

文化財の有機材質分析における最近の成果

中村 力也

●キーワード：有機材質 (organic material), 科学分析 (scientific analysis), 木 (wood), 繊維 (fiber), 染料 (dye), 接着剤 (adhesive), 漆 (lacquer), 琥珀 (amber)

1. はじめに

文化財における有機材質には、木や繊維、紙、染料、接着剤、塗料、琥珀などがある。これらの素材は、天然物を原料としたものがほとんどであり、化学的観点からみると、複雑で不均一な混合物である場合が多い。したがって、材質分析には個々の素材に応じた適切な機器を選ぶ必要がある。また、有機物は水や光、空気的作用を受けて、脆化や退色など、劣化が進んでいるものも多く、このことが機器分析による有機物の材質解明をさらに難しくしている。有機材質分析の分野では、素材の同定や劣化機構の解明、有機物に適した分析手法の開拓などをテーマとして、研究が展開されている。分析により得られた知見は、長い歴史の中で先人たちが用いてきた技術・技法を解明できるのみならず、劣化しやすい有機物でできた文化財に対して有効な保存手法を策定するためにも、きわめて重要である。

ここ 10 年、有機物の材質調査への関心は高まりをみせており、科学分析機器を実際の文化財へ適用する事例が増えてきている。これは、有機物の特性が理解されてきたこと、調製した標準試料等による基礎研究を通じて分析機器の適正が十分に検討されてきたこと、機器の有機物成分に対する検出感度が向上したことなどの理由による。そこで本総説では、最近 10 年の有機材質分析によって明らかにされた新しい知見や、新たに導入された

分析機器を用いて得られた成果について述べる。主に我が国固有の文化財を実際に分析した事例を中心に紹介することとする。

2. 木

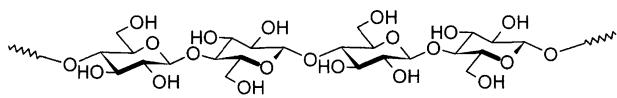
2-1. 研究背景

木は、古来より建造物や仏像、道具、武器などの材料として多用されてきた（伊東・山田：2012）。文化財科学の分野においては、用いられた木材の樹種の同定や化学成分の分析などが行われている。

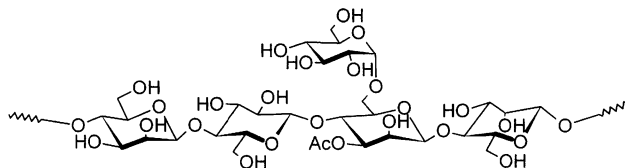
木材の樹種同定は、顕微鏡下での細胞組織を観察し、樹種固有の組織構造を識別することでなされる。針葉樹／広葉樹の識別は目視観察によって可能な場合も多いが、樹脂道の有無や、年輪における早材から晩材への移行の様子、放射組織の構造の違い、道管や仮道管の壁孔の形態など、顕微鏡下で観察できる組織学的特徴を捉え、属レベルまでの樹種を絞り込むことができる（IAWA 委員会：1998, IAWA 委員会：2006）。

木材の主成分は、セルロース、グルコマンナンや 4-O-メチルグルクロノキシランなどのヘミセルロース、リグニンであり（図 1）、樹種によってはその種に特有な抽出成分が多く含まれることがある（日本木材学会：2010）。木材における細胞壁は、セルロースが樹体を支える骨格の機能を果たし、ヘミセルロースを介して、リグニンが充填することでセルロース骨格を補強している（日本木

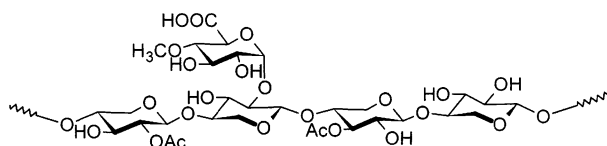
セルロース (cellulose)



ヘミセルロース (hemicellulose)



グルコマンナン (glucomannan)

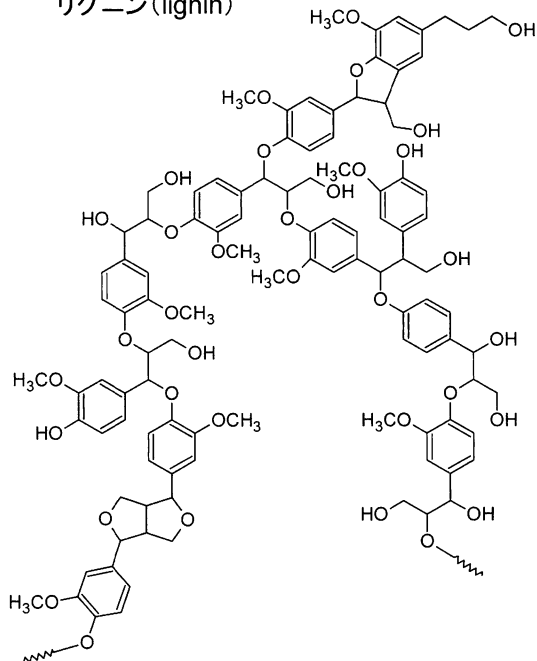


4-O-メチルグルクロノキシラン (4-O-methylglucuronoxylan)

図1 木材の主要構成成分の化学構造

Fig. 1 Chemical structures of wooden main components.

リグニン (lignin)



材学会：2011，福島ら：2011）。

今日，従来からの手法である光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて木材の組織構造を観察し，多くの木質文化財の樹種同定が進められている一方，シンクロトン放射光を用いたX線トモグラフィー（SR-X-ray μ CT）の技術を用いて，試料の前処理なしに木材の樹種同定に成功した事例が報告されている（水野ら：2011）。また，表面分析技術のひとつである飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）装置を応用し，古材の組織内における化学成分の分布を明らかにした例も報告されている（Saito et al.：2008）。

2-2. 材質分析による成果

2-2-1. 顕微鏡による樹種同定

光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて木質文化財の組織構造を観察し，樹種を同定する研究例は多い。

7～9世紀の奈良近辺にある我が国における代表的な木彫の仏像を対象に樹種同定したところ，7世紀の仏像にはクスノキが用いられており，8・9世紀の仏像にはカヤが用いられていることが，1998年に明らかにされた（金子ら：1998）。その後，この一連の研究は，8・9

世紀の全国の仏像や，乾漆像や塑像の心木（金子ら：2003），10世紀以降の像造例が多い鉈彫像（金子ら：2010）を対象とした研究へと展開した。一木彫像の材としては，東北地方や四国・九州の一部地域を除いて，カヤが用いられており，8・9世紀には仏像の像造にカヤを利用することが全国的に広まっていたことが明らかにされた。カヤは仮道管内壁に斜めに3本走るらせん肥厚が存在する特徴を有し，電子顕微鏡によってこの特徴を捉えることで同定された。一方，東北地方では，ケヤキが多用されており，トチノキが用いられた例もあった。また大分県では，センダンが用いられた例も見つかった。一木彫に乾漆が併用された像からは，ヒノキが用いられている例が多かった。乾漆像や塑像を支える木心には，ヒノキやスギが選択的に用いられていることが判明し，木彫像に用いられるカヤが使用されている例はまれであった。10世紀以降の違例が多い鉈彫像については，カヤだけでなく，カツラ属やケヤキ，トチノキ，エノキ属が用いられている例が見つかり，時代が下るにつれて用いられる樹種が多様化する様相が明らかにされた。

2004年～2007年にかけて，京都府宇治市にある平等院鳳凰堂の阿弥陀如来坐像および天蓋修理に伴い，天蓋

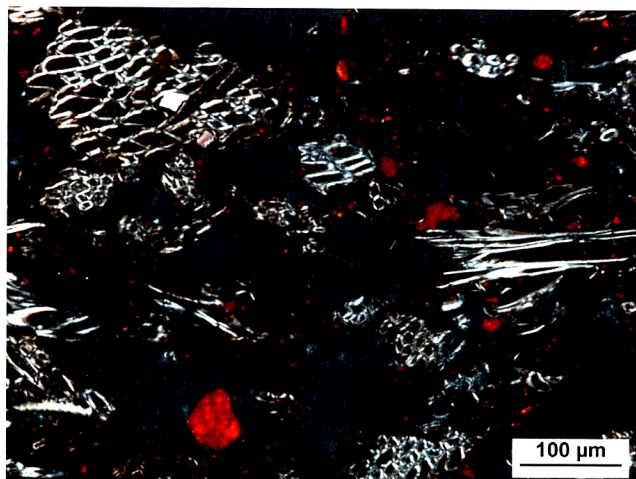


図2 平等院鳳凰堂天蓋蛇骨子の木屎漆の断面(偏光・直交ニコル)(岡田：2009)。左上に木粉と断面菱形の結晶が見られる。

Fig. 2 Cross section of *kokuso* lacquer of the *jaboko* of canopy in the Byodo-in Hoo-do (crossed Nicol polarization). Wood fragments and a rhombus-shaped crystal observed in the upper left area in this figure.

の部材である蛇骨子について、漆塗膜の材質調査が行われた(岡田：2009)。塗膜を偏光顕微鏡で観察すると、漆に多量の木粉が混和されていることが判明した。この木粉は細胞内に断面菱形の結晶を含んでおり(図2)、この知見と細胞の大きさから、ニレの樹皮である可能性が指摘されている。加えて、観察した偏光顕微鏡像からは、デンプン粒も混和されていることが明らかにされた。同じく平等院にある旧南門の建築部材の樹種を同定した事例も報告されている(横山ら：2011)。垂木や腕木、柱など部材を顕微鏡下で観察し、樹種はコナラ属アカガシ亜属であると同定された。我が国の文化財建造物の中で、コナラ属アカガシ亜属が同定された報告はなく、本件は大変珍しい事例である。

2-2-2. SR-X-ray μ CT

SR-X-ray μ CTは、微細な組織構造が観察できるX線CTである。光源には、軟X線から硬X線までの広いエネルギー範囲で最高輝度のX線を発生するSPring-8の大型放射光を用いる。従来の木材の樹種同定においては、木口面・板目面・柾目面のプレパラートを調製する必要があった。しかし、文化財の試料は、脆弱なものや表面劣化・腐朽が進んでいるもの、木屎のように小さな木粉を用いたものなどがあり、試料調製が困難なケースも多かった。SR-X-ray μ CTは、細胞レ

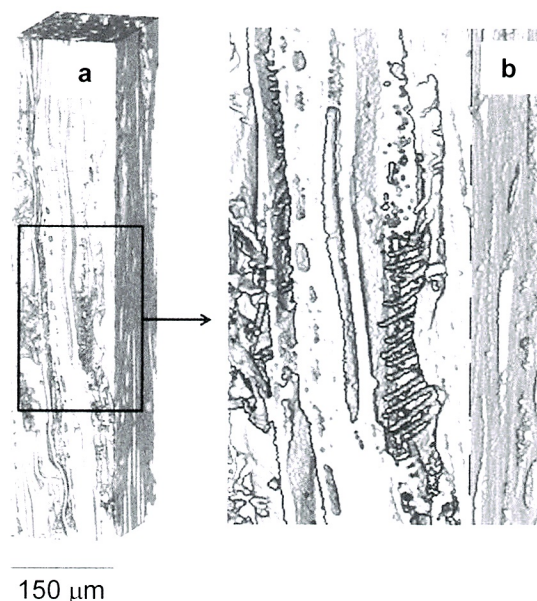


図3 興福寺世親菩薩立像の微小木片について、SR-X-ray μ CTにより構築された三次元レンダリング像(a,b)(水野ら：2011)。道管の内部に階段せん孔のバーが見える。

Fig. 3 Three-dimensional rendering image of the wooden fragment from the *seshin bosatsu ryuzo* in the Kofuku-ji temple reconstructed from SR-X-ray μ CT. Full length view (a) and enlarged area (b). Sclariform perforation observed in panel b.

ベルで、木材に内包されている組織構造を試料調製なしに観察できるため、これらの困難を解決できる可能性がある。

水野ら(2011)は、奈良県興福寺北円堂にある木造世親菩薩立像からの脱落片を、そのままSR-X-ray μ CTを用いて観察したところ、内包されている道管穿孔を捉えることに成功し、穿孔の形態から材がカツラ属であることを明らかにした(図3)。また同報告の中で、奈良県唐招提寺盧舎那仏に用いられた木屎の事例も取り上げられており、木片が漆に覆われていたにもかかわらず内部組織が観察できることを立証し、木片の材はヒノキ属であると同定された。

2-2-3. TOF-SIMS

TOF-SIMSは、質量分析装置のひとつである。質量分析では、試料の分子をイオン化し、発生した分子イオンを空中に飛ばし、質量ごとに分離してスペクトルを得る。このとき検出される質量は、厳密に言えば質量/電荷(m/z)である。

TOF-SIMSでは、金やガリウム、フラーレンなどの

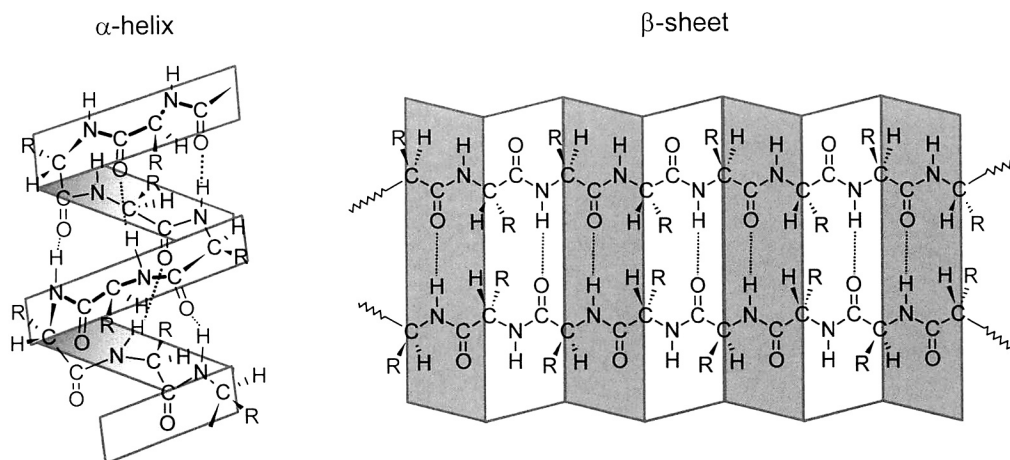


図4 水素結合によるタンパク質分子の α -ヘリックス構造と β -シート構造
Fig. 4 α -Helix and β -sheet structures of proteinaceous materials via hydrogen bonds.

イオンを試料表面に衝突させることで表面にある分子が二次的にイオン化される。二次イオンはパルスで加速されてから検出器に達するまでに質量毎に時間差が生じるため、試料の m/z を決めることができる。TOF-SIMS は、質量分析装置の中でも固体試料の分析に優れており、試料表面にある分子の分布をマッピングできる有効な手法である。

木材には、木化した心材と成長過程にある辺材とが存在する。木質文化財の年代を決める手法のひとつである年輪年代法は、心材／辺材の識別が重要な因子である(光谷：2001)。木材は、経年の変色により、目視では心材／辺材の識別が難しくなる試料も多い。700 年前後の年輪を含む法隆寺のヒノキ古材について、化学成分の観点から心材と辺材とを識別した例が報告されている(Saito et al.：2008)。古材を TOF-SIMS 分析したところ、ヒノキ固有の心材成分・ヒノキニンやヒノキレジノールが心材にのみ存在していることがわかった。また、これらの成分の組織中の分布をマッピングしたところ、ヒノキニンについては、1300 年以上経た古材であるにもかかわらず、心材の放射柔細胞にとどまっている様子が明らかにされている。すなわち、ヒノキニンやヒノキレジノールを TOF-SIMS 分析することにより、古代において多用されたヒノキ材の心材／辺材を化学的に識別できることが示された。

3. 繊維・紙

3-1. 研究背景

繊維には、動物由来のものと植物由来のものがある。動物由来の繊維には、絹や毛がある。絹は蚕 (*Bombyx mori*) の繭から採れる繊維であり、横断面が三角形である特徴を有する。(Kaplan et al.：1993, シルクサイエンス研究会：1994)。獣から採れる毛は、表面に動物種によって固有のキューティクルがあり、内部には毛髄があるものもある (Blažej et al.：1989)。

動物由来の繊維である絹や毛は、アミノ酸が重縮合したタンパク質でできている。タンパク質の中のアミノ基 (N-H) とカルボニル基 (C=O) との間に水素結合を形成し、この結合が繊維の形状を保つために重要な役割を担っている (図4)。絹は、フィブロインとよばれるタンパク質を骨格とし、タンパク質分子同士が水素結合し、シート状の立体構造 (β -シート) をとることにより、繊維の形状を保持している。絹繊維の表面には、製糸行程において除去され損ねた膠様タンパク質・セリシンが付着しているケースもある。毛は、ケラチンが骨格分子であり、分子内で分子鎖が水素結合し、らせん状になった α -ヘリックス構造を有する化学的特徴がある。

植物由来の繊維には、麻や綿花 (*Gossypium* spp.) があり、植物繊維を用いて製品化される紙には、麻のほかにも、コウゾ (*Broussonetia* spp.) やガンピ (*Diplomorpha* spp.)、ミツマタ (*Edgeworthia* spp.)

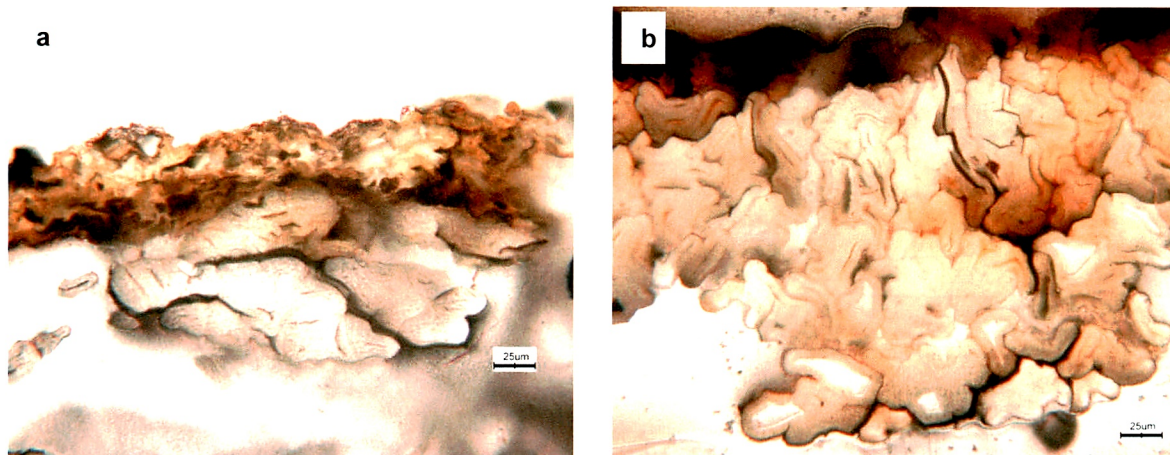


図5 大麻 (a) と苧麻 (b) の横断面 (岡田文男氏提供)
Fig. 5 Cross sections of hemp (a) and ramie (b) fibers.

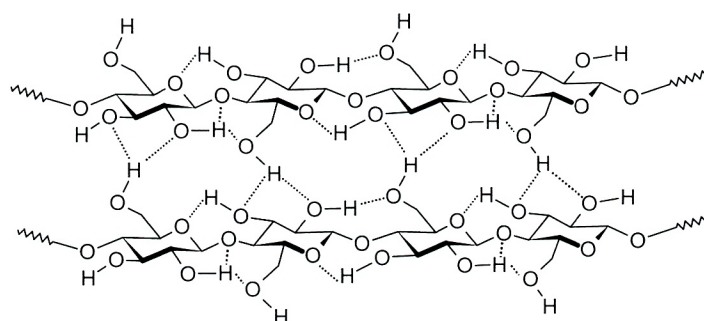


図6 植物繊維におけるセルロースの水素結合
Fig. 6 Hydrogen bonds of cellulose in plant fibers.

といった草本の靱皮が用いられる (Florian et al.: 2002)。我が国において用いられた麻には、大麻 (*Cannabis sativa* L.) と苧麻 (*Boehmeria nivea* Gaud.) があり、ともに靱皮を用いて繊維にする。大麻の横断面は、丸みを帯びた多角形であり (図 5a)、繊維幅は $6\sim 50\mu\text{m}$ である。一方、苧麻の横断面は、鋭角な多角形または楕円形であり (図 5b)、繊維幅は $10\sim 80\mu\text{m}$ である。これらの形状の違いに基づき麻は鑑別されるが、麻繊維は経年により変化している場合が多く、大麻と苧麻との識別には熟練を要する。綿花の繊維は、よじれのあるリボン状の形態的特徴を有する。紙に用いられるコウゾやガンピ、ミツマタの識別には、繊維の形態や幅を顕微鏡で観察する手法や、C 染色と呼ばれる呈色反応が用いられる。

植物繊維の主成分はセルロースである。繊維におけるセルロースは、水酸基 ($\text{O}-\text{H}$) における分子内・分子間水素結合により分子が一方向に配向し (図 6)、繊維

形状を保っている。

繊維は、文化財の素材の中でも脆弱な部類に入り、素材の同定はもちろんのこと、劣化に関する研究が盛んに行われてきている (奈良文化財研究所: 2005, Janaway Wyeth: 2005)。材質分析には、繊維の形態や劣化状態が観察できる光学顕微鏡や電子顕微鏡、分子レベルでの解析が可能なフーリエ変換赤外分光 (FTIR) 分析や核磁気共鳴 (NMR) 分析などが用いられる。また、タンパク質など高分子の分析で成果を上げているマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOF MS) が用いられた例もある。

3-2. 材質分析による成果

3-2-1. FTIR

FTIR は有機物の定性分析に用いられる装置であり、赤外線照射による有機物の分子振動を検出し、材質の同定や劣化挙動の追跡に用いられる。マイクロオーダーの

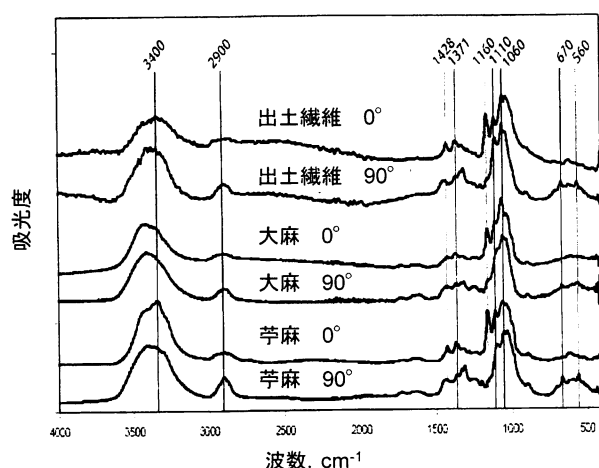


図7 赤尾熊ヶ谷古墳群1号から出土した繊維と現代の麻の偏光IRスペクトル（奥山ら：2012を一部改変）

Fig.7 Polarized IR spectra of ancient excavated fiber and modern reference bast fibers.

サイズの試料を分析する場合には、顕微FTIRが用いられる。また、試料をそのままの状態で検出器に接触させて測定する全反射吸収（ATR）法は、非破壊測定が可能であるため、文化財の分析に多用されている。さらに、偏光をかけて赤外線を照射し、繊維特有の赤外円二色性を捉える偏光FTIR分析の例も報告されている（Garside et al.：2005）。

絹や毛などのタンパク質は、劣化した試料をFTIR分析した場合、区別することが難しい場合がある。徳川家康の羽織の残欠帖の中には、劣化が進行し、素材不明の繊維が含まれていた。佐々木ら（2007a）は、この劣化した繊維を偏光FTIR分析し、取得したIRスペクトルのバンドから赤外円二色性を解析したところ、材質が絹であることを明らかにした。

奥山ら（2012）は、奈良県桜井市にある赤尾熊ヶ谷古墳群1号（古墳時代）から出土した繊維を偏光顕微FTIRにより分析したところ、植物繊維であることを突き止め、さらに、劣化した出土繊維においても赤外円二色性が保持されていることを明らかにした（図7）。また、奈良県の下池山古墳や藤ノ木古墳から出土した微細な絹繊維について、光源にシンクロトン放射光を用いた顕微FTIRによって分析した事例も報告されている（奥山ら：2010）。

3-2-2. NMR

NMRは有機物素材の同定や試料の分子運動性に関する知見を得るために用いられる。試料をガラス管に充填して測定する必要があるといった制約があるため、我が国における文化財への応用例は少ないが（中條：1998）、海外では、琥珀（Lambert・Frye：1982）や木（Bardet et al.：2002）、皮革（Bardet et al.：2009）などの分析に用いられた実績がある。

文化財の繊維の脆弱さを非破壊または微量分析によって判定することは難しい。しかし、NMR測定によって得られる緩和時間から繊維の分子運動性を評価し、脆弱さを推定した報告がされている（Chujo et al.：2010）。報告では、まず、脆弱さの指標となる粘弾性が明らかな現代の絹をNMR測定し、緩和時間を求めたところ、粘弾性と緩和時間との間に相関があることを明らかにした。その後、平安～江戸時代の甲冑に用いられた各絹試料の緩和時間をNMR測定から求め、事前に明らかにした緩和時間と粘弾性との相関式に当てはめることにより、実試料の絹の脆弱さが評価された。

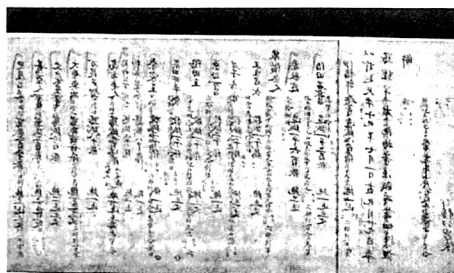
3-2-3. MALDI-TOF MS

MALDI-TOF MSでは、試料を芳香族有機化合物などのマトリックス中に混ぜて結晶を作り、これにレーザーを照射して試料の分子をイオン化する。イオン化した分子は、パルスで加速され検出器に達するまでに、質量によって時間差が生ずる。生じた時間差から質量数（ m/z ）が求められる。MALDI-TOF MSは、試料をソフトにイオン化するため、分子は分解せず、タンパク質などの高分子化合物の分子量を測定できる利点がある（Kuckova et al.：2009）。

奈良県高市郡明日香村の牽牛子塚古墳から出土した夾紵棺について、棺の表面に貼られた繊維素材の同定を目的に、MALDI-TOF MS分析した報告がある（中沢ら：2012a）。得られたスペクトルを解析したところ、絹のフィブロインを覆う膠質のセリシン由来のピークを複数検出し、夾紵棺に絹が用いられていることが明らかにされた。

3-2-4. 顕微鏡による紙繊維の同定

a 駿河国正税帳(正倉院文書)



b 伊豆国正税帳(正倉院文書)

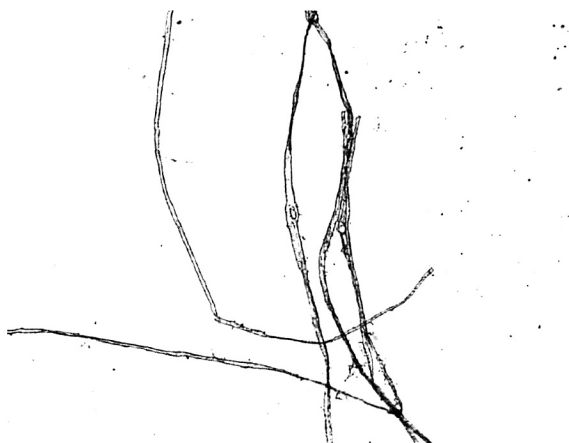
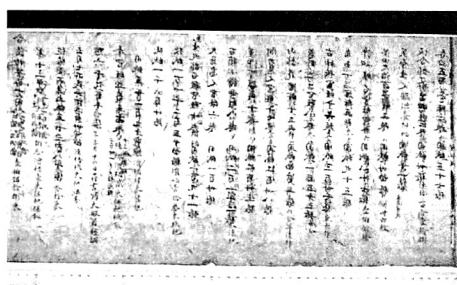


図8 駿河国正税帳 (a), 伊豆国正税帳 (b) (ともに正倉院文書) の繊維。パネル a, b にはそれぞれミツマタ, オニシバリの繊維の特徴がみられる。

Fig. 8 Bast fibers from the tax registers of Suruga province (a) and Izu province (b). The fibers shown in panel a and b have the character of *mitsumata* (*Edgeworthia chrysantha*) and *onishibari* (*Daphne pseudomezereum*), respectively.

紙繊維の同定には顕微鏡観察とC染色法による呈色試験が用いられる。文化財における紙の繊維同定の報告例は多いが、ここでは2005～2009年に実施された正倉院が収蔵する典籍、古文書、経巻の紙質に関する調査報告を紹介する(宮内庁正倉院事務所：2010)。

典籍類からは主に麻が同定されており、コウゾが用いられている例もあった。古文書については、コウゾが用いられている例がほとんどであり、古代においてコウゾと並んで代表的な紙繊維であるガンピが用いられた紙は少ない。特筆すべきは、古文書の紙の中に、これまでは後の時代に用いられたとされてきたミツマタが同定されたことである(図8a)。また、これまで広くは認識されてこなかったオニシバリ(*Daphne pseudomezereum*)の紙も見つかっている(図8b)。経巻の紙には、大麻やコウゾのほか、マユミ(*Euonymus hamiltonianus*)が

用いられていることも明らかにされた。

また最近、繊維劣化の解析に近赤外分光法を用いる検討がなされており、出土絹(赤田：2013)や紙(Yonenobu et al.：2009)への応用が試みられている。

4. 染料

4-1. 研究背景

染料は染織品や紙を染めて彩るための色料であり、近代に入るまでは、動植物から抽出される天然染料が用いられた(Graaff：2004, Cardon：2007)。天然染料に含まれる色素の化学構造は多種多様であり(図9)、この化学構造の違いを利用して、機器分析により判別が行われる。

赤色天然染料としては、アカネ、ベニバナ、スオウ、

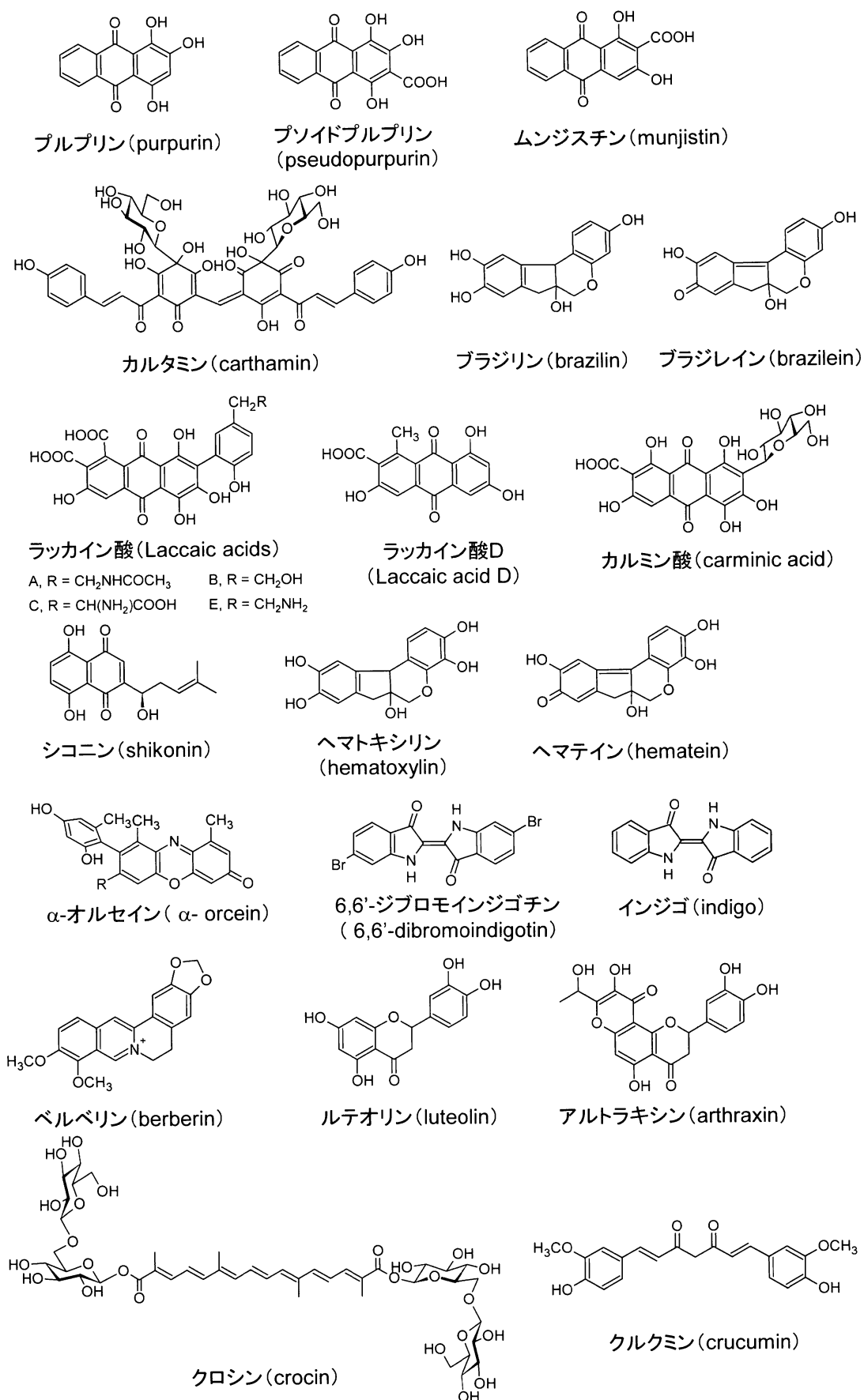


図9 天然染料の化学構造

Fig. 9 Chemical structures of natural dyestuffs.

ラックがある。近世以降には、コチニールも赤色染料として用いられた。アカネは *Rubia akane* NAKAI の根から抽出される染料であり、プルブリン、プソイドプルブリン、ムンジスチンなどアントラキノン構造をもつ色素が主成分である。これらの色素は、天然色素の中でも堅牢な部類に属する。ベニバナは *Carthamus tinctorius* L.の花びらから抽出される染料であり、カルタミンと呼ばれる色素が主成分である。カルタミンは、光や酸素による作用を受けて、退色しやすい性質がある。スオウは *Caesalpinia sappan* L.の心材から抽出される染料である。*Caesalpinia sappan* L.は日本には自生しないため、輸入された材料が用いられたとされる。スオウの主要色素は、ブラジリンとその酸化物・ブラジレインである。ラックは、アジアに生息するラックカイガラムシ (*Kerria* spp.) の分泌物からとれる染料であり、有機顔料として彩色にも用いられた。ラックの主要色素は、ラッカイン酸と呼ばれるアントラキノン構造をもつ色素である。コチニールは、南米のカイガラムシ (*Dactylopius* spp.) の分泌物からとれる染料であり、我が国には近世以降に海外からもたらされた。アントラキノン構造をもつカルミン酸が主要色素である。

紫色染料としては、*Lithospermum erythrorhizon* Siebold&Zuccarini の根から抽出されるシコンがある。シコンの色素は、ナフトキノン構造をもつシコニンとそのエステル誘導体である。また、近世以降には、コチニール (*Dactylopius* spp.) やログウッド、オーキル、貝紫が輸入され、紫色に染めた例もある。ログウッドは、*Haematoxylum campechianum* L.の樹液を染料とし、ヘマトキシリンやその酸化物・ヘマテインが主要色素である。オーキルは、地衣類である *Rocella tinctoria* DC.から抽出される染料で、オルセインを主要色素として含んでいる。貝紫は貝類 *Bolinus brandaris* から取れる染料であり、地中海沿岸部では古代より珍重された染料である。貝紫の主要色素は、6,6'-ジブロモインジゴチンである。

青色染料には、タデ (*Polygonum tinctorium* Aiton) の葉を発酵させて用いるアイがある。アイの青色は、被染物を染液に浸漬し、吸着した色素の空気酸化により発色する。この青色色素はインジゴである。

黄色染料には、キハダ、カリヤス、クチナシ、ウコンがある。キハダは、*Phellodendron amurense* Rupr.の内樹皮から抽出される染料であり、ベルベリンというアルカロイド化合物が主要色素である。カリヤスは、*Arthraxon hispidus* Makino や *Miscanthus tinctorius* Hackel の葉・茎から得られる染料である。カリヤスの主要色素は、ルテオリンやその配糖体、そしてアルトラキシンなどのフラボノイド化合物である。クチナシは、*Gardenia augusta* L.の果実から得られる染料であり、カロチノイド化合物であるクロシンにより発色する。ウコンは *Curcuma longa* L.の根茎から抽出される染料であり、フェニルプロパノイド化合物の一種であるクルクミンが主要色素である。

染料の同定には、過去、ペーパークロマトグラフィーや薄層クロマトグラフィーが用いられてきた(林・涼野：1952, 山辺ら：1954, 林ら：1956, 上村・高木：1959, 高木：1970)。しかし今日では、微量の試料で染料に関する詳細な知見が得られる高速液体クロマトグラフィー(HPLC)(Surowiec：2008, Degano et al.：2009)や質量分析(MS)法(Lech et al.：2009)、非破壊で染料同定が可能な紫外／可視分光法(Leona・Winter：2001)、蛍光分光法(Romani et al.：2010)による分析例が増えている。

4-2. 材質分析による成果

4-2-1. HPLC

染料分析で用いる HPLC は、微量の試料から抽出した色素溶液を HPLC へ導入し、カラムで成分を化合物ごとに分離した後、検出器で検出する。今日、染料分析のための HPLC 検出器には、色素の紫外／可視領域の広い波長範囲を同時に検出できるフォトダイオードアレイ(PDA)検出器が用いられる場合が多いが、MS を検出器として用いた報告も増えてきている。HPLC では、成分分離された染料固有のクロマトグラフが得られるため、PDA や MS 検出器を用いて、精度の高い識別が可能である。

アカネが見出された例としては、平安時代～室町時代の甲冑に用いられた糸(小嶋・齊藤：2003, 小松ら：2005)や法隆寺裂(Mouri・Laursen：2012)がある。

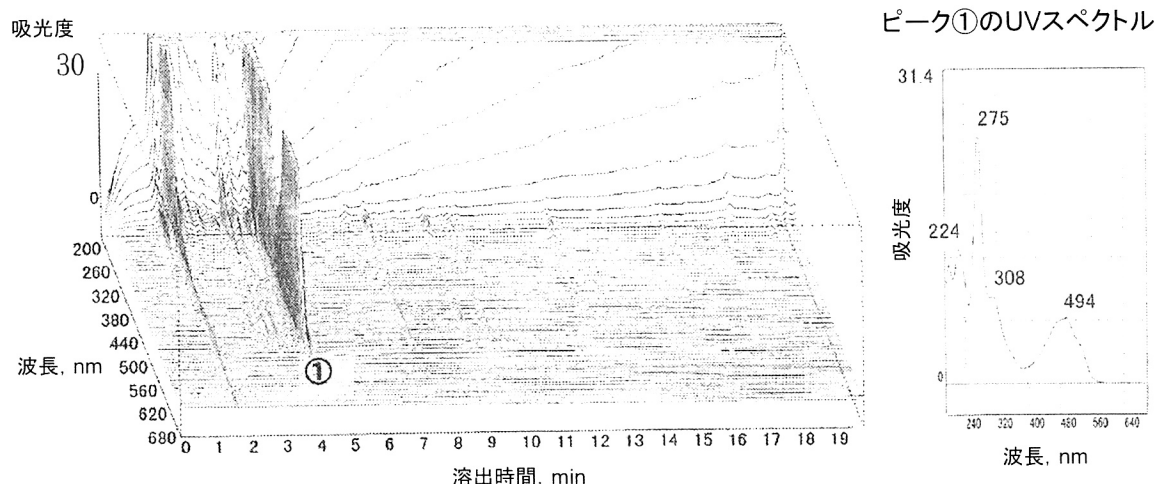


図 10 猩々緋羅紗地扇模様押敷三竹紋陣羽織（江戸中期）に用いられた赤色染料の HPLC-PDA クロマトグラム（福岡・齊藤：2006 を一部改変）。コチニールに含まれるカルミン酸由来のピーク(①)が検出された。

Fig. 10 HPLC-PDA chromatogram of the red dye used in the red woolen *jinbaori* with a crest of bamboo leaves in fan (mid-Edo period). The peak 1 is identified with carminic acid included in cochineal.

これらの一連の報告の中では、HPLC によるアカネの産地識別に関する検討も行われており、日本や中国でとれるアカネと西洋アカネ、インドアカネを区別できることが立証されている（林・齊藤：2001）。HPLC 分析によってベニバナが同定された例としては、室町～江戸時代の甲冑の糸（小松ら：2005）や、日光山輪王寺において催された徳川家康 21 回忌（1636 年）の関連品として伝わる赤色の胴着がある（小嶋・齊藤：2003）。これらの試料のクロマトグラムには、ベニバナの主要色素であるカルタミン由来のピークが明瞭に検出されている。スオウについては、古代文献史料に赤色染料のひとつとして記される有名な染料であり、HPLC によって他の赤色染料と区別できることは証明されているものの（小嶋・齊藤：2003）、我が国における文化財から見出された例は少ない（笠作・齊藤：2007）。

江戸時代全般にわたる陣羽織に用いられた赤色・紫色の HPLC 分析からは、輸入染料であるコチニールが同定され（図 10）、コチニールとラックとが併用された例やコチニールと西洋アカネとが併用された例も見つかった（福岡・齊藤：2006）。また、江戸時代後期の陣羽織からは、同じく輸入染料であるオーキルやログウッドが用いられている例も見出されており、世が近代化していく中で染料が多様化している様相が明らかにされている（深津ら：2008）。HPLC によるシコンの同定は、17 世紀後半～19 世紀半ば頃の紫色の染織品断片を用いて報

告されている（笠作・齊藤：2007）。

HPLC 分析による黄色染料の同定は、海外での報告例は多いものの（Gibbs et al.：1997, Zhang et al.：2007, Valianou et al.：2009, Zhang et al.：2010）、我が国における文化財に関する報告はそれほど多くはない。石井ら（2005）は、江戸時代の小袖裂を HPLC 分析し、キハダやカリヤス、ウコンの同定に成功している。同報告の中では、緑色の裂についても分析しており、黄色染料に併用されたアイも同定されている。また最近、HPLC に MS を接続した LC-MS を用いて、カリヤスの原植物・*Arthraxon hispidus* Makino と *Miscanthus tinctorius* Hackel とが区別できることが報告され、この知見に基づき法隆寺裂や平安時代の染織品断片における黄色の分析が試みられている（Mouri・Lausen：2011）。キハダに関しては、HPLC を用いて本邦産と中国産との識別が可能であることが報告され、古写経に用いられているキハダの産地を同定している（佐々木ら：2012）。

HPLC 分析は、本稿において紹介した我が国における染織品のほかに、コプト織物（佐々木ら：2007b）や 18 世紀フランス絹織物（石井・齊藤：2007）の染料同定にも用いられており、今日の染料分析のスタンダード手法のひとつとして成果を上げている。

4-2-2. 紫外／可視分光分析，蛍光分光分析

渾脱半臂(正倉院宝物)

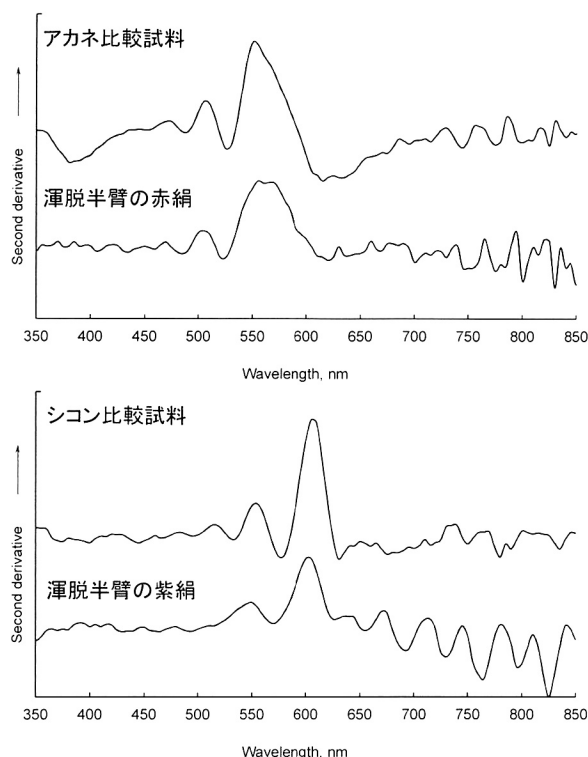


図 11 正倉院染織品・渾脱半臂に用いられた赤絹と紫絹の紫外／可視分光分析

Fig. 11 Ultraviolet/visible spectrometry of the red and purple plain silks of the sleeveless coat for the *kodatsu* dancer (Shosoin treasure).

紫外／可視分光分析では、紫外線や可視光線を試料に照射し、光吸収した波長を分析する。また、これらの光を試料に照射すると、物質が励起されて蛍光を発する場合があり、この発した蛍光の波長を分析する装置が、蛍光分光分析である。文化財を対象とした蛍光分光分析では、励起波長を一定の波長間隔で変化させ、各々の励起波長での蛍光スペクトルを得ることができる三次元蛍光分光分析を用いることが多くなっている（下山・野田：1992, 下山・野田：1994, 松田：1997）。これらの分光分析装置は、光ファイバプローブを接続させることが可能であり、非破壊で試料を分析できる利点をもつ。

筆者らは、奈良時代の染織品に用いられた染料を特定するため、正倉院に伝世した衣服や服飾品、箱の内貼りなどの染織品を、紫外／可視分光装置と三次元蛍光分光装置を用いて分析した（Nakamura et al.：2009, Nakamura et al.：2014）。紫外／可視分光分析では、取得したスペクトルを2次微分処理して解析し、正倉院染織品に用いられたアカネやシコン、アイを特定することに成功した（図 11）。また、三次元蛍光分光分析を用いることで、アカネ、ベニバナ、キハダ、カリヤスが特

定できた（図 12）。特に、染織品の染料として用いられたベニバナの存在が科学的に証明された例は、この正倉院染織品が今のところ最古である。ちなみに、古代のベニバナ自体は3世紀には日本に伝来していたことが、奈良県桜井市の纏向遺跡から出土した花粉の分析により証明されている（金原：2008）。

佐々木ら（2007a）は、徳川美術館が所蔵する徳川家康ゆかりの羽織の断片について、裂の黒色部分を紫外／可視分光分析し、スペクトルを2次微分処理して解析したところ、クチナシによる染色であることを突き止めた。この部分の蛍光X線分析では鉄が検出されており、黄色染料として用いられたクチナシが鉄媒染により黒色に変色していることが指摘されている。

江戸時代の小袖に関する研究では、三次元蛍光分光分析により、ベニバナやキハダ、ウコンが特定された（佐々木ら：2008）。また、アイやシコンの特定には紫外／可視分光装置が用いられた（佐々木ら：2010）。

アイは、青色染料としての用途だけではなく、有機顔料としても用いられたとされる。紫外／可視分光分析によってアイが他の青色無機顔料と区別できることが報告

纈纈布袍(正倉院宝物)

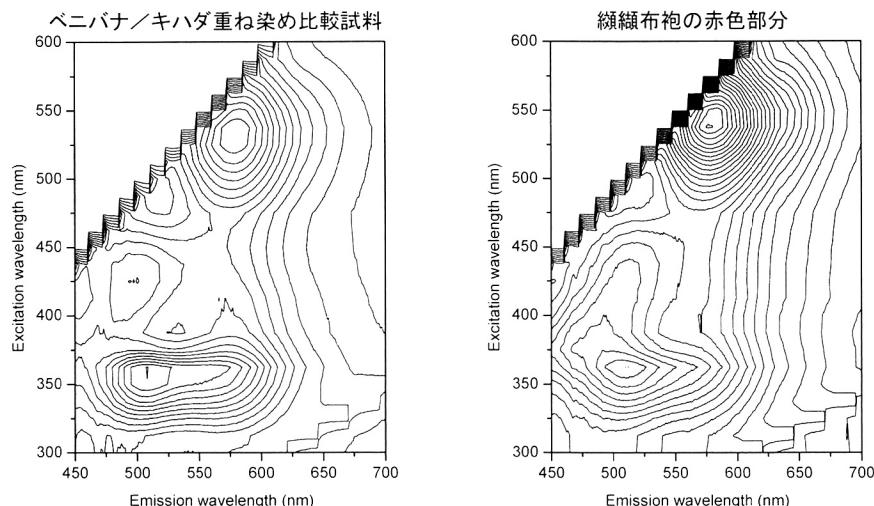
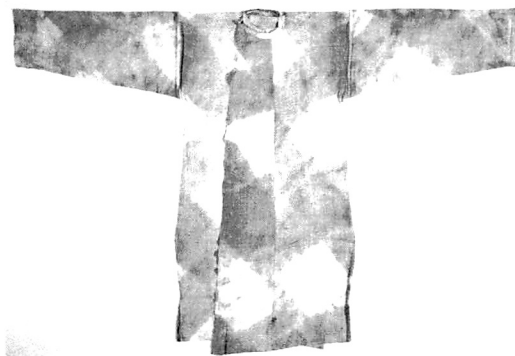


図 12 正倉院染織品・纈纈布袍に用いられた赤色染料の三次元蛍光分光分析
Fig. 12 Three dimensional fluorescence spectrometry of the red dyed part of the gown with tie-dyed design (Shosoin treasure).

されている（吉田：2011）。また、浮世絵や江戸時代の絵図に用いられた青色顔料を紫外／可視分光分析し、アイが同定されている（吉田ら：2012）。

高松塚古墳壁画（赤田ら：2014）や正倉院宝物（中村・成瀬：2015）の可視分光分析によって、古代日本においてラックが有機顔料として利用されたことが示された。また、アジアの研究例としてアジャンター仏教寺院の壁画において、ラックレジンを色材として用いられていることがFTIRによる分析から示唆されている（島津ら：2014）。

4-2-3. エレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS)

溶液にした試料を電圧をかけたキャピラリーからスプレーし、加熱と窒素気流によって溶媒を揮発させると、イオン化した試料同士に電荷の反発が起こり、試料は分

離して1分子イオンとなる。ESI-MSでは、この分子イオンを質量毎に分けてスペクトルを得る。質量分析の中でも、ESI-MSは、分子を極力壊さず分析できるソフトな質量分析法のひとつである。分離された分子イオンをさらにイオン化することで、分子を断片化して分析するESI-MS/MSが用いられる場合もある。

合成染料は、江戸末期から我が国に伝わり、明治時代にはほとんどの染め物に用いられる材料となった。初期の合成染料はアゾ基と芳香族環とを有し、化学構造が類似したものが多い。したがって、初期の合成染料をHPLCや分光分析により区別することはきわめて難しい。

佐々木ら（2011a）は、文化財における染料の微量分析法に関する研究の中で、ESI-MS/MSが、初期の合成染料の同定に有効であることを報告した。この知見をもとに、秩父宮殿下御成年式に関連した染織品の断片

をESI-MS/MS分析したところ、メタニールイエローやボンソー2Rなど6種類の合成染料の同定に成功した(佐々木：2011b)

天然染料の同定についても、ESI-MS/MSが有効な手法であることが、コプト織物(佐々木ら：2007)やムガル王朝期の絨毯(佐々木：2009)に関する染料分析から立証されている。

5. 接着剤・塗料

5-1. 研究背景

接着剤を用いた結合は、結合法の中でもっとも簡単な方法であり、古くから行われていた。古代に用いられた接着剤には、小麦や米を原料としたデンプン糊や、動物の皮や牙角を利用した膠、大豆の種子から抽出した大豆糊、松脂や漆などの天然樹脂、化石資源のアスファルトなどがある。また、接着剤と関連の深い塗料には、漆や金漆、荏油、蜜蝋などが用いられたとされる。

デンプンは、グルコースの重合体であり、枝分かれした化学構造をもち、温水に溶解する性質がある。「正倉院文書」や「延喜式」によると、デンプン糊は、帳や輿、屏風の接着に用いられたとされる。

膠と大豆糊は、それぞれコラーゲン、グロブリンとよばれるタンパク質が主成分である。コラーゲンは、アミノ酸のグリシン、プロリン、ヒドロキシプロリン単位を多く含む。一方、グロブリンは、アスパラギン酸、グルタミン酸単位の割合が多い特徴がある。「正倉院文書」や「延喜式」によると、膠は箱や高座などの木工品の接着剤のほか、固着剤としても用いられたとされる。また、大豆糊は紙継ぎ用の糊として記されている。

天然樹脂には、テルペノイド化合物や、フェニルプロパノイド化合物、カテコール化合物などを主成分とするものがあり、植物種によって主成分となる化合物は異なる。また、多糖やテルペノイド化合物と多糖の混合体であるガム樹脂とよばれる樹脂もある。代表的な天然樹脂である松脂は、テルペノイド化合物であるアビエチン酸やピマール酸を主成分とする。松脂は、熱を加えると軟化し冷やすと再び固化する、いわゆる熱可塑性を有する天然樹脂である。漆は、カテコール化合物のひとつであるウルシオールを主成分とする。ウルシオールは酵素の

作用で重合し、高分子化合物となるため、漆は接着剤や塗料としての機能を発揮する。その他、桃膠や香料であった乳香、近代の修理で用いられたダンマルやマスチックも、文化財に関わりの深い天然樹脂である。

アスファルトは、固体または半固体状の物質であり、テルペノイド化合物のカルボキシル基や水酸基が土環境中で脱離あるいは重合し、炭化水素となったものを含み、複雑な化学構造をもつ化合物の混合体である。熱可塑性の性質を有するため古来より世界中で接着剤として利用された。現在見つかっている世界最古の接着剤はシリアの出土石器に残るものであり、アスファルトが同定されている(Boeda et al.：1996)。

接着剤・塗料の材質分析には、FTIR装置やガスクロマトグラフ/質量分析(GC/MS)装置、熱分解装置を接続したGC/MS(Py-GC/MS)、フィールドイオン化法(FI)、MALDI-TOFなどを利用した各種質量分析装置、HPLC(真貝ら：1990)、電気泳動(真貝ら：1992)などが用いられる。

5-2. 材質分析による成果

5-2-1. FTIR分析

FTIRは、分子構造の違いを反映したスペクトルが得られる装置であり、デンプン糊や膠、大豆糊、各種の天然樹脂、アスファルトなどの接着剤・塗料の素材を識別できる。接着剤・塗料のFTIR分析には、非破壊で試料の分析が可能なATR法や、マイクロサイズの試料を分析できる顕微法が用いられることが多い。

筆者らは、8世紀から正倉院に伝わる献物箱や献物几、伎楽面などの木工品について、その脱落片に残る接着痕をATR/FTIR分析したところ、分析したすべての接着剤が膠であることを明らかにした(図13a)(中村・成瀬：2013)。また、螺鈿技法を用いた宝物に関する報告からは、ATR/FTIR分析により、接着剤にアフリカ・アラビア半島～インドで産する天然樹脂・乳香が用いられていることが判明している(図13b)(中村・成瀬：2013)。

大阪府東大阪市にある鬼怒川遺跡の弥生時代中期の遺構から出土した2つの石製尖頭器には接着痕が残っている。この付着した接着剤を顕微FTIR分析した結果、

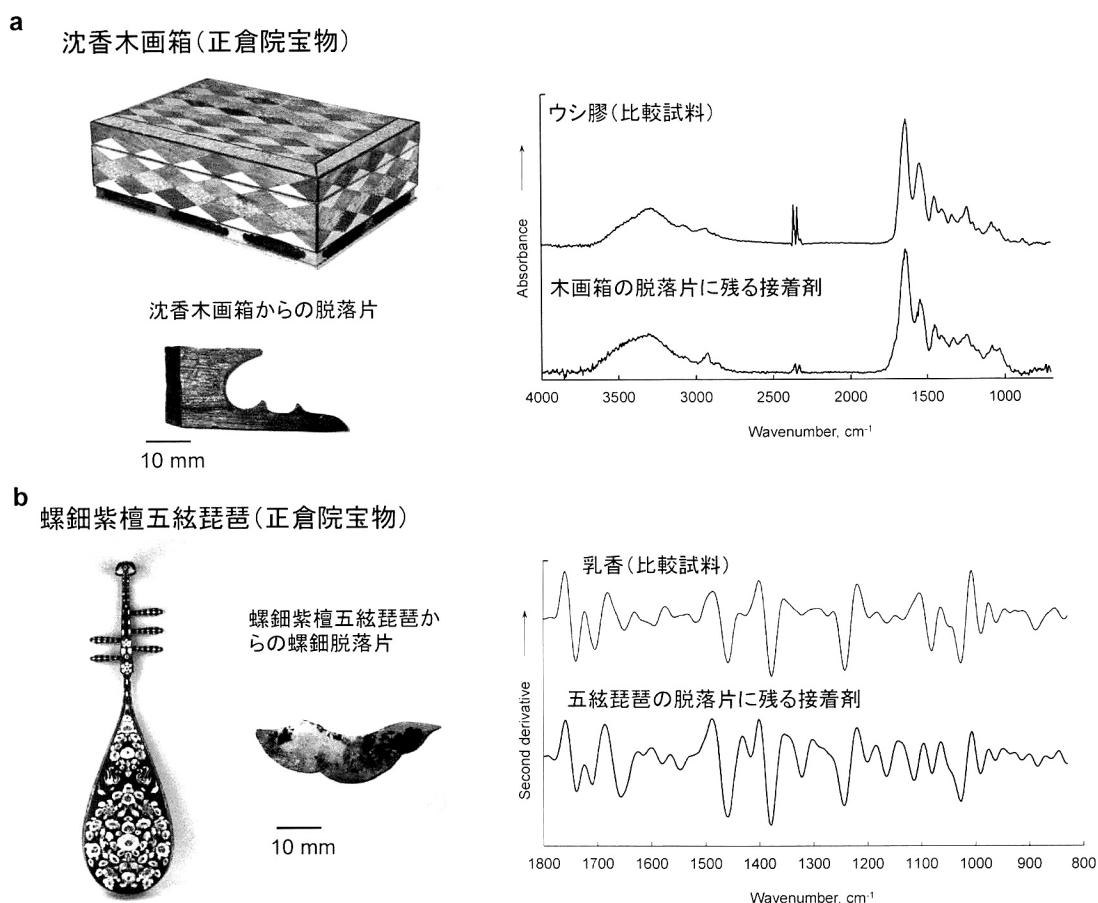


図 13 正倉院宝物・沈香木画箱(a), 螺鈿紫檀五絃琵琶(b)に用いられた接着剤の ATR/FTIR 分析

Fig. 13 ATR/FTIR spectrometry of the adhesives remained on the fragments from the wooden box (a) and the five-stringed *biwa* lute (b) (Shosoin treasures).

接着素材は松脂またはアスファルトのいずれかであることが明らかにされた(深澤ら:2012)。

奈良時代～平安時代の典籍や経巻に用いられた接着剤の調査では, ATR/FTIR 分析により大豆糊が用いられていることが報告されている(早川:2014)。大豆糊の使用については文献史料では明らかであったが, 本例は, わが国の文化財で大豆糊が科学的に立証された初めての報告である。

奈良県桜井市の談山神社の権殿の修理に伴い, 部材を用いて, ATR/FTIR, 顕微 FTIR により内外装の塗料が分析された(高妻ら:2011)。内装の塗料は漆と同定され, 一方, 外装の塗料は多層構造になっており, 古い時代から順に漆, 油が検出された。報告の中では, 外装に塗られた油は, 享保および寛政の修復の際に用いられたものであることが指摘されている。また一連の研究において, 油の IR スペクトルから, 脂肪酸やグリセリンエステルに特有なピークを抽出し, 塗膜の横断面におけ

る油の分布をマッピング解析した報告もされている(赤田ら:2012)。

FTIR のマッピング手法を用いた塗膜断面のその他の分析例としては, 17～18 世紀に製作された琉球漆器に関する報告がある(本多ら:2013)。漆のケトンに帰属されるピークを抽出し, 横断面における分布をマッピングした結果, 経年劣化の違いによって, 製作当初の漆塗膜とその後の修理で用いられた漆とが識別できることが示されている。

5-2-2. Py-GC/MS

ガスクロマトグラフ(GC)は, 試料を気化し, ヘリウムや窒素, 水素などの移動相に乗せて, カラムで成分を分離するクロマトグラム装置である。GC に質量分析装置を接続し, 分離した成分の質量分析が可能な GC-MS は, 接着剤や塗料の素材の同定に有効である(Mills・White:1994)。また, 気化しにくい高分子化

合物からなる素材については、試料を燃焼して分解し、生成物を分析する Py-GC/MS が用いられる (Niimura・Miyakoshi: 2003)。

宮腰らのグループは、新潟県にある野地遺跡から出土した縄文後期後半～晩期の木製品や岩手県にある豊岡遺跡から出土した縄文晩期の土器の付着物を Py-GC/MS により分析した (Lu et al.: 2012)。試料を 500 °C で熱分解し、気化した成分を GC/MS 分析したところ、漆の成分であるウルシオールやその断片化した化合物・3-ヘプチルカテコール、3-ヘプチルフェノールのピークを検出した。また、一部の試料からはステラン誘導体が検出され、出土遺物の中にはアスファルトが用いられている例も含まれていることがわかった。

漆の産地を識別に成功した例としては、浦添市美術館が所蔵する琉球漆器の塗膜を Py-GC/MS 分析した報告がある (Lu et al.: 2007)。この報告の中では、日本や中国に産する漆 *Rhus vernicifera* の成分に由来するウルシオールやその断片化した分子イオンが検出される塗膜がある一方、ベトナムで産する漆 *Rhus succedanea* の主成分であるラッコールに由来する分子イオンが検出される塗膜も存在したことが述べられている。

元和創建期の日光社寺建造物に関する研究では、東照宮の上神庫や中神庫、輪王寺法華堂の部材を用い、その塗膜を Py-GC/MS 分析した報告がなされている (北野ら: 2010)。塗膜の分析では、漆に含まれるウルシオールのピークを検出するだけでなく、混在する膠やデンブに由来するピークの検出に成功している。

海外の試料ではあるが、パーミヤーンの壁画の固着剤の同定に Py-GC/MS を用いた例が報告されている (谷口・コット: 2008)。分析の結果から、壁画の固着剤は油の中でも胡桃油やポピー油と類似性が高いことが示唆されている。

5-2-3. 質量分析

FI-MS は、高電解中に置かれた 2 つ電極の間に気化した試料を導入しイオン化する質量分析装置であり、ソフトに試料がイオン化されるため、生じた分子イオンはほとんどの場合、断片化しない。そのため、アスファルトなどの複雑な化学構造をもつ混合体を分析するために

適している。

北海道や東北、北陸地方の縄文時代の遺構からアスファルトが出土している。これらの試料を FI-MS を用いて分析し、アスファルトの産地を同定した報告がある (Kato et al.: 2008)。アスファルトのバイオマーカーであるステラン類とホパン類の化合物に着目し、FI-MS から取得したスペクトルの形状やピーク強度の比を用いて多変量解析したところ、それぞれの試料が、秋田県産、新潟県産、サハリン産のアスファルトに分類できることが示された。また同論文の中で、GC/MS を用いてこれらのアスファルトを分析し、FI-MS で得られたそれぞれの試料の産地同定結果と一致することを確認している。

タンパク質の分析に有用な MALDI-TOF MS に関しては、中沢らの平城京から出土した墨の固着剤を分析した報告がある (中沢ら: 2012b)。分析では、墨から抽出した溶液をトリブシン処理した後、MALDI-TOF MS 分析した。 α -シアノ- p -ヒドロキシ桂皮酸をマトリックスに用いたところ、ウシまたはシカの膠に由来するピークを検出した。また、この一連の研究を通じて、MALDI-TOF MS がウシ膠とシカ膠との判別は難しいものの、その他の古代の膠として重要なウサギやサカナを原料とした膠とは識別できることも示されている (宮路ら: 2013)。

6. 琥珀

6-1. 研究背景

琥珀は、樹脂が土中で化石となった有機物であり、古代より装身具のひとつとして重要な素材である。我が国において最古の琥珀玉は、北海道千歳市にある柏台遺跡から出土した遺品であり、およそ 2 万年前の旧石器時代後期のものとされている。

日本の琥珀の産地としては、岩手県久慈市や福島県いわき市、茨城県鉾田市、岐阜県瑞浪市などが有名である。古代の装身具に見出される琥珀の産地同定を目的とし、その化学成分や科学的特性が調べられている (植田: 2009)。

琥珀は天然樹脂に由来するため、その化学成分には樹木に関わる成分が含まれており、土中で化石化する過程

で重合し、高分子体となっている。我が国で産する琥珀は、ナンヨウスギが起源であるとされており、重合した高分子にはジテルペン化合物のコムン酸単位を含む(Murase:1995)。琥珀には、高分子以外にも、低分子の有機化合物や土壌に由来する無機物も、副成分として含まれている。

6-2. 材質分析による成果

6-2-1. FTIR 分析

FTIR は、分子構造の違いから素材を識別するため用いられる装置である。世界では、1960 年半ばから琥珀の化学構造解析に IR が用いられ(Beck et al.:1964)、1970 年代に入ると、本邦産の琥珀についても IR が応用され、その産地識別が行われた(室賀:1976)。

植田ら(2007)は、全国 15 都道府県古墳時代遺跡から出土した琥珀について FTIR 分析した結果を報告している。取得したスペクトルを国内で産した琥珀の標準試料と比較したところ、久慈市やいわき市で採れる琥珀のスペクトルと類似性が高いことがわかった。また、報告の中では久慈産の琥珀といわき産の琥珀とは、生成年代や由来する植物に近いことから、スペクトルに違いがなく、識別が難しいことも述べられている。

降幡ら(2010)は、奈良県明日香村のキトラ古墳から出土した琥珀玉を顕微 FTIR で分析し、久慈産の琥珀とスペクトルがほぼ一致することを報告している。

琥珀は、化石化の度合いにより熱的性質が異なる。古墳時代の奈良県橿原市にある曽我遺跡から出土した琥珀玉に関して、200℃、300℃、400℃の条件下で FTIR 分析し、久慈産の琥珀と比較したところ、各温度におけるスペクトルが一致したことが報告されている(奥山:2011)。

琥珀のその他の分析手法としては、NMR(中條ら:2010)、熱重量/示差熱分析(植田・室賀:2007)、Py-GC/MS(植田・渡邊:2009、降幡・佐藤:2010)などがあり、これらの手法を用いて、琥珀の産地同定や劣化状態を探る研究が進められており、今後も新たな成果が報告されるものと期待される。

7. おわりに

本総説では、ここ 10 年における文化財を対象とした有機材質分析の成果について概説した。有機材質分析の分野では、文化財そのものの材質同定が進む一方、劣化状態の把握、ミクロ領域での有機物の分布解析などへと、研究が展開されている。材質の同定では、非破壊や微量分析による分析が進められており、有機物を組織・分子レベルで捉える研究が盛んである。また、脆弱な有機物の劣化を把握する取り組みが行われ、徐々に素材の劣化機構が明らかになりつつある。さらに、FTIR や TOF-SIMS などの分析装置が、マイクロオーダーでの成分分布を明らかにできることが実証され、これらの分子マッピング装置は、今後ますます文化財への適用例が増加するものと予想される。

有機材質分析の分野が発展し、科学的手法により得られた知見が、先人たちが利用した材料・技法の解明やこれからの文化財保存にますます貢献することを期待してやまない。

謝辞

本校の執筆にあたり、岡田文男氏(京都造形芸術大学)から、顕微鏡画像を提供いただきました。感謝いたします。

引用文献

- 赤田昌倫・高妻洋成・舘俊秀・渡邊緩子・金旻貞・小野村勇人・降幡順子・脇谷草一郎・田村朋美 2012 「文化財建造物塗装材料の分析」文化財保存修復学会第 34 回大会発表要旨集 pp.146-147
- 赤田昌倫 2013 「出土絹製文化財における劣化と二次構造変化の関連性について」保存科学研究集会 2012 古代の繊維—古代繊維技術研究の最近の動向—研究発表要旨集 pp.16-21
- 赤田昌倫・田村朋美・脇谷草一郎・降幡順子・高妻洋成・吉田直人・早川典子・朽津信明・早川泰弘・岡田健 2014 「高松塚古墳壁画の色素に関する材料調査報告」奈良文化財研究所 2014 pp.32-33
- 石井美恵・長崎巖・伊藤紀之・齊藤昌子 2005 「天然黄色系染料の高速液体クロマトグラフィーによる

- 分析と近世小袖裂の黄系、緑系染色布の染料同定」 文化財保存修復学会誌 49 pp.41-58
- 石井美恵・齊藤昌子 2007 「18世紀フランス絹織物にみられる黄色系天然染料の高速液体クロマトグラフィ（HPLC）分析」 文化財保存修復学会誌 52 pp.37-52
- 伊東隆夫・山田昌久 2012 『木の考古学』 海青社
- 植田直見・室賀照子 2007 「古代大和を中心とした有機質玉類の流通について」 由良大和古代文化研究協会紀要 12 pp.41-64
- 植田直見 2009 「琥珀の自然科学的分析」 日本琥珀研究会会誌 8 pp.60-69
- 植田直見・渡邊緩子 2009 「熱分解ーガスクロマトグラフ／質量分析による出土琥珀の産地同定について」 日本文化財科学会第26回大会発表要旨集 pp.266-267
- 上村六郎・高木豊 1959 「上代裂の染色に関する化学的研究」 書陵部紀要 11 pp.72-76
- 岡田文男 2009 「平等院鳳凰堂天蓋蛇骨子の漆芸技法」 鳳翔学叢 5 pp.146-132
- 奥山誠義・佐藤昌憲・赤田昌倫・森脇太郎 2010 「放射光顕微赤外分光分析法による出土繊維文化財の材質同定及び劣化状態の解析」 分析化学 59 pp.513-520
- 奥山誠義 2011 「振動分光法による古代遺跡出土有機質文化財の材質に関する基礎的研究」 由良大和古代文化研究協会紀要 16 pp.103-120
- 奥山誠義・佐藤昌憲・赤田昌倫 2012 「偏光顕微FT-IR法による出土植物性繊維の材質調査の基礎的研究ー植物性繊維の判別の可能性についてー」 繊維学会誌 68 pp.59-63
- 笠作奈樹・齊藤昌子 2007 「紫色染料のHPLCによるキャラクタリゼーションと染色布の染料同定」 共立女子大学家政学部紀要 53 pp.1-11
- 金子啓明・岩佐光晴・能代修一・藤井智之 1998 「日本古代における木彫像の樹種と用材観ー七・八世紀を中心にー」 ミュージアム 555 pp.3-53
- 金子啓明・岩佐光晴・能代修一・藤井智之 2003 「日本古代における木彫像の樹種と用材観 IIー八・九世紀を中心にー」 ミュージアム 583 pp.5-44
- 金子啓明・岩佐光晴・能代修一・藤井智之 2010 「日本古代における木彫像の樹種と用材観 IIIー八・九世紀を中心に（補遺）ー」 ミュージアム 625 pp.61-78
- 金原正明 2008 「花粉が語る古代ベニバナ」 文化財科学会会報 57 pp.1-14
- 北野信彦・本多貴之・佐藤則武 2010 「初期の日光社寺建造物に使用された赤色塗装材料に関する調査」 保存科学 50 pp.25-44
- 宮内庁正倉院事務所 2010 「正倉院宝物特別調査 紙（第2次）調査報告」 正倉院紀要 32 pp.9-71
- 高妻洋成・脇谷草一郎・田村朋美・降幡順子・大林潤・島田敏男・赤田昌倫・金旻貞・舘俊秀 2011 「談山神社権殿塗装の材料分析」 奈良文化財研究所紀要 2011 pp.64-65
- 小嶋真理子・齊藤昌子 2003 「赤色天然染料のHPLCによるキャラクタリゼーション（II）ー紅花、蘇芳と2つの染織文化財の赤色染料ー」 文化財保存修復学会誌 47 pp.21-35
- 小松未来・西岡文夫・齊藤昌子 2005 「12～19世紀の甲冑威糸類に用いられた赤色染料と媒染剤について」 文化財保存修復学会誌 49 pp.25-40
- 佐々木良子・小池富雄・矢野俊昭・佐々木健 2007a 「徳川美術館所蔵『辻ヶ花染衣服残缺帖』（17世紀）より「兎ニ立波文」裂地断片の化学分析と「葵紋兎ニ立波文辻ヶ花染羽織」の復元」 文化財保存修復学会誌 52 pp.22-36
- 佐々木良子・松原淳子・岡田文男・土橋理子・佐々木健 2007b 「紫円文コブト織り（奈良公園シルク

- ロード交流館蔵)の材質分析－微量分析手法への顕微反射スペクトルと質量分析の適用－」 考古学
と自然科学 56 pp.27-40
- 佐々木良子・藤井健三・佐々木健 2008 「「白紬地雪輪波頭に菊文様小袖裂」の非破壊分析」 文化財保
存修復学会誌 53 pp.35-53
- 佐々木良子・梶谷宣子・佐々木健 2009 「染織文化財に用いられた染料の微量分析手法の開発(2)－イ
ンドムガール時代絨毯の赤色染料の分析－」 考古学と自然科学 59 pp.97-109
- 佐々木良子・藤井健三・佐々木健 2010 「京都工芸繊維大学所蔵裂地『匹田縫裂－菊松竹梅に宝尽くし
縫』(AN. 106)について」 文化財保存修復学会誌 55 pp.38-66
- 佐々木良子・佐々木健 2011a 「染織文化財に用いられた染料の超微量分析の試み(3)－ESI 質量分析
による初期酸性アゾ染料の分析－」 考古学と自然科学 62 pp.1-17
- 佐々木良子・佐々木健 2011b 「染織文化財に用いられた染料の超微量分析の試み(4)－質量分析によ
る秩父宮殿下御成年式服裂地帖関連資料における初期合成染料の分析－」 考古学と自然科学 62
pp.19-42
- 佐々木良子・大林賢太郎・佐々木健 2012 「黄檗染紙に用いられた黄色染料の分析」 文化財保存修復学
会第 34 回大会発表要旨集 pp.28-29
- 島津美子・谷口陽子・山内和也 2014 「アジャンター仏教寺院遺跡第 2 窟にみられる赤色の有機質色材
に関する調査」 文化財保存修復学会第 36 回大会発表要旨集 pp.48-49
- 下山進・野田裕子 1992 「三次元蛍光スペクトルによる古代染織遺物に使用された染料の非破壊同定法」
分析化学 41 pp.243-250
- 下山進・野田裕子 1994 「三次元蛍光スペクトルによる古代染織遺物に使用された染料の非破壊同定法
の再検討」 分析化学 43 pp.475-480
- シルクサイエンス研究会(編) 1994 『シルクの科学』 朝倉書店
- 真貝哲夫・杉下龍一郎 1990 「アミノ酸分析による美術作品に用いられた蛋白質含有の展色剤・接着剤の
同定」 文化財保存修復学会誌 35 pp.1-12
- 真貝哲夫・長沢市郎・信太司・杉下龍一郎 1992 「木彫仏像に用いられた展色剤と接着剤の分析について」
文化財保存修復学会誌 37 pp.1-11
- 高木豊 1970 「上代裂の染色に関する化学的研究(その四)」 書陵部紀要 21 pp.48-74
- 谷口陽子・マリー・コット 2008 「バーミヤン仏教壁画にみられる油彩技法について」 仏教藝術
298 pp.18-30
- 中條利一郎 1998 「奥州藤原 3 代の絹が語る」 『文化財を探偵する』 pp.149-156 クバプロ
- 中條利一郎・藤田直也・谷田部純 2010 「Burmite の特性解析」 こはく 9 pp.25-31
- 中沢隆・河原一樹・宮路淳子 2012a 「日本の古墳からの出土品に含まれる絹試料の質量分析－質量分析
による絹の特定とその古代学的考察－」 古代学 4 pp.52-59
- 中沢隆・河原一樹・小池伸彦・館野和己 2012b 「平城京左京二坊二条大路出土の墨に含まれていた膠の
質量分析」 日本文化財科学会第 29 回大会発表要旨集 pp.18-19
- 中村力也・成瀬正和 2013a 「正倉院に伝世する木工品に用いられた接着剤の分析」 文化財保存修復学
会誌 56 pp.1-14
- 中村力也・成瀬正和 2013b 「正倉院宝物の螺鈿に用いられた接着剤の ATR-FTIR 分析」 考古学と自
然科学 65 pp.15-26

- 中村力也・成瀬正和 2015 「正倉院宝物におけるエンジー可視分光分析法による調査」 考古学と自然科学 68 pp.33-46
- 奈良文化財研究所(編) 佐藤昌憲(監修) 2005 『絹文化財の世界－伝統文化・技術と保存科学－』 角川学芸出版
- 日本木材学会(編) 2010 『木質の化学』 海青社
- 日本木材学会(編) 2011 『木質の構造』 海青社
- 林暁子・齊藤昌子 2001 「染色布上の赤色天然染料の HPLC によるキャラクタリゼーション (I)－コチニール, ラック, ケルメス, 茜について－」 文化財保存修復学会誌 45 pp.27-43
- 林孝三・涼野元 1952 「中尊寺金棺中の二三の染織品残缺の植物染料について」 古文化財の科学 3 pp.40-44
- 林孝三・涼野元・毛利登 1956 「熊野速玉大社所蔵の両面亀甲打組紐の染料」 古文化財の科学 12 pp.25-27
- 早川典子 2014 「典籍類に使用された「豆糊」に関する赤外分光分析」 保存科学 53 pp.81-95
- 深澤芳樹・芋本隆裕・降幡順子・八幡浩二 2012 「弥生時代の接着剤使用 2 例」 『文化財論叢』 pp.133-144 奈良文化財研究所
- 深津裕子・笠作奈樹・齊藤昌子 2008 「江戸時代後期陣羽織に用いられた紫色毛織物の素材と技法の分析」 文化財保存修復学会誌 53 pp.20-34
- 福岡裕子・齊藤昌子 2006 「江戸時代の陣羽織に用いられた舶載赤色毛織物－その色と染料および媒染剤について－」 文化財保存修復学会誌 51 pp.38-50
- 福島和彦・船田良・杉山淳司・高部圭司・梅澤俊明・山本浩之編 2011 『木質の形成－バイオマス科学への招待－』 海青社
- 降幡順子・佐藤昌憲 2010 「キトラ古墳出土琥珀玉の保存処理」 奈良文化財研究所紀要 2010 pp.22-23
- 本多貴之・宮里正子・北野信彦・宮越哲雄 2013 「「黒漆花円文螺鈿合子」の科学分析－クロスセクション ATR を利用した層毎の解析－」 保存科学 52 pp.131-140
- 松田泰典 1997 「黄色系天然染料の三次元蛍光スペクトル測定による非破壊染料分析」 文化財保存修復学会誌 41 pp.54-63
- 水野寿弥子・高瀬克彦・杉山淳司 2011 「シンクロトロン放射光 X 線トモグラフィー (SR-X-ray μ CT) を用いた木質文化財の樹種識別」 考古学と自然科学 62 pp.85-95
- 光谷拓実 2001 『年輪年代法と文化財 (日本の美術 421)』 至文堂
- 宮路淳子・河原一樹・松尾良樹・館野和己・鈴木孝仁・高田将志・山崎雄三 2013 「墨に含まれる膠カラーゲンの質量分析による原料動物種の同定」 考古学と自然科学 65 pp.47-57
- 室賀照子 1976 「赤外吸収スペクトルによる琥珀の産地分析」 考古学と自然科学 9 pp.59-64
- 山辺知行・林孝三・涼野元・涼野恭子 1954 「法隆寺裂れの赤色系染料について (溶剤転溶法とペーパークロマトグラフ法による試験)」 古文化財の科学 9 pp.22-28
- 横山操・伊東隆夫・杉山淳司 2011 「平等院旧南門における建築部材の樹種について」 鳳翔学叢 7 pp.260-241
- 吉田直人 2011 「可視反射スペクトルと二次微分スペクトルによる青色色材の判別に関する検討」 保存科学 50 pp.207-215
- 吉田直人・早川泰弘・磯永和貴 2012 「大阪商業大学商業史博物館所蔵「河内国茨田郡藤田村文書」絵

- 図の彩色材料調査結果」 保存科学 51 pp.211-225
- Bardet, M., Foray, M. F., Thân, Q. 2002 “High-Resolution Solid-State CPMAS NMR Study of Archaeological Woods” *Analytical Chemistry* 74 pp.4386-4390
- Bardet, M., Gerbaud, G., Pape, L. L., Hediger, S., Thân, Q., Boumlil, N. 2009 “Nuclear Magnetic Resonance and Electron Paramagnetic Resonance as Analytical Tools to Investigate Structural Features of Archaeology” *Analytical Chemistry* 81 pp.1505-1511
- Beck, C. W., Wilber, E., Meret, S. 1964 “Infra-Red Spectra and the Origin of Amber” *Nature* 201 pp.256-257
- Blažej, A., Galatík, A., Galatík, J., Krul, Z., Mládek, M. 1989 *Atlas of Microscopic Structures of Fur Skins 1*, Elsevier
- Boěda, E., Connan, J., Dessort, D., Muhesen, S., Mercier, N., Valladas, H., Tisnéat, N. 1996 “Bitumen as a Halving Material on Middle Palaeolithic Artefacts” *Nature* 380 pp.336-338
- Cardon, D. 2007 *Natural Dyes*, Archetype Publications
- Chujo, R., Saito, M., Nakamura, A., Yatabe, J. 2010 “Estimation of Viscoelastic Properties of Historically Important Silk Strings via NMR Spin-Lattice Relaxation Time with the Aid of Fluctuation – Dissipation Theorem” *考古学と自然科学* 60 pp.29-37
- Degano, I., Ribechini, E., Modugno, F., Colombini, M. P. 2009 “Analytical Methods for the Characterization of Organic Dyes in Artworks and in Historical Textiles” *Applied Spectroscopy Reviews* 44 pp.363-410
- Florian, M. E., Kronkright, D. P., Norton, R. E. 2002 *The Conservation of Artifacts Made from Plant Materials*, Getty
- Garside, P., Lahlil, S., Wyeth, P. 2005 “Characterization of Historic Silk by Polarized Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Informed Conservation” *Applied Spectroscopy* 59 pp.1242-1247
- Gibbs, P. J., Seddon, K. R., Brovenko, N. M., Petrosyan, Y. A., Barnard, M. 1997 “Analysis of Ancient Dyed Chinese Papers by High-Performance Liquid Chromatography” *Analytical Chemistry* 69 pp.1965-1969
- Graaff, J. H. H. 2004 *The Colourful Past*, Archetype Publications
- IAWA 委員会編, 伊東隆夫・藤井智之・佐伯浩 日本語版監修 1998 『広葉樹材の識別－IAWAによる光学顕微鏡的特徴リスト－』 海青社
- IAWA 委員会編, 伊東隆夫・藤井智之・佐野雄三・阿部久・内海泰弘 日本語版監修 2006 『針葉樹材の識別－IAWAによる光学顕微鏡的特徴リスト－』 海青社
- Janaway, R., Wyeth, P. (eds.) 2005 *Scientific Analysis of Ancient and Historic Textiles*, Archetype Publications
- Kaplan, D., Adams, W. W., Farmer, B., Viney, C. 1993 *Silk Polymers, Materials Science and Biotechnology* (ACS Symposium Series 544), The American Chemical Society
- Kato, K., Miyao, A., Ito, J., Soga, N., Ogasawara, M. 2008 “The Search for the Origin of Bitumen Excavated from Archaeological Sites in the Northernmost Island in Japan by Means of Statistical Analysis of FI-MS Data” *Archaeometry* 50 pp.1018-1033

- Kuckova, S., Hynek, R., Kodicek, M. 2009 "MALDI–MS Applied to the Analysis of Protein Paint Binders" *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology* pp.165-187 Wiley
- Lambert, J. B., Frye, J. S. 1982 "Carbon Functionalities in Amber" *Science* 217 pp.55-57
- Lech, K., Połec-Pawlak, K., Jarosz, M. 2009 "Characterization of Organic Natural Dyes by Electrospray Mass Spectrometry Coupled with HPLC and/or Capillary Electrophoresis" *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology* pp.365-388 Wiley
- Leona, M., Winter, J. 2001 "Fiber Optics Reflectance Spectroscopy: A Unique Tool for the Investigation of Japanese Paintings" *Studies in Conservation* 46 pp.153-162
- Lu, R., Ma, X., Kamiya, Y., Honda, T., Kamiya, Y., Okamoto, A., Miyakoshi, T. 2007 "Identification of Ryukyu Lacquerware by Pyrolysis – Gas Chromatography/Mass Spectrometry" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80 pp.101-110
- Lu, R., Honda, T., Kamiya, Y., Yoshida, K., Miyakoshi, T. 2012 "Analysis of Japanese Jomon Lacquer Ware by Pyrolysis – Gas Chromatography/Mass Spectrometry" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103 pp.68-72
- Mills, J., White, R. 1994 "Analysis in Practice" *Organic Chemistry of Museum Objects* pp.169-195 Butterworth-Heinemann
- Mouri, C., Laursen, R. 2011 "Identification and Partial Characterization of C-Glycosylflavone Markers in Asian Plant Dyes Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry" *Journal of Chromatography A* 1218 pp.7325-7330
- Mouri, C., Laursen, R. 2012 "Identification of Anthraquinone Markers for Distinguishing *Rubia* Species in Madder-Dyed Textiles by HPLC" *Microchimica Acta* 179 pp.105-113
- Murase, T., Shimokawa, S., Aihara, A. 1995 "Pyrolytic and Spectroscopic Studies of the Diagenetic Alteration of Resinites" *Amber, Resinite, and Fossil Resins (ACS Symposium Series 617)* pp.76-91 The American Chemical Society
- Nakamura, R., Tanaka, Y., Ogata, A., Naruse, M. 2009 "Dye Analysis of Shosoin Textiles Using Excitation – Emission Matrix Fluorescence and Ultraviolet – visible Reflectance Spectroscopic Techniques" *Analytical Chemistry* 81 pp.5691-5698
- Nakamura, R., Tanaka, Y., Ogata, A., Naruse, M. 2014 "Scientific Evidence by Fluorescence Spectrometry for Safflower Red on Ancient Japanese Textiles Stored in the Shosoin Treasure House Repository" *Studies in Conservation* 59 pp.367-376
- Niimura, N., Miyakoshi, T. 2003 "Characterization of Natural Resin Films and Identification of Ancient Coating" *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan* 51 pp.439-457
- Romani, A., Clementi, C., Miliani, C., Favaro, G. 2010 "Fluorescence Spectroscopy: A powerful Technique for the Noninvasive Characterization of Artwork" *Accounts of Chemical Research* 43 pp.837-846
- Saito, K., Mitsutani, T., Imai, T., Matsushita, Y., Fukushima, K. 2008 "Discriminating the Indistinguishable Sappwood from Heartwood in Discolored Ancient Wood by Direct Molecular Mapping of Specific Extractives Using Time – of – Flight Secondary Ion Mass Spectrometry" *Analytical Chemistry* 80 pp.1552-1557

- Surowiec, I. 2008 "Application of High-Performance Separation Techniques in Archaeometry" *Microchimica Acta* 162 pp.289-302
- Valianou, L., Stathopoulou, K., Karapanagiotis, I., Magiatis, P., Pavlidou, E., Skaltsounis, A., Chrysoulakis, Y. 2009 "Phytochemical Analysis of Young Fustic (*Cotinus coggygia* Heartwood) and Identification of Isolated Colourants in Historical Textiles" *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394 pp.871-882
- Yonenobu, H., Tsuchikawa, S., Sato, K. 2009 "Near – Infrared Spectroscopic Analysis of Aging Degradation in Antique Washi Paper Using a Deuterium Exchange Method" *Vibrational Spectroscopy* 51 pp.100-104
- Zhang, X., Corrigan, K., MacLaren, B., Leveque, M., Laursen, R. 2007 "Characterization of Yellow Dyes in Nineteenth-Century Chinese Textiles" *Studies in Conservation* 52 pp.211-220
- Zhang, X., Mouri, C., Mikage, M., Laursen, R. 2010 "Preliminary Studies toward Identification of Sources of Protoberberine Alkaloids Used as Yellow Dyes in Asian Objects of Historical Interest" *Studies in Conservation* 55 pp.177-185

(2013 年 10 月 3 日受付, 2015 年 5 月 11 日受理)

Recent Advances in the Analysis of Organic Compounds Found in Cultural Properties in Art and Archaeology

Rikiya NAKAMURA

Office of the Shosoin Treasure House, Imperial Household Agency, 129 Zoshicho, Nara 630-8211, Japan

This article presents a review of the recent advances in organic analysis in the fields of archaeological and conservation sciences in Japan. Over the past decade, new analytical procedures and techniques for the characterization of organic materials and their identification in non-destructive and micro-sampling approaches have been developed and improved. These new procedures and techniques have been increasingly applied in the analysis of authentic antiquities and pieces of art. Each section of this article focuses on a different class of materials: wood, fiber, paper, dye, adhesive, lacquer, or amber. In studies of wooden objects, in addition to traditional microscopy, synchrotron radiation X-ray computed tomography and time-of-flight secondary ion mass spectrometry have become available for the identification of tree species and the mapping of specific extractives in ancient wooden samples, respectively. Advances in studies of silk and plant fibers have enabled the elucidation of the fibers' deterioration mechanism using Fourier transform infrared spectrometry and nuclear magnetic resonance spectrometry. Dye analysis has been conducted using high-performance liquid chromatography, ultraviolet/visible and fluorescence reflectance spectrometry using optical fibers, and electrospray ionization tandem mass spectrometry, which have successfully identified the traditional and early synthetic dyestuffs found in historic textiles. Adhesives and lacquered materials have been analyzed to ascertain the specific materials, using Fourier transform infrared spectrometry and pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, as well as some other types of mass spectrometry. Lastly, studies of amber have focused on using Fourier transform infrared spectrometry to estimate the region of production.