

正倉院宝物の機器分析調査

成瀬 正和

はじめに

筆者は、正倉院事務所に奉職することになった昭和58年（1983）1月1日以降、退職する平成28年（2016）3月末まで、主要業務のひとつとして、様々な分析機器を用いて宝物の材質調査に取り組んで来た。

文化財の調査において、これら分析装置はそもそも何を明らかにするためのものなのか、そしてこれらを用いて正倉院事務所に独自に行ってきた自然科学的な材質調査により、それまでと比べ、何が明らかとなり、また何が課題として残っているのか。本稿はこのことについて、分析機器導入の経緯なども含め、述べることを目的としている。個々の調査結果については、『正倉院年報』第8号（以下、[年報8]）から『正倉院紀要』第39号（本号）（以下、[紀要39]）の年次報告や個別論文の中で、基本的にはほぼ全て公表している。しかし、年次報告では系統的な宝物の調査報告が複数年にわたっていることも珍しくなく、そのため総合的な考察の機会を失ってしまったものもあるので、そのような点を若干補ったところもある。

1. 正倉院事務所における分析機器の導入の経緯

昭和25年（1950）、宮内庁は日本学術会議より正倉院・正倉院宝物について次のような勧告を受けた。

- ①正倉院収蔵品の科学的研究調査を行い、これが完全なる保存の方法を考究すること
- ②正倉院構内に不燃性の建築物を新設して常時の研究調査並びに保存修理の場所にあてるとともに、定期の収蔵品展覧場として収蔵品を広く公開する途を開くこと

このうち②については、収蔵庫としてコンクリート造り空調設備付の東西両宝庫を建設し、さらに正倉院事務所内に保存課を設け、宝物の調査と修理が可能な人員を確保することによって対応した。しかし収蔵品の展覧場に関しては、正倉院事務所自前の施設の設置も検討されたものの、実現には至っていない。ただし、公開については奈良国立博物館で年1回の正倉院展を実施することにより一応責任を果たしている。

①については、すでに正倉院事務所では昭和23年（1948）から外部の専門家を招いて、宝物の特別調査として薬物調査を実施していたが、勧告はその路線をさらに継承すべしという趣旨でもあった。

その後も宝物の特別調査は秋の開封期間を利用し、各分野の研究者あるいは実技者を外部から調査員として迎え、調査テーマを変えながら、現在まで間断なく実施している。これらは宝



挿図1 特別調査（密陀絵調査）における
宝物調査風景（『岩波写真文庫56
正倉院(二)』より転載）

物に用いられた製作技法や材料を明らかにすることを目指した調査であり、自然科学系の研究者の参加も多い。初期の頃の調査は肉眼観察を主体としたものであり、これに時折紫外線照射による観察、赤外線像観察、X線透過像観察などが加わる程度であった（挿図1）。ただし、後でその事例を示すように、正倉院事務所に分析機器が導入されてからは、それを利用した事前調査あるいは事後調査が行われる機会も増えてきた。

また、特別調査のうち、昭和28年（1953）～昭和30年（1955）の総合的な材質調査で示された種々の材質についての成果（大賀他 1957）、昭和31年（1956）～昭和33年（1958）の絵画調査の中での顔料に関する成果（山崎

1967）、あるいは昭和28年（1953）～昭和47年（1972）の古裂調査の一環として実施された染料調査による成果（上村他 1959、上村他 1962、上村他 1967、高木 1969）などは、その後事務所独自の機器分析調査を実施するにあたり、筆者も含めた保存科学担当者が常に指針とする貴重なものであった。

昭和55年（1980）の正倉院懇談会の際、漆工の松田権六懇談会員から、昭和47年（1972）より継続的に行われていた正倉院模造事業に対し、模造にあたっては、外見、技法のみならず、材料についても可能な限り同じものを用いるべきであるという提言があった。このことについて会員内で活発な議論が行われ、提言にやや難色を示した宮内庁に対し、最終的に谷川徹三座長以下懇談会員の総意として材質の調査のため、分析を実施すべしということで、要望が出された。これが正倉院事務所に宝物の材質を調査するための本格的な調査機器が導入されるようになったきっかけである。東京国立文化財研究所の関野克所長はこのとき懇談会員のひとりであり、宝物の材質調査に適した分析機器について、正倉院側にアドバイスを与えている。

このような動きに対応して、X線分析機器が導入されることになったのは昭和57年度（1982）のことであった。宮内庁としては高額な買い物であったが、限られた予算の中から費用を捻出し、X線回折装置と蛍光X線分析装置を2ヶ年に分けて導入することが決まった。

正倉院事務所には、はじめての保存科学専門の研究職員として、昭和48年（1973）に永嶋正春が配属されていた。永嶋は両装置の機種を選定を進め、既存の装置の改造型で、文化財にも利用可能な装置の導入にこぎつけたのである。昭和58年（1983）からは筆者が業務を引き継いで、蛍光X線分析装置の導入を行い、X線回折装置と併用しながら無機材料調査を本格的に開始することになった。

このようにして、後にも述べるように、無機材料については調査が進展し、様々な成果が得られた。しかしながら、両装置は有機材料の調査に関してはほとんど無力であったために、ついで有機材料の調査を目的として、走査電子顕微鏡装置および赤外分光分析装置の導入を要求

することになった。X線分析機器による調査成果が実績として認められたこともあったのだろうが、また予算要求上のタイミングも良く、平成9年度（1997）にはその願いが叶った。

有機材料の調査は、無機材料に比べて多くの方法によるクロスチェックを要し、このことは非破壊調査を原則とする文化財が測定対象となる場合でも同様であり、このため、さらに平成15年度（2003）には蛍光分光分析装置を、また平成21年度（2009）には文化財用の可視分光分析装置を導入した。

この間、平成17年（2005）には正倉院事務所に有機化学を専門とする保存科学専門の研究職員が新規に採用され、同年以降有機材料の調査が本格化する。

さらに平成24年度（2012）には有機染料の本格的調査のために不可欠な高速液体クロマトグラフ装置の導入が実現した。現在は文化財の保存・調査機関としては、必要最小限の調査機器が揃っている（挿図2）。

なお軟X線透過装置は昭和43年度（1968）より導入され、当時調査室所属であった工芸品担当の木村法光が漆工品や刀剣鞘の内部構造調査に用いて大きな成果を上げ、その後も主として工芸品担当の研究職員が調査に利用している。また赤外線テレビカメラは昭和63年度（1988）に導入され、絵画の調査にも用いたが、現在は主として文書担当の研究職員が日常的に正倉院文書の調査に利用している。さらに光学顕微鏡、実体顕微鏡は、保存課の研究職員が随時利用しているが、ここではこれらに基づく成果については触れない。



挿図2 保存科学室と分析機器

2. 各種分析方法とその成果

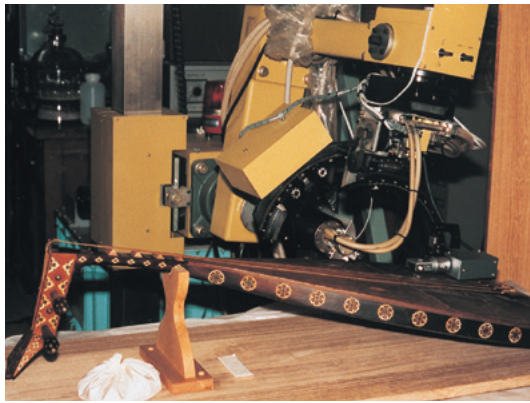
2-1 X線回折法

X線回折は、波長一定のX線を、入射角を変えながら結晶質物質に照射し、回折現象が生じる角度を調べることにより、目的物質の種類を明らかにする方法である。この角度は各結晶質物質固有の面間隔（結晶質物質を構成する原子や分子が規則的に並ぶ平面とこれに平行する次の面との距離）に対応して異なる。

昭和57年度（1982）に導入した初代の装置は、(株)理学電機製のX線応力測定装置ストレンフィックスを改造した「文化財測定用X線回折装置」であった（挿図3）。

余談となるが、同型の装置は、正倉院事務所を含め当時の国立の文化財調査関係機関および大学に同時期に数台ほど導入されたが、文化財の非破壊分析という本来の目的のためには正倉院事務所の装置が最も活躍した。

平成11年度（1999）に第2代目として導入したX線回折装置は、(株)日本フィリップス社製X線回折装置 X'Pert Pro MPD の文化財用の改造型である。この装置は基本的にはX線回折装置



挿図3 X線回折装置（初代）による宝物の調査



挿図4 X線回折装置（蛍光X線分析用検出器付）による宝物の調査

であるものの、(株)EDAX社製 Sapphire CDU X線分析装置用検出器を付属させ、定性分析用の蛍光X線分析機能が付いていることが、大きな特徴となった（挿図4）。

正倉院では、X線回折調査を行う場合、可能な限りは、補助手段として蛍光X線分析を併用することを心掛けている。初代の装置では、別のタイミングで蛍光X線分析を実施せざるを得なかったが、第2代目の装置では同じ分析箇所を同時に測定することが可能となった。

なお、正倉院事務所のX線回折装置は、いずれも万歳型と言われるゴニオメーターを有するもので、測定対象物が置かれた平面に対し、X線管球と検出器が同じ速度で回転するタイプである。測定対象物である宝物は、側面や裏面を測定するためには、その部分を上に向ける必要があり、この際、様々な支持具を駆使し、宝物をいかに安全かつ安定した状態に保つかが重要なポイントとなる。

2-1-1 X線回折法による石製宝物の調査

石製宝物調査は外部の専門家を招き、昭和59年(1984)、昭和60年(1985)に実施された。その予備調査も兼ね、昭和58年(1983)～昭和60年(1985)には、あわせて20点ほどの石製宝物をX線回折法により調査した〔年報8、年報9〕。

この結果、昭和28年(1953)～昭和30年(1955)の総合的な材質調査（大賀他 1957）において、葉蠟石と鑑定された玉尺八（北倉20）は大理石であること、翡翠の白い部分が用いられたとされた白碁子（北倉18、北倉25）は石英であること、また黒瑠璃把白銅鞘金銀珠玉荘刀子第16号（中倉131）の把の部分は、ガラスではなく、斜長石を含む黒色の岩石であることなどを明らかにした。そのほかにもここで得られた結果は、石製宝物調査における材質同定において大いに役立った（益富他 1988）。

なお、石製宝物調査においても、あるいはそれに先立つX線回折調査でも、材質について結論の出なかった、白色棗玉（中倉207破玉第6号のうち）については、その後のX線回折調査によって方解石が確認された〔紀要28〕。

2-1-2 X線回折法による無機顔料の調査

古代の無機顔料には岩石、鉱物を粉砕して製造したものと、化学変化を利用して人工的に製造したものの両者があるが、いずれもその多くは結晶質の物質であり、その解明にはX線回折法が最も有効である。正倉院宝物に用いられた無機顔料の調査は昭和58年（1983）から現在に至るまで間断なく続き、約220点の彩色宝物について調査を行った。その成果については以前、本誌で総合的に記したことがある（成瀬 2004）ので、ここではその要点、およびその後に関わってきた補足的な知見について、取り上げる。なお、走査電子顕微鏡観察の結果も盛り込んだ最新の成果は表1にまとめた。

昭和31年（1956）～昭和33年（1958）の絵画調査において、文化財化学が専門の山崎一雄調査員は、正倉院宝物には10種類の無機顔料が用いられているものと考えた（山崎 1968）。X線回折法を主体とする調査では、この成果を指標としながら調査を進め、その結果20種類を超える無機顔料を確認することになった。

まず鉛化合物系白色顔料は、鉛白のみではなく3種の塩化物系の鉛化合物が確認され、文献史料との照合などにより、奈良時代において前者は「唐胡粉」、後者は「倭胡粉」と当時呼ばれていたものに相当することがわかった（成瀬 1992）。さらに、硫酸鉛系の白色顔料が用いられていることも明らかになった。またカルシウム化合物系の白色顔料も確認され、それには炭酸カルシウムやリン灰石（リン酸カルシウム塩）などがあることが明らかになった。

わが国の古代に用いられた銅を主成分とする緑色顔料は従来、岩緑青すなわち塩基性炭酸銅 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ のみと考えられていた。もっとも多いものが岩緑青であることは確かであるものの、実際にはこのほか、塩基性塩化銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ からなるものや、あるいは塩基性炭酸銅 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ にシュウ酸銅水和塩 $[\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ を伴うものがあることがわかった。前者は唐では西域の特産物として認識され、「銅緑」あるいは「塩緑」と呼ばれたものに相当する。塩基性塩化銅が確認できるのは八角鏡平螺鈿背第13号（北倉42）[年報15]の伏彩色や、紅牙撥鏤尺第1号～第4号（中倉51）[紀要35]など、現時点では、いずれも唐製と考えられる宝物に限られる。シュウ酸銅水和塩は、本来の色は水色で、事実これを含む顔料は緑と言ってもやや青い。羊木蒨縹屏風（北倉44）[紀要29]、伎楽面木彫第60号（南倉1）[紀要28]など10点ほどの宝物で確認しているが、シュウ酸銅水和塩そのものは、天然の鉱物としては非常に珍しいため、当時いかなる方法で入手したものか、解決すべき課題となっている。

青色の無機顔料のほとんどは岩群青、すなわち藍銅鉱 $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ を原料とするものである。それ以外では最近、藍鉄鉱 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ を原料とするものが、确实などころでは十二支彩絵布幕猪虎断片（中倉202第93号櫃雑第1号）[紀要33]と伎楽面木彫第96号（南倉1）[紀要38]の2点に認められた。顔料としてはわが国ではおそらく初めての確認であろう。藍鉄鉱はさほど珍しい鉱物ではないものの、変色しやすいという欠点があり、顔料原料としては本来不向きである。

伎楽面乾漆第16号（南倉1）[紀要31]、同第17号[紀要33]、同第20号[紀要37]は素地周り

表1 正倉院宝物に用いられた無機顔料

色	現代の顔料名	奈良時代の顔料名	化学式	鉱物名	電子顕微鏡観察所見	検出された宝物の一例
白	鉛白(*純正鉛白)	唐胡粉	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	水白鉛鉱		衾御礼履 (南倉66)
			PbCl_2	塩化鉛鉱		蘇芳地金銀絵花形方几 第3号 (中倉177)
	不明(*疑似鉛白)	倭胡粉	PbClOH	ラウリオナイト		粉地彩絵箱 第33号 (中倉157)
			$\text{Pb}_2\text{Cl}(\text{O}, \text{OH})_{2-x} \quad x=0-0.32$	プリクサイト		粉地彩絵几 第10号 (中倉177)
	硫酸鉛	不明(「胡粉」の類か)	$\text{PbSO}_4 / [\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2] / [\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}]$	硫酸鉛鉱		鳥毛立女屏風 第1扇 (北倉44)
	貝殻胡粉	該当するものなし	CaCO_3	方解石	カキ殻粉末	伎楽面 木彫 第63号 (南倉1)
			CaCO_3	方解石 + アラレ石	カキを含む複数種の貝殻の粉末	伎楽面 乾漆 第20号 (南倉1)
			CaCO_3	方解石	方解石粒	伎楽面 木彫 第97号 (南倉1)
			$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$	アパタイト	六角形板状粒子	伎楽面 木彫 第15号 (南倉1)
	白土		$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	カオリナイト		十二支彩絵布幕 (中倉202 第93号櫃)
赤	該当するものなし	白土?	$\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20})(\text{OH}, \text{F})_4$	白雲母		伎楽面 木彫 第60号 (南倉1)
			SiO_2	クリストバライト		伎楽面 木彫 第53号 (南倉1)
			$\text{SiO}_2(\text{無定形})$	——	火山ガラス	伎楽面 木彫 第84号 (南倉1)
			HgS	辰砂		紫檀槽琵琶 第4号 (南倉101)
	ベンガラ	紫土	Fe_2O_3	赤鉄鉱	一部宝物でパイプ状粒子確認	伎楽面 木彫 第47号 (南倉1)
	鉛丹	丹	Pb_3O_4	ミニウム		紫檀木画槽琵琶 第2号 (南倉101)
	石黄	雌黄	As_2S_3	オーピメント		密陀彩絵箱 第14号 (中倉143)
	黄土	該当するものなし	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	褐鉄鉱		彩絵仏像幡 (南倉155)
	岩緑青	緑青・白緑	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	孔雀石		緑地彩絵箱 第31号 (中倉155)
	該当するものなし	不明	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	孔雀石 + ムールーアイト		羊木蒔細屏風 (北倉44)
緑	該当するものなし	銅緑または塩緑(唐名)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	緑塩銅鉱またはパラタカマイト		紅牙撥鏝尺 (中倉51)
	緑土	該当するものなし	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	セラドナイト		彩絵仏像幡 (南倉155)
青	岩群青	金青・白青	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	藍銅鉱		碧地金銀絵箱 第24号 (中倉151)
	該当するものなし	該当するものなし	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	藍鉄鉱		伎楽面 木彫 第96号 (南倉1)
金	金	金薄・金泥・金墨	Au	金		碧地金銀絵箱 第25号 (中倉151)
銀	銀	銀薄・銀泥・銀墨	Ag	銀		蘇芳地金銀絵箱 第26号 (中倉152)

*は著者による命名

からシュウ酸カルシウム 2 水和塩 $[\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ が確認され、これは調査時には白色顔料として使用されていたものと考えていたが、そうではなく木屎などの材料となる木粉などに含まれる一種のバイオミネラルである可能性が高い。

正倉院宝物において、他所では発見されていない無機顔料が多数確認されているのは、宝物は造東大寺司で製作されたものを主体としながらも、舶載品や、伎楽面の一部をはじめとする地方で製作された品もその中に含まれ、その製作場所・製作事情が多様であったからと考えられる。また、他の文化財調査機関では、彩色された美術工芸品の科学的調査において、X線回折法による調査が採用できないことが多く、顔料の化学種の詳細な解明には至らぬことが多いのもその一因であろう。

2-2 蛍光X線分析法

蛍光X線分析法は元素分析法の一種であり、文化財の機器分析において現在もっとも広範に用いられている方法である。測定対象物にX線を照射すると、そこに存在する元素に基づき2次X線（蛍光X線）が発生する。この2次X線のエネルギー（もしくは波長）を測定することにより、元素の種類が明らかとなり（定性分析）、またその強度から元素の含有量がわかる（定量分析）。数ある元素分析法の中で、測定対象物に何も手を加えず、定性分析・半定量分析はもちろんのこと、条件を整えば定量分析も可能な分析法は事実上本法のみである。

ただし測定元素について言えば、全てには対応できず、軽元素の測定には向いていない。文化財にとっての安全な、すなわち通常の測定条件である大気中では、優秀な装置でもかろうじてケイ素の検出ができる程度で、それ以下の軽元素の測定は難しい。

先に述べたように、初代の蛍光X線分析装置が導入されたのは昭和58年度（1983）で、装置は（株）理学電機工業製の波長分散型蛍光X線分析装置システム3511であった。これは、同社が文化財測定用として、通常の波長分散型蛍光X線分析装置（下面照射型）の上に600mm×600mm×600mmの大型チャンバーを取り付けて試料室とした文化財用であった。試料室に収まりきらない大型試料に対しては、チャンバーを取り外して測定することも可能なタイプであった（挿図5）。



挿図5 蛍光X線分析装置(初代)による宝物の調査

初代の装置は、通常は定性分析に、また一部の金属製品については半定量分析に用いた。近年の蛍光X線分析装置はコンピューターの発達などのおかげもあり、結果が信用できるかどうかは別として、自動的に定性分析結果や半定量値あるいは定量値を示すことが可能である。ところがこの装置では元素の同定から半定量まで、すべて自力で行わなければならなかった。

第2代の蛍光X線分析装置は平成11年度（1999年）に導入された。（株）日本フィリップス社製

の波長分散型蛍光X線分析装置PW2400改造型である。後述する鏡の定量分析は標準試料を用い、検量線法によってこの装置で行った。また、同時期に導入されたX線回折装置には、先に述べたように電子顕微鏡用のX線分析装置検出器を取り付け、定性分析専用の蛍光X線分析機能を持たせている。X線回折による調査対象となる宝物はもちろん、そうでない宝物も、定性分析のみであれば、現在はこちらを用いている。

蛍光X線分析による定量あるいは半定量において、信頼性の高い分析値を得るためには標準試料を揃えることが重要である。正倉院では、銅 (Cu)、スズ (Sn)、鉛 (Pb) 系の標準試料をはじめとして、ヒ素 (As)、アンチモン (Sb)、銀 (Ag) などの濃度を変えたものなど、あわせて150点ほどの銅系標準試料を揃え、これを利用している。

2-2-1 蛍光X線分析法による銅製品の調査

蛍光X線分析調査を開始してすぐに、正倉院の銅製品には少量 (1～3%) のヒ素 (As) が含まれているものが多いことが、青銅鏡の一部や幢幡鉸具などの調査を通し、明らかになった。奈良時代の銅製品にこのような特徴があることは、それまでも東大寺大仏の奈良時代のオリジナル部分の分析調査 (石野 1977) などからも示されていたが、奈良時代の文物の調査例が少なかったこともあって、このことはあまり金属文化財の研究者にとって意識はされていなかった。そのような意味でも正倉院の銅製品の系統的な調査には意義があった。奈良時代やそれ以降の時代の銅製品におけるヒ素 (As) の多さは、山口県美祢市美東町所在のわが国における奈良時代の銅の主産地である長登銅山から産出する鉱石に由来するものと考えられている。760年の法華寺金堂の造営に関わる文書には多くの銅製品について原料の配合比などが示されているが、地金の原料としては銅と白鉛のみしか記されていない。ちなみに奈良時代における白鉛とは錫のことである。錫の鉱石に多量のヒ素 (As) が混ざること考えられないので、ヒ素 (As) が銅原料に由来することは、このことから裏付けられる。

法隆寺献納宝物は東京に運搬される途中、一時正倉院にて保管されたことがあり、その時の手違いで、法隆寺由来の什宝が現在正倉院宝物に一部混ざっている。このうち金銅製の金具を一部調査した [紀要21] が、1%以上のヒ素 (As) を含むものと、ほとんど含まないものとが半々あることがわかった (成瀬 1999a)。ヒ素 (As) を含む銅製品の出現期に関して、貴重なデータである。

2-2-2 蛍光X線分析法による青銅鏡の調査

青銅鏡、すなわち銅 (Cu)、スズ (Sn) を主成分とする鏡は正倉院に54枚伝わる。このうちの大多数について蛍光X線分析により定性および半定量を行うことができた (表2)。北倉の18枚および南倉の4枚は、第2代の装置で銅—スズ—鉛からなる3成分系の標準試料を用いて、検量線法により定量を行った [紀要26～紀要30、紀要32]。その他の鏡の分析値は初代の装置を用い、標準試料との比較により得られた半定量値である [年報8～年報18、紀要23]。

これらの鏡は化学組成から、銅（Cu）約70%、スズ（Sn）約25%、鉛（Pb）約5%よりなるA群鏡（挿図6）、銅（Cu）約80%、スズ（Sn）約20%、ヒ素（As）2～3%よりなるB群鏡（挿図7）、銅（Cu）、スズ（Sn）のほか鉛（Pb）や、ヒ素（As）も含むC群鏡に分類できる。A群鏡は先行研究（小松・山内 1937）において明らかになった中国鏡の標準的化学組成とその化学組成がほぼ一致することや、鏡の出来映えの素晴らしさから唐鏡に、B群鏡は簡素な作りの鏡が主体で、その化学組成が734年の興福寺西金堂造営に関わる文書に記された鏡の原料の組成と一致し、さらに上述したようにわが国の銅製品である証拠となるヒ素（As）を含むこと

表2 正倉院の青銅鏡の化学組成

倉別番号	鏡名	Cu(%)	Sn(%)	Pb(%)	As(%)	その他の元素
【北倉】						
北倉42	八角鏡 鳥獸花背 第1号	70.7	24.4	4.1	0.5～1.0	Ag (0.2), Fe
北倉42	円鏡 鳥花背 第2号	70.3	25.0	3.9	0.5～1.0	Ag (0.2), Fe
北倉42	八角鏡 鳥花背 第3号	70.3	23.3	5.3	0.5～1.0	Ag (0.2), Fe
北倉42	八角鏡 漫背 第4号	70.1	23.0	4.9	—	Ag (0.2), Ni, Fe
北倉42	円鏡 平螺鈿背 第5号	69.3	23.9	6.2	—	Ag (0.2), Ni, Fe
北倉42	円鏡 漆背金銀平脱 第6号	68.6	23.6	6.4	—	Ag (0.2), Ni, Fe
北倉42	八角鏡 平螺鈿背 第7号	70.7	24.6	4.7	1.0	Sb, Ag (0.2), Ni, Fe, Ti
北倉42	八角鏡 平螺鈿背 第8号	70.0	24.4	5.5	1.0	Ag (0.2), Ni, Fe, Ti
北倉42	円鏡 平螺鈿背 第9号	70.2	24.1	6.1	—	Ag (0.2), Ni, Fe
北倉42	円鏡 平螺鈿背 第10号	70.5	25.0	5.6	—	Ag (0.1), Ni, Fe
北倉42	円鏡 平螺鈿背 第11号	70.6	23.8	5.8	—	Ag (0.2), Ni, Fe, Ti
北倉42	八角鏡 漆背金銀平脱 第12号	68.9	24.9	4.9	—	Ag (0.5), Ni, Fe
北倉42	八角鏡 平螺鈿背 第13号	70.0	23.8	5.4	—	Ag (0.2), Ni, Fe
北倉42	八角鏡 花鳥背 第14号	69.6	24.8	5.1	—	Ag (0.2), Ni, Fe
北倉42	円鏡 花鳥背 第15号	70.4	23.3	5.5	1.0	Sb, Ag (0.1), Ni, Fe
北倉42	八角鏡 槃龍背 第16号	70.3	24.1	5.2	—	Sb, Ag (0.2), Ni, Fe
北倉42	円鏡 雲鳥背 第17号	70.3	24.3	5.3	—	Ag (0.2), Ni, Fe
北倉42	円鏡 山水花虫背 第18号	69.9	24.0	5.6	—	Ag (0.1), Ni, Fe
【南倉】						
南倉70	八角鏡 金銀山水八卦背 第1号	68.2	23.3	6.0	—	Ag (<0.1), Ni, Fe
南倉70	円鏡 平螺鈿背 第2号	71.5	23.2	6.2	—	Ag (0.1～0.2), Ni, Fe
南倉70	円鏡 鳥獸花背 第3号	70	23	5	1.5	Fe, Ni, Ag, Sb
南倉70	円鏡 山水鳥獸背 第4号	70	22	5	1	Fe, Ni, Ag, Sb, Bi
南倉70	円鏡 平螺鈿背 第5号	70.1	21.6	5.3	0.5	Sb (4), Ag (0.2), Ni, Fe
南倉70	円鏡 鳥獸花背 第7号	74	24	4	—	Fe, Zn, Ni, Ag
南倉70	円鏡 鳥獸花背 第8号	66	22	4.5	+	Fe, Ni, Ag
南倉70	円鏡 鳥獸花背 第9号	67	27	6	+	Fe, Co, Ni, Zn, Ag
南倉70	方鏡 鳥獸花背 第10号	70	25	5	+	Fe, Ni, Ag
南倉70	八角鏡 鳥獸花背 第12号	71.2	23.0	4.9	0.8	Ag (<0.1), Fe
南倉70	円鏡 十二支八卦背 第13号	70	25	0.8	1	Ag, Fe
南倉70	円鏡 漫背 第14号	78	20	+	2	Fe, Zn, Ag, Sb, Bi
南倉70	円鏡 漫背 第16号	77	20	0.5	2	Fe, Ag, Bi
南倉70	円鏡 漫背 第20号	75	23	0.5	2	Fe, Ag, Sb, Bi
南倉70	円鏡 漫背 第21号	80	23	+	2	Fe, Ag, Sb, Bi
南倉70	円鏡 漫背 第23号	77	20	0.5	2	Fe, Zn, Ag, Bi (0.5)
南倉70	円鏡 漫背 第24号	80	21	+	2	Fe, Ni, Ag, Bi
南倉70	円鏡 漫背 第25号	82	20	+	2	Fe, Ni, Ag, Bi
南倉70	円鏡 漫背 第26号	77	23	+	2	Fe, Ni, Ag, Bi
南倉70	円鏡 文字背 第31号	73	24	2	0.5	Fe, Ni, Ag, Bi
南倉70	円鏡 鳥獸花背 第32号	75	20	3	3	Fe, Ni, Ag, Bi
南倉70	八角鏡 花鳥背 第33号	75	16	3	2	Fe, Ni, Ag, Sb, Bi
南倉70	八角鏡 花虫背 第34号	75	24	2.5	0.5	Fe, Ni, Ag, Sb
南倉70	八角鏡 花虫背 第35号	75	25	0.8	3	Fe, Ni, Bi
南倉70	八角鏡 花虫背 第36号	70	20	7	2	Fe, Ni, Ag, Sb
南倉70	六角鏡 花背 第37号	80	20	+	3	Fe, Ni, Zn, Ag, Sb, Bi
南倉70	八角鏡 花虫背 第38号	80	20	+	3	Fe, Ni, Ag, Sb

* 太字は第2代の装置にて、銅（Cu）—スズ（Sn）—鉛（Pb）系標準試料を用い、検量線法で求めた定量値、そのほかは初代装置あるいは一部第2代の装置にて、標準試料のデータと比較しながら求めた半定量値である。



挿図6 北倉42 八角鏡 平螺鈿背 第13号



挿図7 南倉70 円鏡 漫背 第23号

などから、わが国の官営工房で製作された国産鏡に、C群鏡は踏返鏡が主体で、その化学組成も一定しないことから、わが国の私営工房で製作された鏡と推定した（成瀬 1999b）。

2-2-3 蛍光X線分析法による佐波理の調査

佐波理の化学組成については、昭和28年(1953)～昭和30年(1955)の材質調査において、 β 線後方散乱率法により、その化学組成が調査された（大賀他 1957）。2点の佐波理製品について、1点（佐波理加盤第33号〔南倉47〕）は「錫及鉛が数パーセントで残りが銅なる組成をもつもの」、またもう1点（佐波理皿第16号〔南倉46〕）は「(前者より)銅が高率、錫、鉛がより低率なもの」と推定された。正倉院に佐波理と呼ばれる宝物は1154枚、また佐波理と同等な材質である銅匙はあわせて145枚伝わる。このうち、昭和58年(1983)～平成12年(2000)にかけ、325枚の製品について集中的に蛍光X線分析調査を行い、それぞれ青銅の標準試料との比較から半定量値を得た〔年報8～18、紀要20、紀要24〕。これによって佐波理と言われる製品のもっとも一般的な化学組成は銅(Cu)約80%、スズ(Sn)約20%であることが明らかになった。ただし、このほかに鉛(Pb)やヒ素(As)を含むなど、様々な化学組成を示すものがあった。また、かつて調査が行なわれた佐波理皿第16号の化学組成も銅(Cu)約83%、スズ(Sn)約15%、ヒ素(As)約3%であることがわかり〔年報17〕、以前の調査結果は訂正を要する。

もともと佐波理は朝鮮半島との関係性が指摘されていたが、銅(Cu)約80%、スズ(Sn)約20%からなる化学組成は、最近まで朝鮮半島で日常食器として製作されていた鍮器の化学組成と同じである。正倉院の佐波理の皿は化学組成的にも、また外形や製作技法の上からも多様性が認められるので、再度正確な定量値を求めた上で、それらを総合した考察が必要となっている。

なおX線回折により、佐波理は銅と錫の α 相と γ 相主体の鏡類とは異なり、青銅の α 相と β 相を主体とした金属であることが確かめられた〔紀要未公表〕。これは佐波理が製作時に急冷等の熱処理を受けたことを表わしている（成瀬 1999c）。

2-2-4 蛍光X線分析法による錫を用いた宝物の調査

正倉院宝物における錫は、3口の錫葉壺（北倉128）の他に、木画装飾のある宝物の木画材としての利用が確認できる。このことについては以前論じた（成瀬 1989a）が、その時点で木画材としての錫が化学的に確認できたのは、紫檀木画箱第17号（中倉145）、青斑石硯（中倉49）の2点にすぎなかった。その後、蛍光X線分析により木画材としての錫が確認できた宝物は、沈香木画箱第12号（中倉142）〔紀要26〕、篋篋螺鈿槽（南倉73）〔紀要26〕、木画紫檀碁局（北倉36）〔紀要34〕、木画螺鈿双六局第1号（中倉172）〔紀要38〕、木画小箱（南倉174第206号櫃其28箱几残材）〔紀要38〕、楽器残欠琵琶軀手（南倉177）〔紀要39〕などである。このうち木画紫檀碁局は朝鮮半島からもたらされた可能性が高く（西川 2013）、また木画螺鈿双六局第1号はわが国で製作された可能性が高いと考えている。錫を木画材として使う用法は、唐に倣いその周辺国でも踏襲されたということなのであろう。

2-2-5 蛍光X線分析法による黄銅を用いた宝物の調査

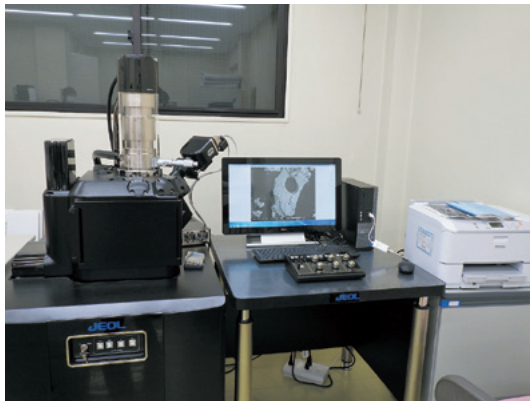
黄銅は従来、肉眼観察により黄銅合子（南倉30）と黄銅柄香炉第1号（南倉52）のみに用いられていると考えられていた。ところが、蛍光X線分析調査により、これら宝物のほか、螺鈿紫檀五絃琵琶（北倉29）、螺鈿紫檀阮咸（北倉30）、円鏡平螺鈿背第5号（北倉42）、円鏡平螺鈿背第9号（北倉42）、赤銅合子第3号（南倉29）、柄香炉の内炉（南倉178器物残材雑塵第69号）など、6点の宝物で確認された。また、琵琶と阮咸には黄銅線が、平螺鈿背鏡には黄銅粉が、それぞれ用いられており、今のところこのような用法は7～8世紀では正倉院宝物のみに認められるものである（成瀬 2007c）。

2-2-6 蛍光X線分析法によるアンチモン塊の調査

アンチモン塊（南倉174第206号櫃其26）はかつて「白銅塊」との宝物名を持ち、また「銀塊」などとのラベルも同梱されていたが、蛍光X線分析により、その主成分はアンチモン（Sb）であり、またX線回折法では、アンチモンのほか、三酸化二アンチモン〔 Sb_2O_3 〕などが検出され、金属アンチモンではあるものの、多少は酸化していることもわかった。この宝物自体には、製造年あるいは使用年を示す銘文はないが、7～8世紀においては、錫の代用としてのアンチモンの使用例が知られており、奈良時代のものと考えてもおかしくない（成瀬 1995）。

2-3 走査電子顕微鏡（X線分析装置付）観察

走査電子顕微鏡は微小部分の形状や表面の様子を拡大して観察するための装置である。電子線を試料に照射し、そこから生ずる2次電子もしくは反射する電子に基づく印影を画像とするため、試料の色情報を得ることはできないが、同倍率の光学顕微鏡観察などに比べてはるかに焦点深度が深い、すなわち立体的な画像を得ることができる。また電子線照射によって、試料から構成元素に基づく特性X線も発生するので、X線分析用の検出器を取り付けることにより、



挿図8 走査電子顕微鏡装置による宝物の調査

観察視野全体はもとより、その中のきわめて微小な観察部について元素分析が可能となる。試料室内は真空または低真空の状態に保たれているので、元素分析に関しては炭素 (C) までの軽元素の検出が可能である。

初代の走査電子顕微鏡装置は平成9年度(1997)に本体である(株)日本電子製低真空走査電子顕微鏡JSM-5800LVを導入し、ついで平成10年度(1998)に同社のエネルギー分散

型X線分析装置JED-2140を付加した。また第2代目は平成27年度(2015)に(株)日本電子製低真空走査電子顕微鏡JSM-IT300LAおよびエネルギー分散型X線分析装置JED-2300を導入した(挿図8)。

2-3-1 走査電子顕微鏡による顔料の調査

走査電子顕微鏡は顔料粒子の観察においても非常に有用である。正倉院の伎楽面は奈良時代以来修理がなされておらず、傷みの著しいものも認められたため、正倉院事務所では平成5年度(1993)からその修理を開始し、専門家により、用いられた顔料の剥落止めや、素地の割損および朽損をくい止めるための作業を実施してきた。これまで各伎楽面から剥落した顔料微小片あるいは粉末については、伎楽面用の各収納箱中で包紙等に入れ保存されてきたので、修理によって、本体へ戻る見込みのないものは、必要最少量を走査電子顕微鏡観察に供している。その成果の一部は本誌で以前詳しく報告したことがある(成瀬 2009a)。8世紀中頃の製作と考えられる伎楽面の中に炭酸カルシウム顔料が用いられたものがあることがX線回折法により確認されていたが、走査電子顕微鏡観察によって、その多くは貝殻を原料とするものであることがわかった。さらに、これには伎楽面木彫第4号(南倉1)や同第63号などに用いられた、カキ殻のみを原料としたものと、伎楽面乾漆第25号(南倉1)、同第31号、同第32号などに用いられた、カキ殻を含む複数種の貝殻を原料としたものの両者があることが明らかになった。それまでわが国において貝殻を原料とする顔料が普及するのは室町時代以降と考えられていたが、その定説は訂正を要する。また、これら2タイプの貝殻を原料とする顔料はそれぞれ別の工人達が製作した伎楽面に用いられており、科学的に掴んだこのような情報が、宝物の素性を明らかにする上でも役に立つことがわかった。

このほか、走査電子顕微鏡による顔料の観察結果として、伎楽面木彫第15号(南倉1)[紀要30]、同第45号[紀要未発表]、同第96号[紀要38]など、相模国で製作された伎楽面に用いられているリン灰石顔料は、六角形を呈するその粒子形状から考え、骨や歯を直接の原料としたものではなく、沈殿から得られたものと推定できる。秦始皇帝陵(中国陝西省西安市)出土の銅車馬の基底材料として塗られたリン灰石顔料の走査電子顕微鏡画像(Herm 2001)と比較す

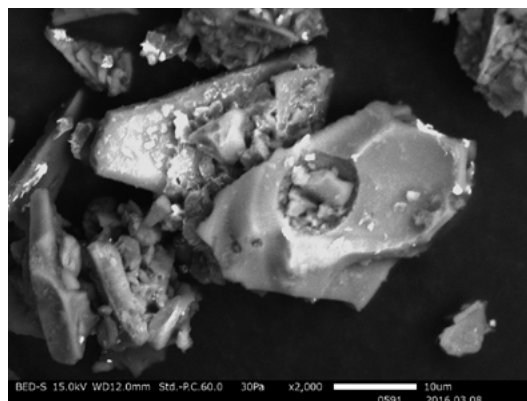
ると、その形状およびサイズはほぼ同じである。また、8世紀中頃に製作された香川県大窪寺の釈迦如来像の白下地にも同様な形状を示すリン灰石が利用されていることを確認しており（矢野他 2005）、今後は正倉院宝物以外の文物でも確認例がふえるものと期待している。

また、紀要では未発表であったが、伎楽面木彫第84号（南倉1）（挿図9）、同第120号（南倉1）などには、火山ガラスを主成分とする白色顔料を用いていることが明らかになった（挿図10）。奈良時代における白土の正体については不明な部分が多いが、火山灰がその当時壁土として利用されたことも近年明らかになっており（村上 2002）、その実体の究明が必要になっている。

先に述べたように、表1はX線回折法で得られた情報にさらに走査電子顕微鏡的知見を加えた、正倉院宝物に用いられた無機顔料の一覧表である。走査電子顕微鏡の利用により、正倉院の顔料調査は新たな段階を迎えていると言ってよい。



挿図9 南倉1 伎楽面 木彫 第84号



挿図10 同前に用いられた白色顔料（火山ガラス）の電子顕微鏡写真

2-3-2 走査電子顕微鏡による動物材の観察

走査電子顕微鏡観察は、動物材や植物材などの同定においても有効である。外部調査員を招いての特別調査においても、近年は可能な限り、調査の主要な手段あるいは補助手段として、機器分析あるいは機器による観察を取り入れている。平成21年（2009）～平成24年（2012）に実施した宝物の毛の材質調査（竹之内他 2015）に関連して、報告書作成のため、正倉院事務所の保存科学担当の職員が、調査員の指導を受けながら毛の観察試料作製や走査電子顕微鏡像の撮影などを実施した。材質調査においては年々保存課研究職員の果たす役割が大きくなっており、保存科学担当の職員が行う様々な科学的調査もその一つである。

獣毛は表面にスケールが見られ、また内部には毛髄質と呼ばれる空洞がある場合が多く、これらの形状などから専門家である外部調査員がその由来となる動物種を同定した。

この調査で対象となった柿柄塵尾第1号（南倉50）は昭和28年（1953）～昭和30年（1955）の総合的な材質調査においてナガスクジラの鯨鬚のうち、先端の繊維化した部分が用いられたものと結論されていた（大賀他 1957）が、職員が実施した剥落試料の走査電子顕微鏡観察で、わずかにスケールが認められ、それが獣毛であることが明らかになり、このデータなどを参考

に再度の調査では猪毛と結論付けられた（竹之内他 2015）。かつての材質調査の際も、それぞれの分野で一流の調査員が参加し、様々な判断を下していたが、当時はせいぜいルーペしか使えず、そのことが調査の限界にもなっていた。走査電子顕微鏡という近代的な装置の威力が発揮された事例である。

2-3-3 その他

正倉院宝物の中でもっとも劣化の進んでいるものは絹製品である。外見上は形や色が保たれていても、絹の経年劣化は確実に進んでいる。劣化を阻止するためには、その状態についての現状把握が必要であり、その一環として絹製品の繊維片について、走査電子顕微鏡による高倍率での細部観察を実施し、データーを蓄積している。

2-4 赤外分光分析法

フーリエ変換赤外分光（FT-IR）分析法は有機化合物などの測定対象に赤外光を照射し、分子振動に対応するエネルギーの吸収位置から、化合物にどのような官能基（原子団）が存在するかを明らかにして、その化学構造を解明する方法である。フーリエ変換とは、赤外線吸収スペクトルを得るためのデーター処理の方式であり、現在の赤外分光分析装置の多くはこの方式である。一昔前の赤外分光分析法では試料を採取し、これを臭化カリウムで希釈した後、加圧して錠剤とすることにより、あるいは流動パラフィンに混合することにより、はじめて測定が可能であった。ところが、現在は試料を装置の一部に接触させるだけでデーターを得ることが可能な全反射測定法（ATR法）などの方法が開発されている。ATR法について言えば、わずかも弾力性のある試料が測定に適している。これに適合する対象物については、試料採取することなく測定可能となった。

一般的に有機化学の世界では、クロマトグラフ法、質量分析、核磁気共鳴法など、定番の複数の分析方法も併用しなければ、化合物の正確な同定には至らない。ただし試料採取が不可能な文化財試料の場合は、これらの手法を用いることはできない。それでは同定を諦めなければならないのかと言えば、正倉院宝物などについては、古代に入手可能な材料、あるいは文献史料にあらわれる材料をふまえれば、測定対象となった試料がどのようなものか、その候補はある程度絞ることができる。赤外分光分析法について言えば、候補と実際の試料の赤外線吸収スペクトルを比較することにより、信頼性のある同定が可能となるのである。

初代の赤外分光分析装置は平成9年度（1997）に（株）バイオラッド社製のものを導入した。この装置はフーリエ変換赤外分光分析装置FTS135と赤外顕微鏡部のUMA500から構成され、これにゲルマニウム結晶のATRアタッチメントを装着して、非破壊測定に用いた。また2代目は平成25年度（2013）に（株）日本分光のATR測定用赤外分光分析装置ATRS-100-VIRに顕微赤外IRT-5200を付属させたものを導入した。

正倉院宝物では用いられている接着剤や塗料、あるいは繊維などを主にその測定対象として

いる。

赤外分光分析装置によるATR法を用いた測定では、機器の操作を行う者と、宝物を持ち、測定に適していると思われる部分をそつとATR結晶の先端に押し当てる者の最低2名の作業が必要である。正倉院事務所で稼働しているこれ以外の非破壊用の分析機器では、測定対象物である宝物は、一度位置決めが完了すればそのまま静置できるが、本法だ



挿図11 初代赤外分光分析装置による宝物の調査

だけはそれが不可能である。わずかに突き出るATR結晶は、初代の装置は横向き、また第2代目の装置は上向きと、違いはあるものの、いずれもその小さな部分に宝物の目的部分を押し当て、赤外線吸収スペクトルが表示されるパソコンモニターを見ながら、当て方に微妙な変化をつけ、良好なスペクトルが表示される場所を選ばなくてはならない(挿図11)。ある位置のスペクトルがモニター上に表示されるまでには若干のタイムラグがあるので、適当な位置を探し出す作業は大変な困難を伴う場合もある。

2-4-1 赤外分光分析法による宝物に用いられた接着剤の調査

正倉院宝物について言えば、接着剤などに用いられた材料について、赤外分光分析法による非破壊の調査が進んでいる。接着剤の使用には使い分けが認められ、伎楽面木彫第24号(南倉1)[紀要27]、紫檀木画双六局第2号(中倉172)[紀要33]などの例から、木材同士の接合には通常膠が用いられること(中村他 2012)が、また螺鈿紫檀五絃琵琶(北倉29)[紀要31]などの例から螺鈿貝の接着には通常「乳香」が使われること(中村他 2013)がわかった。ここで言う乳香は、アラビア地方などに生育するボスウェリア属の木より採取されるガム状樹脂のことである。正倉院の香薬としては伝わらないにもかかわらず、この樹脂であることに辿り着いたのは、734年の興福寺西金堂造営に関わる文書中に「薰陸」という樹脂を接着剤に用いたことを示す記事があったからである。薰陸の可能性を探っていた過程で、これとよく似て、古代から現代までこれに取り換えられることの多かった乳香を比較試料の候補に加えたことにより、同定に至ったのである。

2-4-2 赤外分光分析法による宝物に用いられた塗料などの調査

箭の鏃に塗られた薄黄色の塗料、鈴に付着した褐色の物質について初歩的な調査を行ったことがあるが、化合物の同定には至っていない。漆工品に漆が用いられていることも赤外分光分析では確認可能であるが、今のところ予備的な調査の範囲を出ない。

2-4-3 その他

絹製品と麻製品の区別は通常一目瞭然であるが、目の細かい麻製品などについては、一見しただけではそれと絹との区別が付きにくい場合がある。赤外分光分析を実施すれば、絹はタンパク質特有の赤外線吸収スペクトルを示し、いっぽう麻はセルロース特有の赤外線吸収スペクトルを示すので、容易に判定できる。このような考えに基づき、小香袋第5号～第7号（中倉119）の表裂を調査し、いずれも麻であることを確認したことがある〔紀要28〕。

先にも述べたように、正倉院の絹製品の劣化については現状把握が必要であり、絹の化学構造の変化は赤外線吸収スペクトルにあらわれるので、これについてもデーターの蓄積を行っている。

2-5 可視分光分析法

可視分光分析法は、色のある測定対象物に可視光や紫外光を照射し、その吸収スペクトル（あるいは反射スペクトル）の形状から、それら色料の種類を明らかにする方法である。色料（染料や顔料）がそれぞれの色に見えるのは、その補色部分の可視光を色料が吸収するからである。また同じ系統の色でも、そのスペクトルの形状は色料の種類によって異なる。

化学分野では広く普及している分析法であるが、他の分光分析法と比べ、鋭敏なピークが得られるわけではなく、また条件によってピークシフトもするので、文化財科学の分野では、一時利用について関心が薄れていたが、有機色料の非破壊分析には欠かせない方法であることが再認識され、また近年は分光素子やファイバーの発達により、測定対象物を試料室に押し込め



挿図12 可視分光分析装置による宝物の調査

ることなく、オープンな状態で測定する装置が開発され、再び利用が増えている。

正倉院では平成6年度（1994）に（株）島津製作所の可視紫外分光分析装置UV2200Aを導入したが、この装置は特に文化財用というわけではなく、もともとは液体試料の測定を念頭に置いた装置であり、固体試料の測定には試料室内に専用のアタッチメントを装着する必要があった。染織品のうち2センチ四方程

度のごく小さい断片については、工夫によってなんとか測定が可能で、茜や藍などの染料については、その同定に本装置が有効であること、あるいは反射スペクトルにおける極大波長などの解読には二次微分法を用いることが有効であることなどを確認することができた。

平成21年度（2009）には、宝物の調査に実用的な可視分光分析装置としてオーシャンオプティクス社製のUSB4000を導入した（挿図12）。小さな分光素子と照射光および反射光を通すファイバースコープ部を備えた装置である。

2-5-1 可視分光分析法による宝物に用いられた染料の調査

染料調査は正倉院染織品の特別調査の一環として実施され、その成果が4回に分けて公表された(上村他 1959、上村他 1962、上村他 1967、高木 1969)。その際、染料各成分の分離はペーパークロマトグラフ法を用いて行われ、成分の同定は有機定性分析により実施されたものである。この調査では、茜、紫根、黄蘗、刈安、藍などが確認された。

この成果をふまえつつ、可視分光分析法は主として染料および有機顔料などの色料調査に利用している。着色の濃い、薄いなどの状態にもよるが、茜、蘇芳、臙脂、紅花、紫根、藍などが同定された。本法と後に述べる蛍光分光分析法を併用することにより、非破壊でも有機色料のかなりの部分が同定可能となった(Nakamura et. al 2009)。

2-5-2 可視分光分析法による臙脂の調査

有機顔料としての臙脂は、正倉院文書中の彩色料に関する記載の中で、必ずと言ってよいほど登場し、また実際の宝物中でも、その使用が窺える箇所があったが、長い間、科学的な手法による裏付けが取れなかった。可視分光分析装置を用いた調査によって、漆金薄絵盤甲(南倉37)[紀要35]より脱落した蓮弁において、顔料としての臙脂を確認することができた。さらには吹絵紙第2号・第3号(中倉46)[紀要36]の吹付材に臙脂が用いられていること、紅牙撥鏤尺(中倉51)[紀要35]、紅牙撥鏤碁子(北倉25)[紀要38]など、象牙の染色材に臙脂が用いられていることなどが明らかになった(中村他 2015)。

2-5-3 可視分光分析法を補助的に用いた無機顔料の調査

正倉院における無機顔料の調査では、X線回折法および蛍光X線分析法の2手法を併用することを基本としているが、先般正倉院古文書正集(中倉15)に押印された国印をはじめとする各種印の印肉材調査において、X線回折法を実施する時間的余裕がなかったこと、および赤色部分が量的に少なく、X線回折法では結晶質化合物の確認が困難であると予測できたことから、その代わりとして可視分光分析法を用いた[紀要38]。もちろんX線回折法と可視分光分析法は原理もまったく違うが、顔料調査においては、少なくとも最低2種の有効な方法でのクロスチェックが必要と考え、実施したものである。国印類はいずれもベンガラ系の顔料を使用していることが明らかになった。

2-6 蛍光分光分析法

蛍光分光分析法は試料に紫外から可視領域の波長一定の励起光を照射し、試料から発せられる蛍光についてその波長などの特性を調べる方法である。平成15年度(2003)に(株)堀場製作所製蛍光分光光度計FluoroMax-3を導入した。試料室内の測定を標準とするが、照射光および蛍光を通過させるファイバースコープを装着すれば、試料室外でも測定可能である(挿図13)。本装置は励起光の波長を少しずつ変えながら、測定を繰り返すことにより、等高線風の三次元蛍

光データーを表示することも可能であり、これによって試料の同定をより客観的に行うことができる。

2-6-1 蛍光分光分析法による染料調査

蛍光分光分析法は、染料のうち茜、紅花、蘇芳、黄蘗、刈安の同定に有効である。正倉院事務所では可視分光分析法と併用して、非破壊の染料調査に積極的に活用している。



挿図13 蛍光分光分析装置による宝物の調査

染料の調査において、蛍光分光分析法が最も威力を発揮したのは紅花の確認である。紅花は正倉院文書にも、また「延喜式」にもその名が見える染料であるにもかかわらず、肉眼観察も含め、正倉院宝物では従来未確認であった。紅花が発見されないことについては、退色のしさなど様々な理由が挙げられていたが、蛍光分光分析調査により、紅布衫第4号（南倉133）ではじめて確認された〔紀要31〕。ついで繡線鞋第1号～第4号（北倉152）〔紀要32〕や纈縵布袍第24号・第27号・第29号・第30号（南倉129）〔紀要33〕、紅布幡雑第31号（中倉202第93号櫃）〔紀要33〕、紅赤布第47号其1～其5（南倉148）〔紀要33〕などでみつかった。これらについては総合的な報告がある（中村 2011）が、その後も紅花は暈縵錦几褥第27号（南倉150）〔紀要



挿図14 紅花染めが確認された繡線鞋 第4号

35〕や色麻紙第1号（中倉47）〔紀要37〕などで確認されている。

多くは麻布製品の染めに確認できるが、繡線鞋と暈縵錦几褥は絹製品であり、前者は唐で製作されたものと考えられている。このうち繡線鞋第4号は色の残りもよく、黄蘗との交染ではあるが美しい橙色が残っている（挿図14）。

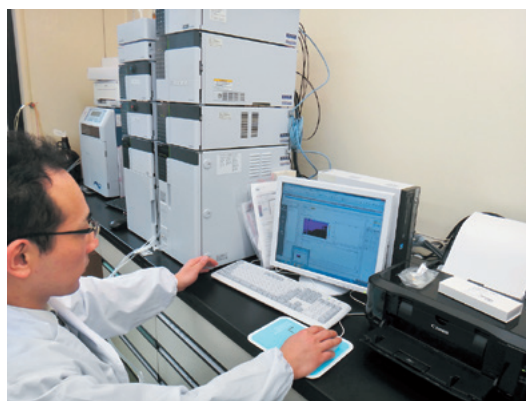
2-6-2 蛍光分光分析法による塗料の調査

正倉院宝物から発する蛍光色の利用は、特別調査において比較的早期から行われている。すなわち昭和25年（1950）～昭和28年（1953）の密陀絵の調査では、紫外線ランプが利用され、乾性油からは黄色の蛍光、ラックからは橙色の蛍光、膠からは青白色の蛍光が発せられることが明らかにされた（上村他 1954）。その後の特別調査、あるいは正倉院事務所独自の宝物調査でも、この手法を取り入れて調査が行なわれ、実際それらの蛍光色が認められる宝物を数多く見出している。蛍光分光分析装置の導入により、それらの蛍光色に対応する波長を厳密に決定し、それによって用いられている物質の同定に繋げることを期待したが、蛍光は幅広い波長域で認められ、これについてはさらなる調査と検討を要する。

2-7 液体クロマトグラフ法

液体クロマトグラフ法は、移動相である液体に目的試料を溶かし、これを固定相であるカラム上で移動させることにより、試料に含まれる各成分を、固定相に対する吸着性の違いなどに基づき、分離する方法である。移動の速度は各成分固有であり、成分既知の標準試料との比較から、定性分析が可能となり、またあわせて定量分析も可能となる。かつての染料調査で採用されたペーパークロマトグラフ法と基本原理は同じである。

装置は平成24年度（2012）に（株）島津製作所の高速液体クロマトグラフ装置LC20ATを導入した（挿図15）。



挿図15 液体クロマトグラフ装置による染料調査

2-7-1 液体クロマトグラフ法による染料調査

液体クロマトグラフ装置は正倉院では染料の調査に用いている。上述のように、可視分光分析法と蛍光分光分析法を併用した調査によっても、かなりの種類の染料が明らかになっているが、含有成分に関する情報から染料を直接同定できれば、結論はより信頼性のおけるものになる。

また天然染料は単一の成分からできているわけではなく、主成分のほか、副成分、微量成分など複数の成分からなることが普通である。さらに同じ名前と呼ばれる染料でも、採取した原植物や原動物の種類が異なるために、あるいはまた同じ種類のものでもその育成環境が大きく異なるために、含有成分の種類やその比率が異なることがある。液体クロマトグラフ法は、その違いを明らかにすることが可能で、またこれによって宝物の製作地に関わる情報が提供されることもある。

先にも述べたように液体クロマトグラフ法による測定は、試料を採取し、これを適当な溶媒に溶かし、装置に導入する必要がある。多くの正倉院の絹染織品は、劣化のため少なからず本体から離脱した小片や糸片があり、試料にはこれらを利用している。

調査はまだその緒についたところであるが、それでも方形天蓋第19号（南倉182）のようにわが国の製品と考えられるものから、プルプリン、プソイドプルプリン、ムンジスチンなどが検出され、日本茜の使用が確認された。いっぽう舶載品と考えられる色氈第1号～第3号（北倉151）の赤色の染めからはプルプリン、プソイドプルプリン、アリザリンが検出され、西洋茜を用いていることが明らかになった〔紀要38〕。

また蘇芳は、可視分光分析法で一応同定可能な染料のひとつであるものの、実際には余程条件が良くなければ検出できない。液体クロマトグラフ法により色氈第4号～第7号（北倉151）に用いられている紫色の染料からはブラジレインが検出され、蘇芳であることが確認できた。

この色氈の一つには「紫草娘宅紫稱毛一」云々と墨書された白布箋が縫い付けられていることから、ここに用いられている染料を紫根とみる説もあったが、そうではないことがわかった[紀要38]。

先にも述べたように、正倉院宝物は多かれ少なかれ経年のため劣化がみられ、特に絹染織品は、繊維自体の劣化もさることながら、染料の退色の度合いも大きく、これについても化学的な現状把握が求められている。染料に含まれる各種成分には、劣化が進むに連れて、消失あるいは減少に向かう成分や、逆に新たに出現あるいは増加に向かう成分もあり、これを定量的に捉えて劣化の程度を知ることも、液体クロマトグラフによる調査では可能である。

この点も含め、液体クロマトグラフ装置の導入により、正倉院における染料調査は新たな段階を迎えることになった。

むすびにかえて1

以上、科学分析機器を用いた正倉院宝物の各種材質調査について、各機器の利用法などを解説しながら、そこから得られた主な成果や、それに関連する今後の課題などを示した。ただし、ここで取り上げたのは膨大な成果のうち、ごく一部にすぎない。

調査によって、宝物に用いられた材料について従来不明であった多くの事実が明らかとなった。昭和23年（1948）より行われている外部調査員による宝物の調査と合わせ、正倉院宝物に用いられた各種材質の調査は、まとまりを持つ文物群に対するものとしては、わが国のみならず、世界でも最も進んでいるものの一つと言ってよいであろう。これはまた、世界の科学技術史にとっても重要な成果と自負する。

また地道ながらも各調査機器を用い、絹製品をはじめとする宝物の劣化に対して、それぞれの機器の特性を生かし、現状把握に努めている。宝物の寿命をより長らえるための基礎調査と言ってもよい。これについてはまだデータの蓄積中であり、さらなる調査が不可欠になっている。

なお、ここで取り上げた成果は、無機材料調査については筆者が、また有機材料調査については中村力也が、それぞれ中心となって進め、他の保存課職員との緊密な連携により得られたことを明記しておく。

むすびにかえて2

本稿の題目を「正倉院宝物の機器分析調査」としたことについては、若干の躊躇があった。それは、分析機器さえあれば、誰が操作しても、たちどころに様々な問題が解決できるのではないかという誤解を生じさせる懸念があるためである。あくまで装置から得られるデータを解釈するのは人間であり、装置の原理や有効性と限界、そして調査対象物の材料・技法あるいはそれに関する周辺の情報を十分把握していなければ、大きな誤りを犯す可能性がある。自然科学の実験は、誰がやっても同じ結果が得られることを目指してはいるが、そうならないこと

は誰もが知るところである。

科学技術の発達が目覚ましく、20年前、10年前にはできなかったことが、現在できるようになった例は珍しくない。分析機器においても同様であり、調査において、期待したデータが得られぬ場合には、無理をせず、将来に委ねるほうが文化財にとっては幸せである。特に非破壊調査が条件となる調査では、測定対象物の形状や表面状態などが一因となり、十分な成果が得られぬ場合もある。そのことも含め、将来の科学技術の発展はこれを克服する可能性を秘めている。またこのことは、現在ある程度満足できる成果が得られている分析機器による調査についても、進化した装置による再調査を行えば、より有用なデータが得られる可能性を示している。正倉院宝物の素性解明や保存への寄与と言う観点から、期待しておきたい。

(なるせ まさかず 前正倉院事務所保存課長)

引用・参考文献（正倉院の機器分析調査の内容を含むもの）

- 成瀬正和（1989a）わが国上代の工芸材料としての錫 正倉院年報11
- 成瀬正和（1989b）正倉院の銅製品—化学的調査から— 金属博物館紀要14 社団法人日本金属学会附属金属博物館
- 成瀬正和（1992）奈良時代の鉛系白色顔料 正倉院年報14
- 成瀬正和（1995）正倉院伝来のアンチモンインゴット 正倉院年報17
- 成瀬正和（1999a）正倉院銅製品の製作地等に関する検討—化学組成等から— 古代文化51－8
- 成瀬正和（1999b）正倉院鏡を中心とした唐式鏡の化学的調査 杉山洋編『古代の鏡』日本の美術393
- 成瀬正和（1999c）正倉院佐波理のX線分析調査 『文化財探査の方法と実際』真陽社
- 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
- 成瀬正和（2007a）正倉院宝物の無機顔料調査 化学と教育55－2
- 成瀬正和（2007b）彩絵仏像幡調査報告4 顔料 正倉院紀要29
- 成瀬正和（2007c）正倉院宝物に見える黄銅材料 正倉院紀要29
- 成瀬正和（2008）奈良時代の顔料文化 仏教芸術298
- 成瀬正和（2009a）正倉院伎楽面に用いられた貝殻由来炭酸カルシウム顔料 正倉院紀要31
- 成瀬正和（2009b）『正倉院の宝飾鏡』日本の美術522
- 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 (14).
- 中村力也（2011）紅花染めの用いられた正倉院染織品 正倉院紀要33
- 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
- 中村力也・成瀬正和（2013）正倉院宝物の螺鈿に用いられた接着剤の赤外分光分析 考古学と自然科学65
- 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 Con-*

servation 59 (6).

中村力也・成瀬正和（2015）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— 考古学
と自然科学68

引用・参考文献（その他）

石野亨（1977）『鑄造 技術の源流と歴史』産業技術センター

岩波書店編集部編（1952）『正倉院（二）』岩波写真文庫56

上村六郎、亀田孜、木村康一、北村大通、山崎一雄（1954）正倉院密陀絵調査報告 書陵部紀要 4

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

上村六郎、高木豊（1962）上代裂の染色に関する化学的研究（2） 書陵部紀要14

上村六郎、高木豊（1967）上代裂の染色に関する化学的研究（3） 書陵部紀要19

大賀一郎、小清水卓二、瀧庸、山階芳麿、益富壽之助、朝比奈貞一、大槻虎男、亘理俊次、山崎文男、
石渡達六郎、山崎一雄、森八郎、西脇昌治（1957）昭和28～30年度正倉院御物材質調査 書陵部紀要 8

小松茂、山内淑人（1937）古鏡の化学的研究 東方学報 8

高木豊（1969）上代裂の染色に関する化学的研究（4） 書陵部紀要21

竹之内一昭、奥村章、福永重治、向久保健蔵、実森康宏、ジョリー・ジョンソン、本出ますみ（2015）
正倉院宝物特別調査 毛材質調査報告 正倉院紀要37

西川明彦（2013）木画紫檀基層と金銀亀甲基層龕 正倉院紀要35

益富壽之助、山崎一雄、藤原卓（1988）石製宝物の材質調査報告 正倉院年報10

村上隆（2002）山田寺出土壁土の科学的調査—特に「白土」を中心に— 『山田寺発掘調査報告』奈良
文化財研究所学報 第63冊

矢野健一郎、景守紀子、成瀬正和、肥塚隆保、高妻洋成（2005）四国お遍路八十八番札所の秘伝 文化
財保存修復学会第27回大会研究発表要旨集

山崎一雄（1968）正倉院絵画の技法と材質 『正倉院の絵画』日本経済新聞社

Herm. C. (2001) Analysis of painting materials. In *Monuments & Sites II- The Terracota Army of The First Chi-
nese Emperor Qin Shihuang*, ed. C. Blänsdorf, E. Emmerling and M. Petzet. International Council on Monu-
ments and Sites.