

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：33901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2023

課題番号：18K01093

研究課題名（和文）熱分解GC/MSによるラクチトールとトレハロース含浸木材の放射性炭素年代測定

研究課題名（英文）Py-GC/MS and radiocarbon dating of archaeological woods treated with lactitol

研究代表者

西本 寛 (Nishimoto, Hiroshi)

愛知大学・経済学部・准教授

研究者番号：40609757

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：遺跡出土木材を保存するために用いられる薬剤は炭素を含むため、遺跡出土木材の放射性炭素年代測定にとって悪影響を及ぼすことが示唆される。本研究では、保存薬剤の一種である糖アルコールが放射性炭素年代にどのような影響を与えるのか、また、どのようにすればその影響を除外できるのかを検討した。

その結果、糖アルコールの多くは遺跡出土木材の放射性炭素年代を新しい方へシフトさせる傾向があることがわかった。また、洗浄処理を行っても糖アルコールの影響を完全に除去することができないことがわかった。今後は、糖アルコールが残存していても正確な年代を出すことができる手法を検討していく必要がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、保存処理された木材は放射性炭素年代測定における測定対象とみられてこなかった。保存に使われる薬剤が、年代値にどのような影響がどの程度あるのか、その影響を除去することができるのかといった研究されてこなかったためである。本研究によって、その影響の程度や除去の可能性を示すことができた。すなわち、本研究は放射性炭素年代における測定対象の拡大に資するものである。

研究成果の概要（英文）：Agents used to preserve excavated wood from archaeological sites contain carbon, which is suggested to have a negative effect on radiocarbon dating of excavated wood from archaeological sites. In this study, we examined how sugar alcohols, a type of preservation agent, affect radiocarbon dating and how they can be excluded. The results showed that most sugar alcohols tend to shift the radiocarbon dates of the woods toward the newer radiocarbon dates. It was also found that the effects of the sugar alcohols could not be completely removed by cleaning treatment. In the future, it will be necessary to investigate methods that can produce accurate dates even when sugar alcohols remain.

研究分野：文化財科学

キーワード：放射性炭素年代測定 保存科学 熱分解GC-MS

1. 研究開始当初の背景

低湿地遺跡のように湿潤な環境から出土した木材(水浸出土木材)を恒久的に保存管理するためには、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必要となる。木材に充填する物質として多用されているのは、polyethyleneglycol (PEG) や高級アルコール、糖アルコールなどの薬剤である。これらの薬剤はすべて有機化合物であり、木材の放射性炭素年代測定を行ううえで保存処理は「炭素汚染」となる。そのため、保存処理された木材の放射性炭素年代を測定する前段階で、これらの薬剤を除去する必要がある。薬剤が水溶性であれば、原理的には水洗によって木材から除去することが可能である。しかし、実際に薬剤除去後に年代測定が行われた例は乏しく、保存処理された木材の放射性炭素年代測定が可能か否かは確実に検証されているわけではない。そこで、申請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、ABA 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)。ABA 処理とは、放射性炭素年代測定に先立つ酸・塩基性溶液による洗浄処理のことであるが、ABA 処理に加えて PEG を除去するための各種洗浄処理を行っても約 1%の PEG 由来炭素が残存すること、そして、その炭素が放射性炭素年代を古くシフトさせることなどを明らかにした(西本ほか 2014)。しかし、その他の薬剤、例えばラクチトールやトレハロースに関する放射性炭素年代測定を目的とした除去実験は未だ報告例が存在しない。ラクチトールやトレハロースは、従来の PEG 処理に代わり、木質文化財のための有効な保存薬剤として近年処理例が増加しており、除去可能であるか否かは放射性炭素年代測定の適用可能な試料を拡充するうえで極めて重要である。ラクチトールやトレハロースの分子量は 350 程度であり、高分子である PEG よりも除去効率が高いと期待できるが、高精度化する年代測定にとっては僅か 1%の残存であっても決して無視することはできない。また、これらの薬剤は、化石燃料ではなく現生生物由来の材料から合成されることが一般的であり、含まれる放射性炭素の濃度は遺跡出土材よりも遥かに高いことが予想される。すなわち、放射性炭素年代測定にとって、化石燃料から合成される PEG よりも、現生生物を材料に合成されるラクチトールやトレハロースの方が年代攪乱の程度は大きくなるため、より確実な除去が必要となる。

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薬剤除去に加えて重要となるのが、残存薬剤の検出及び定量である。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。また、薬剤の定量分析が可能となれば、薬剤が除去できなかった場合でも薬剤残存度から年代を逆算して正確な年代を算出することができる。このような視点から、申請者らは熱分解 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)。保存処理済み木材の年代測定に向けた熱分解 GC/MS の活用は申請者らの研究が唯一の例であり、ラクチトール及びトレハロースについても検出・定量分析を実施することで、放射性炭素年代測定の測定対象となる資料を拡充することができる。

2. 研究の目的

本研究は「保存処理後の木材の正確な放射性炭素年代測定は本当に不可能か?」という問いに対し、除去の可能性を実際に検証すること、及び除去後の薬剤の定量化により、これまでほとんど追求されてこなかった保存処理済み木材の放射性炭素年代測定を可能にすること

を目的としている。特に、薬剤の定量化が可能になれば、薬剤が残存していても正確な年代決定が可能になるために、一日も早い実用化が期待されている。しかし、木材成分から極微量の薬剤を検出して定量するには、極めて高い分解能が必要となる。これまでに申請者らが開発した熱分解 GC/MS による残存 PEG の検出法は、約 1% 残存する PEG を木材成分から分離して検出することが可能であり、同様の手法を用いることでラクチトール及びトレハロースについても高い分解能で検出できることが期待される。

保存処理が施される試料は歴史的に重要な資料が多く、重要性が高いものほど放射性炭素年代測定を行うことができないのが現状である。しかし、本研究により保存処理された木材の正確な年代決定が可能になれば、これまで埋もれていた貴重な年代情報を引き出すことが可能になり、考古学・歴史学の編年研究に大きな進展を促すことが予想される。

3 . 研究の方法

本研究では、木材中からのラクチトール及びトレハロースの最適な除去方法を明らかにすること、そして、これらの薬剤の残存を見極めるための熱分解 GC/MS の分析手法を確立することを目的とした。具体的には、ラクチトール及びトレハロース含浸木材の洗浄処理を行う。どちらも水溶性の有機化合物であるが、洗浄処理に用いる溶媒には水に加えてメタノールやエタノール、ジクロロメタンなどの極性溶媒を用いる。洗浄処理には溶媒の入れ替え作業が伴うが、ソックスレー抽出器を用いることで効率的な洗浄効果が期待できる。洗浄処理を終えた試料の放射性炭素年代測定を行い、薬剤未含浸木材の年代と比較する。薬剤が確実に除去できていれば、洗浄処理を行った保存木材と薬剤未含浸木材の年代値は一致するはずである。両者の年代の一致度から、各薬剤について最適な洗浄方法を明らかにする。

また、ラクチトール及びトレハロースを木材中から検出するために、ラクチトール・トレハロース・木材試料、それぞれ単体の熱分解 GC/MS を実施し、各試料特有の熱分解生成物を把握する。本研究では、木材試料として遺跡から出土することの多いクリ材を用いる。

熱分解 GC/MS に用いる試料は、あらかじめ誘導体化を実施する。誘導体化とは、難揮発性の化合物や熱によって容易に分解してしまうような化合物を GC/MS により分析する際に施される前処理であり、誘導体化によって高精度かつ高感度の分析が可能となる。誘導体化にはトリメチルシリル化(TMS 化)を採用する予定である。

TMS 化後にそれぞれの試料の熱分解生成物を確認し、各試料特有の熱分解生成物を明らかにする。その後、木材に各薬剤を添加した状態で熱分解 GC/MS を実施する。熱分解 GC/MS では、熱分解の温度や GC の昇温スピードなどが分解能を左右するため、木材との共存化でも薬剤を検出するために最適な各種分析条件を明らかにする。

添加する薬剤が増えれば、熱分解生成物の信号(パイログラム)強度も増加する。そこで、薬剤添加量と薬剤ピーク強度(パイログラム面積)を対応させた検量線を作成する。検量線を作ることができれば、薬剤濃度が未知な試料であってもその薬剤ピーク強度から薬剤の残存度を見積もることができる。熱分解 GC/MS は、測定パラメータが同一であっても、利用する装置の種類や測定時間が異なると熱分解生成物の量が変動することが知られている。そこで、検量線作成のための熱分解 GC/MS を行う際には内部標準物質を添加する。先行研究からは、芳香族炭化水素の一種であるピレンが内部標準に最適だと予想される。ピレンを内部標準としてラクチトール及びトレハロースの検量線を作成し、さらに両薬剤の定量限界についても明らかにする。

4 . 研究成果

薬剤除去実験に用いる、ラクチトール、トレハロースを遺跡出土木材(クリ)に含浸させた試料を作成した。これらの木材に対し、蒸留水等の溶媒による繰り返し洗浄を実施した。洗浄を終えた試料でも真の年代より新しい放射性炭素年代が得られた。すなわち、溶媒による洗浄を続けても、糖アルコール由来の放射性炭素が僅かながら残存してしまうことが明らかとなった。今後、溶媒や抽出方法を工夫するなど、より確実な除去方法の検討が必要である。

Py-GC/MS による薬剤の検出と定量分析については、まず木材とラクチトール、トレハロースの熱分解生成物を明らかにするため、木材粉末とラクチトール、トレハロース粉末試料のマススペクトルを比較した。両者のマススペクトルを比較すると、いずれもフェノールを主体とする熱分解性生物が顕著に検出された。マススペクトルの比較のみでは、糖アルコールの存在の有無を示すことができなかった。これは、ラクチトールとトレハロース、そして木材の主成分であるセルロースがいずれもグルコースを主体とした分子構造を持つためだと考えられる。ラクチトールはラクトースのグルコース部分がソルビトールに還元された分子構造をもち、ソルビトール由来の構造を検出することが可能だと考えたが、明確に検出することはできなかった。熱分解の温度等、Py-GC/MS にともなう各種分析条件の検討はまだ不十分であり、今後、ラクチトールやトレハロースの検出に最適な分析条件を探っていく必要がある。

ラクチトール、トレハロース由来の熱分解生成物を検出することができなかったため、定量分析はほとんど進めることができなかった。また、熱分解に用いたパイロライザーはキュリーポイント型であったが、同一試料を同一条件で分析しても安定したデータを得ることができなかった。すなわち、パイログラムの面積が毎回大きく異なる結果となった。安定的な熱分解が実施できていないことが示唆された。キュリーポイント型でも高分子サンプルの定量分析例があり、熱分解手法が問題とは考えにくい、キュリーポイント型以外のパイロライザー(加熱炉型など)を試す、熱分解を促進させるための反応促進物質の利用など、安定したパイログラムを得るための熱分解手法も引き続き検討していく必要がある。

ラクチトール、トレハロースは保存処理のための薬剤としての利用が進んでおり、今後もこれらの糖アルコールによって保存された木材が増加することが予想される。糖アルコールは放射性炭素年代の攪乱要因になるため、薬剤の除去、検出、定量方法について今後も検討を続けていく必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西本寛
2. 発表標題 加速器質量分析による放射性炭素年代測定と Py-GC/MS の応用
3. 学会等名 第7回日本医用マスペクトル学会西部会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------