

機関番号：32682

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21700849

研究課題名 (和文) 歴史的漆試料の高感度分析法の確立

研究課題名 (英文) Establishment of sensitive determination method of historical lacquer film.

研究代表者

本多 貴之 (HONDA TAKAYUKI)

明治大学・研究・知財戦略機構・研究員

研究者番号：40409462

研究成果の概要 (和文)：本研究により、日本・中国産の漆である『*Rhus vernicifluum*』に関しては、通常の熱分解ーガスクロマトグラフィー／質量分析法 (PyGC/MS) と比較して約 10 倍の感度を獲得することに成功した。加えて、この値はもともと検出されなかった場合を考慮していない値であり、実際の感度としては 10 倍以上の感度になっていることは明白であった。一方、日本・中国以外で採取されている漆の場合には高感度化を行わない条件であっても、劣化によってその産地が特定できないほどにはなかなか劣化が進行しないことも明らかとなった。しかしながら、実際の試料の分析例 (結果よりタイ産と判明) においては高感度化の効果は確認された。

研究成果の概要 (英文)：It succeeded in obtaining about ten times the sensibility in the method developed in the present study compared with usual PyGC/MS for '*Rhus vernicifluum*'. It was apparent that it was a sensibility ten times or more, considering the case where it is not detected in a usual method. On the other hand, not progressing to the state that the locality was not able to be specified due to deterioration either became clear, except for *Rhus vernicifluum*. However, the effect of the high sensitization was affirmed in the example of analysis of an actual sample (from Thailand and turned out from the consequence).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：材料分析

1. 研究開始当初の背景

(1) 歴史的な漆に関わる試料は様々な要因によって劣化が起きたものがほとんどである。今までの研究によって、漆が劣化すると『漆である』と証明するために必要な『ウルシオール』成分が減少し、通常の方法では的確な判断を行うことができなかった。

(2) 漆膜は物理的に非常に強固であり、ほ

とんどの溶媒に不溶な化学的安定性も有している。このような漆膜に対して有効な分析手法として、熱分解ーガスクロマトグラフィー／質量分析法 (Py-GC/MS) の存在があげられる。この手法は漆膜分析において非常に有効ではあることが知られていた。

(3) 漆膜の主成分であるウルシオールは、ベンゼン環に水酸基が 2 つついた構造をして

おり、非常に極性が高い。また、漆が膜状態になると1分子中に多くの水酸基を含んでいるためさらに高い極性を有してしまうため、ガスクロマトグラフィーの分離部であるキャピラリーカラムを通過する際に吸着が強く引き起こされる。この吸着によって、漆中に含まれているウルシオール成分の感度が減少することが本研究における解決課題となった。

2. 研究の目的

(1) このように劣化が進んだ試料に対しても、Py-GC/MSによる分析ができないかの検討を主たる研究目的に設定した。特に、キャピラリーカラムへの吸着を防ぎつつ、分離性能を低下させないかが重要となる。

(2) 特に、ごく微量の試料でも分析可能な手法が開発できれば文化財分析において非常に大きな役割を果たせることが期待される。

3. 研究の方法

(1) 研究手法としては、すでに作成済みの漆膜(2年以上の養生期間を経たもの・紫外線による劣化無し)を準備し、高圧水銀ランプによる強制紫外線劣化を行い通常分析では検出できないレベルにまで劣化を進行させた試料を準備した。

(2) この劣化した試料に対して様々な誘導化試薬を試行し、最適な誘導化試薬を選択した。また、“漆”と呼ばれ流通している塗料は東～東南アジアにおいて3種類が知られておりこれらの漆膜それぞれについての劣化の速度や誘導化の有効性について検討を行う。

4. 研究成果

(1) 本研究により、劣化した漆膜は光沢の減少や白化(図1)に伴い、漆を構成するウルシオール成分の割合が減少していくことが確認された(図2)。加えて、ウルシオールの中の成分が均一化していく(分散が減少する)ことも確認された。これは、劣化しやすい成分・しにくい成分にかかわらず、最終的な安定構造は一定の形であることを示唆している。

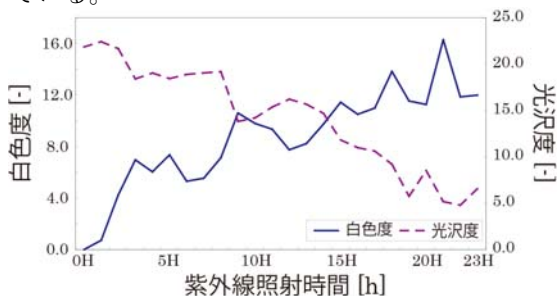


図1 紫外線照射による漆膜の光沢と明度の変化

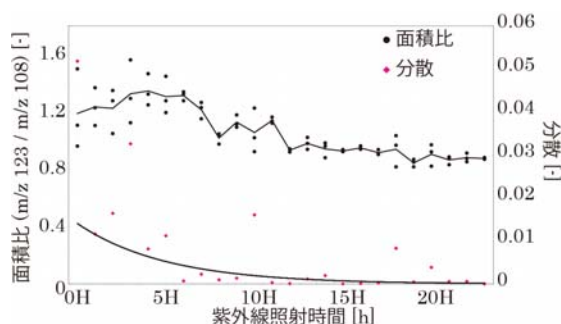


図2 紫外線照射によるウルシオール成分の変化

(2) 誘導化の中でも、Py-GC/MSと同時に利用できる手法として一般的なメチル化およびシリル化について、全6種類の検討を行った(図3)。

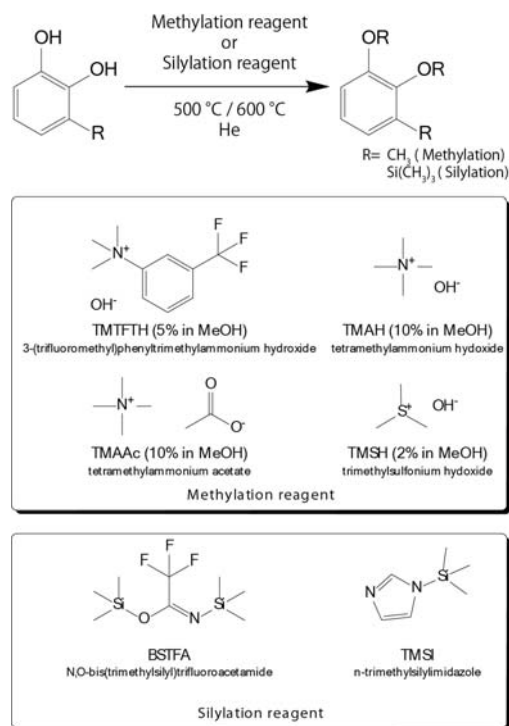


図3 誘導化の反応機構と使用した試薬の一覧

はじめに、劣化前の漆膜0.3mgに対して6種の藩王試薬による誘導化を試みた(図4)。結果として、TMAHを利用したメチル誘導化が最も有効な手法であることが確認された。また、同試薬を利用する際には、測定の自動化が困難であったが、これについては石英濾紙もしくはガラス濾紙を利用することでこの問題点を解決した。

紫外線を48時間照射した漆膜においては、誘導化しなかった場合ウルシオールのピークはほとんど確認されなかった。一方、本研究により開発したガラス濾紙に定着させたTMAHを利用した手法を用いた場合、ピークが

観察され(図6)、そのマススペクトルは未劣化の膜から得た誘導化物の結果と一致した。

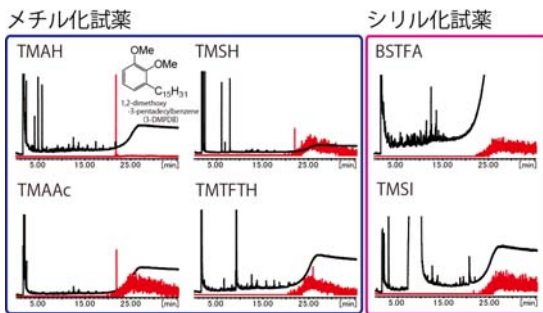


図4 誘導化試薬による感度の差

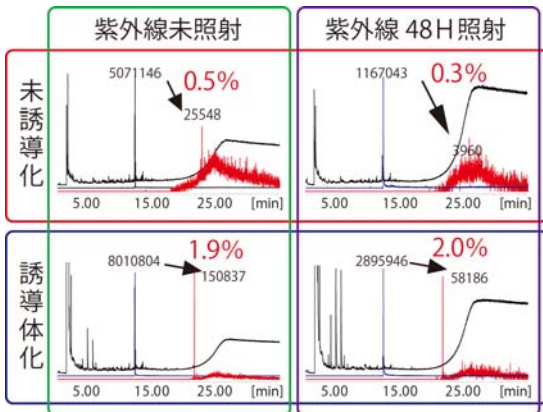


図5 漆膜の劣化前後の誘導化による効果の比較

(3) 海外の漆に関しても紫外線劣化による感度の減少を検討したが、日本・中国産の漆液と比較して非常に小さな変化しか起こらないことが確認された(図5)。これは、漆膜内に残存している2重結合の数がこれらの漆では少ないためであると予想される。

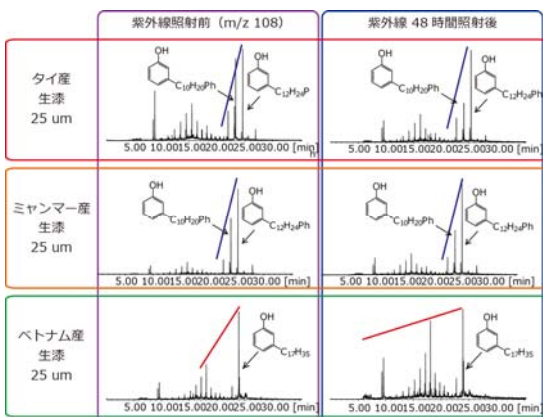


図5 産地による劣化の差

(4) 実際の歴史的な試料を用いて分析した場合、ごく微量の試料についてはタイ産の漆膜においても誘導化は有効であることが確認できた(サンプル提供者の許可が出ていないため、詳細は割愛させていただきます)。

この結果は、ごく微量の試料しか得られず、通常のPy-GC/MSを行ったとしても十分な結

果を得られないといった状況において、本法が有効に利用できることの証明である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① T. Honda, L. Rong, N. Kitano, Y. Kamiya, T. Miyakoshi, "Applied analysis and identification of ancient lacquer based on pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry", J. Applied Polymer Science, 査読有り, Vol. 118(2), 2010, pp. 897-901
- ② 北野 信彦, 小檜山 一良, 木下 保明, 童子 正彦, 本多 貴之, 宮腰 哲雄, 『初期の日光社寺建造物に使用された赤色塗装材料に関する調査』, 保存科学, 査読有り, 49号, 2010, pp.25-44
- ③ 北野 信彦, 小檜山 一良, 木下 保明, 童子 正彦, 本多 貴之, 宮腰 哲雄, 『桃山文化期における輸入漆と量の流通と使用に関する調査(II)』, 保存科学, 査読有り, 48号, 2009, pp.133-146

〔学会発表〕(計7件)

- ① T. Honda, L. Rong, N. Kitano, T. Miyakoshi, "Analysis and identification of ancient lacquer excavated from Kyoto.", Pacificchem2010, ハワイコンベンションセンター, 2010年12月16日
- ② T. Honda, T. Miyakoshi, "Analysis of Degradation by Ultraviolet rays of the Lacquer Film from Thailand and Myanmar", International Conference on Polymer Analysis and Characterization & 15th Symposium on Polymer Analysis in Japan, 名古屋国際会議場, 2010年12月8日
- ③ 本多貴之, 朽津信明, 前原 豊 『群馬県前橋市二宮赤城神社に現存する石造宝塔の表面塗装の分析』, 日本文化財科学会第27回大会, 関西大学, 2010年6月27日
- ④ 吉田 澗代, 宮腰 哲雄, 本多貴之 『染織品に刺繍された金銀糸に用いられている漆の物性に関する一考察—熱分解—ガスクロマトグラフィー/質量分析法による検討—』, 日本文化財科学会第27回大会, 関西大学, 2010年6月26日
- ⑤ 本多貴之・宮腰 哲雄, 『種々の誘導化試薬を利用した劣化した漆膜への高感度分析法の検討』, 第14回高分子分析討論会, 社団法人 日本分析化学会, 工学院大学, 2009年11月8日
- ⑥ 本多貴之・神谷 嘉美・宮腰 哲雄・湯沢 哲朗・渡辺 忠一, 『漆塗膜への紫外線照射で生成した揮発性劣化成分のUV/PY-GC/MS分析』, マテリアルライフ学会・第20回研究発表会,

京都工芸美術大学, 2009 年 7 月 10 日

⑦北野信彦・本多貴之・宮腰哲雄・窪寺茂,
『建築文化財における塗装技術の調査とその
評価・応用に関する研究』, 文化財保存修
復学会第 31 回大会, 文化財保存修復学会,
倉敷市芸文館, 2009 年 6 月 12 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本多 貴之 (HONDA TAKAYUKI)

明治大学・研究・知財戦略機構・研究員

研究者番号: 40409462