

土器表面塗膜剤としての柿渋の同定に関する基礎的研究

Study of the Identification of KAKI-SHIBU on Pottery

北野博司

KITANO Hiroshi

松井敏也

MATSUI Toshiya

村木志伸

MURAKI Shinobu

山口博之

YAMAGUCHI Hiroyuki

It is well known that there is some brown material adhesive on the potteries used in the eighth to ninth centuries. As for this brown adhesion, KAKI-SHIBU was mentioned as one of the possibilities. In this research, the adhesion was investigated with microscope and FT-IR, and compared with URUSHI. As a result, the brown adhesion excavated from the Imazuka-site, Yamagata was not identified as KAKI-SHIBU. The adhesion has various types in archaeological research. It is concluded that in the investigation of characteristic properties of adhesions on pottery, a scientific analysis is a must.

はじめに

本研究は、古代の土器に塗膜剤として「柿渋」が利用されたかどうかを探るため、関連資料を肉眼観察し、想定される物質を顕微鏡観察と科学的分析により同定を試みることを目的とする。

われわれが観察する土器の表面にはさまざまな付着物が存在する。それらは土器の製作時（生産段階）だけでなく、使用時（消費段階）、廃棄後の土壌堆積中（廃棄後段階）、発掘後に付いたものが含まれ、複合する場合もある。付着の原因は「塗装」という人間の意図的な行為によるものだけでなく、まったく人為を介さない場合も想定される。

土器の塗装技術は縄文時代の漆塗り土器の発達以後、施釉陶器が出現するまでの歴史がほとんど明らかになっていない。今回分析対象としたのは、奈良・平安時代の遺跡から出土する須恵器や土師器のうち、主に杯類の表面に、褐色～茶褐色の付着物が広範囲に観察されたものである。発掘担当者間では、水分の豊富な河川跡出土土器に目立つことから「汚れ」や「水あか」と通称されているものを含んでいる。

これらが土器表面の塗膜剤なのか、堆積中等で自然に付着したものかを知るためには、付着物質の同定が有効な情報となる。本稿では、前半で土器表面塗装の歴史を概観し、後半では候補となる多様な物質の中で、考古学側から出されている「柿渋」仮説を検証してみたい。

1. 土器の表面塗装

焼き物の表面に塗装をする理由として、①装飾性を高めることと、②素材の物理的性質を補うことがあげられる。①は色調、表面感といった土器の象徴的機能、②は透水性、耐久性といった実用的機能の面とかかわる。施釉陶磁器は釉薬の塗布により二つの機能を確保するが、土器では装飾性を高めるため、あるいは器面の透水性を抑えるためにさまざまな工夫がなされてきた。装飾効果としては、縄文土器での漆等を利用した焼成後の赤彩、弥生土器や土師器の焼成前のスリップ赤彩、また両者にみられる野焼き時の黒色化（器面への吸炭処理）などが代表的な例としてあげられる。透水性抑制のためには、器面の磨き調整や黒色化、高温硬化法による「漆仕上げ」¹⁾などが知られている。

土器表面への漆の塗布は縄文時代前期にはすでに一定の水準に達しており、鮮やかな彩色技術が確認されている（図1-1）。弥生時代になると、漆塗り土器は一部（前期の畿内や後期の山陰など）を除き急速に衰退した。奈良・平安時代になると食器の象徴的機能（色彩、素材、法量）が高まる中で、高級品の漆器に混じって各地で漆塗りの須恵器・土師器食器が散見される。古墳時代から飛鳥時代にかけて関東地方で普及した「漆仕上土師器」（図1-2）は色彩効果とともに透水性抑制効果をねらったものであろう。後者を重視した例としては、奈良・平安時代の土師器煮炊具内面への漆の塗布が知られている²⁾。このように土器表面の塗装剤としては漆が一般的であったが、一方で明らかに漆ではない塗膜物質も土器や木器などで報告されている。

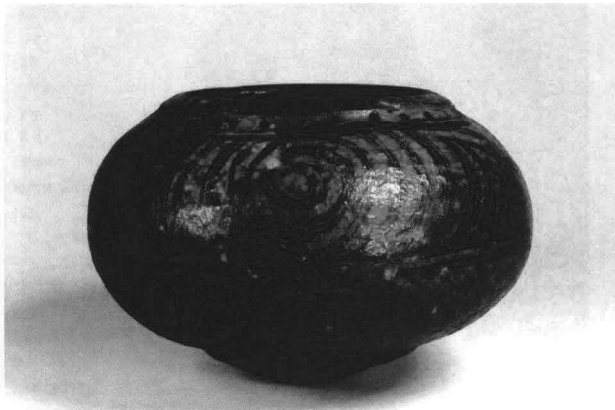


図1-1 漆塗り縄文土器 山形県高島町押出遺跡
（『縄文のタイムカプセル押出遺跡』より）

漆に似た性質をもつ天然素材としては山漆やつた漆、ぬるでなどがあり、柿渋も汎用性が高い。本稿で検討する柿渋は古来より防水剤としてよく知られ、土器の透水性を抑制する素材として選択される可能性はある。柿渋は安価な漆器の下地剤として11世紀代から北陸、関東、東北で普及してくる³⁾が、それ以前の利用を想定する報告例も存在する。弥生時代の木製食器には漆塗りしたものほかに、薄い黒色塗膜を形成するものがあり、これについて柿渋の可能性が指摘されている⁴⁾。また、9世紀代の漆皮箱（獣皮の上に布を張り、その上に漆を塗る）の下地に柿渋を想定する分析例⁵⁾がある。これら塗装剤の同定は今後の分析を待たねばならないが、柿渋が普及する11世紀以前から、木製食器や土器の塗装剤として漆類似の樹液が利用されていたことは十分考慮されるべきであろう。



図1-2 漆仕上土師器杯外面 宮城県名取市清水遺跡
関東地方からの搬入品 7世紀



図1-3 同上 杯内面

2. 土器の観察

山形県米沢市古志田東遺跡では土器の塗装剤として柿渋が使われた可能性が指摘されている⁶⁾。本遺跡は9世紀後半を中心とした集落跡で、河川跡出土の土師器には樹液状塗料の付着したものが全体の約29%にあったという。塗布物質は胎土中に浸透しており、漆のような皮膜層が認められないとされている。同時に出土した木器に柿渋が塗布されているとの観察を踏まえて、これを土器の塗装剤へと応用したことが想定されている。

以下では、考古資料の観察結果に基づいて若干の所見を述べたい。観察した資料は山形県山形市今塚遺跡⁷⁾、福島県会津若松市上吉田遺跡⁸⁾、同東村赤根久保遺跡⁹⁾、秋田県仙北町払田柵跡厨川谷地遺跡¹⁰⁾、石川県加賀市松山C遺跡¹¹⁾、同小松市荒木田遺跡¹²⁾ などである。

まず、器面に付着物を有する土器は河川跡や溝跡といった水分が豊富な堆積環境から出土する頻度が高いことが指摘できる。河川跡から出土する土器は土質にもよるが、顕著なローリングを受けない限り一般的には台地上のものに比べて保存状態がよい。使用時の土器表面の情報を保持している可能性がある一方で、水に含まれる物質（有機物や鉄分）が長年の堆積の間に器面に吸着する可能性もある。また、堆積中に器面の付着物が失われる場合もある。

観察の結果、付着物には多様な存在形態があることが明らかとなった。付着物の色調は黒色、黒褐色、褐色、茶褐色、黄褐色などがあり、付着状態は皮膜層を形成しているように見えるものから、密度が薄く分散的なものである（図2）。塗装されたものだけでなく、使用中や堆積中に付着した「汚れ」までいくつかの由来を含んでみるとみられた。一定の皮膜層を有するように観察されたものは、東北地方南部や北陸地方では8世紀頃から存在する。西日本の状況は今後の調査課題となるが、断片的な観察経験からは地域差を持って存在している可能性がある。仮に塗布材料が柿渋であり、その技術が東北から北陸に顕在化するのであれば、11世紀からの渋下地漆器の普及の地域差³⁾との対応関係がクローズアップされてくる。

図2-1～4は須恵器杯である。付着物は体部内外面全体に及び、突出したロクロ目の頂部が薄く剥げている。磨耗痕が消費段階のものであれば、付着物は廃棄以前に存

在していたことになる。図2-9～11は須恵器杯で、内外面の付着物の有無が口縁部の重ね焼き痕にそって明瞭に分かれている。付着物の定着の仕方、見え方は器面状態に左右されることがわかる。磨耗、降灰、割れ面などで器面がポーラスな状態のとき、付着物は皮膜層を形成しにくいとみられる。

河川跡一括出土土器の場合でも、付着物を有するものとなないものがあり（図2-6）、同一個体でも内面のみや外面のみという片面に偏する例（図2-7、8）がある。図2-12にみえる黄褐色の付着物は器面から墨書文字の上部に連続しており、堆積中に付着した鉄分の可能性が高い。図2-5は土師器小甕で、胴部内面に褐色の付着物が存在する。長胴甕の内面塗布例のように水漏れ抑制を意図してなんらかの物質を塗布したものとみられる。

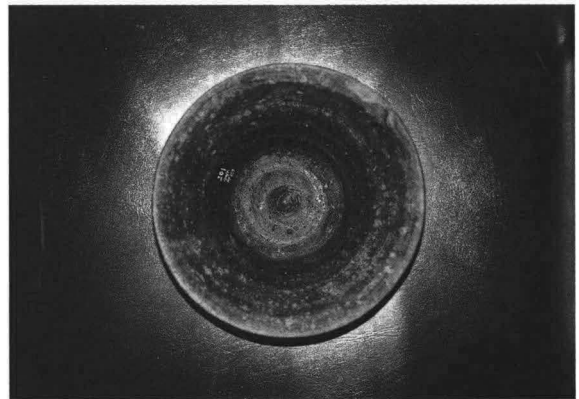


図2-1 山形県山形市今塚遺跡 須恵器杯外面

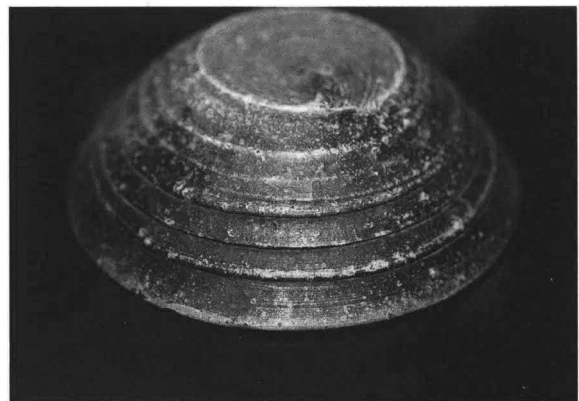


図2-2 同 内面

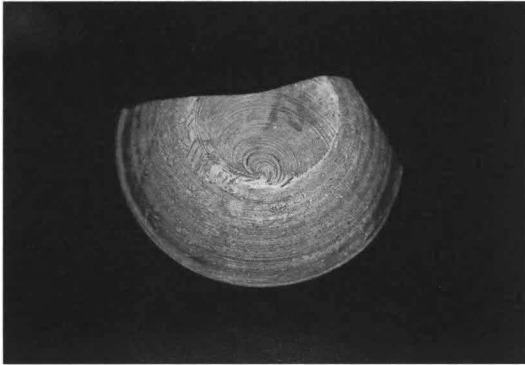


図2-3 山形県山形市今塚遺跡 須恵器杯外面

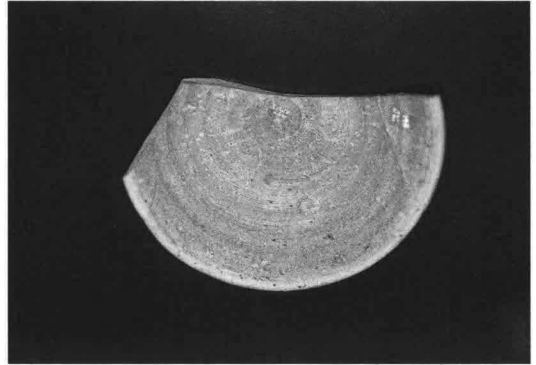


図2-4 同 内面



図2-5 同 土師器小甕内面の付着物



図2-6 福島県会津若松市上吉田遺跡 須恵器杯

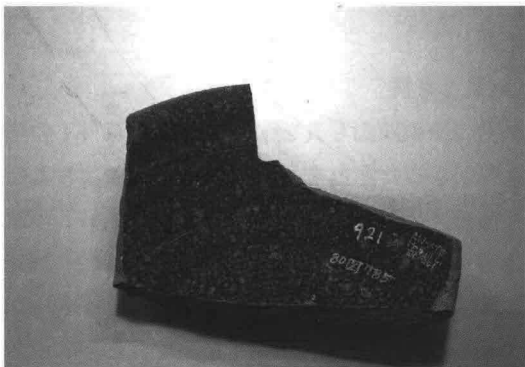


図2-7 福島県会津若松市上吉田遺跡 須恵器杯



図2-8 同 内面



図2-9 秋田県仙北町厨川遺跡 須恵器杯内面



図2-10 同 内面



図2-11 同外面

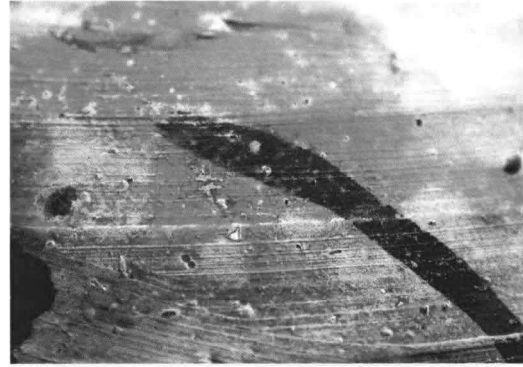


図2-12 同 赤焼土器 外面

3. 塗膜層の分析

柿渋塗装が推定された土器について、赤外分光分析法により調査された例がある¹³⁾。結果は、表面塗膜物は柿渋とは断定できていない。従来、これら土器表面塗膜剤の調査は主に光学顕微鏡による塗膜断面の観察方法が行われてきた。この他にも科学分析機器を用いた材質の調査例がある¹⁴⁾。特に赤外分光分析法は有機物材質の資料に有効であり、蛍光X線分析法やX線回折分析法などは塗膜剤に混入される混和剤や顔料などの同定に利用されてきた。従来の研究はこれら2つの手法が同時に用いられることはなく、顕微鏡による断面構造の調査により塗膜物を同定している事例がほとんどである。漆などのように自然科学的基礎データが豊富である塗膜剤については自然科学的手法がとられるが、土器表面に使用される柿渋に関しては同定の根拠として使用できる基礎データが少ない現状にある。ここでは、土器表面の柿渋の可能性をもつ物質の同定を顕微鏡および赤外分光分析法により試みる。

4. 漆と柿渋の土器表面塗膜構造の比較

(1) 実験方法

砂を約20wt%混入した土器表面に漆・柿渋を刷毛により1回塗布した。作成した土器は陶芸用粘土に砂を混ぜ、電気窯にて780°Cで焼成した。実験に使用した柿渋は市販の純良天然品、漆は市販の中国産である。大きさは縦2.5cm、横4.5cm、厚さ1.2cmである。次に、土器をダイヤモンドカッターにより切断し、エポキシ樹脂に包埋後研磨

した。その後、断面を光学顕微鏡にて観察を行なった。

試料は土器焼成後に塗布したものと焼成前に塗布を行ない、焼成により焼き付けたものを用意した。試料の一覧を次に示す。

表1 調査試料

試料番号	表面塗膜剤	高温硬化法
1	柿渋	—
2	柿渋	有
3	漆	—
4	漆	有

(2) 結果と考察

各試料の塗膜断面写真を図3に示す。試料1の塗膜断面は黒味がかかった赤色を呈しており、厚さはおおよそ1μm以下である。高温で焼き付けを行なった試料2の断面は赤褐色を呈している。これにも厚さは1μm以下であった。これに対して漆塗膜を施した試料3は表面が黒色を呈しており、断面には淡黄色の塗膜層を観察できた。厚さは1μmから10数μmとなり、柿渋と比較して厚いことがわかった。漆を焼き付けた試料4は、土器表面は白みがかかり土器の色が薄くなっているかのように見えた。断面には明確な塗膜層は観察できず、土器表面より胎土中にかけて漆の成分が浸透した痕跡が確認できた。

柿渋塗膜は漆と異なり非常に薄い塗膜層(約0.1~3μm)を形成し、焼付けなどの硬化処理を行なっても土器に浸透することは無いことがわかった。また、その塗布が焼成前に行なわれることがあっても塗膜層を確認することが出来た。漆塗膜は1μm以上の厚い層を持ち、焼き付け法では土器胎土に浸透している可能性がある。柿渋塗膜は漆塗膜と比較して亀裂が多く見られた。

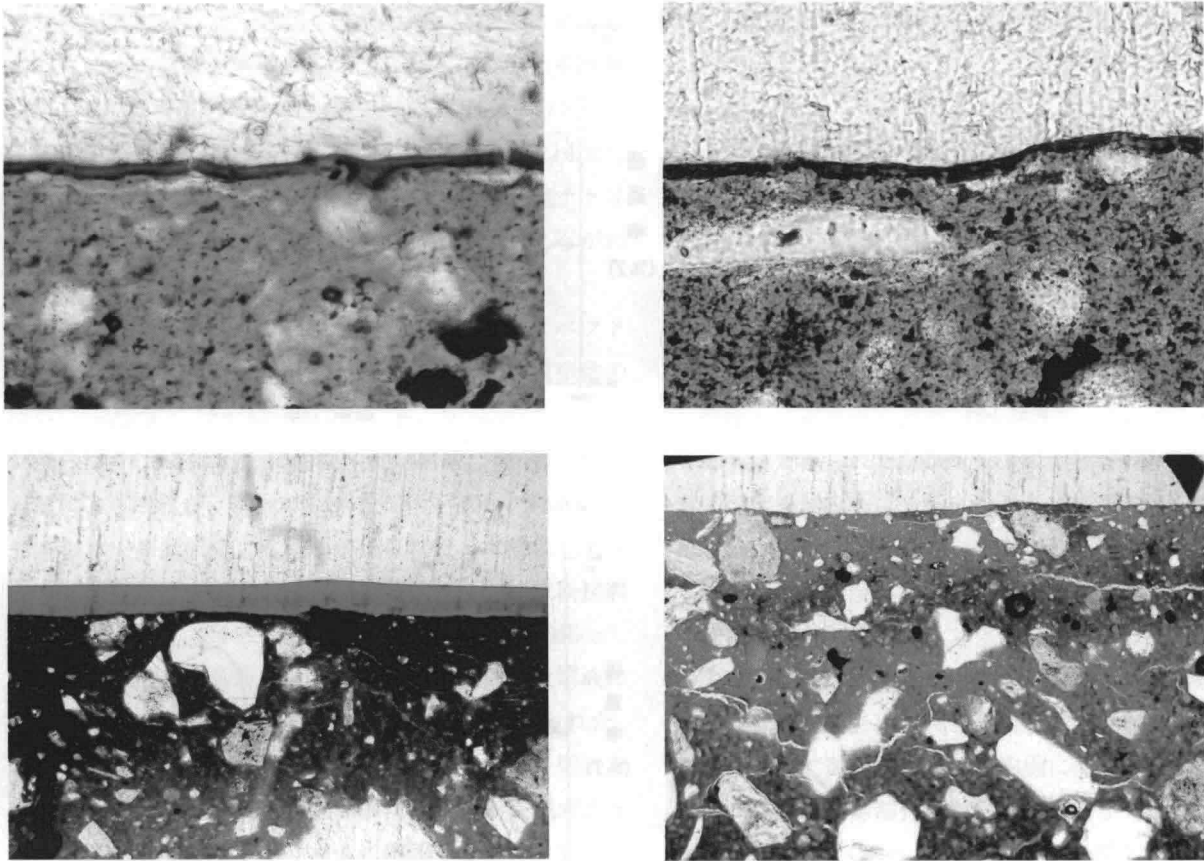


図3 柿渋および漆を塗布した土器の塗膜断面
(上段左：柿渋、上段右：柿渋高温硬化、下段左：漆、下段右：漆高温硬化)

5. 柿渋の採取方法と赤外分光分析

(1) 実験目的

土器表面に塗布された柿渋などの表面塗膜は非常に薄い層を形成しており、自然科学分析に供するには塗膜層を有効に採取する必要がある。その折には、誤って土器成分が混入しないようにしなければならない。表面塗膜剤の同定には赤外分光分析が用いられることが多いことは上述した。本章では土器表面からの柿渋の採取方法とそのスペクトルデータの採取を行なった。

塗布時の柿渋は水溶性であるが、塗布後の硬化により不溶性となる。各種の溶剤に対して耐性を有するが、アルカリには溶解することがわかっている。ここでは1章で作成した土器表面を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、柿渋成分を溶出した。溶出成分を赤外分光分析法により解析を行なった。

(2) 実験方法

0.1mol/l水酸化ナトリウム水溶液50mlに次の各試料を浸漬した。

①柿渋塗布土器、②漆塗布土器、③硬化後の柿渋、④硬化後の漆、⑤表面塗膜なしの土器、⑥松脂ロジン

浸漬後、溶液を5ml採取し、0.1mol/l塩酸水溶液で中和した。その溶液を乾燥後、赤外分光分析に供した。測定はKBr法によった。

(3) 結果と考察

得られたスペクトルを図4に示す。

水酸化ナトリウムによる浸漬を行なわない柿渋の赤外分光分析データには、 3314cm^{-1} にフェノールと水のO-H伸縮振動による吸収、 1701cm^{-1} にC=O伸縮振動、 1611cm^{-1} 、 1534cm^{-1} 、 1444cm^{-1} に芳香族やヘテロ芳香族のC=C伸縮振動、 1342cm^{-1} にC-O伸縮振動及びO-H変角振動による吸収、 1220cm^{-1} にフェノールの=C-O-C=による

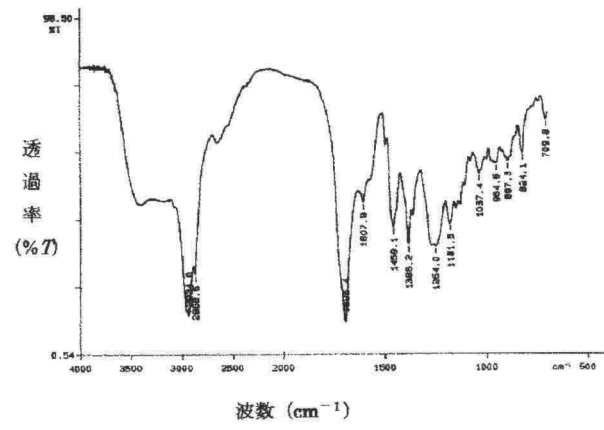
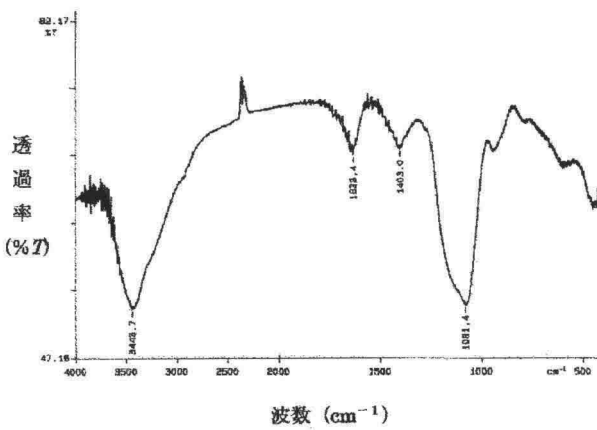
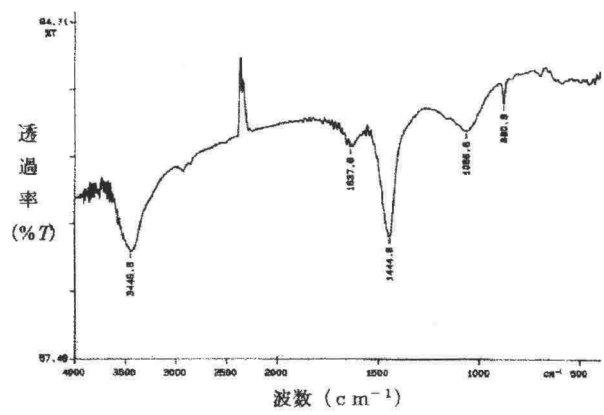
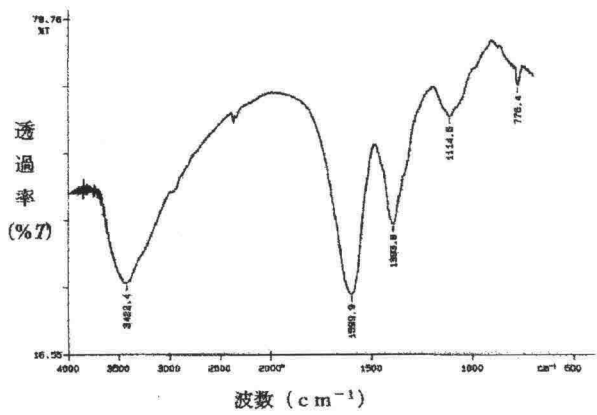
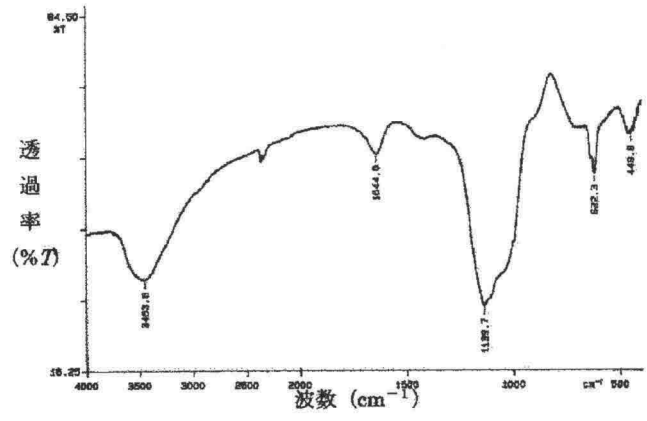
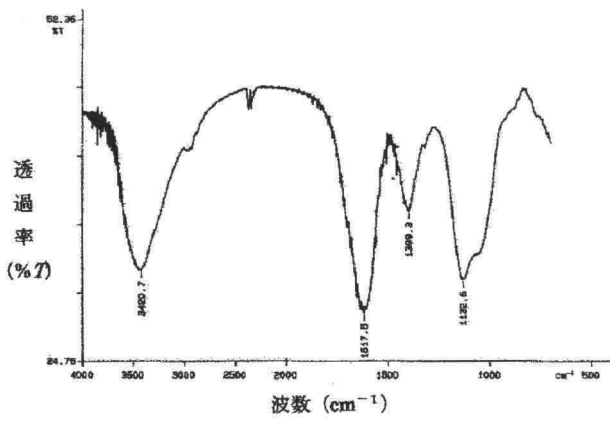


図4 柿渋などを水酸化ナトリウム法により抽出、乾燥後の赤外スペクトル
 (上段左：柿渋塗布土器、上段右：漆塗布土器、中段左：硬化後の柿渋、中段右：硬化後の漆、
 下段左：表面塗膜なしの土器、下段右：松脂ロジン)

逆対称変角振動による吸収、 1027cm^{-1} から 732cm^{-1} にかけてC-H変角振動の吸収が現れる。硬化した柿渋を水酸化ナトリウム浸漬処理を行なった結果、処理なしのスペクトルと比較して 3422cm^{-1} 、 1599cm^{-1} 、 1393cm^{-1} 、 1114cm^{-1} 、 1776cm^{-1} に吸収が見られた。この結果から、水酸化ナトリウム処理を行なった柿渋はスペクトルが異なることがわかった。

水酸化ナトリウム処理を行なわない漆の赤外スペクトルは、 3405cm^{-1} にフェノールおよび水のO-H伸縮振動の吸収、 2925cm^{-1} 、 2853cm^{-1} には CH_2 基、 1614cm^{-1} にベンゼン基のC=C、 1455cm^{-1} に活性メチレン基、 1073cm^{-1} にゴム質による吸収が、 991cm^{-1} に共役ジエン結合、 723cm^{-1} にウルシオール側鎖による吸収が見られた。水酸化ナトリウム処理を行なった漆のスペクトルはこれも柿渋同様吸収位置が異なり、 3448cm^{-1} 、 1637cm^{-1} 、 1444cm^{-1} 、 1066cm^{-1} 、 880cm^{-1} に吸収が見られた。しかし、漆を浸漬した溶液には変化が見られず、漆の溶解はないように思われた。 1444cm^{-1} や 880cm^{-1} の吸収ピークは塩酸で中和し切れなかった水酸化ナトリウムが乾燥中に空気中の炭酸ガスと反応し生成した炭酸ナトリウムに起因するものと思われた。

ロジンによる吸収スペクトルは水酸化ナトリウム処理による影響はなく、変化は無かった。

これらの結果から、柿渋は水酸化ナトリウム処理を行なうことで赤外吸収スペクトルが変化することが明らかとなった。漆、ロジンなどとの識別も可能であることがわかった。土器表面に柿渋が塗布されている場合、 3422cm^{-1} 、 1599cm^{-1} 、 1393cm^{-1} 、 1114cm^{-1} 、 776cm^{-1} に特徴のある吸収が見られることがわかった。

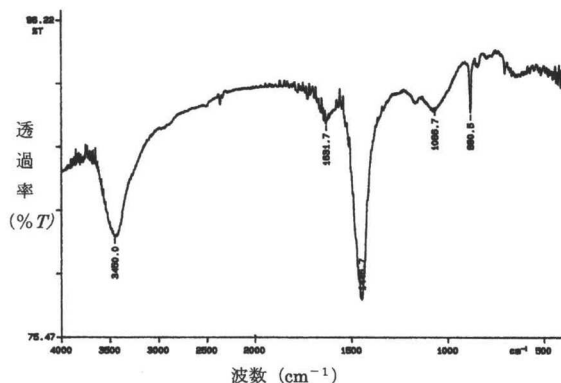


図5 今塚出土土器表面塗膜の赤外スペクトル
(水酸化ナトリウム法により抽出)

6. 柿渋による塗装の可能性がある

土器表面の塗膜分析

山形市今塚遺跡出土の9世紀代の土師器、須恵器の表面には黒褐色ないしは茶褐色の塗膜が観察される資料がある。これらはSG200河川跡、SD377溝跡、同SD625溝跡に集中する。本遺跡からは仁寿三年(853)の紀年銘をもつ符式の木簡が出土し、溝跡からは多量の墨書土器が一括出土している。「調所」や「書生」の墨書から官衙的な機能の一端を担う遺跡の性格が想定されている。ここでは前章で得られた結果をもとに土器表面に付着した物質の同定を試みた。分析に供した土器試料は付着物が認められた杯類4点である。

試料1は内面全体に茶褐色の付着物がある。外面は淡い黄褐色の付着物がある。土中の鉄分か。試料2は内面中央よりに黒色の付着物があり、外面は黄褐色を帯びる。試料3は内外面とも茶褐色を帯びており、外面の色調は内面に比べて薄い。試料4は内面に黒色の付着物が認められ、外面は口縁部付近が黄褐色を帯びている。

表面に塗膜が認められる土器の一部をダイヤモンドカッターにて切断し、塗膜断面の観察を行なった。塗膜断面写真を図6に示す。塗膜層の厚さはおよそ $0.1\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ であり、柿渋を塗布した試料とよく類似している。色相は柿渋の塗膜と比較して褐色もしくは黒色を呈しており大きく異なっていた。土器胎土中への浸透も観察することはできなかった。胎土との密着性はよく、柿渋試料に見られたような乾燥時に起きる亀裂は観察できなかった。厚さ以外の点では柿渋と類似する構造をもつとは言えない事がわかった。

次に、水酸化ナトリウム処理した土器試料から得られたスペクトルを図5に示す。各スペクトルは大きな差が見られなかったので図には代表的なスペクトルを示した。4つの試料に共通して、 3445cm^{-1} ～ 3440cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 、 880cm^{-1} 付近に吸収ピークが見られた。これらのピークはいずれも柿渋が塗布された場合のピークとは異なるものであった。このことからこれら表面塗布剤が施された遺跡出土土器については柿渋が使用されたとは言えないものと考えられた。

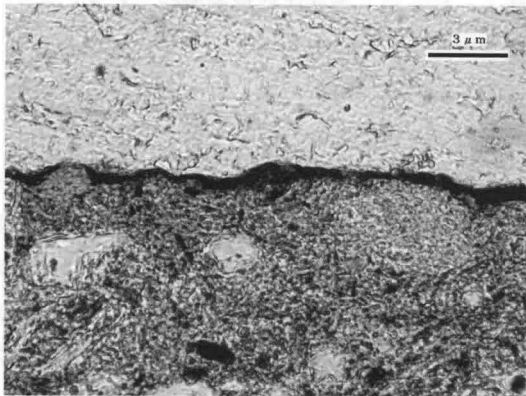
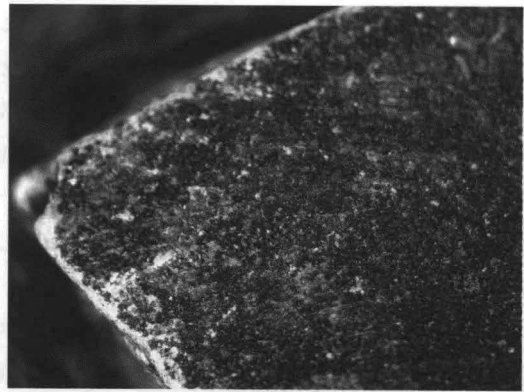
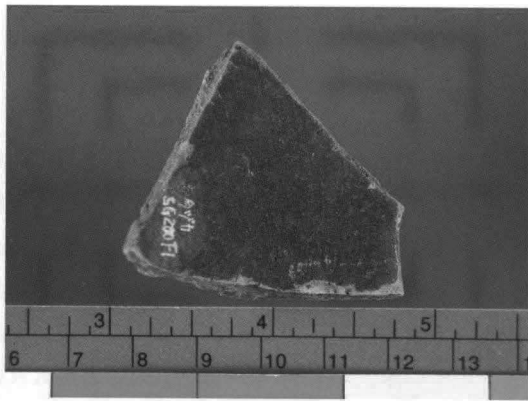


図6-1 今塚出土土器（その1）の表面塗膜状態（上部左右）と断面（下左）

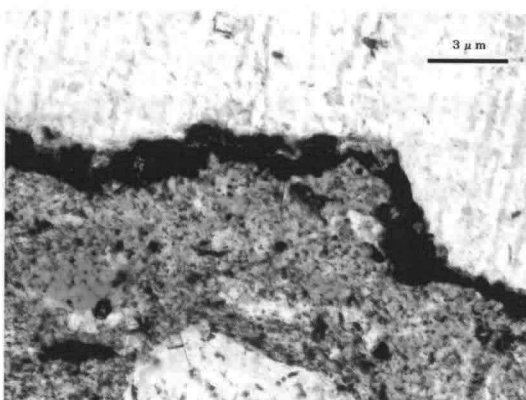
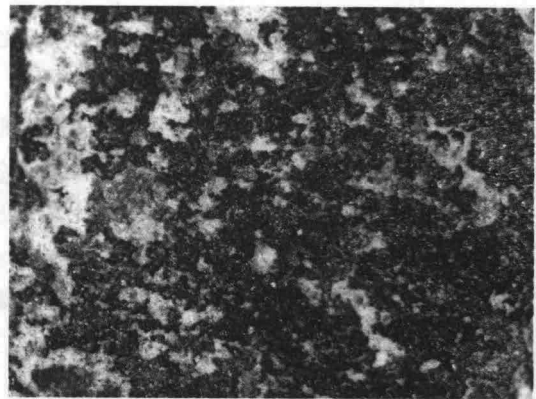
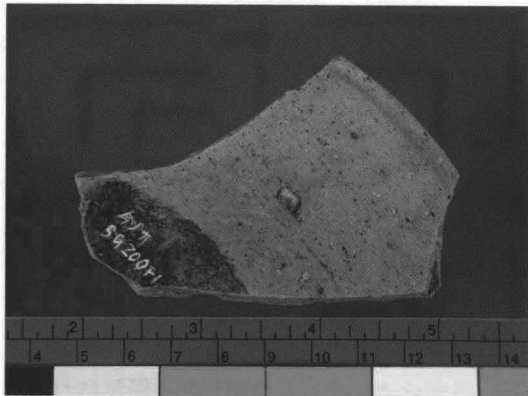


図6-2 今塚出土土器（その2）の表面塗膜状態（上部左右）と断面の顕微鏡写真（下左）

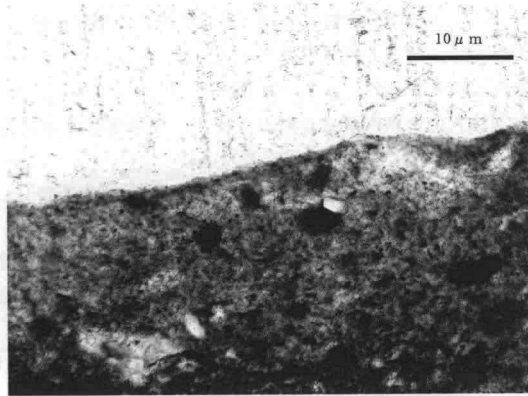
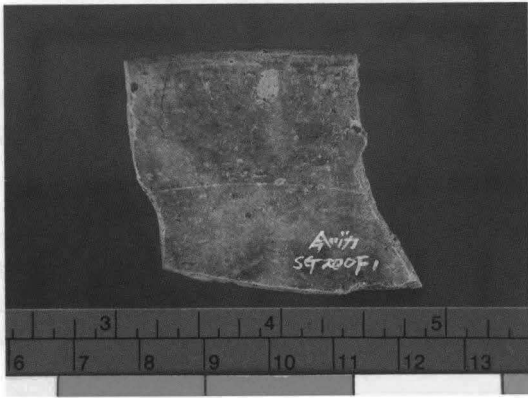


図6-3 今塚出土土器（その3）の表面塗膜状態
（上部左右）と断面の顕微鏡写真（下左）

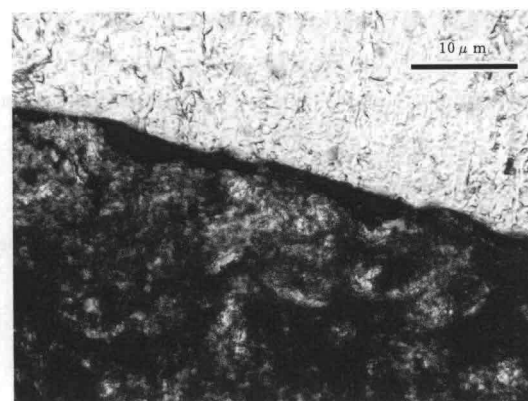
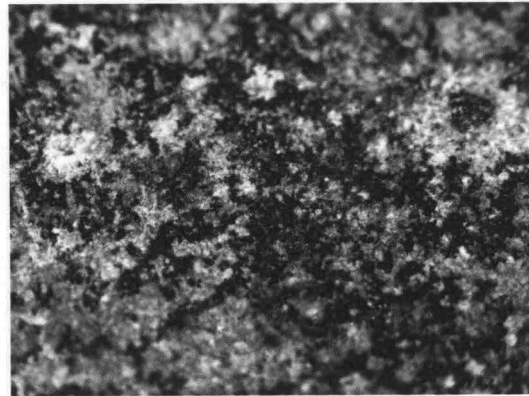
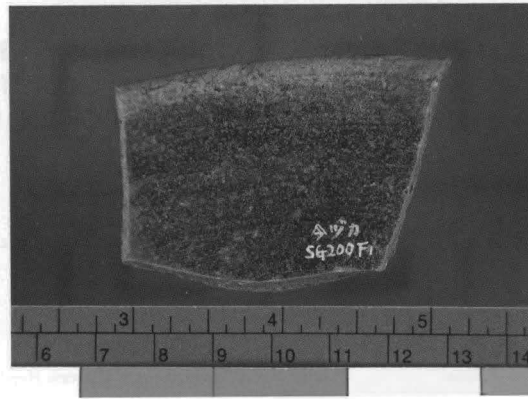


図6-4 今塚出土土器（その4）の表面塗膜状態
（上部左右）と断面の顕微鏡写真（下左）

7. おわりに

今回分析した今塚遺跡の試料は柿渋とは同定されなかった。土器表面の塗膜の実態には多様なものがあるので、この結果から土器の塗膜剤としての柿渋利用がまったく否定されたわけではない。肉眼観察では人為的な塗布を想定せざるを得ない状態のものがあるので、今後とも本研究で用いたように顕微鏡観察と赤外分光分析を組み合わせながら分析データを増やし、付着物の同定等を行っていくことが必要であろう。

参考文献

- 1) 永嶋正春「漆仕上土師器について」『東金市久我台遺跡』財団法人千葉県文化財センター 1988年 599-602頁、永嶋正春「鹿沼市稲荷塚遺跡出土品の材質と技法」『稲荷塚・大野原』栃木県教育委員会 1987年 379-384頁
- 2) 石川県立埋蔵文化財センター『戸水C遺跡』1993年 41頁
- 3) 四柳嘉章「北陸の漆器考古学」『北陸の漆器考古学—中世とその前後 [第1分冊]』北陸中世土器研究会 1997年 24頁
- 4) 町田章「容器」『弥生文化の研究』雄山閣 1985年 202頁、工業善通「木工と漆」『季刊考古学』第47号 1994年 62-65頁、岡田文男『古代出土漆器の研究』京都書院 1995年 56頁、168頁
- 5) パリノ・サーヴェイ株式会社「黒漆皮箱片の薄片観察」『戸水大西遺跡』金沢市教育委員会 2000年 197-198頁
- 6) 米沢市教育委員会『古志田東遺跡』2001年 276-277頁
- 7) 財団法人山形県埋蔵文化財センター『今塚遺跡発掘調査報告書』1994年
- 8) 福島県教育委員会他『東北横断自動車道遺跡調査報告9』1990年
- 9) 福島県教育委員会他『母畑地区遺跡発掘調査報告II』1978年
- 10) 秋田県教育庁払田柵跡調査事務所他「払田柵跡(第119・120次) 厨川谷地遺跡合同現地説明会」2001年
- 11) 石川県立埋蔵文化財センター『加賀市松山C遺跡』2001年
- 12) 石川県立埋蔵文化財センター『荒木田遺跡』1995年
- 13) パリノ・サーヴェイ株式会社「三条遺跡の自然科学分析」『三条遺跡発掘調査報告書』財団法人山形県埋蔵文化財センター 2001年 57-61頁
- 14) 見城敏子「漆類似天然物の赤外吸収スペクトル」『保存科学』第21号 東京国立文化財研究所 1982年 47-52頁、佐野千絵「漆・漆類似物質の判別」『国立歴史民俗博物館研究報告』第8集 2001年 271-308頁

執筆者

北野 博司 KITANO Hiroshi	芸術学部 歴史遺産学科 Faculty of Art/Department of Historic Heritage 助教授 Associate Professor
松井 敏也 MATSUI Toshiya	芸術学部 歴史遺産学科 Faculty of Art/Department of Historic Heritage 専任講師 Lecturer
村木 志伸 MURAKI Shinobu	芸術学部 歴史遺産学科 Faculty of Art/Department of Historic Heritage 専任講師 Lecturer
山口 博之 YAMAGUCHI Hiroyuki	財団法人山形県埋蔵文化財センター Yamagata Prefecture Archaeology Center 調査研究員 Researcher