

中央アジア・バーミヤーン 仏教壁画の分析(2)

GC/MS, ELISA法による有機物質の同定

Constituent Material Analysis of the Bamiyan Buddhist Wall Paintings
in Central Asia (2) : Organic Analysis Using GC/MS and ELISA

谷口陽子

TANIGUCHI Yoko

はじめに

① 膠着材分析の意義

② ガスクロマトグラフ／質量分析法を用いた有機物質の分析

③ ELISA法を用いた有機物質の分析

④ 試料

⑤ 分析結果

⑥ 考察

まとめ

[論文要旨]

欧州シンクロトン放射光施設 (ESRF) における μ FTIR, μ XRF/ μ XRD による分析から、バーミヤーン遺跡の壁画には、複雑な重層構造を持ち、層ごとに油、樹脂、タンパク質、多糖類など異なる様々な有機物質を含む一群が存在することが明らかになった。これらの有機物質は、顔料を壁面に固着するための膠着材や、彩色表面を装飾する有色透明 (グレース) 層、壁面の目止め層として利用されていたと考えられる。しかし、これらの分析手法だけでは、油の種類や、動物膠、卵白、カゼインなど、具体的な有機物質の種を同定することができないため、Getty Conservation Institute (ゲティ保存研究所) との共同研究として、ガスクロマトグラフ／質量分析法 (GC/MS) による脂肪酸、アミノ酸、植物ガム同定のため3種類の分析と、ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay : 酵素結合免疫吸着) 法両方を併用した分析を行った。ELISA 法は特異性の高い抗原抗体反応を利用し、微量に含まれる特定のタンパク質を検出・定量するために有効な方法である。

脂肪酸分析を行った点数は52点、アミノ酸分析は29点、多糖類の分析は、2試料からデータを得た。ELISA 法による呈色反応については、25点分析し2点から結果を得た。その結果、乾性油を使用した一群と、タンパク質あるいは植物性多糖類を用いた一群、植物性多糖類を用いていたと考えられる一群に大別することができた。乾性油は計12窟の壁画試料から検出されたが、おしなべて近似したP/S値を示したため、クルミ油あるいはケシ油と考えられる。乾性油を膠着材とした12窟の石窟に描かれた壁画は、鉛白を下地材料としているという特徴を持つ。これらは、バーミヤーンにおける油彩技法で描かれた壁画と位置づけることができる。

一方、アミノ酸が検出された壁画試料2点からは、ELISA 法により、タンパク質として、卵黄や卵白が検出された。アミノ酸や多糖類を検出した壁画群は、石膏を白色下地として用いているものである。油彩技法で描かれた壁画群に対し、こちらは水彩技法により描かれた壁画群と捉えることができる。

【キーワード】 彩色材料, 有機物質, GC/MS, ELISA法

はじめに

バーミヤーン仏教壁画の保存修復に関連した材質調査の一環で、現在までに欧州シンクロトロン放射光施設（ESRF）におけるSR- μ FTIR, SR- μ XRF/ μ XRDによる分析から、バーミヤーン遺跡の壁画には、複雑な重層構造を持ち、層ごとに油、樹脂、タンパク質、多糖類など異なる様々な有機物を含む一群が存在することが明らかになった[Cotte et al 2008; 2009; 2010; Taniguchi et al 2008; 谷口 他 2006; 2007; 谷口・コット2008b]。

しかし、これらの手法では、試料中に脂肪酸、アミノ酸等の存在までは確認できるものの、油の種類や、動物膠、卵白、カゼインなど、具体的な有機物質の種を同定することができないため、ガスクロマトグラフ／質量分析法（GC/MS）による分析を行った。GC/MSを用いて、脂肪酸、アミノ酸、植物ガム同定のため3種類の分析を行うとともに、近年文化遺産の膠着材の同定に利用され始めたELISA（Enzyme-Linked Immunosorbent Assay：酵素結合免疫吸着）法を併用して壁画に含まれる有機物質の分析を行った[谷口・マズレック 2008a]。

なお、本稿で報告する研究内容は、2003年～2007年にアフガニスタン情報文化省と東京文化財研究所、奈良文化財研究所が行った「バーミヤーン遺跡保存事業」の調査[山内(責任編集)2005; 2006a, 山内(編集)2006b]のうち、とくに壁画の保存修復の枠組みで実施した調査とその成果に基づいている。これらの分析は、Getty Conservation Institute（ゲティ保存研究所）において行ったものであり、シンクロトロン放射光を用いて実施した分析結果（本号「中央アジア・バーミヤーン仏教壁画の分析（1）」参照）を踏まえ、さらに有機物質に焦点を当てたものである。

①……………膠着材分析の意義

顔料を画面に固着させるためには、何らかの接着剤が不可欠である。顔料粒子を接着効果のある有機物質と練り合せて絵具を作るわけだが、その接着剤を、ここでは膠着材と呼ぶこととする。彩色に使用するためには、ある程度粘着性があり、時間が経過すると乾くか固まる性質を持つものでなければならない。

歴史的には、動物性膠、植物性ガム（多糖類）、樹脂、蜜蝋、卵、カゼイン、乾性油など、さまざまな材料が膠着材として使用されている（別稿「中央アジア・バーミヤーン仏教壁画の分析（1）」）。そういった膠着材には、在地で採取可能なものだけでなく、交易によってもたらされる物資も含まれるであろう。顔料と膠着材には、物性的な相性があるため、単独で物資の交易を見るのではなく、顔料と膠着材の両方を合わせた画工のパレットとして、彩色技法の視点から考える必要がある。

中央アジアの壁画の膠着材については、ペンジケントやアジナ・テベでの分析例があり、果樹由来のガム（スモモや杏などの木から得られる樹液）や、小アジアや南アジアに生育する植物由来のトラガントガム、グアーガムなどが検出されているという[Birshtein 1977; Kossolapov and Kalinina 2007]。

バーミヤーン壁画の膠着材についての過去の研究では、ゲッテンスは東大仏周辺の石窟群の壁

画片から動物性膠を[Gettens 1938]、また、インド考古局による調査隊は、植物由来のガムと動物性膠の両方を検出している[Lal 1970]。試料を採取した壁画の位置など正確なことは不明であるが、東大仏、西大仏近隣の石窟の壁画に限定されていたと考えられる。

先行研究では、一遺跡においてさまざまな時代、様式の壁画の膠着材を網羅的に分析した事例がないため、得られた結果がその地域を代表しているのか、あるいはその時期を代表したものであるのか明らかではなかった。そのため、なるべく多くの石窟の壁画を対象に通時代的な分析を試みた。

壁画から採取した微小試料は、彩色層、下地層、目止め層、グレーズ等すべてを含んだものである。膠着材以外にも、さまざまな種類の有機物質が含まれていると予想された。それぞれの層は数～数十 μm ほどの厚みであり、機械的に層と層を分離することができないため、微小試料をそのまま GC/MS で分析を行った。

試料の一部を、脂肪酸を同定する設定と、アミノ酸を同定する設定で分析し、また同試料の一部を多糖類（植物性ガム）を同定する設定として順番に分析した。すべての分析に際し、それぞれ内部標準を用いた。さらに、ELISA 法を用いてタンパク質の同定のための試験を行い、補強的な情報が得られるかどうか検討を行った。さらに、なんらかの有機物が検出されたものについては、シンクロトロンを用いた μFTIR で、有機物質等に特有な吸収をみるため、層ごとの測定を行った。

②……………ガスクロマトグラフ／質量分析法を用いた有機物質の分析

2-1 ガスクロマトグラフ／質量分析法の原理

ガスクロマトグラフ／質量分析法は、試料をガス化して導入し不活性ガスを移動相とするカラムクロマトグラフ法で、多成分混合体の定性、定量に使用されている。

導入する試料量はわずかに数 μg で、多成分混合試料がカラムを通過する間に、各成分がカラム内の固定相との親和力の差によって分離する。リテンションタイムは、一定条件下において化合物に固有の値となるため、ガスに含まれる成分の同定が可能となる。また、ピークの大きさは成分の量に対応するため、定量分析が可能となる一方、気体状でそれぞれの成分の分離が可能なカラムを選択する必要がある。

2-2 試料調製と分析条件

2-2-1 油、蜜蝋、樹脂の分析

試料の調製

数十～数百 μg 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) phenyl-trimethylammonium hydroxide, メタノール 0.2M) の混合液 (2ml : 1ml) を加え、ケン化およびメチル化を行った[Sutherland 2007]。

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。

分析条件

分析には、Hewlett Packard 5972 ガスクロマトグラフ／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 × 1μm) を分離カラムとし、ヘリウムをキャリアーガスとした (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 15μl、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のための検量線作成に使用し、キャリブレーションを行った。解析には ChemStation を利用した。

2-2-2 タンパク質の分析

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／質量分析に供した。

バイアルに、塩酸 (6.0N) を 100μl 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 30μl 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。

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 [Simek et al 1994]。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。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。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 1μl をガスクロマトグラフに注入した。

分析条件

TBDMS 誘導体の定量分析は、Hewlett Packard 5972 ガスクロマトグラフ／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 × 0.25mm × 1μm)。キャリアーガスはヘリウム、流速 45cm/sec (コンスタントフロー) 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 30μl、質量分析計は、

セレクトイッド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の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。

2-2-3 多糖類の分析

試料の調製

分析法は, Mawhinney らに準じた[Mawhinney et al 1980]。

数十～数百 μg 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, 最終濃度が 20ppm になるようにアロース溶液を加えた。多糖類を加水分解するためにトリフルオロ酢酸 (1.2 N) を 100 μl 加えた。バイアルに窒素ガスを 30 秒流してパージしたのち, 封入した。バイアルを 125℃で 1 時間温めたのち, 室温に冷却した。バイアルを遠心分離にかけたのち, 上澄み液を分析用の 20ml バイアルに移した。50℃まで温めつつ窒素ガスを用いてバイアル内を蒸発・乾燥させた。GC/MS 用の蒸留水を用いてバイアル内をリンスし乾燥した。さらに, 無水エタノールでリンスし内容物を乾燥した。

バイアルに, ピリジンとメタノールに溶解した O-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩溶液 (2ml/1ml/300mg) を 200 μl 加え, 蓋を交換した。バイアルを 70℃にて 20 分温め, 室温まで自然冷却した。シロップ状になるまで 10 分間ゆっくり蒸発させた。ピリジンに無水酢酸を加えたもの (1ml/3ml) を 400 μl 加え, 蓋を交換して 70℃で 20 分間温めた。

バイアルを室温まで自然冷却し, 内容物がシロップ状あるいは乾燥固形物になるまで窒素ガスを用いて乾燥させた。クロロホルム 400 μl を加えて内容物を液化した。誘導体化の過程で生じる塩類を除去するために, 塩酸 (1.0 N) 500 μl でリンスし, さらにイオン交換水 500 μl で再度リンスした。ピペットを用いて上澄み層を慎重に取り除き, クロロホルムに溶解した底部の層を使用した。200 μl のクロロホルムに溶解した試料溶液を採り, 蒸発させて乾燥固形物とした。その後, 50 μl のクロロホルムを加えた。この溶液をガスクロマトグラフに注入した。

分析条件

分析は, Hewlett Packard 5972 ガスクロマトグラフ/質量分析装置で行った。J&W Scientific 社製 DB-WAX キャピラリーカラムを使用した (15m \times 0.25mm \times 0.25 μm)。キャリアーガスはヘリウム, 流速 60cm/sec (コンスタントフロー) とした。

試料注入はスプリットレス法, 注入口温度 240℃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 240℃に設定した。オープン温度は 105℃で 1 分間保持後, 30℃/分にて 180℃まで, 5℃/分にて 240℃まで昇温し, そのまま 2 分間保持した。解析には ChemStation を利用した [Schilling 2005]。

③……………ELISA法を用いた有機物質の分析

3-1 ELISA法の原理

ELISA法は、酵素結合免疫吸着法とも呼ばれる生化学分野で使用される分析方法である。この方法により、試料中に含まれる抗体・抗原の種類や濃度を検出することができる。

ELISA法は特異性の高い抗原抗体反応を利用し、酵素反応に基づく発色反応を指標とするため、さまざまなタンパク質が同一試料中に混在している中で、pptオーダーであっても微量に含まれる特定のタンパク質を検出・定量するために有効な方法である[Mazurek 2006]。

彩色試料には、多種類のタンパク質が同時に含まれる場合があるので、近年では、哺乳類由来のタンパク質（動物膠由来のコラーゲン、乳製品由来のカゼイン、鳥類由来のタンパク質（卵白由来の卵白アルブミン、卵黄由来のホスピチン〈卵黄リンタンパク質〉）、植物由来のタンパク質（植物ガムの多糖類）といったタンパク質の同時測定を試みがなされている[Heginbotham et al 2006; Mazurek et al 2008]。

近年、アメリカやドイツを中心に、建造物彩色や壁画の膠着材など有機物質の含有濃度が極めて低い場合にこの手法が利用される事例が増加している。絵画、土器の彩色[Mazurek et al 2008]や、シリア・ダマスカスやアレppoの18世紀の隊商の家に使用されたアジャミ技法（'ajami）と呼ばれる室内装飾の分析から卵黄や卵白が検出された事例[Schultz et al 2009; Arslanoglu et al 2010]などがある。

しかしながら、通常、彩色試料には、乾性油、蜜蝋、樹脂など他の有機物質や、顔料などが含まれており、また、長年の劣化等も受けているため、分析は非常に複雑で困難であることが多い。さらに、抗体試薬の価格や使用期限の短さの点からも、分析には現実的な制約も多い。しかし、近年は検出手法の改良等から、分析効率および定量性が大きく改善されてきており[Schultz et al 2009]、今後の利用の広がりが期待される手法の一つである。

3-2 試料調製と分析手法

詳細な試料調製法と分析手順については、先行研究[Mazurek et al 2008]に準じた。ここでは、サンドイッチ法と呼ばれる二段階の抗体反応（図1）を利用した手法を採用した。

10～500 μ gの彩色試料にエリューション・バッファーを加えて、目的のタンパク質を含んだ膠着材を溶出した。エリューション・バッファーは、1Mのtris (hydroxymethyl)aminomethane hydrochloride (tris-HCl):5ml, 0.5Mのethylenediaminetetraacetic acid (EDTA):1ml, urea:180g, sodium dodecyl sulphate 20%水溶液:25mlに対して500mlになるまでイオン交換水を加え、NaOHを用いてpHを7.4に調製したものを利用した。

まず、検出目的とする未知のタンパク質（抗原）に対する捕獲抗体を固相に吸着させたのち、固相のブロッキングを行う。固相のブロッキングには、通常スキムミルクを使用することが多いが、分析試料中からカゼインを同定する可能性があったため、代替としてSea Block TMバッファーを

使用した。次に、固相に試料溶液と一次抗体を加え、反応しなかった抗原および一次抗体をマイクロプレートから洗浄する。さらに、二次抗体を作用させ、再度、余分な二次抗体を洗浄する。使用した一次抗体、二次抗体は表1に示した通りである。

最後に、発色試薬 p-nitrophenyl phosphate (pNPP) を添加することにより、酵素反応の生成物を呈色反応により検出した。マイクロプレート分光光度計を用いて 405nm の吸光度を測定した。1 試料あたり 2 度の測定を行い、陰性が陽性かの判定に際しては、両方が 0.3OD405 以上の吸光度を示した時のみ、陽性と判定した。

抗体反応により、それぞれ、ヤギ, ウサギ, 魚, ミルクカゼイン (ウシ, スイギュウ, ヤギ), 卵白 (ニワトリ, アヒル, ガチョウ), 卵黄 (ニワトリ, アヒル, ガチョウ), アラビアガム・果実ガム類, トラガカントガムに含まれるタンパク質が検出される (図2)。

表 1 使用した一次抗体, 二次抗体

一次抗体	二次抗体
Collagen #AB6577	Rabbit IgG #AP123A
Collagen #AB19811	Goat IgG #AB6742
Fish Collagen #T89171R	Rabbit IgG #AP132A
Casein #RCAS-10A	Rabbit IgG #AP132A
Ovalbumin #AAB1225	Rabbit IgG #AP132A
Phosvitin #SC-46681	Mouse IgG #AP124A
Plant gum #JIM13	Rat IgM KPL#05-16-03
Gum Tragacanth #MAC265	Rat IgG #AB6846

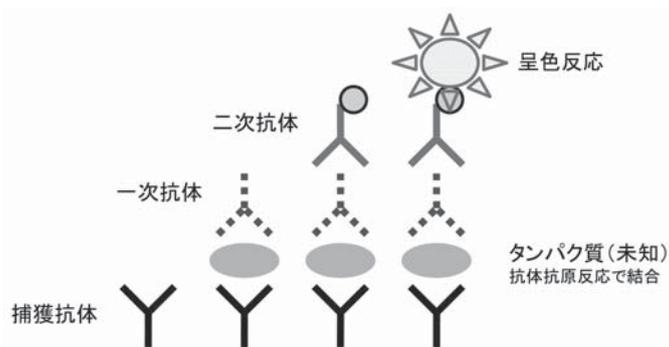


図 1 サンドイッチ法による抗体反応模式図

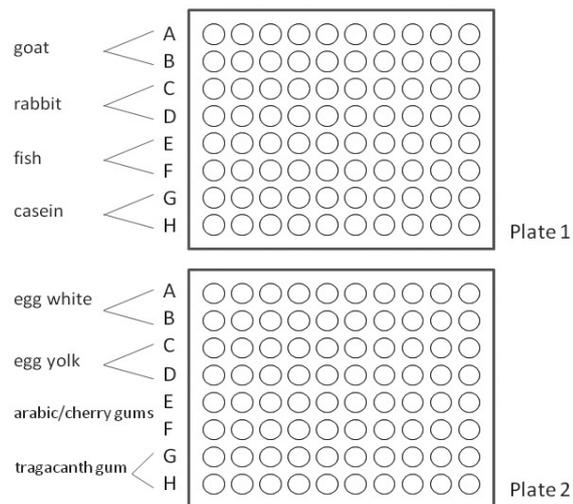


図 2 ELISA 法で用いたマイクロプレート模式図。縦列ごとに一試料のテストを行った。

④……………試料

バーミヤーン遺跡のバーミヤーン石窟群、フォーラーディー石窟群、カクラク石窟群、コリ・ジャラル石窟群の壁画（5～9世紀）からそれぞれ試料を採取した。遺跡の立地等の詳細については別稿（「中央アジア・バーミヤーン仏教壁画の分析（1）」）による。

試料は、現地の石窟に残る壁画から直接採取、または石窟床面から回収した壁画片から採取したものである。東・西大仏の大仏表面の彩色片については、大仏の保存修復を行っているイコモス・ドイツ委員会から提供を受けたものである（表中、東大仏の彩色片はEGB、西大仏の彩色片はWGBと表記）。これらの破片は、両大仏の保存修復作業中に、大仏片や岩塊の中から回収されたものである。両大仏は、礫岩を成形した後、練り土を表面に塗布することで細かい文様や衣の襞を作り出しており、その上に、彩色がなされていたものと考えられている。しかし、2001年の爆破により、彩色部分は細かい破片となってしまったため、それがもともと大仏の表面の彩色であったのか、あるいは、大仏龕の壁画が爆風で細片になったものなのか、または、大仏の足元の石窟群の壁画のいずれであったのかを確認することができない。

そこで、これらの大仏彩色であろうと考えられる試料については、あくまで参考資料とすることとし、膠着材の分析のみに使用した。

なお、両大仏の彩色については、イコモス・ドイツ委員会とミュンヘン工科大学（ドイツ）、ピサ大学（イタリア）が顔料や膠着材の分析を行っている。

試料は、実体双眼顕微鏡下で、練り土からなる下塗り層から彩色層を機械的にマニュアルセパレーションし、下地、彩色、グレーズといった複数の層を一括して分析試料とした。

⑤……………分析結果

試料ごとの脂肪酸やアミノ酸の定量値は、表2と表3に示す。脂肪酸分析を行った点数は52点（30窟と東・西大仏彩色）、アミノ酸分析は29点（24窟と東大仏彩色）であった。多糖類の分析は、試料調製が良好ではなかったため、2試料からデータを得たのみであった（B(d)窟 [試料番号:BMM063]:フルクトース、グルコース、アラビノース、東大仏 [試料番号:BMM191]:キシロース）。

ELISA法による呈色反応については、25点（22窟）分析し2点から結果を得た。それぞれの結果については表4に示した。

有機物質に関して、分析から得られた結果を総合的にまとめた一覧を表5に示す。

この表を作るにあたり、以下の指標を基にした。

脂肪酸分析の際に、分析対象とした脂肪酸は、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、オレイン酸であり、油、蜜蝋、樹脂等の同定を目的としたものである。そこで、なかでも飽和ジカルボン酸であるアゼライン酸濃度が高く検出されたものについて、油の可能性があり、さらにA/P値（アゼライン酸／パルミチン酸比）が高い値を示している際に、酸化の進んだ乾性油が含まれていると考えた。

表2 脂肪酸(油・樹脂・蜜蝋)同定のための分析(Methprep II)の結果一覧 (論文末カラー表参照)

Sample	Cave	Description	Sample Weight ug	Final Volume ul	palmitic acid	stearic acid	oleic acid	linoleic 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	6.97	25.7	0.0	123.2	10.7	1.2	52.4	17.0	0.0	3.1	2.4	4.7	
BMM 091	C(a)	unusual light blue	20	20	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.4	0.0	0.0	0.8	0.0	0.1	
BMM 209	C(b)	green, white ground	219	20	0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9	5.3	0.0	2.3	1.3	0.0	0.1	
BMM 099	D	red, white ground	41	20	0	0.0	0.0	0.0	0.4	3.4	4.5	0.0	0.5	0.8	0.0	0.4	
BMM 067	E III	yellow, white ground	198	20	0	0.0	0.6	0.0	0.0	4.3	3.7	0.0	2.7	1.1	0.1	0.1	
BMM 108	E(c)	ground and soot deposit	191	20	0.42	0.5	0.0	0.7	0.2	0.5	2.8	1.8	0.1	0.4	1.5	0.2	0.1
BMM 101	E(e)	darkened surface, later soot?	248	15	2.23	2.4	0.0	4.9	1.3	2.9	15.0	9.3	1.0	0.0	1.6	0.3	0.2
BMM 083-1	F(c)	translucent yellow glaze and render	556	15	0	1.0	0.0	4.4	0.3	2.8	6.8	2.0	0.0	1.3	3.4	0.6	0.1
BMM 083-2	F(c)	black darkened layer, yellow glaze, white ground	81	15	4.96	17.1	0.0	74.7	6.0	1.6	30.5	11.2	0.4	2.7	2.4	2.7	
BMM 045	G	yellow, white ground	84	20	0	0.0	0.0	0.1	0.0	1.0	0.6	0.0	0.0	1.6	0.1	0.0	
BMM 212	H(a)	yellow, white ground	309	20	0.18	0.1	0.0	0.3	0.0	0.2	1.4	0.9	0.0	0.0	1.6	0.2	0.0
BMM 211-2	H(b)	red and white ground	416	20	0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	2.2	1.2	0.0	0.0	1.9	0.2	0.0
BMM 009	I	red, white ground	53	20	0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.5	0.3	0.0	0.0	1.6	0.4	0.0
BMM 073	I	blue, black, white ground	408	20	0	0.3	0.0	0.5	0.0	0.9	6.2	3.8	0.1	0.3	1.6	0.1	0.1
BMM 128	J(b)	blue/black, white ground	218	20	0.34	0.5	0.0	1.2	0.2	1.0	4.6	3.2	0.0	0.0	1.5	0.3	0.1
BMM 112	J(c)	green on white ground	117	20	2.74	3.9	0.9	8.8	1.6	4.8	20.9	15.6	0.4	0.2	1.3	0.4	1.0
BMM 113	J(c)	green on white ground	276	20	1.73	3.1	1.5	8.5	1.1	6.9	29.0	19.4	0.6	0.6	1.5	0.3	0.5
BMM 120	J(d)	blue, pink ground	183	20	0	0.3	0.0	0.6	0.0	0.5	4.1	3.3	0.0	0.3	1.2	0.1	0.1
BMM 169	J(f)	red, render	131	20	0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	1.5	0.9	0.0	0.0	1.7	0.1	0.0
BMM 080	K	flesh colour, white ground	1154	20	0.81	0.3	0.5	0.6	0.2	2.7	14.0	7.5	0.3	0.7	1.9	0.0	0.0
BMM 134	K	brown deposit, red, white ground	451	20	1.12	1.6	0.3	2.6	0.3	0.8	5.4	3.7	2.1	0.3	1.5	0.5	0.1
BMM 135	K	brown deposit on chaff	156	20	0.34	77.0	0.0	1.7	0.2	0.7	16.5	41.4	1.5	0.3	0.4	0.1	1.8
BMM 203	L	green, white ground, yellow size	37	20	1.94	5.6	0.0	25.1	1.8	0.5	11.3	3.9	0.1	0.2	2.9	2.2	2.7
BMM 053	M	darkened surface, later soot?	146	15	0	1.7	0.0	4.2	0.7	0.9	7.8	5.3	0.3	0.0	1.5	0.5	0.2
BMM 054	M	red, white ground	223	20	5.22	10.7	0.7	32.3	4.7	4.0	25.2	13.3	1.0	0.1	1.9	1.3	0.9
BMM 035	N(a)	resin, green, black oils, white ground, yellow size	54	15	6.32	20.3	0.0	91.0	5.3	1.9	51.4	16.7	0.5	8.9	3.1	1.8	5.6
BMM 040	N(a)	red/oily red, white ground	104	15	6.52	23.6	0.0	123.2	8.8	1.7	51.8	15.5	0.4	1.5	3.3	2.4	3.4
BMM 183	N(a)	deep red glaze on orange	17	15	0	1.4	0.0	4.5	0.0	0.2	2.0	0.7	0.0	0.0	2.7	2.2	0.8
BMM 184-1	N(a)	yellow resin on tin leaf	20	15	0	0.9	1.0	2.2	0.3	0.0	0.6	0.4	0.0	0.0	1.5	3.4	0.4
BMM 184-2	N(a)	tin leaf and white ground	20	15	0.24	0.7	0.0	3.0	0.3	0.0	1.9	1.0	0.0	0.0	2.0	1.6	0.5
BMM 163	S(a)	grey/green, white ground, size	1438	20	26.07	90.9	2.3	349.2	31.2	10.7	230.4	93.2	2.8	0.0	2.5	1.5	1.2
BMM 157-2	東崩落	blue and render	953	20	0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	2.4	1.2	0.0	0.0	1.9	0.6	0.0
BMM 189	EGB	blue in white, white ground	2412	20	0.38	0.2	0.0	0.5	0.1	0.7	4.3	2.5	0.2	1.6	1.7	0.1	0.0
BMM 190	EGB	red, white ground, render	1162	20	0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	1.7	1.2	0.0	0.9	1.4	0.1	0.0
BMM 191	EGB	blue in white, white ground	155	20	0.05	0.3	0.0	0.5	0.0	1.0	7.0	4.1	0.2	0.0	1.7	0.1	0.2
BMM 199	WGB	red	841	20	0	0.2	0.0	0.5	0.0	0.0	2.8	3.8	0.0	0.0	0.7	0.2	0.017
BMM 201	WGB	deep red	401	20	0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	3.3	4.4	0.0	0.0	0.7	0.2	0.041
FDM 059	Fol 2	red and white ground	26	15	1.42	5.0	0.0	21.0	1.6	0.0	8.1	2.6	0.0	0.0	3.1	2.6	2.3
FDM 043-1	Fol 3	yellow translucent size	14	20	0.31	1.1	0.0	3.8	0.2	0.2	2.1	1.1	0.0	0.0	1.9	1.8	1.3
FDM 043-2	Fol 3	white, white ground, size	263	20	13.53	40.6	0.5	161.6	12.2	1.2	47.8	17.4	0.4	23.0	2.7	3.4	2.4
FDM 014	Fol 4	selmon pink, yellow, white ground, size	330	20	10.63	32.0	0.0	153.0	10.0	0.6	30.2	13.1	0.4	0.2	2.3	5.1	1.5
FDM 055-1	Fol 4	green, white ground, size, sandy render	1096	20	21.83	86.7	2.3	399.4	23.6	7.8	217.6	76.7	1.9	18.9	2.8	1.8	1.6
FDM 055-2	Fol 4	reddish sandy upper render	3533	20	0	0.0	0.4	0.3	0.0	0.7	2.8	1.1	0.0	0.4	2.5	0.1	0.0
FDM 023	Fol 4B	white, orange, white ground, size	330	20	24.51	66.7	3.2	244.8	20.0	10.9	153.5	66.7	1.4	0.6	2.7	1.6	3.5
FDM 003	Fol 5	red, white ground, size	147	20	0.07	0.3	0.0	0.7	0.1	0.3	2.5	1.5	0.0	0.0	1.6	0.3	0.1
FDM 026	Fol 6	black(grn), white ground, white size	80	20	2.2	6.2	0.0	22.1	1.8	0.0	6.0	2.3	0.1	0.0	2.6	3.7	1.0
FDM 060	Fol 6	brown green, red, white ground, size	406	20	10.3	26.4	0.0	100.9	7.2	1.0	26.4	14.2	0.7	0.0	1.9	3.8	0.9
FDM 062	Fol tomb 4	blue, white ground	125	20	0.0	0.2	0.1	0.3	0.1	0.3	3.5	4.3	0.0	0.0	0.8	0.1	0.1
KAK 03	Kak 43	red, black organic, white ground	54	15	5.17	16.9	0.0	70.1	5.5	1.6	40.9	12.8	0.0	0.0	3.2	1.7	4.3
KAK 10	Kak 44	white and ground	427	20	19.06	75.2	0.0	348.9	25.4	5.3	223.3	81.2	2.0	6.1	2.7	1.6	3.7
QJM 06	QJ	gold leaf and mordant	20	20	5.03	15.7	0.0	73.4	5.5	1.0	18.4	6.5	0.0	0.0	2.8	4.0	12.5
QJM 07	QJ	brownish colour, whole paint layer	176	15	3.76	13.3	0.0	62.5	5.4	0.0	21.3	8.3	0.0	0.0	2.6	2.9	1.0
Reference Oils																	
plane tree gum		modern ref, Bamian 2006			0.38	0.9	0.0	2.0	0.2	0.4	3.8	1.5	1.7	1.3	2.5	0.5	
almond oil fuwler (film)		M. Schilling 1989			0.53	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 windsor newton		M. Schilling 1989			4.93	35.5	0.0	365.2	14.5	0.6	165.0	134.7	3.4	25.1	1.2	2.2	
poppyseed oil grumbacher		M. Schilling 1989			7.02	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 grumbacher		M. Schilling 1989			6.77	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			5.05	46.2	0.0	414.7	12.4	0.4	328.6	74.1	3.1	5.2	4.4	1.3	
sesame oil arrowhead mills		M. Schilling 1989			1.11	7.5	0.0	56.5	1.9	0.3	105.4	89.5	6.6	227.9	1.2	0.5	
soy oil spectrum naturals		M. Schilling 1989			3.44	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 schminke		M. Schilling 1989			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 China		M. Schilling 1989			0.22	2.7	0.0	31.8	0.4	0.8	102.0	109.9	6.1	325.0	0.9	0.3	
walnut spectrum		M. Schilling 1989			5.37	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			4.54	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			4.81	38.0	0.0	286.2	12.0	0.8	147.8	112.6	12.5	16.3	1.3	1.9	

表3 アミノ酸(タンパク質)同定のための分析結果一覧

Sample	Cave	Description	Sample Weight ug	Final Volume ul	oil %	protein %	alanine	valine	isoleucine	leucine	glycine	proline	hydroxyproline	candidates/ correlation coefficient	results	GC/MS results of plant gums
BMM 063	B(d)	red and ground	76	30	13.2	5.3	20.7	3.8	2.8	7.4	36.1	15.0	14.3	isinglass 0.976, collagen 0.971	glue	fructose, glucose, arabinose (honey?)
BMM 091	C(a)	unusual light blue	20	30	1.4	0.0									no amino acid	
BMM 099	D	red, white ground	41	30	1.7	1.4	10.7	8.7	5.7	15.6	27.7	14.9	7.6	gum arabic 0.913		
BMM 067	E III	yellow, white ground		30	0.6	0.2	13.0	10.8	8.0	15.7	28.6	17.5	6.5		no match	
BMM 083-2	F(c)	black darkened layer, yellow glaze, white ground	81	30	8.3	1.0	16.9	13.8	8.3	15.8	19.4	11.8	13.2	cherry gum 0.901		
BMM 045	G	yellow, white ground	84	30	1.2	1.0	13.8	20.7	9.3	19.4	8.0	25.7	19.7		no match	
BMM 212	H(a)	yellow, white ground	309	30	0.2	0.1	15.8	10.2	8.2	17.0	33.3	12.2	3.3	gum arabic 0.924		
BMM 211-2	H(b)	red and white ground	416	30	0.2	0.4	18.2	16.0	10.6	18.8	19.6	15.9	1.0		no match	
BMM 009	I	red, white ground	53	30	1.9	0.0									no amino acid	
BMM 128	J(b)	blue/black, white ground	218	30	0.8	2.2	20.1	13.7	7.5	17.7	25.8	13.3	9.5	cherry gum 0.970		
BMM 120	J(d)	blue, pink ground	183	30	0.6	0.7	19.0	14.1	8.7	20.1	17.0	19.9	12.3		no match	
BMM 169	J(f)	red, render	131	30	1.0	1.1	11.3	18.1	8.0	26.8	9.3	23.7	5.3	casein 0.901		
BMM 134	K	brown deposit, red, white ground	451	30	0.3	1.3	26.7	8.2	6.0	11.4	35.4	10.9	1.4	cherry gum 0.959	hydrocarbons	
BMM 135	K	brown deposit on chaff	156	30	2.3	4.8	28.8	10.8	7.5	14.6	30.8	7.5	0.0	cherry gum 0.906	cholesterol etc	
BMM 203	L	green, whiet ground, yellow size	37	30	24.8	3.5	15.2	10.2	7.1	16.2	32.1	8.4	10.6	cherry gum 0.911		
BMM 053	M	darkened surface, later soot?	146	30	1.0	0.7	16.7	23.4	11.5	22.4	12.1	12.0	5.1	yolk 0.882 egg white 0.859		
BMM 054	M	red, white ground	223	30	2.4	2.0	19.5	16.6	11.7	23.4	19.8	8.9	0.0	yolk 0.961 egg white 0.946	egg yolk	
BMM 035	N(a)	resin, green, black oils, white ground, yellow size	54	30	8.4	1.3	19.3	16.3	9.9	17.6	20.1	16.8	0.0	egg white 0.878 yolk 0.858		
BMM 183	N(a)	deep red glaze on orange	17	30	6.5	0.0									no amino acid	
BMM 191	EGB	blue in white, white ground	155	30	1.3	3.2	14.0	14.8	10.9	24.2	19.0	17.0	0.0	yolk 0.860		xylose
FDM 059	Fol 2	red and white ground	26	30	9.6	0.0									no amino acid	
FDM 043-1	Fol 3	yellow translucent size	14	30	18.0	14.7	15.2	10.2	8.1	16.8	23.7	15.3	10.7	gum arabic 0.965, cherry gum 0.934		
FDM 043-2	Fol 3	white, white ground, size	263	30	6.1	2.6	19.3	10.2	8.3	15.4	25.0	12.0	9.8	cherry gum 0.997, gum arabic 0.956		
FDM 014	Fol 4	selmon pink, yellow, white ground, size	330	30	8.9	1.9	20.0	8.5	6.8	13.8	33.9	8.2	8.8	cherry gum 0.962		
FDM 003	Fol 5	red, white ground, size	147	30	1.7	1.6	21.9	13.5	10.6	20.4	20.6	11.0	2.0	yolk 0.947	egg yolk	
FDM 060	Fol 6	brown green, red, white ground, size	406	30	1.5	0.4	21.8	4.4	2.3	5.5	43.0	12.0	11.0		no match	
KAK 03	Kak 43	red, black organic, white ground	54	30	9.7	0.3	19.2	5.4	4.4	8.3	41.3	8.9	12.6	isinglass 0.976, collagen 0.961	glue	
KAK 10	Kak 44	white and ground	427	30	6.4	2.2	25.1	14.8	10.2	18.4	19.8	11.7	0.0	yolk 0.975, egg white 0.915	egg yolk	
QJM 07	QJ	brownish colour, whole paint layer	176	30	6.6	1.3	16.4	6.8	5.6	13.0	26.3	13.3	18.6		no match	

Reference Proteins													
isinglass (Zecchi)							18.1	3.4	2.2	4.1	46.9	15.0	10.3
collagen & gelatine (mean)							15.7	3.0	1.8	3.7	46.7	16.7	12.4
egg white (mean)							22.0	18.3	12.8	21.6	14.8	10.5	0.0
whole egg (mean)							22.0	17.4	13.2	22.0	14.5	10.9	0.0
egg yolk (mean)							20.9	16.6	13.3	23.2	14.1	11.9	0.0
casein (mean)							10.9	16.9	12.8	22.0	8.6	28.8	0.0

BMM: パーミヤーン, FDM: フォーラーディー, KAK: カクラク, QJM: コリ・ジャラル

表4 ELISA 法による分析結果一覧

Sample	Cave	Description	PLATE 1								PLATE 2								identified	
			Goat		Rabbit		Fish		Casein		Egg White		Egg Yolk		Gum Arabic		Tragacanth			
			A	B	C	D	E	F	G	H	A	B	C	D	E	F	G	H		
BMM 059	A	green brown? slightly yellow	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 063	B(d)	red and ground	0.194	0.166	0.097	0.102	0.201	0.129	failed	failed	0.019	0.186	0.257	0.204	0.092	0.089	0.088	0.087		
BMM 091	C(a)	unusual light blue	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 209	C(b)	green, white ground	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 101	E(e)	darkened surface, later soot?	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 083-1	F(c)	translucent yellow glaze and render	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 045	G	yellow, white ground	0.142	0.136	0.086	0.074	0.091	0.088	failed	failed	0.137	0.121	0.075	0.072	0.074	0.069	0.078	0.077		
BMM 212	H(a)	yellow, white ground	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 009	I	red, white ground	0.137	0.146	0.080	0.081	0.089	0.100	failed	failed	0.127	0.120	0.074	0.074	0.070	0.071	0.076	0.073		
BMM 112	J(c)	green on white ground	0.209	0.149	0.085	0.092	0.208	0.258	failed	failed	0.158	0.161	0.400	0.329	0.084	0.085	0.099	0.082	egg yolk	
BMM 080	K	flesh colour, white ground	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 053	M	darkened surface, later soot?	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 053-2	M	darkened surface, later soot?	0.139	0.125	0.084	0.089	0.096	0.099	failed	failed	0.184	0.170	0.082	0.075	0.077	0.075	0.079	0.087		
BMM 035	N(a)	resin, green, black oils, white ground, yellow size	0.134	0.124	0.085	0.076	0.117	0.091	failed	failed	0.141	0.158	0.071	0.075	0.071	0.075	0.081	0.078		
BMM 040	N(a)	red/oily red, white ground	0.145	0.155	0.102	0.098	0.096	0.090	failed	failed	0.753	1.037	0.117	0.560	0.084	0.072	0.075	0.078	egg white	
BMM 157-2	東崩落	blue and render	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
BMM 201	WGB	deep red	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
FDM 043-1	Fol 3	yellow translucent size	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.140	0.140	0.078	0.088	0.099	0.073	0.081	0.113		
FDM 055-1	Fol 4	green, white tound, size, sandy render	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.134	0.131	0.101	0.126	0.085	0.082	0.082	0.083		
FDM 055-2	Fol 4	reddish sandy upper render	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.147	0.140	0.203	0.291	0.074	0.129	0.101	0.096		
FDM 003	Fol 5	red, white ground, size	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.122	0.126	0.083	0.113	0.080	0.069	0.091	0.083		
FDM 060	Fol 6	brown green, red, white ground, size	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.174	0.218	0.117	0.137	0.086	0.080	0.094	0.099		
KAK 01	Kak 43	ochre red	0.174	0.175	0.090	0.081	0.205	0.131	failed	failed	0.159	0.158	0.212	0.204	0.079	0.084	0.081	0.084		
KAK 03	Kak 43	red, black organic, white ground	0.142	0.123	0.086	0.081	0.099	0.090	failed	failed	0.136	0.113	0.072	0.070	0.072	0.072	0.072	0.077		
QJM 07	QJ	brownish colour, whole paint layer	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d		

BMM:バーミヤーン、FDM:フォローラーディー、KAK:カクラク、QJM:コリ・ジャラール
WGB:西大仏

表5 有機物質の分析結果から想定される膠着材の種類

試料番号	石窟番号	試料詳細	分析結果				解釈				下地層	
			脂肪酸	アミノ酸	多糖類	ELISA	乾性油	樹脂	多糖類	タンパク質	鉛白	石膏
BMM 063	B(d)	red and ground	●	● glue	●	x	◎	○	◎	◎		●
BMM 067	E III	yellow, white ground	x	●	-	-			○	○		●
※BMM 083-1	F(c)	translucent yellow glaze and render	x	-	-	x			○	○		●
BMM 083-2	F(c)	black darkened layer, yellow glaze, white ground	●	●	-	-	◎	○	○	○		●
BMM 203	L	green, white ground, yellow size	●	●	-	-	◎	○	○	○		●
BMM 035	N(a)	resin, green, black oils, white ground, yellow size	●	●	-	-	◎	◎	○	◎	μ FTIR	●
BMM 040	N(a)	red/oily red, white ground	●	-	-	egg white	◎	○	○	◎		●
BMM 183	N(a)	deep red glaze on orange	●	x	-	-	○	○	○			●
※BMM 184-1	N(a)	yellow resin on tin leaf	●	-	-	-	○	○	○	○		●
BMM 184-2	N(a)	tin leaf and white ground	●	-	-	-	○	○	○	○		●
BMM 163	S(a)	grey/green, white ground, size	●	-	-	-	◎	○	○	○		●
FDM 059	Fol 2	red and white ground	●	x	-	-	◎	○	○	○		●
※FDM 043-1	Fol 3	yellow translucent size	●	●	-	x	○	○	○	○		●
FDM 043-2	Fol 3	white, white ground, size	●	●	-	-	◎	○	○	○		●
FDM 014	Fol 4	selmon pink, yellow, white ground, size	●	●	-	-	◎	○	○	○		●
FDM 055-1	Fol 4	green, white ground, size, sandy render	●	-	-	x	◎	◎mastic?	◎	◎	μ FTIR	●
※FDM 055-2	Fol 4	reddish sandy upper render	x	-	-	x			○	○		●
FDM 026	Fol 6	black(alteration of green), white ground, white size	●	-	-	-	◎	○	○	○		●
FDM 060	Fol 6	brown green, red, white ground, size	●	●	-	x	◎	○	○	○		●
KAK 03	Kak 43	red, black organic, white ground	●	● glue	-	x	◎	○	○	◎		●
KAK 10	Kak 44	white and ground	●	● egg yolk	-	-	◎	○	○	◎		●
※QJM 06	QJ	gold leaf and mordant	●	-	-	-	◎	○	○	○		●
QJM 07	QJ	brownish colour, whole paint layer	●	●	-	x	◎	○	○	○		●
BMM 091	C(a)	unusual light blue	x	x	-	x			○			●
BMM 209	C(b)	green, white ground	x	-	-	x			○	○		
BMM 099	D	red, white ground	x	●	-	-			○	○		
※BMM 108	E(c)	ground and soot deposit	x	-	-	-			○	○		
※BMM 101	E(e)	darkened surface, later soot?	x	-	-	x			○	○		●
BMM 045	G	yellow, white ground	x	●	-	x			○	○		●
BMM 212	H(a)	yellow, white ground	x	●	-	x			○	○		●
BMM 211-2	H(b)	red and white ground	x	●	-	-			○	○		●
BMM 009	I	red, white ground	x	x	-	x			○			●
BMM 073	I	blue, black, white ground	x	-	-	-			○	○		●
BMM 128	J(b)	blue/black, white ground	x	●	-	-			○	○		●
BMM 112	J(c)	green on white ground	x	-	-	egg yolk			○	◎		●
BMM 113	J(c)	green on white ground	x	-	-	-			○	○		●
BMM 120	J(d)	blue, pink ground	x	●	-	-			○	○		
BMM 169	J(f)	red, render	x	●	-	-			○	○		
BMM 080	K3	flesh colour, white ground	x	-	-	x			○	○		●
BMM 134	K3	brown deposit, red, white ground	x	●	-	-			○	○		●
BMM 054	M	red, white ground	●	● egg yolk	-	-	○	○	○	◎		●
BMM 157-2	東崩落	blue and render	x	-	-	x			○	○		
FDM 023	Fol 4B	white, orange, white ground, size	●	-	-	-	◎	○	○	○		
FDM 003	Fol 5	red, white ground, size	x	● egg yolk	-	x			○	◎		
BMM 189	EGB	blue in white, white ground	x	-	-	-			○	○		●
BMM 190	EGB	red, white ground, render	x	-	-	-			○	○		●
BMM 191	EGB	blue in white, white ground	x	●	●	-			◎	○		●
BMM 199	WGB	red	x	-	-	-			○	○		
BMM 201	WGB	deep red	x	-	-	x			○	○		

※彩色層が含まれていない試料 ●検出 x 検出されず ◎確定 ○可能性あり -未実施 μ FTIR: μ FTIRで層ごとに

BMM: パーミヤーン、FDM: フォーラーディー、KAK: カクラク、QJM: コリ・ジャラール
EGB: 東大仏、WGB: 西大仏

アゼライン酸濃度が低く、スベリン酸やステアリン酸濃度が比較的高い場合には、天然樹脂等の存在も想定した。

次に、脂肪酸は検出されないものの、アミノ酸が検出される場合には、膠や卵、カゼインなどのタンパク質や、植物性多糖類に含まれるタンパク質である可能性もあるため、両方の可能性を示した。脂肪酸もアミノ酸も検出されない場合には、膠着材として想定していなかったまったく異なる物質が使用されたという可能性もあるが、ここでは、消去法により、タンパク質を含まないような植物性多糖類が使用された可能性について今後検討する課題としたい。

ELISA 分析により、呈色反応の見られたものと、植物性多糖類の GC/MS 分析の 2 例の結果についても、その結果を一覧に加えた。μFTIR により層ごとの分析を行った結果 2 例についても一覧に加えた。

さらに、下地材料が彩色技法のまとまりを示す鍵になると考えられるため、鉛白あるいは石膏といった下地の材質についても、参考として示した。

⑥……………考察

6-1 事例:B(d)窟の壁画の膠着材について

ここでは、まず、バ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〔試料番号：BMM063〕を一例として取り上げて結果の考察を行いたい。

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) と位置づけられている [中村 2006]。B(d)窟には、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、バ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 [窪寺・岩出 2006]。

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 (図 3)。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 (図 4)。

GC/MS を用いた油、蜜蝋、樹脂の分析

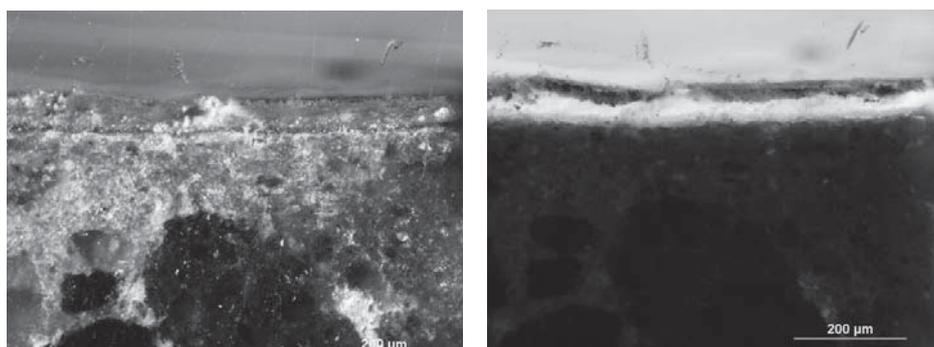
まず、脂肪酸に関する分析結果についてみてみると (図 5)、アゼライン酸やパルミチン酸が高濃度で検出されている。個別の脂肪酸濃度を見てみると (表 2)、飽和ジカルボン酸であるアゼライン酸濃度は 123.2ppm を示している。また、A/P 値 (アゼライン酸/パルミチン酸比) が 2.4 を示しているため、この試料には、酸化の進んだ乾性油が含まれていると考えられる。

おそらく、B(d)窟が作られた 7 世紀半ば頃の壁画に使用された乾性油が、以後 1,000 年以上に亘



(論文末カラー図参照)

図3 B(d)窟壁画赤色部分 [BMM063] の拡大。実体顕微鏡像



(論文末カラー図参照)

図4 B(d)窟壁画赤色部分 [BMM063] のクロスセクション
通常光源下における偏光顕微鏡像(左)。同視野の紫外線蛍光像(右)

る長い期間、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。

乾性油の種類を同定するためには、油の乾燥の程度に関わらず一定の値を示す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[Mill and White 1994; Ferreira et al 2005]。

この試料BMM063では、P/S値がおよそ3の値を示しており、一方、他の代表的な乾性油では、亜麻仁油 (linseed oil)、荳油 (sesame oil)、アーモンド油 (almond oil)、桐油 (tung oil) はP/S値が2あるいは1以下である。現在でも油彩や塗料等で利用されている植物由来の乾性油に限って言えば、ここで分析された乾性油は、P/S値が3付近を示す、「クルミ油 (walnut oil)」あるいは「ポピー油 (poppy seed oil)」との類似性が高いことが注目される（表2）。

しかし、得られた定量値を比較するために利用したリファレンスが、古代の中央アジア地域で入手することができたであろう油の種類をすべて網羅していないと考えられるため、この比較から、確実に油の起源となる植物種まで同定することは難しい。

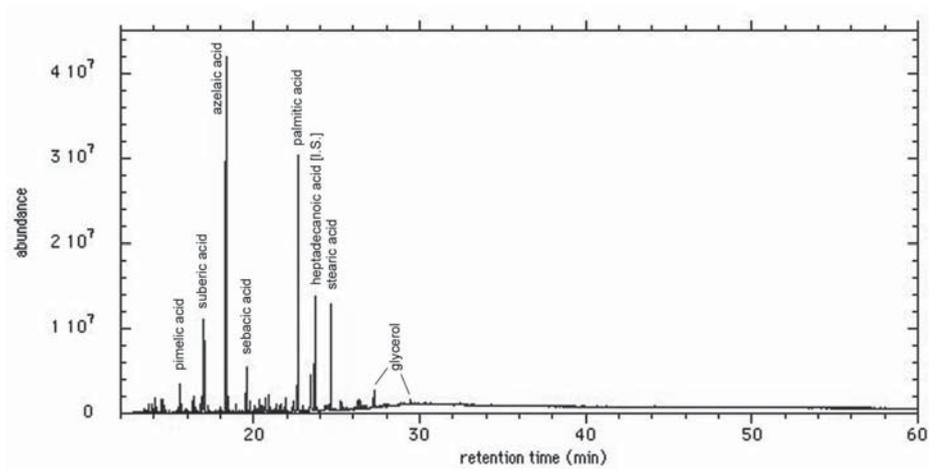


図5 B(d)窟壁画の赤色部分の試料 [BMM063] の油・蜜蝋・樹脂分析のためのGC/MSによる脂肪酸(メチルエステル)のクロマトグラム

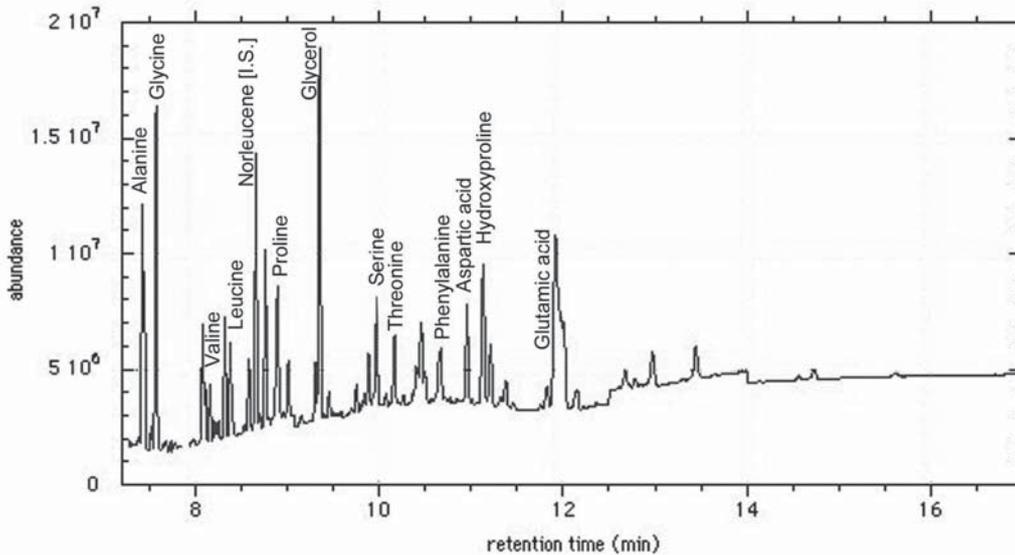


図6 B(d)窟壁画の赤色部分の試料 [BMM063] のアミノ酸分析のGC/MS クロマトグラム

GC/MS を用いたタンパク質の分析

次に、同じ試料 [試料番号: BMM063] を、タンパク質の由来を明らかにするためのアミノ酸の分析に供した。得られたクロマトグラムを図6に、アミノ酸の定量値を表3に示す。

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、それぞれのリファレンスから得られたアミノ酸組成との相関係数を示した(表6)。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、シリングらによって詳細な検討がなされているものを利用した[Schilling and Khanjian 1996]。

その結果、にべ[魚の浮き袋から作る膠](isinglass)、コラーゲンなど、なんらかの動物由来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づけることができる。しかしながら、GC/MSの分析結果からだけでは、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、抗体の反応を用いて動物種の同定を可能にするELISA法を用いて試験を行ったが、積極的に種を同定しうる陽性反応は得られなかった。

以上をまとめると、ここでは、B(d)窟の赤色部分を対象に、異なるGC/MS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。

まず、膠着材の成分として、彩色中に脂肪酸が多く含まれていることを確認し、さらにその乾性油が、クルミ油やポピー油の脂肪酸の値に類似したものであることを明らかにすることができた。つまり、このB(d)窟の壁画には、あたかも、油彩画のような技法が使用されていたことを追証することができた。

また、練り土の下塗り層の上に使用されたいわゆる目止め(サイジング)についてもその成分を同定することが可能となった。動物種の同定までには至らなかったものの、絵を描く前に目止めとして塗布された有機物が、膠由来のタンパク質であることについても確認することができた。

6-2 その他の分析結果の考察

ここで、分析を行った試料から得られた結果について総合的な考察を行いたい。別稿(「中央アジア・バーミヤーン仏教壁画の分析(1)」)の分析と、今回の有機物質に関する分析両方から得られた結果を、表7に総合的にまとめた。その結果、大きく3つの傾向をみることができる。

表6 試料[BMM063]およびレファレンスのアミノ酸7種濃度比とデータ間の相関関係

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

まず一つは、(A) 試料の中に脂肪酸を含む一群が存在することである。次に、(B) 脂肪酸がなく、タンパク質あるいは多糖類と考えられる有機物が含まれている可能性がある一群が存在することである。最後に、(C) 脂肪酸も、アミノ酸も検出されないものである。

(A) は、アゼライン酸濃度が高く、A/P 値も高いため、酸化の進んだ乾性油である可能性が高いと判断した。これらの乾性油の種類を同定するためには、油の乾燥の程度に関わらず一定の値を示す P/S 値（パルチミン酸／ステアリン酸比）が有効であることが知られている[Mills et al 1994]。これらの試料に含まれる P/S 値がおおむね 3 を示しており（表 2）、代表的なりファンレンスデータと比較すると、クルミ油（3.1）あるいはケシ油（3.1）に近い値を示している。

東アジアで用いられた可能性のある荳油（sesame oil）や桐油（tung oil）、油絵の代表的な膠着材である亜麻仁油（linseed oil）は P/S 値がおよそ 1 であるため（荳油 1.2、桐油 0.9、亜麻仁油 1.2）、今回の分析値とは一致しない。油の種類は、むしろ中央アジア近郊で生育しているクルミやケシの油に近いものと考えられる。

得られたデータから、脂肪酸の由来がクルミ油かケシ油かを区別することは、P/S 値を比較する現在の手法では困難である。

この (A) の一群に含まれる壁画群は、バーミヤーン B(d)窟、F(c)窟、L窟、N(a)窟、S(a)窟、フォーラーディー 2, 3, 4 (4B), 6窟、カクラク 43, 44窟、コリ・ジャラル石窟の 12窟である。驚くべきことに、この 13 の石窟群はすべて鉛白を下地とするという共通点を持つ。

これらのまとまりを、バーミヤーンにおける油彩技法で描かれた壁画群として捉えたい。

次の (B) は、脂肪酸がなく、タンパク質あるいは植物性多糖類が含まれている可能性のある一群である。どちらにせよ、水溶性の物質であり、すなわち、テンペラもしくは水彩技法で描かれた一群といえる。

ここに含まれる壁画群は、バーミヤーン D窟、東 III窟、G窟、H(a)窟、H(b)窟、J(b)窟、J(c)窟、J(d)窟、J(f)窟、K3窟、M窟、フォーラーディー 5窟、東大仏表面の彩色である。

そのうち、ELISA 法によって、J(c)窟から卵白が、フォーラーディー 5窟から卵黄が検出されている（表 4）。それぞれが膠着材であるのか、彩色表面に部分的に用いられた有機物質であるのか不明である。

GC/MS を用いた東大仏彩色片〔試料番号：BMM191〕の多糖類分析では、キシロースが検出されているが、どの植物性ガムに由来した糖類であるのか、同定することはできなかった。ちなみに、ピサ大学（イタリア）による分析によって、イコモス・ドイツ委員会提供の東大仏の表面の彩色試料から卵、ミルクなどのカゼインが検出されたと報告されているが[Bonaduce et al. 2009]、今回実施した分析から、カゼインの存在を裏付けるようなアミノ酸については検出されなかった。

大仏創建当時、足場の不安定な状態で高さ 38 メートル（東大仏）、55 メートル（西大仏）という巨大な大仏の表面に彩色することは、石窟内で細かい壁画を描くこととは異なるため、迅速性や作業の効率性が求められたであろう。そのため、大きな刷毛などを用いて広い面積を塗るために、水溶性の膠着材と廉価な顔料が採用されたと考えられるかもしれない。

東・西大仏の彩色技法は、東大仏周辺窟の石膏を下地とするような壁画技法により類似しているようであり、油彩技法を採用している一群の壁画とは、製作にかかわった工人も技術も異なったも

表7 白色下地別の彩色材料一覧(層別)

石窟	下地層の材質	顔料名	膠着材	目止め	グレース	モルダント	変色生成物	いずれかの層に含まれる有機物質	
WGB	下地なし								
J(b)	一部、下地なし	ラピスラズリ?、銅系青色顔料(アズライト?)、アタカマイト、石膏							
C(a)		銅系緑色顔料、ヒ素系顔料、石灰白	アミノ酸なし						
E(e)	石膏	銅/亜鉛系顔料							
G		含酸化鉄土系顔料(イエローオーカー)	アミノ酸(タンパク質/多糖類)						
H(a)			アミノ酸(タンパク質/多糖類)						
H(b)									
I niche		水銀朱、鉛丹、石膏、銅系顔料	アミノ酸なし				ラウリオナイト(オキシ水酸化鉛)、アンブレサイト(硫酸鉛)、コチュナイト(塩化鉛)		
J(c)		銅系緑色顔料						卵黄	
K		水銀朱、鉛丹							
EGB			アミノ酸(タンパク質/多糖類)						
M		水銀朱、鉛丹	アミノ酸(卵黄)						
B(d)			乾性油(胡桃/ケシ)					動物膠、多糖類(蜂蜜?)	
East III		鉛白	アミノ酸(タンパク質/多糖類)			石膏			
F(c)		ラピスラズリ、水銀朱、鉛白	乾性油(胡桃/ケシ)			銅系の変色生成物	アミノ酸(タンパク質/多糖類)		
L			乾性油(胡桃/ケシ)				アミノ酸(タンパク質/多糖類)		
N(a)		ウルトラマリン、ソーダライト、銅系緑色顔料(クリソコラ[ケイ酸銅]、アタカマイト[塩化銅])、鉛丹、水銀朱、含酸化鉄土系顔料(レッドオーカー、イエローオーカー)、鉛白、石膏、カーボンブラック、錫箔	乾性油(胡桃/ケシ)	タンパク質	樹脂(黄色)	乾性油	ムールーアイト[シュウ酸銅]、[シュウ酸カルシウム]、鉛石鹼、プランボナクライト[Pb ₅ O(OH) ₂ (CO ₃) ₃]	アミノ酸(タンパク質/多糖類)、卵白	
S(a)			乾性油(胡桃/ケシ)						
Foladi 2	鉛白	銅系顔料、水銀朱、鉛丹、石膏(下塗り層中)	乾性油(胡桃/ケシ)				銅系の変色生成物		
Foladi 3			乾性油(胡桃/ケシ)					アミノ酸(タンパク質/多糖類)	
Foladi 4		銅系緑色顔料(アタカマイト、パラタカマイト)、鉛丹、オーカー(ゲーサイト)、オーピメント、鉛白	乾性油(胡桃/ケシ)	タンパク質/多糖類、樹脂			ムールーアイト[シュウ酸銅]、パルミチン酸鉛、パルミチン酸銅	アミノ酸(タンパク質/多糖類)	
Foladi 6		水銀朱、鉛丹、含酸化鉄赤色顔料(レッドオーカー)、鉛白	乾性油(胡桃/ケシ)				鉛系の変色生成物	アミノ酸(卵黄)	
Kakrak 43		鉛白	乾性油(胡桃/ケシ)					アミノ酸(動物膠)	
Kakrak 44			乾性油(胡桃/ケシ)					アミノ酸(卵黄)	
Qol-e-Jalal			銅系緑色顔料、鉛丹、含酸化鉄赤色顔料(レッドオーカー)(ポーロとして)、金箔	乾性油(胡桃/ケシ)	タンパク質		乾性油	シュウ酸カルシウム、鉛石鹼	アミノ酸(タンパク質/多糖類)

のであったと考えることができる。

次に、M窟については、タンパク質、樹脂、多糖類すべての可能性があるが、アミノ酸分析においてとりわけ卵黄との相関係数が高い傾向を示した。

以上、(B)の一群に含まれる壁画のうち、東III窟とフォーラーディー5窟以外については、すべて石膏下地を持つという共通点がある。

最後の(C)に含まれる脂肪酸もアミノ酸も検出されない壁画は、C(a)窟とI窟の壁画である。消去法から、油性やタンパク質ではないもの、すなわち植物性多糖類あるいはまったく別の物質を膠着材として利用した壁画と考えることができるかもしれないが、今回の分析結果からは、明確な結果を得ることができなかった。C(a)窟とI窟の壁画は、両者とも、石膏を下地とする壁画である。

まとめ

以上、バーミヤーンの壁画群に使用された膠着材について、結果の考察を行った。その結果、乾性油を使用した一群と、タンパク質あるいは植物性多糖類を用いた一群、植物性多糖類を用いたと考えられる一群に大別することができた。

乾性油を膠着材とした12窟の石窟に描かれた壁画は、鉛白を下地材料としているという特徴を持つ。また、使用された乾性油は、おしなべて近似したP/S値を示しており、そこから、その乾性油が、クルミ油あるいはケシ油であったろうことが導かれた。これらは、バーミヤーンにおける油彩技法で描かれた壁画と位置づけることができる。

その他の壁画群は、石膏を白色下地として用いているものである。

タンパク質が含まれている壁画のなかには、卵黄や卵白が検出されているものがあつた。他にも、動物膠やカゼイン等のタンパク質の利用も考えられるが、それを積極的に裏付ける根拠は見つかっていない。前述の、油彩技法で描かれた壁画群に対し、こちらは水彩技法により描かれた壁画群と捉えることができる。

本研究では、GC/MSとELISA法を組み合わせ、有機物質の同定を行った。通常、彩色試料には、さまざまな有機物質に加え、顔料等が含まれているうえ、長年の劣化等も受けているため、ELISA法を用いた分析は非常に複雑で困難であることが多いが、本研究では、限られた試料からではあるものの、タンパク質を含む試料2点から、卵白、卵黄を検出することができた。

GC/MSによる分析では、カラムと分析設定を変更することによって、油・樹脂・蜜蝋(脂肪酸)のための分析に使用したバイアルをそのままアミノ酸分析にも使用することができるため、微量試料を効果的に利用することが可能である。

【謝辞】

本研究は、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) としてゲティ保存研究所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。研究助成下さったゲティ保存研究所と、共同研究者の Joy Mazurek に感謝します。

引用文獻

Arslanoglu, J., Schultz, J., Loike, J., Petersen, K. (2010) Immunology and Art: Using antibody-based techniques to identify proteins and gums in artworks. *J. Biosci.* 35, 3-10.

BIRSHTEIN, V. YA (БИРШТЕЙН В. Я.), 1977. ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ НАСТЕННОЙ ЖИВОПИСИ СРЕДНЕЙ АЗИИ И КРЫМА, *РЕСТАВРАЦИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ МУЗЕЙНЫХ ХУДОЖЕСТВЕННЫХ ЦЕННОСТЕЙ*. НАУЧНО-РЕФЕРАТИВНЫЙ СБОРНИК. Вып. 1, М., 10-15.

Bonaduce, L., Cito, M., Colombini, M.P., Lluveras, A. (2009) The characterisation of the Organic Binders, In Petzet, M. (ed), *The Giant Buddhas of Bamiyan: Safeguarding the remains*, ICOMOS, 265-280.

Cotte, M., Susini, J., Sole, V. A., Taniguchi, Y., Chillida, J., Checroun, E., Walter, P. (2008) Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 820-828.

Cotte, M., Checroun, E., Mazel, V., Solé, V. A., Richardin, P., Taniguchi, Y., Walter, P., Susini, J. (2009) Combination of FTIR and X-Rays Synchrotron-Based Micro-Imaging Techniques for the Study of Ancient Paintings. A Practical Point of View, *e-Preservation Science*, 6, 1-9.

Cotte, M., Dumas, P., Taniguchi, Y., Checroun, E., Walter, P., Susini, J. (2010) Recent Applications and Current Trends in Cultural Heritage Science Using Synchrotron-Based Fourier Transform Infrared Micro-spectroscopy, *Comptes Rendus Physique*, 41, 590-600.

Ferreira, E.S.B., van der Horst, J., Boon, J. J. (2005) Chemical aspects of the binding media of the Oranjezaal ensemble: an insight into 17th century Netherlandish materials and methods, In Verger, I. (ed.), *ICOM Committee for Conservation, Preprints, 14th triennial meeting 12-16 September 2005, Hague, 774-782*.

Gettens, R. J., 1938. The materials in the wall paintings of Bamiyan, Afghanistan. *Technical Studies in the field of the fine arts*, 6, 186-193.

Heginbotham, A., Millay, V., Quick, M. (2006) The use of immunofluorescence microscopy and enzyme-linked immunosorbent assay as complementary techniques for protein identification in artists' materials. *Journal of the American Institute for Conservation*, 45, 89-105.

Kossolapov, A., Kalinina, K., 2007. The scientific study of binding media and pigments of mural paintings from Central Asia, In Yamauchi, K., Taniguchi, Y., Uno, T. (eds.), *Mural paintings of the Silk Road: cultural exchanges between East and West, Proceedings of the 29th Annual International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property, National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo, January 2006, 89-92*, Archetype publications.

Lal, B.B., 1970. Conservation of murals in the Bamiyan valley, Afghanistan, *Conservation of Cultural Properties in India*, 5, 83-95.

Mawhinney, T. P., Feather, M. S., Barbero, G. J., Martinez, J. R. (1980) The rapid, quantitative determination of neutral sugars (as aldonitrile acetates) and amino sugars (as O-methylxime acetates) in glycoproteins by gas-liquid chromatography, *Analytical Biochemistry*, 101, 112-117.

Mazurek, J. (2006) *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).

Mazurek, J., Schilling, M., Chiari, G., Heginbotham, A. (2008) Antibody assay to characterize binding media in paint, *ICOM Committee for Conservation 15th Triennial Conference Preprints (22-26 September 2008, New Delhi)*, 849-856.

Mills, J. and White, R. (1994) *The Organic Chemistry of Museum Objects (2nd edition)*, Butterworth Heinemann.

Schilling, M. (2005) Paint Media Analysis, *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis (Sackler NAS Colloquium)*, 186-205.

Schilling, M., Khanjian, H. (1996) 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, 220-227.

Schultz, J., Arslanoglu, J., Crtomir, T., Petersen, K. (2009) Immunological techniques: a different approach to the analysis of proteins in cultural heritage. Part I: The basics explained, *Z. Kunsttechnol. Konserv.* 23, 129-139.

Simek, P., Heydová, A., Jegorov, A. (1994) 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-butyldimethylsilyl derivatives, *Journal of High Resolution Chromatography*, 17, 145-152.

Sutherland, K. (2007) Derivatisation 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.

Taniguchi, Y., Otake, H., Cotte, M., Checroun, E. (2008) The painting techniques, materials and conservation of Bamiyan Buddhist mural paintings in Afghanistan, *ICOM-CC Triennial meeting Preprints (New Delhi 22-26 September 2008)*, 397-404.

窪寺茂, 岩出まゆ (2006) 『バーミヤーン遺跡 建造物調査中間報告書—石窟寺院遺構調査 2005 年—』, 文化財研究所。

谷口陽子, 大竹秀実, 前田耕作 (2006) 「バーミヤーン仏教壁画の材質分析 (1) —クロスセクションによる彩色技法の調査—」『保存科学』45, 1-8。

谷口陽子, マリーン・コット, エミリー・シェーン, 大竹秀実 (2007) 「バーミヤーン仏教壁画の材質分析 (2) —シンクロトン放射光を用いた N(a) 窟における錫箔を用いた技法の分析—」『保存科学』, 46, 181-188。

谷口陽子, ジョイ・マズレック (2008a) 「バ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—」『保存科学』47, 79-88。

谷口陽子, マリーン・コット (2008b) 「バーミヤーン仏教壁画における油彩技法について」『佛教藝術』298, 13-30。

中村俊夫 (2006) 「第 4 章 バ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」『バ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 卷) (独) 文化財研究所国際保存修復協力センター／名古屋大学名古屋大学博物館編, 117-129, 明石書店。

山内和也 (責任編集) (2005) 『バーミヤーン遺跡の歴史と保存』(アフガニスタン文化遺産調査資料集 第 1 卷), 明石書店。

山内和也 (責任編集) (2006a) 『アフガニスタン流出文化財の調査: バーミヤーン仏教壁画の材料と技法』(アフガニスタン文化遺産調査資料集 第 3 卷), 明石書店。

山内和也 (編) (2006b) 『バーミヤーン遺跡保存事業概報—2006 年度 (第 6・7 次ミッション) —』(アフガニスタン文化遺産調査資料集 概報第 2 卷), アフガニスタン情報文化省 独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所・奈良文化財研究所。

(筑波大学人文社会系, 国立歴史民俗博物館共同研究員)

(2011 年 7 月 14 日受付, 2011 年 11 月 11 日審査終了)

Constituent Material Analysis of the Bamiyan Buddhist Wall Paintings in Central Asia (2) : Organic Analysis Using GC/MS and ELISA

TANIGUCHI Yoko

A series of synchrotron-based μ XRF/ μ XRD and μ FTIR analyses revealed that a group of Bamiyan wall paintings has multiple layers of colourants with various organic components such as oils, resins, proteins and plant gums. These organic substances act as binding media, glazes, and perhaps sizing layers in the wall painting structures. However, the above synchrotron-based techniques are not enough to identify each and every organic material present among the many kinds of oils, animal glues, egg yolks/whites, caseins, and other substances. In order to carry out further detailed study, GC/MS and ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay) analyses were conducted under a cooperative research project with the Getty Conservation Institute. Three settings were applied for the GC/MS in order to detect fatty acids, amino acids, and polysaccharides. ELISA is a biochemical technique used to detect the presence of antibodies or antigens in a sample, and thereby allows for the identification and quantification of the ppt order of specific proteins.

52 samples of fatty acids, 29 samples of amino acids, and 2 samples of polysaccharides were successfully analysed using GC/MS. Two of 25 samples were successfully analysed using ELISA. Paintings were identified as belonging to one of two groups: drying oil based paintings, or water soluble (protein or plant gum) based paintings. Drying oils were detected in the paintings of 12 caves and all showed similar P/S values indicating the presence of either walnut or poppyseed oils. Such cases of drying oil based paintings are specifically characterised by a lead white layer as white ground. These can be identified as having been created with the 'oil painting' techniques of Bamiyan.

The ELISA indicated the presence of egg yolks and egg whites in each of two samples where amid acids were detected using GC/MS. Protein or plant gum based paintings always incorporate the use of gypsum as white ground; This group of paintings, however, was depicted using 'water soluble' painting techniques.

Key Words: Painting materials, organic substances, binding media, GC/MS, ELISA



図3 B(d)窟壁画赤色部分 [BMM063] の拡大。実体顕微鏡像

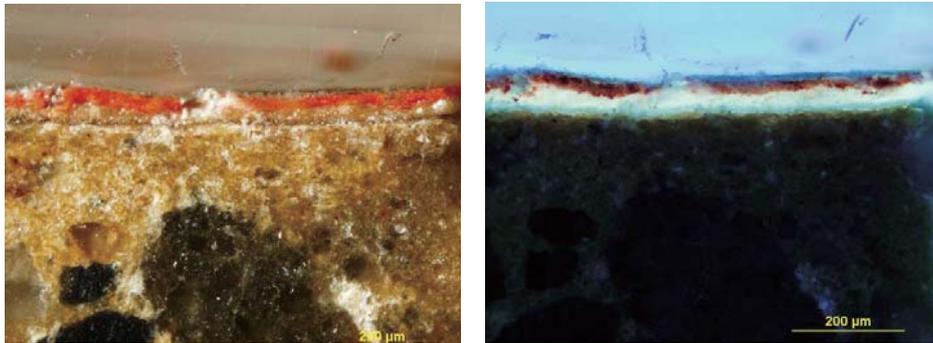


図4 B(d)窟壁画赤色部分 [BMM063] のクロスセクション
通常光源下における偏光顕微鏡像 (左)。同視野の紫外線蛍光像 (右)

表2 脂肪酸(油・樹脂・蜜蝋)同定のための分析(Methprep II)の結果一覧

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	6.97	25.7	0.0	123.2	10.7	1.2	52.4	17.0	0.0	0.0	3.1	2.4	4.7
BMM 091	C(a)	unusual light blue	20	20	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.4	0.0	0.0	0.8	0.0	0.1
BMM 209	C(b)	green, white ground	219	20	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9	5.3	0.0	2.3	1.3	0.0	0.1
BMM 099	D	red, white ground	41	20	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	3.4	4.5	0.0	0.5	0.8	0.0	0.4
BMM 067	E III	yellow, white ground	198	20	0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0	4.3	3.7	0.0	2.7	1.1	0.1	0.1
BMM 108	E(c)	ground and soot deposit	191	20	0.42	0.5	0.0	0.7	0.2	0.5	2.8	1.8	0.1	0.4	1.5	0.2	0.1
BMM 101	E(e)	darkened surface, later soot?	248	15	2.23	2.4	0.0	4.9	1.3	2.9	15.0	9.3	1.0	0.0	1.6	0.3	0.2
BMM 083-1	F(c)	translucent yellow glaze and render	556	15	0	1.0	0.0	4.4	0.3	2.8	6.8	2.0	0.0	1.3	3.4	0.6	0.1
BMM 083-2	F(c)	black darkened layer, yellow glaze, white ground	81	15	4.96	17.1	0.0	74.7	6.0	1.6	30.5	11.2	0.4	0.0	2.7	2.4	2.7
BMM 045	G	yellow, white ground	84	20	0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	1.0	0.6	0.0	0.0	1.6	0.1	0.0
BMM 212	H(a)	yellow, white ground	309	20	0.18	0.1	0.0	0.3	0.0	0.2	1.4	0.9	0.0	0.0	1.6	0.2	0.0
BMM 211-2	H(b)	red and white ground	416	20	0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	2.2	1.2	0.0	0.0	1.9	0.2	0.0
BMM 009	I	red, white ground	53	20	0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	0.5	0.3	0.0	0.0	1.6	0.4	0.0
BMM 073	I	blue, black, white ground	408	20	0	0.3	0.0	0.5	0.0	0.9	6.2	3.8	0.1	0.3	1.6	0.1	0.1
BMM 128	J(b)	blue/black, white ground	218	20	0.34	0.5	0.0	1.2	0.2	1.0	4.6	3.2	0.0	0.0	1.5	0.3	0.1
BMM 112	J(c)	green on white ground	117	20	2.74	3.9	0.9	8.8	1.6	4.8	20.9	15.6	0.4	0.2	1.3	0.4	1.0
BMM 113	J(c)	green on white ground	276	20	1.73	3.1	1.5	8.5	1.1	6.9	29.0	19.4	0.6	0.6	1.5	0.3	0.5
BMM 120	J(d)	blue, pink ground	183	20	0	0.3	0.0	0.6	0.0	0.5	4.1	3.3	0.0	0.3	1.2	0.1	0.1
BMM 169	J(f)	red, render	131	20	0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	1.5	0.9	0.0	0.0	1.7	0.1	0.0
BMM 080	K	flesh colour, white ground	1154	20	0.81	0.3	0.5	0.6	0.2	2.7	14.0	7.5	0.3	0.7	1.9	0.0	0.0
BMM 134	K	brown deposit, red, white ground	451	20	1.12	1.6	0.3	2.6	0.3	0.8	5.4	3.7	2.1	0.3	1.5	0.5	0.1
BMM 135	K	brown deposit on chaff	156	20	0.34	77.0	0.0	1.7	0.2	0.7	16.5	41.4	1.5	0.3	0.4	0.1	1.8
BMM 203	L	green, white ground, yellow size	37	20	1.94	5.6	0.0	25.1	1.8	0.5	11.3	3.9	0.1	0.2	2.9	2.2	2.7
BMM 053	M	darkened surface, later soot?	146	15	0	1.7	0.0	4.2	0.7	0.9	7.8	5.3	0.3	0.0	1.5	0.5	0.2
BMM 054	M	red, white ground	223	20	5.22	10.7	0.7	32.3	4.7	4.0	25.2	13.3	1.0	0.1	1.9	1.3	0.9
BMM 035	N(a)	resin, green, black oils, white ground, yellow size	54	15	6.32	20.3	0.0	91.0	5.3	1.9	51.4	16.7	0.5	8.9	3.1	1.8	5.6
BMM 040	N(a)	red/oily red, white ground	104	15	6.52	23.6	0.0	123.2	8.8	1.7	51.8	15.5	0.4	1.5	3.3	2.4	3.4
BMM 183	N(a)	deep red glaze on orange	17	15	0	1.4	0.0	4.5	0.0	0.2	2.0	0.7	0.0	0.0	2.7	2.2	0.8
BMM 184-1	N(a)	yellow resin on tin leaf	20	15	0	0.9	1.0	2.2	0.3	0.0	0.6	0.4	0.0	0.0	1.5	3.4	0.4
BMM 184-2	N(a)	tin leaf and white ground	20	15	0.24	0.7	0.0	3.0	0.3	0.0	1.9	1.0	0.0	0.0	2.0	1.6	0.5

