

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：84601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24650593

研究課題名(和文) 高分子有機化合物で構成された文化財の劣化機構の解明

研究課題名(英文) Study of the deteriorating mechanism of cultural properties composed of organic polymer

研究代表者

植田 直見 (UEDA, NAOMI)

公益財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：10193806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：分子構造は不明であるが多くの赤外分光や熱分析のデータを有する琥珀を対象とし、示差熱天秤-光イオン化質量分析を行った。主産地の琥珀と出土琥珀について初めて実施する光イオン化法だけでなく従来の電子イオン化法と比較することでより詳細な同定を進めた。

その結果、従来から推測されているラブダン型ジテルペンの基本骨格が確認できた。さらに、それぞれの産地毎で再現性のよい結果が得られたが複雑なピークとなり全てを解析することは困難であることもわかった。また、劣化した琥珀も同様に分析を行ったが、より複雑なピークとなり、劣化による分子構造の変化は確認できたが劣化生成物の分子構造までは推定できなかった。

研究成果の概要(英文)：Although the molecular structure is unknown amber, which has rich data obtained from Infrared Spectroscopy and Thermal Analysis was analyzed for the first time by Thermogravimetric Differential Thermal Analysis- Photoionization Mass Spectrometry. Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry was also carried out. In order to detailed identification of present and excavated amber, the gained result was compared to those of Electronization Spectrometry which is one of the current methods.

As a result, diterpene of labdane type has been confirmed as a basic skeleton. And, "standard amber" which is presently available at different locations in Japan show almost identical spectrum, though it was difficult to analyze all as they were rather complicated. In the case of deteriorated ones the peaks were more complicated; the changes of molecular structure were recognized though the molecular structure was not presumable.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学

キーワード：有機質文化財 高分子有機化合物 劣化 出土琥珀 分子構造 熱分解-ガスクロマト/質量分析 赤外分光分析 熱分析

## 1. 研究開始当初の背景

文化財をそのままの状態を維持して後世に残していくことは人類の貴重な財産を護ることであり、重要な使命である。しかし、形のある文化財は長い間に様々な要因により状態が悪くなること(劣化)は避けられない。この劣化についてはこれまでも様々な研究が行われ、それを食い止める方法(保存処理)の研究も進められてきた。その中でも有機物で構成された文化財は劣化の進行が早く早急に対策を検討する必要性があり、筆者も様々な有機質文化財の劣化の進行を抑え、長く残していける方法についての研究を進めてきた。しかし、より質の高い保存処理方法を開発するためには文化財を構成する材質そのものの劣化について、その機構を解明することが必要であると考えた。

これまで高分子有機化合物で構成された文化財の劣化については外観観察および物理的な変化を追求することが主で、具体的には形状変化や強度測定などで劣化が把握されてきた。また、劣化の要因として紫外線・熱・微生物・水・酸素などが考えられるがどの要因が劣化にどのように関与しているかはこれまでの研究成果ではほとんど特定されてこなかった。

しかし、適切な保存処理を行なうには、どの要因が構成分子にどのような化学変化を生じさせるかを把握することが重要で、その要因を突き止め、取り除くには、分子レベルでの検討が必要であると考えた。しかし、これまでの有機化合物の分析方法では、標準資料との比較から化学変化が生じていることまでは確認されたが、それ以上の詳細な解析が出来ず限界があった。

一方で筆者は長年出土琥珀の産地推定を行っており、健全な部分と劣化生成物とを分けて分析できる方法を検討してきた。様々な分析方法のうち熱分解-ガスクロマト/質量分析は劣化の影響を排除して結果が得られる方法として注目してきた。その中でも今回はじめて文化財の分析に用いる示差熱天秤-光イオン化質量分析(以下、TG-DTA-PIMSと略す)は、これまで文化財の主な分析方法であった電子イオン化法では推定が難しかったモノマー単位の分子構造が光イオン化法を用いることで、推定できる可能性を探り、それが利用できれば高分子有機化合物の劣化を分子レベルで考察できると考えた。

## 2. 研究の目的

高分子有機化合物で構成されている琥珀を研究対象とし、質量分析法の一つであるTG-DTA-PIMSによる分析を行ない、同時にこれまでに実施してきた分析方法(全反射フーリエ変換赤外分光・熱分析など)も併せて比較検討することで高分子を構成するモノマー単位の分子構造を推定する。その際対象とする琥珀は現在も国内外で産出する琥珀(標準琥珀とする)と劣化した資料としての出土

琥珀を選んだ。また、高分子化合物を構成するモノマー単位の分子構造を推定するため琥珀の起源とされる樹種から流れでた樹液も同様に分析する。さらに、文化財が長い年月の間に分子レベルでどのような化学変化を起こしているかをこれらの分析を実施し、比較することで追求する。特に熱分解-ガスクロマト/質量分析においては低温部でガス化する生成物のモノマー単位での分子構造を推定することで劣化生成物の分子構造を推定する。

加えて劣化を促進させる外的要因(紫外線・熱・水分・酸素など)のなかで、化学的な変化を及ぼす要因を中心にして劣化した出土琥珀を分析することで、影響をおよぼす要因を明らかにする。これらの劣化機構や劣化要因を追求することで、文化財の劣化を分子レベルで把握し、そこから劣化を防ぐ手立てを検討、貴重な文化財を永く残すことができる保存方法の追求に向けた研究に寄与する。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料の収集

国内および国外で産出する琥珀を産出地まで出かけ採取し標準試料として使用した。国内では主産地である岩手県久慈市、福島県いわき市、千葉県銚子市、岐阜県瑞浪市、国外ではロシア共和国カリーニングラード市産の琥珀を分析対象資料として用いた。また、琥珀を構成するモノマー分子を推定するために琥珀の生成に由来すると考えられる樹木から流れ出た樹液とそれらが比較的短い時間の重合により生成したコーパル樹脂を同時に測定した。樹木はナンヨウスギ属(ブラジルマツ、ウォレマイパイン)とメタセコイヤを選んだ。さらに劣化資料としては出土琥珀を対象とした。資料は出土個体数の多い縄文時代と古墳時代の資料を選び、古墳時代のものは標準試料の産出地に近い岩手県と千葉県の資料を選んだ。また、縄文時代の資料は出土個体数の比較的多い青森県と長野県のものを選んだ。

### (2) 分析方法

分析は全反射フーリエ変換赤外分光(以下ATR-FTIR)、熱分析(示差熱分析、熱重量測定)(TGA・DTA)、熱分解-ガスクロマト/質量分析(TG-DTA-PIMS)、(Pyro-GC/MS)の3種類の方法で行った。特に熱分解-ガスクロマト/質量分析における光イオン化法(PI法)の琥珀への応用は今回の主たる研究テーマであり当初は1機種で実施する予定であったが2機種(熱分解の測定条件が異なる)を増やして分析を実施し、それぞれを比較しながら劣化機構の解明を進めた。なお、ATR-FTIRやTGA・DTAは従来の研究成果を参考にしながら今回のTG-DTA-PIMS、Pyro-GC/MSに関わる資料については再度分析を実施した。

#### ①ATR-FTIR

ATR-FTIR は全反射フーリエ変換赤外分光光度計 (SENSIR TECHNOLOGIES 製 TravelIR) を用い、極微量 (約 0.1mg) の試料をそのまま測定部に設置し検出器に TGS を用い、分解能  $4\text{cm}^{-1}$  で測定した。

#### ②TGA・DTA

TGA・DTA は試料の碎片 (約 1 mg) をアルミニウムセルに入れ、200ml/分の流量の窒素ガスを流しながら  $10^\circ\text{C}/\text{分}$  で昇温させ、その時の重量変化と熱量変化を測定した。

#### ③TG-DTA-PIMS、Pyro-GC/MS

2種類の装置を用いて分析を行った。一つは今回の研究の主たる目的である高分子有機化合物が劣化に伴いどのような分子構造の変化を生じているかを見極めるためのものでモノマー単位の分子構造が推定できる TG-DTA-PIMS 装置である。もう一つは光イオン化および電子イオン化の両者を比較するための Pyro-GC/MS 装置である。

まず TG-DTA-PIMS は ThermoMass photo (株) リガク製) を使用した。測定は試料 2~3mg をプラチナセルに入れ、He ガスを 300ml/min で流しながら、昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で加温し、試料をガス化した。その時の重量変化と熱量変化を測定しながら発生したガスを光イオン化質量分析計で分子量を測定した。この装置は熱分解時に化学変化が生じる温度でガス化した成分を質量分析できる利点がありそれぞれの資料で最適な温度での質量分析が出来る特徴がある。

もう一つの Pyro-GC/MS は JMS-Q1050GC 型 GC-MS (日本電子(株)製) を用い、熱分解は熱分解装置 EGA/PY-3030D 型 (フロンティア・ラボ製) を使用した。この装置で EI 法と PI 法の両者の分析を行った。測定は試料を約 0.5mg 使用し、試料をガス化した後、カラムとして DB-1 ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ ,  $F=0.25\text{ }\mu\text{m}$ ) を使用した。この装置の特徴は 2段階の温度で測定ができ、低温部 ( $350^\circ\text{C}$ ) では低分子および分解物の分析が高温部 ( $550^\circ\text{C}$ ) では高分子部分の分析ができることにある。また、同一条件で光イオン化法と電子イオン化法の両者の分析が実施でき、その比較ができる。

### 4. 研究成果

#### (1)分析結果

##### ①ATR-FTIR

国内から産出した標準試料、出土琥珀、および樹液を分析した。結果を図1~図4に示した。標準琥珀は産地によって指紋領域のスペクトルが異なることがわかっている。一方出土琥珀は劣化が進行しており  $3500$ 、 $1700\text{cm}^{-1}$  付近のピークの強度の増加がいずれの資料についても確認され、指紋域のスペクトルはよく似たピーク強度と位置を持つことがわかった (図2、図3)。一方、琥珀を構成する高分子化合物の起源となる植物か

ら流れ出た樹液のスペクトルは  $1700\sim 1300\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は標準琥珀と非常によく類似しているが指紋領域の吸収はそれぞれ特徴のある吸収位置や強度を示した (図4)。

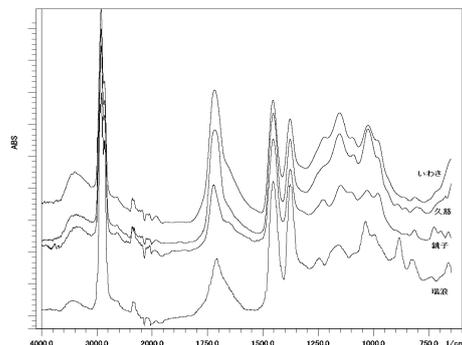


図1. 標準試料の赤外吸収スペクトル

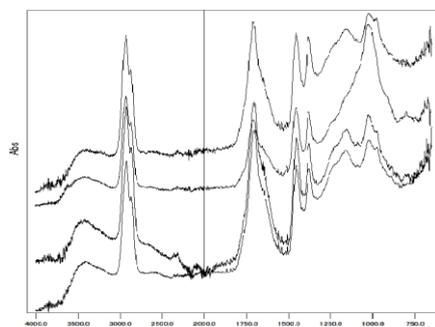


図2. 岩手県内遺跡出土琥珀の赤外吸収スペクトル

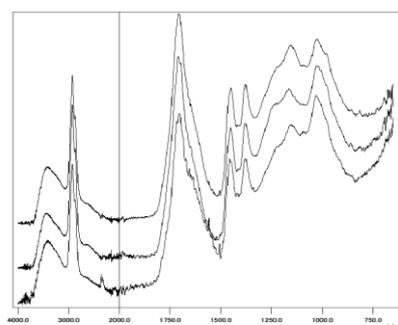


図3. 千葉県内遺跡出土琥珀の赤外吸収スペクトル

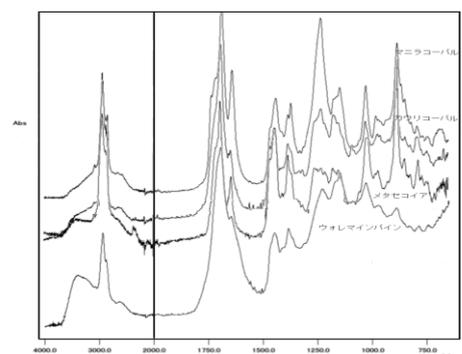


図4. 樹液とコーパルの赤外吸収スペクトル

## ②TGA・DTA

標準試料、出土琥珀、樹液を分析した。その結果、ATR-FTIRと同様に産地ごとに特徴のある熱による挙動が観察された。標準試料では分解温度は琥珀の生成年代が古いほど高くより重合が進んでいることを示した(図5)。一方、出土琥珀はTGAの分解温度は標準琥珀と同様な挙動を示したが、劣化の影響と見られる低温部からの重量減少が見られた。(図6)。樹液はそのほとんどが低分子化合物から構成されているため重量減少も分解温度(沸点)も低温側で見られた(図7)。

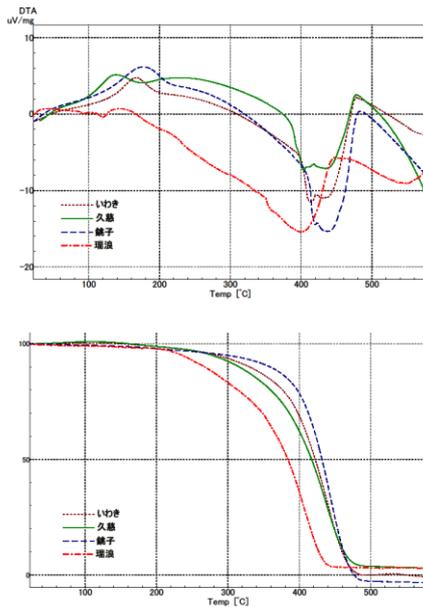


図5. 標準琥珀の熱分析(上:DTA、下:TGA)

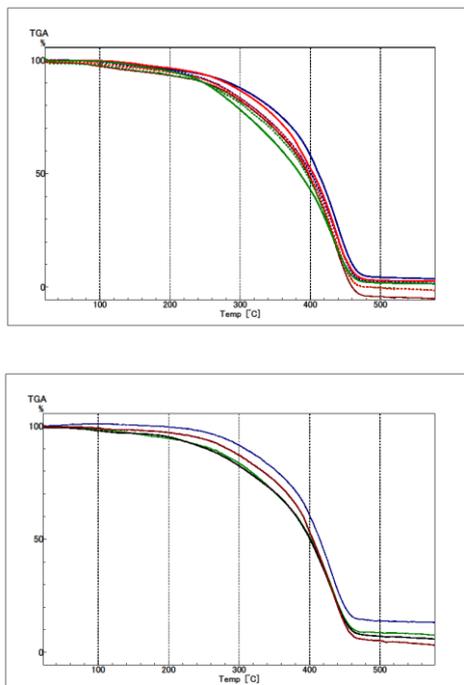


図6. 出土琥珀の熱分析(上:岩手県下:千葉県)(TGA)

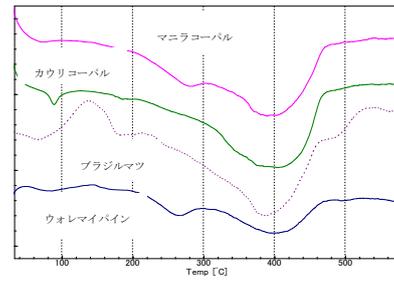


図7. 樹液およびコーパルの熱分析(DTA)

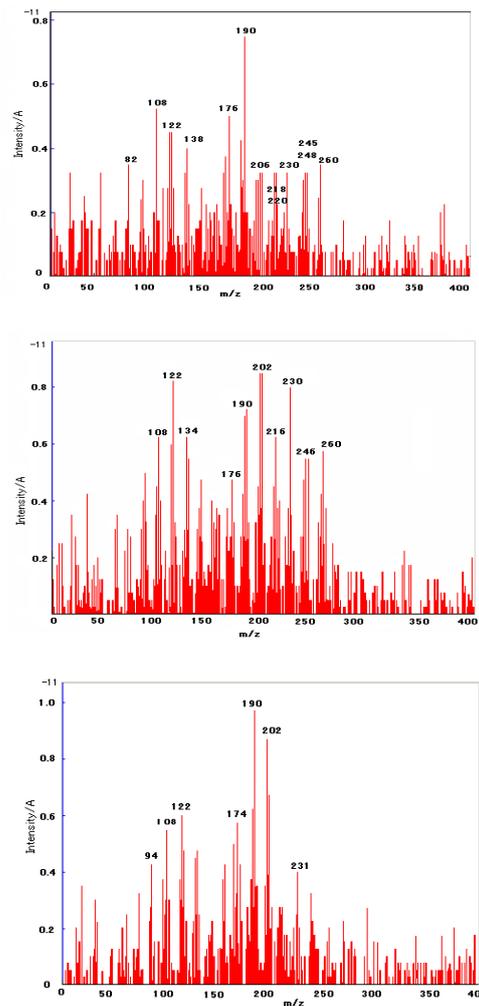


図8. 標準琥珀(上:久慈市、中:いわき市、下:銚子市)のTG-DTA-PIMSのTIC

## ③熱分解-ガスクロマト/質量分析

2通りの方法で分析を実施した。まず今回の研究の主な目的である熱分解によってモノマー単位の分子構造がそのまま得られる光イオン化法によるTG-DTA-PIMSでは化学変化(熱分解も含む)の起こっている温度での質量分析により分子を構成するモノマー単位の分子構造を推測した。次にPyro-GC/MSでは2通りの検出法を比較することでモノマー単位の分子構造を推測した。

③-1 TG-DTA-PIMS

①、②と同様な資料を用いて分析を行った。また、すでに同様な分析によりモノマー単位の分子構造の判明しているロシア、カリーニングラード市産の琥珀についても分析した。

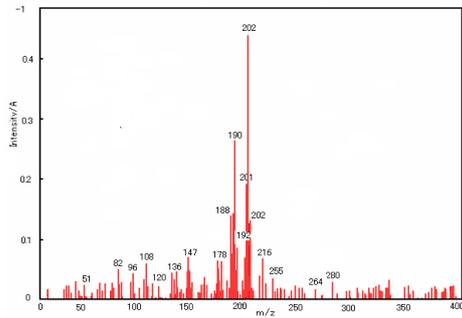


図9. カリーニングラード市産琥珀のTG-DTA-PIMSのTIC

なお、日本の主たる産地から産出した琥珀の起源となる植物はナンヨウスギ科の植物やメタセコイヤ属の可能性が高いといわれている。これらの植物由来の樹液の主成分はラブダン型のジテルペンで図10に示した分子構造を持つ。これらの化合物の環外の二重結合が長い年月の間に共有結合し、高分子化したものが琥珀であると言われている。そのため、TG-DTA-PIMSで得られた分子イオンのm/zはこのモノマーに由来する化合物が含まれていると考えた。図8に久慈市、いわき市、銚子市、また図9にカリーニングラード（ロシア）の分析結果を示した。

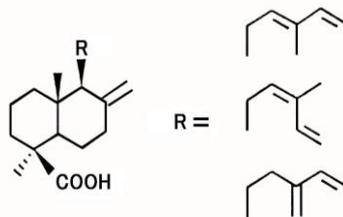


図10. 琥珀を構成すると推測される成分 (Communic acid: ラブダン型ジテルペン)

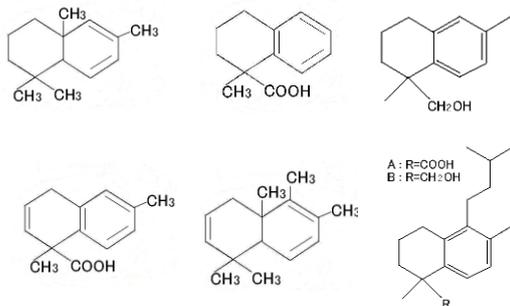


図11. 琥珀を構成すると推測されるモノマーの分子構造

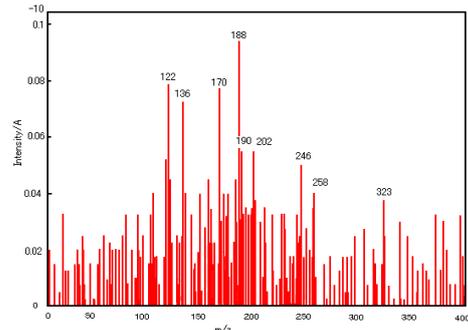
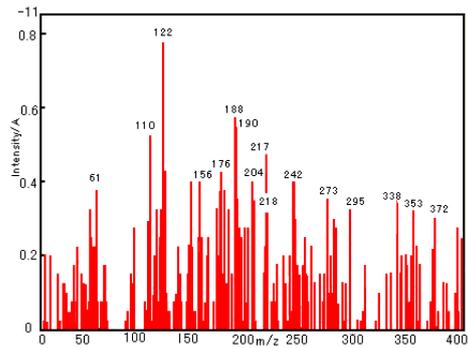


図12. 出土琥珀（上：青森県内遺跡、下：長野県内遺跡）のTG-DTA-PIMSのTIC

その結果、m/z=202まではm/z=190のピーク強度がいずれも比較的高いことも含め、m/zの値と強度は似通った傾向を示した。しかし、それより分子量の大きい領域では銚子産は強度の高いピークがほとんど確認できないのに比べ久慈、いわきは数本(m/z=230、246、260など)目立ったピークが確認できた。この結果より久慈市・いわき市と銚子市はモノマーの分子構造が異なり生成年代の古い銚子産は低分子領域に主なピークが観察され、高分子化が進んでいる可能性を示唆した。これらの結果をすでにモノマーの分子構造が推測されているカリーニングラード市産と同様の条件で分析した結果と比較した(図9)。その結果、m/z=202とm/z=190のピークは同様に観察されたが久慈市やいわき市に観察されるm/z=260に当たるピークは確認されなかった。これらm/z=202およびm/z=190に由来する分子構造としては図11が考えられる。なお、m/z=260に相当すると推測される分子構造が近年報告されている(図11下段右 R=B)。これらの結果から、琥珀の基本骨格としてはラブダン型のジテルペンが関与している可能性が高いことが国産の琥珀においても確認できた。

さらに出土琥珀についても同様に分析したが、劣化による影響と考えられる分子量の高い位置にピークが見られ、ピークの数かなり多く現時点での詳細な解析は困難であった(図12)。

③-2 Pyro-GC/MS

熱分解温度を2段階(350°C・550°C)に固

定して実施した。③-1では複雑なフラグメントが観測されにくいいため、高分子化前の分子構造が推定できる。しかし、劣化した出土琥珀は非常に複雑なピークが確認され PI 法だけで構造を決定することには限界があることもわかった。そこで電子イオン化法 (EI 法) と光イオン化法 (PI 法) の 2 通りの方法を比較検討することで、より詳細な分子構造の決定を試みた。図 13 は標準試料としてロシアカリーニングラード市産の琥珀の 550°C における Pyro-GC/MS による EI 法と PI 法のクロマトグラムを例に上げた。

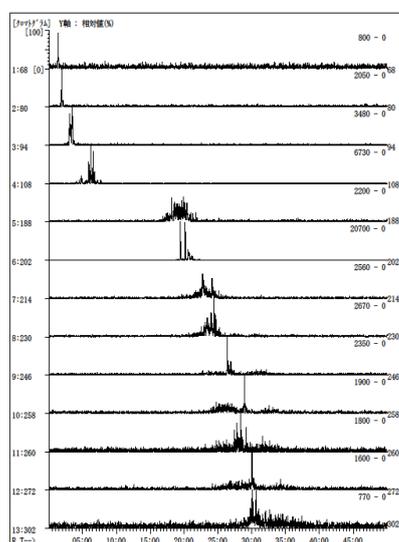
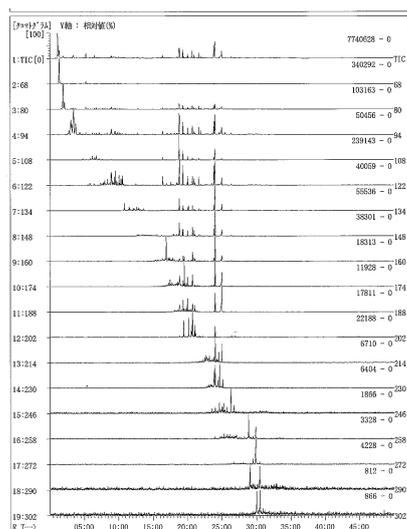


図 13. 標準琥珀 (カリーニングラード市産) の Pyro-GC/MS によるクロマトグラム  
上: EI 法、下: PI 法

これらの結果も、TG-DTA-PIMS の結果と同様で、ラブダン型のジテルペンの存在を支持した。PI 法と EI 法の両者を比較することでさらにモノマー単位の分子構造の推測を進めることはできたが、TG-DTA-PIMS と同様に

ピークが複雑で、その全てについて解析することは現時点ではまだできていない。

## (2) まとめ

高分子化合物である琥珀は由来するモノマー単位の構造は産地にかかわらずほぼ同じ傾向を示し、ラブダン型ジテルペンの基本骨格を持つことが推定された。しかし、分子量の高い部分で差が見られ、高分子化における結合状態の違いに由来するのではないかと推測した。光イオン化法による分析結果はモノマー単位の分子構造を推測するためには有効であったが、得られたピークが複雑であるため全ての解析を全て行うことができなかった。そのため本来の基本骨格に由来しているのか劣化により生成したのかを判断するまでには至らなかった。

今後さらにこれらの結果を詳細に検討し、今回推定できた分子構造以外で、どのように基本骨格が変化しているかを明らかにし、劣化機構の解明に繋げたい。

今回は琥珀を対象として光イオン化による熱分解ガスクロマト質量分析法による分析を実施し、高分子を構成するモノマー単位の分子構造の推定を行った。この結果から劣化生成物が確認できれば他の高分子有機物を素材とする文化財の劣化機構の解明にもつながると考える。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ① 植田直見、渡邊緩子、日本における出土琥珀の産地推定、2013 東アジア文化遺産保存国際シンポジウム、2013 年 9 月 5 日～7 日、韓国慶州コンコルドホテル
- ② 植田直見、渡邊緩子、琥珀および関連樹脂の分子構造の推定、日本文化財科学会第 30 回大会、2013 年 7 月 6 日～7 日、弘前大学
- ③ 植田直見、渡邊緩子、様々な分析法により推定される出土琥珀の分子構造、日本文化財科学会第 29 回大会、2012 年 6 月 23 日～24 日、京都大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

植田 直見 (UEDA, Naomi)

(公財) 元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号: 10193806

### (2) 研究協力者

渡邊 緩子 (WATANABE, Hiroko)

日鉄住金テクノロジー株式会社