

県産漆の評価および 近赤外分光光度計による漆組成の迅速分析

藤島夕喜代* 江頭俊郎* 梶井紀孝*

漆はウルシノキから採取される樹液で、ウルシオール、水分、ゴム質、含窒素物から成る混合物である。漆の品質はその組成と密接な関係があるため、組成を調べることは重要である。しかし、JIS K5950「精製漆」に規定されている組成分析法は、手順が煩雑で評価に時間を要する（約2日間）ことが課題である。本研究では、石川県内で採取された漆の品質を確認するため、組成、乾燥時間、粘度について評価を行った。また、評価時間の短縮を図るため、近赤外分光光度法と市販の多変量解析ソフトウェアによる4成分同時定量法を試みた。その結果、石川県内で採取された漆は他県産漆と同等の品質であることが明らかとなった。また、近赤外スペクトルと多変量解析から推定した値は、実測値との相関係数がウルシオール0.9998、水分0.9834、ゴム質0.9838と良好であり、漆の組成分析に要する時間が約5分に短縮された。

キーワード：漆，近赤外分光法，多変量解析

Evaluation of Urushi Sap from Ishikawa Prefecture and Rapid Analysis of Urushi Liquid Composition Using Near-Infrared Spectroscopy

Yukiyo FUJISHIMA, Toshiro EGASHIRA and Noritaka KAJII

Urushi is a sap collected from lacquer tree. It is a mixture of urushiol, water, gummy substances, and nitrogen-containing substances. Since the quality of urushi is closely related to its composition, it is important to examine the composition. The composition analysis method defined in JIS K5950 refined oriental lacquer requires a complicated procedure and two days for evaluation. In this study, in order to evaluate the quality of urushi collected in Ishikawa Prefecture, we measured its composition, drying time, and viscosity. In addition, we established a four-component simultaneous quantification method using near-infrared spectrophotometry and commercially available multivariate analysis software. As a result, we found that the quality was the same as those of other prefectures. The correlation coefficient of the measured value and the estimated value from the near-infrared spectrum and the multivariate analysis was good with urushiol 0.9998, water 0.9834, and gummy substances 0.9838. The time taken to analyze the composition of urushi was about 5 minutes, which was greatly reduced.

Keywords : urushi, near-infrared spectroscopy, multivariate analysis

1. 緒 言

漆は、ウルシノキの樹液を採取して精製した塗料で、古来より、食器や建築物の塗装に用いられてきた。漆の国内消費量の大部分は中国から輸入されており、国内生産量はわずか1.4トンにすぎない¹⁾。文化庁は、国宝・重要文化財構造物の保存修理に原則として国産漆を使用する方針としており、年平均で約2.2トンの国産漆が必要と予測している²⁾ことから、国産漆の産地においてウルシ林の育成・確保や漆掻き職人の育成等の

取り組みが進められている。石川県の輪島・山中両漆器産地においても漆の植栽事業を行っており、平成30年度には両産地から約16kgの漆が採取されている。そこで、県産漆を他の日本産漆、中国産漆と比較評価するため組成、液物性について調査した。

漆はウルシオール、水分、ゴム質、含窒素物から成る混合物で、その品質は組成比と密接な関係があるため、組成を調べることは重要である。漆の組成分析法はJIS K5950「精製漆」³⁾に規定されているが、手順が煩雑で分析時間が長い。当场では、簡易型屈折計を用い、屈折率を指標とした漆の品質評価に取り組んでき

*繊維生活部

た。その結果、漆中ウルシオール含有量を現場で簡単に分析できるようになった。しかし、漆の組成4成分のうち、ウルシオール含有量しかわからないこと、屈折率がゴム質など少量成分の影響を受けるため、精度に限界があることなどの課題が残った⁴⁾。

そこで、以前、当場で開発した近赤外分光光度法による4成分同時定量法に着目した⁵⁾。近赤外分光光度法は、分離操作などの前処理を必要とせず、非破壊で短時間に測定可能であるが、複数成分を解析するには多変量解析が不可欠である。当時、解析に使用したソフトウェアは近赤外分析専用の特殊なもので、後継ソフトウェアも販売されておらず、現在は使用できない。本研究では、市販の多変量解析ソフトウェアを用い、OPLS (Orthogonal Partial Least Squares Regression) 法による解析法を検討したのでその結果について報告する。

2. 実験

2.1 県産漆の評価方法

2.1.1 試料

漆試料として平成29,30年度に石川県で採取された生漆 (5試料)、及び、比較試料として日本産漆 (6試料)、中国産漆 (15試料)を評価に供した。

2.1.2 漆の組成分析法

JIS K5950「精製漆」の分析方法を参考に、漆の各成分を定量した。JISでは精製漆の品質は、乾燥時間、硬化時間、水酸化バリウムの滴定量などで規定されており、水酸化バリウム滴定量からウルシオールまたはラッコール含有量を算出できるとある。しかし、チチオールが混合している場合やウルシオールが二量体化している場合にはJISに記載されている「滴定量とウルシオール又はラッコールとの対照表」から逸脱する。そのため、ウルシオール含有量は水酸化バリウムによる滴定量から算出する方法ではなく、エタノールに溶解した成分を秤量することで求めた。この時の分析手順を図1に示す。まず、生漆を加熱して、その質量減を水分とした。次に、エタノール抽出を行い、可溶による質量減を主成分のウルシオールとした。エタノール不溶の残渣(アセトンパウダー)には、さらに熱水抽出を行い、可溶による質量減をゴム質 (水溶性多糖類・ラッカーゼ) とした。最後に残ったエタノールにも熱水にも不溶な成分は、含窒素物 (糖タンパク) とした。

漆の主成分は、側鎖にC15, C17置換基を持つフェノ

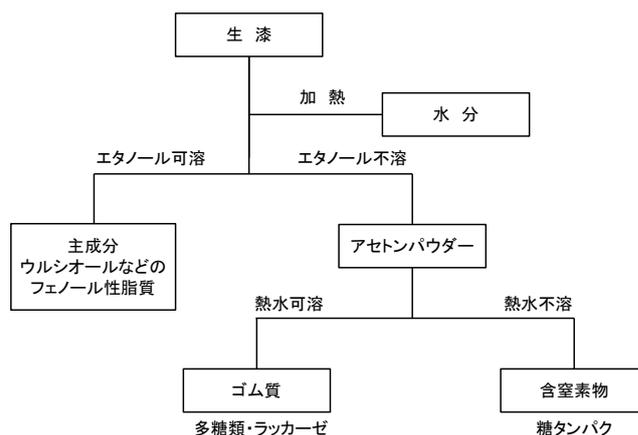


図1 漆の組成分析手順

ール性脂質で、樹種や採取場所により異なり、ウルシオール、ラッコール、チチオール、または、それらの混合物である。本報では、これらの成分をまとめてウルシオールと表記する。

2.1.3 漆の液物性測定

漆の塗膜乾燥時間測定⁶⁾は、所定の温湿度 (20℃, 80%RH) に設定した恒温恒湿器 (エスベック(株)・PR-2J) 内に、塗料乾燥時間測定機 (太佑機材(株)・NO.5299) を設置し行った。試験片は、漆をガラス板 (長さ350mm×幅25mm×厚さ2 mm) にフラットブレードアプリケーション (太佑機材(株)) で塗布後、直ちに塗料乾燥時間測定機に取り付けた。塗膜乾燥時間は、塗面の引っ掻き条痕から測定した。漆の粘度は、室温20℃に調整した恒温室内で溶融粘弾性測定装置 (アントンパール・MCR702) を用いて測定した。

2.2 漆組成の迅速測定法

近赤外スペクトル測定には、フーリエ変換型近赤外分光光度計 (パーキンエルマー・SPECTRUM ONE NTS) を使用した。漆を透明なガラス瓶に入れNIRA (近赤外反射測定用アクセサリ) にセットし、瓶底に近赤外光を当てたときに反射する拡散反射光を近赤外分光光度計で測定した。近赤外スペクトルは温度の影響を受けるため、測定は恒温室 (20℃) 内で行った。測定は、波数範囲10000~4000cm⁻¹, 分解能4cm⁻¹, 積算回数30回で実施した。

2.1.2項で実測した成分組成データ、および、近赤外スペクトル測定で得られた波長ごとの近赤外吸光度を

表1 漆の組成, 乾燥時間, 粘度

産地	採取年	水分 (%)	主成分 (%)	ゴム質 (%)	含窒素物 (%)	乾燥時間 (20°C, 80%RH)	粘度 (mPa・s)
県産漆A	2018	21.7	68.4	8.3	1.5	5.7	1120
県産漆B	2017	15.6	74.5	7.9	2.0	4.9	1020
県産漆初辺	2017	24.8	59.7	7.0	1.4	5.4	1400
県産漆盛辺	2017	12.7	80.9	2.5	1.3	10.1	450
県産漆遅辺	2017	24.7	63.9	5.0	1.4	5.0	810
日本産漆A	2018	20.6	71.0	6.9	1.5	2.3	1140
日本産漆B	2018	14.2	78.9	5.8	1.1	6.5	370
日本産漆C	2018	14.6	78.6	5.8	1.0	3.6	660
日本産漆D	2018	14.2	77.9	6.9	1.0	3.5	550
日本産漆E	2018	19.9	72.6	6.0	1.6	4.1	840
日本産漆F	2017	18.4	74.7	5.8	1.2	—	—
中国産漆A	2018	29.8	60.8	7.0	2.4	1.7	730
中国産漆B	2018	27.3	63.4	7.2	2.2	2.8	750
中国産漆C	2018	27.1	63.7	6.3	3.0	3.4	760
中国産漆D	2018	27.0	63.1	7.4	2.5	2.4	1270
中国産漆E	2018	22.7	66.6	8.3	2.4	3.7	870
中国産漆F	2018	28.1	62.8	7.5	1.6	1.5	860
中国産漆G	2017	24.6	66.9	7.2	1.3	—	—
中国産漆H	2017	25.1	66.3	7.3	1.3	1.4	—
中国産漆I	2017	17.6	76.8	4.6	1.0	1.7	—
中国産漆J	2017	24.4	66.2	7.0	2.4	—	—
中国産漆K	2017	23.1	67.5	7.5	1.9	2.3	—
中国産漆L	2017	16.4	77.5	5.0	1.1	—	—
中国産漆M	2016	22.3	62.0	6.9	2.0	2.6	1790
中国産漆N	2016	24.2	60.2	6.7	2.2	1.7	2410
中国産漆O	2016	18.7	65.6	6.0	3.6	24時間以上	4870

変換したデータから多変量解析ソフトウェアSIMCA15 (インフォコム(株))を用いてOPLS法で解析した。

3. 結果及び考察

3.1 県産漆の品質評価

各試料の組成分析, 塗膜乾燥時間測定, 及び, 粘度測定の結果を表1に示す。

今回, 評価した漆の組成分析の結果, 県産漆A, Bのウルシオール含有量は68.4, 74.5%, ゴム質含有量は約8%であり, 日本産漆のウルシオール含有量は71~79%, ゴム質含有量は6~7%, 中国産漆のウルシオール含有量60~78%, ゴム質含有量5~8%であった。県産漆の組成は日本産漆の組成と同等で, ウルシオール含有量は中国産漆よりも高い傾向がみられた。漆は採取時期によっても組成が変化するといわれており, 県産漆について採取時期による組成の違いを確認した。その結果, 盛辺は初辺や遅辺と比較してウルシオール含有量が高く, ゴム質が低めであった。

また, 県産漆の乾燥時間と粘度は日本産漆の値とほ

ぼ同等であることから, 塗布する際にこれまでの日本産漆と同様に扱えると推察される。一方, 中国産漆と比較すると乾燥時間が遅い傾向にあるが, これはウルシオール含有量が高めであることに起因するものと考えられる。

3.2 近赤外スペクトルと多変量解析結果

漆の近赤外スペクトルの一例を図2に示す。近赤外

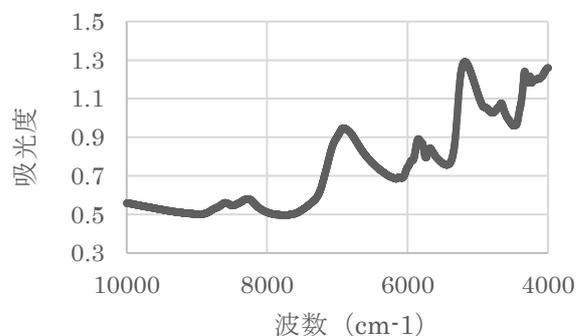


図2 漆の近赤外スペクトル

表2 スペクトル前処理法の違いによる漆組成の推定値と実測値との相関係数

スペクトル前処理法	推定値と実測値との相関係数			
	ウルシオール含有量	水分含有量	ゴム質含有量	含窒素含有量
2次微分	0.9998	0.9834	0.9109	0.4920
1次微分	0.9479	0.8235	0.9838	0.3552
SNV*	0.9836	0.8643	0.4089	0.6993
生データ	—	0.8910	0.0172	—

*Standard Normal Variate

スペクトルは、赤外スペクトルのようなシャープな曲線が得られないため、ピーク強度やピーク面積から直接解析することはできない。複数の波数の吸光度を利用する必要があることから、一般的に多変量解析が使用される。多変量解析法には、重回帰分析や主成分分析、および、これらを混合した方法等がある。以前、当場では主成分分析(PCA: principal component analysis)を発展させたPLS2法により、3成分（ウルシオール、水分、ゴム質）のそれぞれの含有量を近赤外スペクトルから算出した推定値とJIS法による実測値の相関係数がそれぞれ、0.989、0.982、0.826であったと報告している⁵⁾。

当時よりコンピュータの性能がハード・ソフト両面において発展しており、特殊な環境でなくても多変量解析が可能である。そこで、本研究では市販の多変量解析ソフトウェアであるSIMCA15を用い、PLS法(部分的最小二乗法)を改良させたOPLS法による解析を試みた。近赤外スペクトルに前処理を施し、多変量解析により算出した漆組成の推定値と実測値との相関係数を表2に示す。ウルシオール含有量と水分含有量については、2次微分近赤外スペクトルの結果が最も相関が良く、相関係数はそれぞれ0.9998、0.9834であった。近赤外スペクトルを解析する際には変動要因を低減するためにスペクトルに前処理を施す必要がある。前処理方法としてはベースライン補正や正規化であるが、単にSNV処理した場合よりも2次微分処理を施した方の相関係数が高い結果になった。2次微分は近赤外スペクトルの前処理法として度々用いられる手法であり、これにより幅の広いピークの肩に乗った微弱なピークが先鋭化した極小値として強調されるために相関係数がよくなったと考えられる。一方、ゴム質含有量は、1次微分近赤外スペクトルの結果が最も相関が良く、相関係数0.9838であり、以前より定量精度が向上し

た。含窒素物は漆中含有量が少なく、直接、解析するには誤差が大きいいため、100%から3成分（ウルシオール、水分、ゴム質）の含有量を減ずることで算出した。

本法を漆の組成分析に適用することで、JIS法で2日間を要していた分析が、約5分で定量可能になった。

4. 結 言

輪島市や加賀市で採取した県産漆を評価した結果、組成、乾燥時間、粘度は他の日本産漆とほぼ同等であった。また、漆の組成分析の迅速化を目的に、近赤外スペクトルと市販の多変量解析ソフトウェアによる解析を試みた。その結果、漆の4成分同時定量が約5分で可能になった。今後、本測定法を県内の製漆業者や漆器産地の支援に活用予定である。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、生漆の提供をいただいた輪島漆器商工業協同組合、山中漆器産業技術センター、産地企業の皆様に感謝します。

参考文献

- 1) 林野庁. 平成30年度森林・林業白書(令和元年6月7日公表).
- 2) 文化庁プレスリリース. 文化財保存修理用資材の長期需要予測調査の結果について(平成29年4月28日).
- 3) JIS K5950:1979 精製漆.
- 4) 藤島夕喜代, 梶井紀孝, 江頭俊郎. 漆液の簡易品質評価に関する研究. 石川県工業試験場報告. 2014, no. 63, p. 33-36.
- 5) 江頭俊郎. 近赤外分光法による漆評価技術の研究. 石川県工業試験場報告. 2005, no. 54, p. 45-48.
- 6) 藤島夕喜代, 梶井紀孝, 江頭俊郎. 漆の改質に関する研究. 石川県工業試験場報告. 2017, no. 66, p. 39-42.