

# 正倉院宝物におけるエンジ ー可視反射分光分析法による調査ー

中村 力也・成瀬 正和

●キーワード：エンジ (enji), ラック (lac), 正倉院宝物 (Shosoin treasures), 赤色色料 (red colorant), 顔料 (pigment), 染料 (dye), 反射分光分析 (reflectance spectrometry), 非破壊分析 (non-destructive analysis)

## 1. はじめに

正倉院は、奈良の東大寺境内にある宝物庫であり、ここに収蔵されている宝物のほとんどは8世紀からの伝世品である。正倉院宝物は、聖武天皇(701~756)の遺愛品、東大寺の儀式具、造東大寺司の用具などからなり、木工品、漆工品、金工品、牙甲角品、染織品など多様な材質・技法で製作されている。宝物は色料(顔料・染料)で彩られるものが多く、その鮮やかさは多くの人々を魅了している。

正倉院宝物に用いられている色料の中に、科学的な確

認はされていないものの、絵画技術者、文化財科学者などによる肉眼観察から存在が確実視されていたもののひとつにエンジがある(山崎:1987, 永嶋:1978)。エンジは、語源的にはベニバナに由来する色料を指し、中国ではしばらくはその意味で使われた可能性が高い。わが国では、東南アジア、インド、中国南部に生息するラックカイガラムシ(*Laccifer* spp)の分泌物から抽出される赤色色料・ラックのことをさすといわれており(山崎:1987, 永嶋:1978), 最近までこれを綿に染ませた臙脂綿が、日本画の色料として流通していた。正倉院には、ラックカイガラムシの分泌した樹脂が枝ごと伝わってい

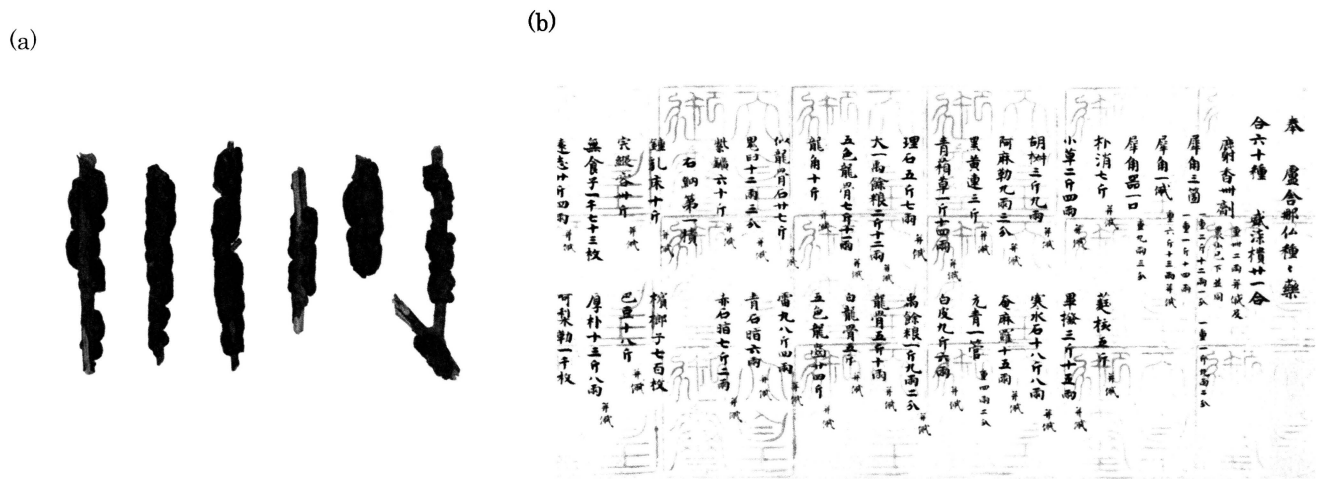


図1 正倉院に伝わるラックカイガラムシの樹脂 (a) と『種々薬帳』(b)

Fig. 1 Stick lac (a), and “the list of various medicines dedicated to Great Buddha in the Todaiji temple” (b), treasured in the Shosoin repository

るが、これは天平勝宝8歳(756年)6月21日に光明皇后(701~760)が東大寺大仏へ献納した薬物の一種であり、その目録『種々薬帳』に「紫鑽」という名で記されている(図1a, b)。また、8世紀の正倉院文書には「烟子」「烟紫」「烟支」などの語が顔料関係の記載の中に多くみえ、その数え方も「枚」であることから、歴史的観点から見ても、材料として後世の臘脂綿のようなものが使用されたと推定できる状況にある。

世界では、ラック以外にも、赤色色料の原料となるカイガラムシとしてコチニール、ケルメスなど数種が知られており、色料としての総合的な研究も進んでいる(Schweppe and Roosen-Runge: 1986, Graaff: 2004, Cardon: 2007)。海外の文物については、7~8世紀の作品と推定されるメロビング王朝時代の染織品(Wouters et al.: 1989)や、トルコの16世紀後半~17世紀初頭の絨毯(Brossaeu et al.: 2009)、コプト織物(Wouters: 1994, Orska-Gawryś et al.: 2003, 横山ら: 2015)の分析から、ラックが用いられていることが科学的に証明されている。我が国の文化財やそれに関連する研究においても、江戸時代の陣羽織(福岡・齊藤: 2006)や臘脂綿(佐々木ら: 2013)、高松塚古墳壁画(赤田ら: 2014)からラックが同定されたとする報告がある。

ラックを含め、いわゆる有機色料の分析には、高速液体クロマトグラフィー(林・齊藤: 2001)などのクロマトグラフィー法、質量分析法(佐々木ら: 2007)、紫外-可視分光(Leona and Winter: 2001, 吉田・三浦: 2005)、蛍光分光(三好・松田: 1987, 下山・野田: 1994)、ラマン分光(Vandenabeele: 2007)などの分光法が用いられる。分光法は、分光器に光ファイバプローブや積分球を付属させて、非破壊での分析が可能である。したがって、分光法は文化財の分析に適しており、その応用例も多く報告されている(松田: 1997, 下山ら: 1998, 佐々木ら: 2008, 吉田ら: 2012, Miliani et al.: 2012)。

我々は、正倉院宝物の保存と古代日本における色料の歴史の解明を目的として、宝物に用いられている顔料・染料の科学的な調査を進めている。顔料については、主にX線回折、蛍光X線分析、走査型電子顕微鏡を使って、

これまでに約20種類の無機顔料を同定することができた(成瀬: 2004, 2008)。また、染料については、紫外-可視分光や蛍光分光を用い、主に染織品を調査し、アイ、アカネ、ベニバナ、キハダ、カリヤス、ムラサキなどを確認した(Nakamura et al.: 2009, 2014)。

正倉院では最近、光ファイバプローブを接続した可視反射分光装置を用いて、染織品以外の宝物についても、用いられた色料の調査を積極的に行うようになり、その結果、いくつかの宝物の赤色箇所からラックを主成分とする色料が同定され(西川ら: 2012, 中村ら: 2013)、それが当時エンジとして流通していたものにあたる事が推定できたので、本論文ではこのことについて報告する。分析した宝物は、漆金薄絵盤(南倉37)から脱落した蓮弁、木画紫檀碁局(北倉36)、紅牙撥鏤尺(中倉51)である(図2)。これらの宝物には数種類の色料が用いられ、色料全般について調査を行っているが、本研究では、ラックの科学的な証明について論じるため、赤系統の色の分析に話題を限定して論述する。

## 2. 本研究において分析した正倉院宝物

漆金薄絵盤(図2a)は、東大寺の儀式に用いられた据香爐の台である。岩座の上に各層8枚の蓮弁を4層めぐらし、中心に半球形の蓮肉を据える。岩座、蓮弁、蓮肉は木製である。蓮弁の外面には、宝相華や含綬鳥、鴛鴦、獅子、迦陵頻伽を主文に描く。内面には、雲形あるいは花卉形を連ねた二種類の文様を暈縹彩色で表す。過去に、蓮弁の1枚が脱落し(図2b)、別置保存されている。その蓮弁では木地に漆を塗り、その上から鉛白(成瀬ら: 2004)を全面に塗って、下地とする。蓮弁の外表面は青系、緑系、赤紫系、橙系の暈縹彩色で花葉を、鉛丹(成瀬ら: 2004)により橙色の地を描き、青系暈縹と金色とで縁どる。本研究では、脱落した蓮弁を用い、赤紫系暈縹で描かれた花葉の赤紫色を分析した。

木画紫檀碁局(図2c)は、天平勝宝8歳(756年)に光明皇后から東大寺大仏へ献納された、聖武天皇の遺愛品である。最近の研究で朝鮮半島製である可能性が高まっている(西川: 2013)。材は紫檀で、盤面は、あられ文様の木画で輪郭を表し、象牙で界線を、五弁花の木画で眼を表す。四側面は、あられ文様の木画で四区に画し、



図2 本研究で分析された宝物：漆金薄絵盤 (a)，漆金薄絵盤から脱落した蓮弁 (b)，木画紫檀碁局 (c)，木画紫檀碁局の側面に象嵌された象牙 (d)，紅牙撥鏤尺 (e)

Fig. 2 Shosoin treasures analyzed in this study: a lacquered incense burner tray with painting on gold leaves (a), a lotus petal from the lacquered incense burner tray (b), a go game board of sandalwood with marquetry (c), ivory inlays on a side of the go game board (d), and an ivory shaku ruler stained red with bachiru carving (e)

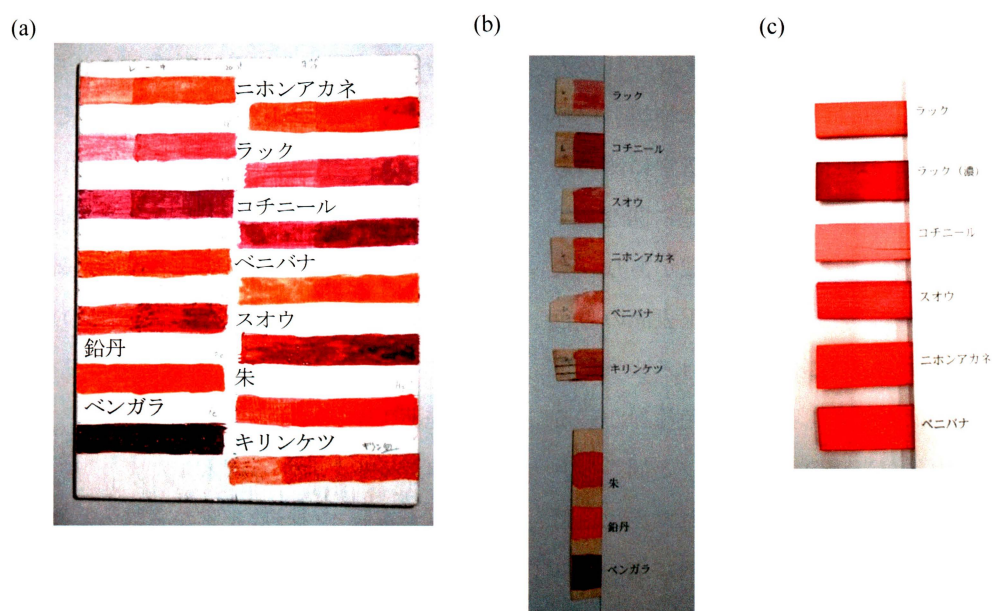


図3 本研究で用いた赤色色料の比較試料：赤色色料を塗布した鉛白下地の手板 (a)，赤色色料を塗布した象牙手板 (b)，赤色色料で染色した象牙 (c)

Fig. 3 Red colorant references painted on  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (a), painted on ivory (b), and dyed on ivory (c)

象牙を鳥獣、花卉、人物などの文様にかたどり、紫檀地に象嵌する。象牙には赤色や青色を着色する。側面の向かい合う二面には、それぞれ亀形・蛙形の基石を入れる容器が引出に収まる。本研究では、側面の1つに象嵌された駱駝をかたどった象牙の赤色（図2d）を分析した。

紅牙撥鏤尺（図2e）は、赤色に染めた象牙の表面を彫って文様を表した儀式用の尺である。中倉51に登録されている紅牙撥鏤尺は4枚あり、そのすべてを分析しているが、図2eに示した1枚（3号）と他の3枚とは類似したスペクトルが得られており、本論文では3号のみの結果について記述する。本尺には、天女や飛鳥、山岳、蓮などを刻み、所々に緑色や黄色の点彩を施す。本研究では、地の赤色を分析した。

### 3. 赤色色料の比較試料

#### 3.1 比較試料の選択

本研究において分析した宝物の赤色は、鉛白の下地に塗布した赤色、象牙に塗布した赤色、象牙を染色した赤色である。『正倉院文書』、『延喜式』から得られる知見をもとに、比較試料には、古代の赤色顔料・赤色染料となり得る素材、およびそれに関連する素材を選んだ。それら文献には赤色顔料として、ラックを示すと考えられるエンジのほか、「丹」や「朱」、ベンガラを示すと考えられる「紫土」、あるいは「麒麟血<sup>きりんけつ</sup>」の記載が見えるので、これらに相当するものを用意した。入手した市販のキリンケツは、*Daemonorops draco* から採取された天然樹脂である。正倉院文書には、『造仏所作物帳』と呼ばれる天平6年（734年）の興福寺西金堂造営に関わる一群の文書がある。その中でガラス玉の製造に関連して「麒麟血小七斤一両 赤刺玉染料」との記載があり（東京帝国大学：1901）、キリンケツがガラス玉表面の着色に用いられたことを示す。このことを裏付けるように正倉院のガラス玉の中には表面に樹脂状の赤色塗料が残る例がある。現在の市販品が当時のキリンケツと同等のものである保証はないものの、古代に用いられた赤色色料の候補のひとつとして、念のために比較試料に加えた。これらに加えて、文献史料の中には赤色染料として「茜」「蘇芳」「紅花」の名が登場するため、ニホンアカネ、スオウ、ベニバナの色素をレーキ化し、比較試料を調製し

た。また、コチニールは、古代日本において用いられた可能性は低いと考えられるが、ラックと色素の化学構造が似るなど、本研究に関連が深い素材であるため、比較試料に加えた。これらの赤色色料の比較試料は、宝物における赤色の状況を考慮して、鉛白の下地および象牙に塗布して分析に供した。

象牙を染色するために用いた赤色染料のうち、ニホンアカネ、スオウ、ベニバナは染料としての記録がある。ラックに関しては、古代の文献史料の中で染料としての記載は残されていないが、象牙を染めることのできる色料であるため、比較試料を調製した。ラックと関連の深いコチニールについても、象牙を染めた比較試料を調製し、他の染料とのスペクトルの比較に用いた。

#### 3.2 比較試料に用いた原料

ラック (*Laccifer lacca*)：(有)日本リノキシムから購入したスティックラックの粉碎物を用いた。

スオウ (*Caesalpinia sappan*) の心材、ベニバナ (*Carthamus tinctorius*) の花卉、コチニールカイガラムシ (*Dactylopius coccus*)：(株)田中直染料店から購入した。

ニホンアカネ (*Rubia akane*)：自生していたものを採取し、根を原料とした。

キリンケツ (*Daemonorops draco*)：(株)中屋彦十郎薬局から購入した。

鉛丹、朱、ベンガラ、鉛白、カリウム明礬、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム：それぞれ特級四酸化三鉛 ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )、純度99%以上の硫化水銀 ( $\text{HgS}$ )、純度95%以上の三酸化二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、化学用ビス（炭酸）二水酸化三鉛 ( $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ )、特級硫酸カリウムアルミニウム12水和物 ( $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、特級炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ )、特級炭酸カリウム ( $\text{KCO}_3$ ) を和光純薬工業(株)から購入した。

象牙：象牙堂から購入した。

三千本膠：(株)放光堂から購入した。

#### 3.3 レーキの調製

レーキの調製は、吉岡らによる方法を参考にした（吉岡・福田：1996）。具体的な調製方法を次に記す。スティッ

クラック粉砕物 20 g を水 200 mL に浸け、80 °C で 20 分間加温し、ラックの色素を抽出した。コチニールの色素は、乾燥したコチニールカイガラムシ 4.0 g と水 200 mL とを用い、80 °C で 20 分間加温して、抽出した。スオウの色素は、蘇芳の心材 8.0 g と水 200 mL とを用い、80 °C で 20 分間加温して、抽出した。ニホンアカネの色素は、日本茜の根 5.0 g と水 200 mL とを用い、80 °C で 20 分間加温して、抽出した。ベニバナの色素は、乾燥した紅花の花弁 50 g を水でもみ洗い、可能な限り黄色色素を取り除いた後、残渣を室温で 30 分間、0.50% 炭酸カリウム水溶液 250 mL に浸して、抽出した。

ラック、コチニール、スオウ、ニホンアカネのレーキを調製するため、まず 2.0% のカリウム明礬水溶液に炭酸水素ナトリウムを加えて、液を pH7.0 に調整し、白濁させた。つぎに、この白濁液 19 mL に各々の抽出液 150 mL を加え、色素をレーキ化させた。ベニバナレーキについては、ベニバナの抽出液に 4.2% 酢酸水溶液を加えて pH4.0 に調整し、色素をレーキ化させて、調製した。各々のレーキ化させた液を一晩静置した後、遠心してレーキと上清とに分離し、メンブレンフィルターでろ過して、レーキを回収した。

比較試料の分析のため、5.0% 三千本膠でといた鉛白を塗布して白色下地とした板と、札状の象牙とを準備した。これらの白色下地の板と象牙とに、5.0% 三千本膠でといた赤色のレーキを塗布し、自然乾燥した。キリンケツ、鉛丹、朱、ベンガラについても 5.0% 三千本膠でといて、白色下地の板および象牙に塗布した。上記の手法によって作成した赤色色料の比較試料を図 3a, b に示した。

### 3.4 象牙の染色

象牙の染色は、絹の染色法を参考にして、一部条件を変えて行った (吉岡・福田：1996)。具体的な調製方法を次に記す。ラックの抽出液は、250 mL の水にスティックラック粉砕物 10 g を加え、85 °C で 30 分間加温して、調製した。また、この抽出液とは別に、250 mL の水にスティックラック粉砕物 30 g を加え、85 °C で 30 分間加温して、ラックで濃色に染色するための抽出液を調製した。コチニールの抽出液は、0.25 g の乾燥コチニール

表 1 赤色比較試料および正倉院宝物の可視分光分析  
Table 1 Visible reflectance spectroscopy of the red colorant references and the Shosoin treasures

| 試料             | $\lambda_{\max}$ , nm <sup>1</sup> |
|----------------|------------------------------------|
| 鉛白の下地に塗布した比較試料 |                                    |
| エンジレーキ         | 488, 525, 573                      |
| コチニールレーキ       | 485, 525, 583                      |
| スオウレーキ         | 515, 568                           |
| ニホンアカネレーキ      | 505, 553                           |
| ベニバナレーキ        | 548                                |
| キリンケツ          | 513, 555                           |
| 鉛丹             | 548                                |
| 朱              | 578                                |
| ベンガラ           | 568                                |
| 象牙に塗布した比較試料    |                                    |
| エンジレーキ         | 490, 525, 573                      |
| コチニールレーキ       | 488, 525, 575                      |
| スオウレーキ         | 515, 570                           |
| ニホンアカネレーキ      | 505, 550                           |
| ベニバナレーキ        | 533                                |
| キリンケツ          | 513, 555                           |
| 鉛丹             | 545                                |
| 朱              | 578                                |
| ベンガラ           | 565                                |
| 象牙を染めた比較試料     |                                    |
| エンジ            | 488, 525, 573                      |
| エンジ (濃色)       | 488, 528, 578                      |
| コチニール          | 488, 520, 563                      |
| スオウ            | 520, 570                           |
| ニホンアカネ         | 505, 550                           |
| ベニバナ           | 538                                |
| 正倉院宝物          |                                    |
| 漆金薄絵盤から脱落した蓮弁  | 490, 530, 580                      |
| 木画紫檀碁局         | 485, 525, 570                      |
| 紅牙撥鏝尺          | 490, 525, 580                      |

<sup>1</sup> 二次微分スペクトル (波長域: 400–800 nm) において、Savitzky–Golay 法を用いて算出

カイガラムシを水 250 mL に入れ、85 °C で 30 分間加温することにより得た。スオウの色素は、蘇芳の心材 0.25 g と水 250 mL とを用い、85 °C で 30 分間加温して、抽出した。ニホンアカネの色素は、1.0 g の日本茜の根と 250 mL の水とを用い、85 °C で 30 分間加温して、抽出した。ベニバナの色素は、乾燥した紅花の花弁 50 g を水でもみ洗い、可能な限り黄色色素を取り除いた後、0.50% 炭酸カリウム水溶液 250 mL を用いて室温で抽出した。

ラック、コチニール、スオウ、ニホンアカネの染色では、椿灰汁 10 mL に浸して媒染した象牙 3.2–3.6 g を用いた。ラックとニホンアカネの染色には、抽出液 90 mL に 4.2% 酢酸水溶液 10 mL を加えた溶液を染液とし、80 °C で 10 分間、象牙を染液に浸して、染色した。コチ

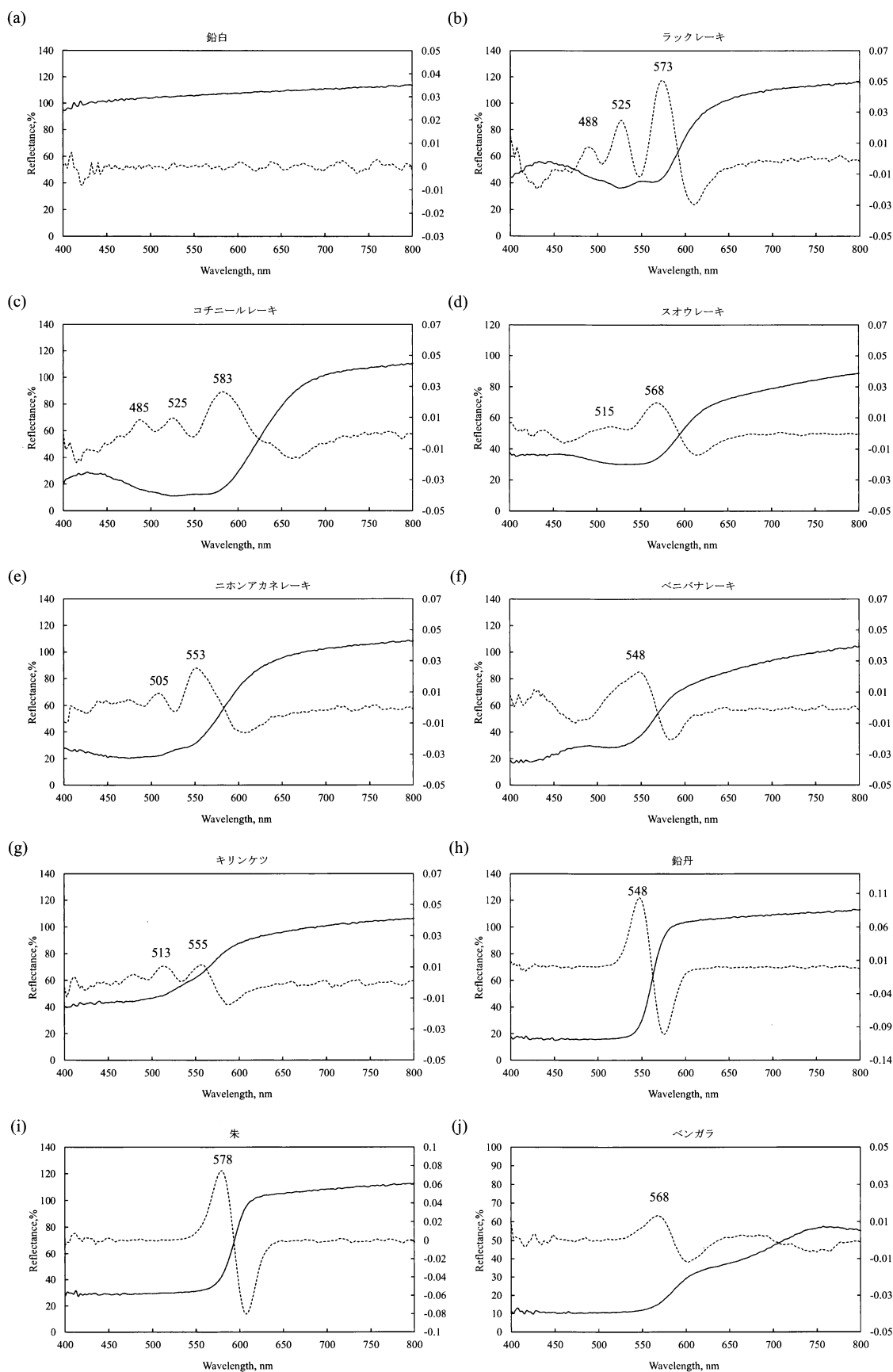


図4 鉛白の下地に塗布した赤色の比較試料の可視反射スペクトル（実線）および二次微分スペクトル（破線）： $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  下地 (a), ラックレーキ (b), コチニールレーキ (c), スオウレーキ (d), ニホンアカネレーキ (e), ベニバナレーキ (f), キリンケツ (g), 鉛丹 (h), 朱 (i), ベンガラ (j)

Fig. 4 Visible reflectance spectra (solid line) and second-derivative spectra (dashed line) of red colorant references painted on  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  ground (a), lac lake (b), cochineal lake (c), suo lake (d), akane lake (e), benibana lake (f), dragon's blood (g),  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (h),  $\text{HgS}$  (i), and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (j)

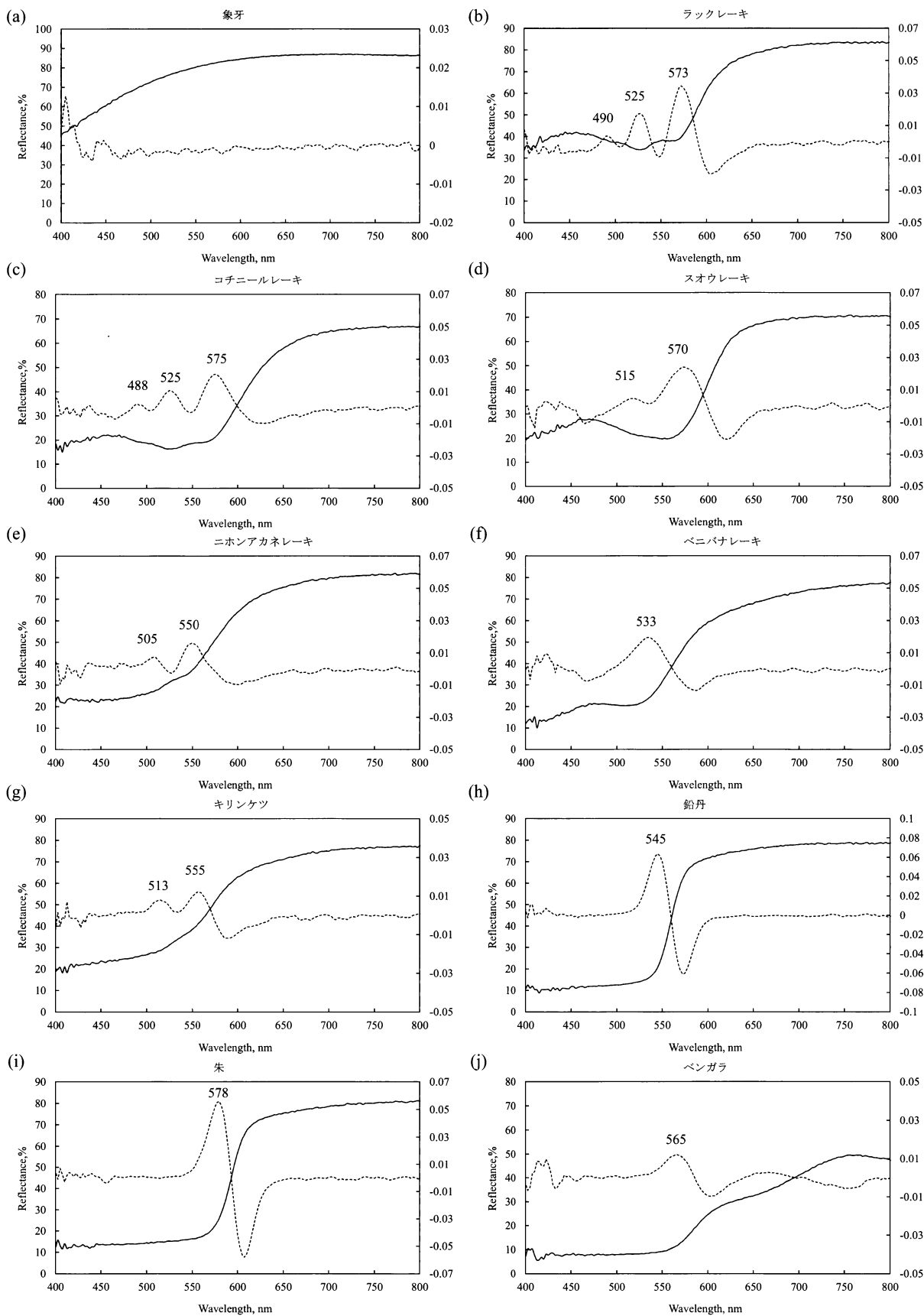


図5 象牙に塗布した赤色の比較試料の可視反射スペクトル（実線）および二次微分スペクトル（破線）：象牙（a）、ラックレーキ（b）、コチニールレーキ（c）、スオウレーキ（d）、ニホンアカネレーキ（e）、ベニバナレーキ（f）、麒麟ケツ（g）、鉛丹（h）、朱（i）、ベンガラ（j）

Fig. 5 Visible reflectance spectra (solid line) and second-derivative spectra (dashed line) of red colorant references painted on ivory: ivory (a), lac lake (b), cochineal lake (c), suo lake (d), akane lake (e), benibana lake (f), dragon's blood (g),  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (h),  $\text{HgS}$  (i), and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (j)



ニールについては、抽出液 30 mL に超純水を加えて 3 倍希釈した液に 4.2%酢酸水溶液 10 mL を加えて染液とし、60 °C で 3 分間染色した。スオウは、希酢酸は加えず、抽出液を 80 °C に加温して、そこに象牙を 5 分間浸して、染色した。ベニバナについては、抽出液を 3 倍に希釈した液 100 mL に 4.2%酢酸水溶液を加えて pH4.0 に調整し、この液に無媒染の象牙 3.6 g を浸して、40 °C で 25 分間染色した。上記の染色により得られた比較試料を図 3c に示した。

## 4. 可視反射分光分析

可視分光分析では、オーシャン옵ティクス社製の分光器：USB4000 とタングステン・ハロゲン光源：LS-1 に、同軸の光ファイバプローブ：R400-7-UV/Vis（コア径：400  $\mu$ m）を接続した装置を用いた。試料に対する照射角度は 45 °，光ファイバプローブと試料との平均距離は約 5 mm に設定した。スペクトル分解能は 2.5 nm とし、400~800 nm のスペクトルを取得した。標準板には、セラミックス製標準白色板（（財）日本色彩研究所）を用いた。反射スペクトルの二次微分には、計算ソフト：オリジン ver. 7.5 を使い、反射スペクトルを Savitzky-Golay 法（Savitzky and Golay：1964, Madden：1978）により、多項式次数：3 次，スムージングポイント：17 点の条件で計算した。

## 5. 結果と考察

### 5.1 鉛白や象牙に塗布した赤色色料の可視分光分析

既報において、毛を染色した赤色色料に関して、その反射スペクトルと二次微分スペクトル解析により判別可能であることが示されている（佐々木ら：2007）。本研究で扱う赤色色料は鉛白や象牙の下地に塗られた試料であり（図 3a, b），既報とは異なる状態にあるため、判別の可否を確認する必要がある。したがって、調製した赤色色料の比較試料の可視分光分析およびその二次微分スペクトル解析を行った。

鉛白の上に塗布した赤色色料について、可視反射スペクトルおよびその二次微分スペクトルを図 4 に示す。二次微分スペクトルにおける極大波長（ $\lambda_{\max}$ ）は表 1 にまとめた。二次微分は、反射スペクトルの極大・極小波長

を抽出するための解析法であり、この解析によって、より確度を高く色料を識別できる（佐々木ら：2007, Nakamura et al.：2009, 吉田：2011）。鉛白の二次微分スペクトルには、400~800 nm の波長域において、顕著な極大はみられなかった（図 4a）。ラックレーキの二次微分スペクトルでは、3 つの明瞭な極大がみとめられ、 $\lambda_{\max}$  は 488, 525, 573 nm であった（図 4b）。コチニールレーキの二次微分スペクトルは、 $\lambda_{\max}$  が 485, 525, 583 nm であり、ラックレーキに似たスペクトルであった（図 4c）。スオウレーキは、 $\lambda_{\max}$  が 588 nm であり、さらに 515 nm を極大とする幅広い不明瞭なピークが存在した（図 4d）。ニホンアカネレーキの二次微分スペクトルは、 $\lambda_{\max} = 505, 553$  nm であった（図 4e）。ベニバナレーキは、548 nm を  $\lambda_{\max}$  とするスペクトルであり、そのピークはやや幅広かった（図 4f）。キリンケツの二次微分スペクトルは、 $\lambda_{\max}$  が 513, 555 nm であった（図 4g）。赤色の無機顔料の比較試料として準備した鉛丹、朱、ベンガラの二次微分スペクトルでは、それぞれ、 $\lambda_{\max} = 548$  nm,  $\lambda_{\max} = 578$  nm,  $\lambda_{\max} = 568$  nm であった（図 4h~j）。これらの無機顔料のうち、ベンガラについては、その反射スペクトルにおいて、600 nm から 750 nm への波長域において反射率が上昇する特徴があった。鉛白下地に塗布した赤色色料の反射スペクトルや二次微分スペクトルは、それぞれに特有な形状と  $\lambda_{\max}$  値をもっており、ラックレーキとコチニールレーキとの区別をのぞいては、判別可能であることがわかった。

象牙に塗布した赤色色料についても分析し、鉛白の下地に塗布した赤色色料の二次微分スペクトルとほぼ同じスペクトルを得た（図 5, 表 2）。すなわち、本研究において検討した赤色色料のスペクトルは、鉛白や象牙の下地の違いによる影響をほとんど受けないといえる。

### 5.2 象牙を染めた赤色の可視分光分析

象牙を赤色に染めた比較試料について、可視反射スペクトルおよびその二次微分スペクトルを図 6 に示す。二次微分スペクトルにおける  $\lambda_{\max}$  値を表 1 に記す。なお、象牙の二次微分スペクトルにおいて顕著な極大はみとめられない（図 5a）。象牙を染めたラックの二次微分スペクトルは、 $\lambda_{\max}$  が 488, 525, 575 nm であり（図 6a），



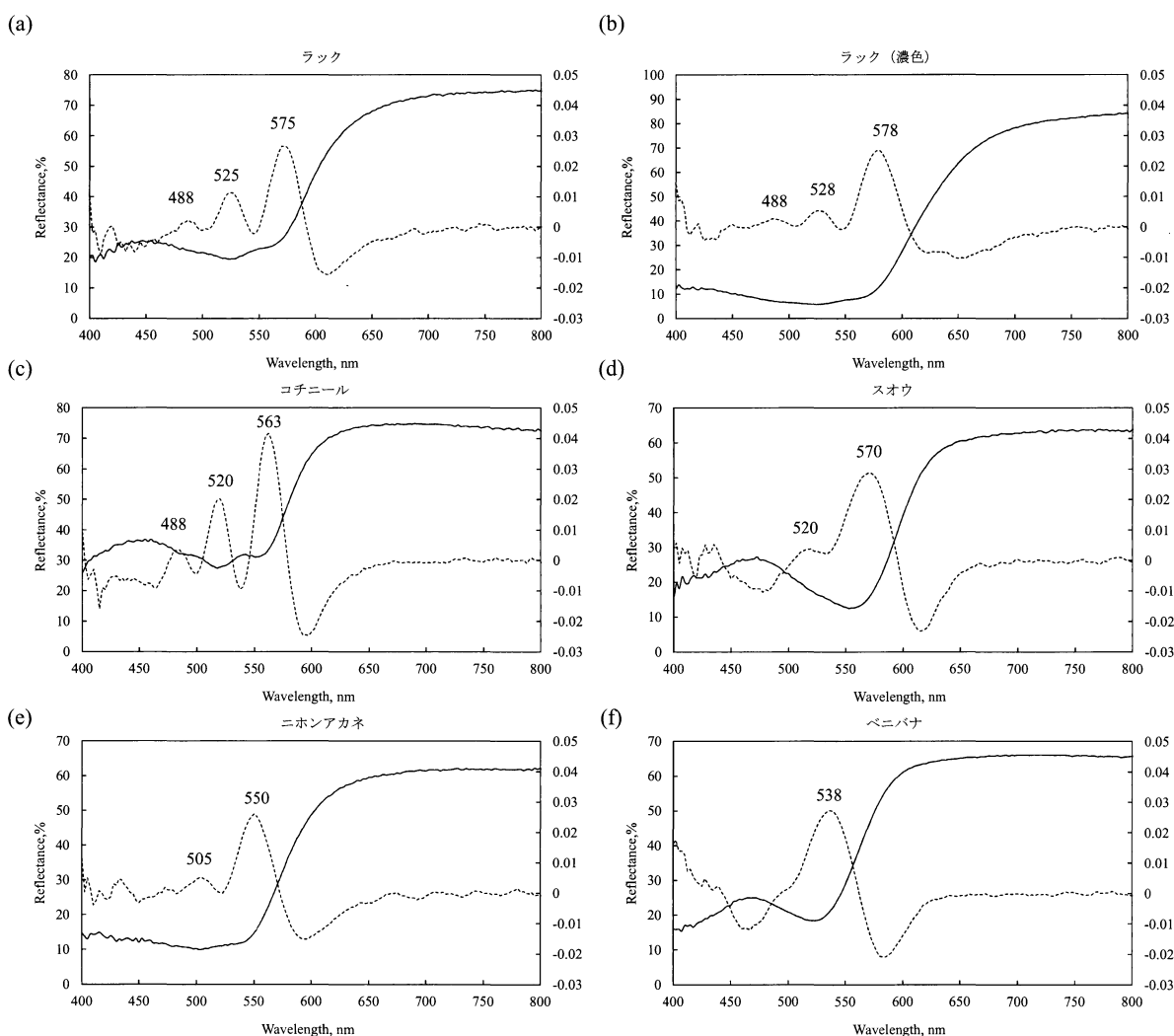


図6 象牙を染めた赤色の比較試料の可視反射スペクトル（実線）および二次微分スペクトル（破線）：ラック（a, b）、コチニール（c）、スオウ（d）、ニホンアカネ（e）、ベニバナ（f）

Fig. 6 Visible reflectance spectra (solid line) and second-derivative spectra (dashed line) of red colorant references dyed on ivory: lac (a, b), cochineal (c), suo (d), akane (e), and benibana (f)

ラックレーキのスペクトルに近い形状と $\lambda_{\max}$ 値を有することがわかった。ラックの赤色が濃色になると、反射スペクトルが飽和するため、その二次微分スペクトルにおける $\lambda_{\max}$ 値が高波長側へとシフトするピークがあったが、ラックに特有なスペクトルの形状は保持していた（図6b）。コチニールのスペクトルは、 $\lambda_{\max} = 488, 520, 563$  nmであり、コチニールレーキとほぼ同じスペクトルであった（図6c）。ラックとコチニールとを、可視反射スペクトルやその二次微分スペクトルによって区別することが難しいことは、前述したレーキの実験結果と同様である。スオウの二次微分スペクトルでは、520, 570 nmに極大がみられた（図6d）。ニホンアカネの二次微分スペクトルは、 $\lambda_{\max} = 505, 550$  nmであった（図6e）。ベニバナの二次微分スペクトルにおける $\lambda_{\max}$

は538 nmであった。（図6f）。

象牙で染めた赤色染料の反射スペクトルおよび二次微分スペクトルは、それぞれに特有なスペクトルの形状と $\lambda_{\max}$ 値をもっており、ラックとコチニールとの区別を除いて、判別可能であることがわかった。

### 5.3 正倉院宝物の可視分光分析

蓮弁の赤紫色は、鉛白の下地の上に塗布された赤色色料による発色である。この赤紫色の可視反射スペクトルおよびその二次微分スペクトルを図7aに示す。二次微分スペクトルにおける $\lambda_{\max}$ 値は表1に記す。二次微分スペクトルでは、明瞭な3つの極大がみられ、その $\lambda_{\max}$ は、490, 530, 580 nmであった。このスペクトルおよび $\lambda_{\max}$ 値は、ラックレーキやコチニールレーキとほぼ

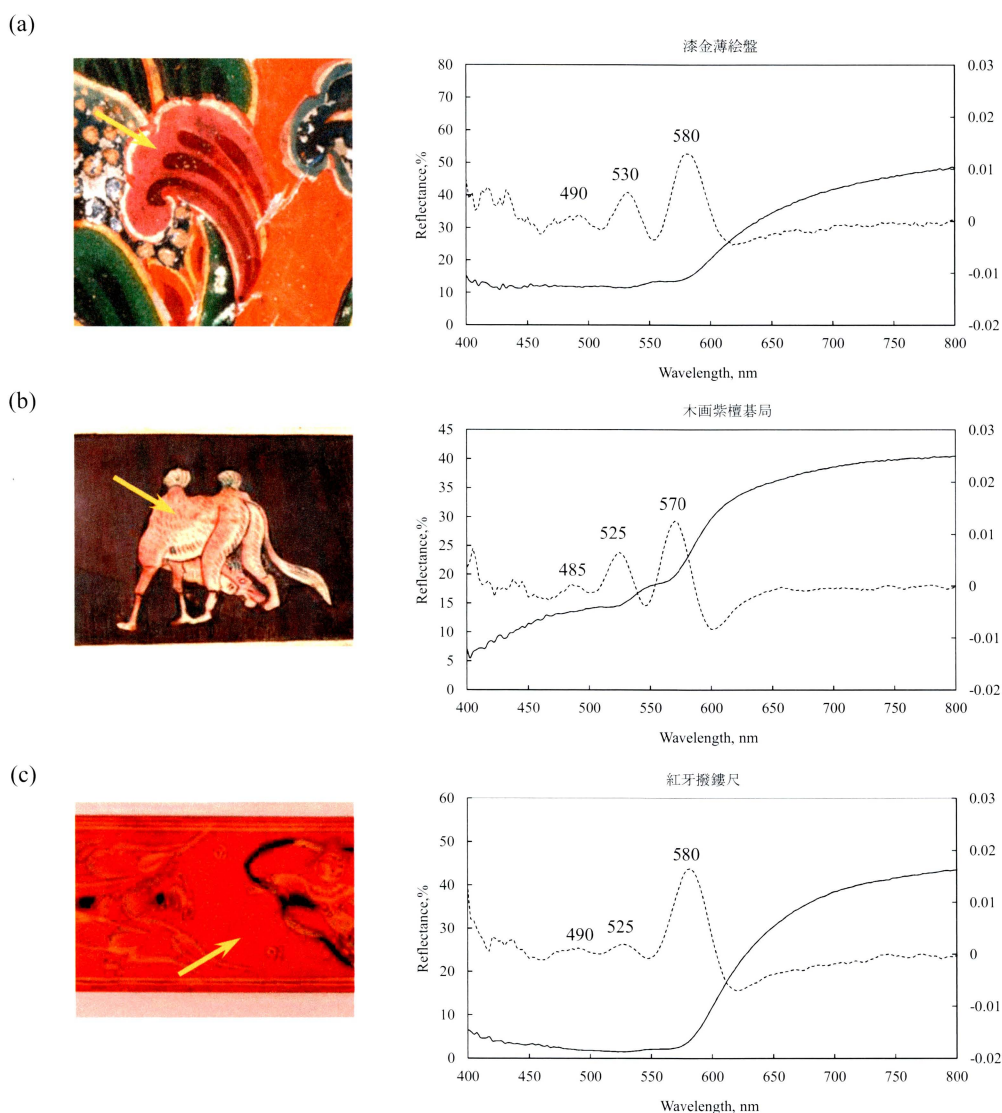


図7 正倉院宝物における測定箇所とその可視反射スペクトル（実線）および二次微分スペクトル（破線）：漆金薄絵盤から脱落した蓮弁（a）、木画紫檀碁局（b）、紅牙撥鏤尺（c）

Fig. 7 Analyzed points, visible reflectance spectra (solid line), and second-derivative spectra (dashed line) of the Shosoin treasures: a lotus petal from the lacquered incense burner tray (a), a go game board of sandalwood with marquetry (b), and an ivory *shaku* ruler stained red with *bachiru* carving (c)

一致した。

木画紫檀碁局の赤色は、象牙に塗布された赤色色料による発色である。この赤色の二次微分スペクトルにも、ラックやコチニールに特有な3つの極大がみられ、 $\lambda_{\max}$  値についても調製したラックレーキやコチニールレーキと近い値であった（図7b）。

紅牙撥鏤尺の赤色は、象牙を染めた赤色色料による発色である。この赤色のスペクトルと象牙を染めた赤色の比較試料のスペクトルとを比べた。紅牙撥鏤尺の赤色の二次微分スペクトルには、 $\lambda_{\max} = 490, 525, 580 \text{ nm}$  の3つの極大が存在し、ラックやコチニールに特有なスペクトルであった（図7c）。

宝物から取得したスペクトルと調製したラックやコチニールの比較試料のスペクトルとを比べると、特徴的な形状や $\lambda_{\max}$  値がおおむね一致していた。これは、ラックやコチニールなどの昆虫由来の色素化合物がアントラキノン骨格を有し、有機色料を構成する分子骨格の中でも、比較的、耐光性が優れることによる（柏木・山崎：1982, Degano et al.：2009）。

ラックは、インド、東南アジア、中国南部に産し、古代日本において用いられた色料である。一方、コチニールは、江戸時代初期に毛織物の形で伝来していたことが明らかとなっているが（福岡・齊藤：2006）、古代日本において中米産のコチニールが利用された可能性は、歴

史的観点から見て考えづらい。また、コチニールと同じカルミン酸を主成分とする *Porphyrophora* 属のカイガラムシ由来の赤色色料についても、産地はヨーロッパから西アジアであり、わが国を含め東アジアにおいて利用された記録はなく、奈良時代から伝わる正倉院宝物に用いられたとは状況的に考えにくい。したがって、蓮弁や基局、尺に用いられた赤色はラックによるものと推定できる。

奈良・平安時代には彩色方法のひとつとして暈縹彩色が流行った。これは同系統の色を段階的に濃淡の順に並べる方法で、今回調査した蓮弁の彩色もこの手法による。正倉院には天平宝字5年(761年)の法華寺金堂の天井板ならびに支輪板などの彩色に関連する文書があり(東京帝国大学:1940)、用いられた彩色材料が挙げられている。唐招提寺金堂の天井板や支輪、扉絵など(降幡ら:2007)、現存する奈良時代の寺院内部の彩色例などから推して、そこでも暈縹彩色が用いられていたことが確実である。法華寺金堂の彩色に使用された赤系色料としては、朱、鉛丹のほかに「烟子(烟紫)」の名がみえ、この色料は、当然製作時期が近接する正倉院の蓮弁の彩色にも用いられているはずである。このことから今回蓮弁で確認されたラックは、まさに当時エンジと呼ばれていたものに相当するものと考えられる。また、ラックは、

わが国を含め東洋の古代文献史料に染料として用いられた確実な記録は残っていないものの、本研究で採り上げた紅牙撥鏤尺の調査結果から8世紀にはラックによる染色が行われていたことが判明した。

## 6. さいごに

本論文では、光ファーバープローブを接続した可視反射分光装置による調査から、正倉院宝物にラックまたはコチニールなどのカイガラムシ由来の赤色色料が用いられていることがわかり、歴史的観点から考察すると、この赤色色料がラックであると推定されることを示した。また、ラックが正倉院文書などに見えるエンジに相当することが示唆された。さらに、紅牙撥鏤尺の分析からは、ラックが染料として用いられていたことが明らかとなった。染料としてのラックの利用は、東アジアの古代文献史料にははっきりとは記されていない新たな知見である。ラックいわゆるエンジの詳しい劣化・保存に関する研究は、検討課題として残されているが、今後の正倉院宝物の色料調査の進展によって、1250年以上経た色料の保存状態が明らかになる可能性は高い。我々の色料の科学的調査の結果が、宝物の今後の保存に役立てられることが期待される。

## 引用文献

- 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料に関する材質調査報告」 奈良文化財研究所紀要 pp.32-33
- 柏木希介・山崎青樹 1982 「天然染料の耐光堅ろう性」 古文化財の科学 pp.54-65
- 佐々木良子・松原淳子・岡田文男・土橋理子・佐々木健 2007 「紫円文コプト織り(奈良公園シルクロード交流館蔵)の材質分析ー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ー」 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 「『白紵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・深江亮平・佐々木健 2013 「臙脂綿に用いられた赤色成分の化学分析」 文化財保存修復学会誌 56 pp.37-50
- 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.475-479
- 下山進・野田裕子・勝原伸也 1998 「光ファイバーを用いる三次元蛍光スペクトルによる日本古来の浮

- 世絵版画に使用された着色料の非破壊同定」 分析化学 47 pp.93-100
- 東京帝国大学編 1901 『大日本古文書 巻1』東京帝国大学文学部史料編纂所 571 p
- 東京帝国大学編 1940 『大日本古文書 巻25』東京帝国大学文学部史料編纂所 pp.326-331
- 永嶋正春 1978 「粉地彩絵八角几の彩色」『正倉院の木工』 日本経済新聞社 pp.191-201
- 中村力也・成瀬正和 2013 「年次報告－調査3 木工品2）南倉37 漆金薄絵盤 甲（蓮弁）」 正倉院紀要 35 pp.47-48
- 中村力也・田中陽子・尾形充彦・成瀬正和 2013 「年次報告－調査7染料調査1）中倉37 紅牙撥鏤尺第1～4号」 正倉院紀要 35 pp.66-69
- 成瀬正和 2004 「正倉院宝物に用いられた無機顔料」 正倉院紀要 26 pp.13-60
- 成瀬正和・西川明彦・三宅久雄 2004 「年次報告－調査2 木工品3）南倉37漆金薄絵盤 甲（剥落 蓮弁）」 正倉院紀要 26 pp.73-75
- 成瀬正和 2008 「奈良時代の顔料文化」 佛教藝術 298 pp.63-82
- 西川明彦 2013 「木画紫檀基局と金銀亀甲基局龕」 正倉院紀要 35 pp.1-18
- 西川明彦・山片唯華子・中村力也・成瀬正和 2012 「年次報告－調査3 木工品3）北倉36 木画紫檀基局」 正倉院紀要 34 pp.92-99
- 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
- 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
- 降幡順子・脇谷草一郎・高妻洋成・肥塚隆保 2007 「国宝唐招提寺金堂顔料分析調査」 奈良文化財研究所紀要 2007 pp.38-39
- 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
- 三好正毅・松田泰典 1987 「赤色及び紫色天然染料による染色絹布のレーザー励起蛍光と反射スペクトル」 古文化財の科学 32 pp.47-53
- 山崎一雄 1987 「正倉院絵画の技法と顔料」『古文化財の化学』 思文閣出版 pp.101-119
- 横山操・中村力也・成瀬正和・村上由美子・東村純子・遠藤利恵・泉拓良 2015 「京都大学総合博物館所蔵コプト織物の調査：分光法による染料分析」考古学と自然科学 68 pp.1-19
- 吉岡幸雄・福田伝士 1996 『自然の色を染める－家庭でできる植物染』 紫紅社 207 p
- 吉田直人・三浦定俊 2005 「紫外・可視反射スペクトル法による染料非破壊分析のための基礎研究(1)」 保存科学 44 pp.17-24
- 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
- Brosseau, C.L., Gambardella, A., Casadio, F., Graywacz, C.M., Wouters, J. and Van Duyne, R.P. 2009 “Ad-hoc surface-enhanced Raman spectroscopy methodologies for the detection of artist dye-stuffs: Thin layer chromatography-surface enhanced Raman spectroscopy and in situ on the fiber analysis” Analytical Chemistry 81 pp.3056-3062

- Cardon, D. 2007 "Vermilion, scarlet and crimson: Scale insect sources of anthraquinone dyes" In: "Natural dyes" Archetype Publications pp.607-666
- Graaff, J.H.H. 2004 "Coccid dyestuff" In: "The colourful past" Archetype Publications pp.52-91
- Degano, I., Ribechini, E., Modugno, F. and 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
- Leona, M. and Winter, J. 2001 "Fiber optics reflectance spectroscopy: A unique tool for the investigation of Japanese paintings" *Studies in Conservation* 46 pp.153-162
- Madden, H.H. 1978 "Comments on the Savitzky-Golay convolution method for least-squares-fit smoothing and differentiation of digital data" *Analytical Chemistry* 50 pp.1383-1386
- Miliani, C., Domenici, D., Clementi, C., Presciutti, F., Rosi, F., Buti, D., Romani, A., Laurencich Minelli, L. and Sgamellotti, A. 2012 "Colouring materials of Pre-Columbian codices: Non-invasive *in situ* spectroscopic analysis of the Codex Cospi" *Journal of Archaeological Science* 39 pp.672-679
- Nakamura, R., Tanaka, Y., Ogata, A. and 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. and 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
- Orska-Gawryś, J., Surowiec, I., Kehl, J., Rejniak, H., Urbaniak-Walczak, K. and Trojanowicz, M. 2003 "Identification of natural dyes in archaeological Coptic textiles by liquid chromatography with diode array detection" *Journal of Chromatography A* 989 pp.239-248
- Savitzky, A. and Golay, M.J.E. 1964 "Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures" *Analytical Chemistry* 36 pp.1627-1639
- Schweppe, H. and Roosen-Runge, H. 1986 "Carmine-cochineal carmine and krmes carmine" In: Feller, R.D. (ed.) "Artists' pigments: A hand book of their history and characteristics volume 1" Cambridge University Press pp.255-283
- Vandenabeele, P., Edwards, H.G.M. and Moens, L. 2007 "A decade of Raman spectroscopy in art and archaeology" *Chemical Reviews* 107 pp.675-686
- Wouters, J. and Verhecken, A. 1989 "The coccid insect dyes: HPLC and computerized diode – array analysis of dyed yearns" *Studies in Conservation* 36 pp.189-200
- Wouters, J. 1994 "Dye analysis in a broad perspective: A study of 3rd to 10th century Coptic textiles from Belgian private collections" *Dyes in History and Archaeology* 13 pp.38-45

(2014 年 6 月 13 日受付, 2015 年 3 月 15 日受理)

# Lac Colorant Found in the Shosoin Treasures by Visible Reflectance Spectrometry

---

Rikiya Nakamura and Masakazu Naruse

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

---

The Shosoin Repository, located on the grounds of the Todaiji Temple in Nara, Japan, contains a rich variety of valuable artifacts, known as the “Shosoin treasures”. These treasures have been handed down since the eighth century and include Buddhist altar articles, ritual equipment, furniture, costumes, stationaries, arms, and ancient documents. With the aim of elucidating ancient Japanese colorants and conserving these treasures for the future, we performed non-destructive analysis of the red colorant found in the Shosoin treasures by fiber-optic reflectance spectrometry in the visible region. Three artifacts were analyzed: a lacquered and painted incense tray in the shape of a lotus flower, a *go* game board of sandalwood with marquetry, and an ivory *shaku* ruler stained red using the *bachiru* technique. Visible reflectance spectra and second-derivative spectra of the red sections on the artifacts were compared with those of red colorant references, such as lac, cochineal, sappanwood (*suo*), safflower red (*benibana*), dragon’s blood resin (*kirinketsu*), minium (*entan*), cinnabar (*shu*), and iron oxide (*bengara*). The spectra of the red sections of the artifacts were similar to those of scale insect-based colorants such as lac and cochineal. These red colorants from scale insects had been used to produce the color described in ancient Japanese historic sources as *enji*, and our results indicate that the colorants were used not only as a paint but also as a dye. This historic knowledge led to the use of lac colorant in the treasures.