



Title	北野信彦発表に対するコメント：考古科学の立場から
Author(s)	本多, 貴之
Citation	196-201 新しいアイヌ史の構築：先史編・古代編・中世編：「新しいアイヌ史の構築」プロジェクト報告書2012
Issue Date	2012-03-31
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/56297">http://hdl.handle.net/2115/56297</a>
Type	report
File Information	pt3ch7.pdf



[Instructions for use](#)

## 第7章

北野信彦発表に対するコメント  
：考古科学の立場から

本多 貴之

今、ご紹介いただきました明治大学理工学部応用化学科の本多といいます。北野先生とは共同研究の方で、先ほど出てきた京都の柳池遺跡の出土遺物の話から、長くお付き合いをさせていただいてまして、今日この場で話すのも何かの縁かなと思います。

私のメインの研究は漆の科学分析です。今日は漆の分析に関するコメントということなのですが、メインの題材としては漆の分析で『何が分かるのか』、『どのぐらいのことが分かるのか』といったことを話させていただきたいと思います。

先ほど北野先生の方で、Py-GC/MS（熱分解ーガスクロマトグラフィー／マススペクトロメトリ）の話が出てきましたが、このPy-GC/MS分析と東京大学の吉田先生が主に行っている年代測定、およびストロンチウム同位体分析ということで、漆に関する様々なことが分かることが分かってきましたので、そのあたりの話をさせていただきます。まず前半は漆の基本的な話をさせていただいて、その後、実際の分析事例の紹介をさせていただきたいと思っています、小難しい話も多いとは思いますが30分間お付き合いください。

さて、先ほど質問で出た、「漆は樹種によって違うのか」という話がありました。今日は最初にそのスライドが出てきています。日本で使われている漆はウルシノキという木から採取されますが、先ほど北野先生のスライドにあったように木から出てくる乳白色の液体が漆液になります。Rhus vernicifluaと呼ばれる種が、主成分にウルシオールを含む漆液を出しています。このウルシオールという名前が付いたのは、Rhus vernicifluaというのは、日本で言う“ウルシノキ”の植物学名になるのですが、出てくる液の主成分はウルシオールという名前が付いています。三山喜三郎先生がウルシオールという名前を名付け、大阪大学の教授などを歴任された真島利行さんが合成を行いました。ウルシオールの“オール”は、漆の主成分に含まれているOH（水酸基）が含まれる化合物を“～オール”と呼ばれることから、ウルシオールという名前を付けました。こちらの成分は日本を中心に、日本、韓国、こちら中国全土、このあたりのラインを占めているのがこの樹種、図1中の青色のRhus vernicifluaになります。

ウルシノキ、Rhusと同じ属ですが、種が違うRhus succedanea、日本で言うハゼノキというタイプになりますが、この種を使っているのが台湾やベトナムの地域になります。こちらに含まれている主成分はラッコールと呼ばれています。

さらに西に行くとタイやミャンマー、こちらにあるのはRhusではなくMelanorrhoea usitata、もしくはGluta usitataという種で、主成分はチチオールと呼ばれています。

漆から採れるそれぞれの主成分がウルシオール、ラッコール、チチオールと呼ばれていますが、これは、それぞれの地域のウルシの呼び名になっています。ラッコールは現地でラックと呼んでいますので、“ラック+オール”で“ラッコール”、タイ方面で採れる漆はタイの国内で“チチ”

と呼ばれていますので、“チチ+オール”でチチオールという名前が付けられています。ウルシ科の植物は世界で約1,000種類以上あるといわれていますが、実際に今、塗料として利用されているのはこの3種類がメインになっています。

その細かい構造を書き出したものが図3になります。非常に分かりにくいんですが、1つだけ覚えておいていただきたいのは、ウルシオールというのは炭素数が15、ラッコールというのは炭素数が17、チチオールというのは炭素数12で末端にこの六角形のフェニル環、ベンゼン環と呼ばれるんですが、これが付いているというのを覚えておいていただくと、この後の話がスムーズにご理解いただけるかなと思います。この3種類、ウルシオール、ラッコール、チチオール、これが漆の種、つまりこの3種類の木の種類のどれかを見分けるときの指標になってくる成分です。

この3種の漆にはそれぞれ特徴があります。北野先生の話ではタイの漆は日本では固まらないという話が出ていますが、まさしくその通りで、*Melanorrhoea usitata*は、もともと生えているところがタイやミャンマーですので、そちらの気候に合わせてほしい30度ぐらい、湿度は90%ぐらいとかなり蒸し暑い状況で固まる性質を持っています。出てくる漆液自体は白いのですが、乾いたときに日本の漆が若干、茶褐色から黒の濃い茶色なのに対して *Melanorrhoea usitata* から採れる塗膜は真っ黒です。つやも高くて真っ黒なのでブラックツリー、ブラックラッカーなんていうふうにも呼ばれます。それぐらい黒いというのが特徴です。

一方、ハゼノキ、*Rhus succedanea*、ベトナムのタイプから採れる漆液からできる漆膜は、日本の漆に比べて色が淡い、薄茶色をしています。乾燥条件もおおよそ30度、湿度90%ぐらいを適正值としています。加えて、日本の漆と比べて一番大きな違いは、日本の漆は木を植えてから7年から10年たたないと、漆液を採ることができませんが、こちらハゼノキに関してはほしい3年から4年で漆液を回収できるところまで成長が進むということです。また、この2種に共通していることは、日本の漆よりもかなり柔らかく、手で押したときにふにゃふにゃの漆器を作ることができるぐらい柔らかいというのが特徴ではあります。

これ以外に漆の利用法には、

- ①：赤色を出すためにベンガラや水銀朱を加える手法
- ②：光沢を出すために乾性油（荏油や亜麻仁油）を加える手法
- ③：黒色を出すために、“すす”や“鉄”を用いる手法
- ④：何も入れない生漆や、加熱攪拌を行った素黒目漆

こういったバリエーションがあります。これらの技法を使いこなして、1つの漆作品を作る、工芸品を作る、実用品を作るというのが漆の面白いところ、1つの漆器という枠組みの中でいろいろな要素分けができるという基になっています。

こういったものをどうやって見分けるかが、私たち科学をやっている人の仕事になってくるわけですが、最初に漆が何で固まるのかという話をしておきます。塗料と言ってしまうと“放っておけば乾くじゃないか”という感覚が強いために、大気中にさらしておけば乾くじゃないかと思ってしまうものですが、漆の場合はある程度の温度と湿度が必要というのが特徴です。それがなぜ必要かという話をここでしておきます。

ウルシオール、これは日本産のウルシオールが一番多く、漆液の中のウルシオールの中の

55%を占めている成分の構造です。先ほど言ったOH(オーエイチ)基、水酸基と呼びますが、ここの部分が抗酸化性を持っています。ポリフェノールというのはお茶のカテキンに含まれているとか、赤ワインに含まれていることで有名だと思いますが、フェノールと呼ばれる成分がこのベンゼン環に水酸基の付いた構造の総称です。ポリは、化学で“多数の”という意味なので、ポリフェノールは“ベンゼン環に水酸基の付いた構造が多数ある”という意味になります。そして、このフェノールの部分が酸素に対して強い、酸素とその物質自体が結合するのを防ぐ役割を持っています。それに対して側鎖の部分、先ほど炭素数15というのを覚えておいてくださいと言いましたが、この部分の炭素数がウルシオールは15です。一方、ベトナム(ラッコール)の場合は17個、タイやベトナム(チチオール)の場合は12個+ベンゼン環という構造がメインになります。この側鎖の部分の自動酸化重合と呼ばれる反応で酸素と反応することで固まります。

自動酸化重合と言うとわかりにくいと思います。身の回りの例でいいますとガスコンロの周りに油が飛んだときに茶色くなって固まると思います。あの反応がまさしく自動酸化重合になります。空気中の酸素を媒体として1つの分子だったものが、2個が1個に、4個が1個に、8個が1個にという形でどんどんつながっていきます。その反応を起こす部分が漆の場合には、側鎖部分にあたります。

このフェノールという酸素に強い部分と、側鎖の酸素と反応する部分、2種類の成分がウルシオールには含まれており、ウルシノキの中に入っている樹液中のウルシオールの構造は、このような分子の形をしています。側鎖部分は酸素と反応しようとしませんが、フェノールの部分は酸素とくっつくのを防ぐ役割を持っているのですが、どちらかという水酸基の方が強い性質を出しています。つまり固まらない状態になっています。

考えてみると、ウルシオールがウルシノキの中で漆液が固まってしまったら人間で言う動脈硬化状態になってしまい、ウルシノキの中で栄養を流す管が詰まってしまいます。そういったことがないように抗酸化性を持たせて、ウルシオール自体が重合しない、つまりどろどろな状態にならないような特性を出していると想像することが出来ます。

このようにウルシノキの中で漆液の状態で流れているときは抗酸化性が存在し、酸素に対してバリアーを張った状態になっています。そうすると酸素がやっても、側鎖の部分は守られる、つまり重合が起こらないということになります。漆の中にはラッカーゼ酵素という酵素が入っています。このラッカーゼ酵素というのは、温度20度、湿度が70%から80%ぐらいのときに活性を出してきて、漆液の中で活動を始めます。どういうふうに活動するかというと水酸基部分と反応して、OHだったはずのものをOにしてしまいます。このOの状態になってしまうと酸素に対するバリアーというのが消失していきます。ここのOになった部分がどうなるかという、同じようなメカニズムでOになってしまったものとくっつき合っ。つまり、ほかのウルシオールと結合する(重合と言う)反応をしていきます。「重ね合わせる」と書いて重合と読みますが、2個の分子が1個になるような反応のことを差します。

こういった形で重合反応をしますとバリアーがなくなりますので、側鎖の部分はほかの分子とくっつくようになります。この側鎖部分の反応が2段階目の重合になりまして、漆を扱ったことがある方はご存じと思いますがいわゆる“上乾き”(表面を指で触ってもふにゃふにゃして

いるけれども、手には付かない状態)になったとき、それが2段階目の反応の開始までになります。それ以降は自動酸化重合で、空気中の酸素を媒体として、表面から徐々に、徐々に真乾きをしていくというメカニズムになっています。

ここまでの話をまとめて書きますとこのように表せます。先ほど言った、OHの付いているベンゼン環と側鎖を黒い弾と青い棒、マッチ棒のような形で考えますと、こういうふうにマッチ棒同士が複雑に入り交じり合った、折り重なったような状態。このような構造を3次元架橋構造と呼び、このような構造を持つ高分子は非常に硬くて丈夫な膜になります。この構造が、『漆膜が王水にも耐える』、もしくは『熱々のお湯を入れても平気』という性質の原因になってくる場所です。

この構造は非常に強固で便利ですが、私たち科学者からしますと非常に分析しにくい要素になってきます。なぜかと言うと何にも溶けない、壊れにくいということは分析機器を使うときに固体を測れるものでしか測れない。液体を測れる分析機械は多く存在しているのですが、固体の状態で測れるものは非常に少ない。そこで開発されたのが今回紹介する熱分解GC/MSという方法になります。

特徴としては先ほどお見せしたこのマッチ棒で示した折り重なった状態、これに対して酸素がない状態(酸素がありますと燃えてしまうので灰になる)で500度に加熱します。そうするとこのマッチ棒が継ぎ目、継ぎ目のところで全部、ばらばらに分かれていきます。このばらばらになったときに元のマッチ棒の形があるものもあれば、それよりも短くなったものも存在します。そうするともとのウルシオール成分も当然、この中に入ってくるということになります。これを分析するのが熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析計の熱分解の部分になります。

この熱分解をしたときに、500度で加熱していますので、すべて気体の状態になっています。この気体を分離していきます。どういうふうに分離するかといいますと、大きさの異なる分子が入り交じった状態になっているので、基本的にこの大きさを使って分けていきます。この混合物をふるいにかけて考えると、当然小さいものは早く抜け出しますし、大きいものは上の方で止まってしまいます。入り口からすべてのガスをまとめて入れまして、下から出てきたものを順番に測定していきます。ここでちょっと科学的なトリックを利用します。ふるいの網目に熱をかけると、この網目が徐々に徐々に大きくなっていくようにしています。こうすることで、温度をかけていくと徐々に次に小さいもの、その次に小さいものという形で、小さいものから順に検出して分析することができます。これを使って分析しているのが「漆の分析」と言っている熱分解ガスクロマトグラフィーの簡単な説明になります。

当然、この中に油ですとか、松ヤニですとか、ほかの混在物があつたとしても、それはそれでまた分けてくれますので、ひとまず500度で気体になったものは何だったのかは、大ざっぱにつかむことができます。

このTIC(トータルイオンクロマトグラフ)が基本になる分析結果なんですが、今回はすべて日本国内で手に入る漆液を使っています。中国産の漆液、ベトナム産の漆液、ミャンマー産の漆液から作成した塗膜を熱分解ガスクロマトグラフィーで分析した例ですが、見た目ですれぞれ異なる様子は何となく分かると思います。



この20分～25分の部分にウルシオール、チチオール、ラッコールのそれぞれの成分が出てきます。一番上の中国産には1本しかありません。それに対してベトナム産はこの部分に少しずれて2本出てきて、ミャンマー産になるとさらにここに大きく3本出てきています。この部分を解析することで、その試料の中にどんなものが入っていたのかを見分けるということをやっています。

ちなみに、中国産の場合とミャンマー産の場合には、15分に高いピークがあって、ベトナム産は17分のところにピークがあります。この差も産地を決定するときの見分ける指標としては使っています。

先ほど、北野先生の発表でタイ産の漆とベトナム産の漆が混ざっている可能性があるとして表現をしていたのは、この2種類、15分が高い成分と17分が高い成分の2種類が混ざっていたので、そういうふうに判断をしています。ここは先ほどの北野先生の発表でもありましたが、京都の左京三条の柳池の方で発見されたつぼの分析事例です。京都で発見された四耳壺（しじこ）の中身にはタイ、ミャンマー産の漆のみが入っていることが分かりました。こういった形で熱分解GC/MSを用いれば3種類の成分の分析ができます。ただし同じ樹種の場合、つまり日本の漆か、中国の漆かという判別はつきません。これを打開する手法として吉田先生と共同で研究を行っている、ストロンチウム87対ストロンチウム86のストロンチウム同位体分析（Sr同位体分析）と呼ばれる分析手法が挙げられます。

このSr同位体分析ですが、どういう分析かといいますと、ストロンチウムというのは中学の炎色反応のときに赤色の炎を出すというのでストロンチウムという名前を聞いたことがある人もいると思います。周期表上ではストロンチウムの隣にはルビジウムがあり、その上にカルシウムとカリウムがあります。一言に“ルビジウム”と言っても、ルビジウムには原子量が85の普通のルビジウムと、原子量が87でちょっと普通のルビジウムより重いルビジウムが存在しています。だいたい天然のルビジウムのうちの25%がこの少し重いルビジウム87というもので、放射能を持っています。おおよそ490億年というとても長い時間をかけて、ルビジウム87の半分がストロンチウム87へと変化していきます。ここでルビジウムからストロンチウムになったときに、重さは変わらず87というのがポイントです。

一方、天然中にストロンチウムというのは、安定なストロンチウム86（重さが86のストロンチウム）が10%入っています。この安定なストロンチウム86とルビジウムから変化して出来たストロンチウム87の比率に着目をして分析をしているのが、Sr同位体分析と呼ばれる手法になります。

もともとルビジウム87というのは、マントルから地殻になったとき、つまり地球上に土地ができたときに入っていた成分です。このルビジウム87は先ほど言ったように490億年かけてストロンチウム87に変化します。変化後のストロンチウム87は安定で二度とほかの物質に変わることはありません。同様にこのストロンチウム86というのも、この状態から変化することはありません。この2種類は、ストロンチウム86の方が常に一定で、ストロンチウム87が時間で徐々に変化して増加する成分になります。つまり、隆起したあとの時間の差によって、この2つの成分の比率が違ってきます。よって、この2つの比率を調べることによってその土地がどのぐらいのものかが分かります。この原理から、中国大陸の時代と日本列島ができた時代の差

というのが、この比率にそのまま反映してくるといわれています。

実際に最初にこのストロンチウム同位体分析が注目されたネギの分析事例になります。中国から輸入したネギなのか、日本産のネギなのかということをいわゆる産地偽装の問題のときに、『日本産のネギだと言って売っていたのに、実は分析したら中国産でした』ということを実証するためにやった実験事例になりますが、これは赤いマルが国内産、つまり日本国内のもので、ブルーのダイヤのマークとピンク色の四角のマーク、これが上海と山東省、この右下の黄色い三角が福建省になりますが、見ての通り、明らかに偏りが生じる、つまりゾーニングができるということが分かってきました。

ポイントになってきますのは、ここの0.71というラインになります。だいたいこの0.71を境にして、これより下に国内産が、ここより上に広東と上海のものがあることが分かります。福建に関しては日本と同じぐらいの地質年代ですので、この強度自体は0.71より下に出ますが、土地ができたときのマンツルの状態違いから、ストロンチウムの濃度が濃い状態ということが分かります。

このSr同位体分析を漆の方に応用してできないかということでやってみたんですが、これがその結果になります。下の方が日本国内で今、現在採られている漆液を分析して出た値、上の方もすべて今、中国の国内で採られている漆を分析した事例になります。この0.71というラインを境として、これより下にくると日本の漆、これより上にくると中国の漆ということが判別つくということが、これを見てお分かりになると思います。

さらにこの研究をもとに、実際の考古漆試料の分析をしてみました。こちらの考古試料に関しては、この0.71をラインとして柳之御所遺跡西部遺跡、その他、新潟の谷地遺跡とか、下宅部とかそのあたりの分析をしています。これはすべて熱分解GC/MSで漆であるということは証明した上で、ストロンチウム同位体を測っていますので、漆でありかつ日本産であるというのが、このあたりのことで分かってきたという事例になります。つまり熱分解GC/MSを使って漆かどうかを判別し、その後、ストロンチウム同位体分析を行うと、日本国内のものか、中国大陸のものかの判別がつくと分かってきました。

ただ、このストロンチウム同位体比も実は1個、弱点がありまして、タイのあるマレー半島地域の分析です。あのあたりの地殻は非常に混乱した順番で地殻が隆起してしまっていて、ポイント、ポイントでだいぶストロンチウムの比が違うことが分かってきています。ですから、今現在すぐにやることは今のところできません。ただある程度、今現在の土地の地質を分析することによって、ストロンチウム同位対比を出しておけば、そのチチオールがどこの地域のチチオールかということはできる可能性は十分にあると考えられます。

こういった今回、ご紹介したのがこの熱分解GC/MSと同位体分析になりますが、それ以外に私たちの方ではATR分析と呼ばれるもの、非破壊型で接触させてのIR分析ですが、そういったものや吉田先生の方では、カーボン14年代測定、および蛍光X線分析といった手法を組み合わせ、今、さまざまな遺物の分析を私の方ではやっています。

