA法により検討する予定である。

## 5. 考察・結論

前報では、初めて中央アジアの壁画に、乾性油、天然樹脂が使用されたことを明らかにし、報告を行ったが、今回の分析では、乾性油の使用を裏付ける結果が得られた。同一試料片を、異なるガスクロマトグラフィー／質量分析法の試料の前処理と分析条件により、それぞれ異なる有機物質を検出した。

今回の対象はB(d)窟であるが、そこでは、さらにその乾性油が、「胡桃油」や「ポピー油」のような組成のものであることを明らかにすることができ、あたかも、油彩画のような技法が使用されていたと想定される。

また、いわゆるサイジングとして、練り土の下塗り層の上に、絵を描く前に目止めとして塗布された有機物が、膠であることについても、今回確認することができた。

バーミヤーン遺跡をはじめとする中央アジア周辺地域の壁画片について、ガスクロマトグラフィー／質量分析法3種類により、油、樹脂、蜜蝋、アミノ酸、ガム類の分析を実施している。現時点において、分析が進行中のバーミヤーンの他の石窟の試料からは、卵など、今回とは異なる結果が得られているので、今後、技法材料の多様性について、詳細に検討を進めていく予定である。したがって、B(d)窟の壁画の材料分析の結果を、全てのバーミヤーン仏教壁画の技法材料を表すものとして取り扱うことはできない。

乾性油を膠着材として使用する彩色技法、特に乾性油と鉛白を用いるバーミヤーン壁画のある一群のような技法については、既知の起源は明確ではないが、乾性油の使用の歴史自体は古く、少なくとも12世紀に著されたテオフィルスの『芸術学の書』やエラクリウスの書に、また、より古い時代にアエティウスやルッカによって油を利用する方法が記載されている。また、広く東アジアに見られるが、殆どその実体が明らかではない乾性油を用いた彩色技法である「密陀絵」との関係についても、ペルシア語を起源に持つ<sup>13,14)</sup>鉛系顔料である「密陀僧」の使用との関係について、より幅広い検討が不可欠であろう。今後、地中海地域を始め、中央アジア各地、南アジア、中国西域等、周辺地域の当該時期の彩色技法・材料について、同様の手法をもって調査研究を進めていくことより、一体どのように、この技法、材料が使用され始めたのか、乾性油を膠着材として使用する絵画、すなわち「油彩画」の歴史に関する極めて新たな解釈がなされうると期待される。

ルクリーニング剤を用いたセッコ壁画表面の保存処理法に関する研究(研究代表者：谷口陽子) ] による成果の一部である。本稿に報告したゲティ保存研究所 (Getty Conservation Institute: GCI) における分析は、研究課題A comparison study of Enzyme-linked Immunosorbent Assay (ELISA) antibodies and GC/MS for organic materials in mural paintings from Bamiyan (Afghanistan) (Y. Taniguchi, J.Mazurek) としてGCIから助成を受けた研究の一部として実施されたものである。

#### 参考文献

- 1) TANIGUCHI, Y., AOKI, S.: Conservation Proposal (Chapter 6-2), *Protecting the World Heritage Site of Bamiyan: Key Issues for the Establishment of a Comprehensive Management Plan 2004*, 76-90, JCICC, NRICP, Japan, (2005)
- 2) 谷口陽子：パーミヤーン仏教壁画の技法材料概観ーその彩色構造を中心に、*佛教藝術*, 289, 64-77 (2006)
- 3) 谷口陽子, 大竹秀実, 前田耕作：パーミヤーン仏教壁画の材質分析 (1) ークロスセクションによる彩色技法の調査ー, *保存科学*, 45, 1-8 (2006)
- 4) 谷口陽子, マリーン・コット, エミリー・シェクーン, 大竹秀実：パーミヤーン仏教壁画の材質分析 (2) ーシンクロトロン放射光を用いたN (a) 窟における錫箔を用いた技法の分析ー, *保存科学*, 46, 181-188 (2007)
- 5) MAZUREK, J. : *Antibody Assay to Characterize Binding Media in Paint (A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Biology, California State University Northridge)*, (2006)
- 6) SUTHERLAND, K.: Derivatization using *m*-(trifluoromethyl)phenyltrimethylammonium hydroxide of organic materials in artworks for analysis by gas chromatography-mass spectrometry: Unusual reaction products with alcohols, *Journal of Chromatography A*, 1149, 30-37. (2007)
- 7) SIMEK, P. HEYDOVÁ, A. and JEGOROV, A.: High resolution capillary gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry of protein and non-protein amino acids, amino alcohols, and hydroxycarboxylic acids as their tert-butyltrimethylsilyl derivatives, *Journal of High Resolution Chromatography*, 17, 145-152. (1994)
- 8) 中村俊夫：第4章 パーミヤーン遺跡の仏教壁画に関連するスサおよび木材のAMSによる放射性炭素年代測定, 『パーミヤーン仏教壁画の編年：放射性炭素による年代測定 (アフガニスタン文化遺産調査資料集 第2巻)』(山内和也編), 117-130, 明石書店
- 9) 窪寺茂, 岩出まゆ：『パーミヤーン遺跡 建造物調査中間報告書ー石窟寺院遺構調査2005年ー』, 文化財研究所 (2006)
- 10) MILLS, J. and WHITE, R.: *The Organic Chemistry of Museum Objects (2<sup>nd</sup> edition)*, Butterworth Heinemann, (1994)
- 11) FERREIRA, E.S.B., van der HORST, J. and BOON, J.J.: Chemical aspects of the binding media of the Oranjezaal ensemble: an insight into 17th century Netherlandish materials and methods, *ICOM Committee for Conservation Preprints, 14<sup>th</sup> triennial meeting 12-16 September 2005*, ed. I. Verger (Hague), 774-782. (2005)
- 12) SCHILLING, M. and KHANJIAN, H.: Gas chromatographic analysis of amino acids as ethyl chloroformate derivatives III. Identification of proteinaceous binding media by interpretation of amino acid composition data, *ICOM Committee for Conservation Preprints, 11th triennial*

- meeting, Edinburgh, Scotland 1-6 September 1996*, ed. J. Bridgland (London), 220-227, (1996)
- 13) LEUFER, B.: *Sino-Iranica: Chinese Contributions to the History of Civilization in Ancient Iran*, Field Museum of Natural History Publication 201 (Archaeology Series Vol. XV, No.3), Chicago, (1919)
- 14) YOSHIDA, H.: *Mitsudaé in the Shōsōin, Nara, Technical Studies (In the Field of the Fine Arts)*, IX, 165-174. William Hayes Fogg Art Museum, Harvard University, (1941)

キーワード：バーミヤーン (Bamiyan) ；セッコ壁画 (*a secco* paintings) ；ガスクロマトグラフィー／質量分析法 (GC/MS) ；乾性油 (drying oils) ；アミノ酸 (amino acids)

# Constituent Material Analysis of the Bamiyan Buddhist Mural Paintings (III): Analysis of Organic Materials in Mural Paintings from Cave B(d) by Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Yoko TANIGUCHI and Joy MAZUREK\*

Through our analytical and technical studies of the Bamiyan mural paintings, at least three types of painting techniques have been identified. One of the types consisted of drying oils, metal soaps, resins, proteins and gums in the same painting as multiple layered structures. In order to confirm these presences and identify these materials, a combination of three methods of GC/MS(oils/resins/waxes, amino acids/gums), which was developed by the Getty Conservation Institute, was employed.

An example sample, BMM063, from Cave B(d) dated ca 7-8<sup>th</sup> century AD showed that high concentrations of azelaic acid and high A/P value (2.4) indicated the presence of drying oils which had been oxidised over 1,000 years of exposure to semi-outdoor environment. Only among known modern references, reasonable similarities of P/S value indicated possible poppy seed oil/walnut oil, unlike tung oil/ linseed oil.

The very same sample was analysed with the method for amino acids, and showed the presence of high amino acids from the sizing layer. Comparison with known references indicated that the correlation seemed to indicate animal glue unlike casein and egg.

In Bamiyan, as far as we analysed, various painting materials and techniques have been employed through the ages. Therefore, this result from Cave B(d) will not represent all of the Bamiyan paintings. The materials and the multi-layered structures reminded us of medieval European oil paintings rather than Buddhist paintings in Asia. However, the fact that the source of the word '*mitsuda-e* (ancient paintings depicted with drying oils)' may be originated in the Persian/Western Chinese regions, may indicate possible association of such ancient oil-based paintings to this oldest oil paintings of Central Asia.

This is the first earliest provocative example of oil paintings in the world, prior to known examples in the European region. In order to deepen such technical studies, ancient treaties of paintings such as Eraclius should be referred to.

Further studies of surrounding sites and areas in Central Asia are expected to provide deeper and broader understandings of the painting techniques along the Silk Road and the far Eurasian continent.

---

\*Getty Conservation Institute

