

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：33901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24700930

研究課題名(和文)保存処理された遺跡出土木材の正確な放射性炭素年代測定法の確立

研究課題名(英文)Precise radiocarbon dating of conserved archaeological woods

研究代表者

西本 寛(Nishimoto, Hiroshi)

愛知大学・法学部・助教

研究者番号：40609757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円、(間接経費) 660,000円

研究成果の概要(和文)：遺跡から出土する木材は、薬剤をしみ込ませることで保存処理される場合が多い。これらの薬剤は、木材の放射性炭素年代測定を行う際に不要な物質であるが、薬剤を確実に取り除くことができるかは不確実である。本研究では、PEG及びラクチトールという薬剤にターゲットを絞り、薬剤除去の可能性を探った。除去処理後も、薬剤は年代に影響を与えるレベルで残存すること、残存する薬剤は熱分解GC/MSにより検出可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Conservation material such as PEG and lactitol used for preservation of waterlogged woods will contaminate radiocarbon dates of the woods. In order to disclosed capability of precise radiocarbon dating of the conserved woods, the wood samples were treated and dated by radiocarbon dating. As the results, carbon contamination which disturb precise dating was slightly observed. The contamination was also detected by Py-GC/MS. This result imply that Py-GC/MS has a possibility to detect the contamination for radiocarbon dating.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：放射性炭素年代測定 PEG ラクチトール 熱分解GC/MS 保存科学

1. 研究開始当初の背景

(1) 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体となる。木材中に充填される物質として、polyethylene glycol (PEG) のような有機高分子化合物やラクチオ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されている。したがって、保存処理された木材の放射性炭素年代測定も可能と考えられるが、年代測定に関する先行研究は極めて乏しく、報告例は少ない。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、木材への薬剤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。一方、国内の研究例として中村 (2001) や工藤ほか (2006) による PEG 含浸試料の放射性炭素年代測定が挙げられるが、一部の試料において PEG 含浸試料が予想よりも古い年代を示す例が報告されている。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、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)。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 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。

(2) 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、申請者らは 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、今後はラクチオールのような他の保存薬剤への応用研究が必要である。また、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。

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？」という疑問に対し、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ための取り組みである。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。申請者らが開発した Py-GC/MS による残存 PEG の検出法は、約 1-2% 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、定量化をするうえでも有効な手段と考える。

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

(1) 本研究では、木材中からの保存薬剤の確実な除去、及び薬剤残存度を見積もるための検量線の作成を目的としている。用いる試料は、縄文時代の遺跡から出土したクリ (*Castanea crenata*) の自然木である。同一年輪を含むように木材ブロックを切り出し、一部のブロックに PEG 及びラクチールを含浸させる。木材試料からの薬剤除去に関しては、西本ほか (2009) で実施した除去方法を改良してより長時間の洗浄を行い、その除去効果を検証する。

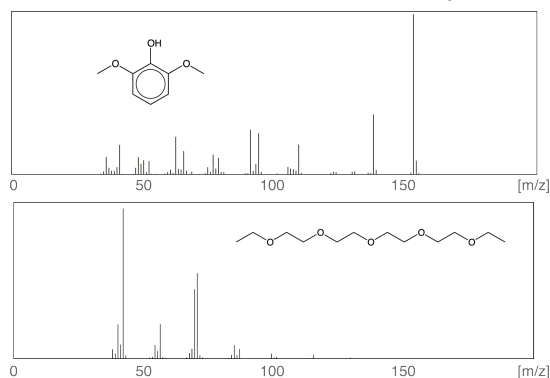
(2) 薬剤の定量分析には、Py-GC/MS を用いる。まず、木材粉末と PEG の測定を行い、各試料特有の熱分解生成物を明らかにする。その後、木材粉末に PEG 溶液を一定量ずつ滴下し、PEG 濃度と測定によって得られるパイログラムの関係性を明らかにする。PEG 濃度の上昇に伴って PEG 由来成分のパイログラム面積がリニアに上昇していることを確認できれば、検量線を作成することができる。

4. 研究成果

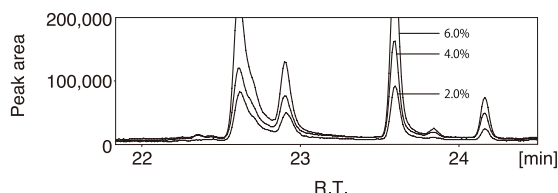
薬剤除去実験では、PEG 含浸木材の蒸留水による繰り返し洗浄を実施した。合計で 100 回の洗浄を実施したが、100 回目の洗浄を終えた試料でも真の年代より古い放射性炭素年代

が得られた。すなわち、蒸留水による洗浄を続けても、PEG は僅かながら残存してしまうことが明らかとなった。

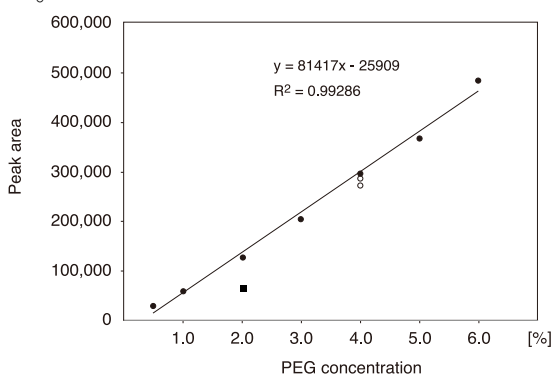
Py-GC/MS による定量分析については、まず木材と PEG の熱分解生成物を明らかにするため、木材粉末と PEG 粉末試料のマスペクトルを比較した。木材試料はフェノールを主体とする熱分解生成物が顕著であるのに対し、PEG 試料では 3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecane のような PEG 由来のフラグメントである熱分解生成物が得られた。また、PEG のマスペクトルは木材に対し $m/z45$ のピークが顕著であった。これらの結果は、Tsuge *et. al.* (2011) によって示されている PEG 及び木材試料の基本データと整合的な結果である。さらに、本研究では保持時間 (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、 $m/z45$ 、RT 24:09 のパイログラムに着目することとした。



PEG 定量化のための前提条件として、PEG 濃度とパイログラムのピーク面積が相関する必要がある。そこで、 $200\mu\text{g}$ の木材粉末に異なる量の PEG を添加して PEG 濃度 2.0, 4.0, 6.0% の木材粉末を調製し、これらの試料について得られたパイログラムを比較した。 $m/z45$ のパイログラムを比較すると、PEG 濃度の上昇に伴ってパイログラム上のピーク面積が上昇することが確かめられた。



この結果をもとに、PEG 定量化のための検量線を作成した。検量線作成手順は以下の通りである。まず、200 μ g の木材粉末を用意し、そこへ PEG を添加して PEG 濃度がそれぞれ 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0% となる試料を作成した。次に、Py-GC/MS によりこれらの試料のパイログラムを測定し、PEG 検出の指標となる m/z45、RT24:09 におけるピーク面積を計測した。この検量線をもとに、実際に PEG が 2.0% 残存する木材の定量試験を行った。



作成した PEG 定量化のための検量線及び定量結果を上に表示した。PEG 濃度とパイログラムのピーク面積との相関は高く、PEG 濃度が上昇することでピーク面積も増加することがわかる。PEG 残存試料については、実際の残存量 2.0% とパイログラムのピーク面積をもとに図中に示した。検量線を用いて PEG 濃度を算出すると約 1.0% の残存量となる。すなわち、実際の残存量と検量線による算出値では約 1.0% のズレが認められる結果となった。わずか 1.0% の差であるが、考古試料の測定を前提とすると決して無視できるズレでは無く、定量精度を向上させていく必要がある。

1.0% の差が生じた理由として現時点で考えられる理由としては、検量線作成に用いた試料と実際の試料の状態の差が挙げられる。検量線作成のための試料は木材粉末に PEG を添加したものであるが、実際の試料では木材中に乾燥状態で PEG が残存している。残存 PEG は滴下したものに比べて熱分解されにくく、結果としてすべての PEG が検出できな

かった可能性がある。この問題を解決するためには、熱分解温度を上げて熱分解効率の差を低下させるか、熱分解を促進させるための反応促進物質を添加するなどの方法を検討する必要がある。

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 2 件)

- ① 西本 寛, 大谷 肇, 中村 晋也, 中村 俊夫, 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, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, 査読無し, XXV, 2014, 152-155
- ② 西本 寛, 中村 晋也, 大谷 肇, 中村 俊夫, Py-GC/MS による残存 PEG の定量分析 -PEG 含浸処理された木材の AMS14C 年代測定に向けて-, 第 25 回タンデム加速器及びその周辺技術の研究報告集, 査読無し, 2013, 124-126

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① 西本 寛, 大谷 肇, 中村 晋也, 中村 俊夫, 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, 2014/1, 第 26 回名古屋大学年代測定総合研究センターシンポジウム, 名古屋大学
- ② 西本 寛, 大谷 肇, 中村 晋也, 中村 俊夫「PEG 含浸木材の熱分解 GC-MS」2013 11/29-12/1, 第 28 回日本植生史学会大会, 高知大学
- ③ 西本 寛「PEG 含浸木材の放射性炭素年代測定は可能か?」2012 11/23-24, 第 27 回日本植生史学会大会, アオーレ長岡
- ④ 西本 寛, 中村 晋也, 大谷 肇, 中村 俊夫「Py-GC/MS による残存 PEG の定量分析 -PEG 含浸処理された木材の AMS14C 年代測定に向けて」2012 7/20-21, 第 25 回タンデム加速器及びそ

の周辺技術の研究会, 名古屋大学

- ⑤ Hiroshi Nishimoto, Shinya Nakamura, Toshio Nakamura, Hajime Ohtani, Py-GC/MS of archaeological woods conserved with polyethylene glycol, 2012 7/9-13, 21st International Radiocarbon conference, Paris, France.

6. 研究組織

(1)研究代表者

西本 寛 (NISHIMOTO Hiroshi)

愛知大学・法学部・助教

研究者番号：1200104