

国立大学法人 奈良女子大学  
独立行政法人 国立文化財機構 奈良文化財研究所

## 平城京跡出土の墨から膠のコラーゲンを検出

国立大学法人奈良女子大学（学長 野口誠之、以下、奈良女子大学）と独立行政法人 国立文化財機構 奈良文化財研究所（所長 松村恵司、以下奈文研）は、平城京跡出土の墨から膠のコラーゲンを検出しました。これは奈良女子大学・古代学学術研究センター（センター長 館野和己）および古代史・環境史プロテオミクス研究創成事業本部（代表 中澤 隆）と、奈文研・考古第一研究室（室長 小池伸彦）による連携研究協定に基づく共同研究の成果です。

今回分析した資料は、平城京左京二条二坊の南を走る、二条大路の南路肩に掘られた濠状遺構から出土した墨の小片です。年代は8世紀前半～中頃のもので、地下水に浸った状態で発掘されました。墨はこの時代から現代に至るまで煤を膠（にかわ）で固めて作っています。膠の成分はコラーゲンというタンパク質で、アミノ酸の並び方が原料の動物ごとに異なる遺伝子によって決まっているため、その並び方を調べることで原料動物の区別ができます。コラーゲンは水に溶ける上に腐りやすいので、到底残っていないと思われましたが、約 10 mm<sup>3</sup>の墨のかけらを生化学的に処理した後、質量分析装置で測定を行った結果、多くの微生物由来のタンパク質の中からコラーゲンの断片が検出できました。

コラーゲン断片の質量分析の結果から、膠の原料動物はおそらくウシであると考えられます。この結果は墨の製法についての正倉院文書の記述と一致していました。このように 1300 年前の水に浸かった墨の中にコラーゲンがわずかながらも残っていたことから、墨で書かれた古文書はもちろんのこと、遺跡から出土した木簡や墨書土器などからも膠のコラーゲンを検出できると期待が膨らみます。さらに仏像のような文化財の接着剤に使われた膠など、古代文化に関わりの深い「膠」を指標とした歴史研究を進めています。

この研究成果は、3月17日（土）にシンポジウム「古文化財とタンパク質」（1時より、奈良女子大学）で発表の予定です。

### 【本件に関する問い合わせ先】

（研究内容について）

国立大学法人 奈良女子大学 理学部化学科

教授 中澤 隆 TEL: 0742-20-3396, E-mail: t.nakazawa@cc.nara-wu.ac.jp

（報道対応）

国立大学法人 奈良女子大学 総務・企画課

評価広報係 TEL 0742-20-3220

古代史・環境史プロテオミクス研究創成事業本部主催シンポジウム

# 古文化財とタンパク質

入場無料・申込不要

日時 平成 24 年 3 月 17 日 (土) 13:00~17:00

場所 奈良女子大学 文学系 S 棟 235 号教室

## プログラム

「宋代の無文漆器について」

松尾良樹 (奈良女子大学)

「古代の絹の質量分析例」

河原一樹 (奈良女子大学)

「平城京出土の墨について」

小池伸彦 (奈良文化財研究所)

「平城京出土の墨の質量分析」

中澤 隆 (奈良女子大学)

「まとめと展望」

宮路淳子 (奈良女子大学)

共催

『文化財に含まれる膠の自然科学分析による古代文化史及び技術史の解明』プロジェクト  
「異分野融合による方法的革新を目指した人文・社会科学研究推進事業」代表：宮路淳子  
東洋漆工芸研究会(代表：北村昭彦)  
奈良女子大学 古代学学術研究センター

お問い合わせ

奈良女子大学 古代史・環境史プロテオミクス研究創成事業本部

Tel0742-20-3563 E-Mail: proteomics@cc.nara-wu.ac.jp

## プレス発表

平成24年3月1日

### 平城京跡出土の墨から膠のコラーゲンを検出

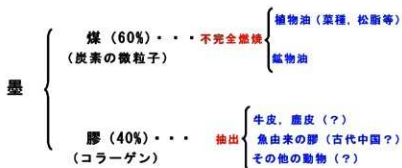
中 澤 隆 (奈良女子大学理学部)  
館 野 和 己 (奈良女子大学文学部)  
小 池 伸 彦 (奈良文化財研究所考古第一研究室)

独立行政法人 国立文化財機構奈良文化財研究所  
国立大学法人 奈良女子大学

### コラーゲン分析用遺物(墨)

| サンプル番号 | 出土遺跡<br>(調査次数)            | 出土遺構                  | 時代    | 参考文献  | データ<br>ベース番<br>号 | 備考                       |
|--------|---------------------------|-----------------------|-------|---|------------------|--------------------------|
| NO. 1  | 平城京右京五<br>条東坊三坪<br>(100次) | 唐炊爨 (埋納坑<br>SD300)    | 8世紀中頃 | 奈良国立文化財研究所<br>『平城京右京五条東坊<br>三坪発掘調査報告』<br>1977年    | 5681             | 微量のためコ<br>ラーゲンは検<br>出できず |
| NO. 2  | 平城京左京二<br>条二坊<br>(200次)   | 二条大膳木筋溝<br>南 (SD5100) | 8世紀中頃 | 奈良国立文化財研究所<br>『平城京左京二条二坊・<br>三条二坊発掘調査報<br>告』1995年 | 6996             | 今回の分析(約<br>10 mg)使用      |
| NO. 3  | 平城京左京二<br>条二坊<br>(198次B)  | 二条大膳木筋溝<br>北 (SD5300) | 8世紀中頃 | 奈良国立文化財研究所<br>『平城京左京二条二坊・<br>三条二坊発掘調査報<br>告』1995年 | 6990             | 微量のためコ<br>ラーゲンは検<br>出できず |

### 墨の材質



墨の起源: 古代中国(紀元前だが年代不詳)  
漢代(?)は丸めた「墨丸」という



奈良時代  
正倉院  
唐・高麗  
墨(正倉院蔵品)

日本への伝来: 推古天皇十八年  
(西暦610年)

十八年春三月高麗の王僧曇微と法定とをたてまつりき。曇微五経を知りまたよく彩色及び紙墨を作る。(日本書紀卷二十二、推古天皇の条)

現存する最古の墨  
正倉院に14丁(渡来品)  
あるうちの一つ

## 国産の墨

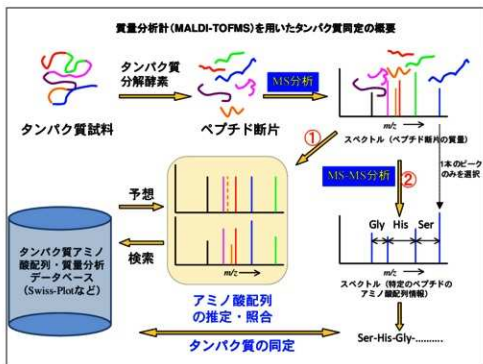
奈良時代以前:「大宝律令」で「中務省内」に「造墨手」を置く

奈良時代:平城京の「図書寮」に「造墨手」4人が配置される  
(平城宮跡から数点の墨が出土している)

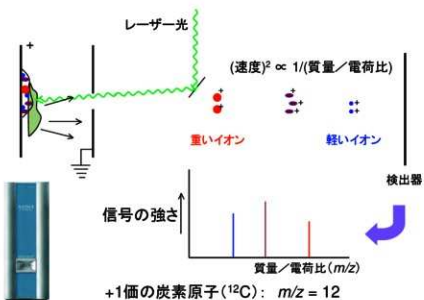
平安時代から室町時代:興福寺二諦坊(にたいぼう)で灯明の煤(すす)と膠から墨(「南都油煙墨」)を大量生産

安土・桃山時代:天正年間(1577年)に「古梅園」創業(墨の商業生産の始まり?)

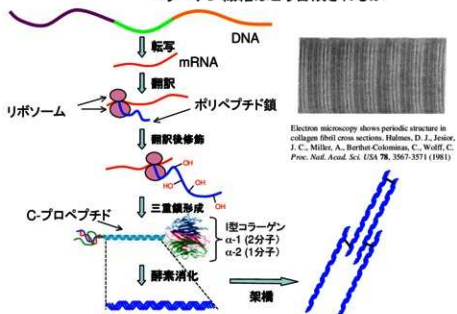
以来、製墨業は奈良の伝統産業となった



### 質量分析(MALDI飛行時間型)の原理



### コラーゲン繊維はどう合成されるか



## ウシI型コラーゲン $\alpha$ 1鎖のアミノ酸配列

```

10      20      30      40      50      60      70      80
MFSYDLRL LLLAATALL H QEE QEE QEEDIPPYTC VGN LRYNDR DVWKKPVCGI CYCDN NVLC DDDVICDELK
CPNAK VPTDE CCVPCPEQ E SPTDQETT V E PK DT PR PA PA PP RD IP QP L P PP PP PP PP L NFA
PQLSCGDEK ST ISVP PM PS PR LP PP AP PQ F Q PP EP EP AS PM PR PP PP KN D D EA KP RP
ER PP PQ AR LP TA L P MK HR FS LD AK DA PA PK EP S P EN AP QM PR LP ER RP AP PA A
R ND AT AA PP PT PA PP PP AV A K E PQ PR SE PQ VR EP PP PA A A PA NP AD QP AK AN
AP IA AP F P AR PS PQ PS PP PK NS EP AP S K DT AK EP PT IQ PP PA EE KR A R EP PA LP
PP ER P SR FP AD V A PK PA ER AP PA PK SP EA RP E A LP AK LT SP SP PD KT PP PA Q
D RP PP PP AR QA VM FP PK AA E P KA ER VP PP AV PA KD EA AQ P P PA PA ER EQ PA SP
FQ LP PA P P EA KP EQ VP DL AP PS AR ER F P ER VQ PP PA PR AN AP ND AK D A AP AP SQ
AP LQ MP ER AA LP P K DR DA PK AD AP KD VR LT P P P PA AP DK EA PS PA PT AR AP D
R EP PP PA FA PP AD QP AK EP D A AK DA PP PA PA PP PI NV AP P K AR SA PP AT FP AA
RV PP PS N A PP PP PA KE SK PR ET PA RP E V PP PP PA EK AP AD PA AP TP P Q IA QR VV
LP QR ER FP LP PS E P KQ PS AS ER PP PM PP LA PP E S RE AP AE SP RD SP AK DR ET P
A PP AP AP AP PV PA KS DR ET P A PA P V AR PA PQ PR DK ET E Q DR IK HR FS LQ PP
PP SP EQ P S AS PA PR PP SA SP KD LN LP P I PP PR RT DA PA PP PP PP P PS YDLSFL
PQFQEKAH D RYRADA NVVRDRLEV DTLKLSLQ IENIRSE S RKNPARTCRD LKMCSDWKS EYWDNQG
CNLDIAK VFC NMET ETCVY PTPQSAQKN WYISKNPKE RHVWYGSMT GGFGEYGG GSDPADVAIG LTFLLMSTE
ASQNTYHCK NSVAYMDGQT NLKAKALLQ SNEIIRAE GNSRFTYSVT YDCTSHT A W KTVIEYKT TKTSRLPID
VAPLDVAGP QEF FQV PA CFL
1450      1460

```

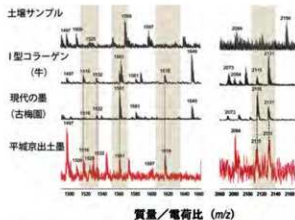
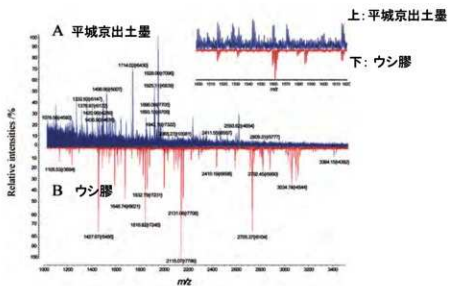
## ウシI型コラーゲン $\alpha$ 1鎖のトリブシジン消化物で生成するペプチド断片

```

10      20      30      40      50      60      70      80
MFSYDLRL LLLAATALL HGOEEQEEG QEEDIPPYTC VGNLRYNDR DVWKKPVCGI CYCDNNGVLC DDDVICDELK
CPNAK VPTDE CCVPCPEQ E SPTDQETTGV EGPKGDTGPR GPRGAGPQG RDGIPGQPL PGPQPPGPP GPPGLGNFA
PQLSCGDEK STGISYQPM GPSQRLQ PQAAPQGF QDPPEGEP GASGPMGPR PGPQPKNG DGAEGKPRP
GERPQPPQD ARGLPQAL PMKQHRFS GLDGAQDA GAGPKGEPG PEGNAGPQM GPRQLPGER RPAQAPGA
RGNQDGTAA GPPPTGPA PPGFPAVGA KEGEGDGR GSEOPGVVH EPGPPGPA GAGPAGCA GQPKAGANG
APGIAGAPF PGARGPSQP GPSGPPQK NSGEGAPQS KGTGAKGE GPTGIGPPQ PAGEEGKA HGEPPGAGL
GPPRGGP GPPGAGDGV AGPKPAGER GAPRAGPK GSPGAGPE AGLGAKGLT GSPGPPGQ KTGPPGAGQ
DORPPQPPQ GARQAQVM FFPKGAAG PKAGERVYV GPRGAGPA K DGEAGAGP PQAAPAGER GEQGASFP
FQGLQGPAG PGEAGPGE GVPGLGAP PSGARQERF PGERGVQPP PGASPRQANG APNDGAKG AGAPGASG
GAPLQGMQD ERGAAGLPP KDRGAGPK GADGAPGD VRLTQPID PGPAGPK GEAGPSGPA PTGARAGPD
RGEPPGPA GFAGPQAD GPKAGEPD AGAKGAGPP GPAAPGPP PIGNVAGP KARGAGPP GATGPGAAG
RIGPPGPN AGPPGPPA KEGSKGPI ETGAPRPE YGPPGPPA GEXGAPGAG FAGAPGPP GGIAGRQV
GLPQHRER PPLQPSGE PKQGPSAS GENGPPPM PPLGAPPE SRE GAPAE GSPGDSG AKDRGETP
AGPPAGAP GAGPVPAG XSDRGETP AGPAGPVP GARGAPGQ PROXGETG GDRDIXHR GFSQGGPP
PFPQEGEP SGASGAPG GPPSAGSP KDLNGLQD IQPPGPRG DAGPAGPP PPOPPGPP PGOYDLSFL
PQFQEKAH GRYRADA NVVRDRLEV DTLKLSLQ IENIRSEGS RKNPARTCRD LKMCSDWKS EYWDNQG
CNLDIAK VFC NMET ETCVY PTPQSAQKN WYISKNPKE RHVWYGSMT GGFGEYGG GSDPADVAIG LTFLLMSTE
ASQNTYHCK NSVAYMDGQT NLKAKALLQ SNEIIRAE GNSRFTYSVT YDCTSHTA W KTVIEYKT TKTSRLPID
VAPLDVAGP QEF FQV PA CFL
1450      1460

```

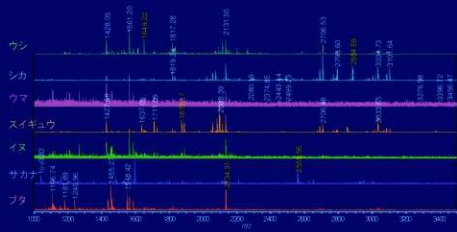
## 平城京二条大路出土墨の質量分析結果



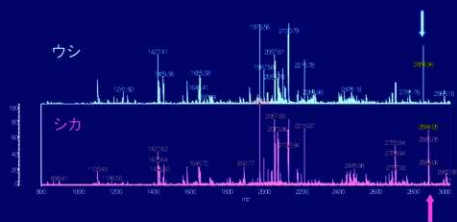
| 試料         | 質量/電荷比 ( $m/z$ ) |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|            | 147              | 139 | 124 | 122 | 132 | 137 | 151 | 157 | 164 | 167 | 204 | 213 | 216 |
| 土壌サンプル     | ○                | ○   | ○   |     |     |     | ○   |     |     |     | ○   | ○   | ○   |
| I型コラーゲン(牛) | ○                |     |     |     | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
| 現代の墨(古梅園)  |                  |     |     |     | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
| 平城京出土墨     | ○                | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |



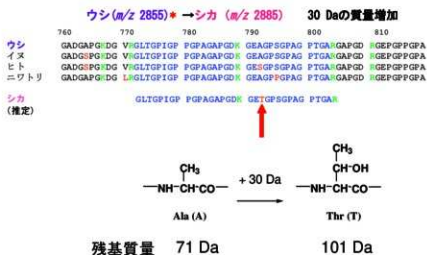
動物種によるコラーゲンのトリプシン消化物の質量スペクトルの違い



質量分析で見るウシとシカのコラーゲンの違い



### ウシとシカのコーラーゲンのアミノ酸配列の相違点



### 結 論

- 平城京左京二条二坊から出土した墨から検出した膠のコーラーゲンは、**現在確証を得るための実験中**であるが、おそらくウシ-1型コーラーゲン $\alpha$ -1および $\alpha$ -2鎖と考えられる。
- 膠は接着剤あるいは固着剤として古代から広く使われてきた。今回の分析方法により、墨で書かれた古文書、木簡、墨書土器はもとより、絵画（岩絵の具の固着剤）、仏像・家具・木工品類（接着剤）の膠についての研究が可能になる。
- コラーゲンは動物の骨にも含まれているが、膠の製造技術には一定の社会・文化的基盤がある。コーラーゲンの構造情報から古代技術と歴史の相関を探りたい。

## 平城京左京二坊二条大路出土墨について

- ・ 奈文研 平城第 200 次調査出土品 昭和 63 年度～平成元年度
- ・ 平城第 200 次調査 (1989 年 3 月 2 日～4 月 20 日、調査面積 310 m<sup>2</sup>)  
奈良市二条大路南 1 丁目  
旧そごうデパート建設予定地の発掘調査
- ・ 奈良時代、8 世紀前半から中頃 740 年以前の平城京の貴族の邸宅地近くで出土した墨。  
長屋王邸廃絶後の皇后宮あるいは藤原麻呂邸と関連する可能性があり、使用后廃棄された墨と考えられる。文書作成用の墨。

### 墨の形状・特徴

- ・ 遺存状態は良くない。断片的で、最後まで使用されたものとみられる。
- ・ 残長 1.5 cm、残存幅 1.5 cm、最大厚 0.8 cm、乾燥重量 1.15 g。
- ・ 全形は不整なサイコロ状を呈する。一部に元の面が残り、破あるいはヒビの入った表面が観察できる。
- ・ 平城京では 8 世紀代の舟形墨が 4 点出土 袍衣壺 している。他に筒形で平安時代から奈良時代にかけてのものが、平安京や鳥取県などで数点出土している。大きさは数 cm から 11 cm 前後。また、正倉院でも舟形の墨が多く伝世している。
- ・ 本例は全体の形状が不明であるが、他の出土例や正倉院例からみて、おそらく舟形の墨であったと推定される。
- ・ 元の大きさは 11 cm 以上と推定される。

### 墨の出土状況

- ・ 二条大路の南縁に掘削された、南壕状遺構 SD5100 通称「二条大路木簡溝」SD5100 の木屑層から出土。SD5100 は、幅 2.6 ～ 3.5 m、深さ 0.9 ～ 1.2 m、長さ 120 m。
- ・ 発掘調査で採取した木屑層に含まれる遺物を、整理室で水洗選別する中で得られたもの。1989 年から 1995 年に水洗選別し、その後保管。平面的な位置は SD5100 のほぼ中央部。
- ・ SD5100 は、上から暗灰褐色砂質土、炭層、木屑層、黒灰色粘土の順に堆積し、木屑層には平城宮 古段階の土器 天平 12 年 740 墨書土器を含む、神亀 2 年 725 ～天平 11 年 739 の木簡を含む。

### 南壕状遺構 と左京三条二坊一・二・七・八坪

- ・ 二条大路の南の 4 坪分の宅地は、初め長屋王邸として使用されていた A・B 期が、長屋王の変後、皇后宮に改作された C 期。SD5100 は C 期に掘削され、短期間の内に埋め立てられた。
- ・ なお、墨の出土地点は皇后宮北門 SB5090 の東約 60 m で、藤原麻呂邸の南門 SB5315B のほぼ真南。

### 正倉院伝世品

- ・ 舟形、筒形があり、舟形が多い。
- ・ 長さ 17 cm 代 5 寸 5 分、22 cm 前後 7 寸 5 分、25 cm 代 8 寸 5 分

### 延喜式の規格

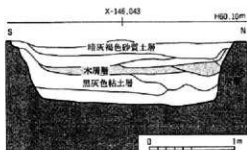
- ・ 長さ 5 寸 15 cm 前後 ・ 幅 8 分 2.4 cm 前後



図 出土墨



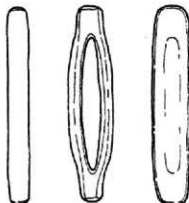
図 同 出土墨



| SD5100土層名 | 土層            | 軒瓦    | 木簡                       |
|-----------|---------------|-------|--------------------------|
| 暗灰褐色砂質土   | Ⅲ～Ⅳ           | Ⅱ-2～Ⅳ | /                        |
| 炭         | Ⅲ古<br>天平10年遺書 | Ⅱ-2   | 天平7～11年<br>(735～739)     |
| 木         | Ⅲ古<br>天平12年遺書 | Ⅱ-2   | 神龜2年～天平11年<br>(天平7・8年が主) |
| 黒灰色粘土     | Ⅲ古            | Ⅱ-2   | 天平7～9年                   |

図3 SD5100土層断面図

山路直充「『正倉院文書』にみる墨」2004年より



筒形 舟形 寛形

図 墨の形の概念図

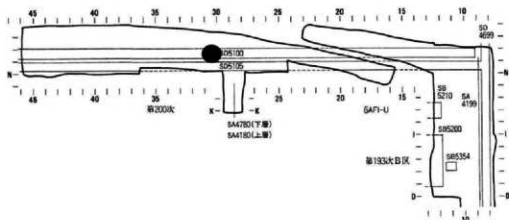


図 第一次調査地区

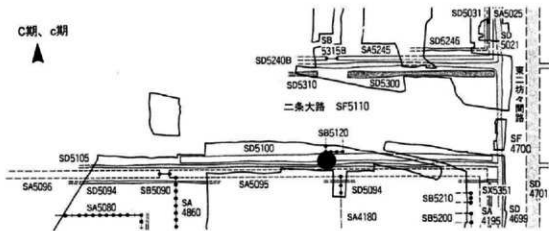


図 期の二条大路周辺遺構配置図

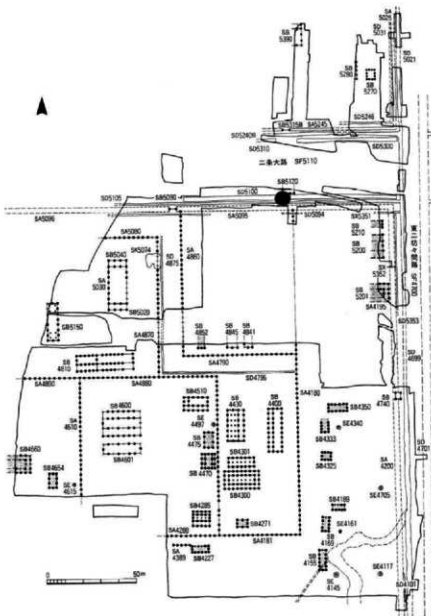


図 期の皇后宮と藤原麻呂邸遺構配置