

# 正倉院宝物の螺鈿らでんに用いられた 接着剤の赤外分光分析

中村 力也・成瀬 正和

●キーワード：正倉院宝物 (Shosoin treasure), 螺鈿 (mother-of-pearl inlay), 接着剤 (adhesive), 全反射吸収赤外分光 (attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy: ATR-FTIR), デンプン糊 (starch paste), 乳香 (frankincense), 薰陸 (Indian mastic), 非破壊分析 (non-destructive analysis)

## 1. はじめに

螺鈿らでんは、貝を文様の形に整え、工芸品の表面を装飾する技法であり、文様に象った貝は、木や金属でできた胎に、接着剤を用いて貼り付けられている。螺鈿は、8世紀に中国・唐で生まれ隆盛を誇るが、本場中国ではいったん衰退し、その後、明代頃より再び漆工技法のひとつとして盛んになる (河田：1983)。一方、螺鈿技法を受容した我が国では、8世紀頃より漆工芸品を中心に、装飾技法として定着した。正倉院宝物の螺鈿は、奈良時代から伝世し、現在 21 点を数える。その多くは中国で製作されたと考えられるものの、檜和琴など確実に我が国で作られたものも含まれている (和田ら：1996, 荒川：1998, 北村：2008, 成瀬：2009)。

宝物に用いられた接着剤の分析は、工芸史の解明のみならず、保存・修理方針の策定のために、重要な役割を担っている。世界では、最古の接着剤とされるアスファルトをはじめとして (Boëda et al. : 1996), 旧石器時代や青銅器時代, 鉄器時代, ローマ/エジプト時代の遺品 (Hayek et al. : 1990, Regert & Rolando : 2002, Ribechini et al. : 2009, Cârçiumaru et al. : 2012) や、絵画の支持体 (Castellani et al. : 2001) に用いられた接着剤の分析が行われている。また最近、中国・漢代の遺跡から出土した陶俑が調査され、当時に使われた接着

剤として、膠が同定されている (Wei et al. : 2012)。一方、我が国における古代に使われた接着剤の調査・分析例はまだ少ない。

文化財に用いられた接着剤分析のための機器としては、ガスクロマトグラフ装置 (Castellani et al. : 2001, Ribechini et al. : 2009, Luo et al. : 2012) や、高速液体クロマトグラフ装置 (真貝・杉下：1990), 質量分析装置 (Regert et al. : 2002, Ribechini : 2009), フーリエ変換赤外分光 (FTIR) 装置 (高妻：1999) などがあり、電気泳動装置 (真貝ら：1992) を用いた分析も報告されている。この中で、FTIR は、拡散反射法や全反射吸収法 (ATR) を使って、非破壊分析が可能であり、短時間の測定で数十  $\mu\text{m}^2$  の範囲を分析できる (Derrick et al. : 1999)。この利点が認められ、FTIR は、接着剤だけでなく固着剤 (Sarmiento : 2011), 塗料 (達家 : 1967, 見城 : 1978, Derrick et al. : 1989, 赤田 : 2012), 顔料 (Prati et al. : 2009), 繊維 (Chen & Jakes : 2001, 佐藤 : 2005, 奥山ら : 2010) などの材質分析に適用され、文化財科学の分野で成果を上げている。正倉院宝物についても、木工芸品に使われた接着剤の同定に FTIR を応用している (中村・成瀬 : 2012)。

本報では、正倉院宝物の螺鈿に用いられた接着剤の素材を明らかにするため、螺鈿宝物からの脱落片を使って、そこに残る接着剤を科学分析した結果について述べる。

FTIR では ATR 法を用い、試料を採取することなしに、脱落片の接着痕を ATR のゲルマニウム (Ge) 結晶に接触させるだけの非破壊手法により実施した。古代に用いられたと考えられる標準試料を比較検討し、その後、実試料のスペクトルと比較して、宝物に用いられた接着剤の素材を同定した。スペクトルを解析した結果、正倉院宝物の螺鈿に用いられた接着剤のほとんどは乳香であったことを本報において報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 正倉院宝物

螺鈿紫檀五絃琵琶 (図 1) は聖武天皇の遺愛品であり、天平勝宝 8 歳 (756 年) に光明皇后から東大寺へ献納された。琵琶の槽の背面には螺鈿や玳瑁を象嵌し、花葉・鳥などの文様を表しており、螺鈿脱落片 a は葉の文様からの脱落したものである (図 1 a)。螺鈿脱落片 b, c は、平螺鈿背鏡など、樹脂地螺鈿が用いられた宝物からの脱落片である。これらには、螺鈿表面と面一となる赤褐色の樹脂様物質が付着している (図 1 b, c)。このうち、螺鈿脱落片 c には、宝物の整理に際し、紙片が貼り付けられているが、接着面は螺鈿が宝物から脱落したままの状態を保管されており、残る接着剤は当初のものである。螺鈿脱落片 d の原宝物は不明である (図 1 d)。螺鈿脱落片 e は、玳瑁螺鈿八角箱 (図 1) の側面に表された蓮の文様からの脱落片である (図 1 e)。

螺鈿脱落片 a~e は、昭和時代の宝物整理の過程で、多数の古裂塵芥類の中から発見された断片であり、その裏面に残る褐色の接着剤はすべてオリジナルである。いずれも FTIR では、螺鈿脱落片に残る接着剤を試料採取することなく、そのまま分析した。

### 2.2 比較試料

螺鈿の接着剤を同定するにあたり、比較試料として、牛膠、大豆糊、米糊、小麦糊、漆、麦漆、アスファルト、乳香 2 種、薫陸 2 種を用意した。比較試料の選定理由に関しては、結果と考察の項で述べる。牛膠は、天野山文化遺産研究所から提供されたものである。大豆糊、米糊、小麦糊の原料である大豆、米、小麦粉については、市販品を購入した。漆、麦漆は、漆芸家・北村昭斎氏、北村

繁氏が調製した試料である。アスファルトは、秋田県で採取された試料である。インド乳香 (*Boswellia serrata*)、乳香 (*Boswellia carterii*, ソマリア産) については、それぞれネイチャーガイダンス、(株) パレットから購入した。薫陸は、米田該典氏から提供されたもの (以後、薫陸 a と記す)、および (株) 山田松香木店から購入したもの (以後、薫陸 b と記す) を試料とした。現代の薫陸の基原植物は、*Pistacia khinjuk* とされているが、その実体は不明であり (難波: 1994a)、入手できた 2 つの薫陸の性状は、異なるものであった。具体的に記すと、薫陸 a は水を加えると軟化するが、薫陸 b は水を加えても状態変化がほとんどない試料であった。

牛膠、米糊、小麦糊、乳香、薫陸 a については、温水または熱水で原料を軟化させて、スライドガラス上で風乾した試料を分析した。牛膠、乳香、薫陸 a は 60 °C、米糊、小麦糊は 95 °C の水を使って接着剤を調製した。大豆糊については、既報の文献 (岡田・秋本: 1998, 中村・成瀬: 2012) を参考にし、温水で膨潤させた原料を粉碎した後、残渣を除いた懸濁液をスライドガラス上で風乾し、分析試料とした。漆、麦漆については、手板上で自然乾燥した試料を分析に用いた。アスファルトについては、クロロホルム抽出物をスライドガラス上に塗布し、分析試料とした。薫陸 b については、原料をスライドガラス上で熱溶融させて試料とし、分析した。

### 2.3 多糖の抽出

乳香に含まれる多糖の抽出は、既報を参考にした (Jones & Numm: 1955)。乳棒で粉碎したインド乳香 (0.31 g) を計りとり、メタノール 25 mL を加えて、80 °C で 20 分間還流した。放冷後、上澄を取り除いた残渣に再びメタノール 25 mL を加え、20 分間の還流操作をさらに 2 回繰り返した。残渣をメタノールで洗浄した後、真空乾燥し、乳香に含まれていた多糖を分画した (収率: 23%)。

### 2.4 FTIR

FTIR では、バイオラッド社製 FTS-135 に UMA-500 を付属させた顕微 FTIR 装置を用いた。顕微部分にカセグレン鏡を取り付け、そこに Ge 結晶を装着し、一回

反射による ATR 測定を実施した。測定条件は、波数範囲：4000~800  $\text{cm}^{-1}$ ，積算回数：8 回，分解能：8  $\text{cm}^{-1}$  である。2 次微分スペクトルは、FTIR で得られたスペクトルを Savitzky-Golay 法 (Savitzky & Golay : 1964, Madden : 1978) により 9 ポイントで平滑化し、

2 次微分処理したものである。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 比較試料の選定

比較試料を選ぶにあたっては、やみくもに接着剤にな



図1 螺鈿紫檀五絃琵琶，玳瑁螺鈿八角箱および本研究で分析された螺鈿脱落片 (a~e) 螺鈿脱落片画像中のスケールバーは、1.0 mm を示す。

Fig. 1 The five-stringed *biwa* lute of red sandalwood with mother-of-pearl inlay, the octagonal box covered with tortoiseshell and decorated with mother-of-pearl inlay, and five mother-of-pearl fragments(a~e) from the Shosoin treasures. The bars shown in the photos of the fragments indicate 1.0 mm.

り得る天然素材を候補とするのではなく、当時の遺品に用いられていると考えられる接着剤、あるいは、文献史料に記された接着剤を候補とした。正倉院宝物の螺鈿製品の多くは、中国・唐で作られたと考えられるが、中国では7~10世紀頃の工芸技術史料が現存しないため、我が国の当時の史料である『正倉院文書』、『延喜式』を用いた。当時の日本では、工芸技術の多くを直接・間接的に中国から学んでいたため、『正倉院文書』、『延喜式』にみえる接着剤を念頭におくことは、妥当なことであろう。

螺鈿の接着剤を同定するため、用意した比較試料は、牛膠、大豆糊、米糊、小麦糊、漆、麦漆、アスファルト、乳香2種、薰陸2種である。日本古代の文献史料『正倉院文書』、『延喜式』には、古代の接着剤として、膠、大豆糊、米糊や小麦糊といったデンプン糊、麦漆、薰陸が記されている(表1)。以後、本報では、米糊と小麦糊をあわせてデンプン糊と記載する。膠、デンプン糊、麦漆は、今日においても、工芸品の製作や文化財修理に用いられており、なじみの深い接着剤である。古代文献史料における接着剤の記述内容をみると、膠は厨子や箱などの調度品、刀を納める鞘の接着などに用いられたことがわかる。ちなみに、「阿膠」とは牛膠のことを指す。デンプン糊は、箱や輿、屏風に用いたことがわかる。麦漆は、宝蓋の接着剤として用いた記録がある。大豆糊は、今日ではほとんど使用されることはないが、古代には、紙を継ぐために、多用された接着剤である(岡田・秋本:1998)。また、瀝青いわゆるアスファルトは、我が国でも縄文時代の遺跡から出土した石鏃の固定や、破損した土器の接合などに用いられており(小林:1964)、8世紀においても接着剤として使用されていた可能性がある。布海苔については、『正倉院文書』に食用としての記述があるもの、接着剤としての記録はないため、用いられた可能性は低いと判断し、今回の接着剤調査における比較試料の候補からは除外した。

選定した比較試料のうち、薰陸と乳香を候補としたことについて説明すると、まず、『正倉院文書』として収められている天平6年(734年)『造仏所作物帳』において、興福寺西金堂造営に関連して製造された仏具などに用いられた各種素材が記される中で、「薰陸小八両雌黄和合料」

「雌黄小七両玉緒糸端等固料」との記載がある。これを素直に理解すると、玉を糸に固定するための素材として雌黄(=石黄)を小八両、雌黄に加えるものとして薰陸を小八両、計上したことになる。ただし、石黄は接着成分には成り得ず、この場合の接着成分は薰陸であることが推定できた。つぎに、実際の正倉院宝物の各種脱落部分の蛍光X線分析により、肉眼で樹脂様物質が付着する箇所から、ヒ素(As)やイオウ(S)が検出される事例が認められるようになったことから(成瀬・西川:2005)、その樹脂様物質を薰陸と考えた。ただし薰陸は古来より乳香と、名称や実体を取り違えられることが多い(山田:1979)、一連の接着剤分析では、その比較試料として薰陸だけではなく乳香も用いた。

薰陸とは、古代より本草書に記され、生薬や香の原料などに利用されてきた天然樹脂である(難波:1994a)。現代の薰陸は、*Pistacia khinjuk*の樹脂とされる一方、古代の薰陸は、現代の乳香と同じものとして扱われていたことが中国の古い史料に記されている(難波:1994b)。乳香は、アフリカ、アラビア半島、インドに植生する*Boswellia*属植物から分泌される天然樹脂であり、ボスウェリア酸などのトリテルペノイドと多糖とを含む(Tucker:1986, Evershed et al.:1997, Mathe et al.:2004, Hamm et al.:2005)。

### 3.2 比較試料の FTIR

個々の比較試料の FTIR により取得した1次スペクトルを比較したところ、膠、大豆糊、デンプン糊、麦漆、アスファルトは互いに区別できることがわかった(図2)。

膠と大豆糊は、それぞれコラーゲン、カゼインと呼ばれるタンパク質が主成分である。膠や大豆糊の1次スペクトルには、アミドI(C=O伸縮)、II(N-H変角)、III(C-N伸縮)に帰属されるタンパク質特有のバンドが存在した(図2a, b)。両者の指紋領域のバンドは異なる部分があり、区別できる(中村・成瀬:2012)。

デンプン糊は多糖系接着剤であるため、1200~1000 cm<sup>-1</sup>に、多糖に特有な幅広いバンドがみられた。加えて、このバンドの中には、4本の明瞭なバンドが存在した(図2c)。これらのデンプン糊に特有なバンドは、多糖の環状エーテルや水酸基のC-O伸縮に帰属される。

表1 日本古代文献史料にみえる接着剤  
Table 1 Ancient adhesives described in Japanese historic sources

接着剤	古文書名称	年次	引用	用語	対象(用途)
膠	造仏所作物帳 (正倉院文書)	天平6年5月1日	大日本古文書1巻555頁	膠	厨子, 裁銅文(金薄の貼付)
膠	造石山院所解案 (正倉院文書)	天平宝字6年4月4日	大日本古文書15巻181頁	阿膠	高座
膠	造石山寺所雜物用帳 (正倉院文書)	天平宝字6年4月9日	大日本古文書15巻325頁	膠	高座
膠	造石山院所解案 (正倉院文書)	天平宝字6年間12月29日	大日本古文書16巻242頁	阿膠	高座
膠	延喜式卷17内匠寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻447頁 <sup>1</sup>	膠	刀子, 御太刀, 御帳, 御輿, 厨子, 斗帳, 輿
膠	延喜式卷17内匠寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻447頁 <sup>1</sup>	阿膠	小行障, 大翳笥, 大笠柄, 椀壺, 沓笥, 車榻, 腰輿, 膳櫃, 櫛机
膠	延喜式卷26主税寮上	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻643頁 <sup>1</sup>	膠	雜綾機
膠	延喜式卷34木工寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻783頁 <sup>1</sup>	膠	倚子, 床子, 大祓刀(鞘の 接合), 刀子(鞘の接合)
膠	延喜式卷49兵庫寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻985頁 <sup>1</sup>	膠	大祓横刀(鞘の接合)
大豆糊	千部法花経料雜物納帳 (正倉院文書)	天平21年1月24日	大日本古文書3巻8頁	糊大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	千部料紙并緒軸帙雜物納帳 (正倉院文書)	天平21年5月27日	大日本古文書3巻 219・220頁	糊大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	造東大寺司解 (正倉院文書)	天平勝宝2年10月12日	大日本古文書3巻467頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	写経料紙受納帳 (正倉院文書)	天平19年9月27日	大日本古文書9巻451頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	千部法花経料紙緒軸帙納帳 (正倉院文書)	天平21年1月27日	大日本古文書10巻9頁	糊大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	写疏所解案 (正倉院文書)	天平20年11月4日	大日本古文書10巻83頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	写一切経所裝潢紙充帳 (正倉院文書)	天平20年6月4日	大日本古文書10巻267頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	東大寺写経所解案 (正倉院文書)	天平20年7月10日	大日本古文書10巻309頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	請大般若経料紙筆墨帳 (正倉院文書)	天平勝宝元年11月7日	大日本古文書11巻94頁	糊大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	写書所解案 (正倉院文書)	天平勝宝2年7月16日	大日本古文書11巻329頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	写経所紙筆軸等納帳 (正倉院文書)	天平勝宝2年9月10日	大日本古文書11巻387頁	糊大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	写千卷経所食物用帳 (正倉院文書)	天平宝字2年7月11・26日, 8月5・11・ 19・26日	大日本古文書13巻293・302・306・311・ 315・470頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	後金剛般若経師食物用帳 (正倉院文書)	天平宝字2年9月19・25・28日, 10月 1・5日	大日本古文書14巻 81・84・86・88・90頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	奉写一切経所解案 (正倉院文書)	天平宝字5年4月2日	大日本古文書15巻48頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	十二灌頂経用度文 (正倉院文書)	天平宝字6年11月22日	大日本古文書16巻16頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	写千卷経所食物用帳 (正倉院流出文書 [所在不明])	天平宝字2年7月21日	大日本古文書25巻249頁	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	延喜式卷13図書寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻383頁 <sup>1</sup>	大豆	紙(継ぎ)
大豆糊	延喜式卷16陰陽寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻435頁 <sup>1</sup>	大豆	紙(継ぎ)
米糊	延喜式卷17内匠寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻447頁 <sup>1</sup>	米	腰帶
米糊	延喜式卷17内匠寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻447頁 <sup>1</sup>	糯米	御帳, 御輿, 腰車, 牛車, 斗帳, 屏風, 輿, 腰輿, 屏 風(布貼り)
米糊	延喜式卷49兵庫寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻985頁 <sup>1</sup>	糯米	楯
小麦糊	造仏所作物帳 (正倉院文書)	天平6年5月1日	大日本古文書1巻 579・581頁	小麦粉	火爐机(布貼り), 香印盤
小麦糊	延喜式卷17内匠寮	延長5年12月26日編纂	国史大系26巻447頁 <sup>1</sup>	小麦	革箱, 御輿, 腰車, 屏風 (紙貼り), 腰輿
麦漆	造仏所作物帳 (正倉院文書)	天平6年5月1日	大日本古文書1巻562頁	小麦粉, 漆	宝蓋
薰陸	造仏所作物帳 (正倉院文書)	天平6年5月1日	大日本古文書1巻561頁	薰陸	ガラス玉(糸への固定)

<sup>1</sup>『新訂増補国史大系』(吉川弘文館, 1937)による。

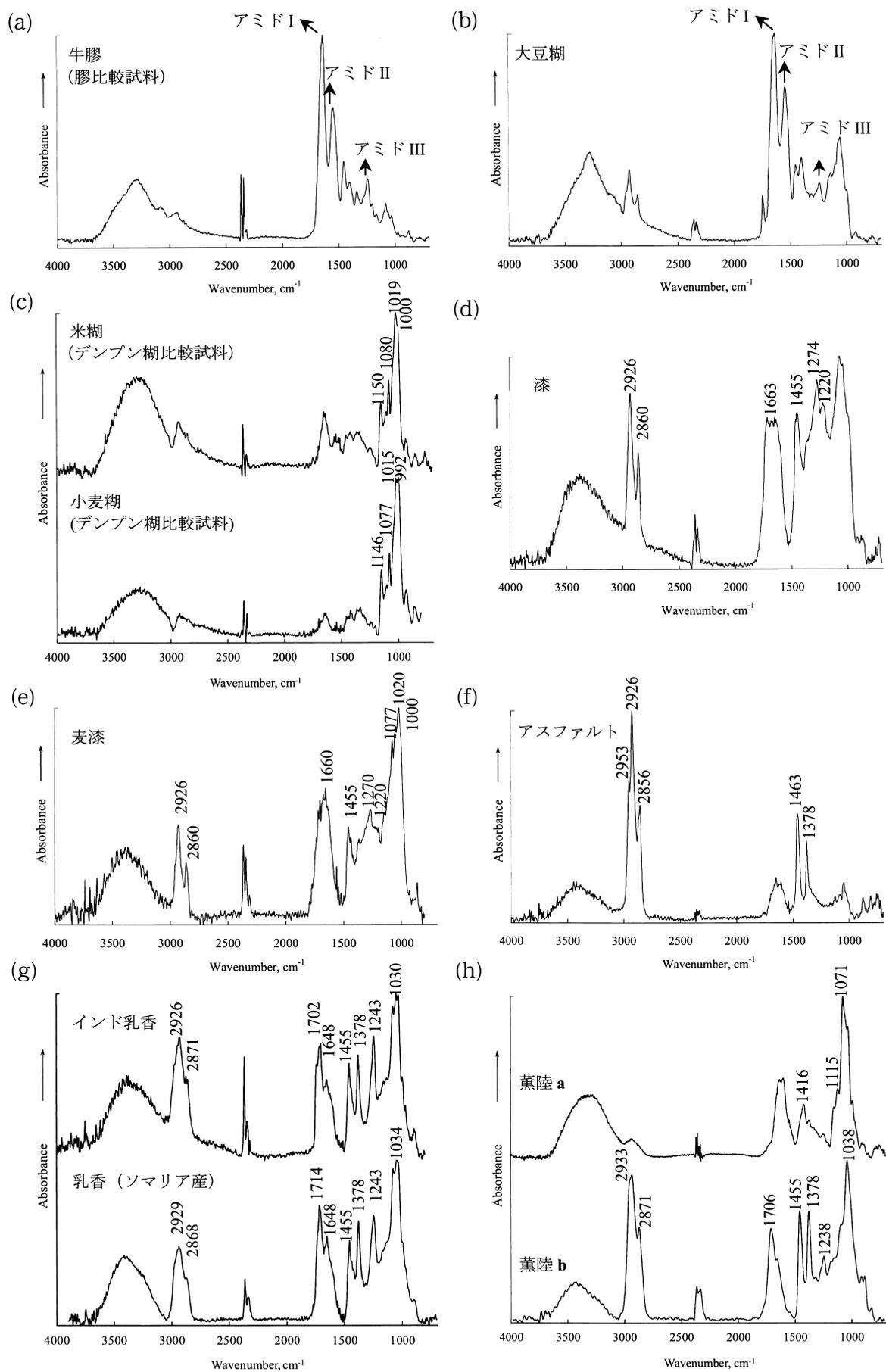


図2 比較試料のFTIR スペクトル；牛膠（膠比較試料）(a)，大豆糊 (b)，米糊および小麦糊（デンプン糊比較試料）(c)，漆 (d)，麦漆 (e)，アスファルト (f)，乳香 (g)，薰陸 (h)

Fig.2 FTIR spectra of adhesive references; cow skin glue (animal skin glue reference) (a), soy bean glue (b), rice and wheat pastes (starch paste references) (c), *urushi* (d), *muguri urushi* (e), bitumen (f), frankincense (g), and Indian mastic (h).

デンプン糊である米糊と小麦糊とを比較したが、スペクトルの形状やバンドの波数はほぼ同じであり、両者を区別することは難しいことがわかった。

麦漆は、漆と小麦粉由来のデンプン糊とを混合して調製した接着剤であり、FTIR では、漆とデンプン糊のそれぞれのバンドを併せもつスペクトルが得られた（図 2 c～e）。すなわち、麦漆のスペクトルには、 $2926\text{ cm}^{-1}$ 、 $2860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1660\text{ cm}^{-1}$ 、 $1455\text{ cm}^{-1}$ 、 $1270\text{ cm}^{-1}$ 、 $1220\text{ cm}^{-1}$  に漆特有のバンドがみられ、加えて、デンプン糊に特有なバンドが  $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  に存在した。

アスファルトの ATR-FTIR では、 $2953\text{ cm}^{-1}$ 、 $2926\text{ cm}^{-1}$ 、 $2856\text{ cm}^{-1}$  の C-H 伸縮に帰属されるバンド、 $1463\text{ cm}^{-1}$ 、 $1378\text{ cm}^{-1}$  の C-H 変角に帰属されるバンドがみられた（図 2 f）。

インド乳香の 1 次スペクトルには、 $2926\text{ cm}^{-1}$ 、 $2871\text{ cm}^{-1}$ 、 $1702\text{ cm}^{-1}$ 、 $1648\text{ cm}^{-1}$ 、 $1455\text{ cm}^{-1}$ 、 $1378\text{ cm}^{-1}$ 、 $1243\text{ cm}^{-1}$  にトリテルペノイド由来のバンドがみられ、加えて、 $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  に多糖由来の幅広いバンドが存在した（図 2 g）。インド乳香と乳香（ソマリア産）とのスペクトルを比較したが、スペクトルの形状やバンドの波数はほぼ同じであり、違いを識別できなかった。

つぎに、現代の薫陸の 1 次スペクトルを図 2 h に示した。水を加えると軟化する薫陸 a は、 $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  に幅広いバンドが存在した。一方、水を加えても軟化しない薫陸 b は、 $2933\text{ cm}^{-1}$ 、 $2871\text{ cm}^{-1}$ 、 $1455\text{ cm}^{-1}$ 、 $1378\text{ cm}^{-1}$ 、 $1238\text{ cm}^{-1}$  に明瞭なバンドがみられ、加えて、 $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  の幅広いバンドが存在した。入手できた 2 つの薫陸 a、b のスペクトルの違いは、これら 2 つの樹脂の成分が異なることを示している。薫陸 a、b のスペクトルにみられた  $1200\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  の幅広いバンドは、多糖とほぼ同じ波数領域に現れるが、これらの樹脂は多糖をほとんど含まないため、多糖に帰属されるバンドではない。乳香と薫陸との 1 次スペクトルを比較したところ、乳香と薫陸 a はスペクトルの形状が異なるため、区別できることが示された。しかし、乳香と薫陸 b は、1 次スペクトルの形状がほぼ同じであり、区別が難しいことがわかった。

乳香と薫陸 b とを科学的手法により区別するため、得られた 1 次スペクトルを 2 次微分処理し、解析した

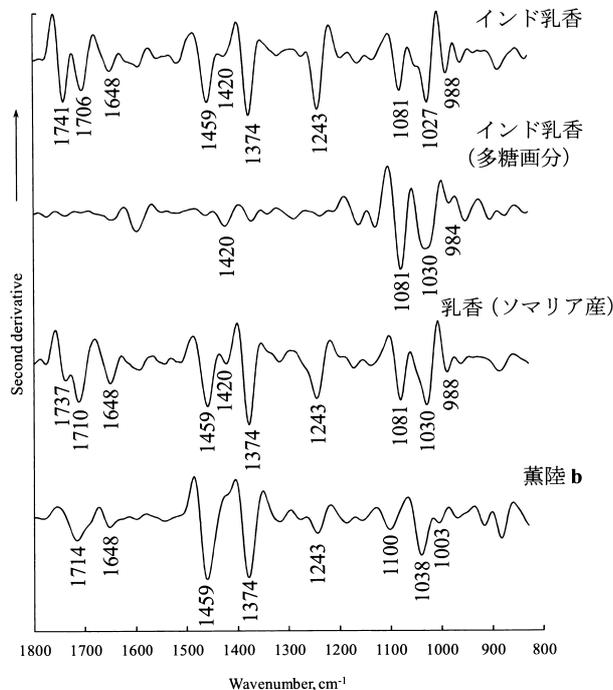


図 3 比較試料の 2 次微分スペクトル

Fig. 3 Second-derivative FTIR spectra of adhesive references of frankincense India, polysaccharide residue of frankincense India, frankincense Somalia, and Indian mastic b.

（図 3）。2 次微分は、強いバンドの中に隠れた弱いバンドを検出するために有効な手段である。インド乳香の 2 次微分スペクトルには、 $1741\text{ cm}^{-1}$ 、 $1706\text{ cm}^{-1}$ 、 $1648\text{ cm}^{-1}$ 、 $1459\text{ cm}^{-1}$ 、 $1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1374\text{ cm}^{-1}$ 、 $1243\text{ cm}^{-1}$ 、 $1081\text{ cm}^{-1}$ 、 $1027\text{ cm}^{-1}$ 、 $988\text{ cm}^{-1}$  にバンドがみられ、これらのバンドの中で  $1420\text{ cm}^{-1}$ 、 $1081\text{ cm}^{-1}$ 、 $1027\text{ cm}^{-1}$ 、 $988\text{ cm}^{-1}$  のバンドは多糖由来のバンドであった。インド乳香と乳香（ソマリア産）は、バンドの波数がほぼ同じであり、2 次微分スペクトルを用いた場合でも、その違いを識別することは難しかった。1 次スペクトルでは乳香と区別できなかった薫陸 b は多糖を含まないため、その 2 次微分スペクトルにおいて、乳香にみられた多糖由来のバンドが検出されず、乳香とは異なるものであることがわかった。

### 3.3 正倉院宝物の螺鈿に用いられた接着剤

正倉院宝物の螺鈿に残る接着剤と比較試料のスペクトルを比較し、宝物に用いられた接着剤の素材を同定した。FTIR により取得した宝物の 1 次スペクトルを図 4 a に示す。螺鈿脱落片 a～d（図 1 a～d）については、乳香

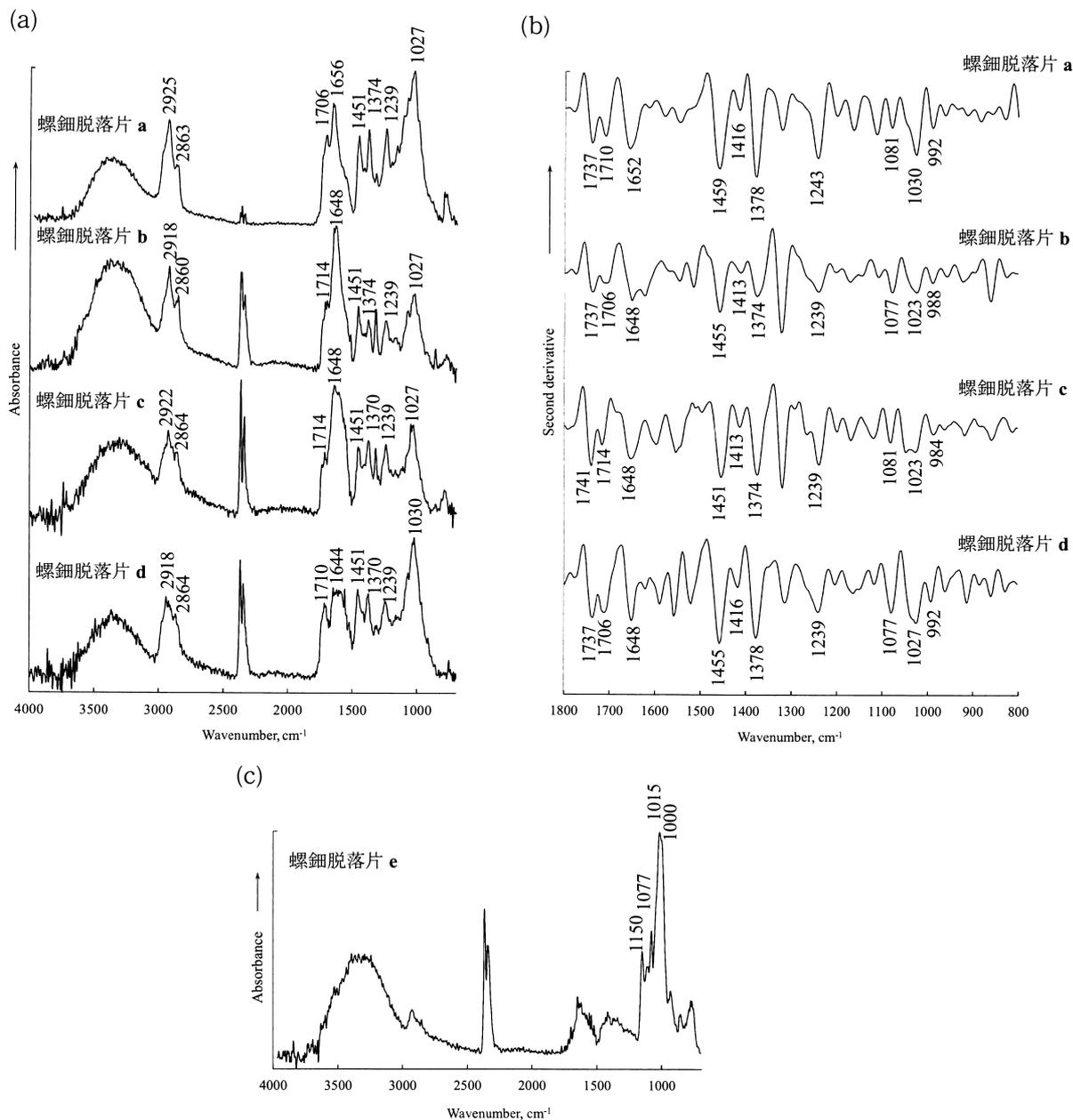


図4 正倉院宝物・螺鈿脱落片のFTIR スペクトル (a, c) と2次微分スペクトル (b)  
 Fig. 4 FTIR spectra (a, c) and second-derivative FTIR spectra (b) of the mother-of-pearl fragments from the Shosoin treasures.

や薫陸 b に近い1次スペクトルであった。しかし、螺鈿脱落片 a~d のスペクトルでは、1710 cm<sup>-1</sup> 付近と1650 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドの強弱が、比較試料とは逆転しており、また、比較試料では見られなかったバンドが1310 cm<sup>-1</sup> 付近に検出された。宝物と比較試料とのスペクトルの違いは、経年劣化や不純物の混入などの理由によると考えられるが、詳細は不明である。

つぎに、螺鈿脱落片 a~d の1次スペクトルを2次微分処理したところ、抽出されたバンドは、乳香のバンドの波数と近い値であった (図4b)。抽出されたバンドには、乳香に含まれる多糖に帰属されるバンドも存在し

た。宝物の2次微分スペクトルには、薫陸 b に特有な1100 cm<sup>-1</sup>、1003 cm<sup>-1</sup> に相当するバンドはみられなかった。したがって、螺鈿脱落片 a~d に残る接着剤は、現代の薫陸ではなく、乳香であることがわかった。

玳瑁螺鈿八角箱からの螺鈿脱落片 e (図1e) については、1次スペクトルの形状・バンドの波数はデンプン糊とほぼ一致した (図4c)。脱落片 e については、昭和時代に宝物の塵芥中から発見され、その後、そのままの状態で保管されてきた断片であるため、付着する接着剤は当初のものである。本研究において分析した螺鈿脱落片の中で、デンプン糊が見出された例は、螺鈿脱落片 e

の1例のみであり、デンプン糊は当時の螺鈿の接着剤としては例外であったのかもしれない。

#### 4. さいごに

本報では、正倉院宝物の螺鈿を研究対象として、FTIRにより接着剤の素材を同定した。螺鈿紫檀五絃琵琶をはじめとして、螺鈿に用いられた接着剤の多くは乳香であった。玳瑁螺鈿八角箱からの螺鈿脱落片のみ、デンプン糊が同定されたが、この事例は8世紀の螺鈿の接着剤としては例外的なものかもしれない。正倉院宝物に用いられた接着剤の研究から、正倉院の木工芸品の接着には膠が用いられていたことが既に明らかになっており(中村・成瀬:2012)、今回見つかった螺鈿の接着剤とは、素材が異なる。したがって、奈良時代には既に、接着するもの・されるものに応じ、異なる種類の接着剤を使い

分けていた可能性が高い。今後、正倉院宝物を対象とした接着剤分析のさらなる進展により、木や螺鈿のみならず、牙角、水晶、琥珀、金属など、多様な工芸素材への接着技法が明らかになるものと期待される。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、各種比較試料の入手には、様々な方々からのご協力をいただきました。牛膠は、山内章氏(天野山文化遺産研究所)に提供いただきました。漆・麦漆の手板は、北村昭斎氏(漆芸家)、北村繁氏(漆芸家)に作製いただいたものを使用しました。薫陸aは、米田該典氏(大阪大学)に提供いただきました。また、古文書の記述に関しては、宮内庁正倉院事務所・飯田剛彦氏から価値ある知見・助言をいただきました。本研究へのご支援に感謝いたします。

#### 引用文献

- 赤田昌倫・高妻洋成・大林潤 2012「談山神社の外装塗装に使用された塗装材料の研究」奈良文化財研究所紀要 pp.40-41
- 荒川浩和 1998「正倉院の螺鈿-漆藝史上の意義-」正倉院紀要 20 pp.1-40
- 岡田文男・秋本賀子 1998「古代の文献にみられる大豆糊の試作」文化財保存修復学会誌 42 pp. 15-25
- 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
- 河田貞 1983「奈良時代の螺鈿-唐朝螺鈿の受容と定着した技法」『螺鈿(らでん)(日本の美術 211)』至文堂 pp. 22-25
- 北村昭斎 2008「正倉院宝物の螺鈿技法に関する知見について」正倉院紀要 30 pp.1-21
- 見城敏子 1978「漆分析に関する研究(第1報)-比重差を利用する分離-」保存科学 17 pp.6-10
- 高妻洋成 1999「漆・膠の調査研究法」『美術を科学する(日本の美術 400)』至文堂 pp. 44-50
- 小林行雄 1964「接着結合」『続古代の技術』塙書房 pp. 91-99
- 佐藤昌憲 2005「顕微赤外分光法-出土絹繊維の科学-」『絹文化財の世界-伝統文化・技術と保存科学-』角川書店 pp. 145-155
- 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
- 達家清明 1967「赤外線吸収スペクトルによる漆塗膜の鑑別法」中央関税分析所報 9 pp.1-8
- 中村力也・成瀬正和 2012「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
- 成瀬正和・西川明彦 2005「正倉院宝物および聖語蔵経巻に見る石黄の用法」文化財保存修復学会第27回大

- 会研究発表要旨集 pp. 54-55
- 成瀬正和 2009 「螺鈿背鏡」『正倉院の宝飾鏡（日本の美術 522）』ぎょうせい pp. 32-61
- 難波恒雄 1994a 「薰陸香」『和漢薬百科図鑑（Ⅱ）』保育社 pp. 208-209
- 難波恒雄 1994b 「乳香」『和漢薬百科図鑑（Ⅱ）』保育社 pp. 210-212
- 山田憲太郎 1979 『香料博物事典』同朋社 559p
- 和田浩爾・赤松蔚・奥村喬司 1996 「正倉院宝物（螺鈿・貝殻）材質調査報告」正倉院年報 18 pp.1-37
- Boeda, E., Connan, J., Dessort, D., Muhesen, S., Mercier, N., Valladas, H., Tisnetat, N. 1996 “Bitumen as a hafting material on middle Palaeolithic artefacts” *Nature* 380 pp. 336-338
- Castellani, L., Ferrantelli, P., Sinibaldi, M., Vigliano, G. 2001 “Identification of proteinaceous adhesives in the wooden backing of Piero della Francesca's painting Pala of Saint Bernardino : a gas chromatographic study” *Journal of Cultural Heritage* 2 pp. 209-215
- Chen, R., Jakes, K. 2001 “FTIR study of dyed and undyed cotton fibers recovered from a marine environment” In : “Historic textiles, papers, and polymers in museums (ACS Symposium Series 779)” *The American Chemical Society* pp. 38-54
- Cârciumaru, M., Ion, R. M., Nițu, E. C., Ștefănescu, R. 2012 “New evidence of adhesive as hafting material on middle and upper Palaeolithic artefact from Gura Cheii-Râșnov cave (Romania)” *Journal of Archaeological Science* 39 pp. 1942-1950
- Derrick, M. 1989 “Fourier transform infrared spectral analysis of natural resins used in furniture finishes” *Journal of the American Institute for Conservation* 28 pp. 43-56
- Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J. M. 1989 “Infrared spectroscopy in conservation science” Getty 235p
- Evershed, R. P., van Bergen P. F., Peakman, T. M., Leigh-Firbank, E. C., Horton, M. C., Edwards, D., Biddle, M., Kjolbye-Biddle, Rowley-Conwy, P. A. 1994 “Archaeological frankincense” *Nature* 390 pp. 667-668
- Hamm, S., Bleton, J., Connan, J., Tchaplal, A. 2005 “A chemical investigation by headspace SPME and GC-MS of volatile and semi-volatile terpenes in various olibanum samples” *Phytochemistry* 66 pp. 1499-1514
- Hayek, E. W. H., Krenmayr, P., Lohninger, H., Jordis, U., Moche, W., Sauter, F. 1990 “Identification of archaeological and recent wood tar pitches using gas chromatography/mass spectrometry and pattern recognition” *Analytical Chemistry* 62 pp. 2038-2043
- Jones, J. K., Nunn, J. R. 1955 “The structure of frankincense gum” *Journal of American Chemical Society* 77 pp. 5745-5746
- Luo, W., Li, T., Wang, C., Huang, F. 2012 “Discovery of beeswax as binding agent on a 6th-century BC Chinese turquoise-inlaid bronze sword” *Journal of Archaeological Science* 39 pp. 1227-1237
- 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
- Mathe, C., Culioli, G., Archier, P., Vieillescazes, C. 2004 “Characterization of archaeological frankincense by gas chromatography-mass spectrometry” *Journal of Chromatography A* 1023 pp. 277-285
- Prati, S., Joseph, E., Sciutto, G., Mazzeo, R. 2009 “New advances in the application of FTIR microscopy

- and spectroscopy for the characterization of artistic materials” *Accounts of Chemical Research* 43 pp. 792-801
- Regert, M., Rolando, C. 2002 “Identification of archaeological adhesives using direct inlet electron ionization mass spectrometry” *Analytical Chemistry* 74 pp. 965-975
- Ribechini, E. 2009 “Direct mass spectrometric techniques : versatile tools to characterise resinous materials” In : “Organic mass spectrometry in art and archaeology” Wiley pp. 77-95
- Ribechini, E., Orsini, S., Silvano, F., Colombini, M. P. 2009 “Py-GC, GC/MS and FTIR investigations on Late Roman-Egyptian adhesives from *opus sectile* : new insights into ancient recipes and technologies” *Analytica Chimica Acta* 638 pp. 79-87
- Sarmiento, A., Pérez-Alonso, M., Olivares, M., Castro, K., Martínez-Arkarazo, I., Fernández, L. A., Madariaga, J. M. 2011 “Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principle component analysis” *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 399 pp. 3601-3611
- Savitzky, A., Golay, M. J. E. 1964 “Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures” *Analytical Chemistry* 36 pp. 1627-1639
- Tucker, A. O. 1986 “Frankincense and myrrh” *Economic Botany* 40 pp. 425-433
- Wei, S., Ma, Q., Schreiner, M. 2012 “Scientific investigation of the paint and adhesive materials used in the Western Han Dynasty polychromy terracotta army, Qingzhou, China” *Journal of Archaeological Science* 39 pp. 1628–1633

(2012年11月20日受付, 2013年7月16日受理)