

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：33901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K16275

研究課題名(和文) 熱分解GC/MSを活用した高級アルコール含浸木材の放射性炭素年代測定

研究課題名(英文) Application of Py-GC/MS for radiocarbon dating of preserved woods with higher alcohols

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) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：高級アルコールで保存処理された遺跡出土木材の放射性炭素年代測定にむけて、熱分解GC/MSを用いた保存薬剤の検出を行った。対象とした薬剤は高級アルコールの一種であるセチルアルコールやステアリルアルコールである。これらの薬剤は熱分解によってフラグメント分子として確認することができた。ただし、定量化には至らなかったため、放射性炭素年代測定に向けた安定的な分析方法を追求していく必要がある。

研究成果の概要(英文)：For radiocarbon dating of archaeological woods treated with higher alcohols, we analysed cetanol and stearyl alcohol using Py-GC/MS. These compounds were successfully detected as fragment molecules generated by pyrolysis, but quantitative analysis of the alcohols is insufficient in precision. It is necessary to develop precise and quantitative method of higher alcohols.

研究分野：考古科学

キーワード：放射性炭素年代測定 保存科学 考古学 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主となる。木材に充填する物質として多用されている薬剤は、polyethylene glycol (PEG) や高級アルコールなどである。充填された有機薬剤は、木材の放射性炭素年代測定を行ううえでの炭素汚染となるため、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非常に乏しく、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、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)。PEG含浸された木材は、洗浄後でも約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、例えばセチルアルコールやステアリルアルコールのような高級アルコール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。

高級アルコールは、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試料範囲を広げるうえで極めて重要である。高級アルコールの分子量は250程度であり、高分子であるPEGよりは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。高級アルコールの確実な除去が可能かを明らかに

する必要がある。

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、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、高級アルコールの分析を行うことで熱分解GC/MSの適用可能性を拡充したい。

2. 研究の目的

以上のような背景から、高級アルコール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本研究の目的とした。

放射性炭素年代測定法は近年装置の高精度化が進み、マイクログラム程度の微量サンプルでも信頼度の高い年代値を算出することが可能となっている。一方で、サンプルが微量化すると、コンタミネーションが生じた際の危険性が相対的に高くなる懸念がある。本研究で分析対象としている保存処理された木材はまさにこうした危険性をはらんでいる。熱分解GC/MSによって薬剤の残存の確認が可能になれば、保存処理された木材であっても薬剤による汚染の有無を明らかにした信頼度の高いデータを提供することができる。また、薬剤が残存していたとしても、熱分解GC/MSによって薬剤の定量分析が行えれば、汚染された木材から汚染度を差し引いた本来の放射性炭素年代に補正することも可能となる。本研究によって、放射性炭素年代測定の適用可能試料を拡充することが可能となる。

3. 研究の方法

本研究を遂行するにあたって必要なものは、木材と薬剤、そして熱分解 GC/MS である。まず、熱分解 GC/MS によって木材の分析を行い、木材由来の熱分解生成物を把握する。用いる木材は、遺跡から水浸状態で出土したクリ材である。同様に、薬剤の熱分解 GC/MS を行う。用いる薬剤は、セチルアルコール及びステアリルアルコールである。どちらも高級アルコールの一種であるが、特徴的な熱分解生成物が得られるのかを確認する。以上の分析結果をもとに、木材に高級アルコール試料を滴下したサンプルの熱分解 GC/MS を行う。木材成分だけでなく、高級アルコール由来のフラグメントを確認することができれば分析は成功である。熱分解温度や昇温スピードなどの測定の際に設定する各種のパラメータを変更しながら分析方法の最適化を行う。

薬剤の検出分析に引き続き、定量分析を実施する。定量分析が可能となれば、薬剤の残存量から薬剤によって汚染された年代値を算出し、薬剤の残存する木材の放射性炭素年代から差し引くことで木材のもつ正確な年代値を明らかにすることが可能となる。定量分析のため、薬剤粉末試料を熱分解 GC/MS によって分析する。試料量を変えていき、得られるパイログラムと試料質量との相関を確認する。質量上昇とともにパイログラムの面積がリニアに増加するのであれば定量分析が可能となる。薬剤単体でのチェックを終えたら、次は木材と薬剤を同時に分析し、木材共存下でも正確な分析が可能かを判別する。薬剤と木材の共存生を高めるため、薬剤をジクロロメタンに溶解した試料溶液を用意し、これを木材に滴下したものを分析する。なお、熱分解 GC/MS にはキュリーポイント型の装置を利用し、熱分解の均一化をはかるために木材試料は粉末にしたうえで使用した。

4. 研究成果

木材試料の熱分解 GC/MS の結果、西本ほか（2011）によって提示されているクリ材の熱分解生成物と同様のフラグメントを確認することができた。また、高級アルコールについても薬剤由来の熱分解フラグメントを得ることができ、熱分解 GC/MS によって木材及び高級アルコールの分析が可能であることを確認した。

しかし、いずれの分析においても、安定したパイログラムが得られなかった。すなわち、同量の試料を複数回測定した場合、パイログラムのピーク面積が常に変動する結果となった。よって、タイミングによってはフラグメントを全く確認できない場合もあった。安定したパイログラムが得られなければ最終的な目標である定量分析が不可能となるため、測定にかかるあらゆる条件（試料の量、熱分解・イオン化・オープン温度、昇温条件など）の検討を行った。しかし、決定的な原因は不明なままであった。西本ほか（2011）では可能であった木材試料の分析すら不安定になってしまった原因として、唯一考えられるのは熱分解装置の違いである。熱分解装置には、フィラメント型、キュリーポイント型（誘導加熱型）、縦型加熱炉型の3種類が存在する。原理的には、このうちどれを用いても、木材及び高級アルコールの安定した分析が可能はずである。西本ほか（2011）では熱分解装置として縦型加熱炉型を用いていたが、今回の分析ではキュリーポイント型の装置を使用した。熱分解装置は本研究予算で用意する必要があったが、予算の関係上、高額な縦型加熱炉型ではなく比較的安価なキュリーポイント型の装置をリース契約で使用した。しかし、上述のような結果が得られたため縦型加熱炉型での再測定を行いたかったが、予算的に縦型加熱炉型の熱分解装置を導入することが叶わず、薬剤の定量分析まで研究を進めることができなかった。

今後は、木材及び保存薬剤の分析に適した熱分解装置を明らかにするとともに、当初から目標としていた保存薬剤の定量分析のための測定条件を明らかにし、保存処理された遺跡出土木材の放射性炭素年代測定を実現していく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)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