

# 漆・漆類似物質の判別

## 四重極質量分析計による試み

A Trial with Pyrolysis-Gas Chromatography/  
Mass Spectrometry for Identification of Urushi/Case Studies

佐野千絵

はじめに

- ① 装置と原理, 構成
- ② 測定の実際
- ③ 建造物試料
- ④ 塗膜に使用した樹液の樹種推定
- ⑤ 漆とは何か

### 【論文要旨】

漆は日本を代表する文化財材料のひとつであるが、耐熱・耐溶剤のため化学分析の難しい材料であった。熱分解ーガスクロマトグラフ/質量分析計は、熱分解温度の正確な制御が可能になった近年、熱分解による導入法と組み合わせて、セルロースやウールなど天然高分子の同定に画期的な成果をあげている。本報告では、前記の手法を用いて漆塗膜の固体構造について詳細に分析した宮腰らの手法にならい、実際の文化財試料に応用した場合の利点について述べる。

この方法は試料量のごく微量であるにも関わらず、化学構造に対して確たる情報を得られ、例えば KBr 錠剤に成形して IR 測定をした後の試料や、樹脂包埋して断面観察をした後の試料を利用して分析できる。また得られた情報には試料中のすべての有機物に関する情報が含まれ、混合物の種類や劣化生成物の情報など、必要に応じて繰り返し実験結果を利用でき、文化財試料のような二度と入手できない試料の分析に適している。欠点は完全な破壊分析であり、他の手法で目的を達成できないか予め十分に検討すべきである。

漆を同定する場合、必要な試料量は塗膜で 20 $\mu$ g (約 1mm 角) ほどで、実際には修復にも使えない微細な破片があれば十分である。原材料のわかっている作成して 4 年余りの基準試料、上野寛永寺清水堂在来仕様調査試料、由来のわからない諸試料の分析を試みた。由来のはっきりしている基準試料では、いずれの実験条件でも宮腰らの報告通りの理想的な結果が得られたが、実物試料では、経年変化を受けた試料では低温で揮発する芳香族成分の損傷が大きく、由来のわからない試料では低温で揮発する成分の添加などの可能性も実験結果に認められた。実物試料では、低温と高温の二段階の熱分解導入が、基準試料に比べてより一層重要であることがわかった

## はじめに

縄文土器の文様、櫛の塗りから近世漆工品まで、漆は時として接着剤や加飾材料として、時として塗膜の艶やかな仕上がりで私たちに魅了してきた。また同時に、耐熱、耐溶剤の塗膜として、化学分析の難しい材料であった。

漆試料の化学分析はこれまで主に赤外分光法（IR）で行われ、各種の官能基の存在から漆と同定してきた。赤外分光法の解釈は専門家でも難しく、似たような化学構造を持つ他の樹脂との弁別や経年劣化を受けて当初の化学構造がほとんど残っていない（全体量に対して30%以下）場合には、判別にはかなりの経験を要する。

熱分解ーガスクロマトグラフ分析法は、熱分解温度の正確な制御が可能になった近年、そのままでは揮発性のない天然高分子などの分析に画期的な成果をあげている手法である。このガスクロマトグラフの検出器に質量分析計を組み合わせた熱分解ーガスクロマトグラフ/質量分析法は、完全なピーク分離を要さず、高度な化学知識を有さずとも有機化合物の同定を可能にしたため、セルロースやリグニンの分析、絹やウールの同定、土壤中のフミンの構造などの材料分野からO157病原性大腸菌やバクテリアなどの迅速分類まで広範に利用されている。しかしこれまでは主にピークパターンから材料の推定を行っており、解析は十分には進んでいないのが実状である。

熱分解ーガスクロマトグラフで、漆試料をそれ以外の樹脂および漆類似の樹脂と判別可能かどうかについては川野辺の報告があり<sup>(1)</sup>、呂色塗りや塗り立てのような漆そのものの塗膜については熱分解スペクトルパターンから同定できるが、朱塗りやPEG処理試料では漆特有のパターンが消失して同定できなかったと述べている。これに対して新村・宮腰らは熱分解ーガスクロマトグラフ/質量分析法を用い、質量スペクトルから漆塗膜の固体構造について重要な知見を得ることができた<sup>(2~7)</sup>。これらの成果は文献8~15にまとめられているが、以下に簡単に述べる。

現在世界で用いられている漆工芸品の原材料として利用されている樹液を産出する樹種として、日本・中国に分布する *Rhus Vernicifera*、ベトナムに分布する *Rhus succedanea*、タイ・ミャンマーに分布する *Melanorrhoea usitata* の3種のみが知られている。宮腰らは日本、中国、タイ、ベトナムなどの各産地でこれらの樹液を採取し、樹液からウルシオール、糖タンパク、酵素などの各構成成分に分けて分析を行うとともに、他の分析手法もあわせて漆の固体膜構造について研究した。特に熱分解ーガスクロマトグラフ/質量分析法による成果では熱分解温度を逐次変える二段階熱分解法を利用してより詳細に化学構造を解析する手法を確立し、その手法で得られた質量スペクトルから、漆特有の化学構造であるアルキルカテコールやアルキルフェノール、側鎖のアルキル基の構造などを、時には標品を合成して比較同定した。これらの手法から各産地の樹液は分別できることを明らかにしたが、その成果は文化財科学上で非常に有用であり、彼らのグループによる琉球漆器の分析や出土試料の分析がすでに行われ始めている<sup>(16)</sup>。漆樹液中に含まれる有機化合物のうち、彼らが指標とした、化学構造を反映している可能性のある質量数  $m/z$  を表1, 2に示す。

熱分解ーガスクロマトグラフ/質量分析法による漆様樹脂の解析上の利点は、試料量がごく微量であるにも関わらず、化学構造に対して確たる情報を得られる点にある。化学構造から見て、似て

いないものとの混合物の分析はとても容易で、例えば KBr 錠剤に成形して I R 測定をした後の試料や、樹脂包埋して断面観察をした後の試料を利用して分析できることは、貴重な文化財からできる限り多くの情報を得ることができるという点で重要な長所である。また、顕微鏡下で各層位ごとに試料を採取できれば、下塗り、中塗り、上塗りなどの各層で、どんな膠着剤が使われているかを正確に分析できる。化学構造から見て似ている試料の場合、少し化学的な知識を要するものの、使用するカラムやガスクロマトグラフの制御条件を変えることにより分離を向上させれば同定が可能となる。また、この手法で得られた情報には試料中のすべての有機物に関する情報が含まれ、その応用範囲は漆か漆でないかという単純な材料情報に限らず、混合物の種類、劣化生成物の情報など、必要に応じて繰り返し実験結果を利用できる点が、文化財試料のような二度と入手できない試料の分析に適している。

さて欠点であるが、言うまでもなく、たとえ 20  $\mu\text{g}$  といえども完全な破壊分析であり、使用した試料は燃え尽き二度と戻らない。どうしてもこの手法を用いなければ化学的な情報が得られないか、I R などの他の手法で材質同定ができないかどうか、あらかじめ十分検討してから分析を行うことが肝要である。

## ①……………装置と原理, 構成

四重極型質量分析計の質量検出の原理については成書にまかせたいが、以下に簡単に述べることを試みる。要するに、何らかの方法で入射されてきた有機分子に電荷を持たせ、電荷 / 質量数の比によって磁場中での挙動が変わることを利用している点は磁場型の質量分析計と同じであるが、交流磁場で四本の磁極の＋を交互に変えて磁極間で荷電された有機分子をふらふらダンスさせて距離をかせ、電荷 / 質量数の比の違いによる分離性能を良好にしたものである。この工夫により装置をコンパクトにすることができ、例えば当所で使っている質量分析計の床面積はわずか 400 × 700  $\text{mm}^2$  である。しかし小さいために分離能力にはある程度の限界があり、当所のものはせいぜい質量数にして 1 の違いがわかる程度の分解能である。二台直結させて、より分解能をあげることできる。

では 111 と 112 のような、質量数にして 1 の違いを知ることのできる機械で何がわかるだろうか。例えばおみやげ物屋さんで売っている「漆塗りの箸」、このごろは品質表示がうるさいのですぐに原材料がわかるようになりよかったが、本当に下地からすべて漆を使っているかがわかるだろうか。この間に対してはある意味ではイエス、ある意味ではノーである。漆はフェノール類、糖タンパク、酵素、ゴム質などの混合物であるが、このような混合物を直接四重極質量分析計に導入しても、ありとあらゆる質量数が検出されるだけで何もわからない。しかしうまく分離しさえすれば、どんな質量数の物質が含まれているかという情報から、その有機物が何であるか＝同定という作業ができる。操作の簡単な四重極型質量分析計は、実に有能な有機物の同定装置なのである。

では分離するにはどうするか。もちろん、試料が多量にあるのであれば、有機化学者の知恵と力を借りて、丁寧に湿式法で分離することもできる。しかし文化財試料のように少量の場合、前処理により失われる試料や情報が多く、湿式での分離は基準となる標準物質との比較など、限られた場

合に用いられる。少量の試料を装置内でうまく分離するため、分析化学ではクロマトグラフという多段階分離を行える方法を利用して、有機化合物をあらかじめその特性ごとに分離して質量分析計に導入する。例えば、黒色のサインペンをろ紙につけ、水で展開すると数色に分かれる様子を見たことがあるだろう。これがまさにクロマトグラフ装置内で行われている現象である。試料を押し流していくのに気体を用いているものをガスクロマトグラフ、液体を用いているものを液体クロマトグラフと呼ぶ。いずれも吸着体を詰めたカラムの中に試料を通して、吸着体と試料の相性次第で流れる速度が微妙に変わることを利用しており、入り口から流した混合物が出口ではばらばらに時間差を持って流れ出てくるものである。液体クロマトグラフでは試料は液状で導入するのに対し、ガスクロマトグラフでは揮発性のある試料はそのまま導入できる。

揮発性のない試料、例えば固体をガスクロマトグラフに導入するには、揮発性のある化学形に前処理して変えて導入するか、高温熱分解して強制的に気体状に変えて導入するかの二方法がある。当所では、主に試料導入に熱分解を利用している。これは文化財試料は揮発性のない混合物であることが多く、また前処理ではあらかじめ含まれていると予測した化合物しか測定できないためである。しかし前処理を行う方法では、対象とした物質を確実に定量的に分析できるという利点を持つこともここで述べておきたい。

熱分解—ガスクロマトグラフ / 質量分析計の簡略な構成図を図1に示す。漆に関して言えば、1試料の分析時間はおおよそ30分であり、オープンの冷却時間や試料のセッティングの準備も含めて1時間に1試料ずつ分析可能である。しかし熱分解を用いた試料導入装置は、試料残留による汚染を防ぐため、またピーク強度データの再現性をあげるためにも、自動化されていない。得られた測定結果は例えば図2のように出力されるが、横軸は溶出時間 (Rt, リテンションタイム) である。縦軸は検出器における信号量で、その信号量を溶出時間に対応させて得た図2 (a) はトータルイオンクロマトグラム (TIC) と呼ばれる。これに対してある特定の質量数の溶出挙動を表した図2 (b) ~ (d) のようなグラフを質量クロマトグラムと呼ぶ。強度の高いピークは、測定試料中に多量に含まれている物質とおおよそ考えて良い。ただし定量のためには、標準物質を用いてピーク強度 / 面積との相関を確認するのは当然として、各試料の測定時に質量分析計の感度を十分に揃え、また試料を十分に粉砕して試料形状を同じにして熱分解時間や昇温速度を各試料で差が出ないようにするなど、数多くの条件をクリアする必要がある。この熱分解での試料導入では定量的な再現性はまだ保証されていないことに注意を要する。

では高温熱分解すると何が起るのか、以下に簡単に説明したい。200 から 300°C の比較的低温の熱分解 (thermolysis) では熱酸化反応が優位に起るのに対して、ヘリウムや窒素ガスなどの不活性気流下での 400°C 以上の高温熱分解 (pyrolysis) では瞬時に結合が切断され、分子がバラバラになり低分子化する。天然高分子も低分子となれば揮発性を持ち、ガスクロマトグラフで分離分析可能となる。切断=結合の解離はすなわち熱エネルギーが結合解離エネルギーより大きくなった時に起る事象で、エネルギー大=高温になるほどあるゆる結合で同時に、低分子化合物に分解される=フラグメンテーションが起る。また高温への接触時間が長いほど生成物は二次反応を起こして複雑化し、元の化合物の化学構造の情報が失われる。原理的には、一定温度にすばやく試料を昇温させ、短時間で分解する方式でのみ、結果を定量的に得られる優れた方法となる。フェノールや

カテコールなどの芳香族炭化水素の結合解離エネルギーは一般に、アルケンやアルカンなどの直鎖炭化水素のそれよりも小さく、そのためより低温で熱分解が始まる。各有機物の熱分解挙動は熱重量測定 (TG) などの熱分析で測定可能であり、漆については約 400°C から急激に分解し始め、500°C ではほぼ分解されると報告されている<sup>(2)</sup>。

## ②……………測定の実際——基準試料の分析

ここでは宮腰らの手法にならい、漆樹液中に含まれる物質の特有の化学構造とした指標 (表 1, 2) を用いて、文化財分野の試料で実際に誰でも比較的簡単に有用な情報が得られるかどうかを検証する。実験には、川野辺が実際に測定した試料の一部を用いた (表 3)。試料は測定した時点で、作成してからすでに 4 年を経過している。漆の場合、必要な試料量は塗膜で 20 μg (約 1mm 角) ほどで、実際には修復にも使えない、戻す場所のわからない細かな破片があれば同定には十分な量である。使用した実験条件は表 4 の通りである。

### (1) 400°C での熱分解…カテコール核、ウルシオールモノマーの存在の確認

400°C での熱分解は比較的穏やかであり、いくらか低分子化してもよく化学構造を反映した分子量の大きなものが検出できる。但し、分解生成物の量はより高温に比して少なく、装置の感度調整が重要である。漆硬化試料、呂色塗り試料、朱塗り試料のトータルイオンクロマトグラムを図 2 ~ 4 に示す (熱分解温度 400°C)。本来、ピークを同定するためには基準物質を作成して溶出時間や質量スペクトルを比較する必要があるが、ここでは宮腰らの成果に依拠していることを述べておく。

図 2 ~ 4 (a) の各試料の TIC を比較すると、確かに川野辺の述べたとおり、漆硬化試料と呂色塗り試料は似たピークパターンを示しているが、朱塗り試料では似ているかどうか判断できない状況である。しかし、宮腰らが述べているように、アルキルフェノールの骨格を反映している質量数 108 の質量クロマトグラムのパターンは、漆硬化試料、呂色塗り試料、朱塗り試料のいずれも同じ

表 1 漆樹液中の有機物の化学構造の指標となる質量数 m/z とその化学構造 (熱分解温度 400°C)

質量数 m/z	
ウルシオールの存在	
77	芳香族炭化水素 (フェニルカチオン)
108	アルキルフェノール
123	アルキルカテコール
318, 320	ウルシオールモノマーの分子イオンピーク
糖タンパクの存在	
92	トルエン (芳香族アミノ酸由来)
108	4-メチルフェノール (芳香族アミノ酸由来)
60, 73	脂肪酸 (直鎖アミノ酸由来)

表 2 漆樹液中の有機物の化学構造の指標となる質量数 m/z とその化学構造 (熱分解温度 500°C)

質量数 m/z	
側鎖同士の架橋の確認	
55, 83	アルカン (側鎖に由来)
57, 85	アルカン (側鎖に由来)
直鎖アルケニルの炭素数	
108	アルキルフェノール
側鎖に芳香環のあるチチオールの弁別	
77	芳香族炭化水素 (側鎖に由来)

表3 実験に使用した試料

試料名	作成方法等
漆硬化試料	日本産漆をサランラップ上に塗布し、20～30℃、55～70%RHで48時間以上硬化したもの、硬化後約4年経過
呂色塗り試料	従来手法の呂色仕上げの手板の表層部分を採取、日本産漆を使用
朱塗り試料	従来手法の朱塗り仕上げの手板の表層部分を採取、日本産漆を使用

表4 実験条件

機器	詳細
熱分解部：	
機器名称／製作所	P Y 2010 D／フロンティア・ラボ社製
実験条件	熱分解温度 400℃ または 500℃、分離比約 1：500 で導入
ガスクロマトグラフ部：	
機器名称／製作所	ガスクロマトグラフ H P 5890 II／横河H P社製
キャリアーガス	移動相 He、Head pressure 80kPa
カラム	DB-1 J&W Scientific 社製 (膜厚 0.25 μm, 30mx 内径 0.25mm)
オープン温度	40℃ 5分, 7℃ /分で昇温, 330℃ で 10分保持, 導入口温度 220℃
質量分析部：	
機器名称／製作所	Automass-150／日本電子(株)社製, 電子衝撃/EI方式 (イオン化電圧 70eV),
各部温度	イオン源 210℃, インターフェイス部 250℃
その他	質量数 38 から 300 を集積, 電子衝撃/EI方式 (イオン化電圧 70eV), 校正には PFTBA を使用

であり、また質量数 123 で確認できるアルキルカテコール骨格の存在、分子量 318 のウルシオール主成分の存在が、各質量クロマトグラムから確認できる (図 2～4, (b)～(d))。すなわち、質量分析計と組み合わせることで、確かに漆特有の化学構造であるカテコール核やウルシオールモノマーの検出が容易となり、漆を含むかどうかの判別が簡単に行えるようになることが分かった。

特に朱塗り試料については、熱分解ガスクロマトグラフでは同定不能であったが、質量数の情報を利用して多数の複雑なピークから漆特有の化学構造に関連するピーク群を選び出せるようになり同定できるようになった。これは文化財試料の分析の上で重要な成果である。補足であるが、朱塗り試料では分子量 318 のピーク強度が他の試料に比して大きく、ウルシオールモノマーの量が多いものと推定できる。これは朱顔料に含まれる水銀の影響か、熱で切断されやすい末端にウルシオールモノマーが多量に位置していると推定でき、このことから朱漆と漆単体の硬化過程は異なっているものと予想できる。

## (2) 500℃での熱分解…側鎖同士の結合の確認、直鎖アルケニルの炭素数の確認

宮腰らの記述に従い、400℃で熱分解したのち試料を再び500℃で熱分解させると、漆試料ではより熱的に丈夫な側鎖のアルキル基が分解し、各種のアルケン (質量数 55, 83) やアルカン (質量数 57, 85) の生成を質量クロマトグラムから確認できる (図 5～7)。これは熱分解で生じた生成

物が同種の有機化合物でカラムとの相互作用が似ているため、その相互作用の程度は炭素数（分子長）に依存することから、パイログラム上に等間隔で一定の強度比のピークの連なりが生じる（ピークパターンが同じになる）からである。

宮腰らはまた、この結果と同様の質量スペクトルから、ウルシオール<sup>(1)</sup>の側鎖部分の炭素数は最大で17であるから、熱分解で生じたアルケン、アルカン類の炭素数を調べ、C 18以上の長さの鎖が見つかれば側鎖同士の結合が生じていたものと判断できると報告しているが、炭素数の同定はかなり困難で、同定には標品が必要である。

質量数 108 の質量クロマトグラムでは、前述の通り、アルキルフェノール骨格の存在を示しているが（図 8）、ここでもピークパターンは(a)～(c)の各試料で同じである。ピーク強度は各生成物の量比と関係があり、この図 8 のようなパターンから最も多く生成したアルキルフェノール、アルケニルフェノールの側鎖の炭素数を知ることができる。言い換えると、側鎖部分の中でもっとも熱分解で切断されやすい部位は二重結合のとなりの炭素であり（β開裂）、そのためウルシオールの場合には炭素数 7 の側鎖をもったアルキルフェノールがもっとも多量に生成する事になる。*Rhus Vernicifera*, *Rhus succedanea*, *Melanorrhoea usitata* の主要成分では、その側鎖の長さ、二重結合の位置、末端の芳香環などの特徴的な化学構造が存在する（図 9）<sup>(2-5)</sup> ので、この手法で熱で切断されやすい二重結合位置を確認すれば、各樹液を弁別できるとのことである<sup>(3-5)</sup>。

### ③……………建造物試料 上野寛永寺清水堂在来仕様調査——経年劣化試料の分析

著者は平成 4 年 6 月、寛永寺清水堂在来仕様調査のために材質分析の依頼を受けた。依頼元は（財）文化財建造物保存技術協会寛永寺清水堂設計管理事務所、清水堂室内、室外の漆片（赤色試料 6 点、黒色試料 4 点）と巻斗の破片を預かった。調査目的は赤色試料については顔料の同定を、黒色試料については漆か、あるいは鉄を用いた黒色層かの区別をすることにあった。調査目的から判断して、各試料を樹脂包埋して断面を作成し、光学顕微鏡で観察後、各層の元素組成を波長分散型 X 線マイクロアナライザーで分析した（JXA-530, 日本電子(株)製）。黒色試料の EPMA 分析用断面試料の実体顕微鏡写真を写真 1（黒色試料 1：須弥壇上框）、3（黒色試料 2：柱と一七 元祿虹梁取り付け部分）に示す。屋内試料で手入れの良い状態の黒色試料 1 の塗膜はかなり健全でいかにも漆らしい光沢を持ち、またかなり古い試料で手入れを受けない位置の黒色試料 2 については劣化が進み、木部の影響が大きく、見た目も漆らしい光沢もない状態であった。断面試料の組成像および Fe, Al, Ca 等の濃縮状況を写真 2, 4 に示す。このように黒色試料 1 は下地を整え、その上に黒漆を塗り、また加飾のための下地を行いベンガラで仕上げたもの、黒色試料 2 はあまり下地も整えられず、加飾も層を成さず、生地固めのための漆の可能性があると予想された。

黒色層のいずれについても FT/IR で漆の有無を検証したところ、黒色試料 1 については漆の存在を確認できた（図 10, 反射測定で Gd-Zr 結晶を使用, IR-PLAN 赤外顕微鏡, フロンティア・ラボ製, 本体/FT-IR 分析装置, 島津製作所製）。しかし他の試料は劣化が著しかったためか、漆に特徴的な吸収の有無について判断できなかった。今回これらの試料について再度、熱分解ーガスクロマトグラフ/質量分析法で分析を行った。

黒色試料1, 黒色試料2の400°Cでの熱分解結果を図11, 12に, 500°Cでの熱分解結果を図13~15に示す。このように経年変化を受けている試料ではすでに一部が低分子化しており, 比較的低温で揮発する成分が多いため, 図2~4に見られるような漆の特徴的なピークパターンは400°Cでは認められない。しかし連続してその後500°Cでの熱分解をした試料では, 図14に見られるようにわずかではあるが一群のアルカン, アルケンのピークが認められる。しかし質量数108のピークは黒色試料2ではほとんど認められず, これは芳香環が紫外線劣化を受けやすいため直鎖炭化水素より先に消失したものと推測した。この結果から確かなことは, ウルシオール<sup>(2)</sup>の側鎖のような炭素数17の有機化合物がこの黒色試料2では用いられていたということだけであるが, おそらく漆を使用していたと推測しても大きな間違いではないと思う。

以上のように, 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析法では, 経年劣化を受けて主要な骨格が壊れFT/IRでは検証できない試料でも, ごくわずかな化学構造に関する情報を拾って, 漆の存在を確認することができた。また, 一段階で500°Cの熱分解を行った場合, より低温で分解する芳香族部分の影響を受けてスペクトルが複雑になり解析が難しくなるが, あらかじめ低温で熱分解しておけば明瞭な結果を得ることができるため宮腰らは二段階の熱分解法を採用していたが<sup>(2)</sup>, 確かに経年変化のように劣化の著しい試料では, 温度の低い分解では劣化生成物の影響を受けてスペクトルの解析が難しくなり, 二段階熱分解法が非常に有益であることが分かった。

以上からこの手法は, 屋外試料や損傷の大きな出土試料の同定に有用であることが分かった。

#### ④……………塗膜に使用した樹液の樹種推定 ベトナム, タイ, ミャンマー, 中国, 日本

さて現在世界中で使用されている漆樹液は3種類の樹種から分泌されると言われ, それぞれの化学構造はさまざまな特徴を有している<sup>(2~5)</sup>(図9)。実際に樹液や由来のわからない土産品などを分析し, 解析はどのように有効であるのか検証してみよう。

##### (1) ベトナム関連試料

図16~20にベトナムで入手した試料の測定結果を示す。*Rhus succedanea*の樹液に含まれるラッコールの側鎖部分については, その主成分は炭素が17結合したC17炭化水素であり, 熱分解で切断される箇所が側鎖がC15炭化水素のウルシオールよりも数が多いため, たくさんのピークがパイログラム上に現れるとのことである<sup>(3)</sup>。樹液の400°Cでの熱分解結果(図16)に見られる質量数108のアルキルフェノールや質量数123のアルキルカテコールのピークは, *Rhus Vernicifera*に比べて数が多い(図2と比較)。しかし由来のわからない土産品の方では, 400°Cではこのような特徴ははっきりとは分からない(図17)。

しかし500°Cでの熱分解結果(図18, 19)では, アルケンのピーク強度パターンに特徴があり, 樹液と土産品で同じようなパターンとなっている。ラッコール側鎖の二重結合位置はウルシオールとは異なる場所にあり, その結果切断されやすい位置が違い生成するアルキル基の主成分が異なることからウルシオールとラッコールは弁別できると述べられているが, 樹液と土産品は同じような強度比で側鎖が切断されたアルキルフェノールが生じており, このことからこの土産品もラッコール

ルを用いて塗られていることがはっきり分かる。

## (2) 中国関連試料

図 21～25 に中国由来の試料の分析結果を示す。一方の試料は出土文化財試料の破片で、もう一方の試料は土産品である。いずれの試料も図 2～8 と同様な結果となり、*Rhus Vernicifera* の樹液を用いて作られた塗膜であることが分かった。ここで分析した試料のうち一方の試料は紀元前に遡る試料と言われているが、修復処置を受けた形跡があり、この結果からは中国で用いられてきた樹液を算出する樹種が古来より同一であるかどうかは判断できなかった。

## (3) タイ、ミャンマー関連試料

図 26～31 にタイ、ミャンマー産の試料の分析結果を示す。*Melanorrhoea usitata* の分泌する樹液に含まれるチチオールは、その主成分は側鎖の末端に芳香環を持つことが特徴であり、また側鎖の長さはさまざまであり、他の樹液とは異なった化学構造を有している<sup>(4)</sup>。実験結果では、宮腰らが報告しているように、400℃でも500℃でも熱分解結果には特徴的なピークが数多く現れ、特に質量数 77 のフェニルカチオンの質量クロマトグラムにはさまざまなアルキル基がつながった特徴的なピークパターンが認められた(図 30, 31)。この特徴は *Rhus Vernicifera* や *Rhus succedanea* の樹液には見られないもので(図 32)、これを指標にすれば確かに簡単に *Melanorrhoea usitata* の樹液を弁別できることが分かった。

## (4) 実試料の分析に際して

以上のように現在入手できる漆材料に関しては、化学構造の特徴から各樹液を確かに弁別できる。ただし今回は試していないため判断できないが、樹種の異なる樹液を混合したときにどの程度弁別できるか、更なる検討が必要である。

また、特に出所の明らかでない試料に対しては、二段階熱分解法を適用すれば現代漆以外の表面処理方法や手脂汚染などの影響を排除でき、同定がいくらか容易になることが新たに分かった。

## ⑤……………漆とは何か

これまで本稿で、漆と漆に似た黒色塗料の弁別について化学構造からアプローチする方法のひとつとしての、熱分解ーガスクロマトグラフ/質量分析法の応用例とその解釈についてまとめてきた。その結果、実試料の分析においては、経年劣化した試料で見られたように、低温での熱分解では採取したばかりの樹液のように明確な化学構造を示すとは限らないことが分かった。また、ベトナム関連試料で経験したように、手脂や加飾、表面仕上げなど二次的な汚染も多いため、低温では揮発性有機化合物が多く検出され、同定のためには二段階熱分解の応用が大変重要であることが分かった。

さて応用のひとつとして建造物や出土試料など、屋外環境で劣化が著しく、他の手段で漆が使用されているか同定できない事例については、この手法は大変有益であり、今後、熱分解ーガスクロ

マトグラフ／質量分析法は在来仕様の確認のための重要な手法の一つとなるであろう。特に特徴の項でも述べたように、この手法で得られた情報には試料中のすべての有機物に関する情報が含まれ、さまざまな有機物情報を必要に応じて繰り返し解析でき、文化財試料のような二度と入手できない試料の分析に適していると思う。

しかしここで最後に、「漆」についての定義の問題に立ち戻りたい。漆とは何だろうか。日本精漆工業協同組合が規格化した「うるし製品情報シート」中には、以下のように定められている。「漆液とは、(1) ウルシ科ウルシ属植物の樹皮に傷を付けたとき、油中水滴形のエマルジョンで分泌する樹液で、常温で乾燥硬化するものをいう。(2) その主成分の化学的構造が、カテコールの3の位置にC15、もしくはC17、または4の位置にC17の直鎖アルケニル基が付いたもので、他に水分、水溶性多糖類(ゴム質)、糖タンパク(含窒素物)、及び少量のラッカーゼで構成されるものをいう。(3) その乾燥機構が焼き付けなどの人為的なものを除いて、常温のもとで初期において酵素ラッカーゼの働きにより乾燥するものをいう」。本文で報告した熱分解ガスクロマトグラフー質量分析計による分析では、上記の項目(2)を満たしていることをようやく証明できたにすぎず、また漆ウレタン変性塗料など合成樹脂の混ざった塗料との分別を精密には行っていないので(判別は可能である)、正確には漆液を用いたかどうか判別できていないことになる。このように化学者は材料の化学組成を明らかにし、反応後の化学構造を解明できるに過ぎないのである。カテコール核が含まれるかどうか、直鎖アルケニル基がついているか、直鎖の炭素数はいくつか、フェノール核と側鎖間の結合があるか、側鎖同士の結合があるかどうか、塗膜中に糖タンパクを含むかなどを、熱分解ーガスクロマトグラフ／質量分析法を使えば解明できることをこの稿で述べた。実試料を分析した際にも、宮腰らは正確な表現で事実を客観的に表現する立場にある化学者として、例えば「漆に特有な化学構造を含む」という表現で報告を行っている。すなわち、何を漆と呼ぶか、漆とはどんなものを定義しないと、漆か漆でないか化学者には判断できない。考古学上での「漆」という材料／手法／文化の定義が、今こそ必要である。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、装置の設定から調整にご協力いただいた(株)日本電子新村典康氏、データの解析にあたりご教示いただいた明治大学理工学部宮腰哲雄教授、また基準試料の入手などに格別にご尽力いただいた東京国立博物館第一資料研究室／東京国立文化財研究所修復技術部第一研究室長加藤寛氏、および基準手板の作成にあたりご指導いただいた元東京国立文化財研究所修復技術部第一研究室長中里壽克氏にこころより感謝いたします。

#### 引用文献

- (1)——川野辺渉：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，保存科学，35，49-56 (1996)
- (2)——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)
- (3)——新村典康，宮腰哲雄：熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法による漆膜の分析 (1)，塗装工学，33 (4)，166-174 (1998)
- (4)——新村典康，宮腰哲雄：熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法による漆膜の分析 (2)，塗装工学，33 (5)，204-212 (1998)

- 
- (5)——新村典康, 宮腰哲雄: 熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による漆膜の分析 (3), 塗装工学, 33 (6), 252-260 (1998)
- (6)——新村典康, 宮腰哲雄: 熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による漆膜の分析 (4), 塗装工学, 33 (7), 296-304 (1998)
- (7)——新村典康, 宮腰哲雄: 熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法による漆膜の分析 (5), 塗装工学, 33 (8), 338-347 (1998)
- (8)——永瀬喜助, 宮腰哲雄: 漆化学入門講座 (1), 塗装と塗料, 98・1 (No.571), 31-36 (1998)
- (9)——永瀬喜助, 宮腰哲雄: 漆化学入門講座 (2), 塗装と塗料, 98・2 (No.573), 32-37 (1998)
- (10)——永瀬喜助, 宮腰哲雄: 漆化学入門講座 (3), 塗装と塗料, 98・3 (No.574), 30-41 (1998)
- (11)——永瀬喜助, 宮腰哲雄: 漆化学入門講座 (4), 塗装と塗料, 98・4 (No.575), 51-62 (1998)
- (12)——永瀬喜助, 宮腰哲雄: 漆化学入門講座 (5), 塗装と塗料, 98・5 (No.576), 60-73 (1998)
- (13)——永瀬喜助, 宮腰哲雄: 漆化学入門講座 (6), 塗装と塗料, 98・6 (No.577), 39-51 (1998)
- (14)——永瀬喜助, 宮腰哲雄: 漆化学入門講座 (7), 塗装と塗料, 98・7 (No.578), 49-65 (1998)
- (15)——永瀬喜助, 宮腰哲雄: 漆化学入門講座 (8), 塗装と塗料, 98・8 (No.579), 30-49 (1998)
- (16)——N. Niimura, T. Miyakoshi et al, Identification of Ancient Lacquer Film using Pyrolysis-gas Chromatography / Mass Spectrometry, Archaeometry, 41, 137-149 (1999)

(東京国立文化財研究所, 国立歴史民俗博物館共同研究員)

(1999年7月6日 審査終了受理)

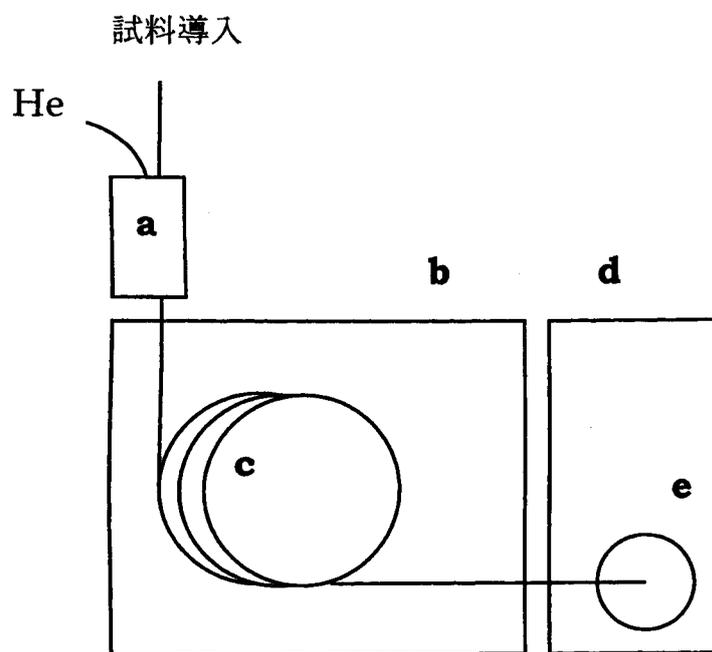


図1 熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計の構成図  
a 熱分解炉 (パイロライザー) b ガスクロマトグラフ  
c カラム d 質量分析計 e 四重極型の検出器部分

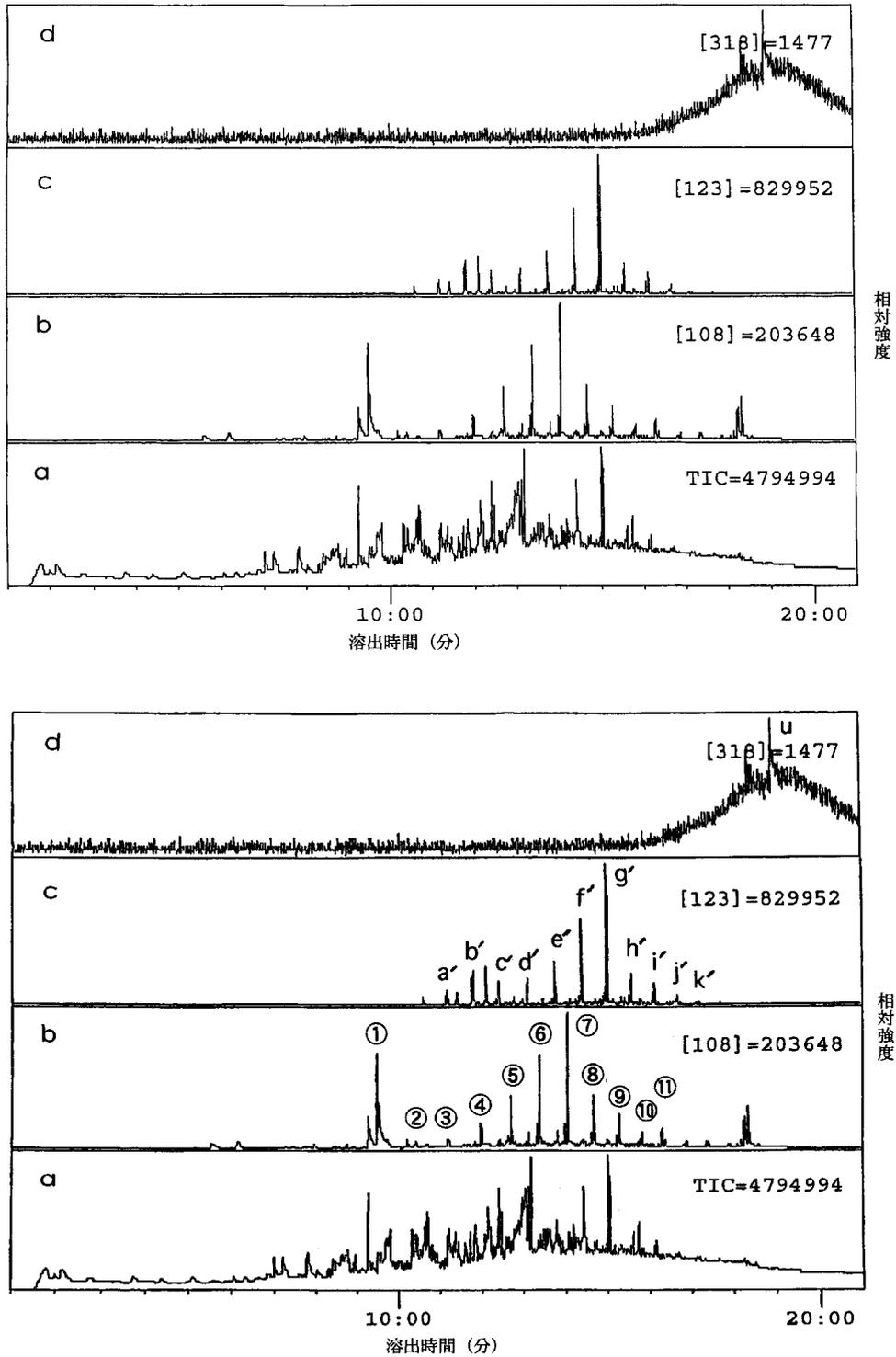


図2 漆硬化試料の測定結果 (熱分解温度 400°C)

a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 108 の質量クロマトグラム  
 c 質量数 123 の質量クロマトグラム    d 質量数 318 の質量クロマトグラム

① 2-methylphenol    ② 2-ethylphenol    ③ 2-propylphenol    ④ 2-butylphenol  
 ⑤ 2-pentylphenol    ⑥ 2-hexylphenol    ⑦ 2-heptylphenol    ⑧ 2-octylphenol  
 ⑨ 2-nonylphenol    ⑩ 2-decylphenol    ⑪ 2-undecylphenol

a' 3-methylcatechol    b' 3-ethylcatechol    c' 3-propylcatechol  
 d' 3-butylcatechol    e' 3-pentylcatechol    f' 3-hexylcatechol  
 g' 3-heptylcatechol    h' 3-octylcatechol    i' 3-nonylcatechol  
 j' 3-decylcatechol    k' 3-undecylcatechol    u 3-pentadecylcatechol

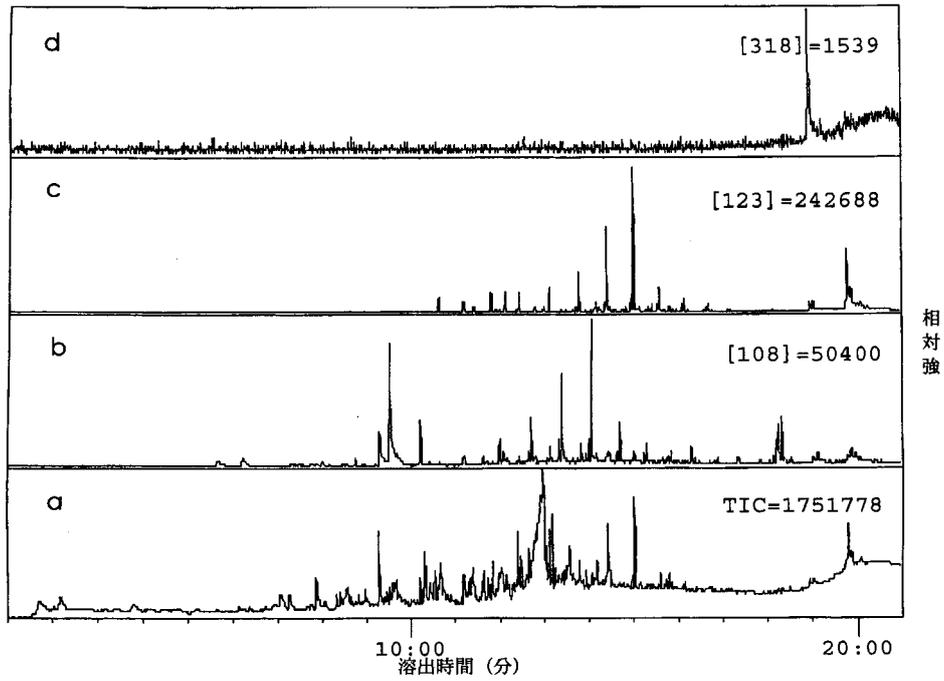


図3 呂色塗り試料の測定結果 (熱分解温度 400°C)

- a トータルイオンクロマトグラム
- b 質量数 108 の質量クロマトグラム
- c 質量数 123 の質量クロマトグラム
- d 質量数 318 の質量クロマトグラム

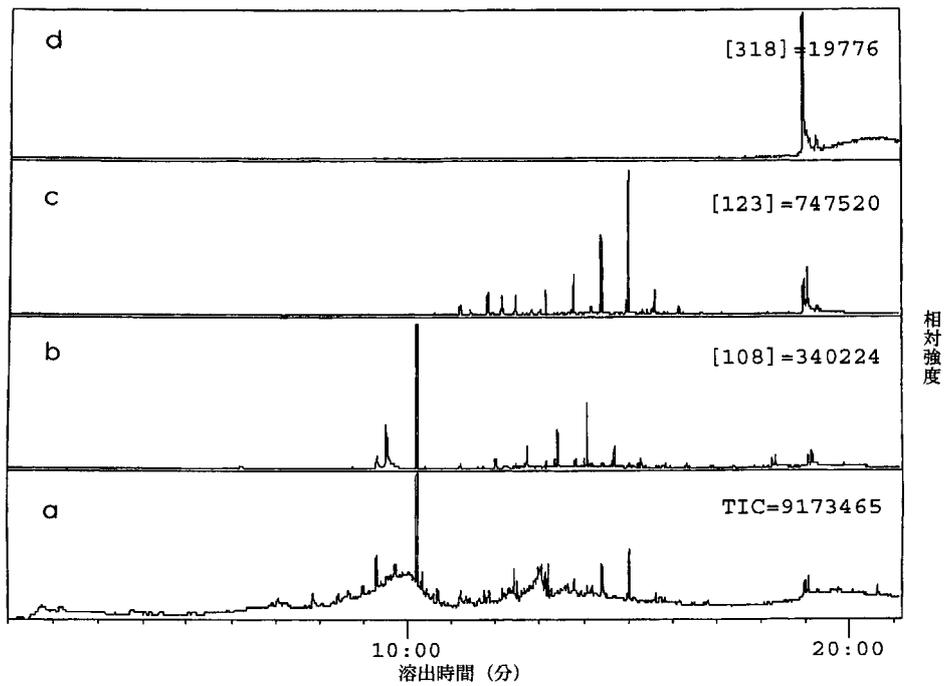


図4 朱塗り試料の測定結果 (熱分解温度 400°C)

- a トータルイオンクロマトグラム
- b 質量数 108 の質量クロマトグラム
- c 質量数 123 の質量クロマトグラム
- d 質量数 318 の質量クロマトグラム

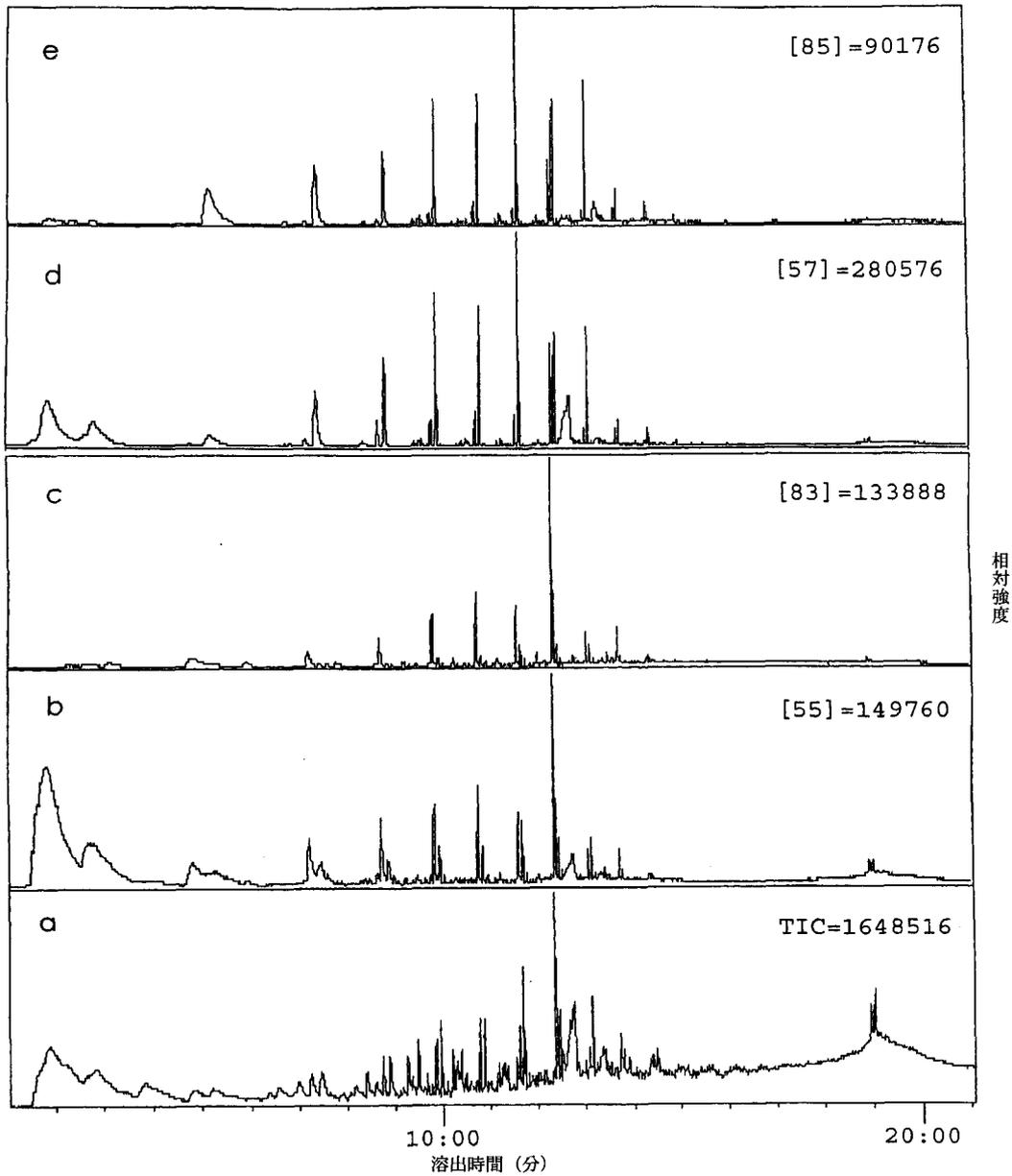
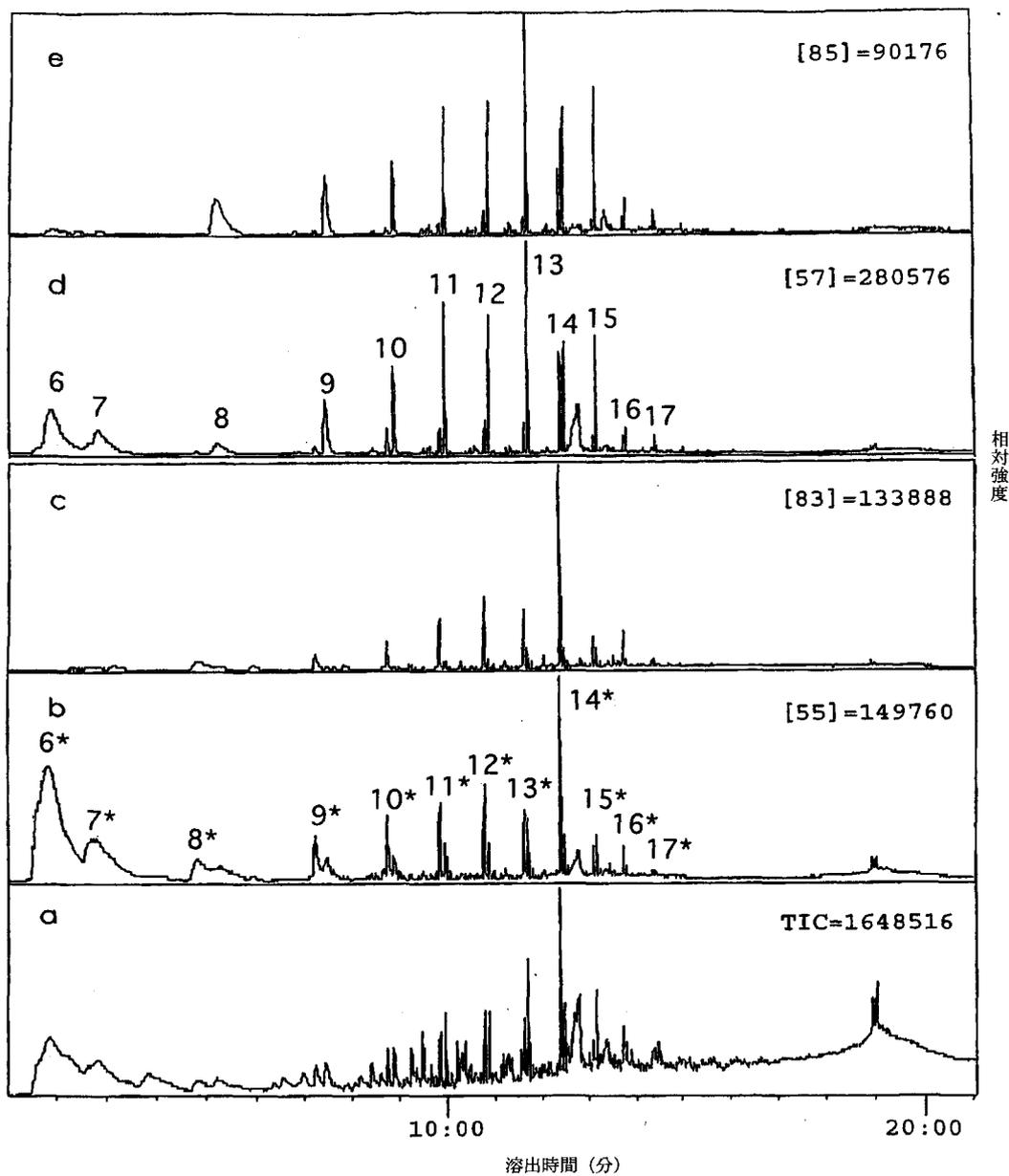


図5 漆硬化試料の測定結果 (熱分解温度 500°C)

- a トータルイオンクロマトグラム
- b 質量数 55 の質量クロマトグラム
- c 質量数 83 の質量クロマトグラム
- d 質量数 57 の質量クロマトグラム
- e 質量数 85 の質量クロマトグラム



6 1-hexene 7 1-heptene 8 1-octene 9 1-nonene 10 1-decene  
 11 1-undecene 12 1-dodecene 13 1-tridecene 14 1-tetradecene  
 15 1-pentadecene 16 1-hexadecene 17 1-heptadecene  
 6\* 1-hexane 7\* 1-heptane 8\* 1-octane 9\* 1-nonane 10\* 1-decane  
 11\* 1-undecane 12\* 1-dodecane 13\* 1-tridecane 14\* 1-tetradecane  
 15\* 1-pentadecane 16\* 1-hexadecane 17\* 1-heptadecane

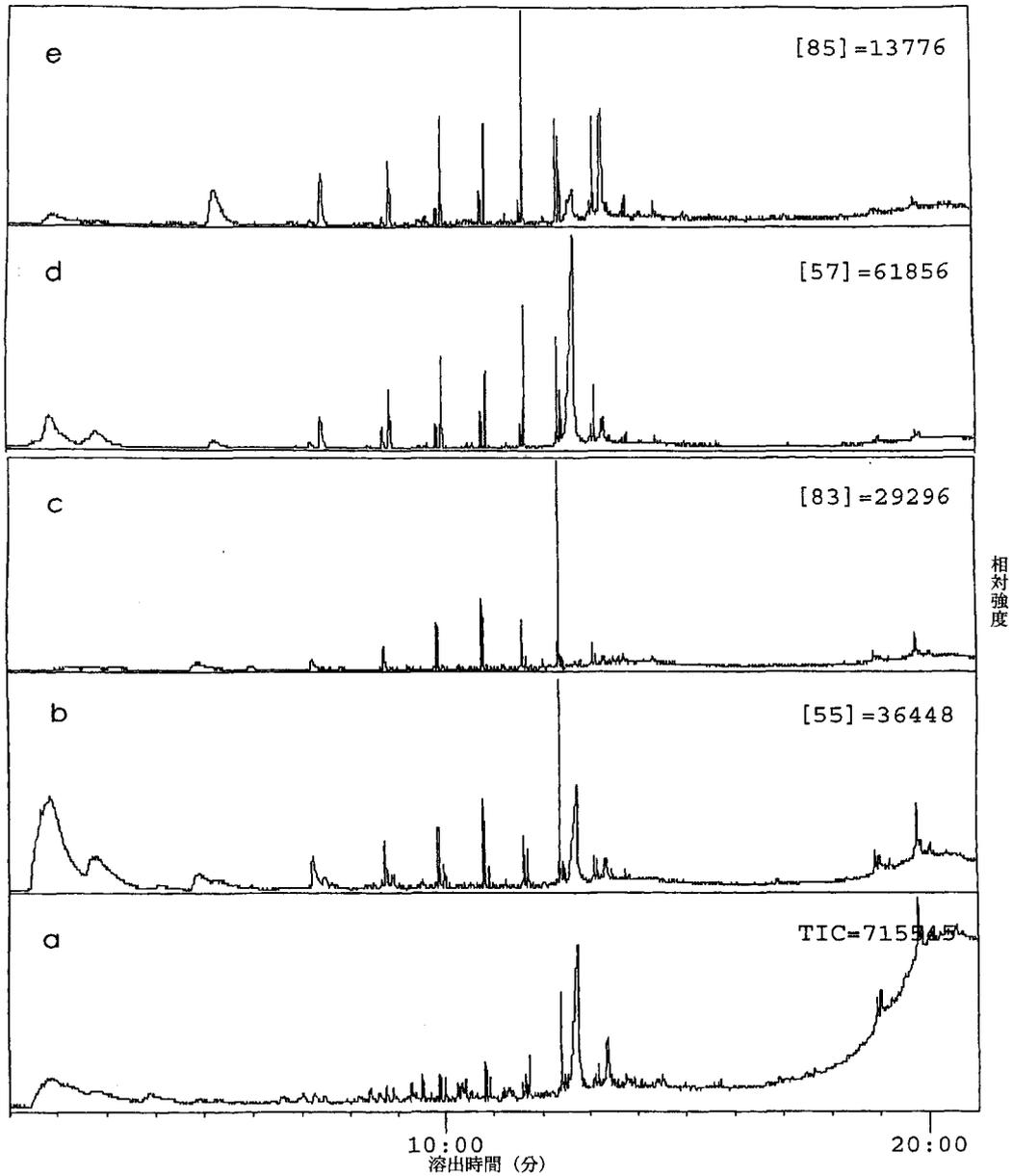


図6 呂色塗り試料の測定結果 (熱分解温度 500℃)

- a トータルイオンクロマトグラム
- b 質量数 55 の質量クロマトグラム
- c 質量数 83 の質量クロマトグラム
- d 質量数 57 の質量クロマトグラム
- e 質量数 85 の質量クロマトグラム

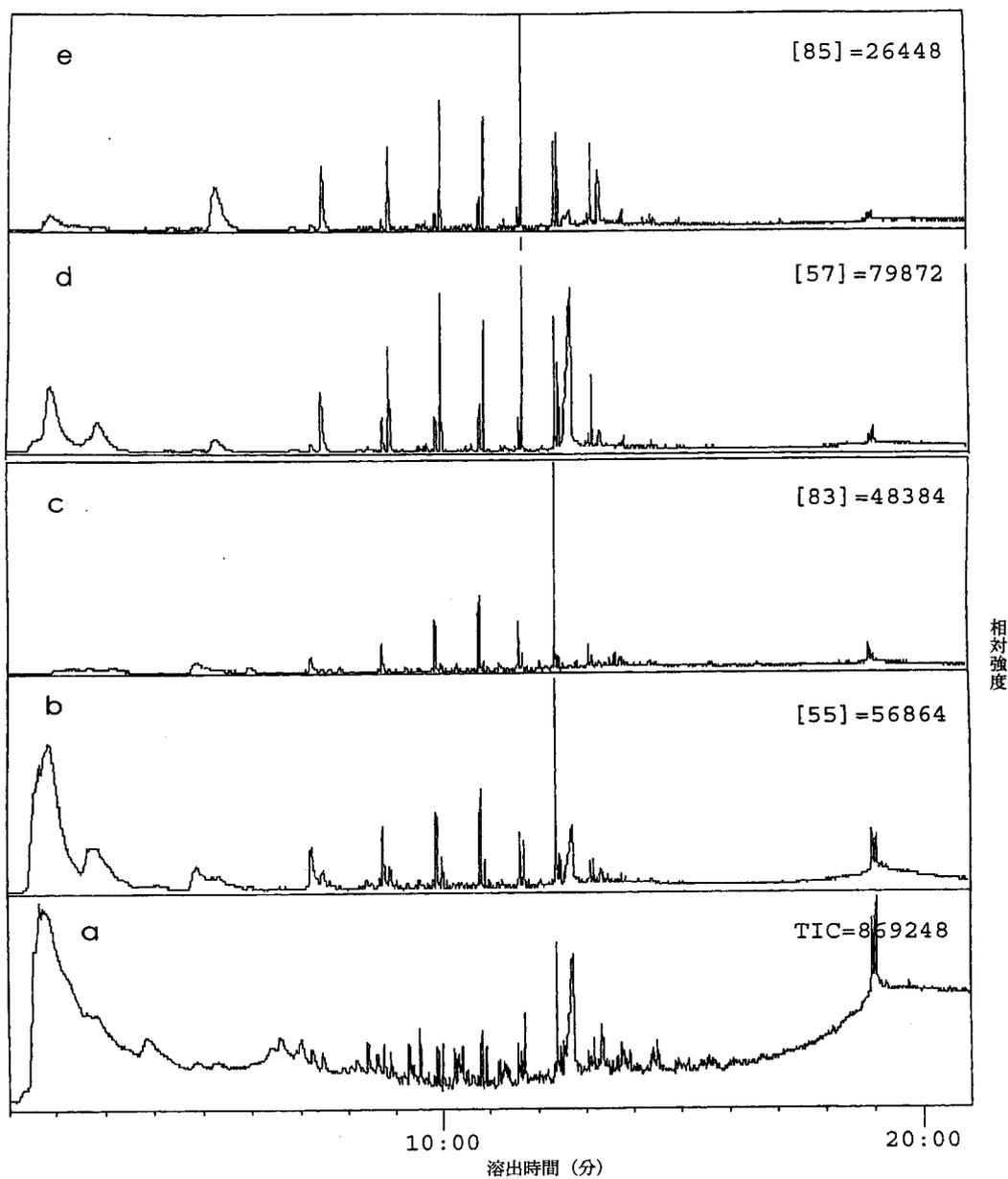


図7 朱塗り試料の測定結果 (熱分解温度 500°C)

- a トータルイオンクロマトグラム
- b 質量数 55 の質量クロマトグラム
- c 質量数 83 の質量クロマトグラム
- d 質量数 57 の質量クロマトグラム
- e 質量数 85 の質量クロマトグラム

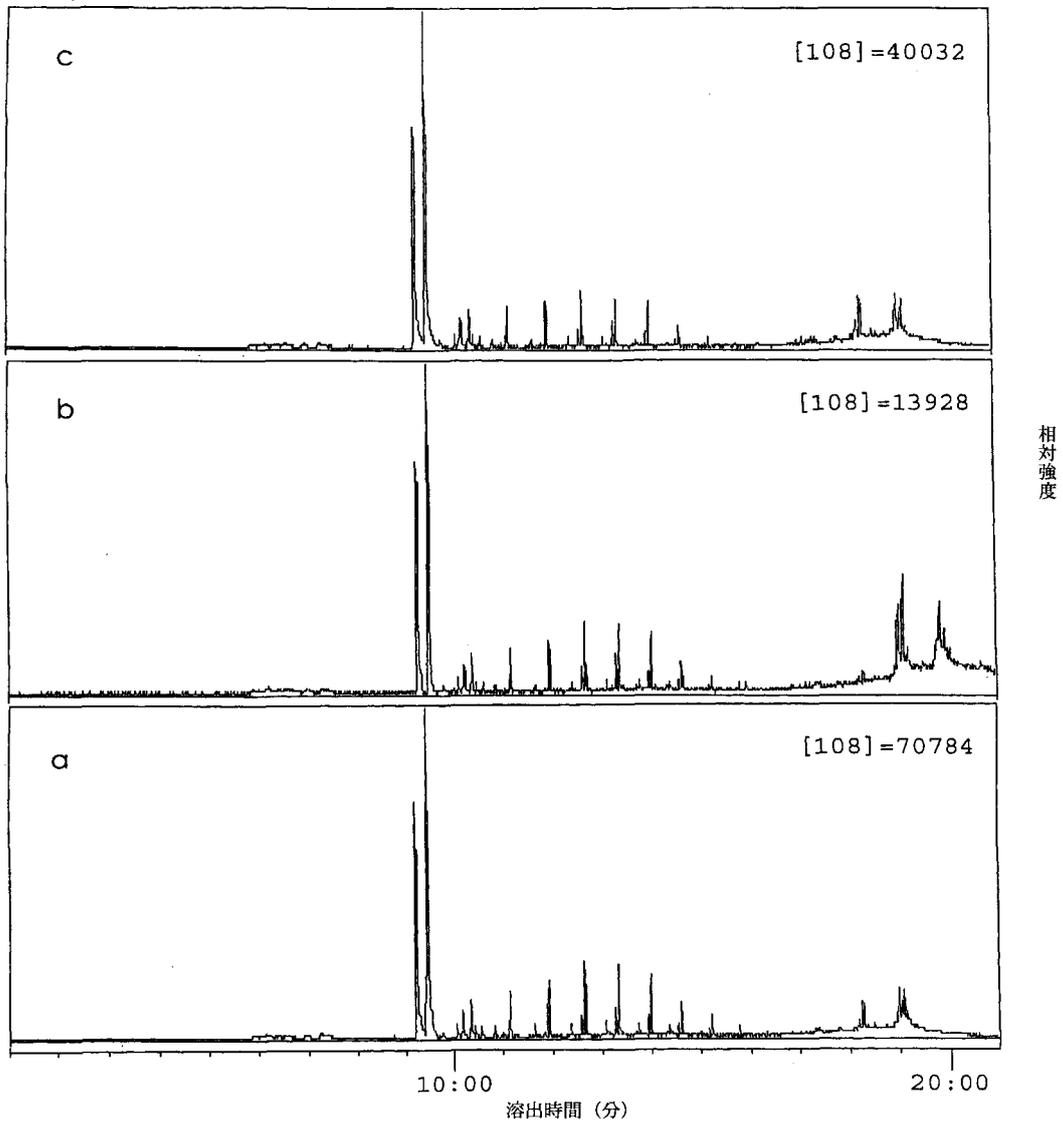
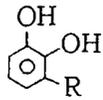


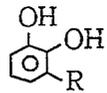
図8 質量数 108 の質量クロマトグラム (熱分解温度 500°C)  
a 漆硬化試料の測定結果  
b 呂色塗り試料の測定結果  
c 朱塗り試料の測定結果

*Rhus Vernicifera*

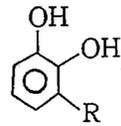
## ウルシオール 組成

R = 直鎖部分 C<sub>15</sub>、C<sub>17</sub>主成分 C<sub>15</sub> (55.4%)*Rhus succedanea*

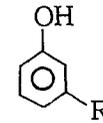
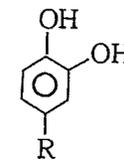
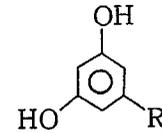
## ラッコール 組成

R = 直鎖部分 C<sub>17</sub>、C<sub>15</sub>主成分 C<sub>17</sub> (54.9%)*Melanorrhoea usitata*

## チチオール 組成

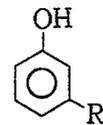
R = 直鎖部分 C<sub>10</sub>~C<sub>19</sub>主成分 芳香環が末端についている点の特徴  
(36.0%) (CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

その他、



(参考)

## カルダノール

R = 直鎖部分 C<sub>15</sub>

の構造あり

図9 *Rhus Vernicifera*, *Rhus succedanea*, *Melanorrhoea usitata* の弁別に有用な化学構造

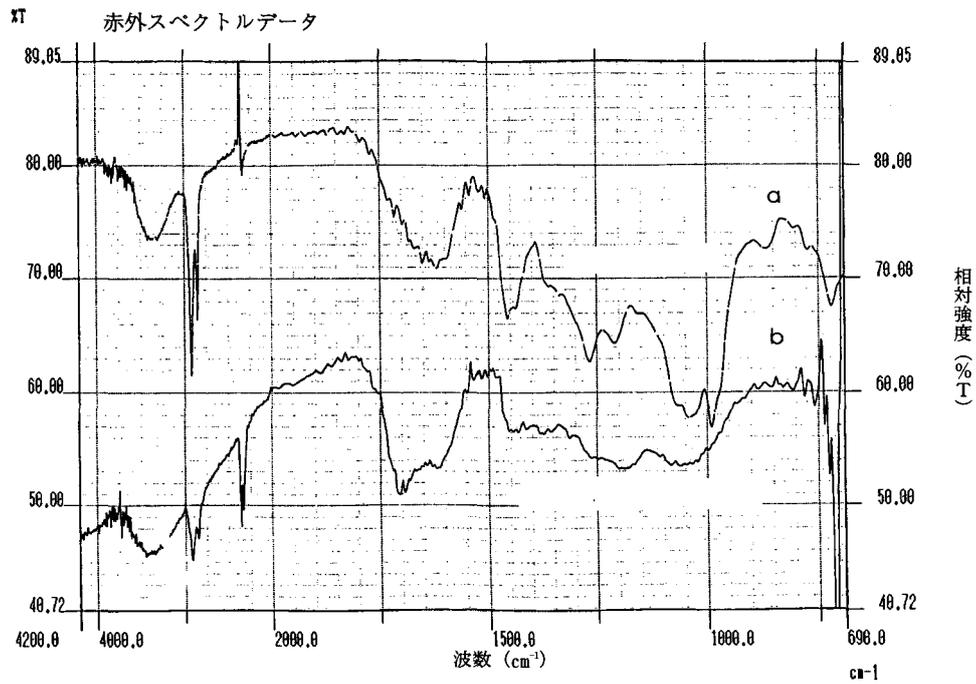


図 10 FT/IR スペクトル

a 日本産漆塗膜

b 寛永寺清水堂在来仕様調査の黒色試料 1 (須弥壇上框)

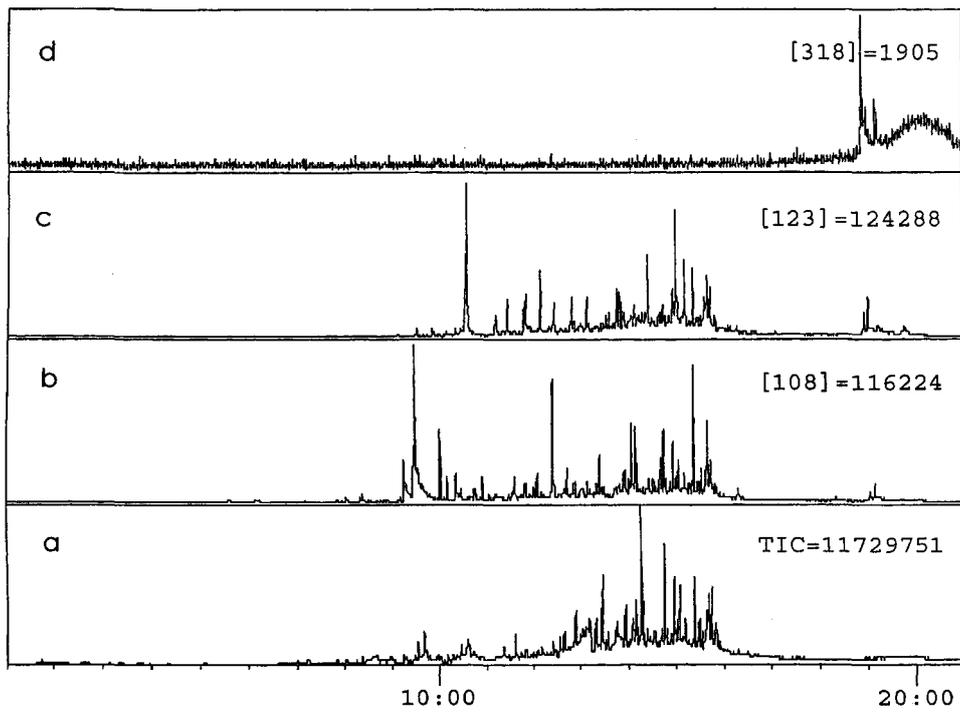


図 11 寛永寺清水堂在来仕様調査の黒色試料 1 (須弥壇上框) / 熱分解温度 400°C

a トータルイオンクロマトグラム b 質量数 108 の質量クロマトグラム

c 質量数 123 の質量クロマトグラム d 質量数 318 の質量クロマトグラム

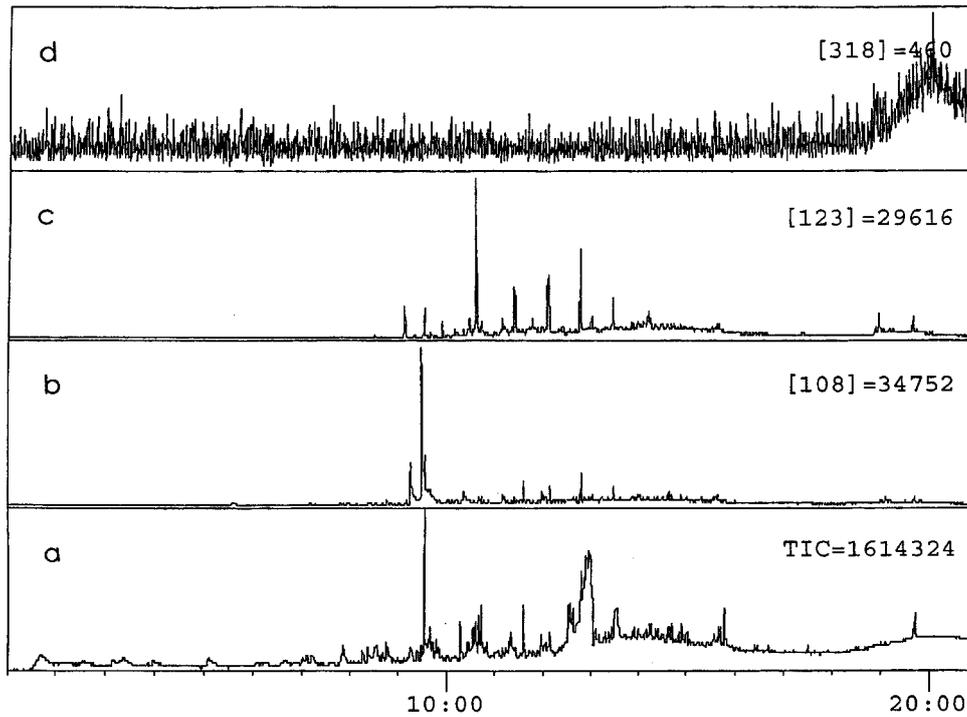


図12 寛永寺清水堂在来仕様調査の黒色試料2 (柱と一七 元禄虹梁取り付け部分)  
/ 熱分解温度 400°C  
a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数108の質量クロマトグラム  
c 質量数123の質量クロマトグラム    d 質量数318の質量クロマトグラム

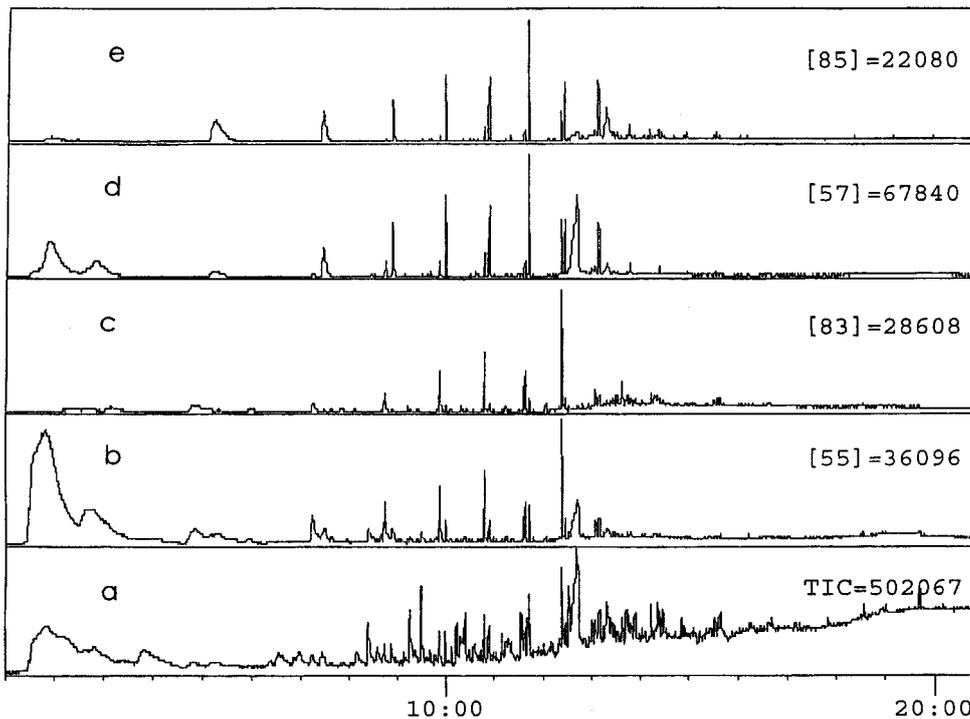


図13 寛永寺清水堂在来仕様調査の黒色試料1 (須弥壇上框) / 熱分解温度 500°C  
a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数55の質量クロマトグラム  
c 質量数83の質量クロマトグラム    d 質量数57の質量クロマトグラム  
e 質量数85の質量クロマトグラム

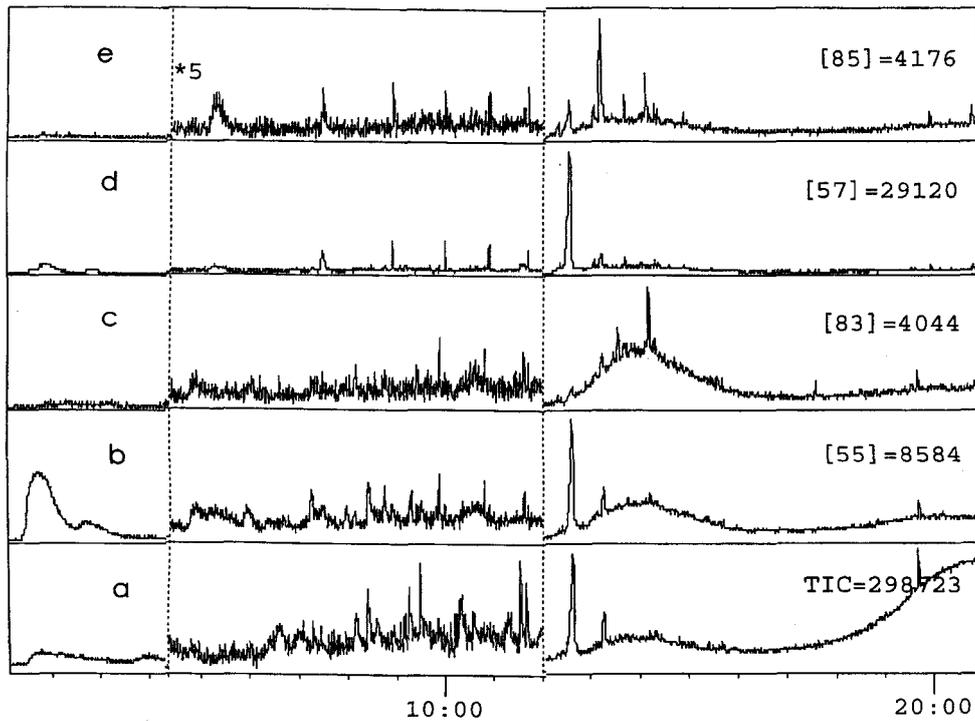


図 14 寛永寺清水堂在来仕様調査の黒色試料 2 (柱と一七 元禄虹梁取り付け部分)  
/ 熱分解温度 500°C

- a トータルイオンクロマトグラム
- b 質量数 55 の質量クロマトグラム
- c 質量数 83 の質量クロマトグラム
- d 質量数 57 の質量クロマトグラム
- e 質量数 85 の質量クロマトグラム

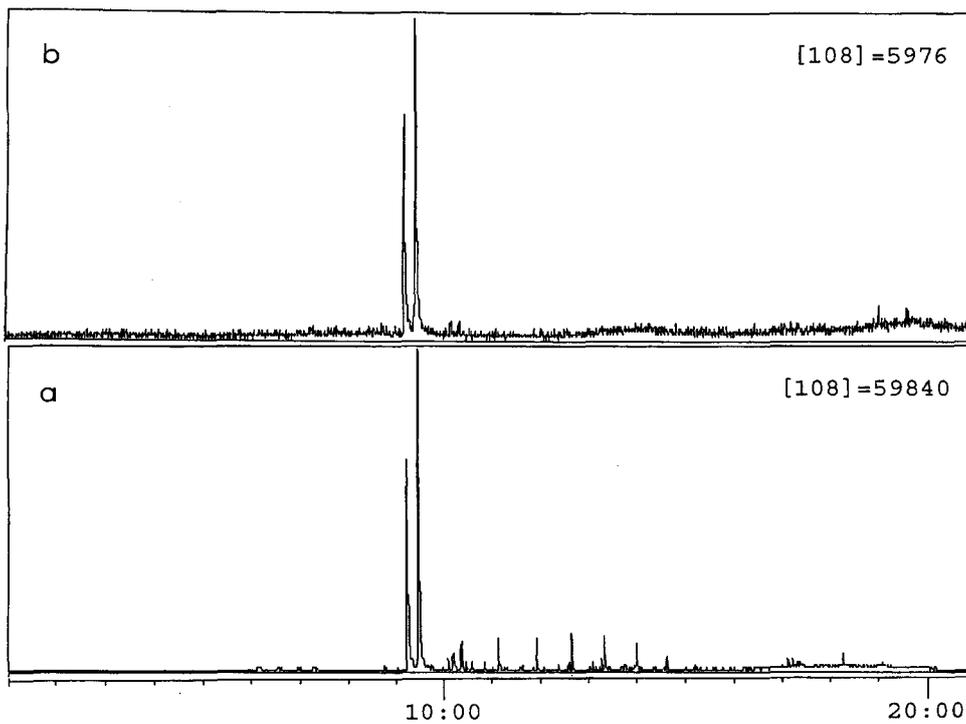


図 15 質量数 108 の質量クロマトグラム / 熱分解温度 500°C

- a 黒色試料 1 (須弥壇上框)
- b 黒色試料 2 (柱と一七 元禄虹梁取り付け部分)

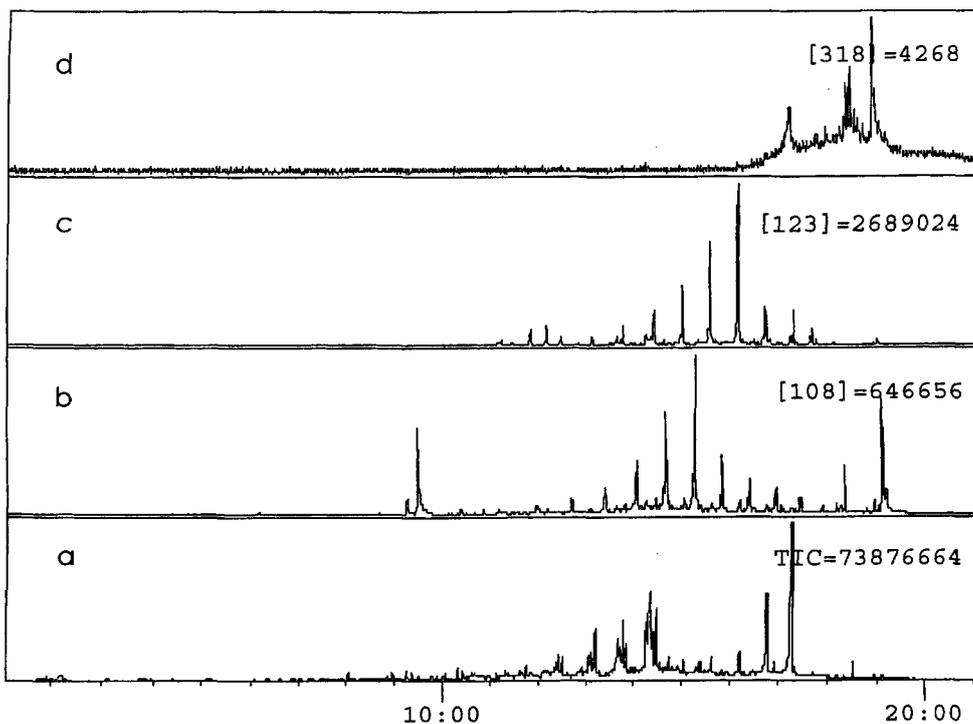


図16 ベトナムで採取した生漆の硬化試料 (1993年採取) / 熱分解温度 400°C  
a トータルイオンクロマトグラム b 質量数108の質量クロマトグラム  
c 質量数123の質量クロマトグラム d 質量数318の質量クロマトグラム

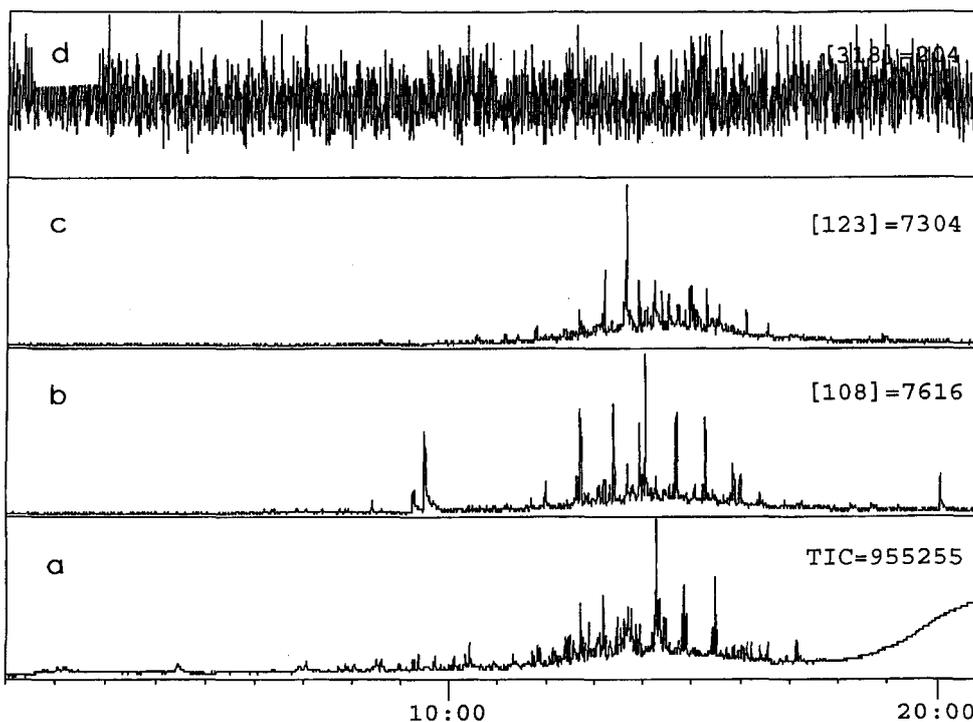


図17 ベトナムのみやげ物屋で入手した漆塗り試料 / 熱分解温度 400°C  
a トータルイオンクロマトグラム b 質量数108の質量クロマトグラム  
c 質量数123の質量クロマトグラム d 質量数318の質量クロマトグラム

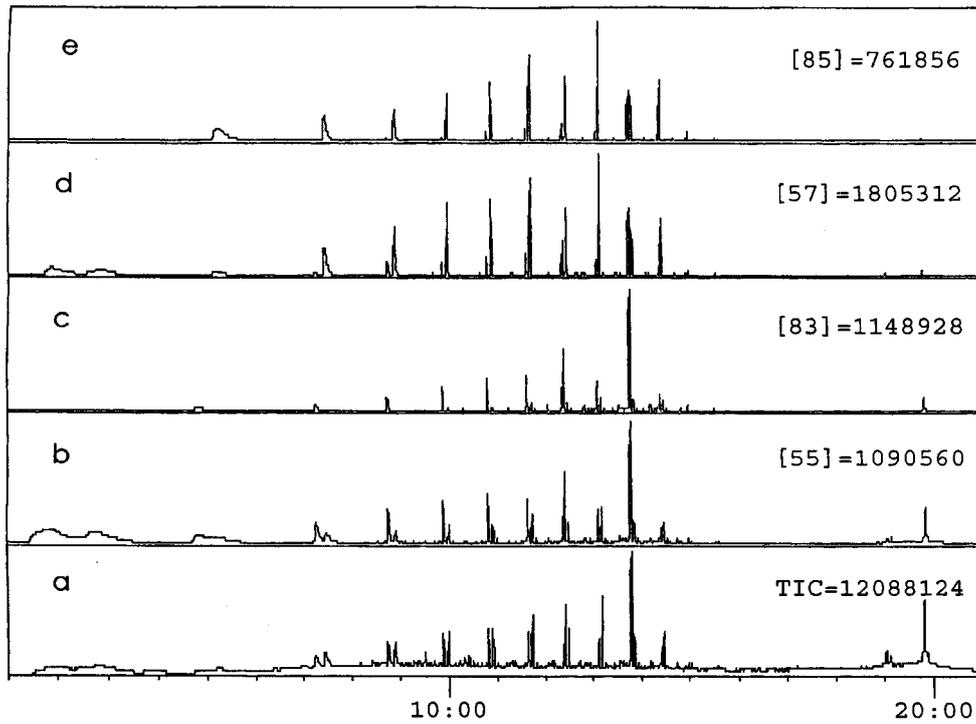


図 18 ベトナムで採取した生漆の硬化試料 (1993 年採取) / 熱分解温度 500°C  
 a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 55 の質量クロマトグラム  
 c 質量数 83 の質量クロマトグラム    d 質量数 57 の質量クロマトグラム  
 e 質量数 85 の質量クロマトグラム

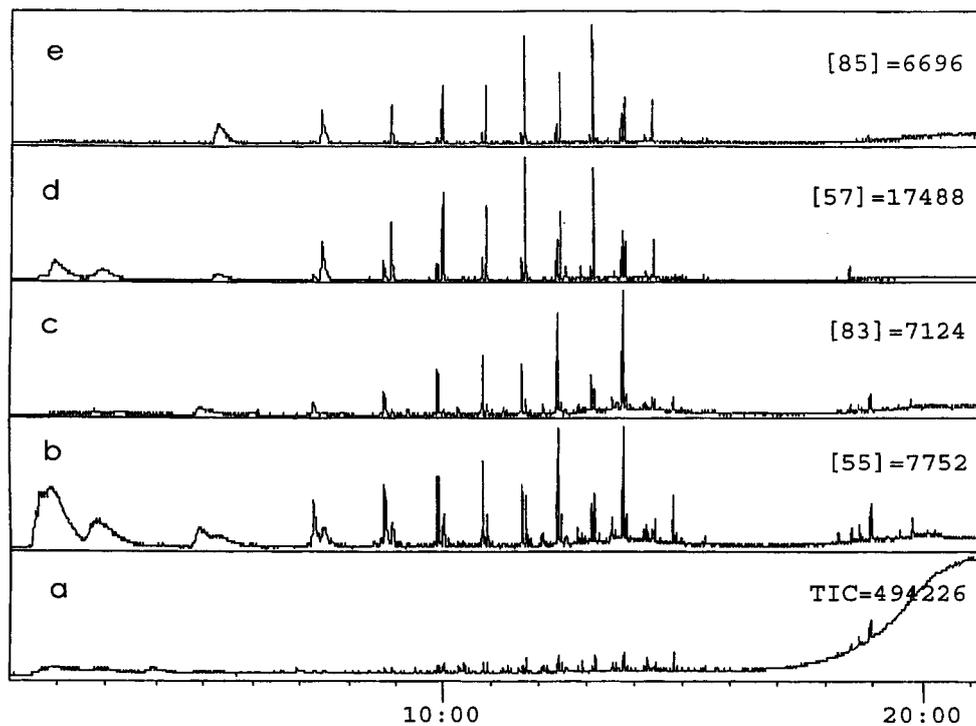


図 19 ベトナムのみやげ物屋で入手した漆塗り試料 / 熱分解温度 500°C  
 a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 55 の質量クロマトグラム  
 c 質量数 83 の質量クロマトグラム    d 質量数 57 の質量クロマトグラム  
 e 質量数 85 の質量クロマトグラム

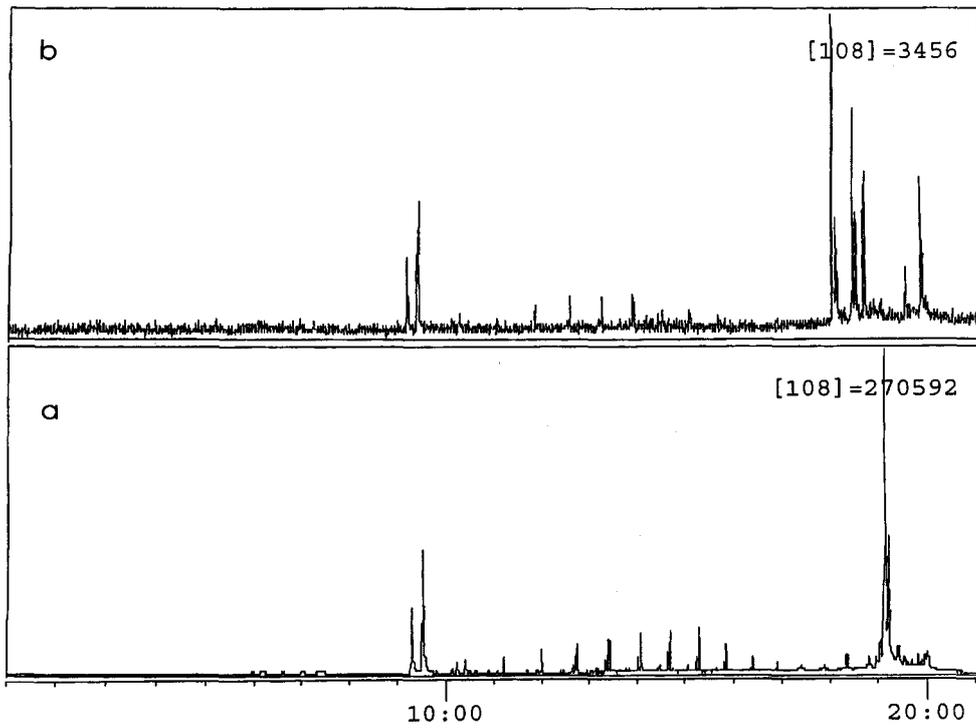


図20 質量数108の質量クロマトグラム / 熱分解温度 500°C  
a ベトナムで採取した生漆の硬化試料 (1993年採取)  
b ベトナムのみやげ物屋で入手した漆塗り試料

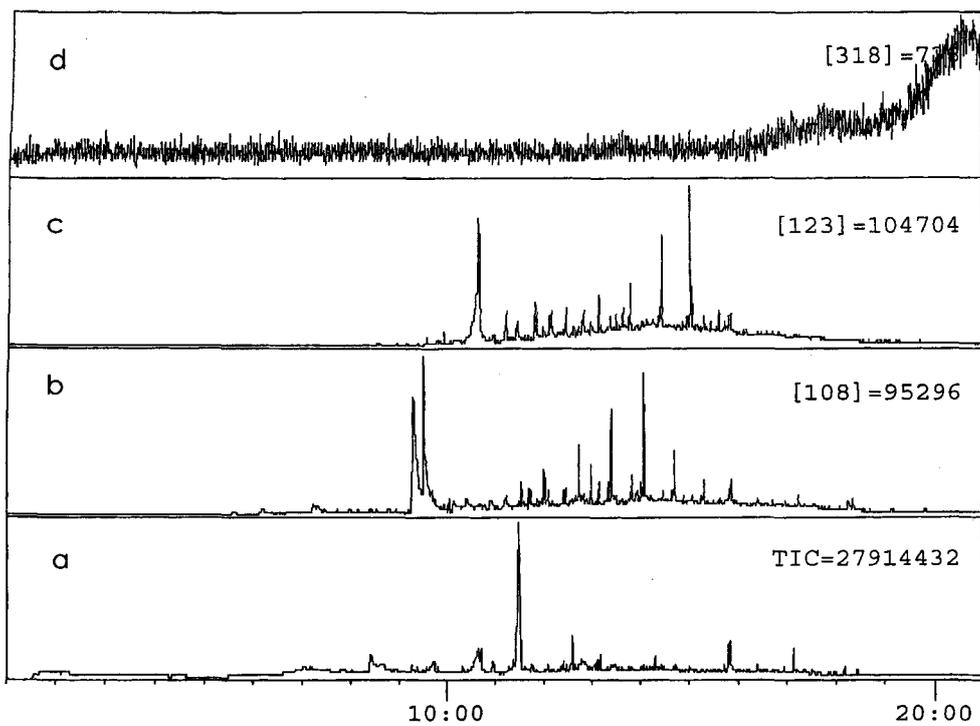


図21 中国出土試料 / 保存処置済み / 熱分解温度 400°C  
a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数108の質量クロマトグラム  
c 質量数123の質量クロマトグラム    d 質量数318の質量クロマトグラム

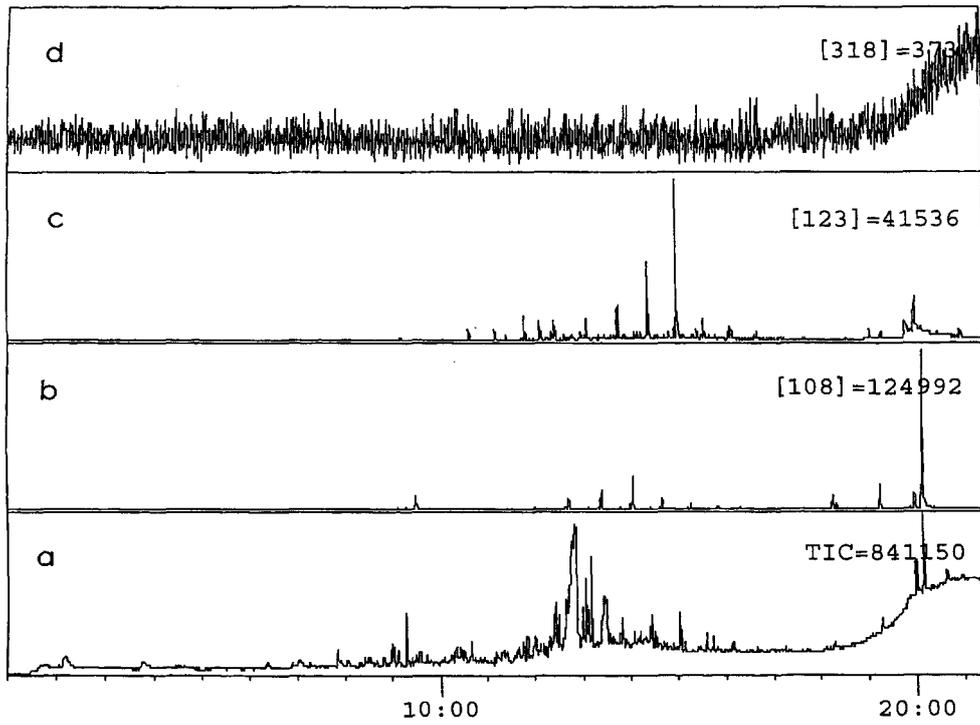


図 22 福州国際漆会議 (1994 年) の参加記念品の漆塗り試料 / 熱分解温度 400°C  
a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 108 の質量クロマトグラム  
c 質量数 123 の質量クロマトグラム    d 質量数 318 の質量クロマトグラム

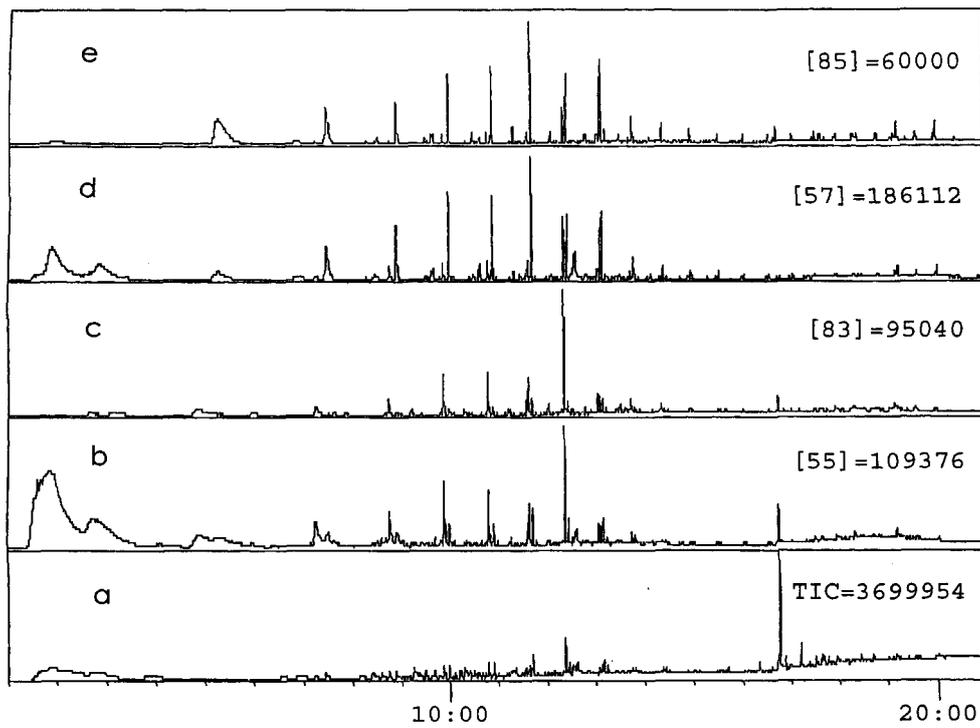


図 23 中国出土試料 / 保存処置済み / 熱分解温度 500°C  
a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 55 の質量クロマトグラム  
c 質量数 83 の質量クロマトグラム    d 質量数 57 の質量クロマトグラム  
e 質量数 85 の質量クロマトグラム

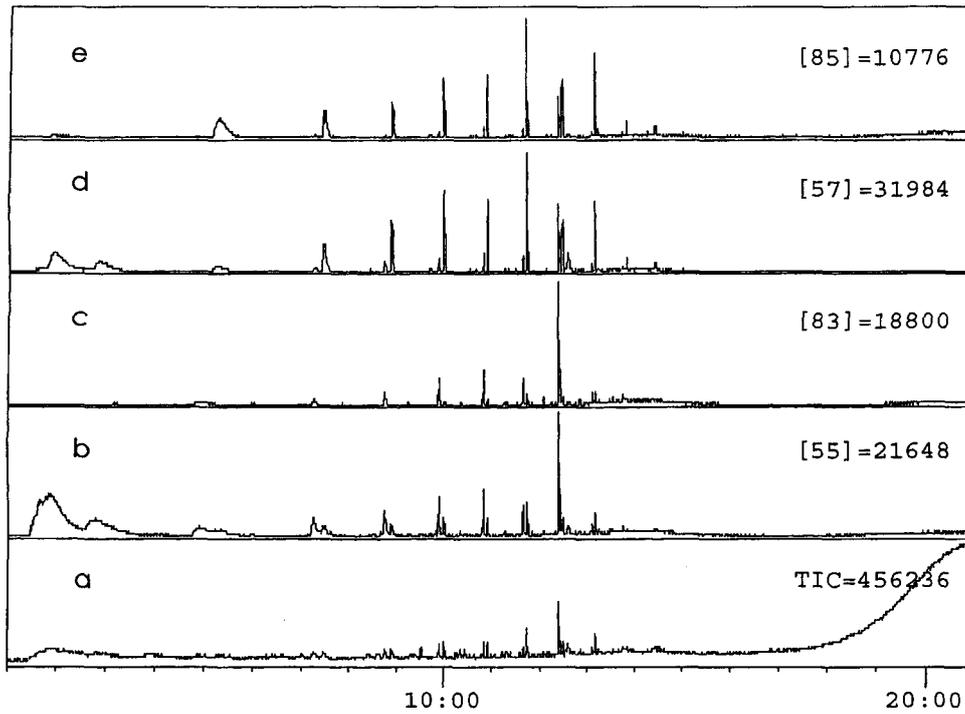


図24 福州国際漆会議（1994年）の参加記念品の漆塗り試料 / 熱分解温度 500°C  
 a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 55 の質量クロマトグラム  
 c 質量数 83 の質量クロマトグラム    d 質量数 57 の質量クロマトグラム  
 e 質量数 85 の質量クロマトグラム

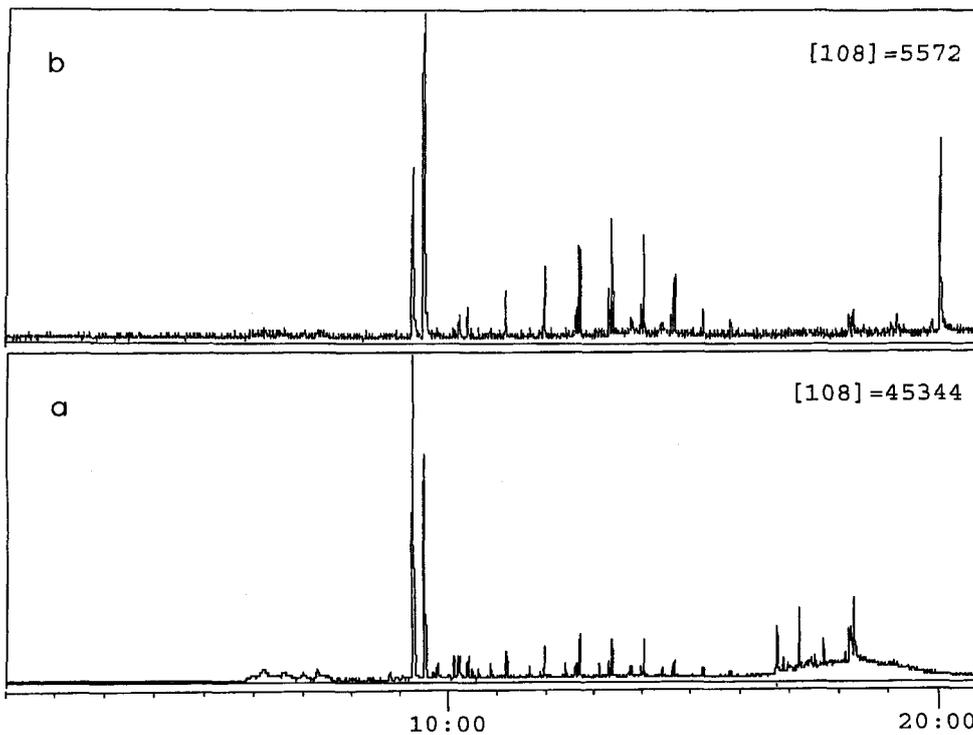


図25 質量数 108 の質量クロマトグラム / 熱分解温度 500°C  
 a 中国出土試料 / 保存処置済み  
 b 福州国際漆会議（1994年）の参加記念品の漆塗り試料

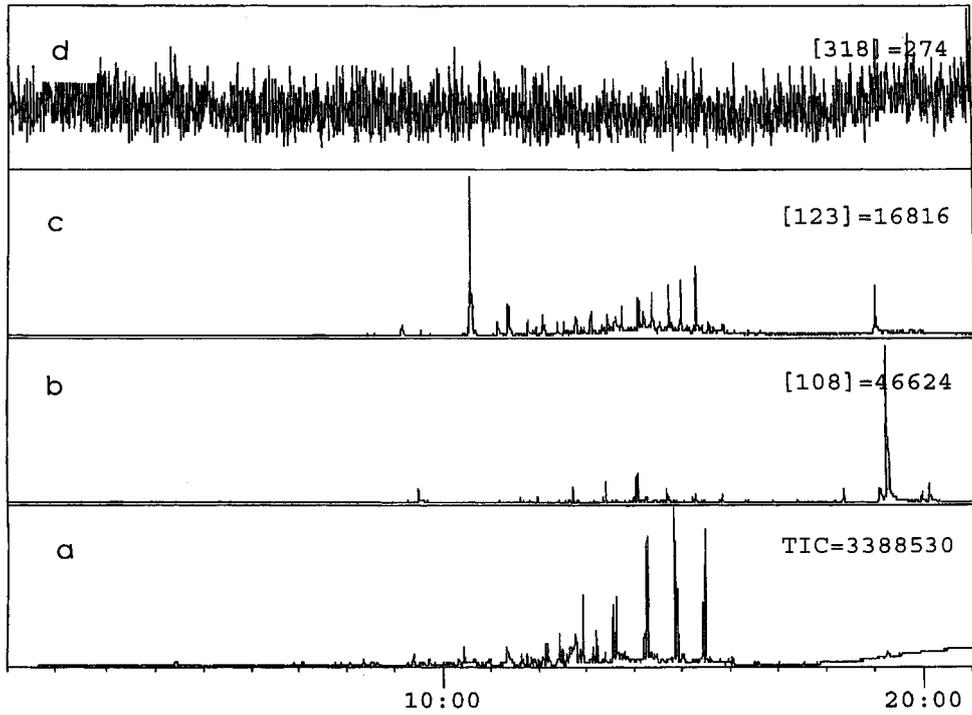


図 26 タイのお土産品 / 熱分解温度 400°C

- a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 108 の質量クロマトグラム  
c 質量数 123 の質量クロマトグラム    d 質量数 318 の質量クロマトグラム

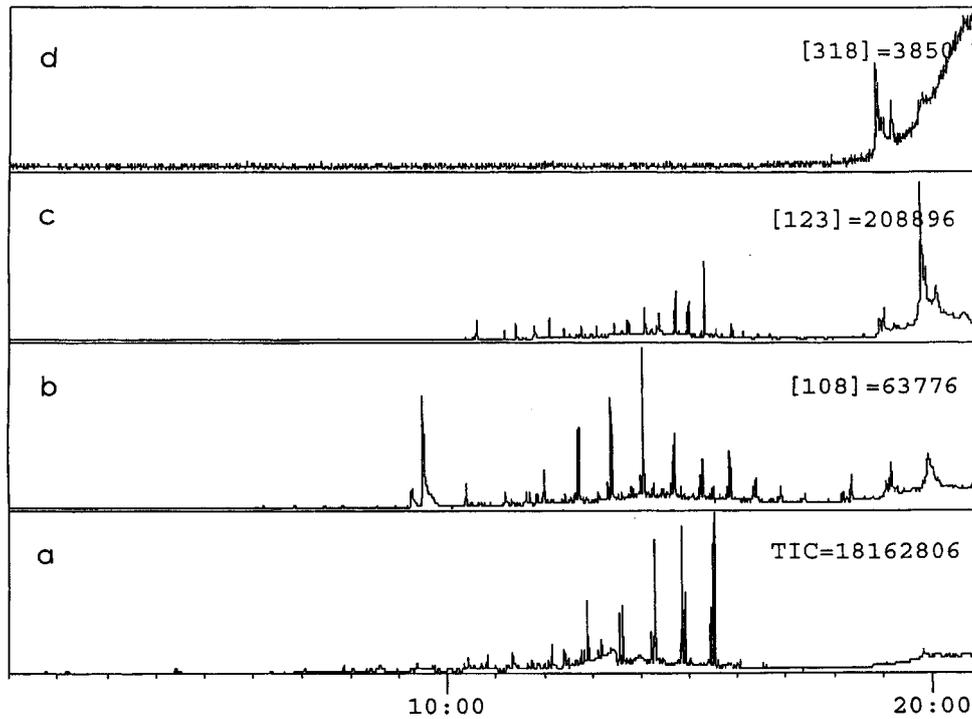


図 27 ミャンマーのお土産品 / 熱分解温度 400°C

- a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 108 の質量クロマトグラム  
c 質量数 123 の質量クロマトグラム    d 質量数 318 の質量クロマトグラム

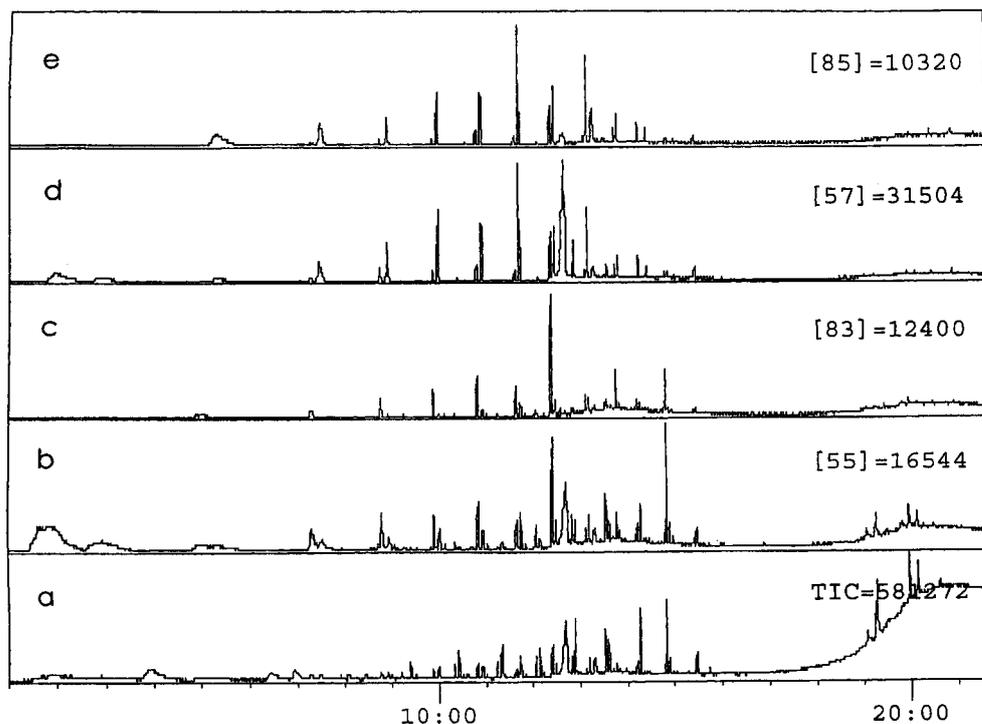


図 28 タイのお土産品 / 熱分解温度 500°C

- a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 55 の質量クロマトグラム  
c 質量数 83 の質量クロマトグラム    d 質量数 57 の質量クロマトグラム  
e 質量数 85 の質量クロマトグラム

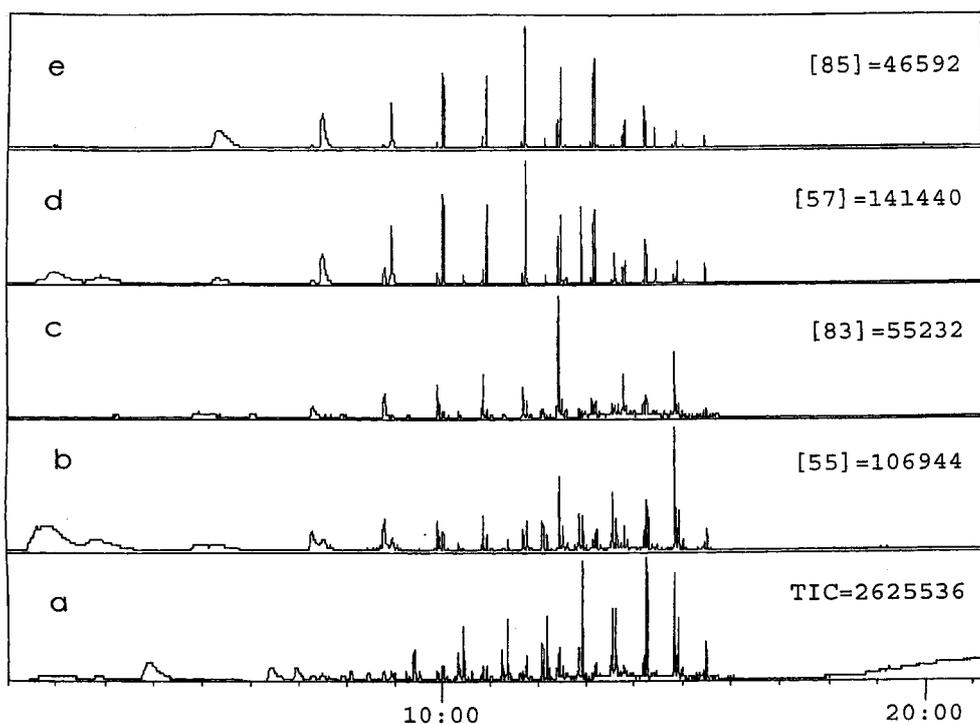


図 29 ミャンマーのお土産品 / 熱分解温度 500°C

- a トータルイオンクロマトグラム    b 質量数 55 の質量クロマトグラム  
c 質量数 83 の質量クロマトグラム    d 質量数 57 の質量クロマトグラム  
e 質量数 85 の質量クロマトグラム

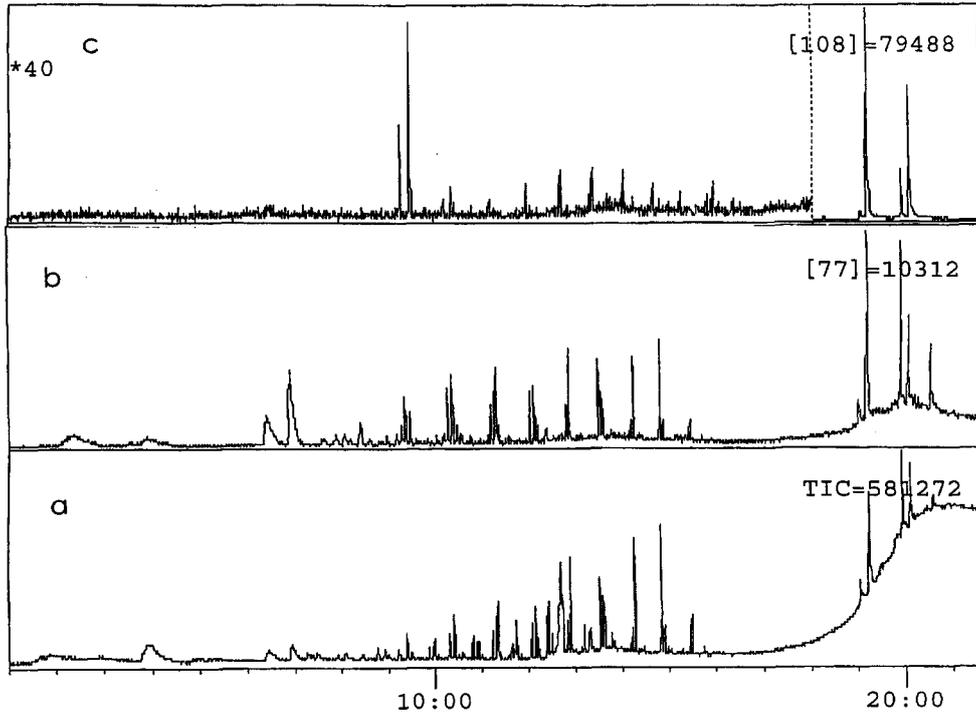


図30 タイのお土産品 / 熱分解温度 500°C  
a 質量数 77 の質量クロマトグラム  
b 質量数 108 の質量クロマトグラム

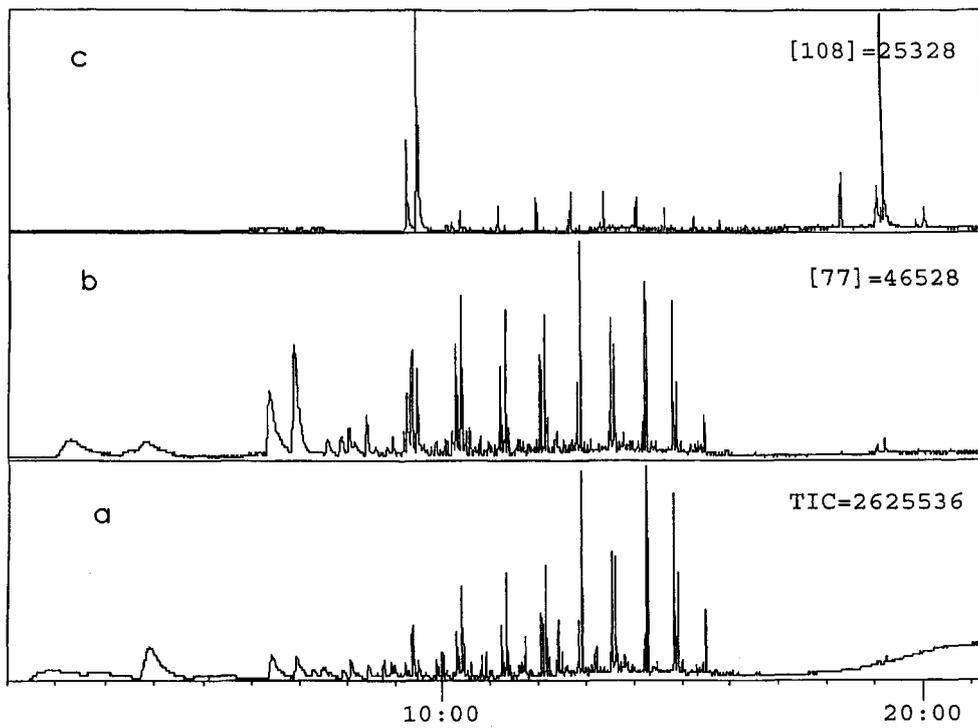


図31 ミャンマーのお土産品 / 熱分解温度 500°C  
a 質量数 77 の質量クロマトグラム  
b 質量数 108 の質量クロマトグラム

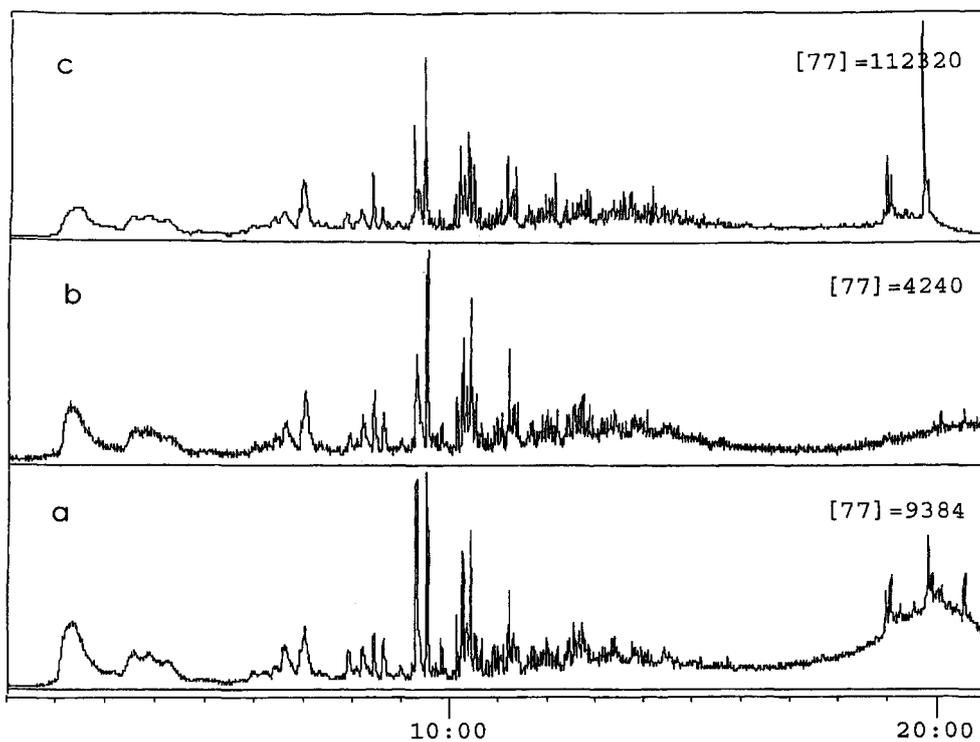


図32 質量数77の質量クロマトグラム / 熱分解温度500°C

- a 呂色塗り試料
- b 福州国際漆会議（1994年）の参加記念品の漆塗り試料
- c ベトナムで採取した生漆の硬化試料（1993年採取）

---

## **A Trial with Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry for Identification of Urushi/Case Studies**

**SANO Chie**

Urushi/oriental lacquer is ordinary analyzed by Infrared Spectroscopy and all scientists know how difficult it is when chemically deteriorated. Dr. Miyakoshi and his colleagues got sufficient results and reported identification and characterization of urushi with Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry in 1995, and now their group found the difference between Japanese lacquer and Chinese lacquer followed their report in 1999. In this report, a trial of identifying urushi was done with its method.

Samples used are as follows: originally made samples as standards, some samples taken from wooden building of 19th Century (Important Cultural Property) for specifying restoration, and some samples whose origins are not known. Analyzing Conditions were almost followed the suggestions in the reports of Dr. Miyakoshi's. Double-shot Pyrolyzer PY-2010D (Frontier Labo.,Co.,Ltd) for injection, HP5890II (Yokokawa Hewlett-Packard) for gas chromatograph, DB-1 (J&W Scientific Co., Ltd., 0.25um, 30m x i.d. 0.25mm) for separation column under continuous flow of He, split ratio 1:500, and Automass-150 (JEOL Co.,Ltd.,) for mass spectrometer were used for analysis. Sample was weighed about 20 micrograms with micro-balance and was put into platinum sample holder for injection. Pyrolyzer furnace was preheated to 400°C and sample holder was induced to the appropriate position. After analyzing within limited condition, sample holder was taken away for re-heating up to 500°C of furnace, then the second-stage pyrolysis succeeded after pushing sample holder to the appropriate position. Total Ion Chromatogram was collected and regulated with computer-assisted mass spectrometer.

Standard samples and sap directly taken from the alive tree were ideally analyzed under all conditions and gave equivalent results as ones of Dr. Miyakoshi's. A genuine wooden sample of 19th Century used for roof support showed some difficulty in recognition of phenyl compounds under 400°C pyrolysis because of deterioration suffered from exposure to the outdoor environment. Trace of alkene and alkane chains were detected in this sample under 500°C decomposition and finally it was characterized to urushi-like compounds that had a long hydrocarbon chain of C17. Some samples from China, Thailand, Myammer and Vietnam were also examined and showed successful results for classification of provenance by chemical forms of urushi sap ingredients

---

---

under 500°C decomposition, although they were sometimes hindered by contaminating organic substances under 400°C decomposition.

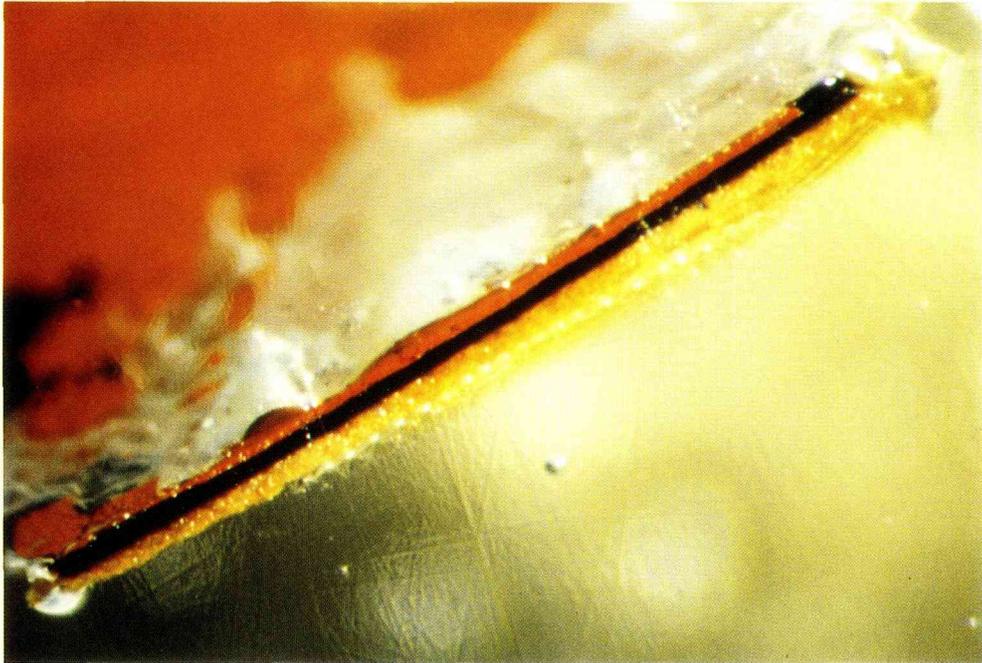
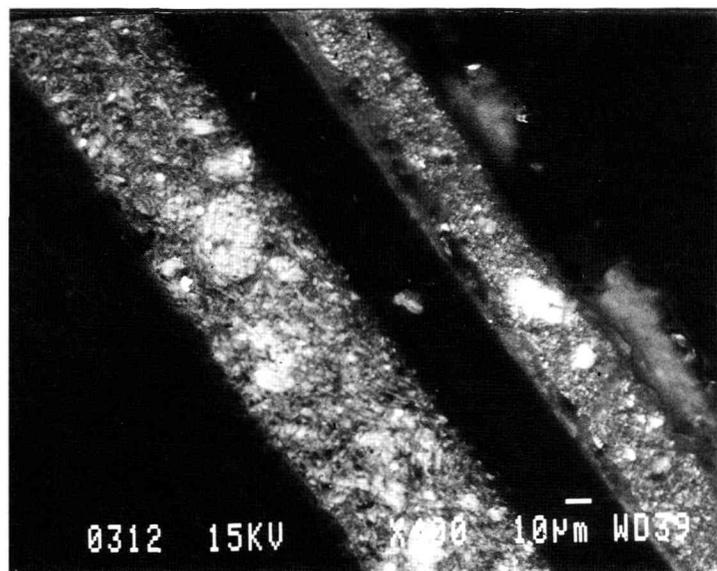
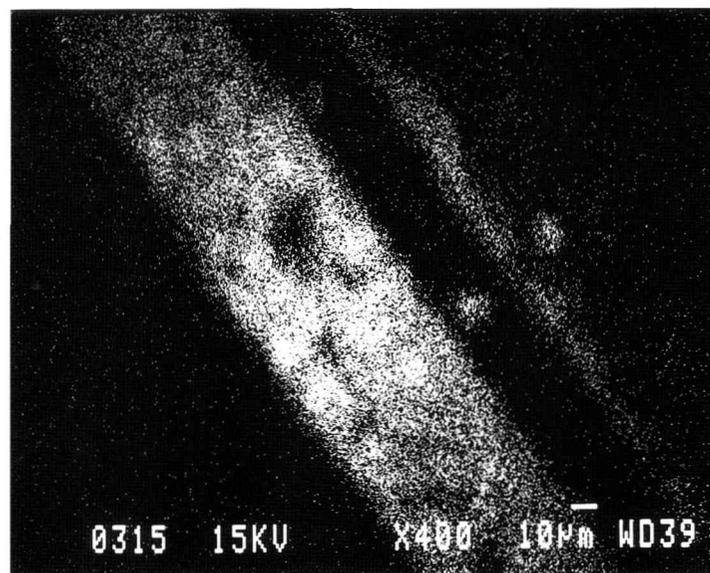


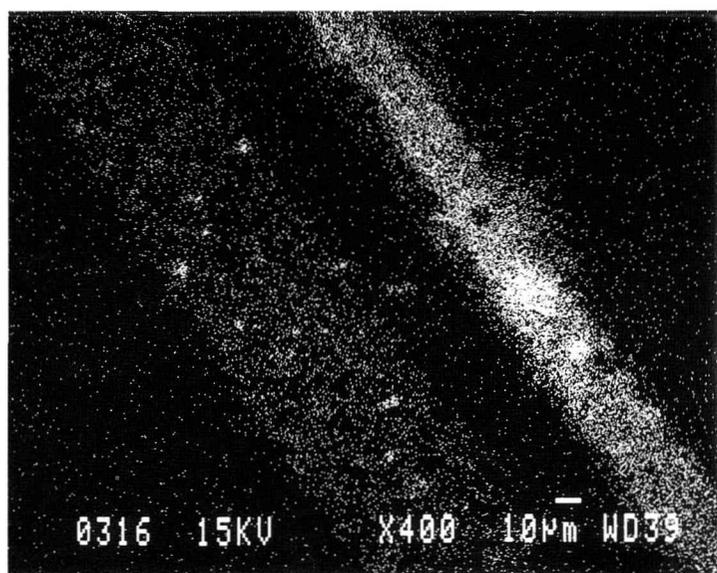
写真1 黒色試料1の断面写真（実体顕微鏡）



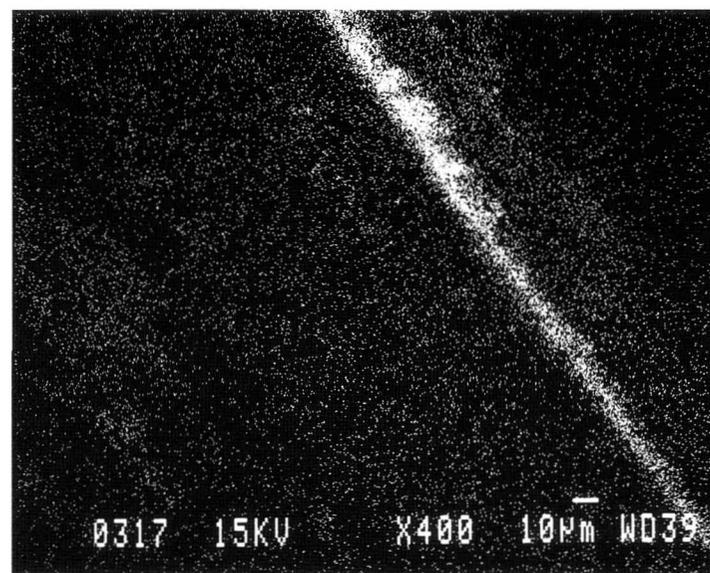
a 組成像



c Al像



b Fe像



d Ca像

写真2 黒色試料1の断面写真 (EPMA)

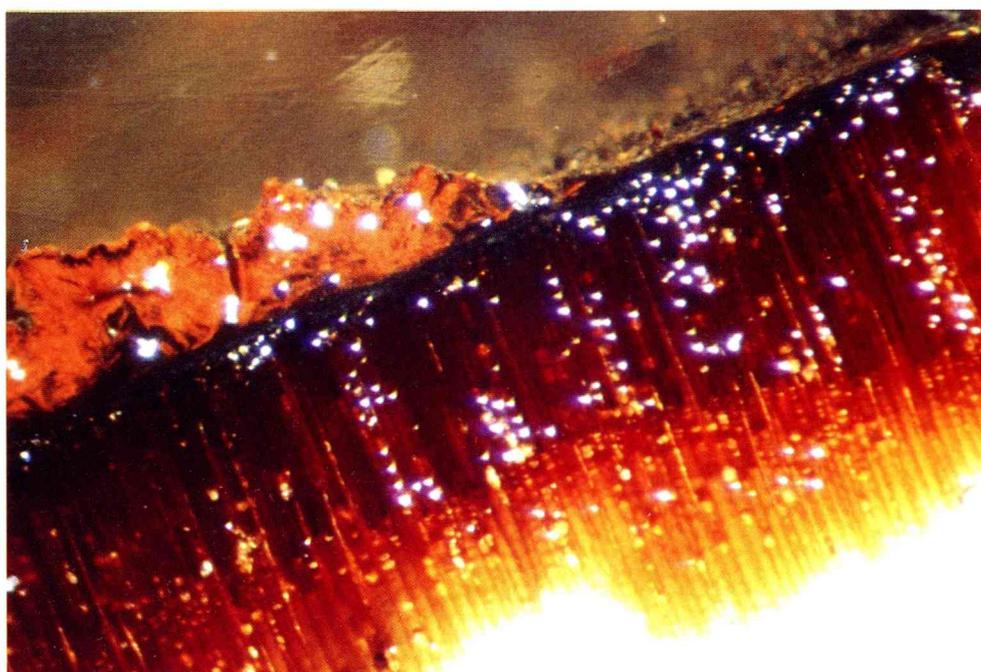
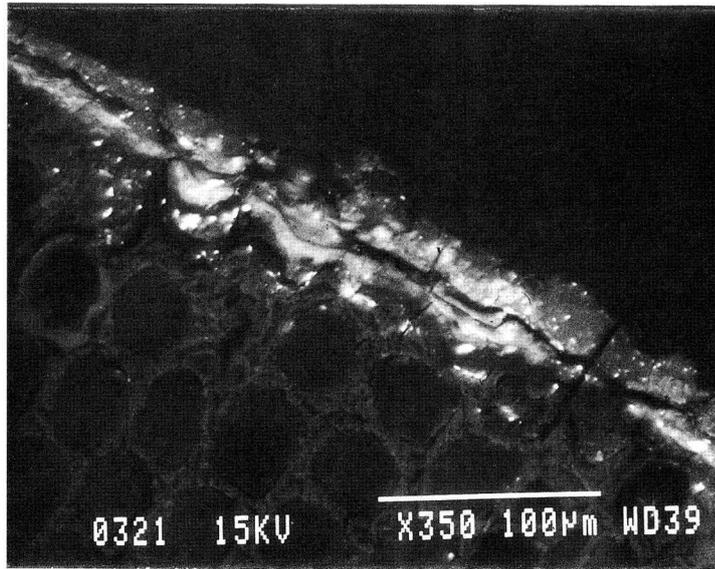
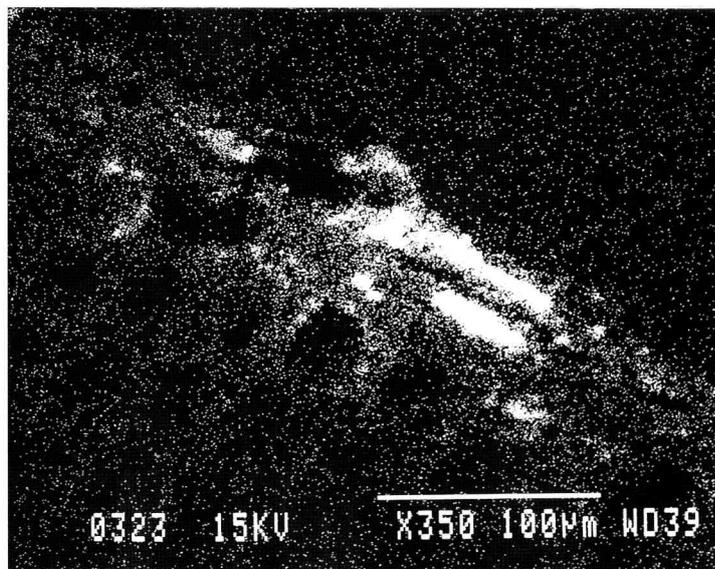


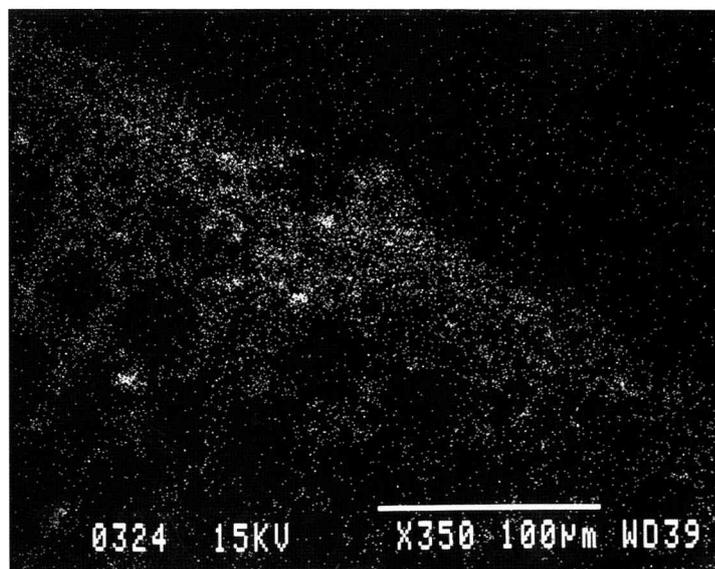
写真3 黒色試料2の断面写真（実体顕微鏡）



a 組成像



b Al 像



c Ca 像

写真4 黒色試料2の断面写真