

漆類似天然物の赤外吸収スペクトル

見 城 敏 子

1. はじめに

漆 (*Rhus verniciflua*) の仲間には山漆 (*Rhus trichocarpa*), つた漆 (*Rhus orientalis*), ぬるで (*Rhus javanica*) 等があり, これらは古くから漆と同様に樹液を塗装用に用いていた可能性がある。従って, 漆器として出されたものが, 漆で塗られたものか他の類似物で塗装されたものであるかを判定することができれば, その漆器の考古学的研究に大いに役立つ, かつ漆工技術の変遷を知る上で重要な手掛りにもなるであろう。

そこで, これら漆科の植物の樹液の硬化塗膜の赤外吸収スペクトル (IR 以下スペクトルと略称する) を測定した。また, 柿渋は器物に塗っておくと硬化し, 漆と類似の硬化塗膜を生じるので, この硬化塗膜の IR スペクトルをも測定した。これらの結果を, 従来, 著者が測定してきた日本産漆, 台湾産漆の IR スペクトルのデータを参考にして考察した。

2. 試料および測定方法

山漆, つた漆, ぬるでの試料は, 漆芸家の沢口滋氏がガラス板上に塗布したものを提供してもらい, 3年間室内に保存し完全に硬化したものを使用した。

柿渋はポリエチレンシートに塗布し, 3年間室内に保存し完全に硬化したものを使用した。

上記試料の IR スペクトルは, 日本分光工業 K K 製の A-302 型の赤外分光光度計を使用し, KBr 錠剤法で測定した。

3. 結果および考察

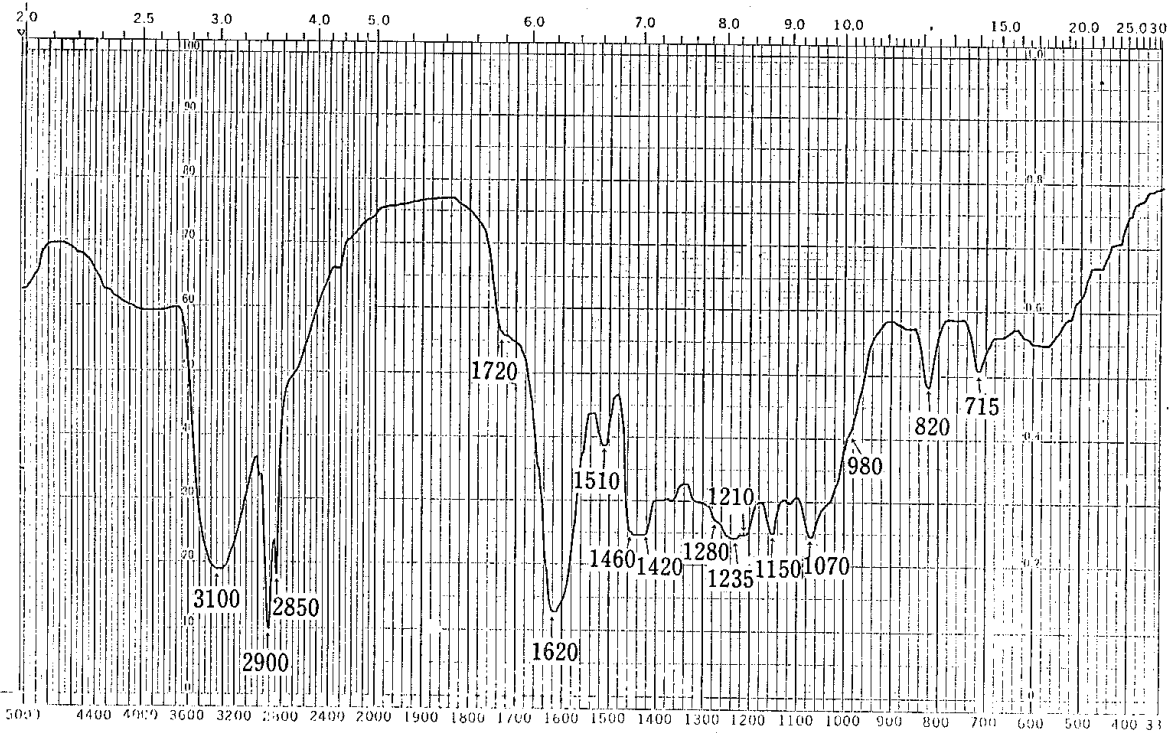
山漆硬化塗膜の IR スペクトル (図-1) では, $3,400, 2,925, 2,850 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は日本産漆¹⁾ (図-2) と似ているが $1,720 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が極めて小さく, $1,620 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が大きい。

また $1,280 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が極めて小さく, $1,510, 1,150, 820 \text{ cm}^{-1}$ に吸収がある点で日本産漆と異なる。

つた漆硬化膜の IR スペクトル (図-3) では, $3,400, 2,925, 2,850, 1,720, 1,620, 1,590, 1,460\sim 1,430, 1,280, 1,215, 1,075\sim 1,030, 993, 975, 870, 785, 730 \text{ cm}^{-1}$ の吸収がほぼ日本産漆 (図-2) に似ているが, $1,075\sim 1,030 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が $1,280 \text{ cm}^{-1}$ の吸収に比べて深く, かつ $1,720 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が小さい点で, むしろ台湾産漆²⁾ (図-4) に似ている。この事は, つた漆の主成分がラッコールであるといわれている³⁾ 点と符合している。

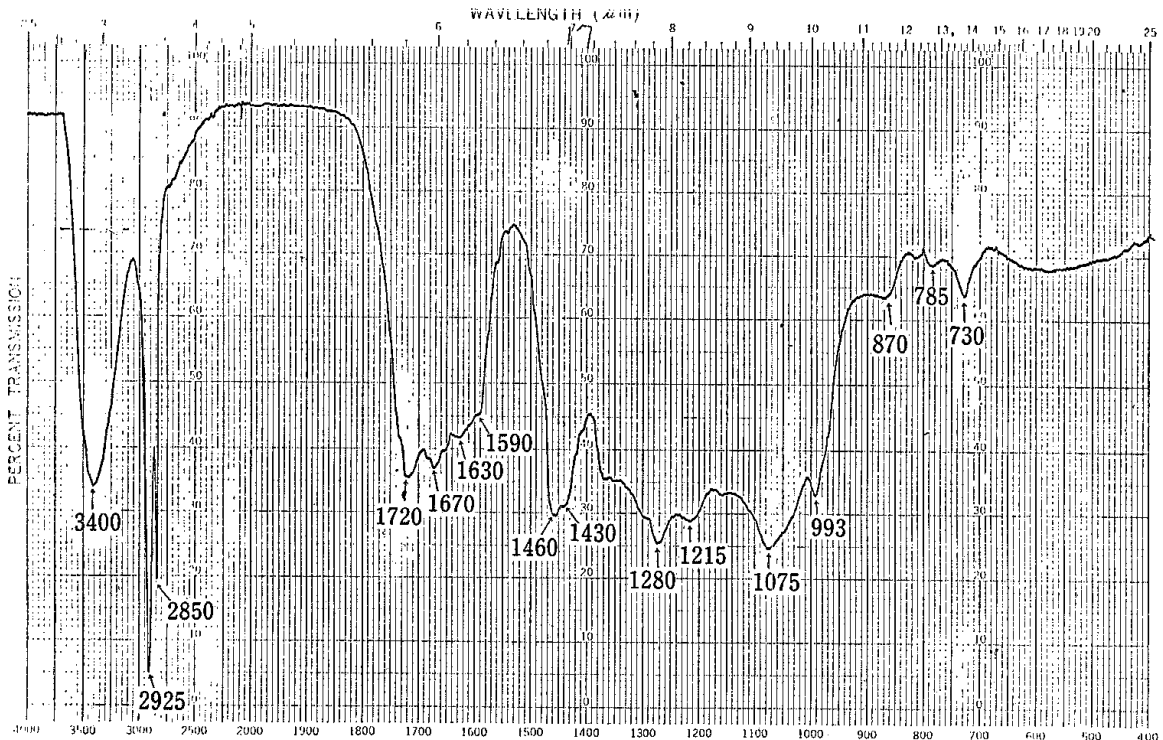
ぬるで硬化膜の IR スペクトル (図-5) では, $3,400, 2,925, 2,850, 1,700\sim 1,600 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は日本産漆 (図-2) に似ている。しかし $1,805 \text{ cm}^{-1}$ に吸収があり, $1,450, 1,380 \text{ cm}^{-1}$ に鋭い吸収があり, $1,280 \text{ cm}^{-1}$ の吸収がなく, $1,240\sim 1,200 \text{ cm}^{-1}$ の幅広い吸収がある点で日本産漆と異なり, $1,160, 1,120, 1,080\sim 1,030, 920, 870, 780, 715 \text{ cm}^{-1}$ に吸収がある点でつた漆 (図-3) に似ている。

柿渋硬化膜の IR スペクトル (図-6) では, $2,925, 2,850 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が極めて小さく,



波長 (cm⁻¹)

図一 山漆膜 3年後の赤外吸収スペクトル



波長 (cm⁻¹)

図二 日本産漆膜 3年後の赤外吸収スペクトル

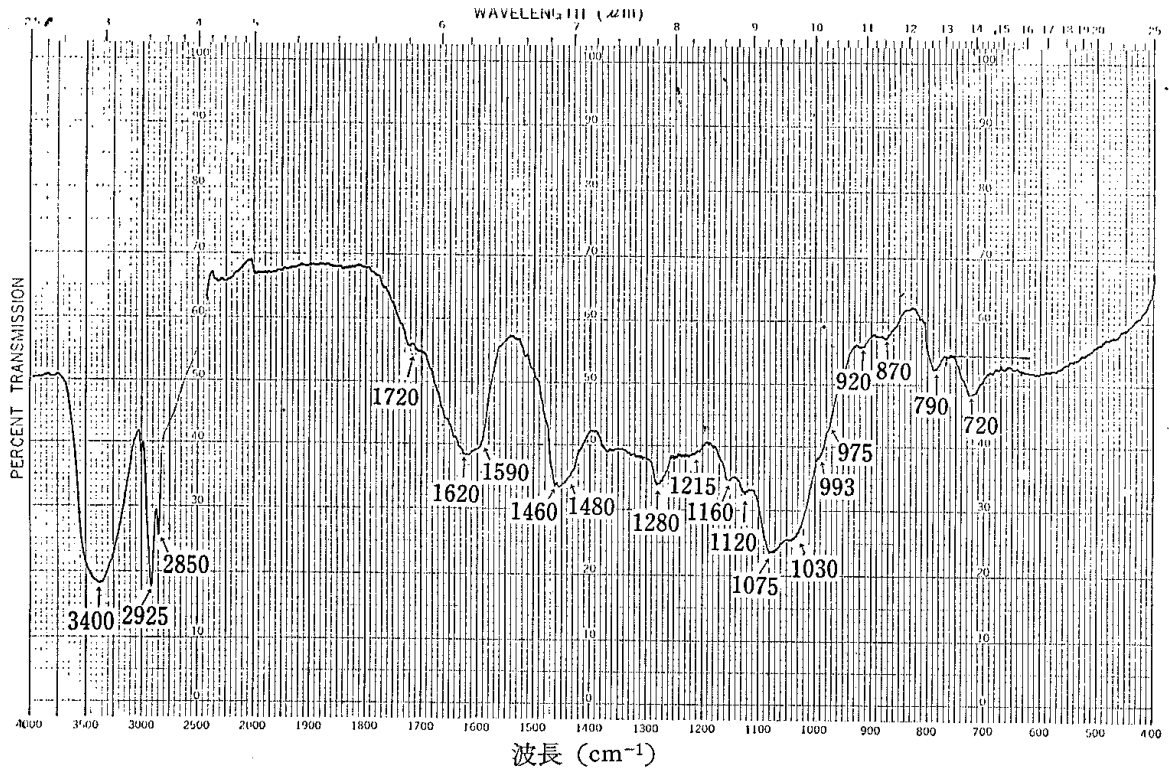


図-3 つた漆膜3年後の赤外吸収スペクトル

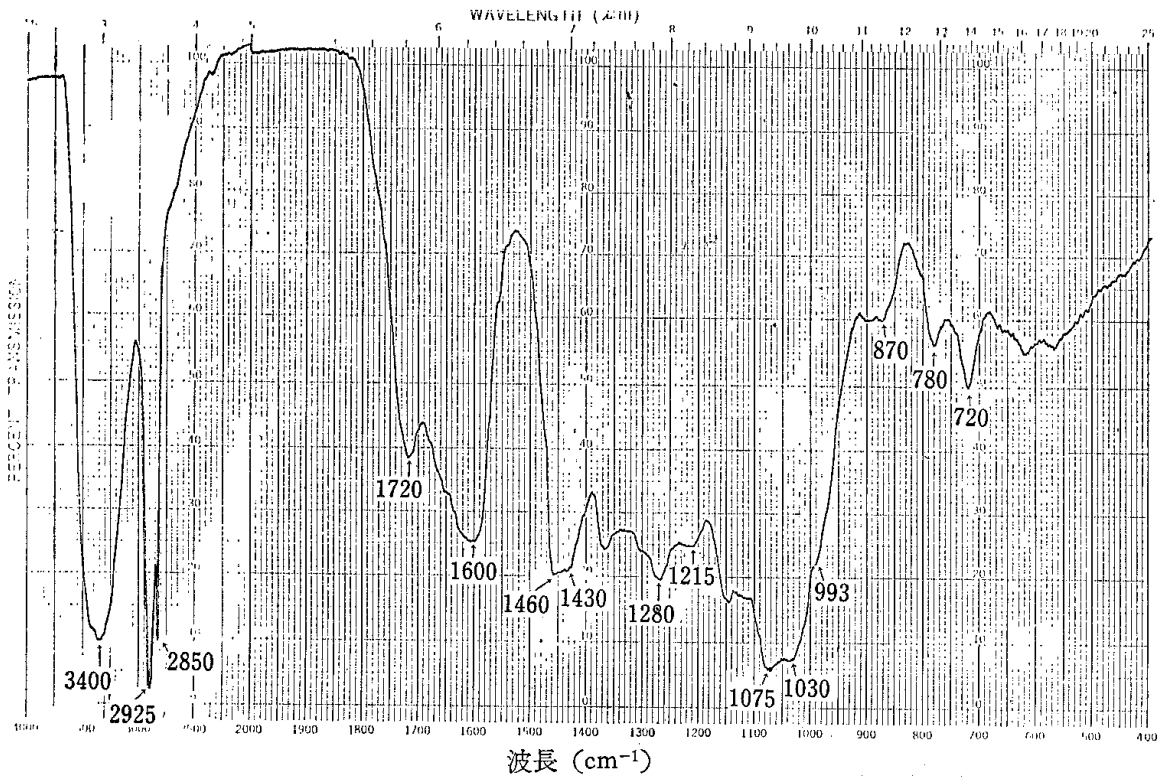
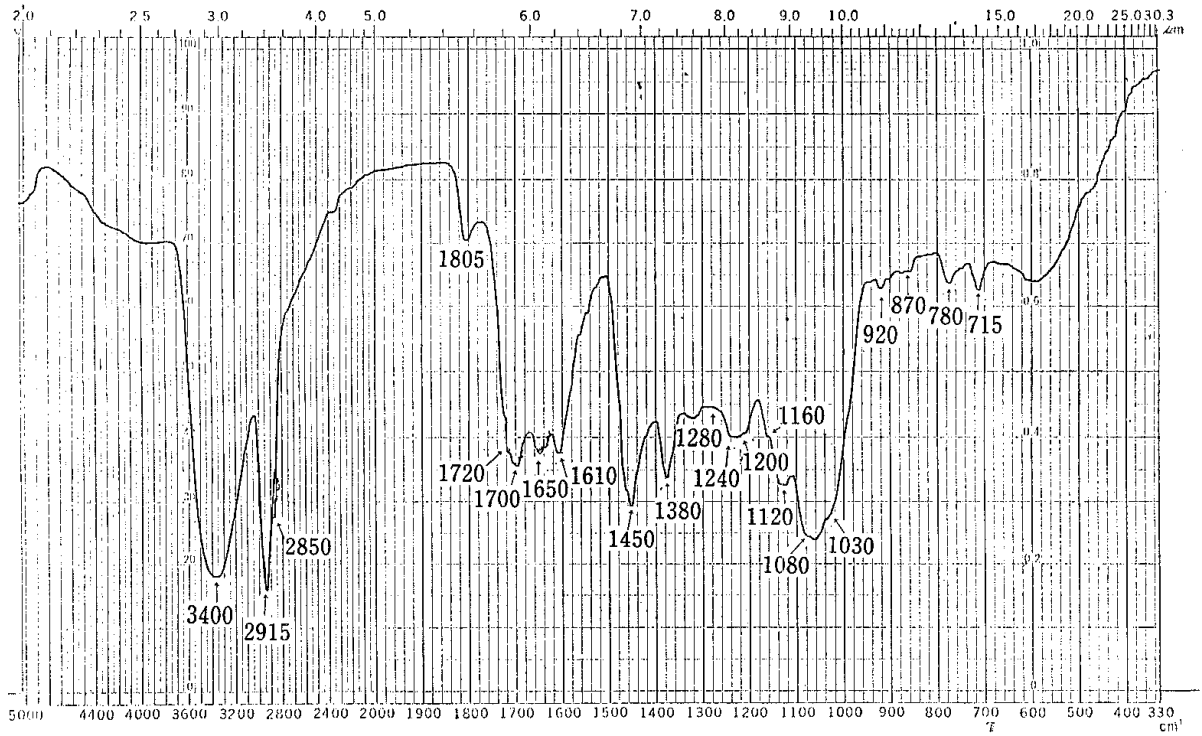
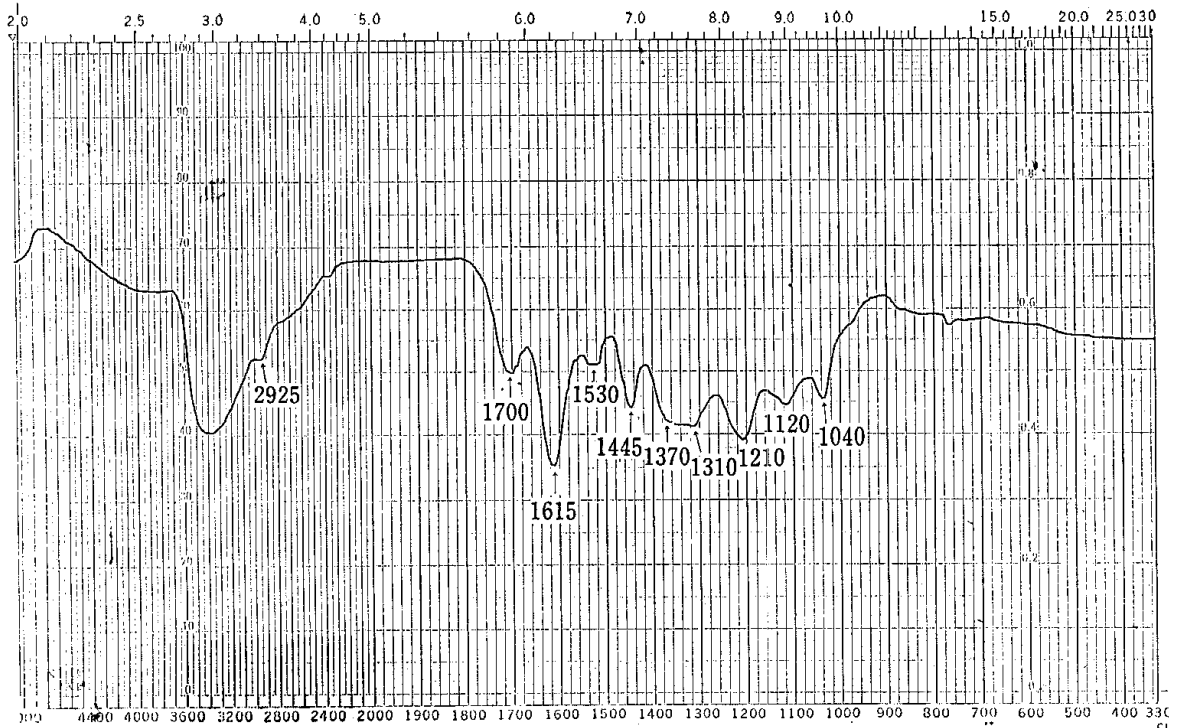


図-4 台湾産漆膜3年後の赤外吸収スペクトル



波長 (cm⁻¹)

図-5 むるで膜3年後の赤外吸収スペクトル



波長 (cm⁻¹)

図-6 柿渋膜3年後の赤外吸収スペクトル

1,700, 1,615, 1,530, 1,445, 1,370~1,310, 1,210, 1,120, 1,040 に吸収がある点で、日本産漆、台湾産漆と異なり、ぬるでとも全く異なる。

柿渋は主成分がタンニンであり⁴⁾、タンニン⁵⁾は分子量 600~2,000 で、ピロガロール、カテコール、没食子酸などの多価フェノールを基本骨格とする複雑な構造を有するといわれている⁵⁾。多価フェノールを骨格とする点で漆に似ているが、側鎖がほとんどないため 2,925, 2,850 cm^{-1} の CH_2 の吸収がない。柿渋は昔から木材の塗料、漆下地などに用いられており、単独または漆と共に木造文化財に塗布されていた可能性があるため、漆様出土品を同定する上で、上記の IR スペクトルの特徴を考慮すべきである。柿渋はもともと水溶液であるが、硬化膜は赤褐色で光沢があり、外観は漆に酷似しており、水に不溶性である。

日本産漆は、図-7に示すように通常の室内で約17年間保存すると、3年後(図-2)に比べて、1,720 cm^{-1} の吸収が著しく増大し 1,590 cm^{-1} の吸収および 1,600 cm^{-1} 付近の吸収がかなり減少し、993 cm^{-1} の吸収がなくなる。このような経時変化にもかかわらず 3,400, 2,925, 2,850, 1,460~1,430, 1,280, 1,215, 1,075, 870, 785, 730 cm^{-1} の吸収は依然としてあるので、これらの吸収は漆と同定できる最低限の必要条件だといえよう。

この条件から以上のデータを吟味すると、山漆(図-1)は漆の同類であるがかなり異なるのに対し、つた漆(図-3)は本質的に漆の特質を備えているといえる。ぬるでは 1,280 cm^{-1} の吸収がなく、1,805, 1,450, 1,380, 1,240~1,200 cm^{-1} の吸収が異なる外は、日本産漆(図-2)、つた漆(図-3)に似ている。柿渋(図-6)は漆とは全く異なるが初め水溶性だったものが、硬化後、水不溶性となり、しかも日光に暴露すると濃色となり、IR スペクトル(図-8)が図-6とほとんど変わらないことは特質すべきことであり、漆と混合することにより、漆の日光堅牢度の向上に役立つのではないかと考えられる。これに関しては目下研究中である。

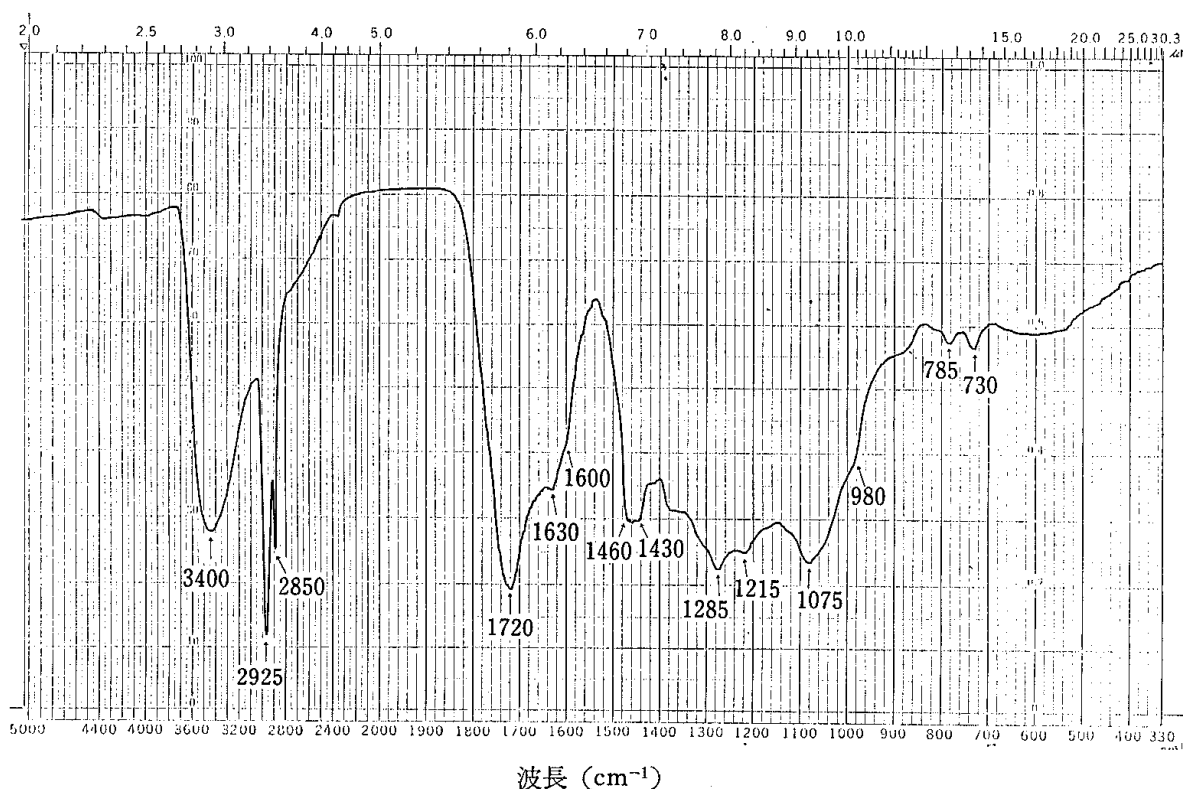


図-7 日本産漆膜17年後の赤外吸収スペクトル

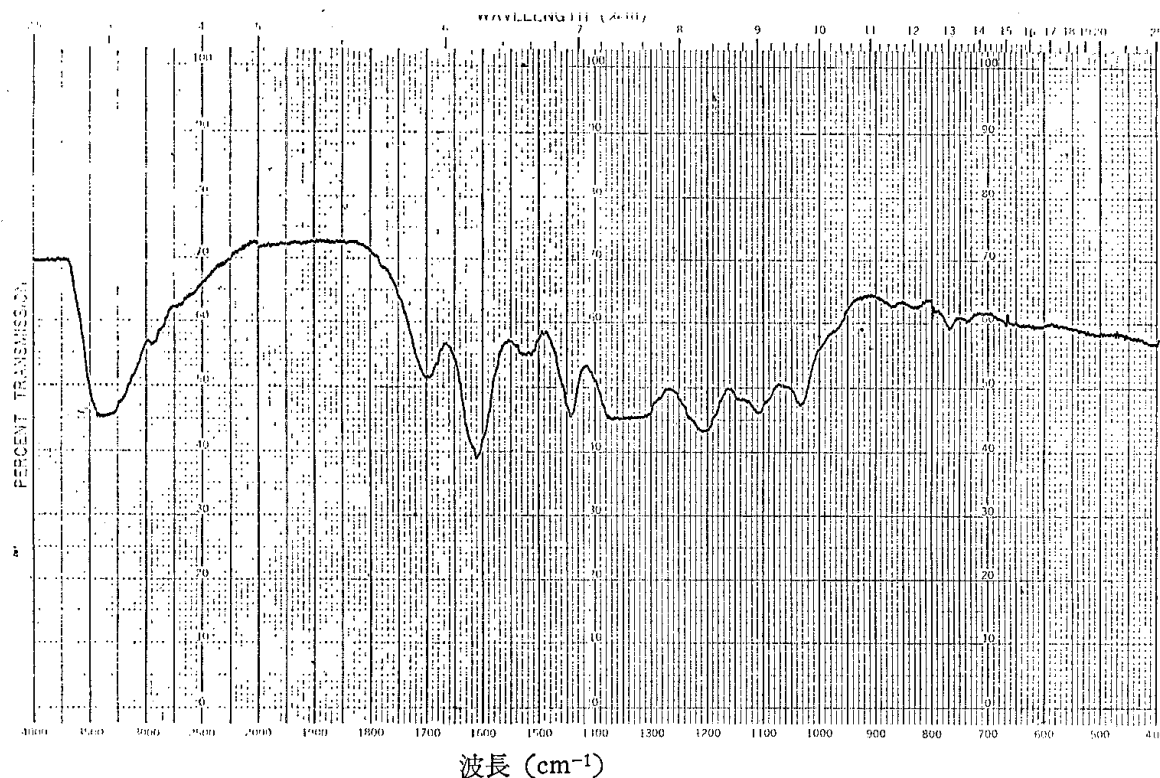


図-8 2年半後の柿渋膜に半年紫外線照射した赤外吸収スペクトル

4. おわりに

漆の同定に IR スペクトルは有力な手段であるが、今回は漆類似天然物の IR スペクトルについて検討した。

山漆は日本産漆に似ているが $1,510$, $1,150$, 820 cm^{-1} に吸収があり、かつ $1,280\text{ cm}^{-1}$ の吸収が極めて小さい点が特徴的に日本産漆と異なる。つた漆は台湾産漆に似ている。ぬるでは $1,280\text{ cm}^{-1}$ に吸収がない外は日本産漆、台湾産漆と似ている。柿渋はタンニンであり漆と全く異なるが耐光性が強い利点を有する。

今回は漆類似物の IR スペクトルについて検討したが、漆および漆類似物は塗膜が長年月にわたって経時変化し、その変化が環境（湿度、酸素、日光暴露の有無、多少）によって大きな影響をうけるので、これらの条件を厳密に規定して10年、20年、50年、100年と変化を追跡する必要がある。また IR スペクトルだけでなく原子吸光分析、ガスクロマトグラフィー、示差熱分析も併せて行うことにより、漆同定の確度をさらに向上できるものと考えている。

参 考 文 献

- 1) 見城：「漆塗膜に関する研究（第3報）」Vol. 46, No. 3, 色材, 1973年
- 2) 見城, 三原：「漆塗膜に関する研究（第8報）」Vol. 49, No. 10, 色材, 1976年
- 3) 奥山：世界百科大事典 15巻, 374頁, 1968年
- 4) 中塚, 古崎：化学大辞典, 2巻, 320頁, 共立出版 昭42年
- 5) 大島, 久保田, 小川：化学大辞典 5巻, 76頁, 共立出版 昭42年

Infrared Absorption Spectra of a few Natural Products
similar to Japanese Urushi

by Toshiko KENJO

Infrared absorption spectra of a few natural products similar to Japanese Urushi (*Rhus verniciflua*), namely Yama-urushi (*Rhus trichocarpa*), Tsuta-urushi (*Rhus orientalis*), Nurude (*Rhus javanica* and Kaki-shibu have been measured after three year's complete hardening. The results are discussed in comparison with those of Japanese- and Formosan urushi which were obtained previously.

Yama-urushi is generally similar to Japanese urushi but different from it in that the former has absorption bands at 1,510, 1,150 and 820 cm^{-1} and very weak band at 1,280 cm^{-1} . Tsuta-urushi is fairly similar to Formosan urushi. Nurude is similar to Japanese urushi and Tsuta-urushi, but Nurude has no absorption at 1,280 cm^{-1} . It has an absorption at 1,805 cm^{-1} and a few other absorptions which are different from those of Japanese- and Tsuta-urushi.