

PEG含浸木材のGC/MSによる残存PEG測定
PEG detection from woods conserved with PEG by GC/MS

西本 寛^{1*}, 中村 晋也², 中村 俊夫³

Hiroshi NISHIMOTO^{1*}, Shinya NAKAMURA², Toshio NAKAMURA³

1 名古屋大学大学院環境学研究科

2 金沢学院大学美術文化学部文化財学科

3 名古屋大学年代測定総合研究センター

*Correspondence to: Hiroshi NISHIMOTO; cinaflox@gmail.com

Abstract

PEG is useful substance among any conservation materials, but it will be contaminants made of dead carbon for radiocarbon dating. Removal of PEG must be attempted to the conserved woods before radiocarbon dating. However, effective elimination methods of PEG from the conserved woods are not established yet. Therefore, we tested four treatment methods (AAA, AAA + hot water, AAA + acetone, AAA + benzene) of the conserved woods to remove PEG. Radiocarbon dates of the treated samples were measured and compared with the true radiocarbon ages of samples to estimate efficiency of the PEG elimination. As the results, all radiocarbon dates of the treated samples were older than the true radiocarbon ages, and it was revealed that any treatments could not eliminate PEG completely from the conserved woods. We also estimated the most effective elimination method of PEG through comparison of radiocarbon dates among the treated samples. Radiocarbon dates of samples treated by AAA + hot water method showed the nearest values to the true dates. Therefore, we speculated that the AAA + hot water method is the most effective treatment to eliminate PEG.

On the other hand, in order to detect remaining PEG in the conserved woods, the wood samples were analyzed with PyGC/MS. Comparing with chromatograms between pure PEG and pure wood, characteristic peaks (C-n series) were observed for pure PEG but not for pure wood. Conserved woods with 4% remaining PEG were also analyzed by PyGC/MS, and the peaks of C-n series were observed on chromatograms. Thus we concluded that PEG remaining in the conserved woods can be detected using PyGC/MS definitely, and the detection of PEG with PyGC/MS will be help to measure accurate radiocarbon dates of woods conserved with PEG.

Keywords: PEG; GC/MS; Radiocarbon dating; Waterlogged wood; Conservation

1. はじめに

Polyethylene glycol (PEG) は、一般式 $\text{HO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{H}$ で表される水溶性の有機高分子化合物である (図1)。分子量3,000程度であれば常温で白色のフレーク状を呈し、50°Cほどで融解する。人体に無害で水溶性であることから、考古学では遺跡から出土する木材 (水浸出土木材) の形状安定剤として広く利用されている。しかし、PEGは一般的に石油を原料として合成されるため、PEG含浸処理された木材の ^{14}C 年代測定を行うと木材試料の持つ真の年代よりも古い年代値が得られる。よって、PEG処理された木材の ^{14}C 年代測定を行うためには、木材中からPEGを取り除く作業が必要となる。Bruhn *et al.* (2001) は、PEGであれば特殊な洗浄処理を施さなくてもAAA (Acid Alkali Acid) 処理のみで除去可能であるとしているが、中村 (2001) や工藤・吉田 (2007) の実験結果からはAAA処理を行ったPEG含浸木材において想定よりも古い年代値が報告されている。PEGの除去効率は、使用するPEGの分子量や木材の樹種、劣化度など多様な要因によって決定されていると考えられるため、PEG除去の可能性についてはこれらの条件を明確にしたうえで再検証する必要がある。そこで、本研究では実際にPEG含浸木材を作成し、AAA処理による試料洗浄を行うことでPEG除去が可能か否かを検証した。また、より効果的な洗浄方法を探るため、AAA処理に加え、各種溶媒 (蒸留水, アセトン, ベンゼン) を用いたPEG除去効果の比較実験を行った。

上記の実験ではテストサンプルを用いているため、洗浄後のPEG残存度はPEGを含まない試料の ^{14}C 年代と比較することで見積もることができる。しかし、実際にPEG処理された木質文化財を扱う場合はPEG未含浸の同一試料を入手できる可能性は低い。よって、PEG除去作業後にPEG由来の炭素が完全に除去されているのかを ^{14}C 年代測定以前に判断する必要がある。試料中からPEGが除去されているかを判断するための手法として、本研究ではgas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) によるPEGの検出を試みたので、その結果について報告する。

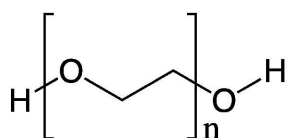


図1. Polyethylene glycolの構造式

2. PEG含浸及びPEG除去実験

PEG除去実験に用いた試料は、遺跡から出土した自然木 (クリ) の辺材部である。ここから同一の年輪を有するブロックを切り出し、これを $30 \times 30 \times 10 \text{mm}^3$ の木片に加工した。作成した木片の一部をPEG処理用、残りを未処理用試料とした。木片の平均含水率は約360%であった。PEG処理には三洋化成のPEG-4000S (数平均分子量3400) を使用し、65°Cに設定した恒温槽の中で20%水溶液から段階的に濃度をアップし、最終的に100%のPEG溶液を含浸させた。含浸後、PEGを凝固させるため、恒温槽から取り出し室温で一晩放置した。

作成したPEG含浸試料は、約1mm厚の短冊状に切り分けたうえで洗浄処理に移った。PEG除去のために今回実施した洗浄方法は、

- ・ AAA処理
- ・ AAA処理+蒸留水

- ・AAA処理+アセトン
- ・AAA処理+ベンゼン

の4種類である。AAA処理は試料が土壌埋没中に二次的に付加されたと考えられる炭酸塩や有機物を除去する方法であり、木質試料の ^{14}C 年代測定において一般的に行われている洗浄方法である。本研究では以下の条件でAAA処理を行った。まず1.2MのHCl水溶液（約80°C）での洗浄を2時間×3回行い炭酸塩を除去。次に、1.2MのNaOH水溶液（約80°C）での洗浄を2時間×10回行い二次付着有機物を除去した。さらに、アルカリ処理中に大気中から溶け込む CO_2 除去のため、先の酸処理と同様の行程で再度洗浄を行った。最後に、試料中のHClを洗い流すために蒸留水（80°C, 2時間）による洗浄を5回行った。AAA処理した試料の一部には、追加洗浄を施した。蒸留水を用いた洗浄では、約80°Cの蒸留水で1時間加熱×10回洗浄、アセトン及びベンゼンではソックスレー抽出機を用いて1時間洗浄をそれぞれ行った。このようにして4種類の洗浄過程を経た試料を用意し、それぞれの ^{14}C 年代を名古屋大学年代測定総合研究センターのタンデム加速器質量分析計（HVEE model-4130）を用いて測定した。また、PEGを含浸させていない試料についてはAAA処理を施した後、同様に ^{14}C 年代を算出した。なお、各試料中からの除去度合いがばらつく可能性を考慮し、同一試料を三つに分け各処理方法につき3点の ^{14}C 測定を行った。

3. ^{14}C 年代の比較とPEG除去効果

洗浄処理を行ったPEG含浸試料の ^{14}C 年代をPEG未含浸試料の ^{14}C 年代と比較した（図2）。まず、PEG未処理試料の ^{14}C 年代は約4,000 BPに求められた。PEG含浸試料からのPEG除去が適切に行われていれば、この付近の ^{14}C 年代が得られるはずである。AAA処理のみを施したPEG含浸試料の ^{14}C 年代を真の ^{14}C 年代（PEG未処理試料の ^{14}C 年代）と比較した。両者の ^{14}C 年代は1 σ の範囲で一致せず、PEG含浸木材の ^{14}C 年代は真の年代より約200年古い年代を示した。これは石油紀元の炭素を含むPEGが試料中に残存していることを示すものである。また、AAA処理に加えて蒸留水・アセトン・ベンゼンによる洗浄を行った試料についても同様に真の年代より古い結果が得られた。本

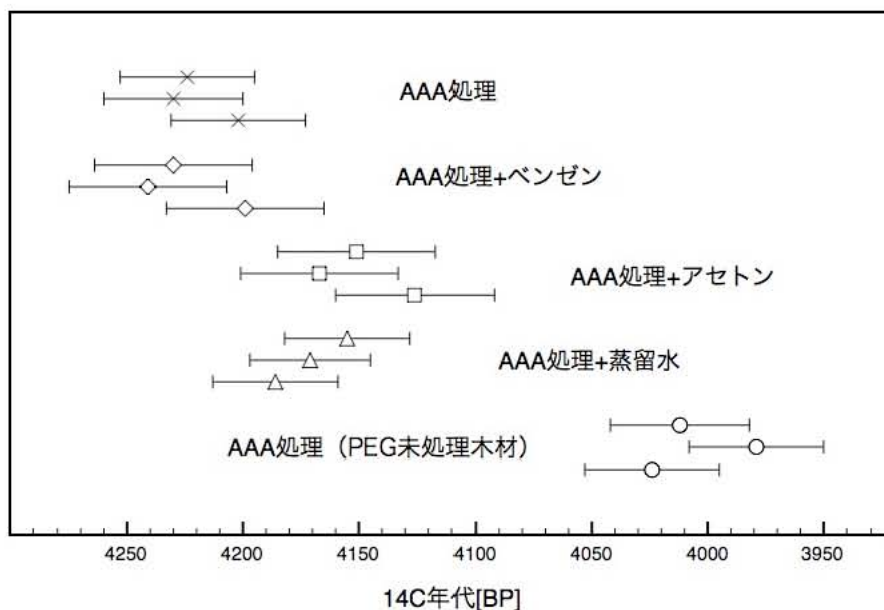


図2. PEG未含浸試料の ^{14}C 年代と洗浄を行ったPEG含浸木材の ^{14}C 年代の比較

結果から、AAA処理によるPEG除去は不完全であり、さらに溶媒を用いた洗浄を行ってもなお試料中にPEGが残存していたことが示された。しかし、AAA処理後に蒸留水やアセトンで洗浄した試料についてはAAA処理だけの試料に比べてより真の ^{14}C 年代に近い値が得られており、追加洗浄には一定の効果が認められた。

4. GC/MS測定と結果

木材中の残存PEGを検出する手法として、GC/MSによるPEG検出を試みた。GC/MSは高分解能のGCと、MSの定性能力を兼ね備えた分析手法であり、木材中のPEGを検出するのに有効な手法と考えられる。また本研究では木材という固形試料を扱うために、熱分解装置 (pyrolyzer) を持つPyGC/MSによる分析を行った。

まず、単体PEG (三洋化成 PEG-4000s) のクロマトグラム上において、3つのピークが連続して検出されることを確認した (図3)。ここでは、これらピークのをそれぞれA-n, B-n, C-nとした。次に、単体木材のクロマトグラムを測定したところ、単体PEGから得られたA-n及びB-nのみが検出された。すなわち、C-nに着目することでPEGの存在を示すことができると考えられる。また、PEGを特徴付けるC-nシリーズのマススペクトルから、diethylene glycol diethyl etherやtetraethylene glycol diethyletherなどPEG由来の直鎖アルカンが検出された。

これらの結果をもとに、実際にPEGが約4%残存する木材のPyGC/MSを行った。その結果、クロマトグラム上においてA-n, やB-nだけではなく、C-nも観測することができた。これは、PEGの存在を示す証拠である。よって、残存PEGをPyGC/MSにより検出できることが明らかとなった。

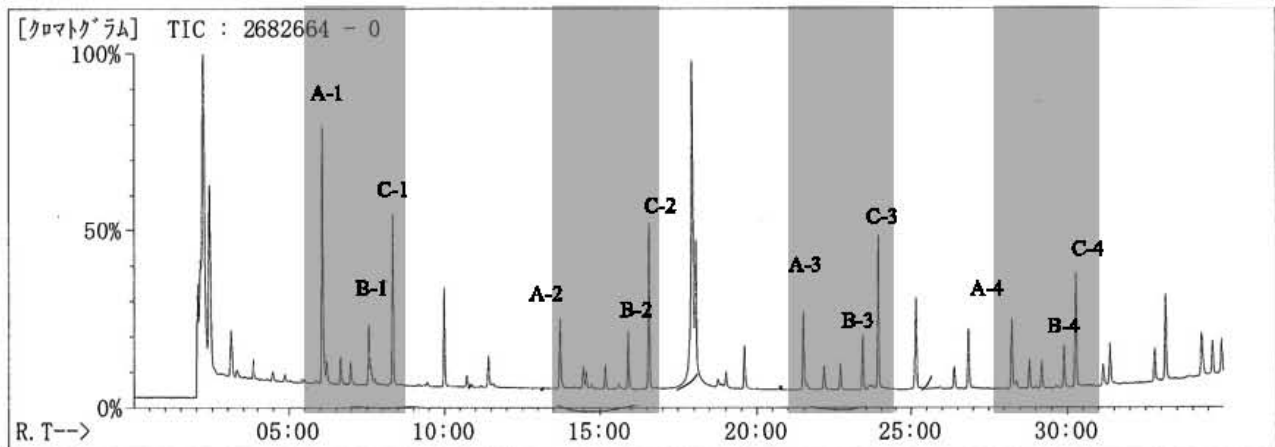


図3. 単体PEG (5 μg) のトータルイオンクロマトグラム (TIC)

まとめ

PEG含浸木材からのPEG除去を目的として、AAA処理及び蒸留水、アセトン、ベンゼンを用いたPEG含浸木材の洗浄を行った。洗浄試料の ^{14}C 年代を試料の真の ^{14}C 年代と比較した結果、すべての試料において真の年代よりも古い ^{14}C 年代が得られた。これは、洗浄後の試料にPEGが残存していることを示す結果であり、 ^{14}C 年代測定を目的にしたレベルでは満足できる除去効果を得

ることができなかった。しかし、この結果はPEG除去が不可能であることを示す証拠ではなく、あくまで今回の条件での結果である。今後継続した洗浄処理を行いPEG除去の可能性を検証する必要がある。

PyGC/MSによるPEGの検出については、単体PEG及び木材の分析結果の比較から、PEG特有のフラグメント (C-n) がクロマトグラム上に現れることが明らかとなった。そして、この結果をもとに実際のPEG残存試料からPEGを検出することができた。本結果は、洗浄処理を行ったPEG含浸試料の¹⁴C年代に信頼性を付加することのできる非常に重要な成果である。今後は、クロマトグラムのピーク面積から検量線を作成し、PyGC/MSによるPEGの定量を行う予定である。

謝辞

木材試料のGC/MSについては、名古屋大学大学院環境学研究科の三村耕一氏に測定を行っていただいた。記して感謝申し上げます。

参考文献

Bruhn, F., Duhr, A., Grootes, P. M., Mintrop, A., and Nadeau, M. J. (2001) Chemical removal of conservation substances by 'soxhlet'-type extraction. Radiocarbon, 43: 229-237.

中村俊夫 (2001) 加速器を利用した年代測定. 季刊考古学, 77: 38-43.

工藤雄一郎, 吉田邦夫 (2006) 下宅部遺跡、古墳時代・古代・中世の放射性炭素年代測定. 下宅部遺跡Ⅱ (弥生・古墳・古代・中世・近世編), 401-416.