

Py-GC/MS による文化財塗膜分析の前処理法の開発

製品化・人材育成支援グループ
材料・素材技術グループ
加工・製造技術グループ
産業・文化連携技術アドバイザー

池永 誠、橋 洋一
鈴木 芳直、高石 大吾
緒方規矩也、丸岡 智樹
大藪 泰

要旨

京都市産業技術研究所では、2016年に熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法（Py-GC/MS）の機器を導入以降、文化財建造物等に関する塗膜材料の依頼分析の件数は年々増加傾向となっている。サンプルとしては、塗膜片から粉状態のものまで、様々な形状の分析を行っている。その中で、測定したサンプルの約3割において、塗膜成分が不明となっている。この原因として、塗膜サンプル中に混入した木の割合が多く、目的とする塗膜のピークと木のピークが重なり、分別不能となるためである。つまり、サンプルに混入した木を除去することができれば、これまで成分が不明であったサンプルにおいても、その塗膜材料の解明及び詳細な情報の入手が期待できる。そこで、本研究では、これまでの文化財建造物塗膜の分析で最も頻出であった漆塗膜に対象を絞り、漆塗膜と木が混合した状態でのPy-GC/MSの検出限界、及び木のみを除去する前処理法について検討を行った。

キーワード：文化財塗膜、漆、Py-GC/MS、前処理技術

1. 緒言

文化財の建造物に対し、保護と美装という観点から、天然物由来の漆や植物油を含め様々な塗装が施されている。それらの塗膜は経年による劣化が避けられず、建造物を長く保持するためには、劣化した塗膜の修復が不可欠となる。その中で、文化財建造物の修復においては、当初用いられた塗料を適用した施工が原則であるため、建造当初の塗膜成分の識別が必要となる。その際、文献記録や経験に基づく知見に合わせて、分析機器を用いたデータが一つの指標として活用されており、特に最近では、熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法（Py-GC/MS）が一定の成果をあげている¹⁾。

京都市産業技術研究所では、文化財建造物に関する塗膜材料に関する依頼分析を行っており、これまでに保存・修復分野に貢献してきた。特に、2016年にPy-GC/MSの機器を導入以降、依頼件数は年々増加傾向であり、直近3年間では年間約100件に達している。サンプルとしては、塗膜片から粉状態のものまで、様々な形状の分析を行っており、その中で、測定したサンプルの約3割において、塗膜成分が不明であったことが課題として挙げられる（図1）。

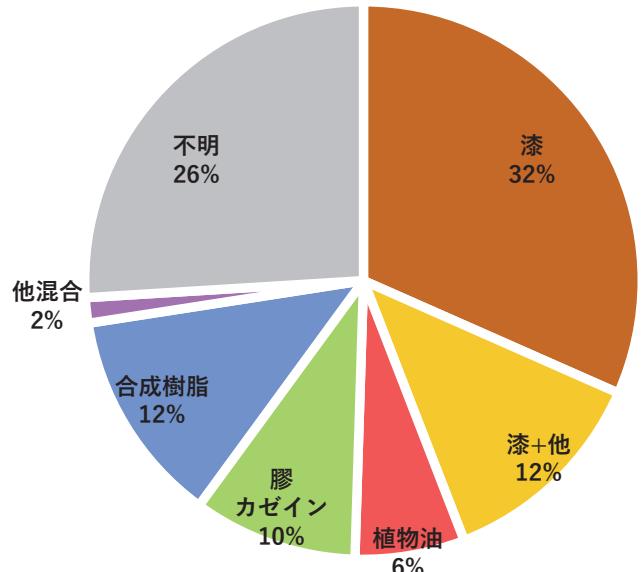


図1. 文化財関連の依頼分析におけるPy-GC/MSの測定結果（総数408件）

塗膜成分が不明であったサンプルの半数以上では、素地の木由来のピークのみしか検出できなかった。これは、測定サンプルに混入した木に対して塗膜材料が少なすぎるため、目的とする塗膜データが見えなくなり、その結果、塗膜成分が不明となっているためである。そのため、

サンプルから混入した木を除去し、塗膜材料のみを集めて測定することができれば、これまで不明であったサンプルの塗膜成分を解明することが可能となる（図 2A）。また、塗膜成分を検出できたサンプルにおいても約半数から木由来の明確なピークが重なって検出していた。これらのサンプルにおいても木のピークを減らすことができれば、塗膜成分についてより詳細な情報を得ることが期待できる（図 2B）。そこで、本研究では、これまでの文化財建造物関連の依頼分析において最も頻出であった漆塗膜に対象を絞り、木が混合した状態での Py-GC/MS の検出限界、及び木のみを除去する前処理法について検討を行った。

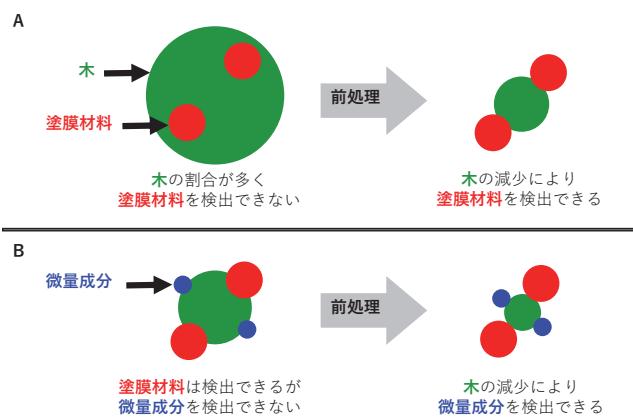


図 2. 本研究のイメージ図

2. 実験方法

2.1 材料

漆塗膜は、佐藤喜代松商店より購入した中国産の赤呂色漆（精製漆）を用いて塗膜を作成し、乾燥後、粉碎したものを使用した。木は、ヒノキの木粉を使用した。

2.2 Py-GC/MS

Py-GC/MS のクロマトグラムは、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計（Py 部：フロンティア・ラボ社製 EGA/PY-3030D、GC/MS 部：島津製作所社製 GCMS-QP2010 SE）によって測定を行った。熱分解条件は、500 °C、18 秒間とした。ガスクロマトグラフの条件は、キャリアガスとしてヘリウム、及び微極性カラム（フロンティア・ラボ社製 UA-5；長さ 30 m、内径 0.25 mm、固定相膜厚 0.25 μm）を用い、スプリット比を 1:10、気化室温度を 320 °C、入口圧を 50 kPa、カラム流量を 1 mL/分とした。カラムの温度条件は、40 °C で 2 分間保持後に 20 °C/分で 320 °C まで昇温し 9 分間保持した。

質量分析計の条件は、インターフェイス温度を 320 °C、イオン源温度を 200 °C、70 eV の電子衝撃法でイオン化を行い、熱分解開始の 1 分後から 25 分後まで質量電荷比 (m/z) 33–400 を取得した。

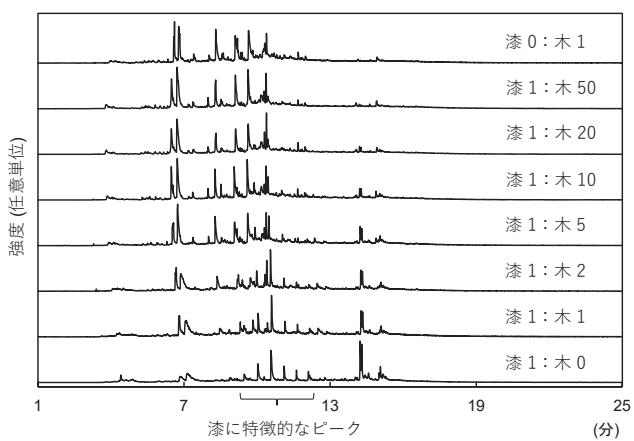
2.3 溶解処理

漆塗膜及び木に対して、種々の溶液を用いて 180 °C（混酸のみ 110 °C）で 6 時間溶解処理を行った。溶液は、①酸（硫酸 1 M）、②混酸（酢酸 90% と硫酸 1% の混合溶液）、③塩基（NaOH 1 M）、④ H₂O₂ (H₂O₂ 3%)、⑤ H₂O₂ (塩基) (H₂O₂ 3% と NaOH 1 M の混合溶液)、⑥イオン液体（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド）の 6 種類を使用した。溶解処理前後の重量の変化より残存重量率を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 混合サンプルの Py-GC/MS の検出限界

これまでの我々の研究において、漆塗膜のみの Py-GC/MS の検出限界は約 30 μg であることを報告した²⁾。今回、漆塗膜と木を任意の重量比で混合し、その中の漆の検出限界について検討を行った（図 3）。Py-GC/MS 測定において、漆のピークは、10 分ぐらいに検出される特徴的な連続したピークで判断する。この結果、木の重量比が漆に対して 2 倍までのサンプル（下から 3 番目のデータ）では、漆のピークを明確に確認できた。一方、木の重量比が 5 倍以上のサンプルにおいては、木のピークがオーバーラップするため、漆のピークの一部もしくは全部を確認することが困難となった。この結果より、例えば、漆に対して 20 倍重量の木が含まれた場合、漆の検出限界を超過しても漆のピークを明確に確認することができない。

図 3. 漆と木の混合サンプルにおける m/z 108 のクロマトグラム

図中の右の数字は、漆と木の重量比を表す。

れるサンプル 0.6 g において、前処理を行うことで、木のみを 1/10 まで（漆に対して木の重量比が 2 倍以内となるように）減少させることができれば、漆のピークを検出することが可能となる。

3.2 溶解処理による前処理法の検討

サンプルの前処理法として、漆塗膜に影響を与えることなく、木のみを除去できる方法が必要となる。そこで、種々の溶液を用いた溶解処理による漆塗膜及び木の重量変化について実験を行った（図 4）。その結果、酸、塩基や H_2O_2 を用いた場合、漆塗膜は、80% 以上の重量が残存しており、改めて漆の耐薬品性の高さを示す結果となった。また、木の残存重量率は、漆と比較して減少する傾向を示したが、50% は残存することがわかった。一方、イオン液体を用いた場合、漆塗膜は 80% 以上の重量が残存していたが、木の重量は 8% 程度まで減少する結果が得られた。

今回使用したイオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドは、木に対して高い溶解性を示すことが報告されている³⁾。本実験では、イオン液体が、木に対する高い溶解性を示す一方で、漆塗膜に対しては溶解性が低い結果が得られた。そのため、イオン液体を用いた溶解処理が、Py-GC/MS における文化財建造物塗膜分析の前処理として有用であると言える。

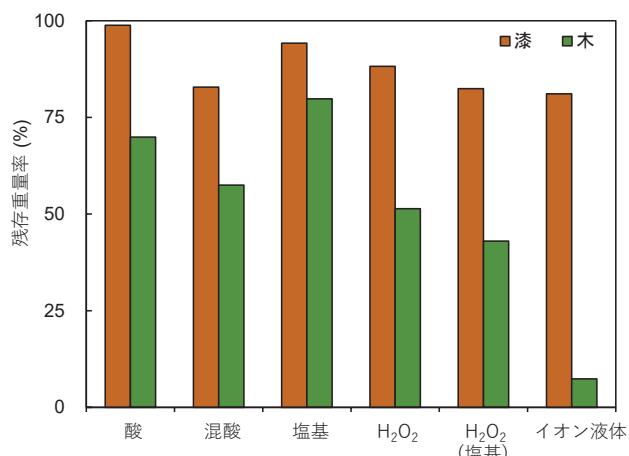


図 4. 種々の溶液による溶解処理後の残存重量率

4. 結論

今回、これまで成分が不明であった文化財建造物塗膜サンプルに対し、分析を可能にすることを目的として、サンプルに混入している木を除去する前処理法について

検討を行った。その結果、イオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを用いた溶解処理において、木に対しては重量を 92% 減少させる高い溶解性を示す一方で、漆に対しては 80% 以上の高い残存重量率を示した。つまり、木のみを除去し、目的の漆塗膜を取り出せることを意味する。また、今回は新規漆塗膜を用いた検討のため、経年劣化した塗膜サンプルでも本法（イオン液体）が有効であることを詳細に検討することが文化財建造物塗膜分析に対し不可欠な要素となる。

加えて、漆にターゲットを絞った検討を行ったが、漆以外にも植物油を含め様々な塗料が用いられているケースが多くあり、それらの溶解性についても今後検討する必要がある。

参考文献

- 1) 本多貴之: オレオサイエンス, No.22,8 p.389 (2022).
- 2) 池永 誠, 橘 洋一: 京都市産業技術研究所研究報告, No.12, p.20 (2022).
- 3) Hisashi Miyafuji, et al: Journal of Wood Science, No.55, p.215 (2009).