

保存処理された木材の¹⁴C年代測定を目的としたPy-GC/MSの活用
Application of Py-GC/MS to Radiocarbon Dating for Conserved Archaeological Woods

西本寛^{1*}・大谷肇²・中村晋也³・中村俊夫⁴

Hiroshi NISHIMOTO^{1*}, Hajime OHTANI², Shinya NAKAMURA³, Toshio NAKAMURA⁴

¹愛知大学法学部・²名古屋工業大学工学研究科・³金沢学院大学文学部・⁴名古屋大学年代測定総合
研究センター

¹Faculty of Law, Aichi University

²Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology

³Faculty of Literature, Kanazawa Gakuin University

⁴Center for Chronological Research, Nagoya University

*Correspondence author. E-mail: nisimoto@vega.aichi-u.ac.jp

Abstract

In order to quantify remaining PEG in the conserved waterlogged woods excavated from archaeological sites, fragments of PEG in the woods were analyzed with PyGC/MS. Analytical curve was established by comparison of pyrograms which have several PEG concentrations. We verified that peak areas of each pyrogram are consistent with PEG concentration. To evaluate effectiveness of the analytical curve, a wood sample which has contain 2% PEG was quantified using the analytical curve. As the result, ca. 1% deviation was observed between actual PEG concentration and estimated PEG concentration by the analytical curve.

Keywords: radiocarbon dating; pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry; polyethylene glycol

はじめに

遺跡出土木材の保存処理は、木材中の水分を常温常圧下で安定な物質に置き換える作業が主となる。木材中に充填される物質としては、polyethylene glycol (PEG) のような有機高分子化合物やラクチールなどの糖類が主として用いられる。これらの薬剤は水溶性であり、原理的には水洗によって木材から薬剤を除去することが可能と考えられる。しかし、保存処理された木材の放射性炭素年代測定に関する先行研究は非常に乏しく、報告例は非常に少ない。体系的な研究としては、PEGや糖類を含む各種保存薬剤に含浸した木材の洗浄方法を検討したBruhn et. al. (2001)が唯一の例であろう。BruhnらはPEGや糖類であれば、特別な除去処理を行わなくても通常の前処理 (AAA処理) により薬剤除去が可能であると結論づけているが、木材へのPEG含浸期間が不明であるために実際の試料に適用できるかは明らかではない。

このように、保存処理された木材の放射性炭素年代測定には客観的なデータや各薬剤に対する詳細な検討が不足しており、実用化には至っていない。こうした状況の中、筆者らは実際の遺跡出土木材と同条件で木材のPEG処理を行い、AAA処理に加えて各種洗浄方法を試すことで、PEG含浸木材からのPEG除去の可能性を探ってきた (西本ほか 2009)。しかし、現在までに試した洗浄方法、AAA処理、温水処理、ベンゼン、アセトンではPEGが約1-2%残存することが確認されて

おり、正確な放射性炭素年代を行えるレベルでのPEG除去には成功していない。ただし、上記の除去方法は処理時間が比較的短く、処理時間や洗浄回数を変えた場合の効果は未だ不明である。また、AAA処理のみの試料に比べて温水や有機溶媒による洗浄を行った試料はよりPEGが除去効果が高かったことから、さらなる洗浄を行うことでより確実なPEG除去が期待できる。

保存処理済み木材の放射性炭素年代測定を行うにあたって、除去方法の確立と共に重要になるのが、薬剤の残存度の計測である。除去処理によって薬剤が完全に除去されているのか否かを判断することができれば、信頼性の高い放射性炭素年代を提供することができる。このような視点から、筆者らはPy-GC/MSによる木材中の残存PEG測定を行い、木材中に約1-2%残存するPEGを検出することに成功した（西本ほか 2011）。これにより、年代測定を行う前にPEGの残存の有無を確認することができるため、PEGによって汚染された木材の年代測定を未然に防ぐことが可能である。現在のところ、Py-GC/MSによる測定ではPEGの残存の有無を確認するにとどまっているが、今後は残存の有無を調べる定性的な分析ではなく、残存量を求める定量的な測定が望まれる。定量のための検量線を作成することができれば、仮に薬剤が残存してしまった場合でも残存量から年代を補正することで確度の高い放射性炭素年代測定が可能となる。以上のような背景から、本研究では木材中に残存するPEGを見積もるための検量線の作成を作成し、その有効性を検証した。

PEG及び木材のPy-GC/MS

本研究では木材中に残存するPEGの定量を目的としているため、まずPEG及び木材を特徴づける熱分解生成物の確認を行う必要がある。そこで、Py-GC/MSによりPEG粉末及び木材粉末のマスマスペクトルを測定した。PEGは三洋化成のPEG-4000S（数平均分子量3400）を、木材には遺跡から出土した自然木（クリ）の辺材部を乾燥させたものを使用した。これらの試料をそれぞれ乳鉢で粉末状に加工し、PEGは約50 μ g、木材は約200 μ gの重量で計測を行った。Py-GC/MSは名古屋工業大学で測定を行い、GCにAgilent Technologiesの7890Aを、MSにはJEOLのJMS-Q1000GC Mk IIを、熱分解装置にはFrontier LabのEGA/PY-3030Dをそれぞれ使用した。GC部のキャピラリーカラムにはUltra ALLOY+-17を用い、熱分解温度を590 $^{\circ}$ Cに設定して測定を行った。その他、共通する分析条件は図1に示した。

PEG及び木材のマスマスペクトルを比較した。木材試料はフェノールを主体とする熱分解生成物が顕著であるのに対し（図2）、PEGでは2-(Vinylxy)ethanolのようなPEGフラグメントと考えられる熱分解生成物が得られた（図

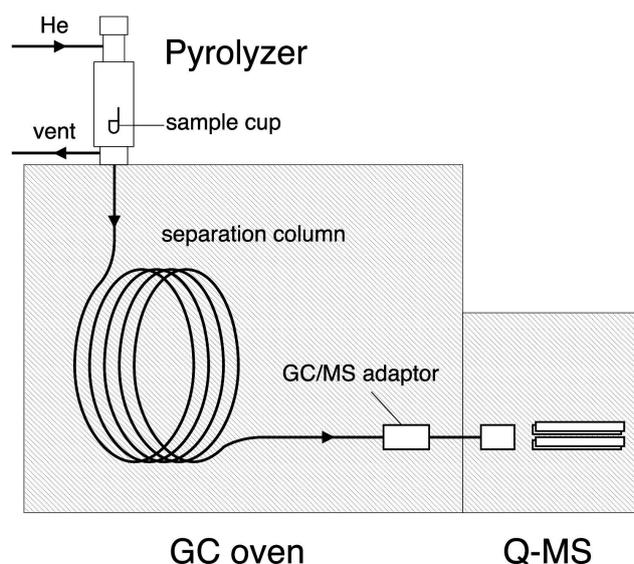


図1. Py-GC/MSの概略

GC: Agilent Technologies, 7890A

MS: JEOL, JMS-Q1000GC Mk II

pyrolyzer/GC interface temp.: 220 $^{\circ}$ C.

GC injection temp.: 220 DC.

GC separation column: Ultra ALLOY+-17 (0.25 mm x 30 m; 0.25 μ m film of 50% diphenyldimethyl polysiloxane).

GC oven temp. programmed from 60 $^{\circ}$ C-320 $^{\circ}$ C (30 min hold).

GC/MS interface temp.: 320 DC; OJ EI source

(70 eV) temp.: 230 DC; (k) MS, scan range:

29-600 (m/z) at 2000 amu/sec.

3)。また、PEGのマスペクトルは木材に対し m/z 45のピークが顕著であった。これらの結果は、Tsuge et. al. (2011) によって示されているPEG及び木材試料の典型的なデータと整合的な結果である。さらに、本研究では保持時間 (RT) 24:09 minにおいて顕著なPEG由来のピークがみられたため、PEGの検出基準として、 m/z 45、RT 24:09のパイログラムに着目することとした。

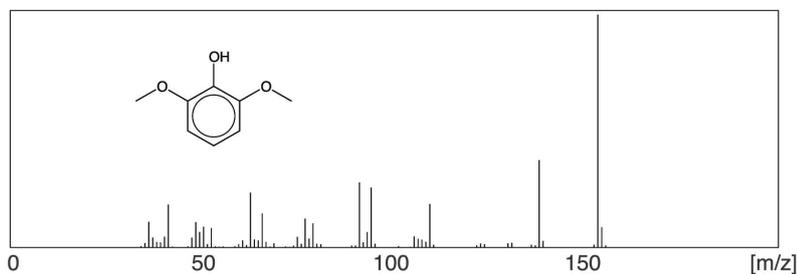


図2. 木材試料の代表的なマスペクトル

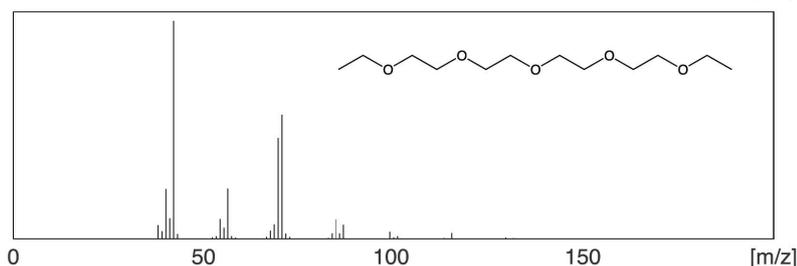


図3. PEG試料の代表的なマスペクトル

PEG定量化に向けた検量線の作成

PEG定量化に先立ち、木材試料中のPEG含有量と熱分解GC/MSによって得られるパイログラムのピーク面積の関係性を明確にしておく必要がある。まず、PEGを蒸留水で溶解した水溶液を木材に添加し、木材粉末200 μ gに対してPEGが重量比で2%、4%、6%含まれる試料を作成した。これら異なる濃度のPEG含有木材粉末のPy-GC/MSを行い、そのパイログラムのピーク面積を比較した。比較には、PEGの検出基準となる m/z 45、RT 24:09のピークを用いた。その結果、PEG濃度とパイログラムのピーク面積には高い相関がみられ、濃度の上昇に伴いピーク面積も増加することを確認した (図4)。

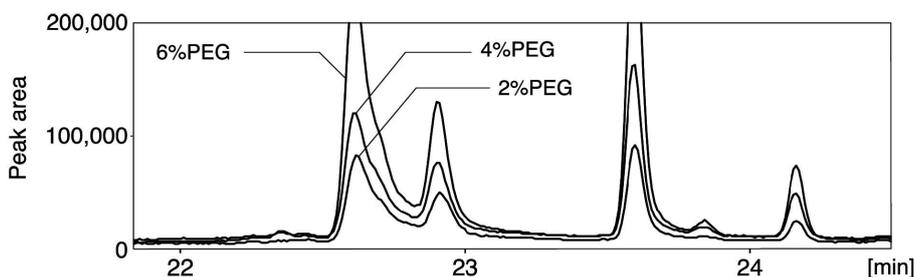


図4. 2%、4%、6%のPEGを含む木材粉末のパイログラムの比較

この結果をもとに、PEG濃度が重量比で0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0%となるように調整した試料のパイログラムを測定し、PEG濃度とパイログラムのピーク面積をもとに検量線を作成した。さらに、検量線の有効性を確かめるために、洗浄処理後も約2%のPEGが残存する木材試料についてPy-GC/MSを測定し、得られたパイログラムのピーク面積を用いて検量線からPEG濃度の算出を行った (図5)。PEG2%残存試料を検量線によって定量すると、見積もられる残存量は約1%であり、本来の残存量と検量線によって見積もられた残存量の間には、約1%のズレが確認された。ズレが生じた原因として考えられるのは、検量線に用いた試料とPEG2%残存試料の試料状態の違

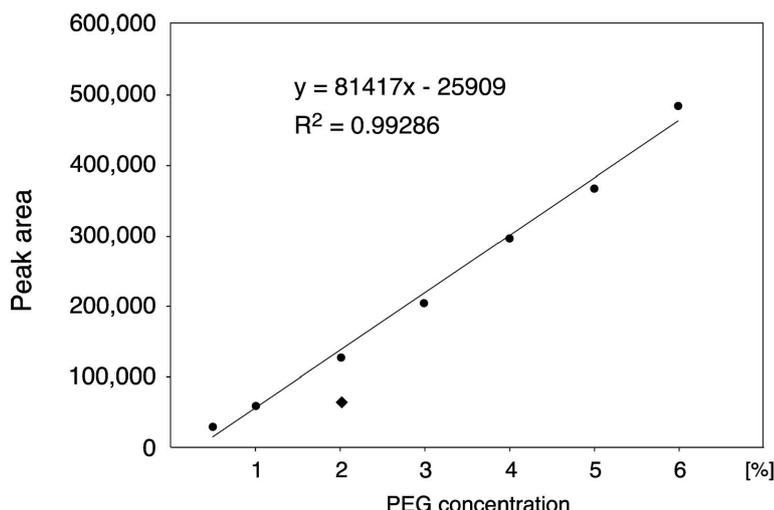


図5. PEG定量化のための検量線と2%PEG残存薬剤のパイログラムのピーク面積比較

いである。すなわち、検量線作成に用いた試料は木材粉末にPEG水溶液を滴下することで作成したが、PEG2%残存試料は一度実際の保存処理（PEG100%溶液に含浸）を施した後で蒸留水による加温洗浄処理を行い、最終的にPEGが2%残存した試料である。どちらも同じ分子量のPEGを利用しているが、上記条件の違いによりPEGの分子量が異なっている可能性が考えられる。PEGの分子量の違いによって熱分解生成物に違いが出ることも考えられるため、今後は異なる分子量であっても普遍的に用いることのできる最適な測定条件を検討していく必要がある。

謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費24700930の助成を受けたものである。記して感謝を申し上げます。

引用文献

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.

西本寛, 中村晋也, 高田秀樹, 中村俊夫 (2009) 保存処理された遺跡出土木材の¹⁴C年代測定-PEG除去方法の検討-, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書XX, 124-127.

西本 寛, 中村晋也, 中村俊夫 (2011) PEG含浸木材のGC/MSによる残存PEG測定, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書XXII, 94-98.

Shin Tsuge, Hajime Ohtani and Chuichi Watanabe (2011) Pyrolysis GC/MS Data Book of Synthetic Polymers Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates. Elsevier Science Ltd.

日本語要旨

PEGによって保存処理された木材の正確な¹⁴C年代測定を目的として、木材中に存在するPEGの定量分析を行った。測定にはPy-GC/MSを用い、異なるPEG濃度を持つ木材試料のパイログラムを測定した。それぞれのPEG濃度におけるPEG由来成分のパイログラムのピーク面積から、検量線を作成した。PEG濃度とピーク面積には正の相関がみられたが、実際に2%のPEGが残存する木材試料のPEG濃度を検量線によって求めたところ、残存量は1%と見積もられた。このズレが生じた原因を今後明らかにする必要がある。