

ガスクロマトグラフィー質量分析による壁画中の有機化合物の分析

著者	久富 広隆, 浅井 重博, 川崎 英也, アフメド シュエイブ, 吹田 浩, 荒川 隆一
雑誌名	Semawy menu
巻	2
ページ	103-109
発行年	2011-03
その他のタイトル	Characterization of Organic Binding Media Used in Egyptian Painting Layers by GC/MS
URL	http://hdl.handle.net/10112/5931

ガスクロマトグラフィー質量分析による 壁画中の有機化合物の分析

久富 広隆*, 浅井 重博**, 川崎 英也*, アフメド・シュエイブ***,
吹田 浩****, 荒川 隆一*

Characterization of Organic Binding Media Used in Egyptian Painting Layers by GC/MS

Hiroataka HISATOMI*, Shigehiro ASAI**, Hideya KAWASAKI*, Ahmed Sayed SHOEIB***,
Hiroschi SUITA**** and Ryuichi ARAKAWA*

[Abstract]

Organic binding media used in Egyptian wall paintings was characterized using gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS). Samples of the wall paintings were obtained from the dubris in the mastaba of Idout, Saqqara in Egypt. The aim of this study is to investigate the possibility of discrimination between arabic gum and animal protein-based binders used in ancient Egypt. In this present study, three methods of sample preparation and injection in GC-MS (double-shot injection, reaction pyrolysis and liquid-injection) were tested for the most sensitive detection of the organic binding media. The GC-MS results showed that the double-shot injection and liquid-injection methods detected no natural products, but the reaction pyrolysis method could detect saturated fatty-acid esters and fatty-acid glyceride-like compounds. However, these organic compounds found at the Idout wall painting are almost consistent with the previously reported compounds that were detected from the wall painting samples obtained from the Funeral House in Tuna el-Gabal. In conclusion, the organic binding media could not be discriminated again.

ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) の 3 種類の測定手法、ダブルショット法、反応熱分解法および液体注入法を用いて、エジプト壁画に使用されている接着材などの有機化合物の分析を行った。試料はサッカラのイドウトの埋葬室から得られた壁画の小片である。ダブルショット法、液体注入法を用いた GC-MS 測定では、天然物由来の有機化合物を検出することができなかった。反応熱分解法を用いて壁画表面を GC-MS で分析した結果、飽和脂肪酸エステル類が強く、他にも脂肪酸グリセリド様と思われる化合物を検出した。その結果は、前回測定したツナ・エル・ガバル遺跡の壁画小片から検出した有機物とほぼ同じ化合物群であり、今回も壁画に使用されている接着材の成分を識別することはできなかった。3 種類の分析方法の中で反応熱分解法が、有機化合物に対してもっとも感度が高かった。

* 関西大学化学生命工学部

(Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Japan)

** サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 (Thermo Fisher Scientific Co., Ltd., Japan)

*** カイロ大学考古学部

(Department of Conservation and Restoration, Faculty of Archaeology, Cairo University, Egypt.)

**** 関西大学文学部 (Faculty of Letters, Kansai University, Japan)

1 はじめに

エジプトの色彩豊かな壁画において、その顔料は壁表面から剥離しないように接着剤を用いて固定されている。その接着剤として一般にアラビアゴム、膠または卵の白身(卵白)が用いられたと考えられている。アラビアゴムは、アフリカのナイル地方原産のネムノキ科アカシア属アラビアゴムノキの樹皮を傷つけ、その傷口からの分泌物を乾燥させたもので、その主成分は多糖類である。膠は牛や豚の皮膚や骨、腱などのコラーゲンに熱を加え、抽出したタンパク質である。古代エジプトの壁画に膠の製造過程を示すものが描かれ、ツタンカーメンの墓から膠を用いた家具や宝石箱が出土しているため、その使用の可能性は高いと思われる。卵白は、水と油と一緒に混ぜ合わせてエマルジョンにすることができるので、中世以降は油彩画の剥落を修復するために用いられている。現在では、パラロイド B-72 というメタクリル酸エチルを主成分とするアクリル共重合体の合成高分子樹脂が用いられる。これは、文化財、美術品の修復に使用されており、イギリスの大英博物館の要請により開発されたすぐれた接着剤で市販されている。

しかしながら、これらアラビアゴム、膠または卵の白身(卵白)を顔料の接着剤として使用した学術的な検証はまだ少なく、その理由は、文化財としての重要性のために破壊的な分析手法が適用できないこと、高温乾燥の雰囲気下で 3000 年以上もの長い間放置されてきたので、接着剤の構成有機物が分解または菌類などに捕食されて消失した可能性などである。当時の塗装技術の知見を得るために熱分解(Py)-GC-MS と FT-IR 法により、エジプトの棺やカートネッジ(麻、パピルス石こうで固めた物)に使用されている色材とその接着剤を分析した報告¹や大理石や練りガラスなどを表面分析した報告²がある。これらによると、蜜蝋と膠の混合物、ヤニマツ由来の植物ゴムを使用したと推定されている。他にもマケドニア人の墓と宮殿の壁画を GC-MS で分析し、植物ゴム由来のアルドース(単糖類)やウロン酸を検出した報告例³もある。我々は、これまでにエジプト、エル・メニア州にあるツナ・エル・ガバル遺跡の葬祭堂(ペルシア時代からプトレマイオス朝時代)から産出した壁画小片の接着剤を分析したが、顔料と壁を剥離しないように用いている接着剤に相当する成分を検出することができなかった⁴。

本報告では、高感度に有機物を分析することができるガスクロマトグラフィー-質量分析法(GC-MS)の3種類の測定手法、①ダブルショット法、②反応熱分解法および③液体注入法を用いて、エジプト壁画に使用されている接着材など有機化合物の分析を行った。今回の試料はサッカラのイドウートの埋葬室から産出した壁画の小片である。ダブルショット法では、熱分解温度を2段階に分けることで低分子量成分と高分子量成分の分析を可能とする。反応熱分解では、一般に極性の強い有機化合物や主鎖中にエステル結合などを含むポリマーの GC-MS 分析が困難であるので、有機アルカリ試薬を用いて試料の官能基をメチル化などに誘導体化する。そのことによって GC-MS 測定が可能となる。液体注入法では、目的試料を溶媒抽出により抽出しそのまま液体試料として測定を行うことができる。その際、前処理として誘導体化を行い GC-MS 測定が困難な成分を検出することができる。本報告では、以前の報告⁴で用いた前処理法を発展させた3種類の方法により、イドウト壁画の小片に使用されている接着剤の識別の可能性および測定方法の検討を行った。

2 実験

2.1 試料及び試薬

壁画試料には、エジプト、サッカラのイドウートの埋葬室(紀元前 24 世紀)から産出した壁画小片を用いた。メタノール、誘導体化試薬である水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)は和光純薬製のものを用いた。

2.2 試料調製

2.2.1 ダブルショット法

壁画試料の赤色表面を 2.06 mg、黒色表面を 2.00 mg 削り取り、サンプルカップに入れダブルショット法により GC-MS 測定を行った。

2.2.2 反応熱分解法

壁画試料の赤色表面を 1.35 mg、黒色表面を 0.93 mg 削り取り、サンプルカップに入れ誘導体化試薬として TMAH の 1 μ L を加えた。それぞれの壁画試料を反応熱分解法により GC-MS 測定を行った。

2.2.3 液体注入法

壁画試料の赤色表面を 4.75 mg、黒色表面を 4.0 mg 削り取り、サンプルチューブに入れメタノールを 1 mL、TMAH を 100 μ L 加えて 80 $^{\circ}$ C の高温槽で 3 時間超音波抽出および誘導体化を行った。これらの試料を液体注入法により GC-MS 測定を行った。

2.3 GC-MS 装置

イオントラップ型のガスクロマトグラフ質量分析計 (ITQ1100-MS, ThermoFisher Scientific 製) を用いて、質量範囲 m/z 50-1000 までの測定を行った。質量校正には PFTBA (perfluorotetrabutylamine) を用いた。測定手法はガスクロマトグラフを用い、ダブルショット法、反応熱分解法、液体注入法の 3 種類の方法を用いた。

ダブルショット法は、熱分解炉に試料を導入し、温度を 100 $^{\circ}$ C から 40 $^{\circ}$ C /min の速度で 420 $^{\circ}$ C まで昇温する。赤色壁画試料の場合は 420 $^{\circ}$ C で、黒色試料は 540 $^{\circ}$ C である。そのとき、分析用の GC カラム (UA-5, 30 m \times 0.25 mm I.D.) に分解物が入らないようにトラップ部を低温にしておく。420 $^{\circ}$ C まで昇温されたら、トラップ部を解除して試料分解物をカラムへ導入し GC-MS の測定を行う。同時に熱分解炉の温度を 800 $^{\circ}$ C まで上昇させて高温での分解物を同様に GC カラムに導入し測定を行う。注入口の温度は 260 $^{\circ}$ C で、キャリアガスの流量は 1.0 mL/min、インターフェイス温度は 280 $^{\circ}$ C とした。MS 部のイオン源温度を 260 $^{\circ}$ C とし、イオン化エネルギーを 70 eV、イオン化電流を 250 μ A でフルスキャン法 (m/z 50 ~ 1000) で測定を行った。

反応熱分解法は、試料と誘導体化試薬 TMAH の混合物を 450 $^{\circ}$ C の熱分解炉に 1 分間保持した後、その分解物を GC カラムに導入し測定を行う。一方、液体注入法は、前もって誘導体化した試料溶液を通常の方法で GC カラムに導入し測定を行う。

3 結果と考察

ダブルショット法では、熱分解温度を 2 段階に分けることで低分子量成分と高分子量成分の分析が可能となる。ダブルショット法による赤色壁画および黒色壁画の GC-MS クロマトグラムを Fig. 1 に示す。Fig. 1a は赤色壁画の 420 $^{\circ}$ C、b は 800 $^{\circ}$ C、c は黒色壁画の 540 $^{\circ}$ C、d は 800 $^{\circ}$ C での熱分解物のトータルイオンクロマトグラムを示す。それぞれのクロマトピークは、すべて GC カラムまたは環境中に不純物として含まれる合成高分子ポリジメチルシロキサン類 (PDMS) に相当する。したがって、壁画表面に付着する有機化

化合物と思われる化学種を検出できなかった。

液体注入法では、誘導体化を行うことで-OHをメチルエステルに置換し検出感度の増大が期待できる。液体注入法による壁画表面試料のGC-MSクロマトグラムをFig. 2に示す。Fig. 2aは赤色壁画を、bは黒色壁画でのトータルイオンクロマトグラム(TIC)である。液体注入法によって検出された化合物もダブルショット法と同様に、ほとんどが工業用添加剤やPDMSと思われるピークで、天然物に由来する有機化合物を検出することはできなかった。

反応熱分解法で得られたGC-MSのTICクロマトグラムをFig. 3に示す。削り取った壁画試料をそれぞれサンプルカップに入れ、誘導体化試薬TMAHを1 μ Lを加えてGC-MS測定を行った。その結果、壁画表面に付着していた有機化合物と思われる化学種を保持時間(Rt) 16.1、18.2、19.6、20.1 minに検出した。それらのクロマトピークのマススペクトルとNISTライブラリースペクトルと比較することにより、ピークRt=16.1はミリスチン酸メチル(Methylisomyristate)、18.2はパルミチン酸エステル(Methyl hexadecanoate)、19.6は工業用添加剤のビスフェノールC(Bisphenol C)、20.1 minはヘプタデカン酸メチルエステル(Methyl 9-methylheptadecanoate)と推定できた。また、これらのピークの付近にデカン酸メチルエステル類やジフェニル類の化合物も多数検出された。

Chiavari¹らは、Py-GC-MSにより蜜蝋由来である脂肪酸エステルの分解物の炭化水素群(C8~C24)と動物性タンパク質由来のピロールの両方を検出したので、これらの混合物であることを示した。またRibechini²らは、ヘキサメチルジシラザン(HMDS)存在下で加水分解を行った後、TMS(トリメチルシリル)誘導体化してGC-MS分析を行っている。その結果、ジテルペノイド酸、三環状アビエタン酸、モノカルボン酸、n-アルカノールやn-アルカンなどを検出し、ヤニマツの存在を示す結果を得た。しかしながら、今回イドゥートの埋葬室の壁画から検出した飽和脂肪酸エステル類は、前回測定したツナ・エル・ガバル遺跡の壁画小片から検出した有機物とほぼ同じ化合物群であり、必ずしも植物由来のものと特定できるわけではなく、動物性脂肪中にも多く含まれる。よって、膠などの分解生成物の可能性は否定できない。また、これら脂肪酸エステル類はバクテリアの呼吸による分解物とも言われることがあるが、一般的にはメチルエステルが多い。

4 結論

イドゥート壁画の小片に使用されている接着剤のGC-MS分析を行った。その結果、3種類の分析方法の中で反応熱分解法が、飽和脂肪酸エステル、脂肪酸グリセリドなどの化合物に対してもっとも感度が高かった。しかしながら、前回報告したツナ・エル・ガバル遺跡の壁画小片の分析結果と同様に、今回の壁画試料から顔料と壁を剥離しないように用いている接着剤に相当する成分を検出することができなかった。壁画試料表面を削りだし、反応熱分解法によるGC-MS測定を行うことで、飽和脂肪酸エステル類が観測された。しかし、これらの有機物が壁画と顔料の接着材の成分かどうかについては確証が得られなかった。今後の課題として、人為的な汚染のない考古学的な標準試料の採取が不可欠である。今回のGC-MS実験において、壁画表面から有機化合物を十分な高感度でかつ多種化合物群を同時に検出できる測定技術を確立することができた。

参考文献

- 1) G. Chiavari, D. Fabbri, G. C. Galletti, R. Mazzeo: *Chromatographia*, 40, 594 (1995).
- 2) E. Ribechini, S. Orsini, F. Silvano, M. P. Colombini: *Anal. Chim. Acta*, 638, 79 (2009).
- 3) I. Bonaduce, H. Brecolouaki, M. P. Colombini, A. Lluveras, V. Restivo, E. Ribechini: *J. Chromato. A*, 1175, 275 (2007).
- 4) 浅井 重博, 久富 広隆, 川崎 英也, アフメド・シュエイブ, 荒川 隆一, セマウイ・メヌ, Vol. 1, 93 (2009)

本研究は、「文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成 20 年度～平成 24 年度）」によって行われた。

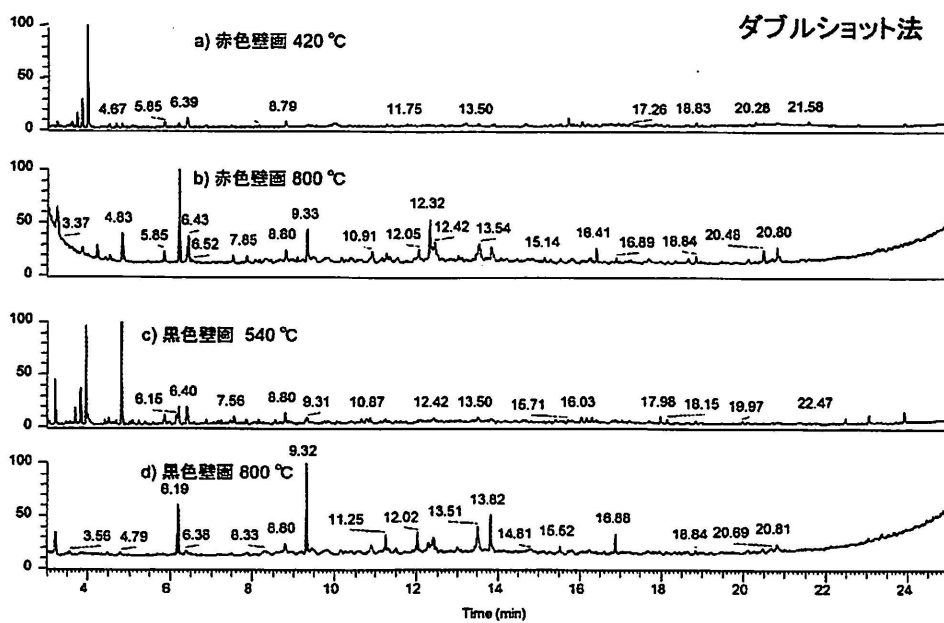


Fig. 1 ダブルショット法による GC-MS クロマトグラム

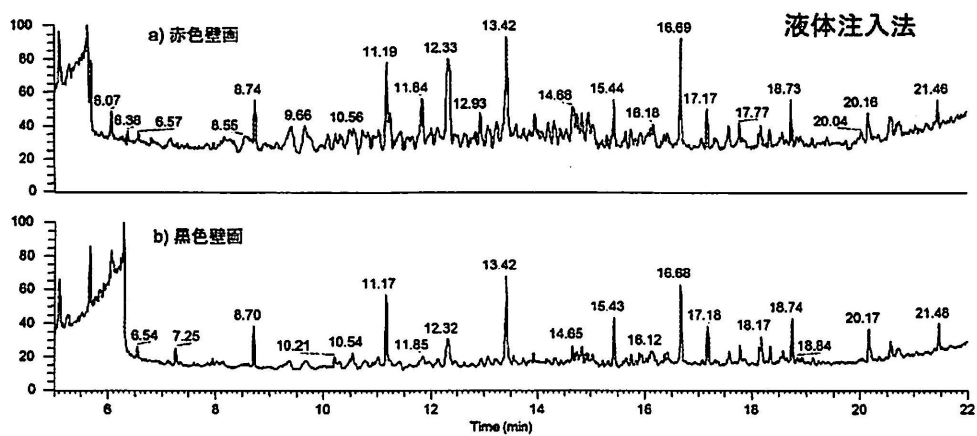


Fig. 2 液体注入法による GC-MS クロマトグラム

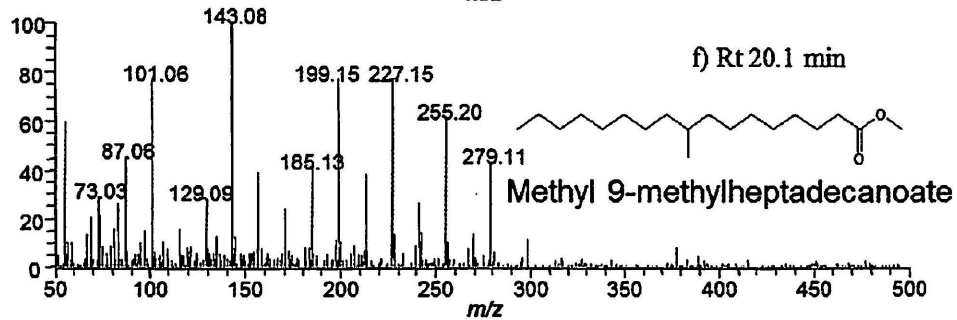
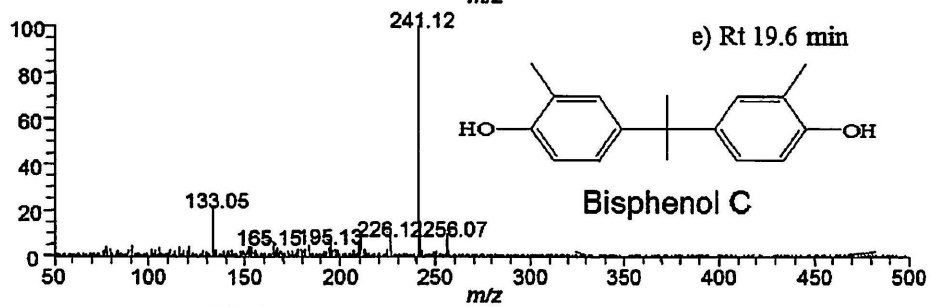
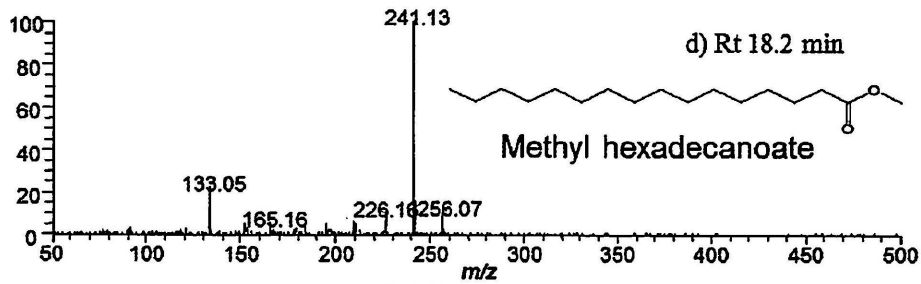
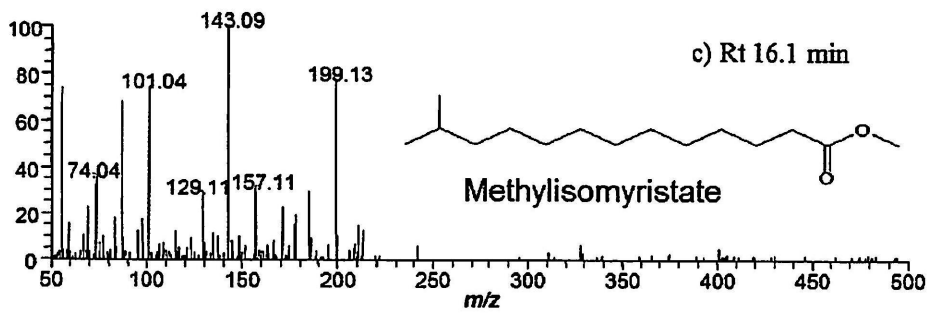
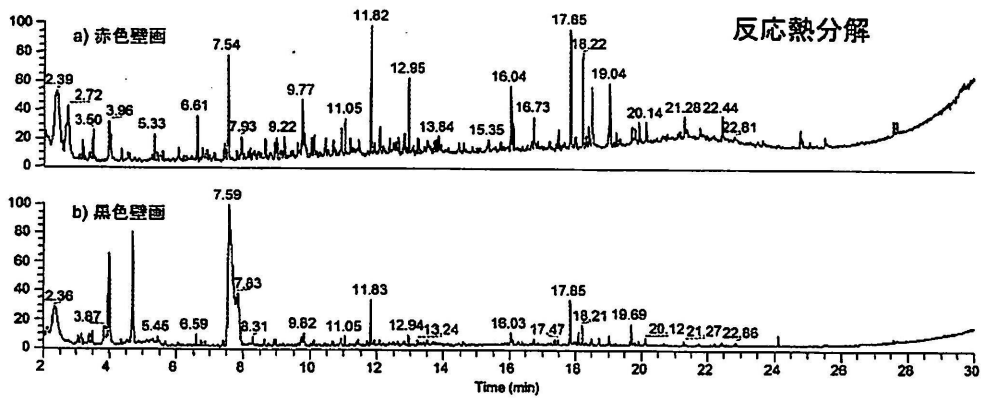


Fig. 3 反応熱分解法による GC-MS クロマトグラムとマススペクトル