

令和6年度仙台市NanoTerasu トライアルユース事業

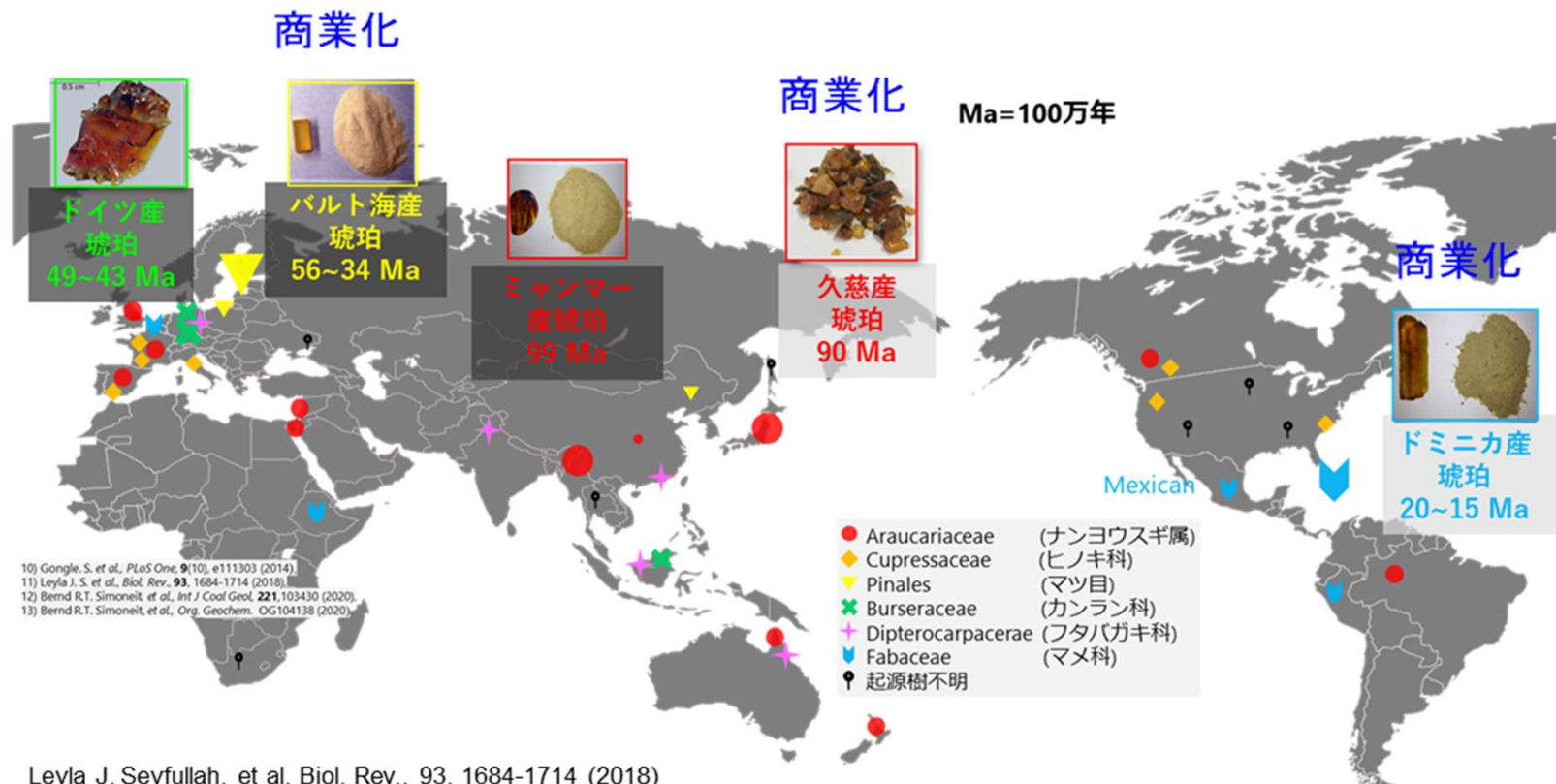
「琥珀の有機成分の構造解析と成分分析」

久慈琥珀株式会社

2025年 2月25日

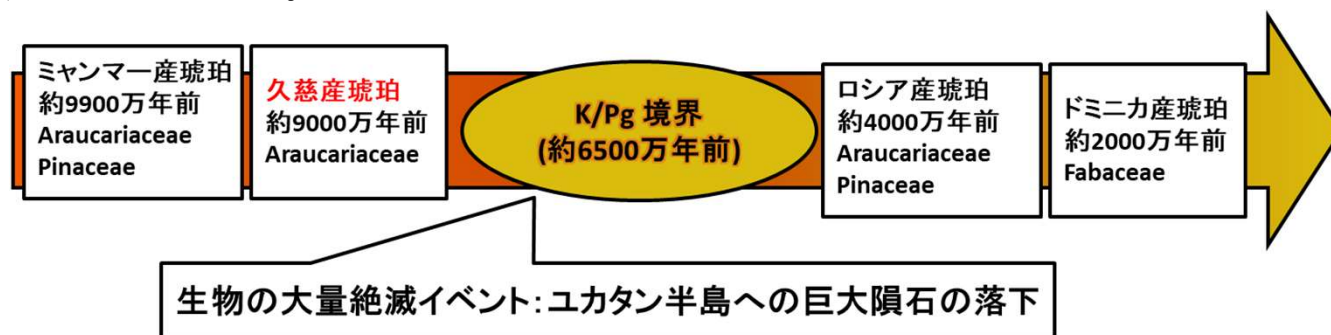
1. 久慈産琥珀を代表とする世界の琥珀の特徴

琥珀は、太古の植物の樹脂の化石であるため世界中で見出されるが、装飾品などとして商業化されている主な産地はバルト海産、ドミニカ産、久慈産である。それぞれの琥珀は、起源樹、年代、環境等が異なっている。

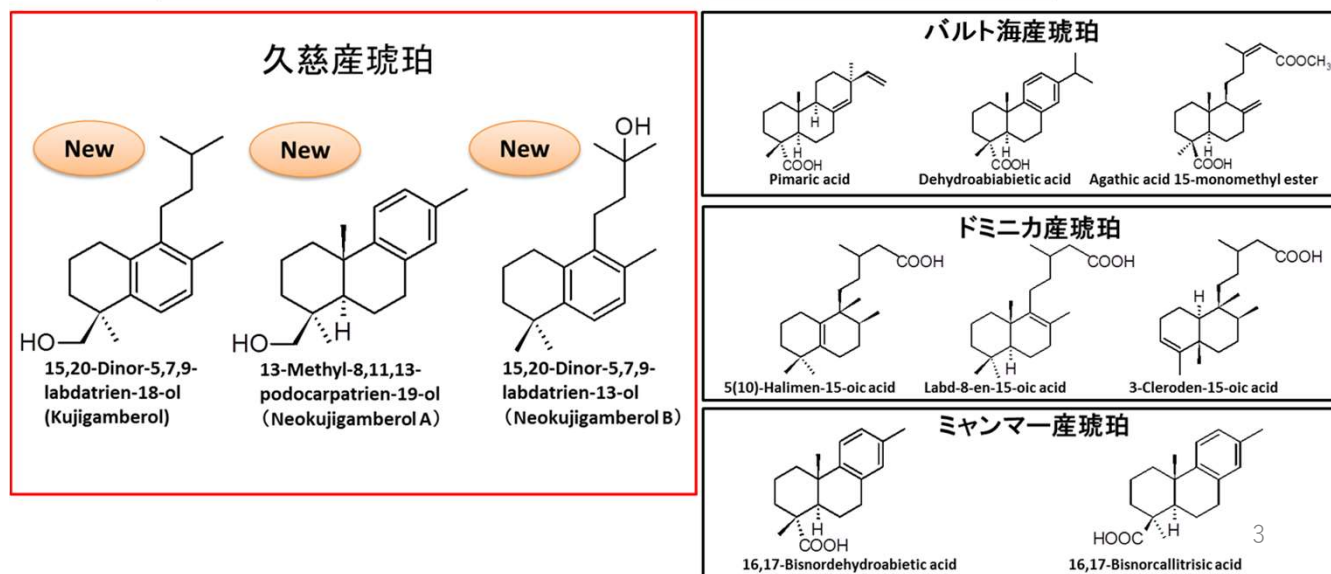


2. 久慈産琥珀を代表とする世界の琥珀に含まれる生物活性物質

岩手大学の木村教授は、琥珀の中の生物活性物質に2006年から世界で初めて着目して研究し、久慈産琥珀からはkujigamberolをはじめ、今までに20種以上の新規化合物を明らかにしてきた。また、他国産琥珀の既知の生物活性物質も同定した。

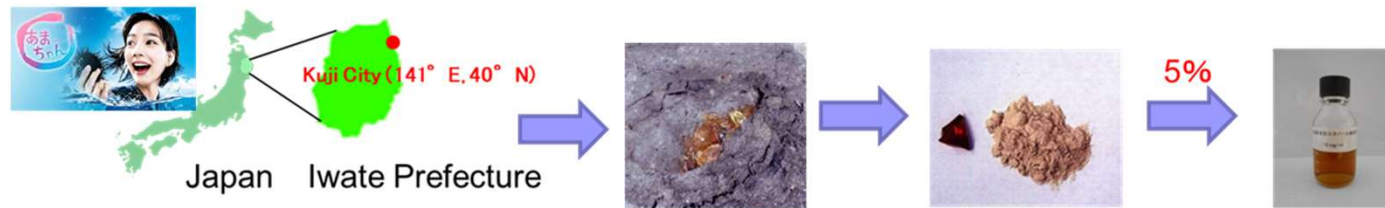


MEKA: 久慈産琥珀のメタノール抽出物

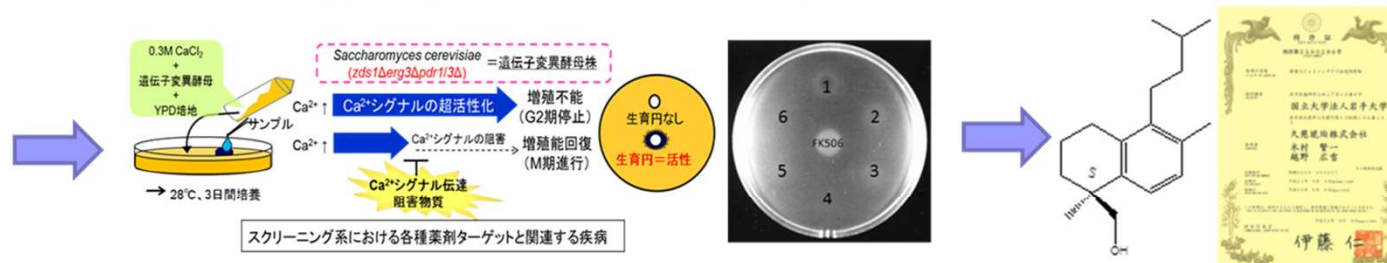


3. 久慈産琥珀抽出物を用いた化粧品開発の流れ

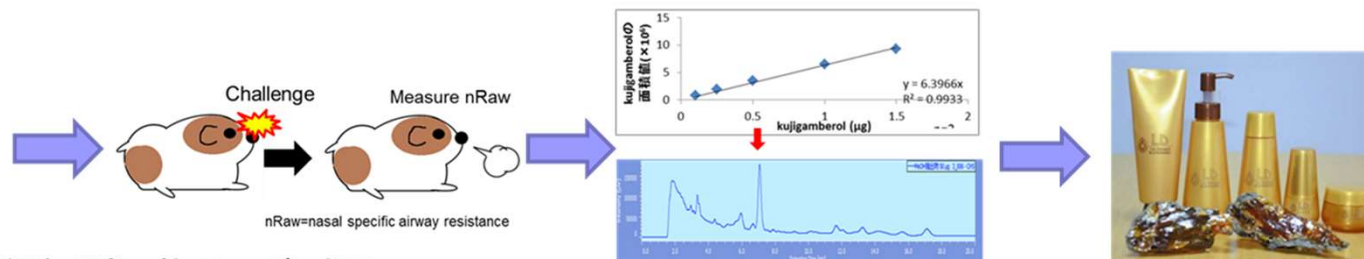
岩手県久慈市周辺の地中に大量に眠る、約9000万年前のナンヨウスギの樹脂の化石である久慈産琥珀のメタノール抽出物（MEKA）から、新規の kujigamberol を現代によみがえらせ、特許を取得して化粧品として2015年に実用化した。



①岩手県久慈市 ②久慈産琥珀の採掘(珍しい天然資源) ③琥珀の粉末化 ④琥珀のアルコール抽出物



⑤遺伝子変異酵母株(病気の酵母)の生育回復活性(ユニークなアッセイ系:6種) ⑥新規物質kujigamberolと物質特許



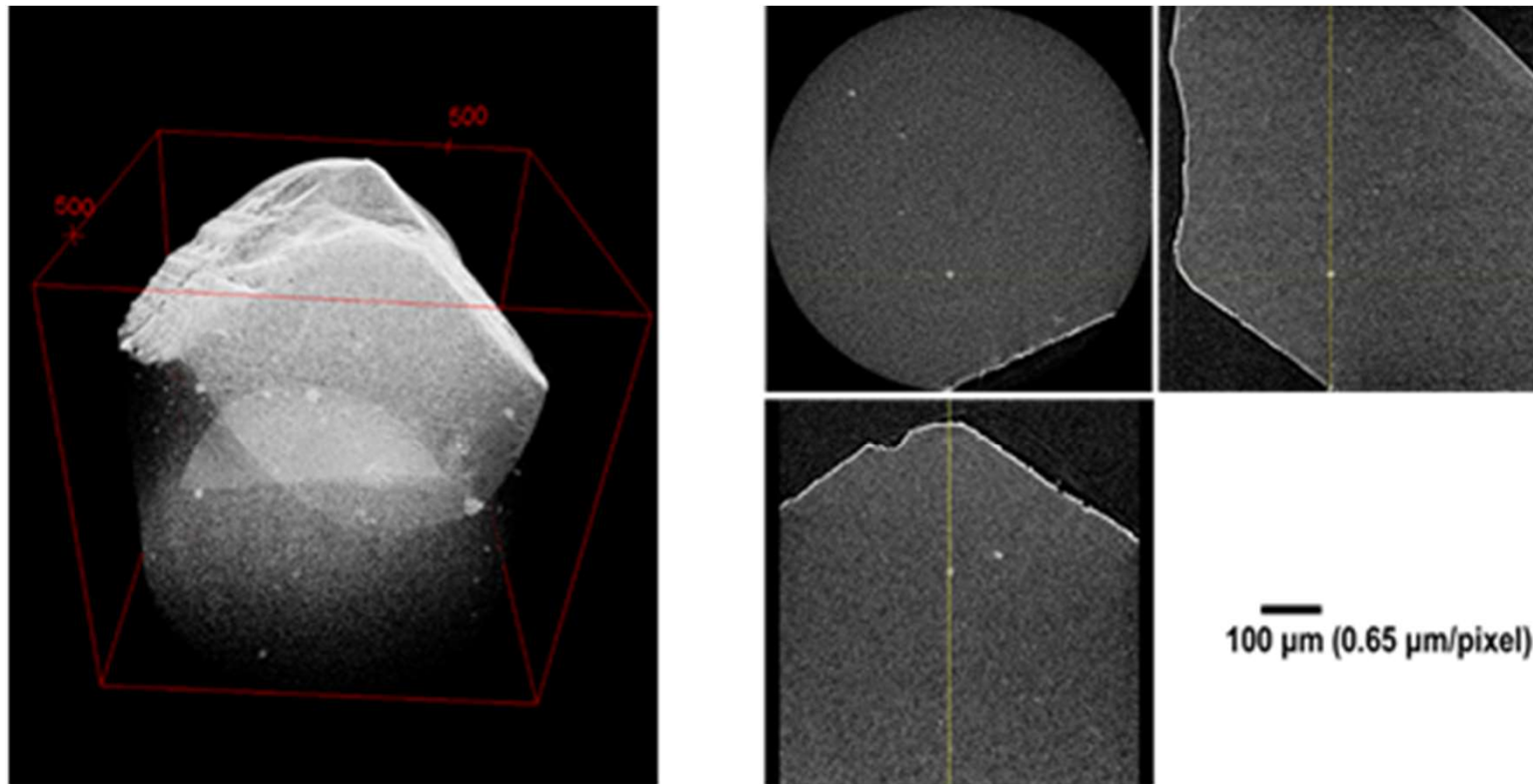
⑦細胞・動物で抗アレルギー効果、細胞で美白・抗シワ効果

⑧HPLCによる抽出エキスの品質管理

⑨化粧品として実用化(2015年)

4. これまでの取り組み状況

共同研究者の木村教授は、東北大学大学院農学研究科/放射光生命農学センターと共同で、既に琥珀のX線分析にも挑戦し、琥珀の中には10ミクロン程度の大きさの粒子状の構造物があることを確認した。この粒子の成分を分析することは、琥珀の生物活性物質の探索に直結するのみならず、琥珀の形成過程についても重要な手掛かりが得られる可能性があるため、粒子の正体を是非解明したい。



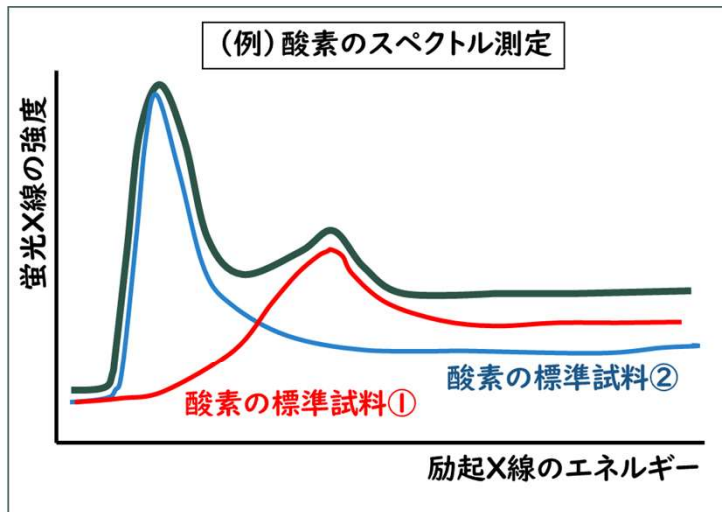
宮城県産業技術センターのNano3Dで測定（東北大放射光生命農学センター提供）

5. 本トライアルユースについて

(1)研究目的

琥珀の放射光を利用した分析例として、含まれている生物活性物質（有機物）との関係における解析では世界で初めてである。琥珀全体の放射光分析で琥珀の同定ができたり、含まれている生物活性物質の予想ができれば、基礎研究にも応用研究にも重要となる。

軟X線による琥珀の元素分析



我々が目指す琥珀の新しい分析手法として、以下の2つのステップの検討が必要になる。

- ① 琥珀に含まれるC（炭素）とO（酸素）の元素について蛍光スペクトルを測定する。
- ② 蛍光スペクトルを標準試料のスペクトルでフィッティングして、各成分の割合を求める。

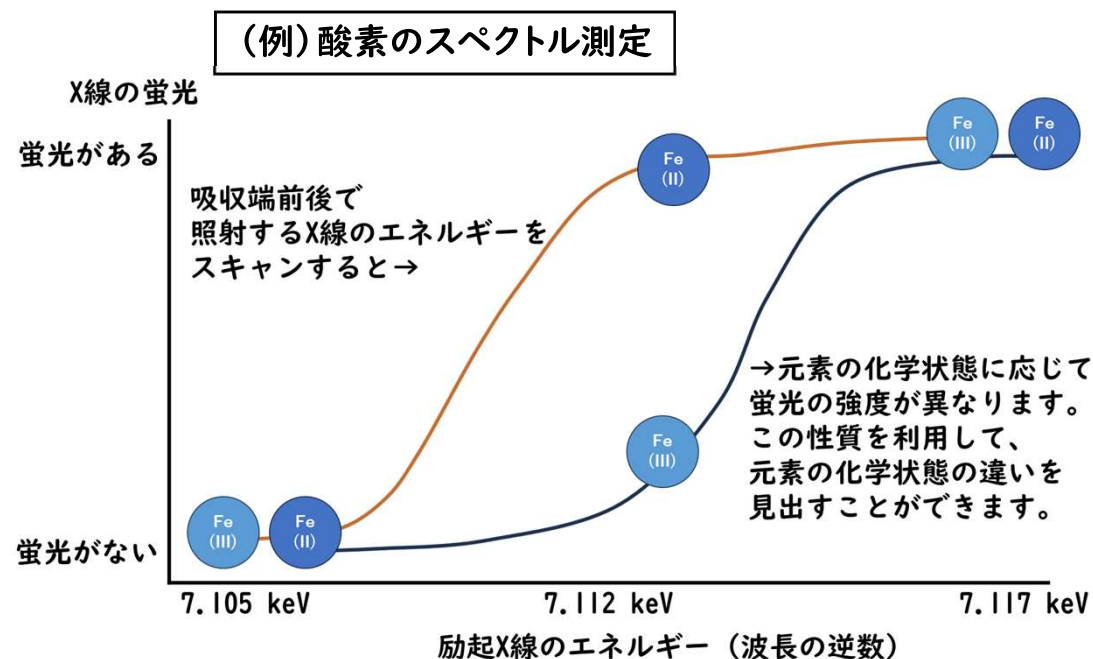
本トライアルユース事業の目的：上記の2つのステップのうち、

- ① 琥珀に含まれるC（炭素）とO（酸素）の元素について蛍光スペクトルを測定する。
 - ・琥珀に含まれるC（炭素）とO（酸素）の元素について、久慈産の琥珀でCとOのスペクトルが測定できるかどうか？
 - ・CとOのスペクトルが得られた場合に、そのスペクトルは他の産地の琥珀と違いあるのかを調べる。

(2)BLの選定理由

NanoTerasu BL08U :

琥珀の炭素と酸素の化学状態に着目した分析



XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) を測定することで、元素の化学状態を分析することが可能。

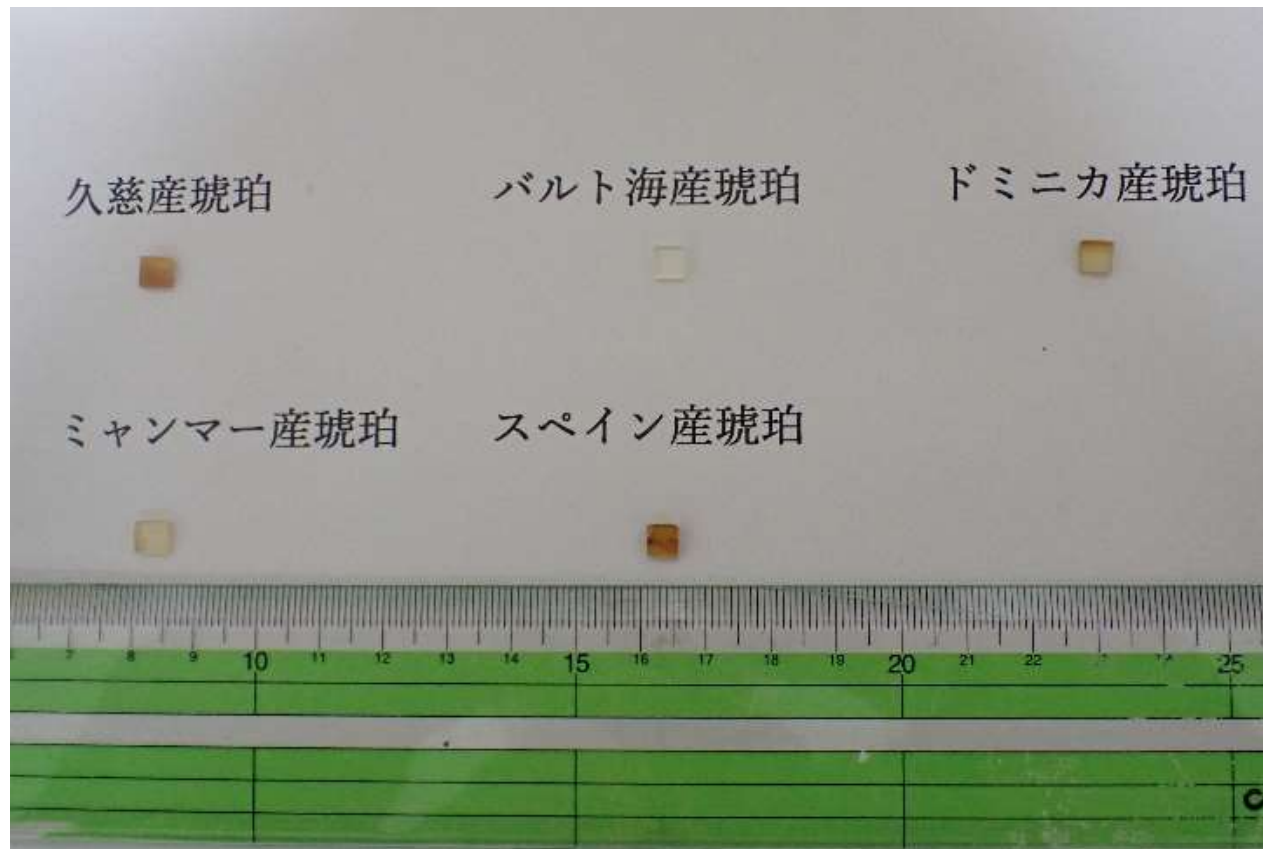
各元素の分析に用いる元素のエネルギーは決まっています。左図の例の鉄 (Fe) の分析には7.1 keV付近のエネルギーを持つX線が必要になります。

炭素 (C) や酸素 (O) などの軽元素を分析するためには、低いエネルギーの軟X線が必要になります。

高輝度の軟X線を利用できるBL08Uを利用

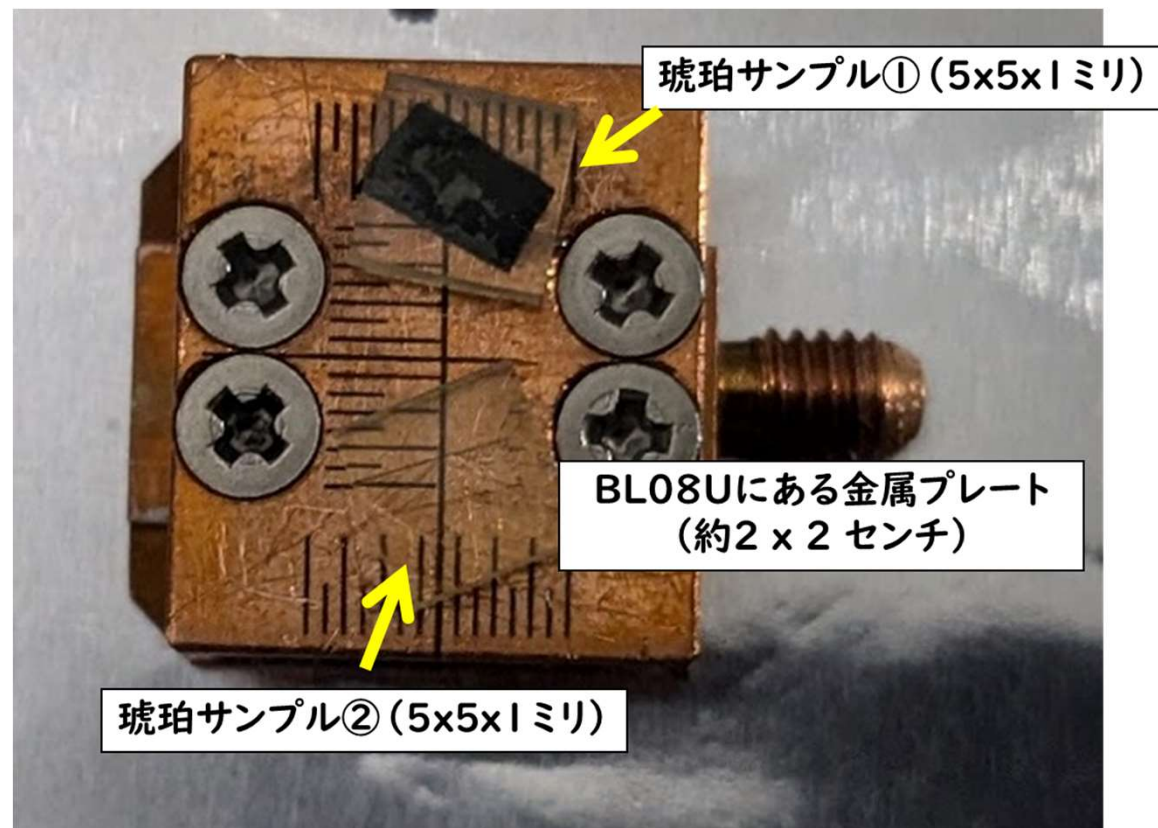
(3) 測定用琥珀の加工

木村教授が選別した5種の琥珀塊（久慈産、バルト海産、ドミニカ産、ミャンマー産、スペイン産）を弊社が受け取り、これまでに検討した結果から、放射光測定用の5 mm（縦）x 5 mm（横）x 1 mm（厚さ）の形状に加工し、その後表面を均一に研磨した。



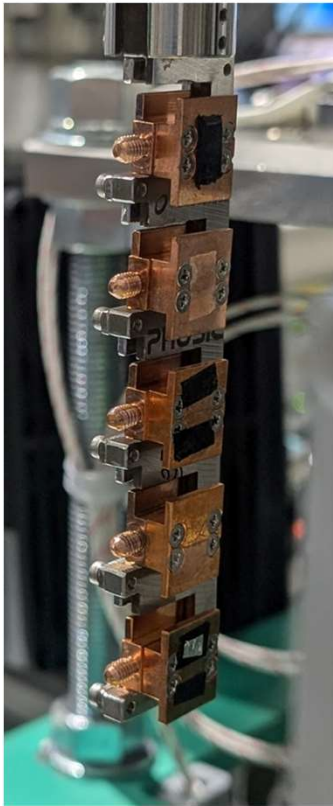
(4) 測定試料の準備

加工した琥珀を、ナノテラス（NanoTerasu）のビームライン BL08Uにある金属製のプレートに両面テープで固定した。成分を分析するのに、乾燥、抽出、精製などの操作は不要なため、他の測定法に比べ驚くほど簡単に試料のセットが完了した。

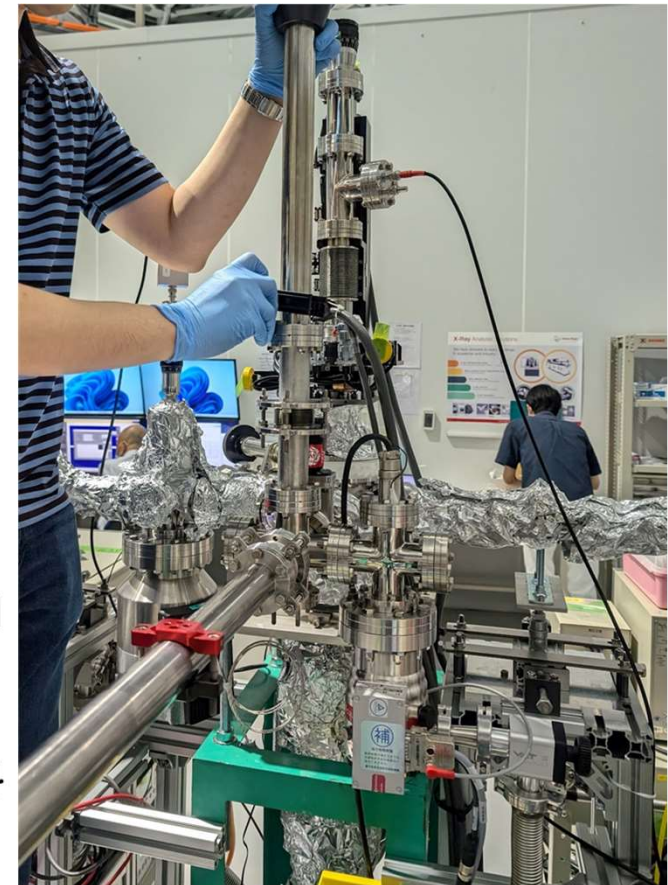


(5) 測定試料のセットと所要時間

琥珀のセットアップに関し、以下にまとめた。

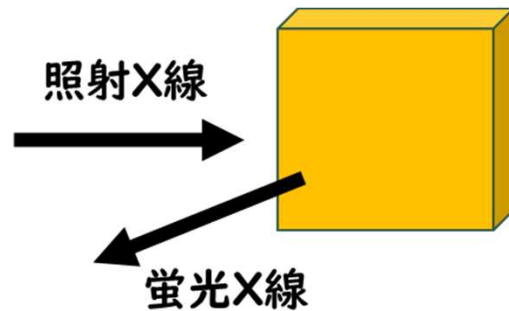


- 金属プレートは同時に5つまで装置にセットできた。
- 装置へのセットはNanoTerasuのスタッフにお願いした。
- 高い真空度 (10^{-5} Pa) で測定するために、試料をセットしてから測定できるようになるために、1～1.5時間の真空排気が必要だった。
- 試料を取り出す際も、大気圧に戻すために30分程度を要した。
- 試料のセット、真空排気、試料取り出しなどの時間を考慮すると、実際に測定できたのは1シフト8時間中5時間程度であった。
- 試料を交換して測定するとなると、その都度、真空排気と取り出しの時間が必要になるため、測定試料は測定の最初にまとめてセットできるように準備するのがよい。



(6) 測定の内容

測定試料の琥珀には、少しずつエネルギーを変化させてX線を照射した。その時に生じた蛍光X線の強度を、蛍光X線のエネルギーごとに検出した。



具体的な測定条件と測定時間

C(炭素)分析:

275→305eV 0.2eV刻み

各エネルギーで1秒間のX線照射

測定時間: 約5分

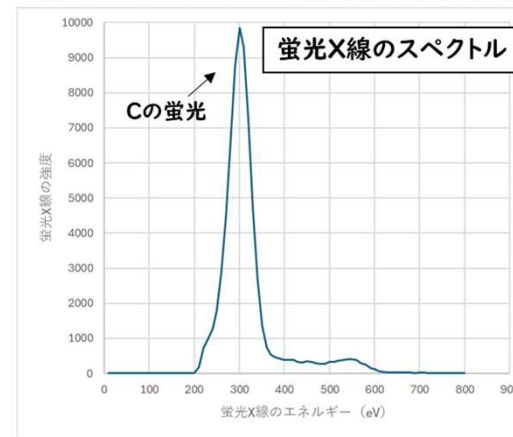
O(酸素)分析:

520→560eV 0.2eV刻み

各エネルギーで1秒間のX線照射

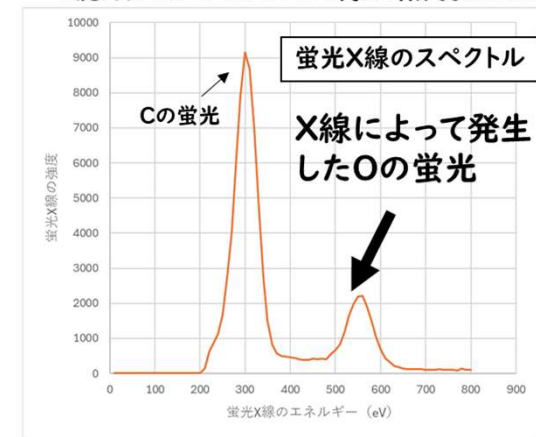
測定時間: 約5分

<琥珀に520eVのX線を照射した時>

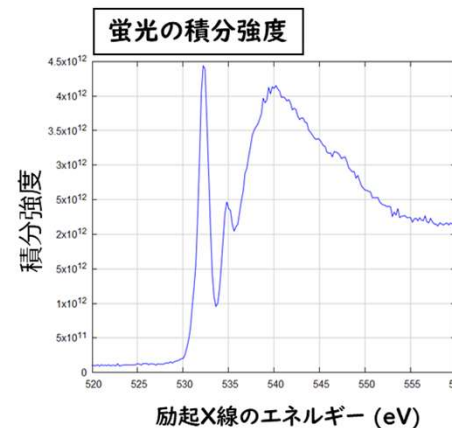


蛍光X線が出るよりも低いエネルギーのX線を照射しても、蛍光は出てこない。

<琥珀に560eVのX線を照射した時>



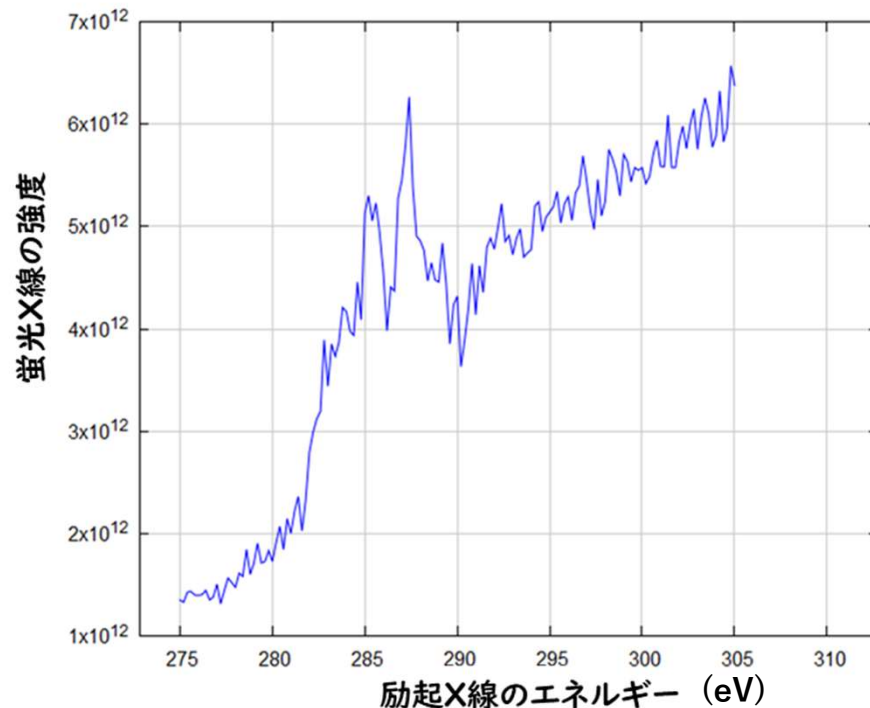
蛍光X線が出るよりも高いエネルギーのX線を照射すると蛍光が出てくる。



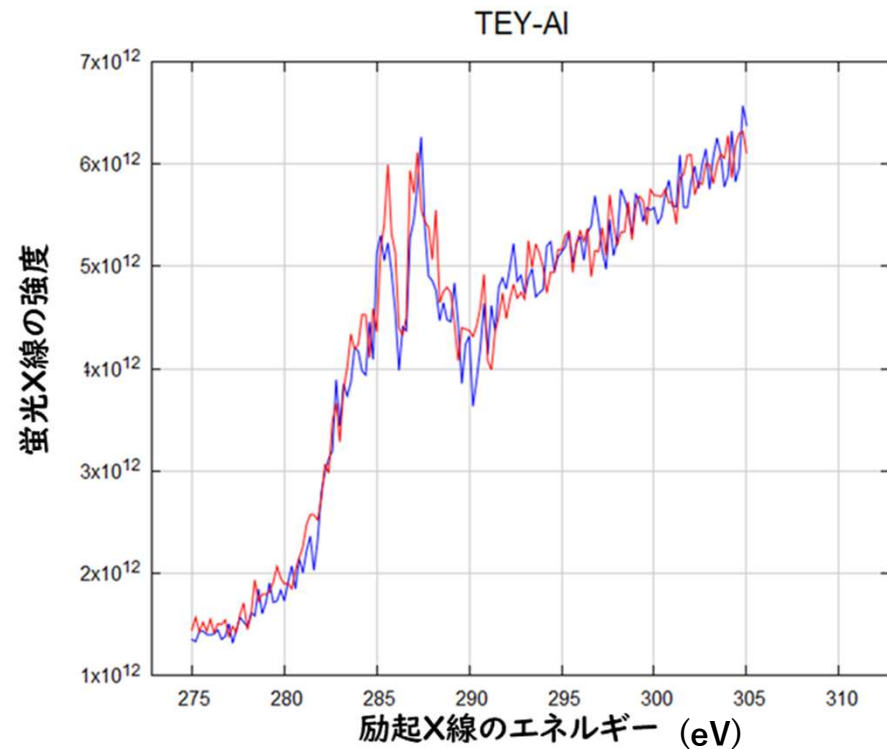
横軸を照射X線のエネルギー、縦軸をその時の蛍光X線の強度としてプロットすると、化学状態を表すグラフが得られた。

(7) 測定の結果（炭素の分析）

久慈産琥珀を用いて炭素を分析した結果、蛍光の変化は小さかった（左）。同じ条件で、久慈産琥珀と起源樹が一部共通で、約900万年古いミャンマー産琥珀の場合と比較したところ、大きな違いは認められなかった（右）。



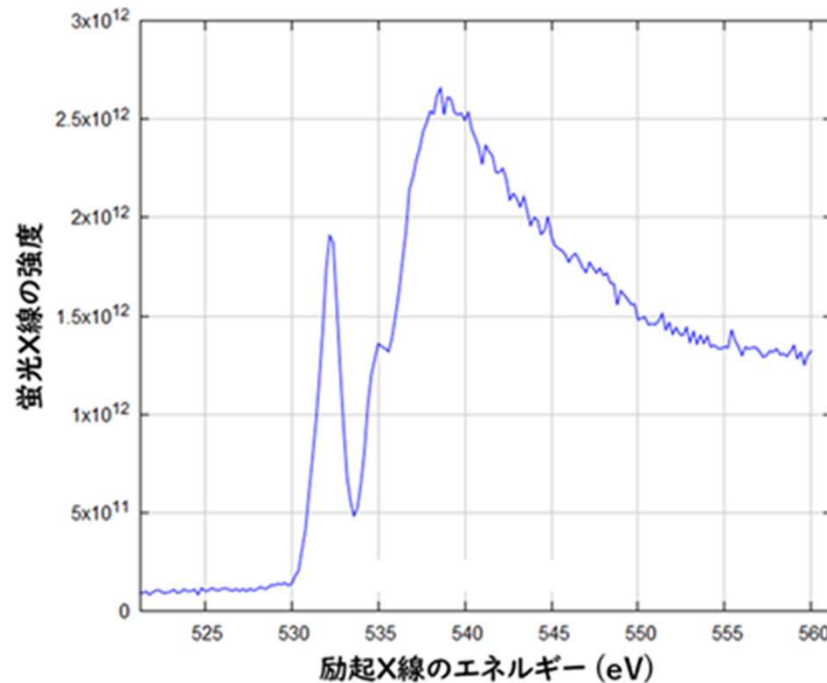
久慈産琥珀のC（炭素）の分析結果
Cの蛍光の変化は小さく、分析が難しい
→露光時間を増やすなどの調整が必要



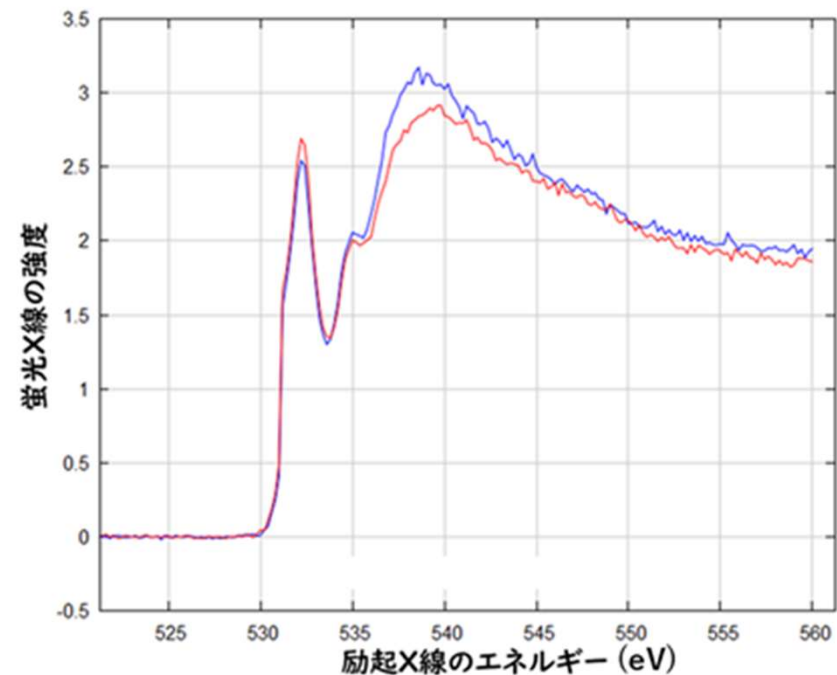
久慈産琥珀（青）とミャンマー産琥珀（赤）の比較
大きな違いは見られないか？

(8) 測定の結果（酸素の分析）

久慈産琥珀のサンプルに、520～560eVのX線を照射した場合の久慈産琥珀スペクトル（左）と、久慈産琥珀とミャンマー産琥珀にスペクトルを重ねて記載した（右）。その結果、両スペクトルは重ならず、両者で酸素の状態が異なる結果が得られた（右）。



久慈産琥珀のO（酸素）の分析結果
Oの化学状態を示すスペクトルを得ることができた。



久慈産琥珀（青）とミャンマー産琥珀（赤）の比較
スペクトルの違いは、Oの存在状態が異なることを
示唆している。

5. 測定のまとめと今後

- ①試料の用意が簡単で、非破壊の測定であるためその後の再利用や他の測定も可能であった。
- ②本事業の測定で、ナノテラスのBL08Uの軟X線XAFSのビームラインを利用することで、琥珀の分析が可能であることがわかった。
- ③今回の結果は、久慈産琥珀とミャンマー産琥珀と炭素（C）の差は明確ではない。一方で、酸素（O）の化学状態は異なっており、それは、それぞれの琥珀に含まれている生物活性物質に存在する水酸基やカルボキシ基やラクトンなど構造の違いに由来するかもしれない。既存の手法とは異なるアプローチで、琥珀の科学（溶解性、溶媒抽出性、機能性の予測など）の新展開が期待できる。
- ④他の手法で調べた各琥珀の情報との対比を試みていきたい。
- ⑤5琥珀の成分として同定している標準試料との比較についても試みたい。

6. 謝辞（敬称略）

- 木村賢一（岩手大学農学部）
- 原田昌彦（東北大学大学院農学研究科/放射光生命農学センター）
- 村松淳司（東北大学大学院農学研究科/放射光生命農学センター）
- 高山裕貴（東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター）
- 日高將文（東北大学大学院農学研究科/放射光生命農学センター）
- 尾間由佳子（東北大学大学院農学研究科）
- NanoTerasuのスタッフのみなさま