

博士學位論文

内容の要旨および審査結果の要旨

氏名・（本籍地）	伊藤 幸司（愛知県）
博士の専攻分野の名称	博士（文学）
学位記番号	乙第15号
学位授与の日付	令和2年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項
学位論文名	トレハロース含浸処理による文化財保存の研究と実践 －糖類含浸処理法開発の経緯と展望－
論文審査委員	主査 奈良大学 教授 今津 節生 副査 奈良大学 名誉教授 西山 要一 副査 奈良文化財研究所埋蔵文化財センター長 高妻 洋成

【論文内容の要旨】

先ず本論文の目次を示し、次に論文内容の要旨と成果を記載する。

第1章 序論

- 1-1 出土水浸有機遺物の性状
- 1-2 我が国における出土有機遺物の保存処理の歴史

第2章 ラクチトール法

- 2-1 開発に至る経緯
- 2-2 ラクチトール法の開発

第3章 トレハロース法の確立

- 3-1 トレハロース法に至る経緯
- 3-2 基本的な性状

3-3	濃度とその測定
3-4	固化物の生成
3-5	トレハロースの優位性
3-6	トレハロースへの転換のための二つの実験
3-7	風乾による固化進行のイメージ
第4章	トレハロース法～基礎編
4-1	概要
4-2	5つのキーワード
4-3	結晶化のための3つの方法
第5章	トレハロース法～応用編
5-1	概要
5-2	低濃度含浸
5-3	アモルファス状態の利用
第6章	トレハロース法の展開
6-1	概要
6-2	省エネルギー、省コスト、省廃棄物へのアプローチ
6-3	木鉄複合材への適応
第7章	総括
	論文目録
	引用文献
	参考文献
	謝辞
	要旨
	英文要旨

第1章 序論

遺跡から発見された木製品は異なる気候風土の中で様々に劣化している。異なる地域で出土する木製品は、同じように劣化していても劣化の経緯が異なれば求められる保存処理方法も異なる可能性がある。この出土木材を保存する方法は19世紀から現在に至るまで様々な方法が開発・実用化されてきた。中でも世界で最も普及した方法はPEG法である。しかし、PEG法にも限界はある。特に近年、海底から沈没船などの貴重な遺物の発見が相次いでいる中で、PEGが木と鉄の複合材に適用できないことは世界的な問題として認識されている。本論文では、出土木材保存の世界的な課題を解決するために、ラクチトールやトレハロースなどの糖類を含浸する方法を開発した。特にトレハロース法は海底遺跡出土の木と鉄の複合材に対する安定性を確認した。

第2章 ラクチトール法

出土木製品保存の問題点の解決策として、糖類を含浸して木材を強化する方法の中で、ラクチトール法の研究開発を概観し、主剤であるラクチトールの結晶性や吸湿性などの基本的性状と、保存処理方法や問題点について述べた。特に多くの問題を引き起こした三水和物結晶の生成について、結晶化段階での適正な温度管理を究明して問題を解消して保存処理の精度を向上させることができた。

第3章 トレハロース法の確立

世界的にラクチトールの供給が不安定になり価格も高騰したことを危惧して、2008年からトレハロースを主剤とする方法の研究に着手した。実用化に至る過程で様々な有効性が明らかになった。文化財の保存処理におけるトレハロースの最大の有効性は、固化したトレハロースの安定性にある。トレハロースを固化させるための方法がシンプルであるために、新たな保存処理手法を発想し易く、適用範囲が広がった。トレハロース水溶液から得られる固化物の状態は結晶と非晶質の2つの状態で、結晶は二水和物結晶と無水物結晶に、非晶質はガラスとラバーに分けられる。ガラスはラバーに、ラバーと無水物結晶は二水和物結晶に遷移する。このような遷移条件を再考し、保存処理法のフロー図を作成し示した。また、研究の初期段階で行なった二つの実験では、対象資料に含浸した固形分の量から変形を抑止する効果を検討した。

第4章 トレハロース法 ～基礎編

トレハロース水溶液から固化物を生成するためには温度・濃度を調整して過飽和状態にする。過飽和にするための方法には「加熱法」・「冷却法」・「常温法」の3つがある。劣化した出土木材の劣化を抑えるために必要な固化物を得るには最終含浸濃度と固化および乾燥の方法を検討せねばならない。出土木材の収縮・変形の抑止効果を高めるためには風乾することが重要である。上記の3つの方法から選択、もしくは組み合わせて保存処理を実施することで、広範におよぶ対象資料の多様な素材、条件に対応することが可能になった。

第5章 トレハロース法 ～応用編

トレハロースの性状と基礎的な保存処理手法を踏まえて様々な工夫をすることにより、様々な劣化状態の遺物の保存に対処できるようになった。

対象資料の条件によっては加熱できる温度が限られる場合があり、そのために含浸できる最終濃度も制約を受ける。漆製品の多くは加熱温度の制約から55 w/w%程度までしか含浸できないが、2段階で含浸する手法（ディッピング）を開発・実用化したことで、高濃度含浸と同等の効果が得られるようになった。

他方、ガラス化したトレハロース（トレハロースガラス）はガラス転移温度が高く安定している。トレハロースガラスは吸湿によってラバーとなり、ラバーは更に吸湿するなどして分子活性が上がることで二水和物結晶になって安定する。この遷移自体に問題はない

が、文化財資料に適用する場合は白色化することが懸念された。トレハロースガラスから二水和物結晶に至る遷移の条件やプロセスを研究したところ、トレハロースガラスが特徴的な吸湿挙動を示すことが明らかとなり、保存処理後の望ましい保管環境も明確になった。

第6章 トレハロース法の展開

近年、水中考古学分野が確立して海底での調査が進むにつれて沈船が発見されることが多くなってきた。沈船を引き揚げて保存処理した例として古くはスウェーデンのバーサ号や英国のメリーローズ号などが知られているが、いずれも PEG 法で保存処理したために、保存処理期間は長期に及び、かかった経費も非常に高額である。さらに最も大きな問題は処理後の保管が高湿度環境で不安定なことである。そこで、トレハロースを用いてこれらの問題を解決すべく次のような研究を行なった。

太陽熱集熱含浸処理装置を設計・製作し、溶液の加熱に使用する電気エネルギーを 50% 以下に削減した。併せて、高額な大型含浸処理槽の製作を回避することを目的に、滴下による含浸手法の検討を進めた。また、トレハロースが耐酸性・耐熱性に優れていることに着目し、使用済みのトレハロース水溶液を中空糸膜フィルターで液分離して再利用可能な溶液を抽出することに成功した。

海底遺跡出土の木と鉄の複合材資料の保存処理後の安定について、PEG 法では鉄を触媒とした PEG の分解や鉄の酸化による変色や析出物の発生などの問題を生じているが、糖類を含浸するラクチール法・トレハロース法で保存処理した複合材資料に問題は生じていない。この事由はいくつか考えられるが、特に糖類が非電解質であることを重要視した。そこで、トレハロースが持つ鉄の防錆効果を検討するための基礎的な実験を行なったところ、鉄の腐食を抑制する効果を持つ可能性が高いことが判明した。

これまでラクチール法の有効性は実物資料への保存処理で確認されていたが、科学的な根拠が不十分であるとされ、三水和物によるトラブルへの不安感から評価は低かった。しかし、トレハロースは学際的な研究が蓄積されており、他分野での先行する科学的研究からも多くの知見を得ることができる。文化財保存に特化した研究においても、その有効性を裏付ける科学的なデータが蓄積されている。

第7章 総括

本論文で述べてきたように、トレハロースが持っている性質は文化財の保存処理の材料として非常に有効である。その作業や設備の自由度の高さから保存処理の対象となる範囲が大きく広がった。今後も様々な状態の遺物の保存に適応させる研究が行なわれることで更にその守備範囲は広がるであろう。トレハロース法を展開、進展させ、精度を上げるためには、トレハロースに対する正しい理解と、柔軟な「発想力」が求められる。今後究明しなければならないのは、トレハロースが持つ未知の部分である。現象面の効果は確認できている、その要因がまだ全て解明できていないわけではない。

トレハロースは文化財分野だけではなく他分野においても未知の部分が多く、「不思議な糖」と呼ばれている。長きに渡ってトレハロースの研究を進めてきた他分野の研究成果から学ぶことも多い。全く関係が無いと思われる他分野でのトレハロース研究成果から、文化財分野での有効性を解釈する重要な教示を得ることが多い。今後も文化財への適応を進めるためには学際的な研究協力を得ることが重要であり、食品、医薬、医療、新素材開発など、様々な分野の研究者と交流を深めることが必要である。

一方、研究成果の国際的な発信も重要である。国内だけでなく、海外の研究者との協力も重要である。これまでに中国・韓国・タイ・ロシア・モンゴルへの技術移転や研究協力を行なってきた。国内では日本文化財科学会、文化財保存修復学会、そして有志からなる「トレハロース含浸処理法研究会」で最新の研究成果を公開してきた。また、海外では Wet Organic Archaeological Materials Conference (WOAM) や、東アジア文化遺産保存国際シンポジウムなどで発表を行なっており、今後も継続することが重要である。

【審査の要旨】

本論文の基礎となった研究業績は査読論文 9 本（うち筆頭論文 6 本、英文論文 3 本）、国際会議等の招待講演論文 3 本、本論に関係する学会発表 40 本である。

本論文は遺跡から発見される水浸出土木材の保存について、従来の保存方法を大幅に改善する新しい方法を開発し実用化した重要な論文である。2008 年の開発から 10 年余りを経て、トレハロース法を採用する国内の機関は 40 を超えている。さらに日本国内だけでなく中国・韓国・タイ・ロシア・モンゴル・ドイツ・ハンガリーなど多くの国で実用化に向けた研究が進められている。このように日本で発展した文化財保存法を積極的に国外に発信して技術移転を進めていることも評価に値する。また、海底から発見された沈没船などの保存方法として、鉄釘などの金属を含む大型木製品の保存方法として世界的にも大きな期待が寄せられている。

トレハロース法は、安全・安価に保存処理できる方法として従来には無い特徴を備えている。基本的には水溶液として木材内部に含浸したトレハロースを温度・濃度のコントロールによって過飽和状態にして結晶を生成し固化することで水浸出土木製品を強化する。保存処理方法としての自由度が高く、従来の方法とは全く異なる観点から柔軟に発想を展開することによって、より広範な条件の資料への対応が可能である。本論文では木材内部に浸透したトレハロース水溶液から効率的に結晶化することによって対象遺物の強化を図る基本的な方法から、低濃度含浸の可能性、更には非晶質状態の利用への展開と、自然エネルギーを利用した太陽熱集熱含浸処理システムの開発、廃液の再生利用、滴下による含浸や最新の木と鉄の複合材資料への適応など、トレハロースの特性を活かした研究を展開している。

以上のように、本論文は遺跡から発見された木製遺物の保存方法を安全かつ安価に短時間に実施できるように開発し、木材以外の様々な遺物の保存にも対応できるように発展さ

せたことに大きな意義がある。

本論文の成果は、遺跡から大量に出土する木製品の保存修復に多大な貢献を果たす有用性の高い研究に発展することが期待できる。以上のように、本論文の完成度は高く、新規性・有用性も高く評価できる。

【最終試験結果の要旨】

伊藤幸司氏の論文博士最終試験については、審査委員会の今津節生（主査）、西山要一（副査）、高妻洋成（副査）の3名が令和2年2月1日、本学大学院棟において実施し、学位請求論文と参考論文（発表済の学術論文）および英文論文・英文要旨をもとに口述試問の形で行った。本論文は研究内容の新規性・有用性・完成度等に留意して審査した。

その結果、博士の学位を受けるに十分な学識を有することを確認した。

【審査結果】

審査委員会は、学位請求論文の審査結果および最終試験の結果から、本論文は博士（文学）の学位を与えるに相応しい業績と判断する。