

機器分析による壁画中の有機及び無機化合物検出の試み

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***

Attempt to Characterize Egyptian Painting Layers by GC/MS and Optical Method

Shigehiro ASAI*, Hirotaka HISATOMI**, Hideya KAWASAKI***,
Ahmed S. A. SHOAI****, Ryuichi ARAKAWA***

[Abstract]

Organic binding media and color materials used in Egyptian wall paintings were characterized using gas chromatograph-mass spectrometry (GC-MS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy. The small samples of the wall paintings were obtained from the debris in Funeral House (Egyptian House) in Tuna el-Gabal that was at the age of Persian or Ptolemaic Period. The aim of this study is to investigate a possibility of discrimination between arabic gum and animal protein-based binders used in ancient Egypt and to recognize the use of mixtures of the two products. The GC-MS results showed that saturated fatty acid esters and the compound which seemed to be fatty acid glyceride were detected in the extract of the wall surface. Unsaturated aliphatic alcohols, esters, and the components with a steroid frame were observed from the direct probe method of EI-MS. In FT-IR, the absorption bands of calcium hydroxide in the red part of the painting and inorganic oxide in the black part were observed. In Raman spectra, it was supposed that amorphous carbon was used for color material of the black district and cinnabar (HgS) was for that of the red part. In addition, the color materials with fluorescence were detected in the red and blue part of surface.

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ので、その使用の可能性は

* サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

** 関西大学工学部(学部生)(Kansai University, Faculty of Engineering)

*** 関西大学化学生命工学部

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

**** カイロ大学考古学部(Cairo University, Faculty of Archaeology)

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、パピルスで石こうで固めた物)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。

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)と赤外(FT-IR)およびラマン(Raman)分光法を用いて、壁画小片の表面に付着した有機化合物の極微量分析を行い、使用されている接着剤の識別の可能性を検討した。



Fig. 1 Painting at Funeral House

2 実験

2.1 試料及び試薬

Fig. 1 に示される、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を試料として用いた。メタノール、アセトンは和光純薬製のものを用いた。

2.2 試料調製

壁画試料の赤色表面を 1.89 mg、青色表面を 2.91 mg そして黒色表面を 1.56 mg 削り取り、乳鉢ですり潰し、エッペンドルフチューブ中でメタノール/アセトン (1/1 v/v) 0.5 mL により 15 分間超音波抽出を行った。これを遠心分離し、上澄み液を GC-MS の測定試料とした。コンタミネーションを確認するため、空試験 (ブランク) も同様の操作で試料を調製した。FT-IR および Raman 測定については壁画試料をそのまま使用した。

2.3 測定装置

2.3.1 GC-MS

イオントラップ型のガスクロマトグラフ - 質量分析計 (ITQ1100, Thermo Fisher 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、測定試料を 2 μ L 注入した液体注入法のほか、直接導入法としてすり潰した試料を加熱プローブのフィラメントチップに直接塗布した DEP(Direct Exposure Probe) 法と試料をサンプルカップに詰めた DIP(Direct Insertion Probe) 法を用いた。

液体注入法は GC 条件が、DB-5MS(Agilent 製) の GC カラムを用い、GC オープンは 60 $^{\circ}$ C で 1 分保持した後、300 $^{\circ}$ C まで 1 分間に 10 $^{\circ}$ C で昇温し、300 $^{\circ}$ C で 10 分間保持した。また、注入口温度は 260 $^{\circ}$ C で、スプリットレス法により 2 μ L 注入した。キャリアーガスの流量は 1.0 mL/min、インターフェイス温度は 280 $^{\circ}$ C とした。MS 部は、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 Full Scan MS 法 (m/z 50 ~ 600) で測定を行った。

直接導入法は、DEP プローブは初期電流 50 mA で 10 秒保持し、1000 mA まで 1 秒間に 10 mA で電流を上げ、1000 mA で 30 秒保持した。一方、DIP プローブは初期温度 30 $^{\circ}$ C で 10 秒保持し、450 $^{\circ}$ C まで 1 分間に 100 $^{\circ}$ C で昇温し、450 $^{\circ}$ C で 30 秒保持した。MS 部は、イオン源温度を 200 $^{\circ}$ 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 Full Scan MS 法 (m/z 50 ~ 1000) で測定を行った。

2.3.2 FT-IR 分光

測定には Nicolet iN10(Thermo Fisher Scientific 製) を用いた。任意の分析ポイントを極微量サンプリングし、ダイヤモンドコンプレッションセルを用いて試料を薄膜化し、顕微透過法で分析を行った。

分析条件は、ビームスプリッターに KBr を、検出器に KBr 窓で室温型の DTGS を用いた。また、分解能 8 cm^{-1} で 64 回スキャンを行った。

2.3.3 Raman 分光

Raman 分光は Nicolet AlmegaXR(Thermo Fisher Scientific 製) を用いて行った。測定は、任意の分析ポイントを極微量サンプリングし、それをスライドガラスに乗せ顕微モードで行った。

分析条件は、532 nm のレーザーを用い、672 lines/mm で露出時間 3.00 秒、露出回数 10 回で測定を行った。

3 結果と考察

3.1 GC-MS のスペクトル (液体注入法)

Fig. 2 に液体注入法で得られた GC-MS のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を示す。

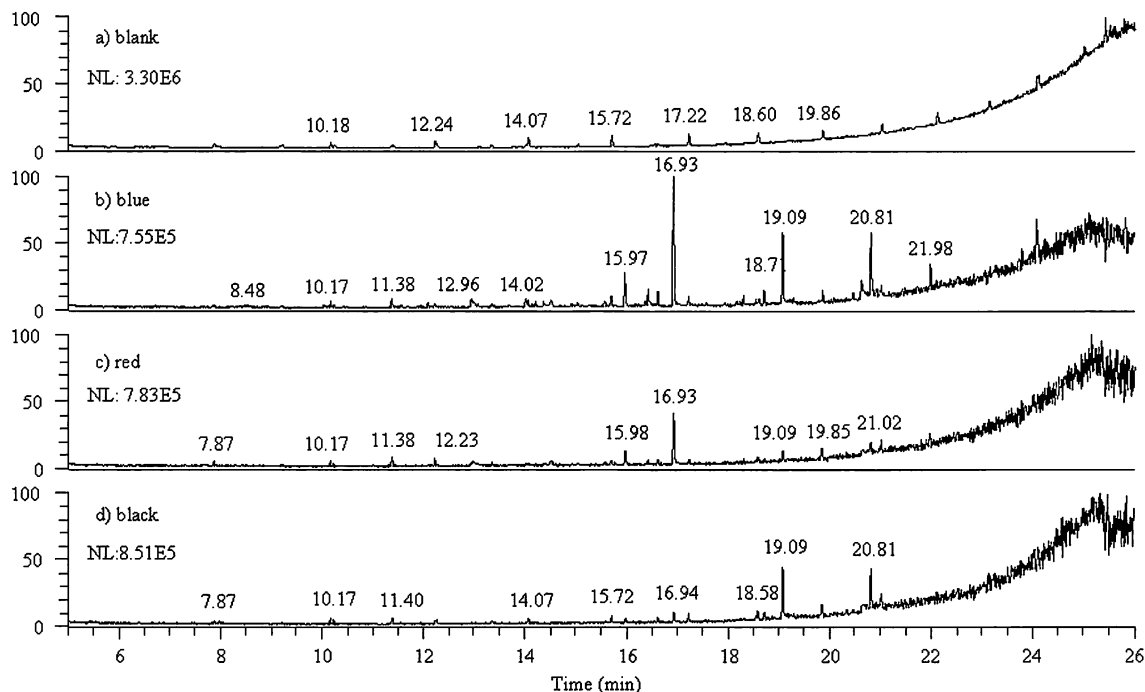


Fig. 2 Total Ion Chromatogram of the walls by GC-MS.

削り取った壁画試料をメタノール/アセトン (1/1 v/v) 1 mL により 1 時間静置したのち、遠心分離により試料懸濁液の上澄み液を試料としたとき、その TIC スペクトルはブランク試料の TIC と同じであった。そのため試料を 15 分間超音波抽出し、その上澄み液を測定試料とした。ブランク試料も同様の操作を行った。ブランクで検出しているピークは GC キャピラリーカラムから溶出してくるポリジメチルシロキサン類 (PDMS) である。黒、青、赤の各色試料の抽出液から得られた試料の TIC 中にもキャピラリーカラムから溶出する PDMS が多かったため、ブランク試料のクロマトグラムをバックグラウンドとして差し引いて解析を行った。その結果、試料溶液から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検出した。得られたそれぞれのピークは、NIST ライブラリーにより同定を行った。保持時間 (RT) 15.97、16.93、21.98 や 24.08 min にフタル酸エステル類や 16.44 min に工業用添加剤と思われる汚染ピークが観測された。また強く観測されたピークとして、RT 15.58 min にラウリン酸メチルエステル、RT 18.71

min にパルミチン酸イソプロピルエステル、RT 19.09 min にパルミチン酸ブチルエステル、そして RT 20.81 min にステアリン酸ブチルエステルがあった。その中でも、パルミチン酸ブチルエステルとステアリン酸ブチルエステルが特に強く検出された。

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、今回検出した飽和脂肪酸エステル類は必ずしも植物由来のものとは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。一方、ブチルエステルは滑剤として添加剤で用いられることが多い。したがって、今回のブチルエステル化合物は、壁面の採取または見学などの人為的な環境による汚染物の可能性も否定できない。一方、天然物由来と思われるピークとして、わずかながら RT 12.96 min に脂肪酸ジエステル、RT 14.21 min にピペラジントリエステル、そして RT 14.50 や 18.31 min に脂肪酸トリグリセリド様に相当するマススペクトルを有する有機物が観測された。これらの化合物は青色表面の試料からより多くの成分や量が検出される傾向にあった。

簡易定量を目的として、リファレンスにコレステロール (20 pg) を測定した (Fig. 3)。コレステロールの TIC ピーク強度が 4.89×10^7 に対して、すべての表面で一番強く観測されたパルミチン酸ブチルエステル (RT 19.09 min) の強度は青色表面で 4.42×10^5 、赤色表面で 1.75×10^5 、そして黒色表面で 3.81×10^5 であった。また、TIC ピーク面積値もコレステロールが 101303987 に対して、それぞれの表面を順にすると 629764、78367 および 484771 と 20 pg の 1/100(200 fg) 以下の量であることがわかった。

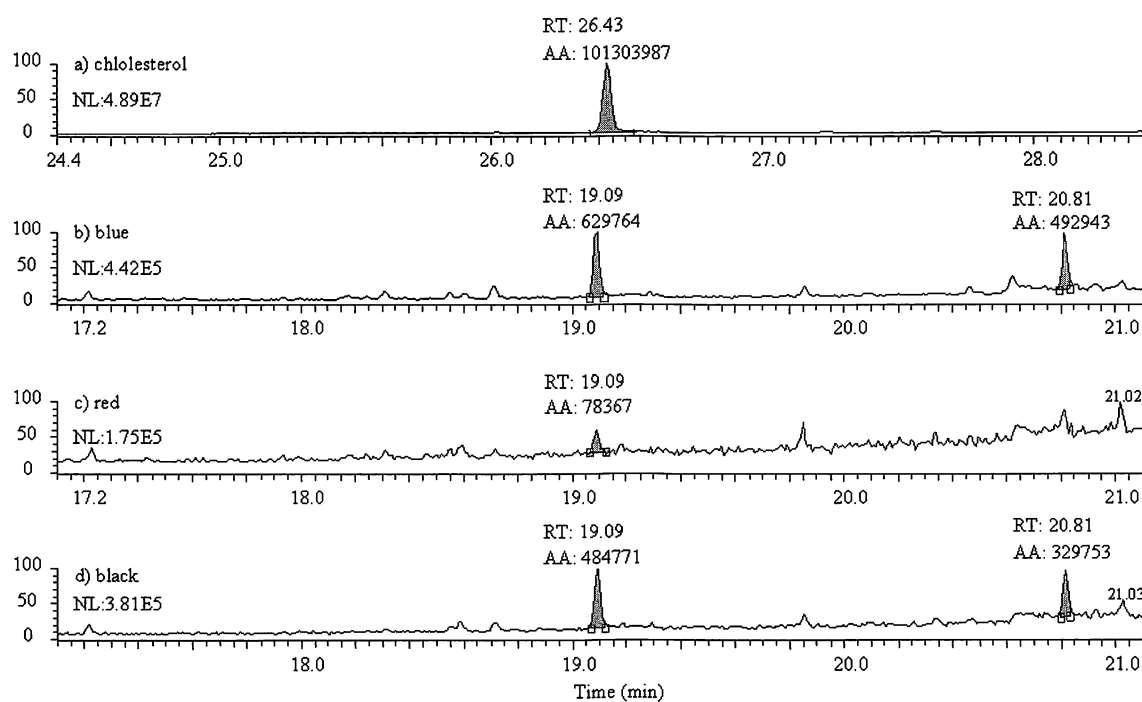


Fig. 3 Comparison of cholesterol and the walls

3.2 直接導入法

直接導入法では、それぞれの色材部表面を削り取った粉末を測定に用いた。DEP は試料を加熱プローブのフィラメントチップに直接塗布し、真空内でプローブに電流をかけることにより試料を昇華させ、気化した成分を直接イオン化する手法である。DEP により得られたサーモグラムを Fig. 4 に示す。すべての色材部表面で 200 ~ 450 °C 付近にかけて複数の不飽和結合を有する炭化水素群やアルコールないしエステル様またはステロイド骨格を有すると思われる成分が検出した。また、800 °C 付近で m/z 64 や 65 を含む無機化合物と思われる成分が検出した。

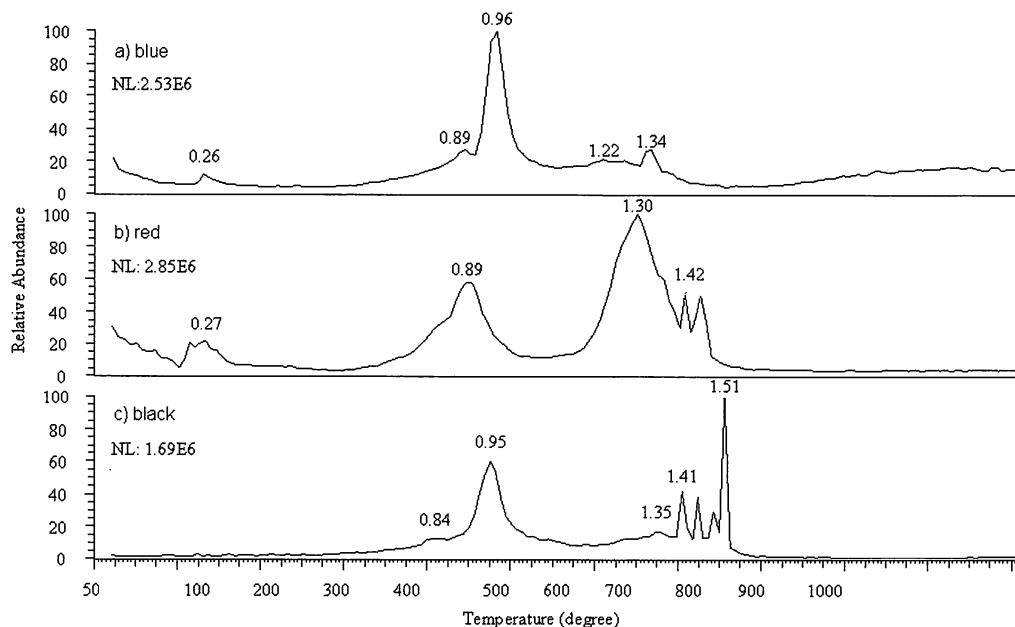


Fig. 4 Thermogram of the walls by DEP-MS.

一方、DIP は試料カップに試料を詰めたものを加熱プローブに挿入し、真空内でプローブに電流を流すことにより、ガラスカップから伝わる熱により気化した発生ガスを直接イオン化する手法である。DIP により得られたサーモグラムを Fig. 5 に示す。DEP と同様に 120 °C 付近までに複数の不飽和結合を有するエステル様またはステロイド骨格を有すると思われる成分が検出した。

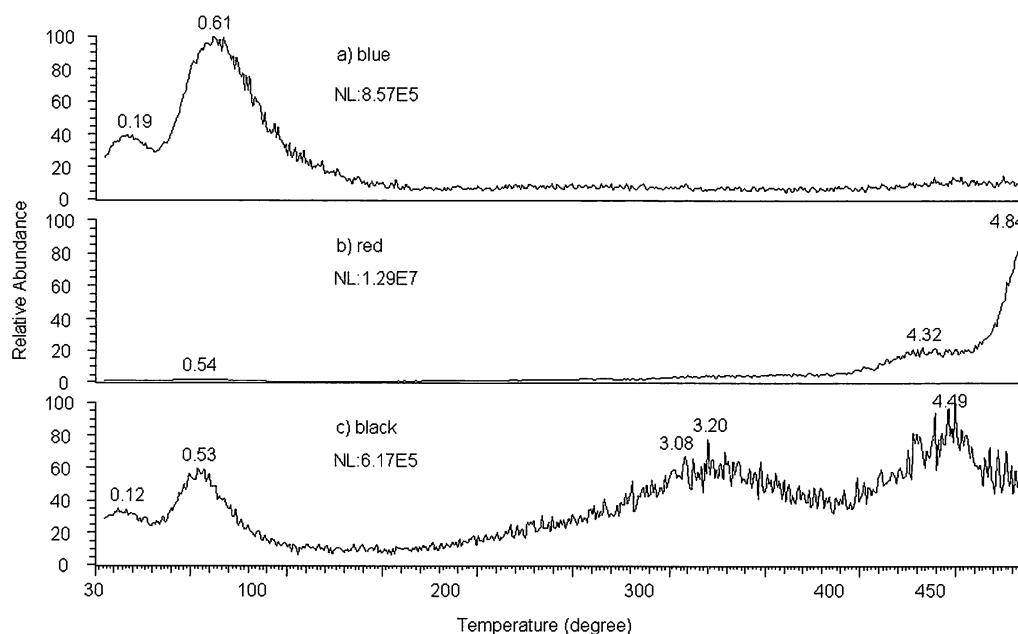


Fig. 5 Thermogram of the walls by DIP-MS.

3.3 FT-IR スペクトル

Fig. 6 にすべての壁画の色材部表面の IR スペクトルを示す。Fig. 6a は色材部が剥がれた壁そのもののスペクトルである。1416 や 876 cm^{-1} に炭酸塩を示す吸収が、また、3406、1138 や 671 cm^{-1} に石膏を示す吸収が見られたことから炭酸塩と石膏が混合していることがスペクトルライブラリーからわかった。赤色 (Fig. 6b) や黒色 (Fig. 6c) 表面も Fig. 6a と同様の吸収が見られ、同じ壁材の上に薄く顔料が塗られていることがわかった。Chiavari¹⁾ らの色材そのもの FT-IR 分析によると、赤色は酸化鉄、黒色は炭、青色はアズライト (炭酸銅) やエジプトブルー (マラカイトブルーや炭酸カルシウム、ナトロン等の混合物) と報告されている。しかし、今回の FT-IR 結果から赤色表面からは 550 cm^{-1} 付近に観測されたブロードな吸収ピークから水酸化カルシウムを含んでいることがわかった。また、黒色表面からは 1581 や 1400 cm^{-1} に無機酸化物と思われる吸収スペクトルが観測された。一方、青色表面 (Fig. 6d) からはライブラリーとは一致したものが検索されず、1400 cm^{-1} 以下にのみ吸収スペクトルが見られ、何らかの鉱物であることが考えられた。

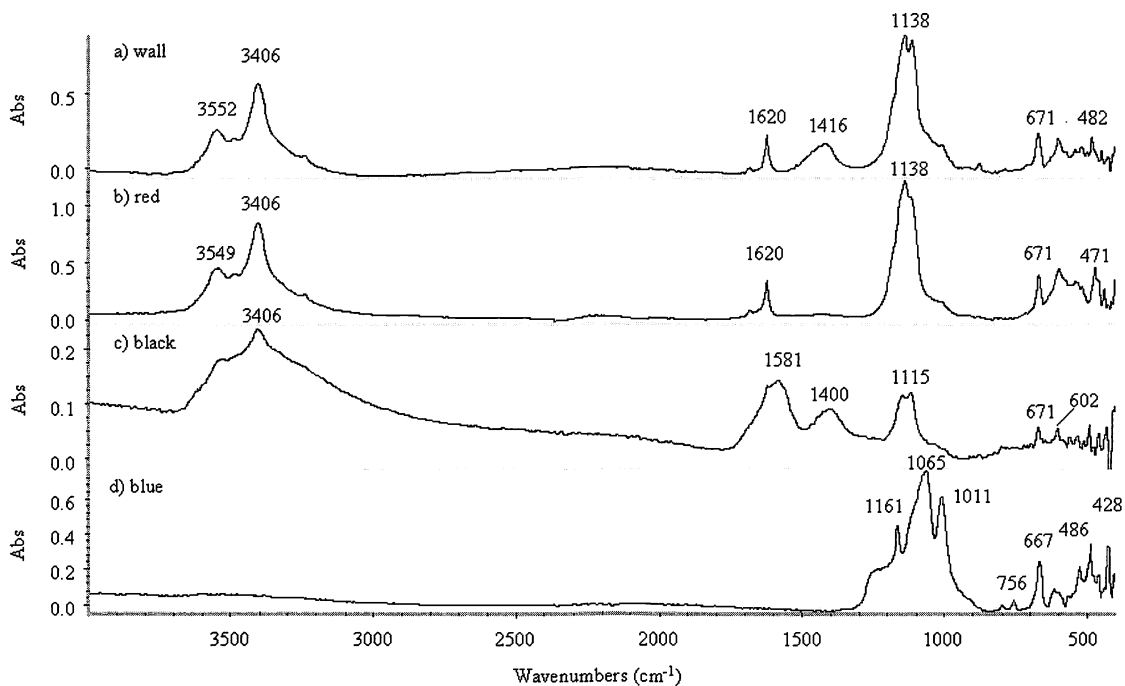


Fig. 6 IR spectra of the walls

3.4 Raman スペクトル

Fig. 7 にすべての壁画の色材部表面の Raman スペクトルを示す。赤色 (Fig. 7b) や青色 (Fig. 7d) 表面から、約 1600 cm^{-1} 以上でスペクトル強度が上がり続けることから試料からの蛍光が見られた。赤色表面は 273 や 211 cm^{-1} に散乱光が観測され、ライブラリーから辰砂 (HgS) であることがわかり、赤色に用いられる材料として、酸化鉄だけではないことが今回の結果から示唆された。黒色表面 (Fig. 7c) からはライブラリーと一致するものが見当たらず、散乱スペクトルからアモルファスカーボンであることが考えられた。

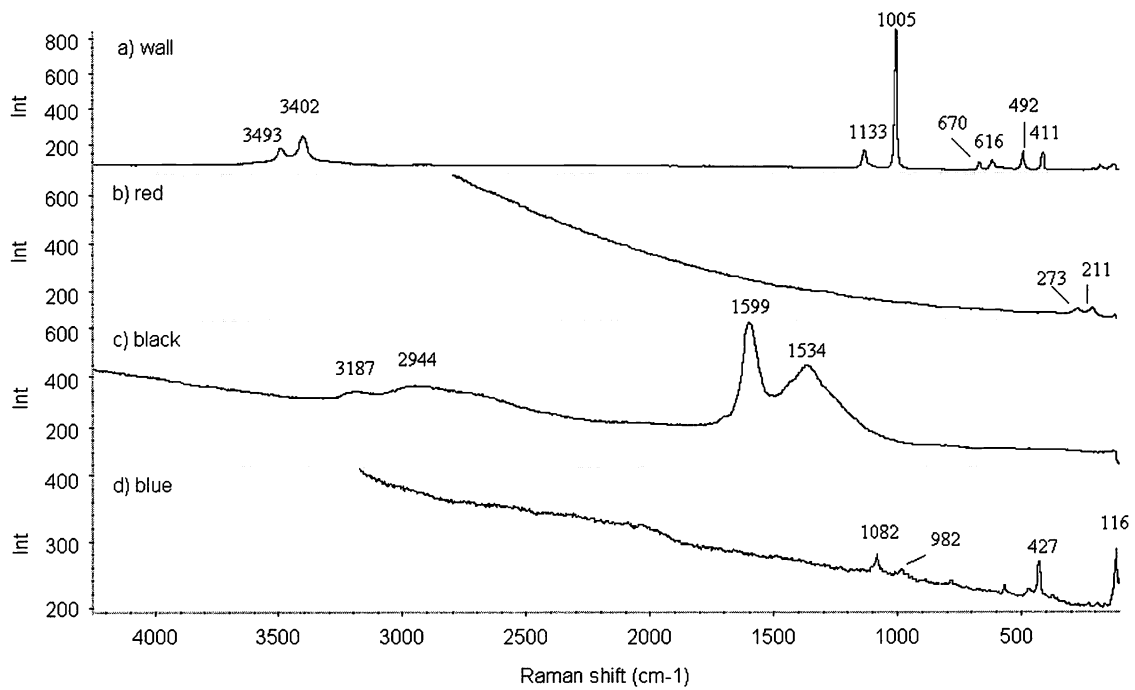


Fig. 7 Raman spectra of the walls

4 結言

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。壁画試料表面を超音波抽出し、GC-MS に液体注入することで、飽和脂肪酸エステル類が強く観測されたほか、脂肪酸グリセリド様と思われるマススペクトルが観測された。一方、試料表面を直接導入法で測定することにより、低電流または低音付近で不飽和結合を有するアルコールないしエステル様またはステロイド骨格を有すると思われる成分を検出した。また、赤外およびラマン分光法により、壁画表面の色材を推定することができた。赤色表面は水酸化カルシウムと辰砂 (HgS) が、黒色表面はアモルファスカーボンと何らかの無機化合物が顔料に用いられていることがわかったが、青色表面は顔料を識別することができなかった。壁画と顔料の接着剤については今後の課題として、人為的な汚染の少ない試料の採取と多量の試料を溶媒抽出や誘導体化による分析を行うことにより、検出感度向上や多種の化合物群を検出させることが挙げられる。

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. Brecolaki, M. P. Colombini, A. Lluveras, V. Restivo, E. Ribechini; *J. Chromato. A*, 1175, 275 (2007).

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。