

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 －

伊 藤 幸 司

2019年

目 次

例言

第1章 序論	1
1-1 出土水浸有機遺物の性状	3
1-2 我が国における出土有機遺物の保存処理の歴史	4
第2章 ラクチトール法	7
2-1 開発に至る経緯	9
2-2 ラクチトール法の開発	11
第3章 トレハロース法の確立	21
3-1 トレハロース法に至る経緯	23
3-2 基本的な性状	24
3-3 濃度とその測定	25
3-4 固化物の生成	26
3-5 トレハロースの優位性	28
3-6 トレハロースへの転換のための二つの実験	31
3-7 風乾による固化進行のイメージ	36
第4章 トレハロース法～基礎編	37
4-1 概要	39
4-2 5つのキーワード	39
4-3 結晶化のための3つの方法	40
第5章 トレハロース法～応用編	47
5-1 概要	49
5-2 低濃度含浸	50
5-3 アモルファス状態の利用	51
第6章 トレハロース法の展開	75
6-1 概要	77
6-2 省エネルギー、省コスト、省廃棄物へのアプローチ	77
6-3 木鉄複合材への適応	88
第7章 総括	105
引用文献	109
参考文献	111
謝辞	114
要旨	115
英文要旨	119

例 言

1) 溶液中の固形分量を表すためにBrix計（屈折率計、糖度計）で測定した数値を用いた。Brix計での読み取り値は蔗糖溶液の濃度を基準とし、屈折率から濃度（%）に換算したものである。単位は、無名数（単位をつけない）もしくは「°」や「° Bx」、「%」などが用いられている。保存処理に際しては慣例的に%で呼称することがほとんどだが、本稿では他の方法での濃度計測値と区別するため「%Bx」と表記した。

2) トレハロース含浸処理法に先行する糖類含浸処理法として、糖アルコールの一種であるラクチトールを主剤とする「糖アルコール含浸処理法」がある。通常は「糖アルコール含浸処理法」と呼称・記述しているが、本稿においては混乱を避ける為にその主剤名を用いて「ラクチトール含浸処理法(ラクチトール法)」とする。

3) 保存処理において使用しているトレハロースは一般に販売されている「トレハ」である。本稿に関わる実験、保存処理などにおいて使用したのは全てトレハである。

4) 「トレハ」はトレハロースの二水和物（結晶状態）で結晶水を含んでいる。また、少量ではあるが不純物（概ねグルコース）を含んでいる。よって、厳密にはトレハロースとトレハは区別する必要がある。本稿においては、実験に関わって「材料としてのトレハを指す場合」、「不純物を含んでいる状態の性状や解釈に関わる場合」を特にトレハと記し、それ以外についてはトレハロースと記述した。

4) ラクチトール含浸処理法において用いたのは全て「ミルヘン」（東和化成株式会社製）であるが、本稿ではラクチトールとミルヘンを区別することはせず、ラクチトールと記した。

5) トレハロースには「結晶（Crystal）」と「非結晶（non-crystal）」の状態に大別される。「非結晶」は“結晶していない状態”を指しているため、「非晶質（amorphous）」だけでなく「水溶液（Aqueous solution）」、「溶液（solution）」の状態も含む。また、非晶質にはガラス（glass）とラバー（rubber）という2つの状態がある。本稿では、トレハロースの状態を指す用語として「結晶」、「非晶質（もしくはアモルファス）」、「ガラス（もしくはトレハロースガラス）」、「ラバー（もしくはトレハロースラバー）」、「水溶液」を用い、結晶以外の全ての状態を指す場合に限り「非結晶」とした。ガラスとラバーについては日常的に用いているガラスやラバーとの混同を避けるため、トレハロースガラス、トレハロースラバーという用語も用いた。

6) トレハロースの状態に関わる「固形分」と「固化物」という用語を次のように区別した。

固形分・・・水溶液に含まれているトレハロース

固化物・・・何らかの方法で水溶液から生じたトレハロースの固形物、析出物

7) 固化物である結晶・非晶質の判別は、外観の観察によるものである。

8) 「トレハロース二水和物」は結晶状態を指している。しかし、水和（液体）状態との区別を明瞭にするため、従前から「二水和物結晶」という用語を用いてきた。本稿でもこれを踏襲する。また、「二含水結晶」についても同義とし、「二水和物結晶」に統一した。

9) 本稿は下記の研究助成の成果を含んでいる。また、本稿の編集にあたり下記の諸氏のご協力を得た。記して感謝いたします。

研究助成

- ・平成24年度 福武学術文化振興財団研究助成「出土水浸木製文化財へのトレハロース含浸処理法の実用化と普及」
- ・平成24～26年度 科学研究費助成事業基盤研究（C） 研究課題番号 24501262 「トレハロース含浸処理法の開発と実用化 - より環境にやさしく経済的な方法へ - 」
- ・平成27～29年度 科学研究費助成事業基盤研究（B） 研究課題番号 15H02952 「トレハロース法による海底遺跡出土文化財の保存処理研究 - 自然エネルギー利用に向けて - 」
- ・平成30～32年度 科学研究費助成事業基盤研究（B） 研究課題番号 18H00759 「元寇沈船保存処理の研究 - トレハロース含浸処理の実施と錆化抑止効果の究明 」

編集協力者（敬称略、50音順）

安部まり、伊藤祥子、小林啓、東郷加奈子、藤田浩明、Robert Condon

第1章 序論

第1章 序論

1-1 出土水浸有機遺物の性状

発掘調査を行なうと先人が製作し使用した様々な器物が見つかる。食物を煮炊きした土器や屋根を葺いた瓦などの土製品、武器や武具などの金属製品。そのようなものと共に農具や食器、大きなものでは建築材や船など、木材を利用した有機遺物が発見されることがある。通常ならば埋蔵中に朽ち果ててしまう有機遺物が現在まで残っているのは、地中や海底で飽水状態と酸素欠乏状態など特殊な環境におかれ、有機物を分解する要因となる腐朽菌やバクテリアなどの微生物の活動が停止されているからに他ならない。また、埋蔵中の高水分環境は水没しているのと同様の環境となり、木材の場合、その細胞壁は微生物によって破壊されているために周囲の水分を過剰なまでに含んだ状態となっている。このような状態で発見される木材を「水浸出土木材」（Waterlogged Wood、以下「出土木材」）、加工し用いられていた器物を「水浸出土木製品」（Waterlogged Wood Object、以下「出土木製品」）と呼んでいる。出土木材は細胞を破壊されてはいるものの、水分を十分に含んでいるが為に変形が抑えられて遺存してきたのである。しかし、過剰に水分を含んでいるが故に、出土後、含有する水分の不用意な蒸発によって出土木材は変形・収縮し、場合によっては原形をとどめないまでに損なわれてしまう。無論、出土木製品も同様である。

わが国では発見される木製品のほとんどはこのような水浸状態で見つかるが、海外に目を向けると地域や国によって、気候風土によって、その様相は異なる。

例えば、日本で「半乾燥状態の出土木製品」といえば、出土後の水漬け管理を怠ったがために出土木製品にトラブルが生じたことを意味することが殆どである。しかし、アジア大陸の最内陸部に位置するモンゴルでは、墳墓などの発掘調査で見つかる木製品は出土した時点で半乾燥状態になっている^{1,2}。これは乾燥気候のために水浸しとはならず、しかし高湿度環境におかれていたがために少量の水分を含み、乾燥による破壊を免れて遺存したものと推測

¹ 藤田浩明・伊藤幸司・メンドバザル オユントルガ 2018 「モンゴルで出土する有機遺物の保存に向けた研究（その1）－トレハロース含浸処理法適応のための試み－」 日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集 pp. 296-297

² 伊藤幸司・藤田浩明・片多雅樹・小林啓・稗田優生・メンドバザル オユントルガ・今津節生 2018 「モンゴルで出土する有機遺物の保存に向けた研究（その2）－出土直後の保全方法とトレハロース含浸処理法の実施－ 日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集 pp. 298-299

される。モンゴルで出土する「半乾燥木製品」のように、同じような劣化状態のように見えても、そこに至るプロセスが異なり劣化要因が異なれば、適正な対処方法（保存処理方法）も少なからず異なる可能性がある。

さて、木製以外の出土有機遺物には繊維製品、革製品などがある。我が国においては、繊維製品・革製品は木製品に比べると格段に出土数が少ないが、国や地域によって状況は異なる。彼のモンゴルにおいては衣服などの布製品や革製品、そしてフェルト製品が非常に良い遺存状態で多数発見され、貴重な資料が保存処理を待っている。そして更に他の地域、他の国に目を向ければ、想定しなければならない事象が多岐に渡ることは想像に難しくなく、広範な材質・条件に対処できる安全で安定的な保存処理方法の研究・開発が急務となっている。

1-2 我が国における出土有機遺物の保存処理の歴史

発掘調査で発見される有機遺物、中でもその多くの割合を占める出土木製品の保存処理方法として永きに渡って研究され、実施され、全世界で最も大きな成果を上げてきたのはポリエチレングリコール含浸処理法（以下、「PEG法」）であることは揺るぎない事実である。我が国においても同様で、出土木製品保存の根幹をなしてきたのがPEG法である事は言うまでもなく、先達によって数多くの研究がなされ、多様な条件（器形、樹種、腐朽度、処理後の保管環境等々）に適応させるべく、様々な試みが成されてきた。そのような多くの努力の結果、保存処理実施者はPEG法の「有効性」と「限界」について一定の共通認識を持つことができ、最も信頼できる保存処理方法となっている。

保存処理実施者にとって、選択する保存処理方法の「有効性」を知ることは必要であるが、それよりも重要なことは「限界」についての認識であると思う。PEG法がオールマイティーに適応できるわけではないことを皆が理解している。よって、自らの技量も含め、対応範囲を外れる木製品の場合はPEG法による保存処理の対象から外すことになる。しかし、無策なまま保存処理を施すことなく長期に渡って水浸けを続ければ、いずれは水に漬かったまま朽ちてしまうことは明らかである。

私が保存科学に関わってきた30年程を振り返ってみると、新たに提案された出土木製品の保存処理方法のほとんどはPEG法の限界を改善する事を端緒として研究、開発されたものである³。しかし、ある部分で優れた方法であったとしても、含浸主剤をPEGとする方法は従来の限界から完全には脱することができない。また、他の主剤を用いる方法の多くは設備や方法の特殊性から制約を受けるため、広範囲に渡る実資料に対して継続的に実施されている

³ 伊藤幸司 2016 「保存処理の動向と展望 木質遺物」 考古学と自然科学第71号 pp. 31-51

方法は少ない。

1993年頃、糖類を含浸する保存処理方法の研究が今津節生氏（当時、奈良県立橿原考古学研究所）によって緒につき、1994年からは筆者が加わった。

当時、糖アルコールの一種であるラクチトールに注目し、他の糖との結晶性や吸湿性の比較試験を橿原と大阪の双方で幾度も繰り返した事が今でも鮮明に思い出される。

1年程の実験期間を経て糖アルコール含浸処理法（以下、「ラクチトール法」⁴）の実用化に至り、以後、多くの研究者の参加を得て研究、実資料への実施を積み重ねた。しかし、2008年、ラクチトールの安定的な供給が危ぶまれる状況となったために、方法的にはラクチトール法を継承し、主剤の転換を検討した。その際に第一の候補に挙がったのがトレハロースである。ラクチトールからの移行を図る研究の過程でトレハロースの優れた性状が明らかとなり、保存処理の対象が広がり、精度が飛躍的に向上した⁵。

トレハロース含浸処理法（以下、「トレハロース法」）は、含浸したトレハロース水溶液を温度・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、固めることを基本としているが、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となった。

本稿ではトレハロース法のより高い有効性を明確にするために、まず、先行するラクチトール法研究の概要を述べる。続いて、トレハロースの結晶化によって対象資料の固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、そして最新の木鉄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紹介する。

⁴ 本稿では高級アルコール法との混同を避け、また、主剤をトレハロースと明瞭に区別するため「ラクチトール法」とした。

⁵ 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2010 「糖アルコール含浸法からの新たな展開-トレハロースを主剤とする出土木材保存法へ-」 日本文化財科学会第27回大会研究発表要旨集 pp. 280-281

第2章 ラクチトール法

第2章 ラクチトール法

2-1 開発に至る経緯

2-1-1 PEG法からラクチトール法へ

文化財分野での出土木製品の保存処理はほとんどの場合、含まれている水を薬剤に置き換えるための含浸処理を行なった後、含浸した薬剤を固化することによって形状を安定化し、強度を向上させる。置き換える薬剤は水溶性のものと非水溶性のものがあり、それぞれに含浸処理方法、固化の方法が異なる。水溶性薬剤の場合、対象資料に含まれている水と薬剤を溶かした水溶液とを直接的に置換できるが、非水溶性薬剤の場合は出土木製品の中の水分を有機溶剤に置き換えるなど、1段階もしくは2段階の溶媒への置換工程を経てから薬剤を含浸させなければならない。また、有機溶剤を用いることによる危険防止に対応せねばならず、相応の設備や管理体制が必要となる。

世界的に最も普及し、成果を上げてきたのはPEG法である。我が国においても同様に、1972年頃、PEGの含浸に特化した装置が初めて製作されて本格的な保存処理が行なわれた¹。以来、今日に至るまでPEG法は最も研究され、実績を蓄積してきた。

用いるPEGは#4000（分子量3800程度）で、常温で固体、55℃程に加熱すると溶解して水に溶ける。このようなPEGの性質を利用し、対象とする出土木製品を加熱保温水槽（以下、「含浸槽」）中で温水に浸漬してそこへPEGを溶解し、低濃度から長い時間をかけて徐々に濃度を上げ、最終的にPEG 100%溶液にする。こうすることによって出土木製品に含まれている水分を完全にPEGに置換した後、出土木製品を含浸槽から取り出すことで温度を下げ、出土木製品中のPEGを固化させる。こうして失われた強度を回復し、安定した状態を保つのである。このように安全でシンプルな方法であることによって、PEG法は広く受け入れられてきた。

しかし、問題がないわけではない。

①含浸処理に長い時間（期間）を要する。

②樹種や劣化の程度によっては含浸処理中に変形を生じることがある。

¹ 沢田正昭・黒崎直 1974 「古照遺跡 発掘調査報告書 VIII 出土木材の保存科学的処理」 松山市文化財調査報告IV pp. 89-91

③置換の進行を見誤ってPEG濃度を早く上げると含浸処理中に変形を生じることがある。

④保存処理後の木製品を高温高湿度環境に置くとPEGが軟化して溶出することがあり、木製品を劣化させる。

⑤木製品中に含浸したPEGが酸化して分解し、溶出することがある。

①～③は含浸処理中の問題でPEGの分子量の大きさに起因するところが多い。④と⑤は保存処理後の保管中に生じるトラブルである。いずれにせよ、保存処理方法や手法、保存処理後の出土木製品の管理環境はPEGの性状に制約を受ける。

1988年、筆者が勤務する大阪市文化財協会では水漬け状態の出土木製品を2000箱ほど管理していた。この出土木製品を2トン（2000×1000×1000 mm）の含浸槽1台を用いてPEG法で保存処理すると、全てを終えるまでに50年を要するという試算が出た。加えて、日々の発掘調査で新たに出土する木製品の量を勘案すると、PEG法で劇的に”負債”が減る事は望むべくもなかった。つまり前述の①が最大の問題であり、これを根本的に打開できる新たな保存処理方法を求めた。

当時、PEGの短所を改善すべく幾つかの対処方法が研究・発表されていたが、多くはPEGを使用するものであったため、その性状による制約からは完全には解放されず、飛躍的な改善には至っていなかった。また、PEGを使用しない方法も存在したが、有機溶剤を使用したり、限られた条件の出土木製品にしか適用できない方法など、汎用性に欠けるものがほとんどであったため採用に踏み切らず、全く新たな方法を模索していた。

2-1-2 糖類含浸法へ

1994年頃、今津氏が糖類を含浸して結晶させる方法を研究していることを知った。これは、食品に用いられている糖類を使用するという安全性の高さに加え、PEG法と同様にシンプルな含浸手法であること、PEGに比べて分子量が小さく浸み込み易いので含浸処理期間を大幅に短縮できる等の利点があった。そして何よりも、研究の進展によっては非常に高い汎用性が得られる可能性を感じたことから、糖類を含浸する方法が有効であると判断して開発に参画、実用化に向けた研究に着手した。

今津氏がその主剤の候補としていたのはラクチトールであった。ラクチトールは自然界に存在しない、人工的に生み出された糖アルコールの一種である。今津氏はこれを出土木製品に含浸して結晶化・乾燥する方法の研究を進めていた。私が研究に着手した頃、今津氏は他の糖との比較実験を繰り返しつつ²、建築部材などの大型出土木製品への含浸処理を行なっ

² 今津節生 1993 「糖アルコールを用いた水浸出土木製品の保存（Ⅰ）—糖類含浸法とPEG含浸法の

て実績を上げていた。当方でも同様の実験を行なうとともに、大坂城関連遺跡から大量に出土している下駄や木簡などの小型木製品に適用するため保存処理手法の検討を始めた。

2-2 ラクチトール法の開発

2-2-1 ラクチトールの結晶性

ラクチトールはその水溶液の濃度・温度条件により無水和物・一水和物・二水和物・三水和物の4種類の結晶を生成する(Figure 1)³。

安定しているのは一水和物結晶・二水和物結晶で、含浸処理後の出土木製品中で生成させるのはこの2つの結晶形であることが望ましい。

無水和物は固結性のない粉状の結晶なので寸法安定性や強度が求められる保存処理には向かないが、限られた環境下でしか生成しないので、通常の保存処理、管理環境においては問題になることはない。

三水和物は非常に不安定な結晶で、含浸処理後の木製品に問題を生じる。三水和物結晶は70 w/w%以下・45℃以下の環境で結晶させると容易に生成し、吸湿しながら体積を膨張するために資料を破壊する恐れがある(Figure 2)。このように、三水和物結晶は文化財の保存処理には適さない結晶であるが、低濃度で結晶させなければ生成されることはないので当初は問題視していなかった。

それよりもラクチトール法の開発段階で最初に直面した問題は処理結果のばらつきであった。テストピースへの含浸処理実験を繰り返すうち、同じ条件で結果の良否がばらつき、再現性が低いことが判ってきたのである。

含浸処理実験の手順は、

- ① 40℃程度に加熱した20 %Bxラクチトール水溶液中にテストピースを入れ、しかるべき時間をかけて含浸し、温度を上げ濃度を上げる。
 - ② 70～80℃程度の加熱下で過飽和になるまで濃度を上げ、液面に結晶が析出し始めたら中からテストピースを取り出す。
 - ③ 取り出したテストピースの表面に付着している高濃度のラクチトール水溶液を熱湯で洗い流して水分を拭き取り、静置して結晶化する。
- というものであった。

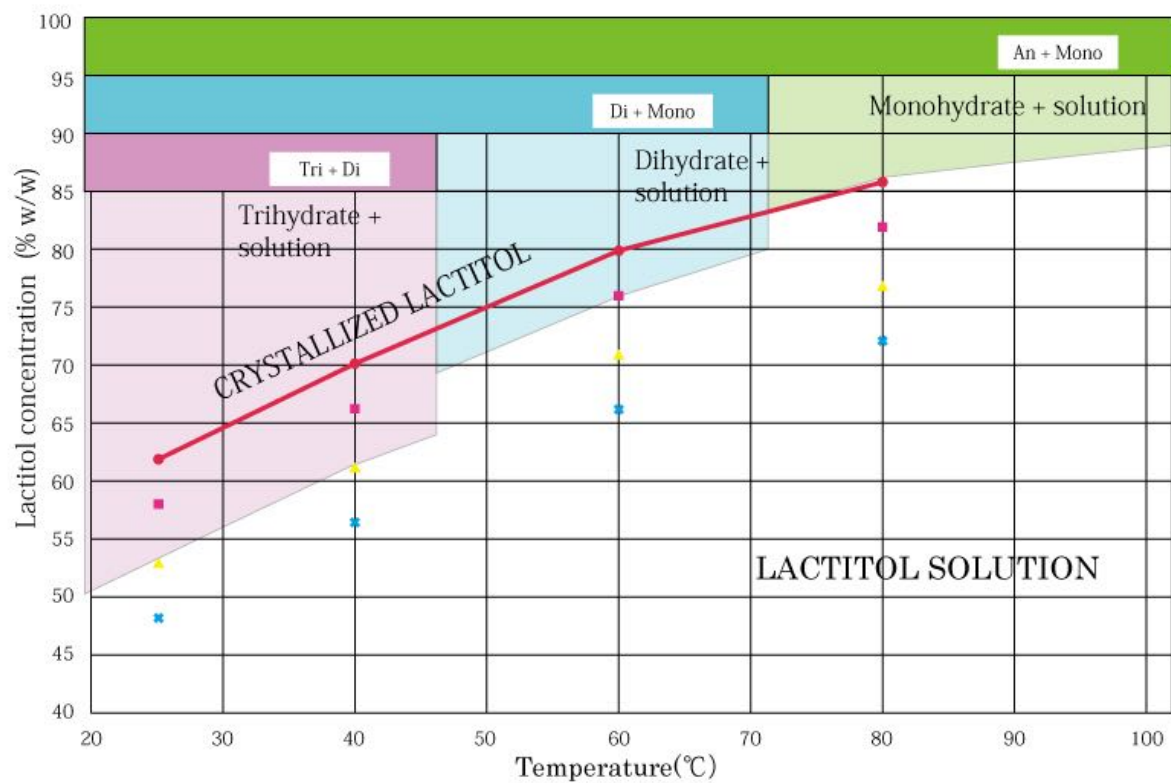


Figure 1 ラクチトールの結晶化条件図



Figure 2 ラクチトールの三水和物結晶（左）と一・二水和物結晶（右）

今から思えば、この方法ではラクチトールの結晶化に時間がかかり、テストピースに強度を与えるより先に変形を生じてしまう恐れがある。当時はその原因を完全に究明できてはいなかったが、結晶化のスピードが遅いことが原因の一つであることは実感していた。

Figure 3はその一例である。60×50×50 mm程のキューブ状のテストピースを85 %Bxまで含浸した後に静置していたところ、1週間程で上面に亀裂が入り広がった。これはラクチトールの結晶化が遅いためテストピース上方で水分が蒸発し、濃くなった溶液は下方に降りたために上部が希薄になり、更なる水分蒸発で上面に割れが入ったと考えられる。対して、下面は机に接していたために水分の放出が十分ではなく、薄っすらと結晶が析出してはいるが寸法安定性は良く、しっかり固まっている。

処理後寸法安定性のばらつきを解決するためには、最終含浸濃度（過飽和の程度）を管理して一律にすると共に、“含浸槽からの取り出し”から“変形を抑える強度（結晶量）が得られるまで”の時間をできる限り短くするために、核（シード）を与えることに着想した⁴。具体的には、含浸槽から取り出したテストピースの表面を洗浄した後、結晶の核となるラクチトール粉末をまぶして資料表面を覆うのである。結果、結晶化は速くなり、テストピースの寸法安定性は飛躍的に向上し、処理精度は安定した。これにより、実資料への実施に踏み切る事が出来た⁵。

2-2-2 処理精度の向上

三水和物結晶の生成は寸法安定性に大きな問題となるが、前述したように結晶化を図る濃度・温度の管理によって抑止できる。ところが、実際に最も多くのトラブルを引き起こした原因はこの三水和物結晶の生成であった。良好に結晶化・乾燥を終えて固まったと思っていたものが、時間を経てから表面が濡れ色になり、三水和物を析出し始める。この現象に直面



Figure 3 ラクチトール含浸後1週間静置したテストピース（中：上面、右：下面）

⁴ 金平糖の製法にヒントを得た。

⁵ 伊藤幸司・鳥居信子 1996「糖アルコール含浸法による脆弱遺物の処理例」第18回文化財保存修復学会講演会大会講演要旨集 pp. 64-65

した保存処理実施者の当惑は大きく、ラクチトール法の普及を阻む最も大きな壁となった。

このような現象が起こる原因を追及したところ、ラクチトールの非晶質化（アモルファス化）にある事が解った。身近なものに例えると、“砂糖”ではなく“硬い水飴”の状態になってしまったのである。“硬い水飴”で固化された出土木製品は、一見すると良好に保存処理を終えたかのように見える。しかし、アモルファスとなっているラクチトールは吸湿性が非常に高い。冬季のように低温で乾燥した環境ならばさほど問題はないが、梅雨時期のような高湿度になると表面で吸湿して“硬い水飴”の濃度が低下し、木製品が濡れ色となる。そして、この表面でのラクチトールの吸湿、希釈によって三水和物が生成され、出土木製品を破壊し始める。つまり、含浸処理後の結晶化工程で三水和物結晶を生成するのではなく、アモルファス化してしまったラクチトールの吸湿によって”二次的”に三水和物結晶を生成してしまうのである。

なぜラクチトールのアモルファス化が起こったのか、問題が生じたケースの作業手法を調査したところ、2つの原因が明らかになった。

ひとつは、80 %Bx程度まで含浸し取り上げた後、結晶化を促進しようとして短時間のうちに著しく温度を低下させたことである。これによって極度の過飽和状態となって水分活性が低下したために結晶ができなくなり、非晶質の状態で固化する。

これを防ぐためには前述のように”核”を与えると共に、温度を管理することが有効である。木製品全体にラクチトール粉末をまぶした後、50℃程度に保温する。更には、50℃定温ではなく、10℃と50℃の間を繰り返し上下することによって効果的に結晶化を図る事が出来る⁶。実験により35℃程の時に結晶を多く析出することが判った。この際に析出する結晶は一・二水和物の偽晶を多く含んでいるが、この偽晶は一・二水和物の本品に遷移して安定するので問題ない⁷。

もうひとつは、ラクチトールの最終濃度を上げ過ぎたことにある。当時、出土木製品の保存処理に携わる者のほとんどはPEG法の経験があり、“含浸処理は高濃度まで上げることが望ましい”という既成概念が身体にこびりついていた。これに加え、“ラクチトールは低濃度で結晶を図ると問題を起こす三水和物結晶を生じてしまう”という恐怖心もあり、つい必要以上に濃度を上げてしまう傾向があった。聞き取り調査をしたところ、望ましい最終含浸濃度である80 %まで上がっていることを確認した後、すぐに取り上げることをせずに加熱含浸したまま数日、長い時には数週間そのまま置いている例が少なくなかった。その間に水分が蒸発して煮詰まり、濃度は必要以上に上がってしまっている。“濃度が低いことは

⁶ 伊藤幸司 2006 「糖アルコール含浸処理における固化・乾燥工程の検討-最終含浸濃度と結晶化の環境について-」 日本文化財科学会第23回大会研究発表要旨集 pp. 232-233

⁷ 畠山静夫氏、小関宏明氏（東和化成工業株式会社、当時）のご教示による。

まずいが、上がる事は良い”、とする既成概念があるために、そのまま取り上げ作業を行なってしまったのである。当然のことながら高濃度ラクチトール水溶液は結晶することなくアモルファス化する。結晶化を促進しようとして温度を下げれば、より粘度が上昇して水分活性が低下、アモルファス化が進む。

出土木製品の中でアモルファス化したラクチトールは、そのまま結晶へと遷移させることは出来ない。再度、出土木製品を温水に浸してラクチトールを抽出し、適正な濃度まで含浸し直さねばならない。

このようなトラブルを避け、ラクチトールのアモルファス化を防いで良好に保存処理を終えるためには、

- ① 適正な最終含浸濃度を越えないこと。
- ② 核を与えて結晶化を促進すること。
- ③ 結晶化工程で温度管理すること。

という3つを理解して厳守しなければならない。これにより、適正な結晶をできる限り短時間のうちに出土木製品中で生成し、形状を保持するための固化物を得るのである。

中でも③の温度管理については安定した結果を得るために重要な要件であるので、その根拠となる実験の概要を次項に紹介する。

このようにラクチトール法が普及することに伴って現出した様々な問題を明らかにし、実験を行ない、解決した。その研究内容は、都度、学会などで公表した。都合の良いことも悪いことも衆目に晒して多くの研究者からの意見を得ることが、処理精度ばかりでなく信頼性を向上することにも繋がったと考えている。

2-2-3 安定した結晶の生成に向けた実験

1994年に開発に着手してからトレハロース法への転換を図る2008年までの間、ラクチトール法の処理精度を高めるべく様々な研究、改良を行なった。ラクチトール法の採用機関も増え、それに伴いトラブルの件数も増加した。その内容を精査したところ、含浸処理中の問題はほとんど無く、固化・乾燥工程でのトラブルが多いことが明らかになった。その要因は三水和物結晶の生成であった。

三水和物結晶の生成は、木製品中のラクチトール水溶液濃度と乾燥する際の温度の条件によって引き起こされることが知られていたが、実際上はラクチトールの性状というよりも処理手法に問題があって生じていることが判った。

ここでは問題を解決すべく行なったラクチトールの結晶化の進行と温度に関する知見を記す。

<結晶化・乾燥工程の再考と機器の設計>

2005年頃、「最終含浸濃度をまもり、指導されたとおりの方法で作業を行なっているのに失敗が生じる」という相談を受けることが何度かあった。詳しく聞いたところ、上手く保存処理を終えたつもりの出土木製品がある時から湿っぽくなり、表面がベタつき、更には三水和物らしき結晶が生じる、という症状が現れたらしい。

この症状は、アモルファス状態で固化していたラクチトールが温湿度環境の変化によって表面で吸湿し、再溶解することで表層の濃度が希薄になり、三水和物結晶が生成したものと思われる。この症状が現れるのは、最終含浸濃度を上げ過ぎてしまったことが考えられるのだが、最終含浸濃度が適正であっても発症したのである。

私にはこのような事例の経験がなかったため、他機関との作業上の違いを詳細に検討してみた。すると、三水和物の生成を抑止するため50℃での結晶化・乾燥が望ましいことは周知されているが、結晶化・乾燥のための手法は機関毎に異なっていることが明らかになった。

私が行なった様々な実験の中で、60℃程度の温度環境であっても密閉された熱風循環式乾燥器の中で常時温風が当たっていると無水和物結晶が生成され、資料にトラブルが生じることがあった。これを教訓にして、早い段階から気密性の高い熱風循環式乾燥器は使用せず試験管乾燥器を用いて結晶化を図っていた。使用していた試験管乾燥器は50℃の定温送風で、タイマーによって最長4時間で電源が切れる。このため、研究室のスタッフが在室している平日日中は連続稼動できても、夜間・休日は停止して庫内の温度が低下する。つまり、50℃→室温→50℃→室温を繰り返していたのである。

この点に着目し、以下の実験を行なった⁸。

実験 1

目的)

温度環境による結晶化の進行を映像記録し、結晶化に効果的な温度帯を検討する。

方法)

恒温恒湿器中でラクチトール水溶液の結晶化を図り、その生成を撮影して視覚的に比較した。ラクチトール水溶液は透明のガラス瓶に入れ、恒温恒湿器の窓越しにインターバル撮影

⁸ 伊藤幸司 2006 「糖アルコール含浸処理における固化・乾燥工程の検討-最終含浸濃度と結晶化の環境について-」 日本文化財科学会第23回大会研究発表要旨集 pp. 232-233

(10分に1秒) した。

実験 1-1

条件)

実験溶液： 糖度 65 %Bx、70 %Bx、75 %Bx、80 %Bx、85 %Bx、90 %Bx

各Seed入・無の2パターン

温度環境： 定温と変温の2つのパターン

定温パターン 50 °C、40 °C、30 °C、20 °C、10 °C、0 °C

変温パターン 40 °C ⇄ 50 °C、30 °C ⇄ 50 °C、20 °C ⇄ 50 °C、10 °C ⇄ 50 °C、
0 °C ⇄ 50 °C

実験 1-2

条件)

実験溶液：75 %Bx ・ 80 %Bx ・ 85 %Bx、各Seed入

温度：次の条件をエンドレスで繰り返す

- ① 20 °C (2時間) →6時間→ 50 °C (2時間) →6時間→ 20 °C (2時間)
- ② 10 °C (2時間) →6時間→ 50 °C (2時間) →6時間→ 10 °C (2時間)
- ③ 0 °C (2時間) →6時間→ 50 °C (2時間) →6時間→ 0 °C (2時間)

結果)

低濃度ラクチトール水溶液の温度降下に伴う三水和物結晶の析出は予想以上に速いことが判明した。大型木製品などのように結晶化・乾燥工程で温度管理が出来ない資料については、最終含浸濃度を確実に上げることが非常に重要であることを再認識した。また、どの濃度であっても20 °C以下では結晶の生成が著しく遅くなる。これは粘度が高くなり水分活性が低下するためである。これらの実験により、50 °C定温におくよりも温度を上下させることによって良好な結晶が生成することが判明した。

50 °Cはラクチトールの三水和物結晶が溶解する温度でもある。温度を下げた際に生成した結晶に三水和物結晶が混じっていても、50 °Cとの間で上下させれば溶解・再結晶を繰り返し、水分が蒸発してラクチトール水溶液の濃度が上昇することで一・二水和物結晶の生成に傾いてゆく。この方法は、最終含浸濃度が理想値に達しなかった場合にも有効性がある。逆に、理想値までラクチトール水溶液の濃度を上げていても、低い温度環境に置いたままにすると結晶化の進行は非常に遅くなり、出土木製品に変形を生じる恐れがある。

このような研究結果を鑑みて、ラクチトール法に特化した装置を設計、製作した(Figure

4)。同装置は含浸処理室(写真右側、有効寸法 W2750×H1800×D1500 mm)と結晶化促進室(写真左側、有効寸法W2700×H900×D900 mm)からなっている。含浸処理室は大型の熱風循環式乾燥器である。対象資料に合わせて容器単位で個別に含浸を行なうことができるため、処理効率や処理精度が向上した。また、結晶化促進室は50℃程度で加湿加熱するための装置である。含浸処理室と連動させて湿った排気を循環させることもできる。これにより、結晶化工程での温湿度管理が困難だった中・大型木製品の処理精度を向上することができた。

2-2-4 基本的な保存処理方法

ラクチトール法の場合、三水和物結晶の生成や非晶質化などに至るトラブルの要因を避けるために最終含浸濃度は80 %Bx程度まで上げる。そして、取り上げ後の結晶化促進のためにシードを与え、温度管理することが望ましい。これを遵守しさえすれば、使用薬剤の安全性、処理期間の短縮、保管条件の緩和、木鉄複合材への適用などのメリットがあり、他の方法とは一線を画する優位性がある。

様々な実験の結果に基づいて導き出した結果から、最終的に推奨できる基本的な作業の概要は次のとおりである⁹。

- ① 記録・登録－ 実測、写真撮影、データカードへの登録、など。
- ② 脱色・洗浄－ キレート剤を使用して鉄分を抽出する。また、お湯に漬けてできる限り汚れを抜く。この際、後の菌類の繁殖や悪臭の発生を抑えるために、許される範囲で水温を上げて殺菌し、防腐剤に浸漬することをお勧めする¹⁰。
- ③ 含浸処理－ 出土木製品中にラクチトール水溶液を含浸する。加熱しながら20 %Bxから80 %Bx程度まで徐々に濃度を上げ、含んでいる水分とラクチトール水溶液を置換する。
- ④ 取り上げ（一次洗浄）－ 含浸槽から取り出し、表面に付着しているラクチトール水溶液を60℃以上の湯で素早く洗い流す。
- ⑤ 結晶化促進－ 表面の水分を拭き取り、結晶の核となるラクチトール粉末をまぶす。温度管理をしながら天地返しをし、結晶化を促進する。温度管理は50℃と10℃とを上下させることが望ましい。これを繰り返しながら、重量変化を測定して終了を判断する。
- ⑥ 表面処理（二次洗浄）－ 結晶化が進行して強度が得られた後、木製品表面のラクチトール粉末をぬるま湯で洗い流す。
- ⑦ 乾燥－ 二次洗浄で濡れた木製品の表面を乾かす。温度管理しながら天地返しをする。

⁹ 伊藤幸司 2003 「糖アルコール含浸法の進展と注意点」 沢田正昭編 遺物の保存と調査 クバプロ pp. 74-77

¹⁰ 防腐剤の中には糖の結晶を阻害するものがあるので前もって確認し、適したものを使用する。

⑧ 接合・復元ー 各種接着剤・補填材が使用できる。ラクチトールで接合することも可能である。

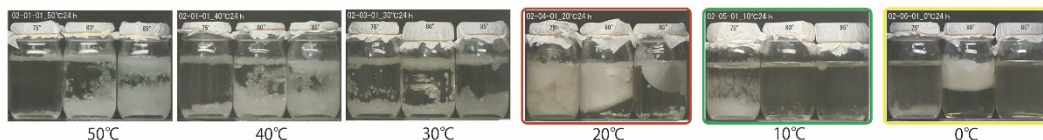


Figure 4 含浸処理室（右）と結晶化促進室（左）

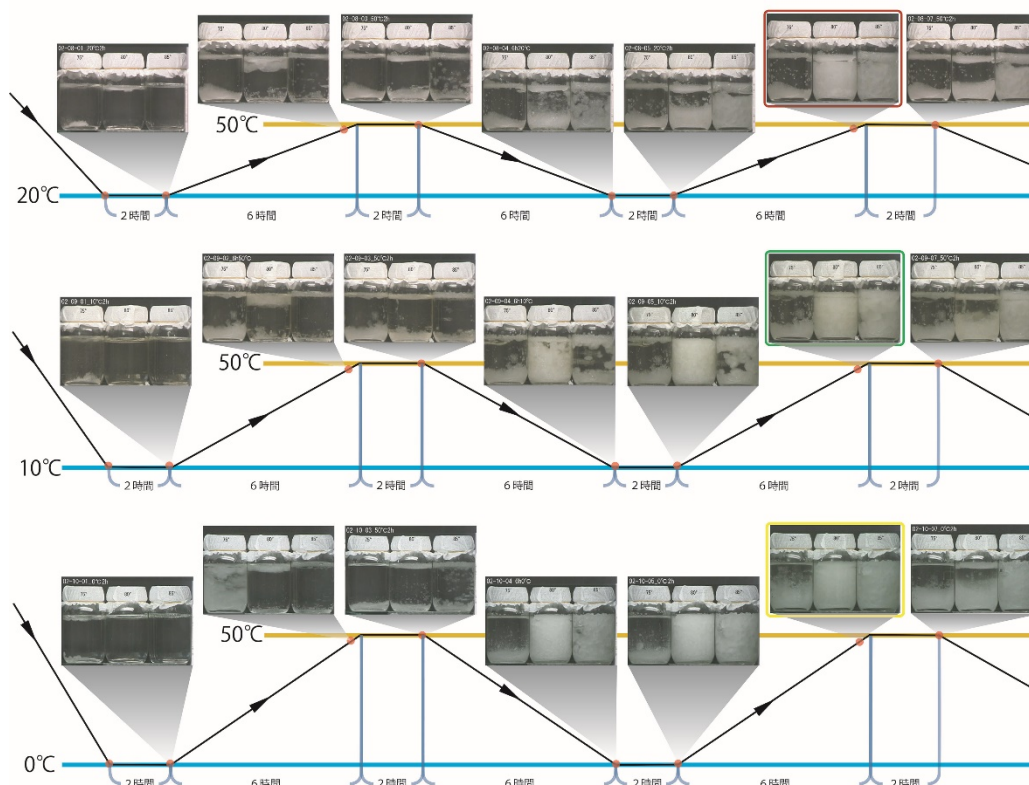
糖アルコール含浸処理における固化・乾燥工程の検討 ー最終含浸濃度と結晶化の環境についてー

伊藤 幸司(財団法人 大阪市文化財協会)

1.一定温度で結晶化 各糖度(濃度)溶液が設定温度に到達してから24時間後の状態



2.温度を変動させて結晶化 50℃と設定温度(20℃・10℃・0℃)との間を上下させた場合



3.まとめ - 温度を変動させることにより結晶化を促進することができる

- 結晶の生成と種類
結晶の形状は3種類－(A)粒状の結晶、(B)綿状の結晶、(C)壁などに付着して成長する結晶
結晶化の進行も三様－(A)は液中で降る、(B)は湧き出す、(C)はゆっくりと核から伸びる
結晶の正体－(A)は擬晶、(B)は三水和物、(C)は一水和物・二水和物
- 結晶化工程の注意点
温度低下に原因する三水和物の生成は予想以上に早く、同様にアモルファス化も容易に起こりうる
三水和物の生成とアモルファス化は並行して起こる場合があり、木器中で双方が共存している可能性がある
- 木器処理への適用
「結晶の析出速度」・「乾燥(水分蒸発)速度」・「粘度」の3つのバランスが重要 = 温度管理でコントロール
⇒木器中の溶液の条件は一定にできない
⇒温度を変動することにより、最も結晶化しやすい温度を通過させ、結晶を促進する
⇒変動させるべき温度域は最終含浸濃度から判断する
(当実験では、糖度85°の場合、50℃と0℃の間を一定時間上下させることで最も早く結晶化できた)
- 実施方法
50℃程(三水和物の溶解温度である48℃を上回る程度)で保温できる装置(容器)中で結晶化を図る
スイッチを適宜ON/OFFすることにより外気温度と50℃との間を上下させる

¹¹ 伊藤幸司 2006 「糖アルコール含浸処理における固化・乾燥工程の検討-最終含浸濃度と結晶化の環境について-」 日本文化財科学会第23回大会研究発表ポスター

第3章 トレハロース法の確立

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

トレハロース法の研究を開始したのは2008年である。しかし、トレハロースを主剤とすることが検討されたのはこの時が最初ではなく、今津氏が糖類含浸法の研究に着手した1993年、主剤とする糖の第一候補に挙がっていた。しかし、当時トレハロースは人為的に作り出すことができておらず、自然界に存在するものを抽出していたため1kg3～5万円の非常に高額な糖であった¹。当然のことながら大量の糖を溶解して使用する出土木製品の含浸処理に採用することはできず、それに代わるものとしてラクチトールを選択したのであった。

1995年頃、トレハロースはデンプンから人工的に生産できるようになり、価格は従来の100分の1程度にまで下がった。これにより、含浸処理の主剤として用いることは可能になったが、その頃には我々のラクチトール法の研究も進んでおり、実用化段階に達していたため主剤をトレハロースに転換することはしなかった。

ラクチトール法において、結晶阻害を起こさせるためにトレハロースを添加剤として用いることがあった。糖類の多くは他種の糖を添加することで結晶阻害を起こす性質がある。ラクチトールも例外ではなく、この性状を利用してラクチトールが三水和物を析出する条件下で結晶を生成しないようにするためにトレハロースを添加した^{2,3,4}。

例えば、出土木製品の保存処理において、どの程度まで濃度を上げることができるかは、対象資料が何度までの加熱に耐えられるかによる。近世期の出土漆製品の多くは、長期間にわたって60℃以上に加熱すると漆膜の脱落やカールなどトラブルが生じることが分かっている。このために加熱を55℃以下に抑える必要があるのだが、この温度で含浸できるラクチトール水溶液の濃度は三水和物結晶が生成する危険領域をクリアできていない。これを防ぐために、主剤であるラクチトールにトレハロースを添加して、三水和物を生成する温度濃度

¹ 川口恵子編 2011 「トレハプロファイル」『トレハブック トレハを知り、和菓子を創る』 株式会社林原商事 pp. 2-3

² 西口裕泰・伊藤幸司・鳥居信子・今津節生・北野信彦 1999 「糖アルコール含浸法による漆製品の処理」日本文化財科学会第16回大会研究発表要旨集 pp. 174-175

³ 今津節生 2000 「糖の混合による糖アルコール含浸法の改良」日本文化財科学会第17回大会研究発表要旨集 pp. 42-43

⁴ 伊藤幸司・鳥居信子・今津節生・西口裕泰 2000 「糖アルコール含浸法における処理効率の向上」日本文化財科学会第17回大会研究発表要旨集 pp. 196-197

領域で結晶することを抑止していた^{5,6}。しかし、結晶阻害効果を得るために添加したトレハロースは10 w/w%程度にすぎず、トレハロースを主剤とする研究を始めてはいなかった。

3-2 基本的な性状

トレハロースおよびその文化財保存への適用について論を進める前に、トレハロースの基本的な性状について簡単に触れておく。

トレハロースはグルコースが 2個結合した非還元性の糖質で、二糖類に属し、分子量は 342である。2分子の水と結合して 二水和物（dihydrate 分子量：378）の結晶となる。この二水和物結晶は融点が97 °Cで、25 °C・90 %RHの環境に7日間置いても全く吸湿しない⁷。

トレハロースは動植物界に広範囲にわたって存在する自然の糖である。かつては人工的な生産ができず、天然物から抽出するほかなかったが、1995年、株式会社林原が酵素を用いてデンプンから直接トレハロースを生産することに成功した。これによって大量生産が可能になり、現在は400円/kg程度までコストダウンし、食品に多用されているのを始め、医薬品、化粧品、新素材の開発など様々な分野で用いられている⁸。

トレハロース水溶液は酸性環境下でも安定性に優れており、出土木製品から発生する酸などの影響によって酸性化した溶液中でもほとんど分解しない。また、溶液を長期にわたって加熱しても分解はなく、安定した状態を保つ。たとえば、蔗糖やラクチトールと比較しても、極めて安定である⁹。ただし、これらは純粋なトレハロースの特性であり、保存処理に用いているトレハは長期間にわたる加熱含浸処理中に極くわずかではあるが分解が認められる。これはトレハに含まれている不純物（グルコース）が分解したことが主な要因であると考えている。

⁵ 伊藤幸司・藤田浩明 2008 「糖アルコール含浸法における固化・乾燥工程の検討（その2）-トレハロースを添加した際の結晶促進方法-」 日本文化財科学会第25回大会研究発表要旨集 pp. 340-341

⁶ トレハロースの添加による結晶阻害は、必要な結晶量が得られるまでの時間が長くなるというマイナス面がある。

⁷ 姫井佐恵・川口恵子・高倉幸子・横山せつ子 2014「トレハロースの基本物性」『TREHA BOOK トレハを知り、糖を知る-洋菓子編-』 株式会社林原 pp. 1

⁸ トレハロースは多方面で活用、その高い有効性が知られている。その内容については『トレハロースシンポジウム記録集』や株式会社林原の公式ホームページをご覧ください。

⁹ 川口恵子編 2011 「第4章トレハを極める」『トレハブック トレハを知り、和菓子を創る』 株式会社林原商事 pp. 99-119

3-3 濃度とその測定

含浸処理の工程では日常的な濃度管理が必要だが、トレハロース水溶液濃度の厳密な測定は日々の作業に即応できるとはいえない。よって、「Brix計（糖度計）」での読み取り値を濃度として使用している。ここでは、Brix計を使用する意図を説明する。

厳密にトレハロースの濃度を示す場合、純粋な無水和物相当のトレハロース重量を計算せねばならない。保存処理に使用しているトレハは二水和物結晶であるため2分子の結晶水を持っており、不純物も含んでいる。よって、これらを除いた純粋なトレハロースの無水和物結晶に相当するように換算する必要がある。

トレハの二水和物結晶は結晶水として9.5 w/w%ほどの水分を含有している。また、不純物としてグルコースなど他の糖質を含んでおり、純度は98 w/w%程度である¹⁰。製造ロットによって多少異なるが、ここでは9.5 w/w%の水分を含み純度は98 w/w%として計算してみる。

例えばトレハ50 g を50 g の水に溶解する場合、

$$50 \text{ g} \times (1 - 0.095) = 45.25 \text{ g}$$

が水分を除いた糖質の量となるので、糖質の濃度は45.25 w/w%となる。

更に糖質分から不純物分を除くと

$$45.25 \text{ g} \times 0.98 = 44.345 \text{ g}$$

となり、トレハ50 g を50 g の水で溶解した時のトレハロースの濃度は44.345 w/w%である。つまりトレハは88.69 w/w%の純粋な無水和物トレハロースを含んでいることになる。

さて、実際の含浸処理作業では都度この計算で重量を算出して含浸溶液を調合して使用しているのではなく、より高濃度のトレハ水溶液を加えて段階的に濃度を上昇させる事が多い。保存処理実施者はその濃度を把握し、必要があれば再調整しているのが現実であり、簡便に、短時間で測定するために多くの方は「Brix計」を用いている。

Brix計は糖度計とも呼ばれ、蔗糖水溶液の屈折率を蔗糖の質量百分率に割り付けることで濃度を示す。例えば、蔗糖水溶液をBrix計で測定し「30」の値となった場合、「30 w/w%の蔗糖（固形分）を含む水溶液」、つまり「濃度30 w/w%の蔗糖」を意味している。蔗糖以外の水溶液を測定して読み取り値が30となった場合は、「蔗糖30 w/w%水溶液の屈折率に相当する固形分」を含有していることを示している。ただし、糖以外の成分でも屈折するため、必ずしも含有する糖の量のみを示しているわけではない。また、蔗糖とトレハロースの屈折率も異なる。

¹⁰ （株）林原 三宅章子氏のご教示による。

蔗糖とトレハロースの濃度の相関性を知るために、トレハ水溶液濃度（w/w%）とBrix（%Bx）の相関、先の換算方法によるトレハロース水溶液濃度（w/w%）とBrix（%Bx）の相関を調べた¹¹。

Figure 1はトレハ（w/w%）とBrix（%Bx）の、Figure 2はトレハからトレハロースの濃度（w/w%）を換算した値とBrix（%Bx）の相関性を示したグラフである。いずれも等値ではないが高い相関性を示している。トレハ濃度に対照するとBrixの読み取り値は低く、トレハロース濃度に対照するとBrixの方が高い値を示している。

トレハロース法においては実作業上での簡便性を考慮し、かつ保存処理実施者間での濃度認識に齟齬をきたさないように、Brix計での読み取り値をトレハロースの濃度として用いてきた。含浸処理工程における濃度管理は、開始濃度と完了濃度、その間の日々の濃度を把握し、濃度を適正に調整することが主な目的である。このため、Brix計が示す値が意味している内実を理解していれば、その値を含浸処理工程における濃度管理の基準尺度として用いることは何ら問題ないと考える。先行するラクチトール法でも同様の手法によって濃度管理をしてきており、問題は生じていない。よって、本稿でもトレハ水溶液のBrix計での読み取り値を、水溶液中のトレハロース濃度（%Bx）として用いる。

3-4 固化物の生成

Figure 3にトレハロース水溶液から固化物である結晶や非晶質を析出させる条件、遷移させる条件を示した¹²。

トレハロース水溶液から生成する固化物には結晶と非晶質がある。

結晶には無水物結晶・二水和物結晶という二つの結晶形がある。

二水和物結晶は、トレハロース水溶液の濃度・温度を調整して過飽和状態にすれば、その程度に応じた量が得られる。二水和物結晶は吸湿性が低く安定した結晶である。安定した砂糖の結晶という意味では氷砂糖の状態をイメージしていただきたい。

無水物結晶は、二水和物結晶を真空状態で乾燥・脱水し、水分子を切り離すことで得ることができる。水溶液から直接生成できないことはないが、この操作の方が効率的である。無水物結晶は非常に不安定で吸湿し易い。吸湿すると水分子と結合して二水和物結晶に遷移し、安定する。

次に非晶質についてであるが、ラクチトールの非晶質は非常に不安定でトラブルの原因と

¹¹ 使用したBrix計はATAGO社製「Pen-J」である。測定温度は実際の保存処理に沿うように「濃度+10」℃とした。

¹² 各状態の間の遷移は可逆的であるが、この図では二水和物に向かう方法について示した。

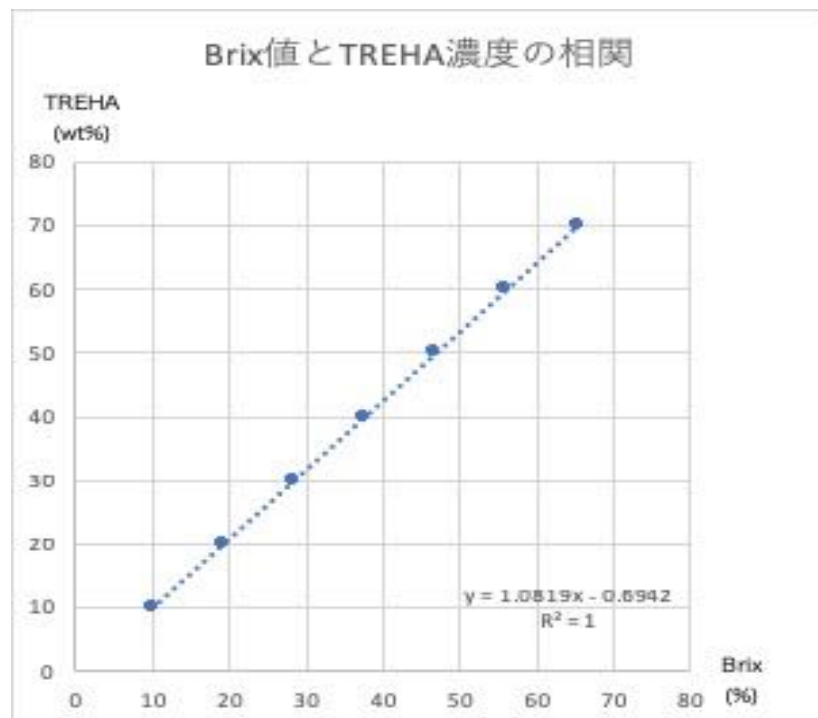


Figure 1 Brix値とTREHA濃度相関グラフ



Figure 2 Brix値とトレハロース濃度相関グラフ

なることを前述した。しかし、トレハロースの場合は、他と比べ安定している。

非晶質にはガラスとラバーの二つの状態がある。名称が示すようにガラスは流動性がなく、ラバーは条件によって程度の差はあるが流動性をもつ。それぞれ、べっこう飴と水あめをイメージしていただきたい。トレハロースガラスは高湿度環境に置くと表面で吸湿し、トレハロースラバーに遷移する。トレハロースラバーは二水和物結晶に遷移して安定する。つまり、無水物結晶、トレハロースガラス、トレハロースラバーは吸湿などによって二水和物結晶に遷移して、安定化する。しかし、トレハロースガラスから二水和物結晶に一足飛びに遷移することはない。また、トレハロース水溶液とトレハロースラバー、トレハロースラバーとトレハロースガラスの境界について、外観からの識別は非常に難しい。

結晶、トレハロースラバー、トレハロースガラスについて、工業製品や実験室での意図的な生成以外で混在なく純粋なものを得るのは困難である。文化財の保存処理においても、結晶・非晶質が混在した状態で固化物になっている¹³。

3-5 トレハロースの優位性

ラクチトールとトレハロースの比較をTable 1に掲げた。

Table 1 ラクチトールとトレハロースの基本的物性の比較

	ラクチトール	トレハロース
融点	102～105℃（1水和物）	97℃（2水和物）
溶解度(g/100g水)	169.7g（25℃）	91.4g（25℃）
甘味度	40（対砂糖100）	45（対砂糖100）
分子量	362（1水和物）	380（2水和物）
吸湿性	RH85%以下吸湿性なし	RH90%以下吸湿性なし

繰り返しになるが、ラクチトールは工業的に生み出された人工の糖で天然自然には存在しないのに対し、トレハロースは動植物界に広範囲に渡って存在する自然の糖である。トレハロース水溶液は酸性環境下でも安定性に優れている。出土木製品の含浸処理中には木材から抽出される酸などの影響で含浸溶液は酸性化されるが、トレハロース自体はほとんど分解されない。また、トレハロース水溶液を加熱しても安定した状態を保つ。このような、対酸・対熱の安定性は、長期間にわたって加熱される出土木製品の含浸処理においては非常に重要な長所である。

¹³ 亀田のぞみ・岡田文男 2014 「トレハロース含浸処理後木材の走査電子顕微鏡観察」 日本文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 318-319

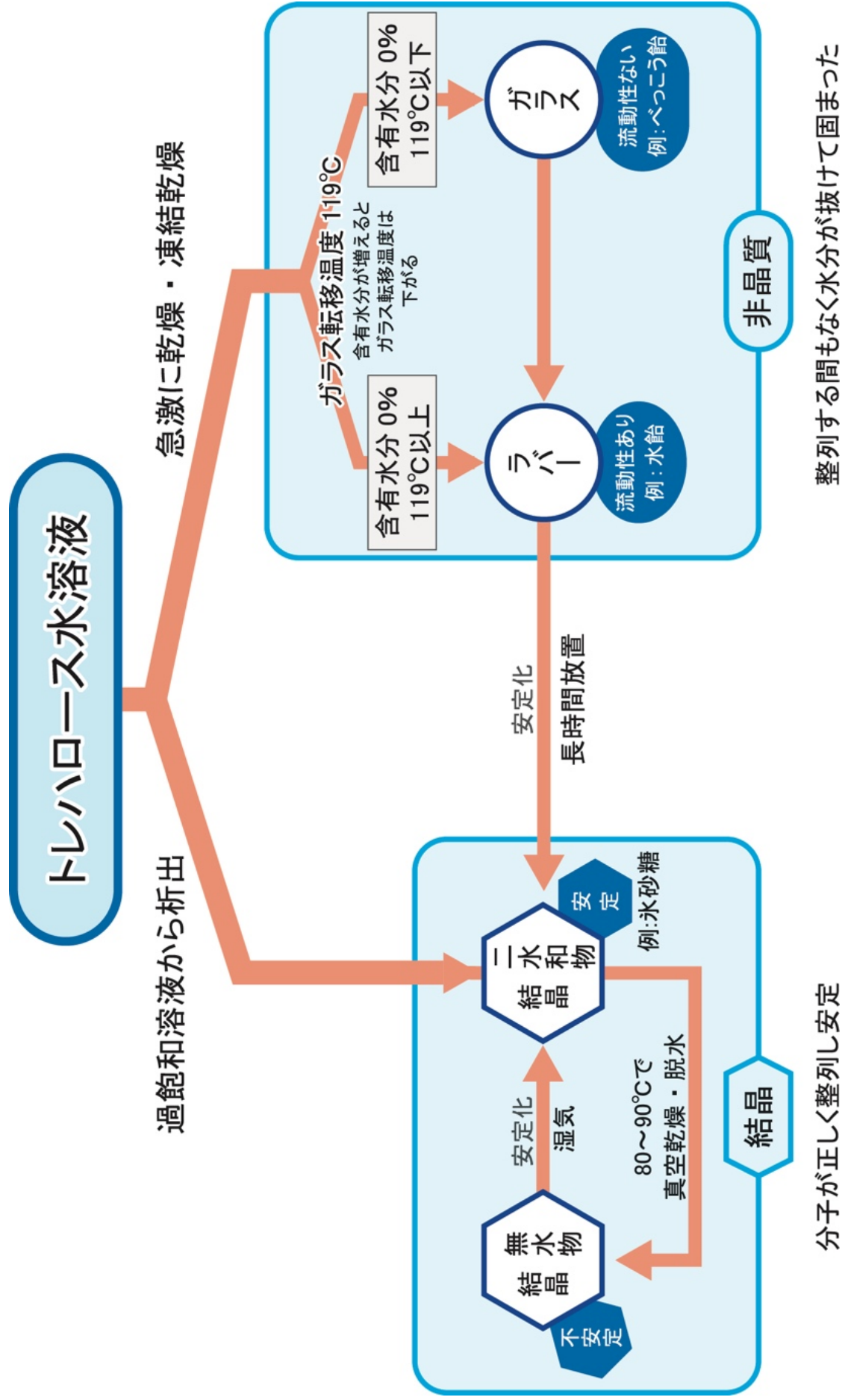


Figure 3 トレハロース水溶液の遷移図

更に、トレハロースの二水和物結晶は吸湿性が極めて低く、臨界比湿度（Critical Relative Humidity, CRH）95 %RHまで吸湿しない。湿度が低いヨーロッパで使用されている蔗糖の臨界比湿度が83 %RH、ラクチトール（一水和物結晶）の臨界比湿度が85 %RHであることと比較しても、トレハロースの二水和物結晶の耐湿度性能は極めて優れている。このことから、含浸主剤がトレハロースであれば高温多湿の日本や東南アジア諸国の気候環境であっても、保存処理後の吸湿によって問題が生じることは極めて低いと思われる。

トレハロース法への転換は、ラクチトール法の手法を継承することを前提としていた。手法的には出土木製品を加熱・保温したトレハロース水溶液中に浸漬し、含まれている水分と置換する。必要濃度に達した後に取り上げることで、含浸されたトレハ水溶液が過飽和となって結晶や非晶質を生成して固化することによって変形を抑え、強度を回復するのである。その研究の過程でラクチトールに優る2つの大きな適性が明らかになった。

第一は結晶化のスピードである。

トレハロースを主剤にするに当たって最も危惧したのは、ラクチトールに比べて水への溶解度が低いことであった。トレハロース、ラクチトール、蔗糖の水への溶解度グラフをご覧ください(Figure 4)。トレハロースは低温域での溶解度が低く、10℃での溶解度はラクチトールよりも20 %程度低い。しかし、トレハロースは高温域での溶解度が高いため、その溶解曲線は他の2つの糖に比べて急角度に上昇している。

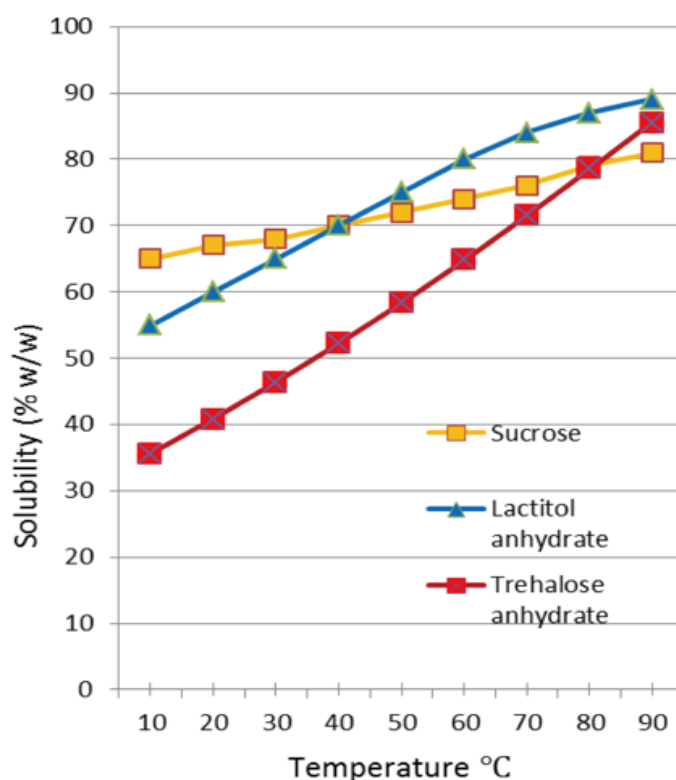


Figure 4 蔗糖・ラクチトール・トレハロースの水に対する溶解度

ラクチトール法では一水和物結晶を生成させるために最終含浸濃度を必ず80 %Bx程度にまで上げなければならない。その際の液温は粘度を下げるために80～85 ℃にする。これに対して、トレハロース法では溶液の濃度にかかわらず過飽和分の二水和物結晶が生成される。そして最も濃度を上げて70～75 Bx%程度なので加熱温度は80～85 ℃、つまりラクチトール法での最終含浸濃度の温度と変わらない。

他と比べて低温での溶解度が低いという性質は、含浸後の固化の段階でより多くの結晶を得ることに繋がる。ラクチトールを主剤とする場合、結晶化を促進するために核となるシード（ラクチトール粉末）を与えることが必要であった。トレハロース法でも最初の頃は結晶化を促進すべく含浸処理後の出土木製品にトレハロース粉末をまぶしていた。しかし、含浸槽から取り上げる作業を重ねていく中で、作業者の手に付着したトレハロース水溶液がごく短時間のうちに粉状となり、出土木製品表面も温度の低下によって見る見るうちに結晶化してゆくことを体感した。その結晶化スピードは非常に速く、シードを付けようとしても付けられないほどの速さで進行するため、現在ではシードを与えることはしていない。

第二は安定した結晶を生成することである。トレハロースはラクチトールの三水和物結晶のような不安定で問題を生じる結晶を生成しない。

ラクチトールには無水和物から三水和物までの4つの結晶形があり、結晶化工程において温度・濃度を操作して適正な結晶を生成させなければならない。特に、処理後の安定性を著しく損なう三水和物結晶を生成させないようにしなければならない。

これに対してトレハロースは無水物結晶と二水和物結晶の2種類の結晶形しかない。通常の場合では無水物結晶を生成することはない。つまり、文化財の保存処理において、含浸処理後の過飽和操作によって生成する結晶は最も安定する二水和物結晶のみなのである。結晶化を図る際の周囲の気温と、含浸したトレハロース水溶液の濃度によって生成する結晶の量は異なるが、温度・濃度に関わらず生成する結晶は全て二水和物結晶で安定しているということは非常に大きなメリットである。

3-6 トレハロースへの転換のための二つの実験

ラクチトールからトレハロースへの転換を図る際に、双方の性状の差異から問題が生じることを懸念して基礎的な実験をいくつか行なった。それと併行して、少タイレギュラーな目的に対してトレハロースという素材がどの程度まで対処できるかを調べるために2つの実験を行なった。

実験 1

目的)

トレハロースによって得られる保湿性を検討する。これは発掘現場での利用を想定したものである。

方法)

トレハ水溶液に常温で1時間浸漬した後、発掘現場での環境を想定して扇風機で1週間送風、乾燥した。

条件)

テストピース：含水率750 %程度、直径50 mm 厚さ20 mm程に切断

実験溶液：0 %Bx、10 %Bx、20 %Bx、30 %Bx、40 %Bx、50 %Bx

結果)

期待した保湿効果は全くなくほぼ絶乾状態になっていたが、完全に乾燥しているにも関わらず、変形が抑えられていた。Figure 5は0 %Bx、10 %Bx、50 %Bxの乾燥前後の比較である。特に50 %Bxの寸法安定性は高い。手にしてみると非常に軽く、十分な固化物が得られているとは言い難いにも関わらず、外観に大きな問題は生じていないことに驚かされた。

実験 2

目的)

「含浸するトレハの濃度」と「含浸時間」から、「含浸された固形分の量」と「変形抑制効果」の関連性を調べる。

方法)

針葉樹材は1時間と16時間加熱含浸、広葉樹材は1時間と16時間と1週間加熱含浸したものを風乾し、それぞれの変化を比較した。

条件)

テストピース：針葉樹材 出土流木、含水率約700 % 40×50×10 mmほどに整形

広葉樹材 ケヤキ、出土流木、含水率550 % 40×50×10 mmほどに整形

実験溶液：針葉樹材 0 %Bx、10 %Bx、30 %Bx、50 %Bxのトレハ水溶液4種

広葉樹材 0 %Bx、50 %Bx、70 %Bxのトレハ水溶液3種

結果)

それぞれの結果をFigure 6とFigure 7に掲げた。

トレハ水溶液の濃度と含浸時間の長短、つまり、含浸された固形分の量の多寡が変形を抑制する効果を左右していることが判る。

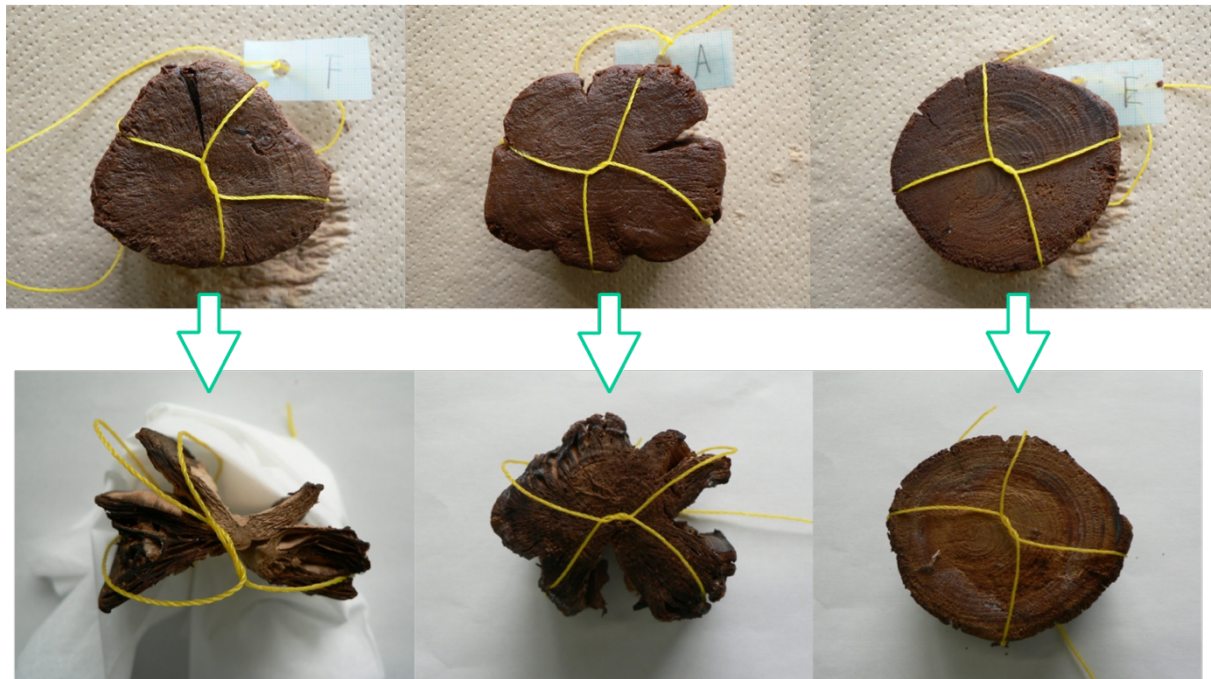


Figure 5 短時間の含浸による寸法安定性の比較

左から0 %Bx、10 %Bx、50 %Bxのトレハ水溶液に1時間含浸後、1週間風乾（下段）

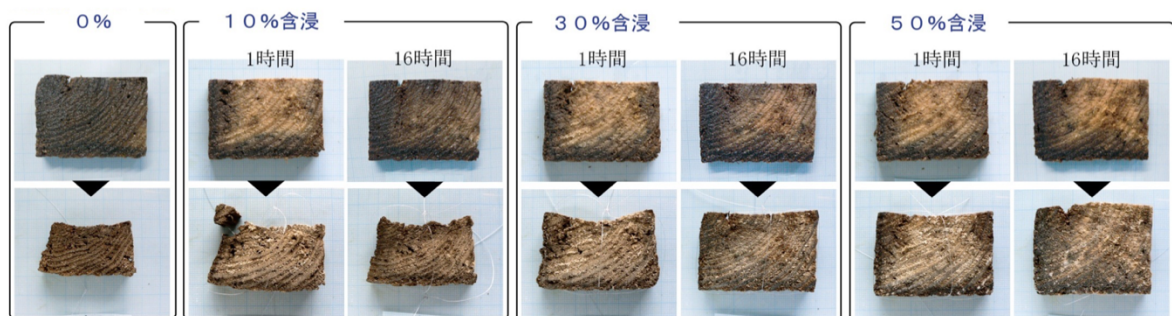


Figure 6 含浸濃度・含浸時間が寸法安定性に及ぼす影響（針葉樹 含水率700 %）

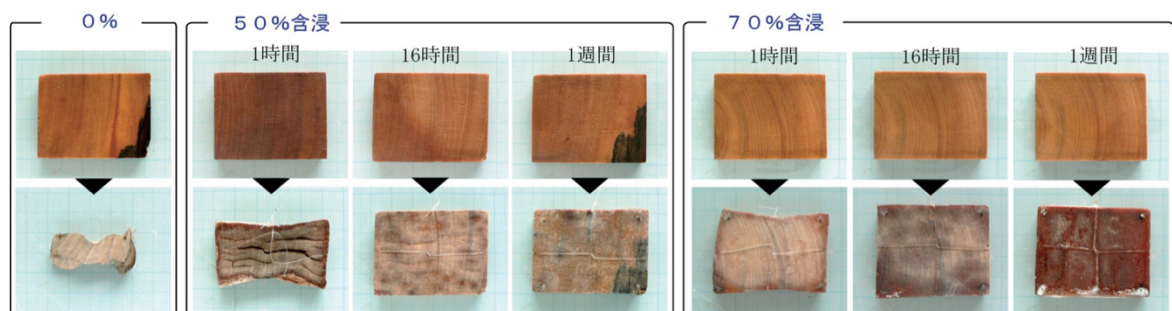


Figure 7 含浸濃度・含浸時間が寸法安定性に及ぼす影響（ケヤキ 含水率550 %）

Figure 8とFigure 9は前出の写真のケヤキ材50 %Bx・1週間含浸と70 %Bx・1週間含浸のX線透過画像である。外観の写真からは双方ともに変形することなく高い寸法安定性を得ているが、50 %Bx・1週間含浸のテストピースの内部は収縮による割れが生じている。対して70 %Bx・1週間含浸のテストピースは内部に変形が見られないばかりか鮮明に木材組織が映し出されており、均質にトレハロースが固化、分布していることが想像できる。

50 %Bx・1週間含浸のテストピースは非常に軽く、トレハロースの固化物が足りていないことは明らかで、外観は保たれているが保存処理を施す目的の一つである強度を上げるという点からは問題がある。

しかし、なぜ外観の形状を保つことができているのであろうか。

その理由は、トレハロース水溶液の濃縮、固化というプロセスに風乾が与える影響をイメージすれば理解できる。含浸された50 %Bx程度のトレハロース水溶液は常温での過飽和度は低いので、速やか固化物を多く生成することはない。しかし、風乾の効果によってテストピース表面から盛んに水分が奪われ、表層に分布しているトレハロース水溶液は濃縮されて過飽和状態になり、固化物を生成する。表層のトレハロース水溶液が固化するとその少し内側に分布しているトレハロース水溶液が表層に移動し、水分を奪われて固化する。この現象が連続的に起こることで、テストピースの表層にはトレハロースの固化物が集積して強固な層を形成し、外観上の変形を抑えているのである。X線透過画像を詳細に観察するとテストピース表層部分にはトレハロースの固化物が集積している。

この挙動をイメージするために固化後資料のX線CT画像撮影を行なった(Figure 10, 11)¹⁴。

対象資料は長さ120 mm、直径80 mm程のヤブツバキ（出土材、含水率約700 %）で、Figure 10は40 %Bxまで、Figure 11は70 %Bxまで含浸し、固化後に撮影した。前者は含浸した固形分では変形を抑えることができず、大きく亀裂が入った。Figure 10を見るとその表層にトレハロースの固化物が集積されて、内部が希薄になっていることが観察でき、前述の現象が起こっていることが解る。これに対して高濃度まで含浸した後者の画像(Figure 11)は、含浸されたトレハロースが対象物内全体に分布した状態で固化している。高濃度のトレハロース水溶液が温度の低下に伴って急激に結晶、固化した様子がイメージできる。

¹⁴ 伊藤幸司・藤田浩明・小林啓・今津節生 2014 「トレハロース含浸処理法における含浸と結晶化のイメージ（その1）-X線CTスキャナによる含浸の可視化-」 日本文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 316-317

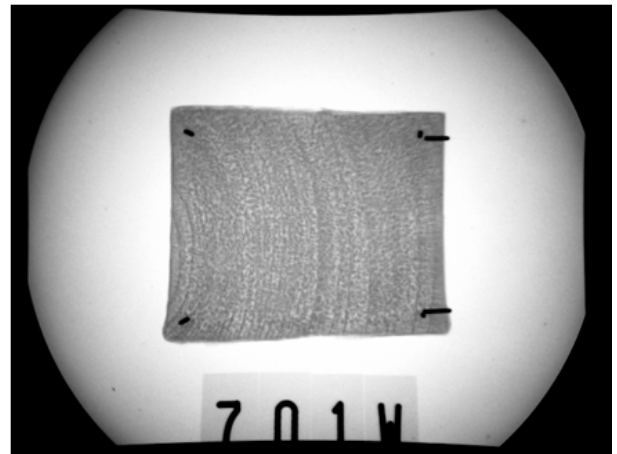
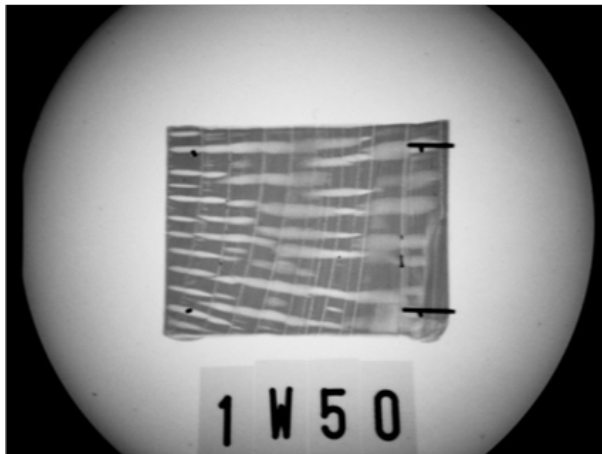


Figure 8, 9 X線透過画像 ケヤキ 左 : 50 %・1週間含浸、右 : 70 %・1週間含浸

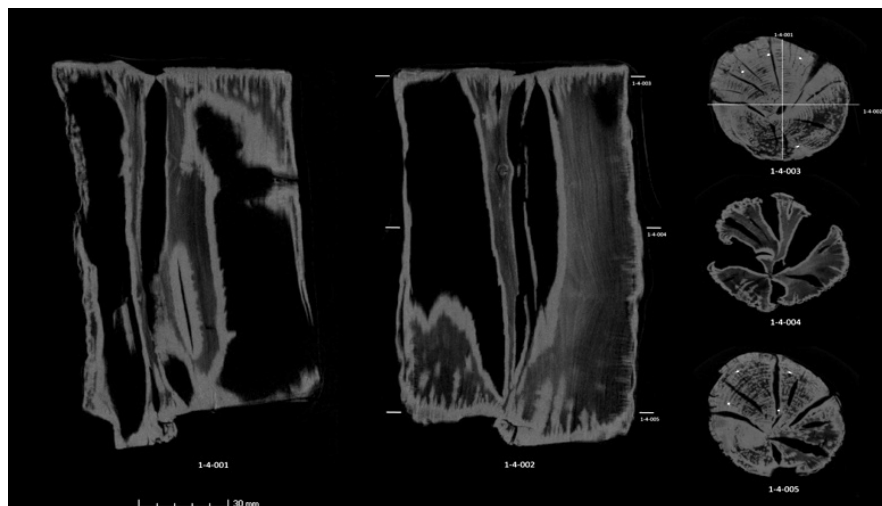


Figure 10 X線CT画像 ヤブツバキ 最終含浸濃度40 %Bx

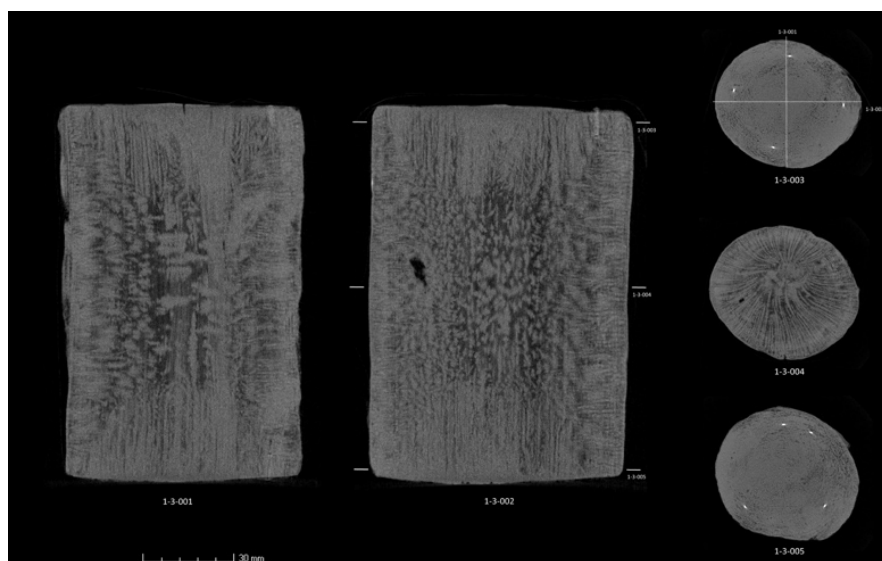


Figure 11 X線CT画像 ヤブツバキ 最終含浸濃度70 %Bx

3-7 風乾による固化進行のイメージ

通常、過飽和にして得られる固化物の主体は二水和物結晶で、ガラスを含んでいる。生成した固化物は温度が上がるか水分（過度な湿気）が供給されない限り再溶解することはない。固化しなかったトレハロース水溶液（残滓）は飽和状態になっているが、置換されないまま資料内部に残っている水分もあり、それらの状態を特定することは難しい。とは言え、水分が少しずつ蒸発すればトレハロース水溶液は濃縮され、いずれは固化物となる。

トレハロースは必要な水分を結晶水として確保して結晶化すると、他の水分は取り込まず放出する傾向がある。また、低温域での水への溶解度が低いことから、含浸したトレハロース水溶液が温度の低下に伴い過飽和となって固化するのは速い。その後、残滓と内在している水分の蒸発はゆっくりと進行する¹⁵。

含浸後、過飽和によって起こる急激な固化を一次固化、その後の緩やかな固化を二次固化とするならば、風乾を行なうべきは一次固化の段階である。風乾することによって、含浸したトレハロース水溶液の固化が更に促進され、寸法安定性能を向上する。これに対して、二次固化の段階では、置換されないまま内部に残っている水分も蒸発し始める。二次固化の段階に入っているにも関わらず風を当て続けると、過度な乾燥を生じて対象資料を変形させることがある。これを防ぐためには重量の測定を行ない、折れ線グラフを作成して一次固化の急角度な重量減少から二次固化の緩やかな減少にカーブを描いて移り変わる様子を確認し、風乾を止める。

¹⁵ 東郷加奈子・伊藤幸司・藤田浩明 2013 「トレハロース含浸処理法における含浸処理後の安定化へのプロセス」日本文化財科学会第30回大会研究発表要旨集 pp. 320-321

第4章 トレハロース法～基礎編

4 トレハロース法～基礎編

4-1 概要

一般的な出土木製品の保存処理工程は、含まれている過剰な水分をトレハロース水溶液に浸漬することによって置換する。その後、トレハロース水溶液から取り出し、迅速に固化させる。これにより含浸処理後の木製品の変形を抑止し、安定化させるのである。トレハロース水溶液が固化した状態には結晶と非晶質の2つがあるが、基本的には結晶を多く、速く生成して固める。その実作業上、忘れてはならないのが風乾である。

前述したように、トレハロース法の処理精度を支える大きな要因はトレハロースが持つ結晶性の良さと、生成される二水和物結晶の安定性にある。このことが出土木製品に対する新たな保存処理方法、手法を生み出している。その根本にあるのは、対象とする出土木製品が形状を保持する為に必要な固形分（濃度）を含浸する、という考え方である。つまり、対象資料の条件が許すのならば低濃度までの含浸で処理を終えることも可能なのである。

従来の方法の場合、対象とする木製品の劣化程度・樹種などに関わらずほとんどのケースで一定の最終含浸濃度が求められていた。例えば、PEG法ならば100 w/w%まで、ラクチトール法ならば80 %Bx程度まで含浸しなければならなかった。これは主剤の性質上、低濃度状態では固化後の強度や安定性に欠けるからである。しかし、トレハロース水溶液は濃度と温度を操作して過飽和状態にすれば、過飽和の程度に応じた量の安定した固化物を得ることができる。対象資料の劣化が軽ければ補う固化物は少なく、著しく劣化しているならば多くの固化物で補う。どれほどの濃度まで含浸するのかは不朽の程度だけでなく、材質、形状、樹種や木取りなど対象資料の観察と、既知の知識と経験から総合的に判断すべきである。

言うまでもなく、第一に対象資料の状態を鑑みるべきであり、保存処理方法を優先して、方法に対象資料を当てはめることをしてはならない。

4-2 5つのキーワード

トレハロース法には5つの用語が度々使われる。

それは

「結晶（ Crystal ）」、「非晶質（ amorphous ）」、「固形分」、「固化物」、「固化」

である¹。

本稿でもトレハロースの結晶と非晶質について述べてきたが、これはトレハロース水溶液から得た固化物である。この固化物を用いて対象資料を固化するのである。結晶や非晶質を生成することが最終的な目的ではないが、それぞれを意図的に生成する技術は必要である。含浸したトレハロース水溶液に含まれる固形分から固化物である結晶や非晶質を生成して対象資料を固化することで寸法を安定させ、永きにわたる保存と活用に耐えられるだけの強度を得ようとするのがトレハロース法である。

他方、“トレハロースの結晶化を図る”という表現を使うことが多い。その意味を厳密に記すならば、

“対象物を固化するため、含浸したトレハロース水溶液中の固形分から固化物を得る。その固化物には結晶と非晶質が混在しているが、結晶の量比が多くなるように操作する”となる。

“結晶化を図る”は、“100 %結晶にする”という意味ではない。實際上、含浸した水溶液中のトレハロースが対象資料内部で全て結晶になることはなく、必ずトレハロースガラスやトレハロースラバーと水溶液の状態のトレハロースが併存している。

一方、含浸処理後の資料表面の透明度を上げるために後述するようなトレハロースのガラス化を図る操作をしたとしても、含浸したトレハロースが100 %ガラスになることもあり得ない。つまり、“結晶化”にしても“ガラス化”にしても、その状態に「偏向」させる操作であると理解していただきたい。固化するための操作によって、堅牢で安定性が非常に高い結晶を多く生成するか（反面、白色化する可能性があり表面処理が必要）、透明度が高く表面処理の必要がない程度のトレハロースガラスを生成して固化するのか（反面、トレハロース二水和物結晶に比べれば強度・安定性で劣る）、対象資料の状態に合わせて保存処理実施者が判断する。端的に言えば、重要なのは対象資料を安定させるべく「固化」できるだけの「固形分」を含浸し、望ましい状態の「固化物」を得ることである。

4-3 結晶化のための3つの方法²

トレハロースの結晶は、その水溶液を過飽和状態にすることによって得られる。より効果的に過飽和状態にして結晶化を図るためには温度と濃度を意図的に操作（調整）する。この

¹ 例言 5、6 参照

² 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2013 「ラクチトールからトレハロースへ-糖類含浸法の新展開-」 考古学と自然科学 65 pp. 1-13

ように記すと難しいことのように思えるかもしれないが、保存処理後に管理する温度（室温・気温）条件と対象資料の状態を鑑みて、必要な濃度までトレハロース水溶液を加熱含浸する。含浸した後、含浸槽から取り出すことで室温まで温度が下がり、過飽和分の結晶が自ずと生成する。

含浸温度は含浸濃度の値に+10した程度を目安にしている。例えば、濃度が50 %Bxならば温度は60 ℃程度である。50 %Bxのトレハの溶解温度は40 ℃以下だが、これはトレハが溶けている温度に過ぎない。飽和状態に近い溶液は高粘度で水分活性が低く、対象資料中に効果的に浸透、拡散するとは言い難い。あまりに高粘度のトレハロース水溶液に浸すと、対象資料中の水分が一方的に抽出されて変形する恐れがあるので注意が必要である。

先行するラクチトール時から過飽和状態にして結晶化を開始することを、「結晶化のスイッチを押す」と表現してきた。保存処理実施者には「結晶化のスイッチを押す」という意識を持っていただきたい。言うまでもなく、スイッチは適正なタイミング（条件）が整うまでは押してはならない。

実作業上で過飽和状態を現出するには「加熱法」・「冷却法」・「常温法」という3つの手法がある。この3つの手法の“理屈”を十分に理解し、ある時は単独で、場合によっては幾つかを組み合わせ、効果的に結晶を析出させることを心がける。

この3つの方法について、トレハロース水溶液の温度濃度管理という観点から概説し、それぞれに必要な要件を書き添える。

4-3-1 加熱法

良好な結果が得られる最も容易な方法が加熱法である。加熱できる含浸槽や恒温器などを用いてトレハロース水溶液の液温を上げることで必要な濃度まで含浸する。必要濃度までの含浸処理を終えたら、対象資料を含浸槽から取り出し、温度を下げて過飽和状態にし、結晶化を図る。

Figure 1はその概念図である。

加熱法による含浸処理のプランを立てる際の要点は次のとおりである。

- ① 対象資料の状態から必要な固形分を推し量り、最終含浸濃度を決める。
- ② 最終含浸濃度に到達するまでの温度上昇のプランを立てる。
- ③ トレハロース水溶液の濃度を段階的に上げるためのステップ数とそれぞれの工程の期間を設定する。
- ④ 含浸処理中のデータ測定的项目、間隔などを設定し、主担当者を決める。

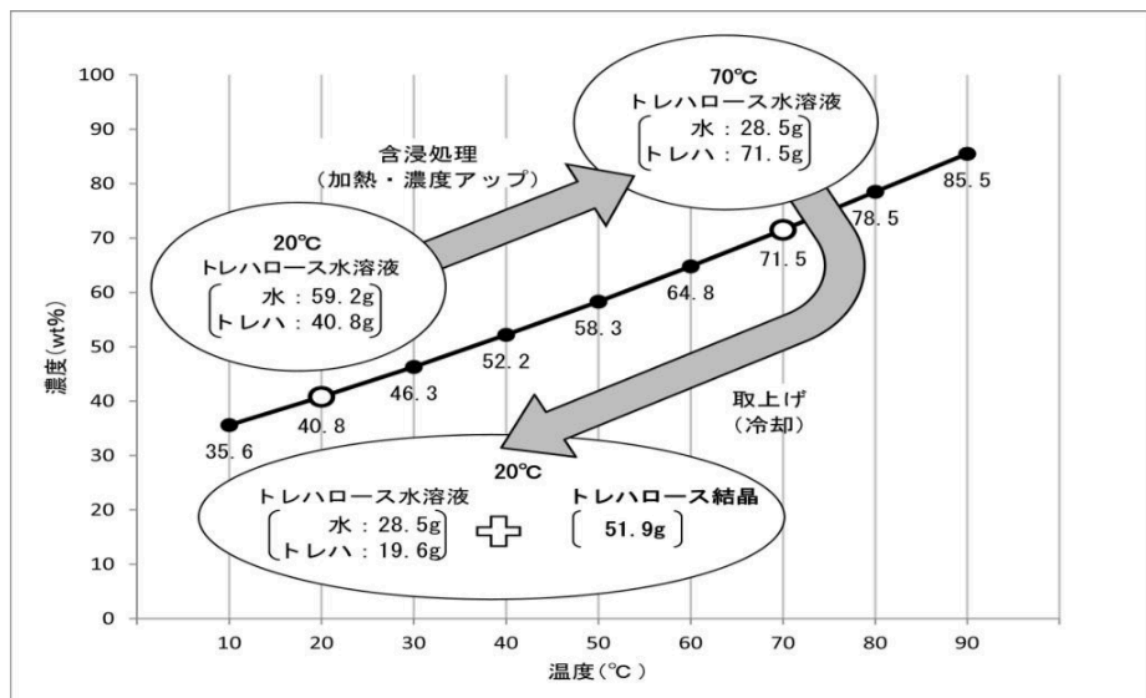


Figure 1 トレハロース含浸・結晶化の概念図

.....

改めて文字にすると大袈裟に聞こえるが、私の場合は対象木製品の状態を見ながら、「広葉樹で傷み具合はさほどでもないから、定石どおり70 %Bxぐらいまで上げるか。」
「ならば80～85 °Cまで上げることになるけど、遺物は大丈夫かな？」

とか、

「20 %Bxから4段階で濃度アップして各濃度2週間、8週間の含浸処理予定とするか。」
「20 %Bxの時だけ4週間漬けたほうがよさそうだよ。」

とか、

「取り上げ作業は10週後の月曜朝にするとして、風乾は常温下で扇風機でいいな。」
「初日は2時間おきに天地返しだな。」

「取り上げ後の重量変化は測ってよ。減少率からグラフを書いて風乾を止めるタイミングを決めなければならないから。」

というような内容の会話を交わし、事を始めるのが常である。

.....

このプランに沿って液温を管理し、トレハロースを溶解して濃度を上げ、浸漬している対象資料に浸み込ませ、含浸処理中の重量やPHの変化を測定し、最終含浸濃度まで含浸を終え

たら、トレハロース水溶液から取り出す。

これによって対象資料中のトレハロース水溶液の温度が低下し、過飽和状態となって固化が始まる。つまり「スイッチ」を押したことになる。特別な場合を除いては特殊な操作も不要である。もし取り上げ後、結晶化を開始する前に何らかの作業が必要ならば「スイッチ」を押さない、つまり温度を低下させない工夫をすればよい。とはいえ、取り上げ後、変形を抑える強度が得られるまでのタイムラグは短いことが望ましい。取り上げ後も対象資料の重量を測定することを怠ってはならない。

必要な機材は、含浸槽（熱風乾燥機など加熱保温装置）、Brix（糖度）計、電子天秤（重量計）などである。この他に、濃度を上げる際の寸胴やコンロなどがあると作業性が向上する。

4-3-2 冷却法

加熱するための装置を使わず、常温で可能な濃度まで含浸した後に取り上げ、冷蔵庫などを用いて温度を下げることで対象資料中のトレハロース水溶液を過飽和状態にして結晶化を図る。

温度を下げて過飽和にすればそれに見合った量の結晶は生成するが、そのまま常温に戻せば結晶は再溶解してしまい対象資料を固化することはできない。常温に戻した後に結晶を残すには、結晶が生成されている冷却中に対象資料内の水分を必要量除去しなければならない。水分を除去したのちに常温に戻せば、除去された水分量に見合った過飽和状態となり結晶は残存する。

常温での含浸処理は魅力的に聞こえるが、加熱法と比べて経験、設備の両面でハードルが高い。

含浸槽などの加熱保温装置は不要だが、対象資料が入る冷蔵庫などの冷却装置が必要となる。そして何よりも、冷蔵庫内で木製品から水分を除去するための手立てを講じなければならず、水分を除去するために相応の時間も要する。

では、全く実用性のない方法であるかといえば、そうとも限らない。例えば劣化の少ない資料の場合、補うべき固形分は少なくとも良いので適用できる可能性がある。

また、加熱法との併用も可能である。例えば、高温下での含浸に耐えない資料の場合、可能な温度まで上げて出来るだけ含浸し、取り上げ後冷蔵庫などで冷却しながら水分を除去する。常温以下の温度環境に置くのでより多くの結晶が得られ、その間に水分を除去すれば、常温に戻した時に結晶が多く残る。

4-3-3 常温法

常温下で可能な濃度までトレハロース水溶液を含浸した後、水分を必要量除去することで過飽和状態にし、結晶化を促進する。

保存処理の理想形ともいえる「常温含浸で保存処理終了」という姿である。しかし、できるだけ速やかに水分を除去するための方策を講じると共に、水分の減少に伴ってしか結晶が得られないため、その期間中木製品を変形させないように管理するための方法も考えなければならない。冷却法よりも困難で大きなリスクが伴う。やはり、保存処理対象物の条件によって適用できる特殊な方法と考えた方がよいだろう。

4-3-4 風乾

含浸処理工程の後、必ず行なわねばならないのが「風乾」である。これは前述した3つの手法のどれもに共通して行なうべき重要な工程である。

具体的には、含浸槽から取り上げた直後から扇風機などの送風装置を使って対象資料に風を当てて風乾するのである。風を当てることでその表面から熱や水分を奪い、いち早く表層部に結晶を生成する効果がある。また、大型品になるほど内部までの結晶化の進行に時間を要するわけだが、その間は天地返しを行ないながら継続して送風、風乾することで良好な結果を得ることができる。ただし、風乾をどのタイミングで終えるのか、この判断が遅れると過乾燥となって対象資料が変形する恐れがあるので、重量測定を行なって正しく判断する必要がある³。

使用する機器は扇風機や重量計（電子天秤など）で、短時間で温度低下を図りたい場合はスポットクーラーを用いる。

4-3-5 基本的な保存処理工程

加熱法を例にしてトレハロース法の一般的な作業手順の概略を説明する。

- ① 記録・登録－ 実測、写真撮影、データカードへの登録。
- ② 脱色・洗浄－ キレート剤を使用して鉄分を抽出する。湯に漬けてできる限り汚れを抜く。この際、後の菌類の繁殖、悪臭の発生を抑えるために、許される範囲で水温を上げて殺菌し、防腐剤に浸漬することをお勧めする⁴。
- ③ 含浸処理－ 木製品中の水分をトレハ水溶液に置換する。一般的に20 %Bx程度から開始

³ 風乾については3-7にも記述した。

⁴ 防腐剤の中には糖の結晶を阻害するものがあるので前もって確認し、適したものを使用する。

し、加熱しながら必要濃度まで含浸する。最終含浸濃度は70～75 %Bx程度までとする。

④ 取り上げー トレハロース水溶液から取り出し、冷却する。表面に付着しているトレハロース水溶液は自然に流れ落ちるようにして、特殊なケースを除いて資料表面を拭いたり洗い流したりしない。

⑤ 風乾ー 扇風機などを用いて含浸処理後の資料に風を当てて結晶化を促進、固化させる。木取り、形状、普及程度に合わせて天地返しをして、満遍なく固化するように図る。風乾中も定期的に重量測定する。重量が減少する様子をグラフ化し、一次固化（一次乾燥）から二次固化（二次乾燥）に移るタイミングを見計らって風乾を終える。

⑥ 表面処理ー 表面の付着物をスチームクリーナーなどを用いて溶解し、ペーパータオルなどで吸い取り、除去する。

⑦ 乾燥ー 表面処理後で濡れた木製品の表面を乾かすべく、風乾するなどして自然な色調に仕上げる。

⑧ 接合・復元ー 接合・復元には各種の接着剤・合成樹脂が使用できる。トレハロースで接合することも可能である。

⑥の表面処理の際に、含浸したトレハロースを溶出させないように注意が必要である。固着物が多い時は一度に除去しようとせず、⑥と⑦を繰り返しながら、必要箇所を狙ってスチームを当てて除去する。

第5章 トレハロース法～応用編

5 トレハロース法～応用編

5-1 概要

トレハロース法を突き詰めていくとその要点は、どの程度の固化物を得るのか、どのように過飽和にするのか、という二つに帰結すると思う。非常にシンプルで容易に取り組むことができる保存処理方法である。しかし、失敗しない方法ではない。安易に捉えていると、思わぬ落とし穴に落ちる。

卑近な例えだが、釣りをしていて思いがけず大物が釣れた時などに「釣ったの？、釣れたの？」と冷やかされることがある。狙って釣ったのか、たまたま釣れたのか、という意味である。釣り糸を垂れていたらたまたま釣れた、とまでは言わないが、トレハロース法の場合、失敗してもおかしくない事をしていても、上手く出来てしまうことが多い。それが続くと、いつの間にか本来行なうべきことから自身が外れていっていることに気がつかなくなる。そうこうしているうちに、思ったように仕上がらなくなる。その落とし穴に落ちた人は、「いつもと同じようにやっているのに上手くいかない」と必ず言う。今までも「釣った」のではなく「釣れた」だけということに気がついていないのである。単に運が良かっただけなのに。しかし、「釣れた」ことは悪いことではない。何が問題かと言うと、「釣れた」理由を考えて、「釣る」努力をしていないことである。釣り上手は「釣れた」時のデータを持っていて、検討・解釈してもう一匹釣るのである。

話を戻すが、失敗してリカバリーしたいという相談を受けた時に一番困るのは、検討するためのデータが不足していることである。簡単にできていたことで甘くみて、もしもの場合に備えていないケースが多い。含浸処理前・中・直後や固化中の写真撮影や重量測定が絶対に必要であることは言うまでもない。含浸処理中の溶液の温度・濃度、対象資料の浮き沈みなどの記録が大きな意味を持つ。多数を一括して含浸処理する場合は代表的な資料を数点選んで計測する。

以下の応用編は保存処理作業中に様々な判断が求められる。その判断は日々蓄積するデータと経験に基づくものである。

応用編の技術が必要になるのは、一般的な木製品というよりは特殊な出土資料であること

が多く、資料性もより高い。よって、作業に際しては必ず「逃げ場」を用意しておかねばならない。保存処理作業中、対象資料に異常を感じたらすぐに作業を止め、一步手前の状態に戻す手立てを用意しておく必要がある。

5-2 低濃度含浸

トレハロース法の場合、対象資料の状態が許すのならば必ずしも70 %Bx程度まで含浸する必要はない。過飽和の程度によって対象資料中に析出する固化物の量が決まる。よって、傷み方が軽度であれば必要な固化物は少なくてもよいので高濃度まで含浸する必要はない、という考え方である。もちろん、その判断は傷み方だけではなく、木取りや樹種なども考慮せねばならない。しかし、低濃度で含浸処理を終えるということは低温での加熱に止めることができ、条件を整えば非加熱含浸も可能になるなど、その意義は大きい。

低濃度含浸を用いるケースはふたつあり、ひとつは前記したように対象資料が健常で高濃度まで含浸する必要のないケースである。もうひとつは、対象資料が持つ条件から、高温まで温度を上げることができないケースである。言うなれば、常温法¹に近い条件を強いられるケースである。高濃度までの含浸が必要ないならば問題ないが必ずしもそうではなく、足りない固化物を補うための工夫が必要になる。

事例1 漆製品^{2,3}

大坂城関連遺跡から出土する近世期の漆製品、特に漆碗の多くは下地処理などの問題から長時間60℃以上で加熱すると木胎から漆膜がめくれ上がったり、脱落したりする。これを避けるために含浸温度は上げても50～55℃程度に制約され、自ずと含浸するトレハロース濃度も低くせざるを得ない。経験的に、55℃の液温で有効に含浸できるトレハ水溶液の濃度は55%Bxが限度である。しかし、木胎や漆膜の安定化を考えると55%Bx程度では不安が残る。これを改善するために次のような2段階の含浸方法を考案した。

基本となる含浸処理は対象資料が許容する加熱温度、例えば漆碗の場合ならば55℃程度とし、それに見合う55%Bxまでトレハ水溶液を含浸する。十分に含浸した後、含浸溶液から取り出して高温・高濃度水溶液に短時間含浸する。いわば「ディッピング」である。3分程度

¹ 4-3-1 常温法参照。

² 西口裕泰・伊藤幸司・鳥居信子・今津節生・北野信彦 1999 「糖アルコール含浸法による漆製品の処理」日本文化財科学会第16回大会研究発表要旨集 pp. 174-175

³ 深瀬亜紀・金原正明・木寺きみ子・金原正子 2004 「糖アルコール含浸法の漆碗・種実類等への適用」日本文化財科学会第21回大会研究発表要旨集 pp. 164-165

の含浸であるならばほとんどの漆碗で問題が生じることはない。状態を観察しながら長目に含浸することも可能である。

この措置によって、漆膜を覆った高濃度のトレハロース水溶液は短時間のうちに固化する。破断面や、漆膜が失われ木胎が露出している部分は、先に含浸されている低濃度のトレハロース水溶液と混じり合って濃度が下がり吸い込まれる。1度のディッピングで漆膜の上はベッタリと固化物が覆うが、木胎が露出している部分は木地が見えてくることがあるので、部分的にディッピングするか筆などで高濃度溶液を塗ると良い。

保存処理作業の一例を記しておく。

- ① トレハ水溶液55 %Bxまで含浸（通常の漆碗程度なら3～5週間程度）(Figure 1)。
- ② 濃度上昇は20 %Bx、40 %Bx、55 %Bxの3段階以上。最高加熱温度は55 °Cに止める。
- ③ 低濃度での含浸を終えたら65～70 %Bx、70～80 °Cのトレハロース水溶液に短時間漬ける（ディッピング）(Figure 2)。
- ④ ディッピング後は必ず1～2時間程度対象資料の状態を観察する。木胎が露出している部分などでディッピングしたトレハロース水溶液が吸い込まれるようならば、部分的に再度ディッピングするか筆などで塗布する。この作業は吸い込みが止まるまで継続する。
- ⑤ 風乾し、表面が固化するまで表面処理は行なわない(Figure 3)。
- ⑥ 漆膜が浮いた箇所があれば極く少量の水分を与え、鋺等の加熱装置などを用いて押さえ、固着する。
- ⑦ 漆膜を接着する必要がある場合は、木胎との間にシート状にした水溶性ポリエーテルエステル樹脂を差し込み、加熱して接着する(Figure 4)。
- ⑧ 表面に付着している固着物はスチームクリーナーを用いて加熱溶解して除去する(Figure 5)。出来るだけ精密なスチームを出すことができる機器が望ましい。

5-3 アモルファス状態の利用

先行するラクチトール法の場合、主剤であるラクチトールの結晶形は4種類あり、結晶化条件によっては不安定な結晶である三水和物を生成し、含浸した資料を破壊してしまう。例えば、低濃度のまま常温環境で結晶化させると三水和物を生成する。逆に、85 %Bxを超えるような高濃度にしてしまうと水分活性が低下するために結晶にはならず、ラバー化もしくはガラス化して硬くなる。水飴やキャンディーのイメージである。ラクチトールが非晶質化して固くなったことで木製品は良好に保存処理を終えたように見えるが、高湿度環境、例え



Figure 1 熱風乾燥機を用いた加熱含浸



Figure 2 ディッピング



Figure 3 扇風機を用いた風乾

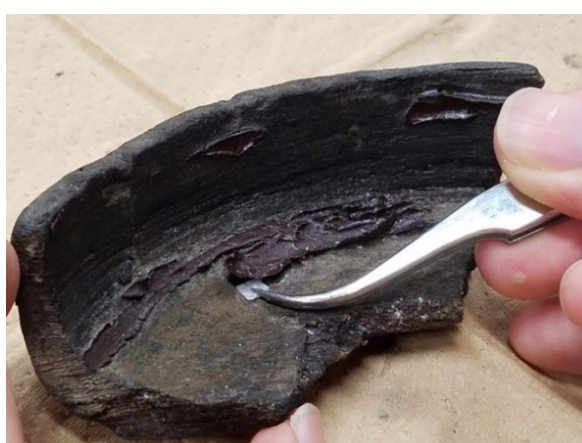


Figure 4 水溶性ポリエーテルエステル樹脂を用いた漆膜の接着



Figure 5 スチームクリーナーを用いた表面処理

ば梅雨時期になるとその様子は一変する。非晶質化して固くなった木製品はごく表層で吸湿して再溶解をし始める。再溶解したラクチトールは低濃度であるため三水和物結晶を生成して木製品の表面を傷め始めるのである。このようなラクチトールの性質から、「結晶＝良、非結晶＝否」という概念が定着し、含浸処理後に速やかに結晶化すること、非結晶化を回避することを強く意識するようになった。この考え方はトレハロース法に継承された。

トレハロース法においても、基本的な概念として多くの結晶を速やかに得ることを意識し、その手順を踏んでいる。しかし、トレハロースには2種類の結晶形しかなく、ラクチトールの三水和物に相当する不安定な結晶は存在しない。通常的环境下で結晶させれば最も安定した二水和物結晶となる。つまり、トレハロースは例えアモルファス化して、その後に吸湿して結晶に遷移したとしても、析出するのは安定した二水和物結晶だけなのである。更に、トレハロースガラスは他の糖のガラスよりも安定性が高く、食品業界では「ダレにくい糖蜜」として多用されている。これはトレハロースのガラス転移温度⁴が高いことによる。

文化財の保存処理に際して、理想的なトレハロースの微小な結晶を密に生成すればするほど外観上は白色化して見える。このため、スチームを用いるなどして表面に付着している結晶を除去することで、資料オリジナルの色調に近づける。対して、非晶質であるラバーやガラスの状態のトレハロースは透明度が高いことから、表面処理することなく資料が持つオリジナルの色調やテクスチャーを良好に残すことができる可能性がある。

このようなトレハロースの性状や外観の特性に着目し、

- ① 含浸するトレハロース量を必要最小限にとどめる。
- ② トレハロースガラスに偏向する手法で固化する。

ことによって、表面処理を回避して保存処理を完了する手法を研究し、実用化に至った。

5-3-1 トレハロースガラスの利用

前述したようにトレハロースの非晶質にはラバーとガラスという2つの状態がある。ラバーは流動性がある「水飴」状態であり、ガラスは流動性のない「キャンディー」状態である。ラバーになるかガラスになるかは「ガラス転移温度」と「含有する水分量」で決まる。

トレハロースのガラス転移温度（119℃）は他の単糖類や二糖類に比べて非常に高い。ガラス転移温度が高いことはトレハロースガラスの状態の安定性が高いことを示している。非

⁴ ガラス転移：高分子物質などで、低、温では硬いガラスのような状態から、軟らかいゴム状の状態に変化する現象をガラス転移といい、その温度をガラス転移点、またはガラス転移温度という。（三省堂『科学小事典』から抜粋）

晶質トレハロースの含有水分が0 %のとき、119 ℃以下ではトレハロースはガラス、119 ℃以上ならばラバーとなる。含有水分が増えるとガラス転移温度は下がる。

意図的にトレハロースガラスを生成する手法を理解するために、食品のガラス転移グラフ(概念図)(Figure 6)と、トレハロースのガラス転移曲線と水への溶解度曲線を重ねたグラフ(Figure 7)をご覧ください⁵。例えば、30 ℃の環境で20 %Bxの溶液を加熱して水分を蒸発させればある温度、ある濃度で溶解度曲線(solubility curve)に達して飽和状態となる。そのままゆっくり過飽和領域を通過すれば結晶を析出し始める。結晶を出さずガラス化させるためには、短時間でガラス転移温度曲線(Glass transition temperature curve)を超えてガラス領域(Supersaturation and Glass state)に入らねばならない。しかし、トレハロースは結晶性が非常に高いため、ガラス化することは至難の技である。例えば、後述するように実験に供するための試料として、トレハロース水溶液のみを加熱してキューブ状のガラスを製作することは可能だが、木材や布などに含浸した場合に全てのトレハロースをガラス化することは不可能に近い。文化財の保存処理において、固化したトレハロースにはガラス、ラバー、二水和物結晶の3つの状態が必ず混在していると言ってよい。この3つの状態の量比が外観を左右する。

二水和物結晶にはその結晶形によって透明に見えるもの⁶と、光の散乱によって不透明に見えるもの⁷とがある。現在のところ、文化財保存処理の固化工程で二水和物結晶の結晶形をコントロールして生成することは不可能であるため、結晶の状態で透明度を上げるように操作することはできない。意図的な操作によって透明度高く固化するためにはトレハロースガラスにするほかない。

出来る限り短時間のうちに濃度を高めるように加熱し、生成する固化物をトレハロースガラスに偏向することが、透明度を上げることにつながる。この手法はある程度の習熟を要するが、技術を身につけたとしても常に繊細なテクスチャーや色彩の鮮明さを損なわずに必要な強度が得られるというわけではない。対象資料の劣化が軽度ならば補うトレハロースの固化物を少なくすることでクリアに仕上がる。しかし傷みの程度が酷ければ、より多くの固化物を必要とするために含浸する固形分を増やさねばならず、増やせば資料表面を覆う皮膜が厚くなりオリジナルの鮮明さを鈍らせてしまう。外観の仕上がり具合は資料自体の劣化程度に左右される。強度を上げようとすれば外観が鈍り、外観を優先すれば強度が不足する。これは至極当然のことであり、保存処理実施者は対象資料の様子を伺いながら含浸するトレハロースの量(固形分)を適正に判断せねばならない。

⁵ 図はトレハロースの状態の概略を理解するためのイメージ図である。

⁶ 単結晶。その塊のどの部分を見ても全く同じ方向性を持って配列しているもの。

⁷ 多結晶。微細な単結晶がばらばらの方向を向いて塊を成し、全体としては方向性がない状態のもの。

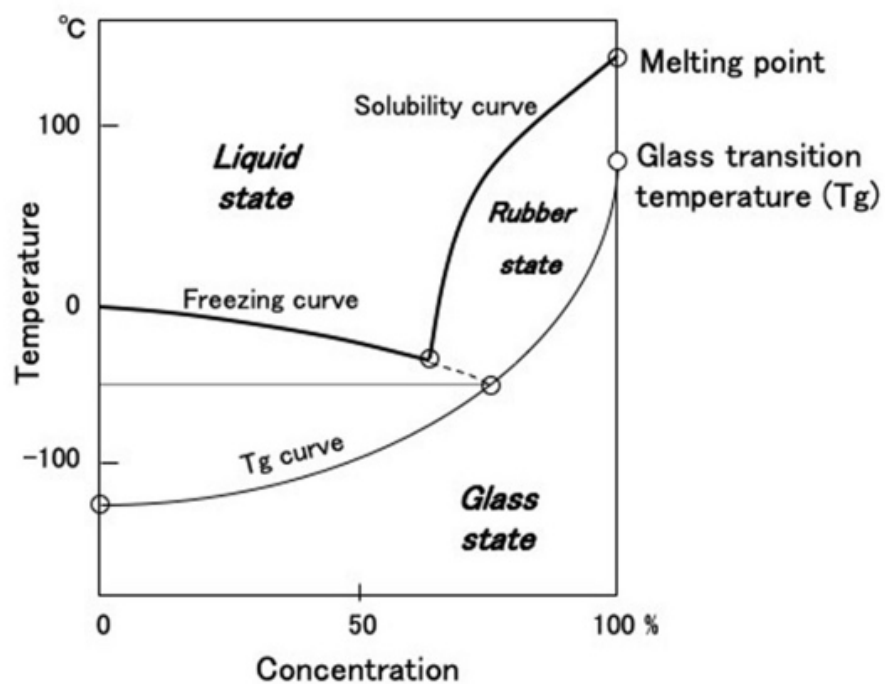


Figure 6 食品のガラス転移グラフ

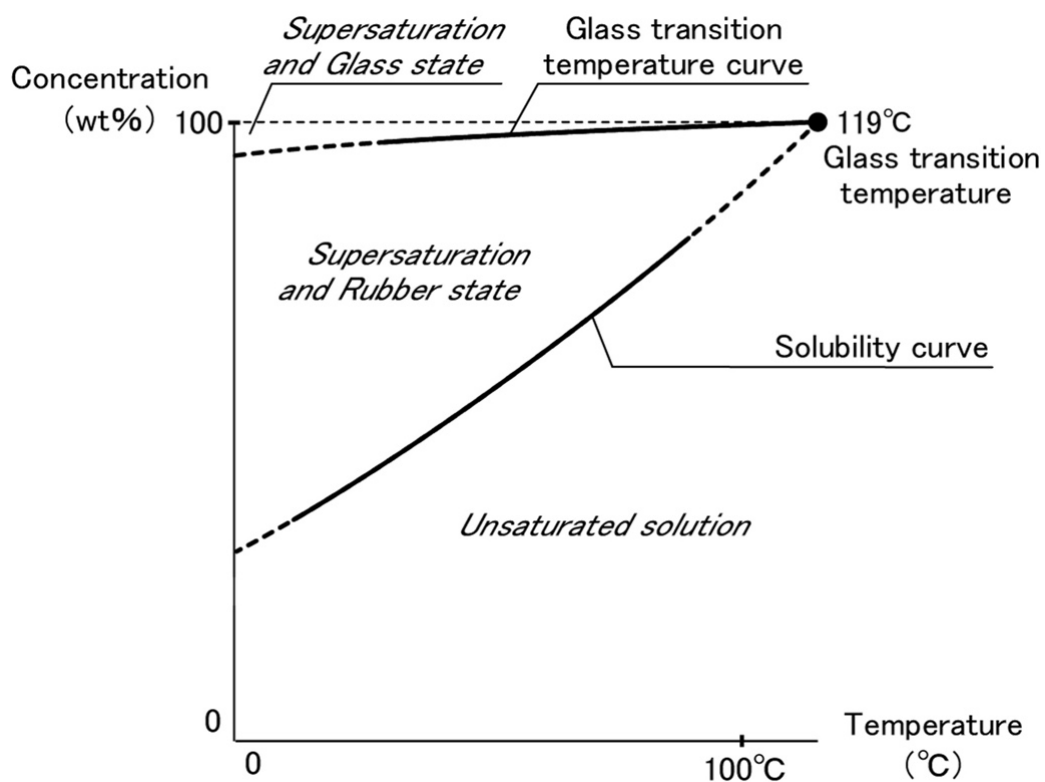


Figure 7 トレハロースのガラス転移曲線と水への溶解度曲線を重ねたグラフ

5-3-2 トレハロースガラスの吸湿性

実際の経緯として、トレハロースガラスは詳細な研究よりも先に実資料の保存処理に用いられた。2013年、麻で織られた赤色の布（大坂城下町跡出土、江戸時代。以下、「赤い布」）を保存処理するために、20 %Bx程度のトレハ水溶液を噴霧、含浸しながらヘアドライヤーを用いて短時間で水分を蒸発させた。これが意図的にガラスへの偏向を図ってトレハロースを固化した最初の例である。

この時対象とした「赤い布」は遺存状態が比較的良好であったので、指先で触れて強度を確認しながらトレハ水溶液を噴霧して含浸、ドライヤーで加熱濃縮し、固化した。この際、できるだけ少量の含浸に止めたことによって布表面への固形物の析出・付着が無かったため、表面処理することなく保存処理を終えることができた(Figure 8)。

といっても、含浸した全てのトレハロースがガラス化しているわけではなく、必ず二水和物結晶が共存していることは前述のとおりである。

先に示したように（第3章 Figure 3）トレハロースガラスは吸湿してラバーに遷移し、更に二水和物結晶となって安定化することが分かっている。このため、ガラス化することで安定した「赤い布」は比較的短期間のうちにその表面で吸湿してラバー化し、更に二水和物結晶に遷移して白色化し、鮮明さを失うと考えていた。しかし、実際はそのような変化は生じていない。平素は室温20℃・相対湿度50%程度の収蔵庫内に置いているが、度々持ち出して皆さんにご覧いただいている。保存処理してから6年を経過したが、特に温湿度に注意を払うことなく処理直後の鮮明さを保っている。

この理由を調べるために、まず処理後の「赤い布」の処理後の状態をマイクロスコープで観察した⁸。肉眼では艶のないマットな印象を受けていたが、拡大すると繊維の表面はうっすらとトレハロースガラスに覆われており光沢がある(Figure 9)。拡大すると、トレハロースガラスだけではなく二水和物結晶が析出している(Figure 10)。更に糸の断面を観察すると、内部には非常に多くの微細な結晶が生成されていることが判った(Figure 11, 12)。

この結晶によってガラスへの吸湿が阻害されているのではないかと考え、トレハロースガラスの吸湿、遷移を調べる実験を行なった。この結果から「赤い布」が鮮明さを失わない理由を考察するとともに、含浸したトレハロースをガラス化して安定させた資料に適した保管環境を検討した。

⁸ 使用した機器はハイロックス社製RH-2000で、同社前川泰司氏が撮影した。

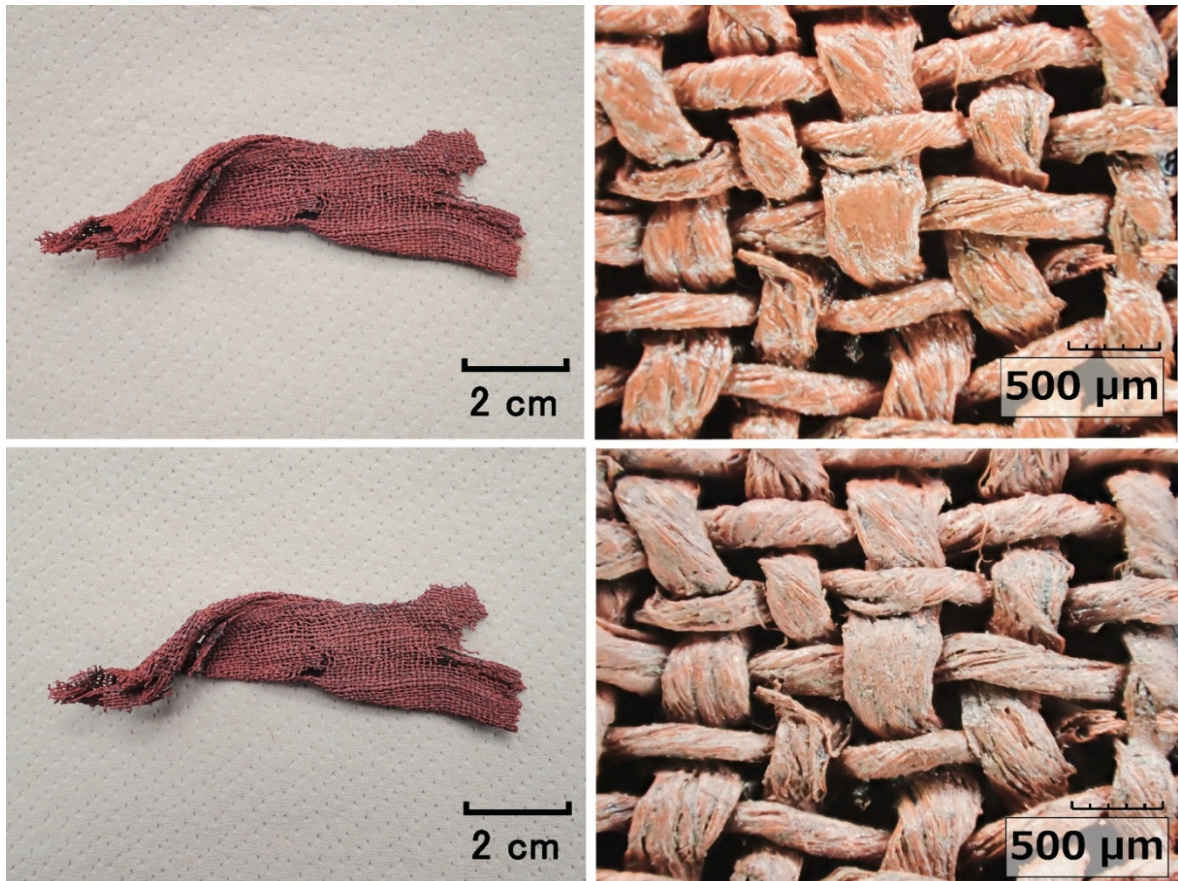


Figure 8 左上：处理前、右上：处理前拡大、左下：处理后、右下：处理后拡大



Figure 9 纖維表面

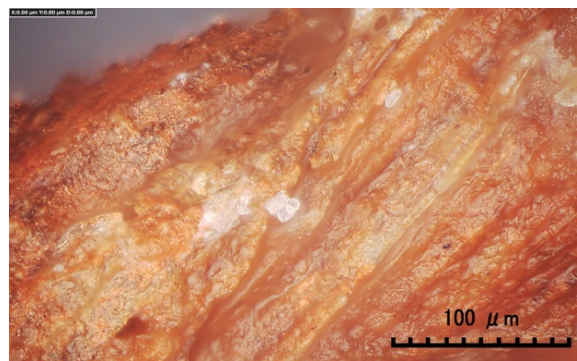


Figure 10 二水和物結晶

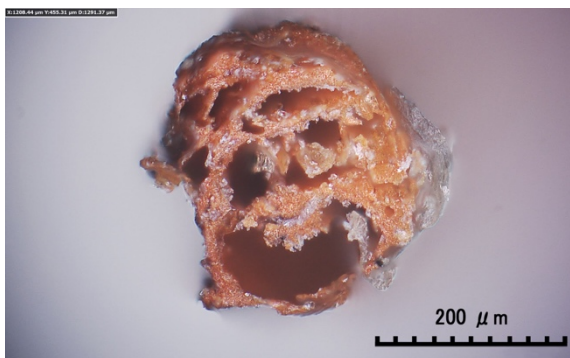


Figure 11 纖維断面

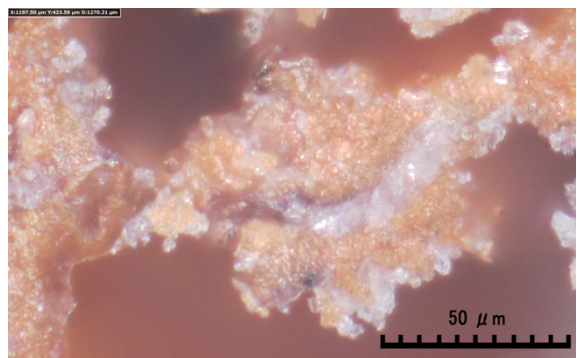


Figure 12 纖維断面

実験 1

目的)

トレハロースのガラス試料（以下、「トレハロースガラスキューブ」）を作成し、環境試験機中で吸湿させ、重量測定と外観の変化を記録し、吸湿に関わる挙動を把握する。

方法・条件)

試料：含有水分量6 %程度のトレハロースガラスキューブを作成し⁹、3個1セットとした。

吸湿条件：環境試験機¹⁰を用いて30 °C（一定）、50 %RHからスタートし、1週間毎に60 %RH、70 %RH、80 %RH、90 %RHと段階的に上昇させた。トレハロースガラスキューブはスタート時に1セット置き（GQ01）、以後湿度を上げた際に1セットずつ追加した（順にGQ02～GQ05）。

結果)

トレハロースガラスキューブの重量増加率¹¹を算出し、グラフ化した(Figure 13)。

GQ01に注目すると、50 %RHの環境に置いてから最初の測定（24時間後）までに0.18 %重量増加したが、その後は増加することなく一定の値を示した（以下、置かれている環境の湿度上昇に伴う急激な吸湿を「初期吸湿」と呼ぶ）。60 %RHに上げた際も初期吸湿は見られず一定の重量を維持していた。70 %RHでは1週間で0.06 %程度重量が増加したが、やはり初期吸湿の現象は見られず緩やかに増加した。80 %RH、90 %RHでは1週間に0.15 %ほど重量が増加しているが、湿度を上昇させたことによる初期吸湿は生じていない。GQ02～GQ05もGQ01に似た挙動を示している。

この結果からガラスキューブの吸湿の挙動を推測してみる¹²。

環境試験機に置いたトレハロースガラスキューブは初期吸湿によって表面の幾らかがラバー化し、比較的短時間のうちに二水和物結晶に遷移して安定する。吸湿性が極めて低い二水和物結晶が析出して表面に分布することにより、以後の吸湿が妨げられ吸湿率が低下する（以下、「吸湿阻害」）。これに伴って表面が多少白色化する(Figure 14)。吸湿阻害の効果は湿度環境と析出した二水和物結晶の量（密度）によって左右されると思われる。低湿度環

⁹ 実験に供したトレハロースガラスキューブは、140 °Cに煮詰めたトレハ水溶液を20×15 mm、深さ10 mmのキャンディー型に流し込んで冷却、固化する方法で製作した。（株）林原 池上庄司氏の指導による。ガラスキューブは実験に供するまでの間、アルミ製の防湿袋にシリカゲルと共に密封して保管した。

¹⁰ エスペック社製 小型環境試験SH-222

¹¹ 日々の重量測定値／実験開始時重量×100 (%)

¹² 厳密には、トレハロースガラスキューブ中の水分量、環境試験機の動作、重量測定や撮影の作業などによる条件のばらつきは否めない。よって、今回の実験からガラス表面での吸湿に伴う挙動を推測する、という範疇に止める。

境であれば結晶阻害の効果は長く続くが、湿度が上昇するにつれて吸湿し、重量が増加する。ただし、その吸湿に際してもトレハロースガラスキューブ表面のラバー化、二水和物結晶への遷移が併行して進行する。初期吸湿によって一定の二水和物結晶がトレハロースガラスの表層を覆い、以後の吸湿によって更に空隙を埋めるように結晶が生成したために、継続的な重量増加が起こらなかったものと思われる。しかし、90 %RHを超えると二水和物結晶が吸湿し始めるため重量の増加が続き、結晶の層が厚くなるために白色化が進む。

この実験によってトレハロースガラスの吸湿挙動は一定程度理解することができた。結果からもわかるように、トレハロースガラスキューブの吸湿が継続すれば外観が白色化する。

しかし、「赤い布」は白色化していないのである。

Figure 15はトレハロースガラスキューブの表面に生成された結晶である。前出の赤い布に付着している結晶とはサイズ・形状共に大きく異なる。これは結晶の生成・成長要因の際によるものである。一般的に微細な結晶は短時間で、大きな結晶はゆっくり成長させることができる。つまり、赤い布の微細な結晶はごく短時間で生成したものであり、このことから、処理後の吸湿によるものではなく、ガラス化するための保存処理の過程で生成したものと考えられる。

実験 2

実験1ではトレハロース水溶液を煮詰めてトレハロースガラスキューブを製作して用いたが、「赤い布」の場合はガラスのみに覆われているわけではない。

トレハロースだけでガラスと二水和物結晶が一定の量比で混在する試料を均質に作成することは不可能であるため、現代の布を用いて「赤い布」と同様の保存処理を行ない、試料に供した。

目的)

トレハロースガラスと二水和物結晶が共存する布試料を作成し、その吸湿性と外観の変化を観察する。

方法・条件)

試料：非結晶に偏向する手法によって固化した現代の布を試料とした。用いた布は亜麻（アマ）と黄麻（コウマ、別称ジュート）で、亜麻布はリネンとして衣類などに、黄麻は粗く織って麻袋に用いられている。亜麻布は赤色と茶色、黄麻布は生成りを用いた。それぞれの布を8×15 cmに裁断し、これらを「赤い布」の保存処理と同様の手法で固化した。これらの表面観察を行なって「赤い布」の状態を再現できていることを確認し、それぞれを4つに裁断して試料とした。

吸湿実験 (変化率)

※温度30℃一定

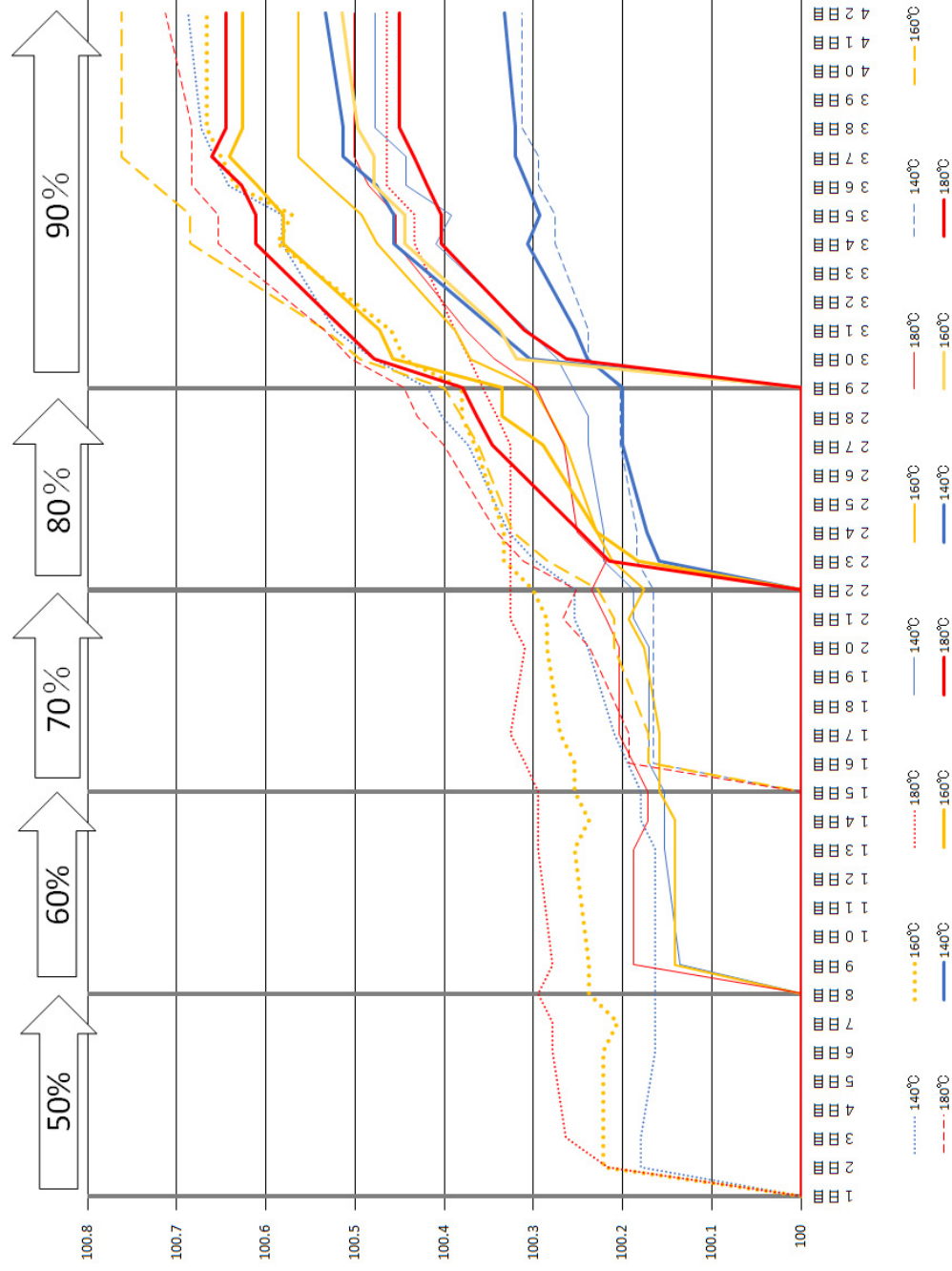


Figure 13 トレハロースガラスキューブの重量増加

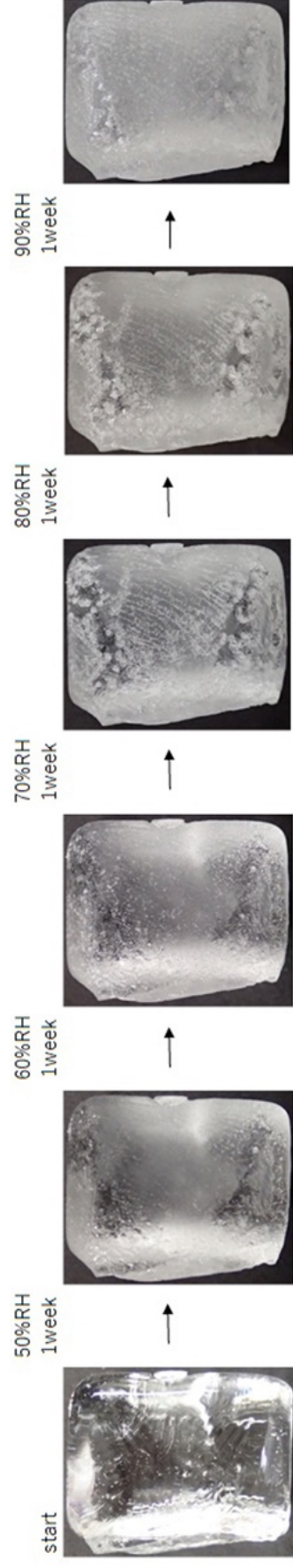


Figure 14 トレハロースガラスキューブの白色化

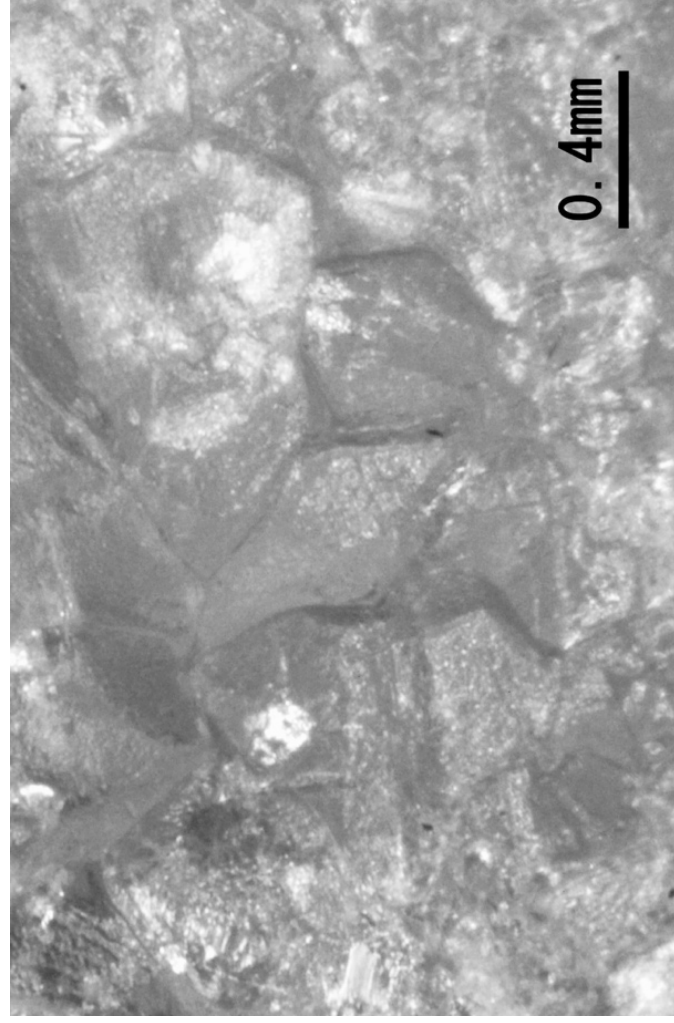


Figure 15 トレハロースガラスキューブ表面に生成された結晶

吸湿条件：実験4の結果から加湿後24時間以内に一定量を吸湿（初期吸湿）することが判っているため、温度30℃（一定）、60 %RH、70 %RH、80 %RH、90 %RHの環境に24時間置いて吸湿状態を比較した。

結果)

布の重量を測定し、重量変化率を比較した(Figure 16)。

どの試料も高湿度環境に置いたものほど吸湿率が高い。そして、重量測定から算出した吸湿率は全てがガラスキューブの吸湿率を上回った。しかし、各種類の布4枚を裁断する前の状態に並べて外観を比較したが、肉眼では色調の差はほとんど感じられなかった。60 %RHと90 %RHの環境に24時間おいたものの糸の断面と表面をマイクロスコープを用いて拡大観察したところ、糸の表面には重量増加率を傍証するような結晶の析出量の差は見られず、強いて言えば糸の内部での結晶量に差があるように見える(Figure 17, 18)。

このことが布が白色化したように見えない原因と思われる。ガラスキューブの場合は吸湿によって表面から白色化し、高湿度環境ほどその傾向が強くなったが、布の実験では同じ現象は生じなかった。

実験1と実験2で明らかになったトレハロースガラスキューブと布の実験結果の差異は幾つかの要因が考えられるが、用いた試料の状態の差に拠るところが大きいと思われる。

① トレハロースガラスキューブはほぼ100 %がトレハロースガラスだが、布試料はトレハロースガラスと二水和物結晶が混在している。

② 試料表面について、トレハロースガラスキューブは平滑だが、布試料は微細な凹凸がある。

③ トレハロースガラスキューブはトレハロースのみで、布試料は布をベースにしている。

6年前にガラスに偏向させて固化した「赤い布」が当初の予想に反して白色化せず、処理直後の鮮明な状態を保っている要因について、現段階では完全には究明することはできていない。しかし、吸湿している割に布表面への結晶の析出が少ないことが外観上白色に見えない要因になっているように思われる。一方で、トレハロースガラスは70 %RH程度までの環境ならば急激に吸湿し続けることはなく、予想以上に安定性が高いことが判った。これは、処理後の望ましい保存環境を検討するための知見となる。

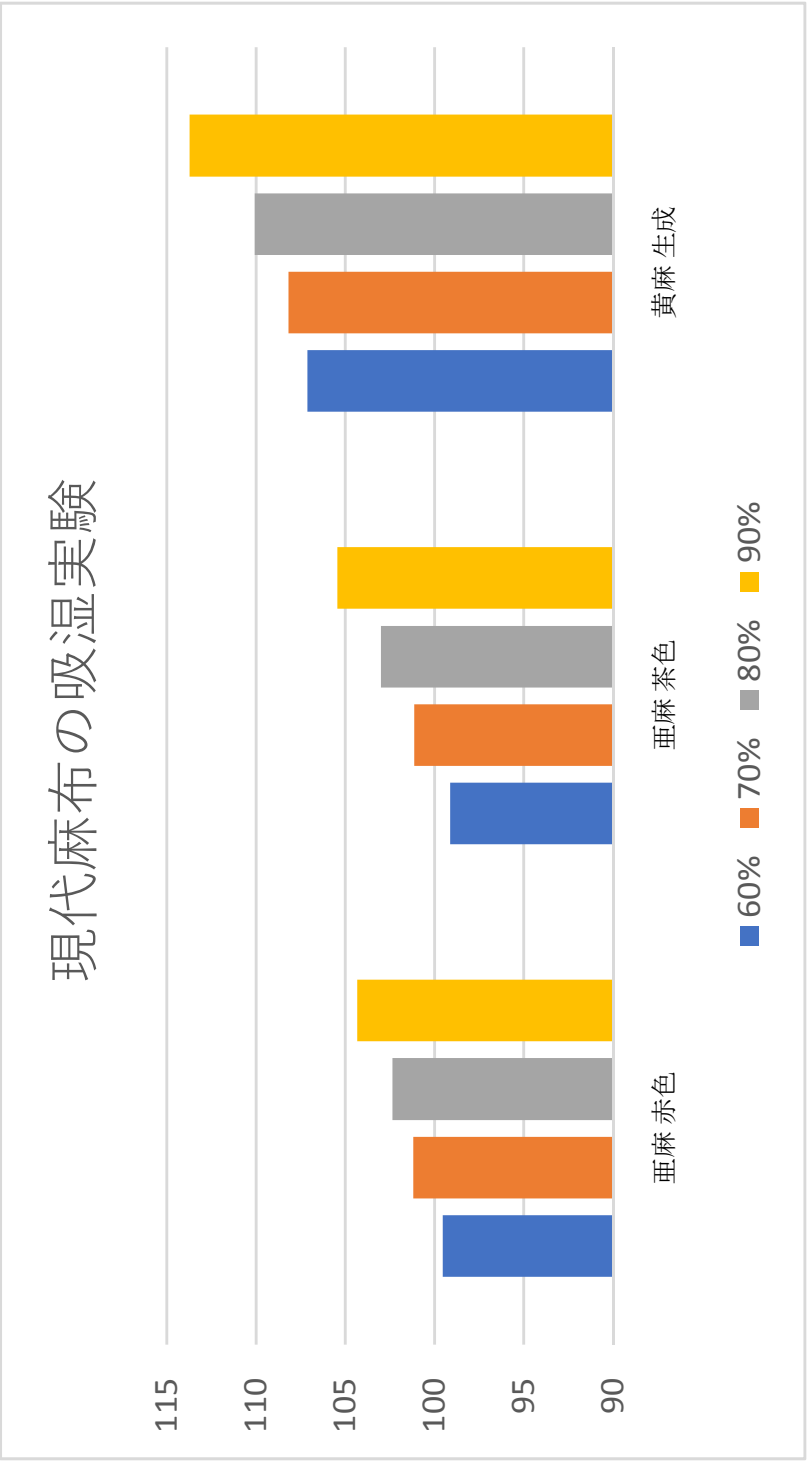


Figure 16 現代麻布の吸湿実験重量変化率

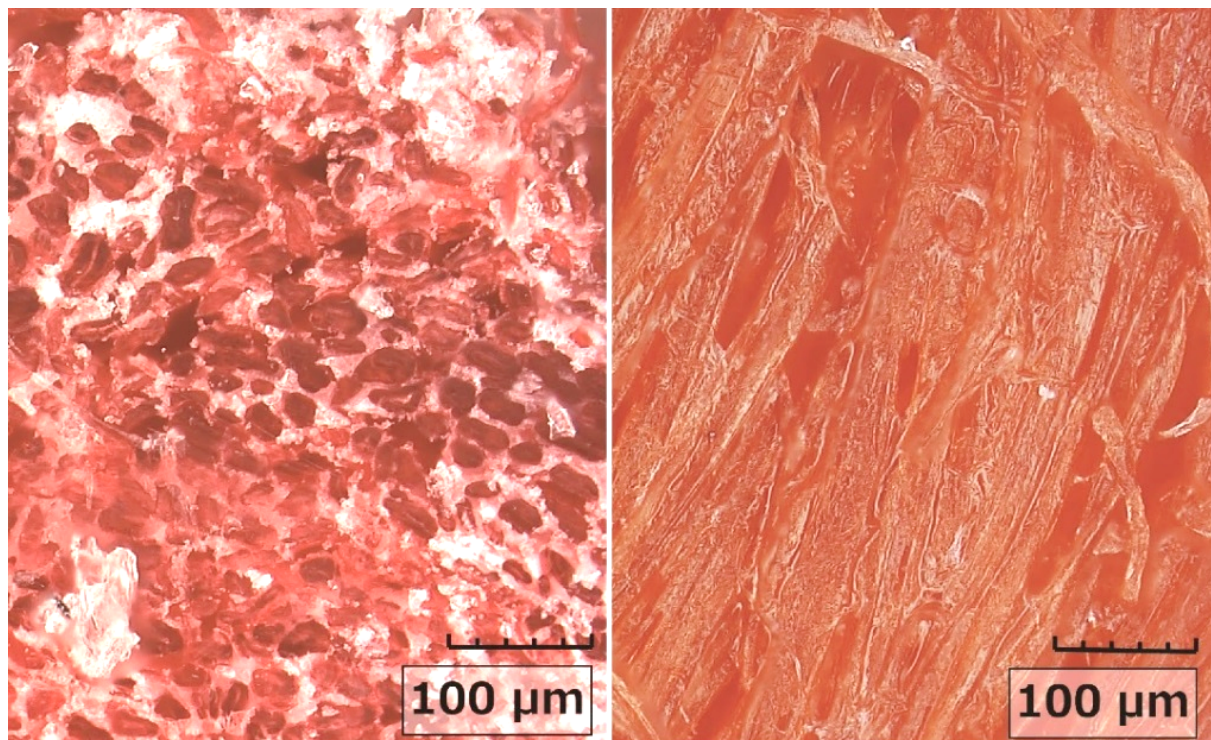


Figure 17 現代麻布赤色 30 °C、60 %RH、24時間後（左：断面、右：表面）

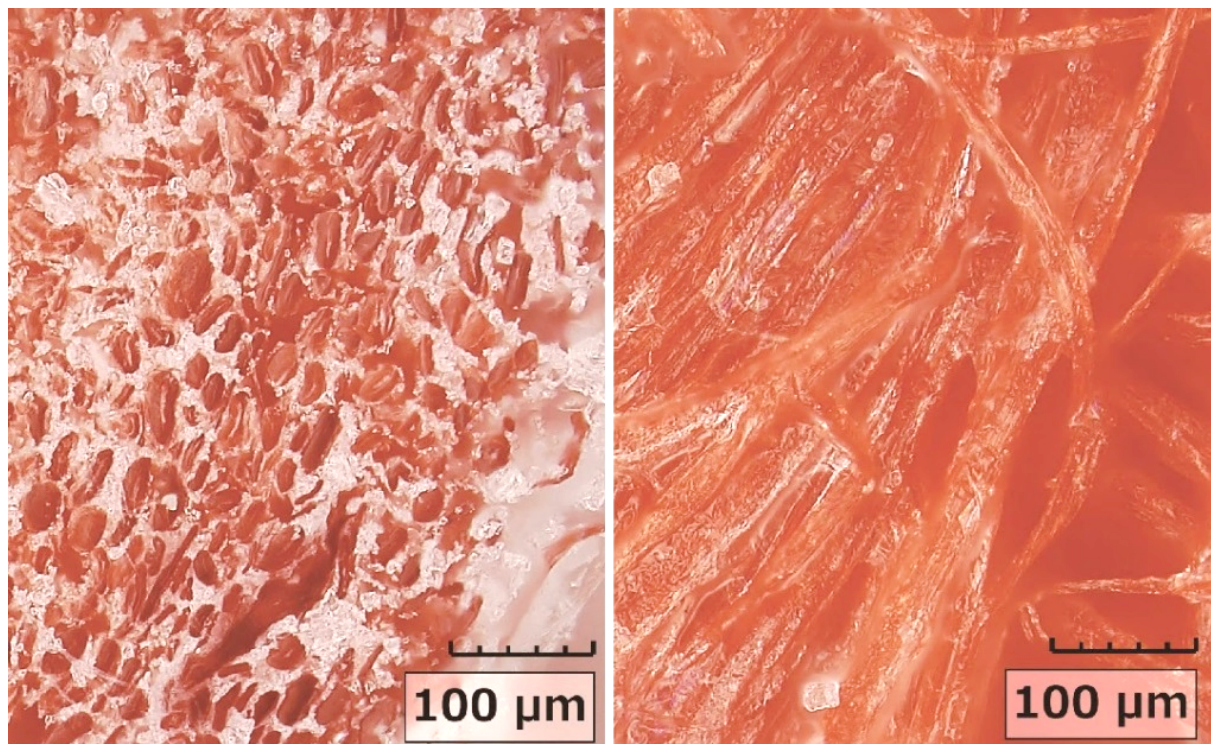


Figure 18 現代麻布赤色 30 °C、90 % RH、24時間後（左：断面、右：表面）

5-3-3 手法について

トレハロース法の場合、対象資料の傷み具合に応じて必要な最終含浸濃度を加減することが可能である。脆弱な遺物ほど高濃度まで含浸することが多いが、そうすれば表面に固着する固化物も多くなってしまう。布のようにテクスチャーが繊細な資料の場合、表面への固着物を除去する作業は困難で習熟を要する。資料を傷めることを恐れて十分に取り除かなければ資料の外観は損なわれてしまう。そこで、保管・活用に耐えるための“最小限の含浸濃度”に抑え、含浸したトレハロース水溶液を“トレハロースガラスに偏向して固化”することで透明度を上げ、表面処理を行わず保存処理を終える手法を検討、実用化した。

以下に述べるトレハロースをガラス化して固める手法で重要な点は、従来のように含浸薬剤を「何%まで含浸する」という考え方に捉われないことである。つまり、「何%まで含浸する」ことが重要なのではなく、対象資料に必要な強度を与えることが第一義であることを明確に意識しておかねばならない。

含浸したトレハロース水溶液をガラス化して固める手法が適用できるのは限られた材質・状態の資料に対してで、一般的な木製品には適用できない。これは、

① 必要最小限の含浸濃度に止めるには、水分の放出に伴って資料が変形しようとする力が弱くなければならない。

② 水分もしくはトレハロース水溶液が資料内部に残っていない状態で固化して保存処理を終えなければならぬ。

というふたつが大きな理由である。言い換えれば、トレハロース水溶液が浸み込み易く、短時間の加熱で水分が蒸発し易く、変形しようとする力が弱い資料が望ましい。具体的には、布、編み籠、縄といった他の方法では保存処理しにくいものに対して有効な方法である。また、木製品であっても木簡の削り屑など極めて薄く削られたものならば適用できる。

手法を端的に言えば、対象資料の強度を確認しながらトレハロース水溶液を含浸し、ドライヤーなどで加熱濃縮、冷ますことでトレハロースをガラス化する。これを繰り返して資料中の固形分を増やしていく。作業中の強度の確認は保存処理実施者が手、目、耳、鼻の感覚（触覚、視覚、聴覚、嗅覚）を研ぎ澄まして行なう。加熱濃縮の操作については熱風を用いて短時間で終わることが肝要で、時間が掛かれば結晶を生成してしまい¹³、逆に、急激に加熱しすぎれば資料を傷めることになる。

トレハロースをガラスに偏向して固化させる方法については、その理屈を十分に理解する

¹³ 川井清司 2014「糖質の結晶化とガラス化」日本結晶成長学会誌 Vol. 41, No. 4

と共に、ある程度経験を積むことが必要である。実資料の保存処理に当たる前に現代の布を使って練習するとよい。

含浸する手法としては資料の状態に合わせて浸漬、噴霧、滴下などを選択、組み合わせる。後述する土付きの籠のように、対象資料全体を溶液中に沈めて浸漬含浸することが憚られる場合は、可能な部分だけをトレハロース水溶液に漬け、「半身浴」のような状態で含浸する。このように、様々な資料の状態に合わせて臨機応変に工夫することができるのもトレハロース法の長所である。

この手法で含浸に用いるトレハロース水溶液は浸漬・噴霧・滴下共に20 %Bx程度のものを使用することが多いが、含浸後に加熱濃縮するので厳密に定めているわけではない。これも当然のことであるが、含浸するトレハロース水溶液の濃度が薄ければ噴霧・加熱濃縮する作業回数が多くなる。反対に濃ければ、粘度が上がって噴霧できなくなったり、必要以上に固形分を与えすぎて表面処理をしなければならなくなることもある(Figure 19)。これらのことから経験的に20 %Bx程度が含浸し易く、加熱濃縮するには妥当な濃さ（薄さ）であると考えている。

具体的には、含浸→加熱濃縮→含浸→加熱濃縮→・・・・・・加熱濃縮を必要強度が得られるまで繰り返し、冷却→固化、という流れである（以下、一連のこの手法を「含浸－加熱－固化」と記す）。

次に事例を紹介するが、これらはあくまでもひとつの例であり、短絡的に様々なケースに当てはめてはならない。トレハロース法は資料の条件に合わせて方法・手法を工夫できるこ



Figure 19 固形分を与え過ぎて過剰な固化物に覆われた布表面

とが大きな利点であり、トレハロースの特性を活かすことができる。保存処理実施者が基本を正しく理解し、様々な資料状態に合わせて方法・手法を適正に工夫すれば、適応できる対象・条件が広がり、その精度も向上する。

事例2 布 (Figure 20～22)^{14,15}

布の場合、一般的に浸透し易いので浸漬・噴霧・滴下のいずれの手法でも短時間で含浸することは可能だが、内部まで確実に含浸させることを考えると、数時間浸漬しておくことをお勧めする。その後にトレハロース水溶液から取り出し、布の中のトレハロース水溶液をヘアードライヤーなどを用いて加熱濃縮し、固化する。強度が足りない場合はトレハロース水溶液を噴霧や滴下、筆で塗布するなどして補充し、再度加熱濃縮する。必要な強度が得られるまでこれを繰り返す。含浸－加熱－固化作業を繰り返す場合に注意しなければならないことは、追加するトレハロース水溶液と得られた強度の見極め、そして加熱濃縮にかかる時間である。

具体的な含浸－加熱－固化手法は、布に浸み込ませた20 %Bx程度のトレハロース水溶液の水分を熱風で蒸発することで加熱濃縮し、トレハロースのガラス化を図る。トレハロースガラスにするためには、前述のように加熱濃縮を短時間で行なう必要がある。作業は単純だがトレハロースに係る知識と、ある程度の作業経験が必要である。

この布の場合は、厚手のビニールシートの上で作業をしており、“噴霧による含浸(Figure 20)”、“周囲の不要なトレハロース水溶液の除去”、“加熱濃縮(Figure 21)”、“布に残る不要なトレハロース水溶液の除去”を繰り返しながら、“噴霧や筆でトレハ水溶液を追加”して強度を上げ、“風乾(Figure 22)”して完了である。作業を始めてから完了するまで20分程度であるが、どの作業よりも周囲に付着している溶液の除去に時間をかけ、丁寧に行なった。これは周囲に付着したトレハロース水溶液をそのままにすると結晶化し、対象資料に付着して結晶化を促すことになりかねない。常に周囲を綺麗に拭き取っていれば、トレハロース水溶液が均等に噴霧できているか確認することもできる。

最終的に強化した布をビニールシートから取り外さねばならないことを念頭に置いて作業を始めなければならない。布の劣化が著しく脆弱な場合など布を単体で扱うことを望まないのであれば、適したバックアップ材を用意してその上に固着させればよい。

¹⁴ 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2016 「出土木製品保存処理の省コスト化・省エネルギー化に向けた研究（その3）－トレハロース含浸処理法における含浸手法の検討－」 日本文化財科学会第33回大会研究発表要旨集 pp. 248-249

¹⁵ 伊藤幸司 2017 「トレハロースで赤い布を赤いままに－文化財保存の展開と可能性－」 第21回トレハロースシンポジウム pp. 24-31

Figure 20 噴霧による含浸



Figure 21 加熱濃縮



Figure 22 風乾



事例3 削り屑 (Figure 23～26)

木製品に分類される遺物の中で、木簡を削った「削り屑」は特殊なものと言えよう。木簡を再利用するために墨書きした文字などを小刀で削ぎ切った際に生じた極く薄い板で、文字が残っている場合があることから資料性が高く、保存処理が求められる。従来は文字が読めるように合成樹脂で含浸した削り屑をガラス板などの補助材に挟み込んだ状態で固める方法がとられていた。

削り屑の場合も含浸－加熱－固化の操作をすることで必要最小限の含浸にとどめて表面処理を回避し、良好な保存処理結果を得ることができると考えた。

保存処理に際して考えておかなければならないことは、最終的な形をどのような状態に仕上げるのかである。削り屑を単体で扱うのか、裏打ち材を付して仕上げるのか、透明の補助材に挟み込む方が良いのか、など、削り屑の状態、文字の有無、展示方法、取り扱い易さなどから判断せねばならない。場合によっては、含浸－加熱－固化の作業を進めながら判断した方が良いかもしれない。

含浸－加熱－固化工程は、どちらかといえば結晶化に近い手法をとる。対象とする削り屑が薄ければ薄いほど内部に浸透し易いので、布のように浸漬や噴霧によってトレハロース水溶液を含浸すればよい。含浸後はドライヤーを用いて加熱し、水分を蒸発させて固化を図るが、トレハロースガラスに偏向させすぎると透明感のある削り屑に仕上がってしまう。木の質感を損なうほどの透明感をだしてはならず、反面、結晶化を意識し過ぎて表面が白色化することも宜しくない。削り屑の表面状態の変化を注意深く観察しながらの作業が求められる。

他方、形状を保持するための注意も必要で、削り屑がカールしないように表裏バランスよく熱風を当てるように心がける。作業中に頻繁に削り屑を表裏反転させなければならないので、先端を薄く加工した竹製のピンセットや竹串を用意しておく。削り屑を他のものに付着させないようにすることも重要である。ペーパータオルに置いて固化作業を行なうと固着する恐れがあるので、要領を掴むまではビニールシートの上で作業した方がよい。

Figure 23～26は大宰府跡出土（奈良時代）の削り屑の保存処理工程である。厚手のビニールシートの上で20 %Bx程度のトレハロース水溶液を噴霧し(Figure 23)、周囲に付着したトレハロース水溶液を拭き取り(Figure 24)、ドライヤーで加熱濃縮する(Figure 25)。風で飛ばないようにシルクスクリーンで抑えている。削り屑の質感が損なわれないことを要望されたため、和紙やビニールシートで裏打ちすることも考えたが、含浸－加熱－固化作業中にその必要はないと判断した。作業内容は布の場合に準じるが、ガラス化し過ぎないようにゆっくりと含浸－加熱－固化を繰り返す。Figure 26は強化したのちに接合した状態である。

Figure 23 噴霧による含浸



Figure 24 拭き取り



Figure 25
シルクスクリーンで保護、加熱濃縮



Figure 26 接合後



事例4 土付きの編み籠 (Figure 27～31)¹⁶

強度が著しく低下した遺物や、欠損して断片的に検出された遺物など、遺構面に貼り付いた状態のまま取り上げることが望まれる場合がある。いわゆる「土付きの遺物」である。土付きの場合、遺物の強化だけでなく土台となっている土・砂も一体に保存処理せねばならない。土台については度外視されがちであるが、土台が原因となって破損してしまうケースが多い。緻密な粘土質の場合、薬剤を含浸することは容易ではなく、乾燥が進むにつれて割れが生じ、遺物そのものも損なわれてしまう。いずれにせよ、土付きで取り上げた場合は、土台となっている土・砂を可能な限り薄く削ることが必要で、合成樹脂などでバックアップする方法や、具体的な保存処理方法と手順、更には展示・保管方法までを考慮し、検討した上で現場での取り上げ作業に臨まねばならない。

ここでは事例として編み籠（富山県小竹貝塚遺跡出土）を挙げる。35 mmほどの土の上に乗っている(Figure 27)。

保存処理手順は、

- ① 土台部分の崩れを防止するために周囲を囲むように保護材を取り付けた。
- ② 編み籠部分への固化物の付着を避けるために、土台部分だけをトレハロース水溶液に漬ける。謂わば「半身浴」である(Figure 28)。
- ③ 網籠部分へは土台から吸い上げを期待するとともに、適宜、20 %Bx程度のトレハロース水溶液を滴下し、ビニールシートなどで覆って乾燥を防止した。
- ④ 土台部分に必要な強度が得られるまでの含浸を行なった後、トレハロース水溶液から取り出して土台部分を結晶化させた。
- ⑤ 併行して、編籠部分をドライヤーで加熱して固化を図った。削り屑と同様、表面をガラス化し過ぎないように、トレハロース水溶液（20 %Bx程度）を滴下してドライヤーでゆっくり加熱し、結晶化に傾くように固化した。

Figure 29は保存処理後の状態である。表面処理は籠材表面に残っていた汚れ（土）と少量固着したトレハロースを取り除く程度であった。

Figure 30, 31はこの手法の概略図である。

¹⁶ 藤田浩明・伊藤幸司・東郷加奈子・澤田正明 2013 「トレハロース含浸処理法の実用化3-縄・編み物など特殊遺物の処理事例-」 日本文化財科学会第30回大会研究発表要旨集 pp. 318-319



Figure 27 編み籠（処理前）



Figure 28 含浸処理



Figure 29 処理後

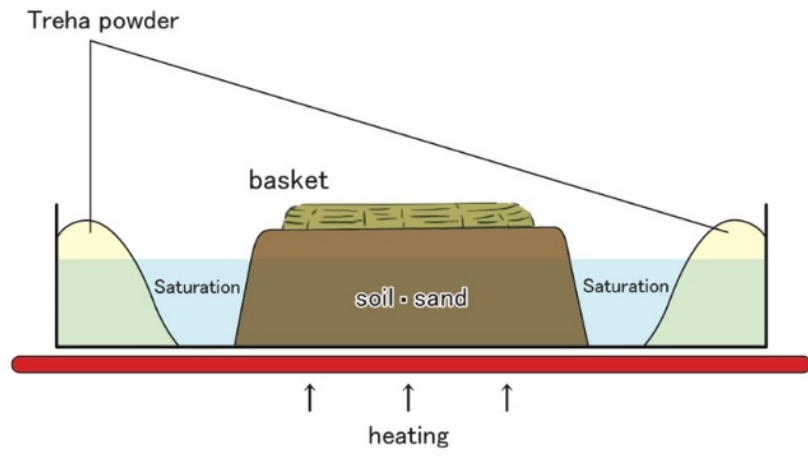


Figure 30 概略図 含浸処理工程

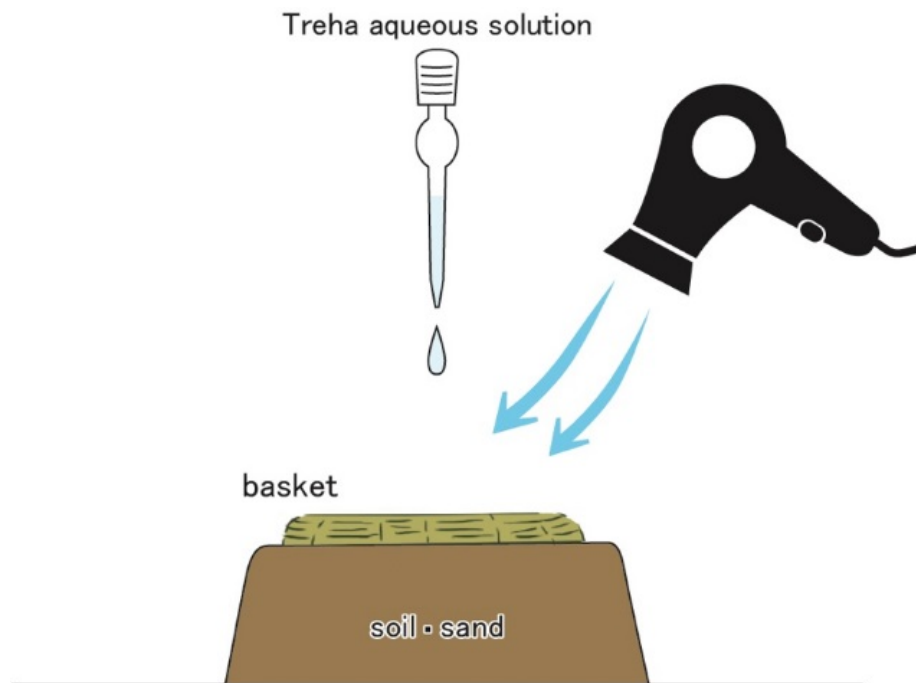


Figure 31 概略図 加熱濃縮工程

第6章 トレハロース法の展開

第6章 トレハロース法の展開

6-1 概要

トレハロース法の研究が進み、採用する機関も増え、処理事例が蓄積されてきた。トレハロース法の有効性として、処理期間が短くなった、発掘現場と掛け持ちでも無理なく保存処理できるようになった、諦めていた材質の保存処理ができるようになった、処理後の保管が楽になった、木製品の加工痕がよく分かるように仕上がる、等等、色々な声が聞かれる。

私が、トレハロース法によって一番恩恵を受けたと感じているのは、様々な局面での自由度が向上したことである。言い換えれば、今まで定型化され、規定されているかのように受け入れていた様々な事柄を、見直す機会を与えられた。それは保存処理の概念や手法だけでなく、使用する装置の仕様やちょっとした道具に至るまで、今更ながらに疑問を持って見直すと、検討すべきこと、再考できることが少なくない。

ここではトレハロースの性状を基に、新たな発想によって展開し始めた研究を紹介する。

6-2 省エネルギー、省コスト、省廃棄物へのアプローチ

近年、各方面で省エネルギー化が求められており、2011年3月11日に発生した福島原子力発電所の事故以降は更にその要求が強まっている。文化財保存の分野も例外ではない。そこで、省エネルギー、省廃棄物、省コストに繋がる方法を検討した。

出土木製品の保存処理は含浸する薬剤によって様々な含浸手法がとられているが、加熱・保温を必要とするものがほとんどで、長期間に渡る電気エネルギーの使用を余儀なくされてきた。世界的に最も普及しているPEG法はその最たるものと言える。ラクチトール法、そしてトレハロース法はその浸透性の良さから含浸処理期間が短縮できるため、他の方法に比べれば削減できているとは言えるものの、電気エネルギーに依存している事には変わらない。

この問題を解消すべく、できる限り電気エネルギーに依存せず、省エネルギー化を図るために自然エネルギーの利用を考えた。自然エネルギーというと太陽光発電をイメージするが、設備の導入費用は非常に高額になる。また、含浸処理に使用するヒーターが消費する膨大な電力をまかない、夜間使用するための蓄電装置まで導入するとなると、益々高額になり安易に導入を検討できるような金額には収まらない。

そこで着目したのは太陽熱の利用である。太陽熱を集熱し、熱媒体を加熱保温して蓄熱し、含浸装置に熱を循環することで電気エネルギーを削減する。これは安定した電力供給が困難であるために出土木製品の保存処理を断念してきた地域、国において木製品の保存処理実施への可能性をもたらすものである。

また、含浸処理手法を改善するために、トレハロースの浸透性の良さを鑑みて浸漬以外の手法を検討した。これまでに浸漬以外で行なわれた手法としてバーサ号やメリーローズ号などで含浸薬剤を噴霧、含浸したことが知られているが、使用された主剤がPEGであったため長い年月を要し、また十分な含浸効果は得られないなど、多くの問題を残した。しかしトレハロースの場合、その浸透性は高く、想定されるいくつかの問題をクリアすれば滴下による含浸で効果が得られると考えた。

更に、廃棄物をできる限り少なくするため、使用して黒色化したトレハ水溶液の再生利用を考えた。トレハロースは熱による分解、酸による分解が極めて低い。実際、一年を超える長期に渡って含浸処理に使用したトレハ水溶液を調べたところ、黒色化はしていてもトレハロース自体はほとんど分解していない事が判明した。このことから、トレハ水溶液の再利用を妨げている大きな要因は黒色化であり、これを取り除く事ができれば再生利用できる可能性が高いと考えた。

以上のような3つの研究で成果が得られれば、省エネルギー・省コスト・省廃棄物につながり、これまで躊躇してきた大型出土木製品の保存処理を実施に向かわせる大きな原動力となると考えた¹。

6-2-1 太陽熱の利用～太陽熱集熱含浸処理システム^{2,3,4}

電気エネルギーに変わる熱源として注目したのは太陽熱である。ヒントを得たのは新幹線の車窓から見えた一般家庭の屋根に設置された太陽熱給湯器である。これは屋根の上の太陽熱給湯器に揚水し、太陽の熱で加熱して落水、水道の蛇口から出して使用するものである。

¹ Koji Ito, Hiroaki FUJITA, Setsuo IMAZU and Andras MORGOS 2018 “Saving resource by using a hybrid heating system and recycling trehalose impregnation solution by hollow membrane filters and reusing” ICOM-CC WOAM pp.311-314

² 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2015 「出土木製品保存処理の省コスト化・省エネルギー化に向けた研究（その1）－自然エネルギーを用いたトレハロース含浸処理法の研究－」 日本文化財科学会第32回大会研究発表要旨集 pp. 258-259

³ 伊藤幸司・藤田浩明・北村良輔・今津節生 2017 「出土木製品保存処理の省コスト・省エネルギー化に向けた研究（その4）－太陽熱集熱含浸処理装置の製作と稼動－」 日本文化財科学会第34回大会研究発表要旨集 pp. 206-207

⁴ 伊藤幸司・藤田浩明・三宅章子・小林啓 2018 「出土木製品保存処理の省コスト・省エネルギー化に向けた研究（その5）－太陽熱集熱含浸処理装置と含浸処理液再生装置の効果－」 日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集 pp. 294-295

家庭用の太陽熱給湯器の場合、生活で使用する水温なので50～60℃を想定している。トレハロース法の場合は高温の湯が必要であることや、夜間の保熱などに問題がありそのまま転用することはできなかった。

より高温の温水を得るために採用したのは集熱効率の高い真空管式による太陽熱集熱器（以下、「集熱パネル」）」を持つ太陽熱集熱装置である。この太陽熱集熱装置は宿泊施設や工場の給湯システムのような一方通行の落水式で用いられてもいるが、大規模なハウス栽培や病院などの暖房として温水を循環することも想定しており、私の構想に合致した。

設計段階でイメージしたのは、電気エネルギーに依るヒーターと、太陽熱集熱装置からの循環温水とを併用する「ハイブリッド方式」である。

循環用ポンプやシステム制御用機器への電力供給は必要であるし、夜間や雨天の時の熱量不足については電力を使用せざるを得ない。しかし、最も電力を消費するヒーターの稼動を太陽熱による温水で減らすこと、熱交換蓄熱槽（以下、「蓄熱槽」）の性能を向上させることによる夜間の保熱などによって、総体として使用する電力を従来の50%程度削減することを目標とした。

2017年3月、設計・製作を終えた太陽熱集熱含浸処理装置の1号機を長崎県松浦市立鷹島埋蔵文化財センターに設置した(Figure 1)。この1号機は、トレハロース法による含浸処理を実際に行ない、太陽熱による稼動状況や電気エネルギーへの依存などを検討するためのデータを得ることを目的としており、必要な水温計・流量計・電力量計などを装備した。

太陽熱集熱含浸処理装置は、太陽光中の赤外線を真空管ガラス内の選択吸収膜を用いて熱変換して熱媒を加熱する「集熱パネル」、その熱媒の熱を使って加熱・蓄熱する「蓄熱槽」、蓄熱槽内の熱媒によってパイプ内の熱媒を加熱・循環して含浸処理液を加熱する「放熱管」という3つの部分から成り、計測温度から各装置をコントロールする「制御装置」、機器の稼働効率を記録する「測定装置」を装備している。

1号機に用いた熱媒はすべて水である。より効率を上げるために保温性の高い熱媒も検討したが、初めての機器であることを鑑み、不測の事態が生じた場合に人や遺物、環境に与える被害を最小限に抑えるために水を採用した。

太陽熱集熱含浸処理装置と併せて使用する含浸処理槽（以下、「含浸槽」）を別途用意した。含浸槽には太陽熱集熱効果が低下した際に稼動する電気ヒーターと、それに用いた電力量を測定する装置を装備した。

太陽熱集熱含浸処理装置の有効性を大きく左右するのは集熱パネルと蓄熱槽の性能である。それぞれの概要と、稼動試験の結果は次のとおりである。

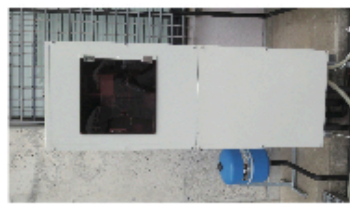
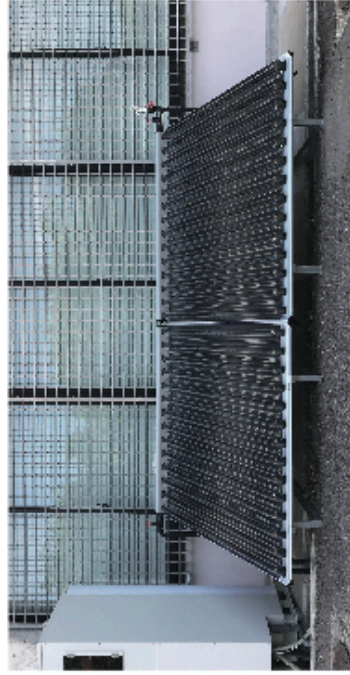
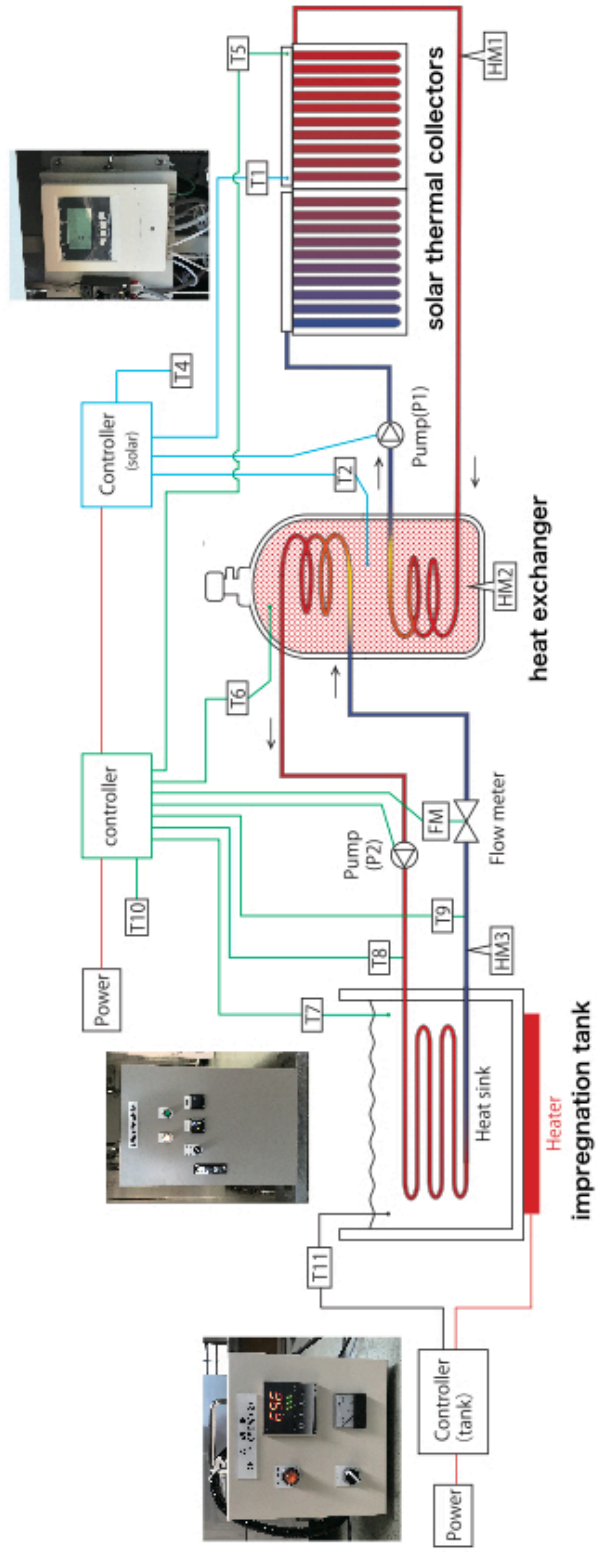


Figure 1 太陽熱集熱含浸処理装置 (フロー図と主要部写真)

集熱パネル

太陽熱を集熱する装置には真空管方式と平板方式がある。平板方式の場合、外気温が低下して集熱装置との温度差が大きくなると放熱が著しくなる（熱効率低下）。特に冬季はその傾向が強くなり、常時高温水を使用する今回の場合、必要とする熱量が得られない可能性が高い。よって、真空管方式を採用した。

蓄熱槽

蓄熱槽は2つの熱交換コイルを内蔵している。一方のコイルには集熱パネルから銅管を通して熱媒（水）が循環し蓄熱槽内に入っている熱媒（水、300リットル）を加熱し、集熱パネルへと戻る。温まった蓄熱槽内の熱媒は、もう一方のコイル内の熱媒（水）を加熱する。温まった熱媒は銅管を通して放熱管に送られて含浸槽内のトレハロース水溶液を加熱する。言うなれば蓄熱槽の熱媒を介した「間接的熱交換方式」で、太陽熱の集熱が低下した際に蓄熱槽に貯めてある熱によって電気エネルギーへの依存を軽減するのである。

蓄熱槽には外気温0℃時の蓄熱槽内熱媒の熱損失をシミュレーションし、80℃からの温度降下を12時間で10℃以内に抑える性能を求め、達成されている。

稼動試験

稼動状況の一例として含浸槽温度50℃、60℃、70℃設定時の、蓄熱槽温度、含浸槽温度および日射量⁵のグラフを示す(Figure 2)。設定温度（下限）を維持するように含浸槽のヒーターが稼動する。含浸槽には水を入れている。

50℃設定のグラフを見てみると、日射量のピークよりも少し遅れて蓄熱槽がピーク（70℃）に達している。更に遅れて含浸槽の温度も56℃程になっている。日射量が減少して集熱パネルの熱媒の温度が蓄熱槽の熱媒の温度を下回った時点で循環ポンプが停止する。以後は蓄熱槽中の熱媒に蓄えた熱のみで放熱管内の熱媒を加熱する。蓄熱槽の温度は一旦急激に低下するが、含浸槽の温度に接近した後は蓄熱槽・含浸槽が平衡状態を保つように緩やかに下降し始めている。このデータは2017年8月11日からの3日間という限られた期間のものではあるが、電気ヒーターは稼動していない。ヒーターの設定温度60℃、70℃のグラフの含浸槽温度の推移を見ると電気ヒーターの稼動状況がお分かりいただけると思う。当然のことながら、高濃度溶液の含浸段階になれば高温が必要となりヒーターへの依存が高くなる。しかし、今回のデータから含浸槽の設定温度50℃以下でのヒーター稼働率は極めて低いと思われ、また、実際の保存処理には水よりも比熱の高いトレハロース水溶液を用いることなどを考慮すると、実作業での電気ヒーターの稼動時間は50%に及ばないと想定できる。

⁵ 日射量は気象庁がHPで公開している「佐賀」の気象データから引用した。

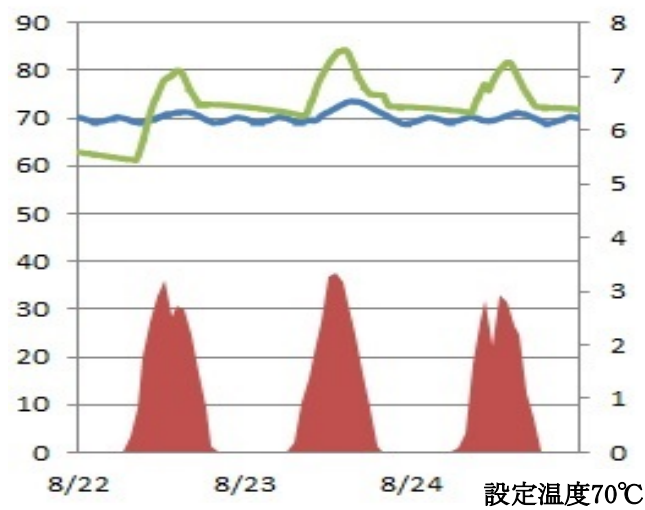
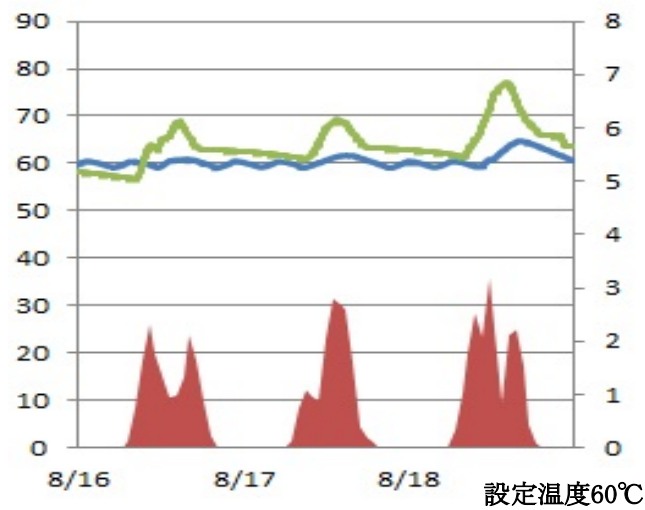
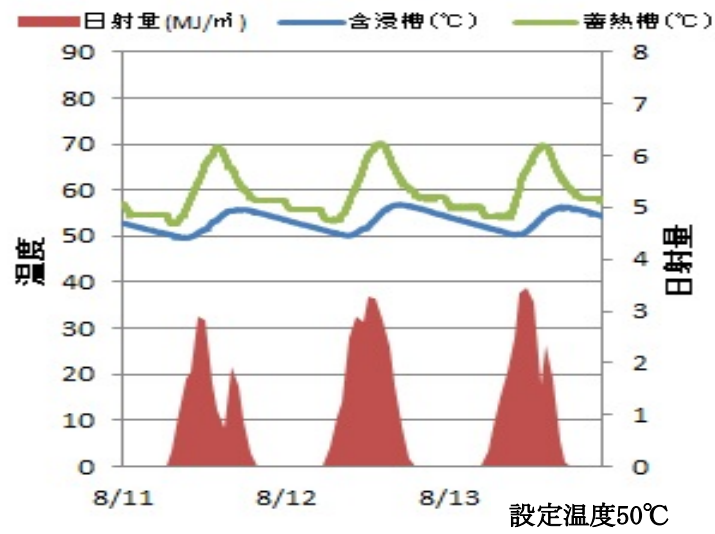


Figure 2 太陽熱集熱含浸処理装置の稼働試験結果

6-2-2 滴下含浸の可能性⁶

従来の含浸処理工程では、対象資料を浸漬するためのステンレス槽を用いることが通例となってきた。しかし、大型木製品に対応する為には相応の大型含浸槽が必要となり、その導入経費は非常に高額に上る。この問題を解消する為に含浸槽を用いず、溶液を滴下する手法による含浸効果を検討するための実験を行なった。

含浸槽を用いない方法として、布や削り屑に低濃度水溶液を噴霧して含浸する手法があり、既に多用している。これは対象資料がトレハロース水溶液を浸透し易いことから可能になった手法で、低濃度のトレハロース水溶液を含浸した後にドライヤーなどで加熱濃縮することでトレハロースの固化を図って対象資料を固める。しかし、大型木製品には同様の手法は使えず、長期に渡った高濃度までの含浸が求められる。また、高濃度のトレハロース水溶液を噴霧する場合、温度の低下に伴ってノズルの詰まりなどの問題が生じることは明らかである。この為、噴霧ではなく滴下によって含浸する実験を行ない、浸漬する含浸手法との効果を比較した。

実験 1 滴下法・浸漬法の比較

目的)

トレハロース水溶液を点滴して含浸させる「滴下法」と従来からの「浸漬法」の含浸効果を比較する。

方法・条件)

発泡スチロールで囲った空間内で、浸漬・滴下の2つの手法で含浸し、その重量変化から含浸効率を比較した(Figure 3, 4)。

試料：針葉樹（スギ）・広葉樹（ケヤキ） 各40×50×15mm（木口取り）

トレハロース水溶液：濃度40 %Bx、液温40 °C、滴下量 約30 ml/min

試料設置空間温度：実験1-1 約30 °C

実験1-2 約40 °C

重量測定：朝・夕2回測定

その他：滴下試料の表面はガーゼで覆い、出来るだけ均等に滴下溶液が流れるようにした。

結果)

Figure 5に実験1-1の実験開始から16日目までの重量変化率を示す。

浸漬したものよりも滴下したものの方が僅かではあるが重量増加率が高い。

⁶ 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2016 「出土木製品保存処理の省コスト化・省エネルギー化に向けた研究（その3）ートレハロース含浸処理法における含浸手法の検討ー」 日本文化財科学会第33回大会研究発表要旨集 pp. 248-249

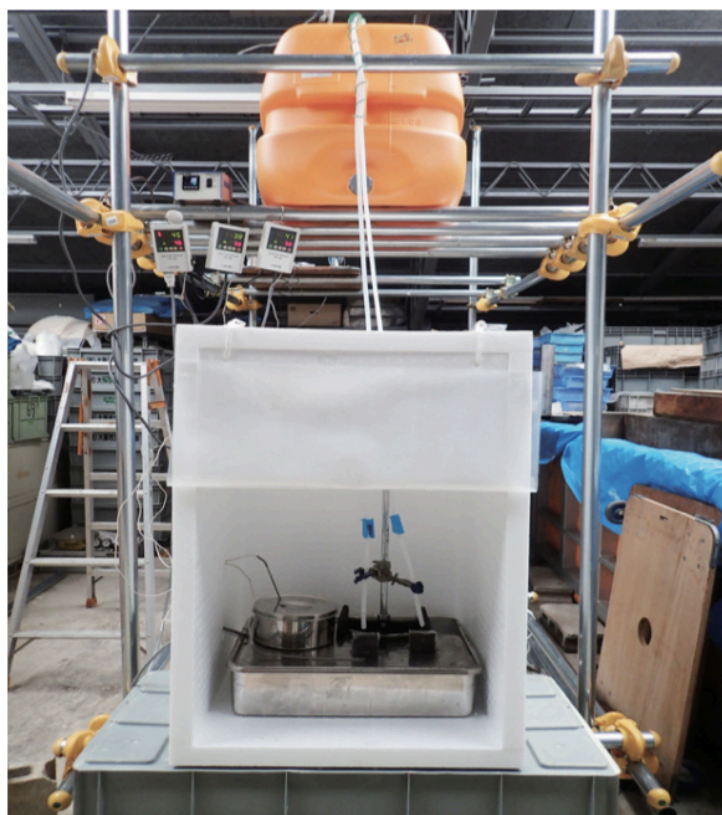


Figure 3 含浸手法比較のための実験装置（全体）

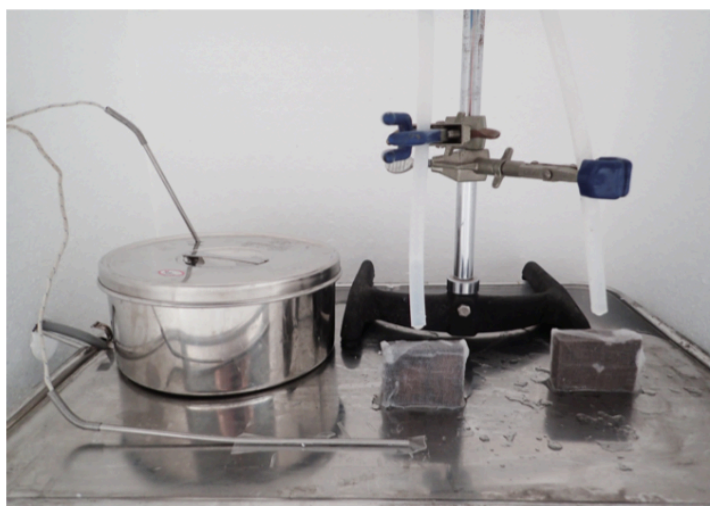


Figure 4 含浸手法比較のための実験装置（浸漬・滴下の様子）

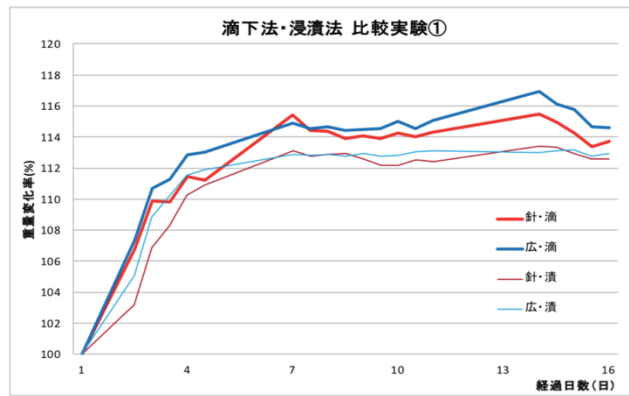


Figure 5 含浸手法比較 実験1-1結果

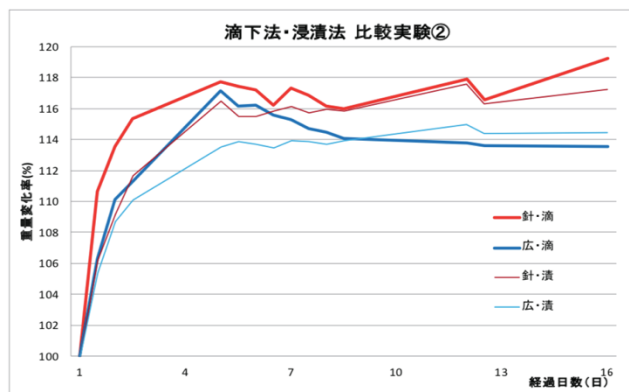


Figure 6 含浸手法比較 実験1-2結果

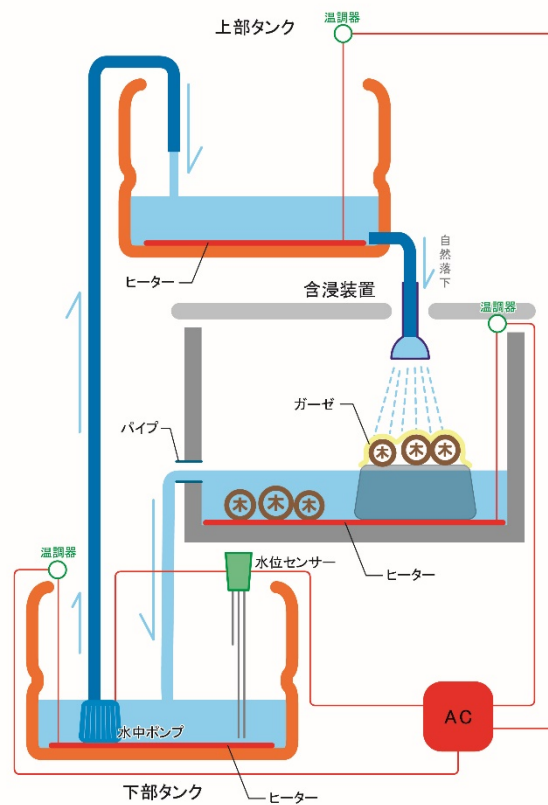


Figure 7 滴下による含浸処理装置 概略図

試料設置空間温度を10℃高くした実験1-2でもほぼ同等の結果となった(Figure 6)。

この実験に際して、滴下含浸は浸漬含浸に劣るであろうが、多少遅れても同等の含浸効果を得られるならば良いと考えていた。しかし、滴下含浸は思いのほか効果的であるということが判った。対象とする資料が大きくなるにつれて様々な問題が噴出すると予想されるため、まずは小型品の滴下含浸を想定し、Figure 7のような試験装置を製作して実際に保存処理を行なうことが必要であろう。この滴下含浸が実用化できれば、沈船のような大型木製品の保存処理には非常に有効な含浸手法になりうる。

6-2-3 使用済廃液の再生利用⁷

使用済廃液の再生は、耐熱性・耐酸性が高くほとんど分解しないというトレハロースの特性によって叶ったものである⁸。黒色化している汚れを取り除くことができれば、再生利用が可能になる。その成否を分けるのは濾過の方式である。廃棄物を減らすことが第一義であるとはいえ、濾過にかかる費用や時間などの負担が大きくなると効果が薄れてしまう。

フィルターを用いて黒色物質を液分離する方式を検討し、内圧型の濾過フィルターを使用し、圧力をかけて循環させることで目詰まりを防ぎながら一定の分子量以下の成分を外部へ濾過抽出する「クロスフロー濾過方式」を選択した。

クロスフロー濾過方式は、タンクに入れた使用済廃液をポンプで圧力をかけて中空糸膜チューブの中を通過させ、タンクに戻す。この循環をエンドレスで行ない、中空糸膜チューブを通過する際に使用済廃液から低分子成分をチューブ外に排出する。見方を変えれば、廃液から低分子成分を排出することで、より高分子成分の多い汚れた廃液に濃縮するのである。使用済廃液に圧力をかけて中空糸膜のチューブ中を循環させることで、内壁に滞留して濾過を妨げる夾雑物を吹き飛ばし、目詰まりを防ぐことができる。この方式に着目し、再生実験を行なった。

実験 2 再生実験

目的)

実験用膜分離装置を使用して濾過の精度、時間と経費、再生液の分解程度を確認する。

方法・条件)

中空糸膜：次の2種類の中空糸膜を用いて濾過、分液した。

⁷ 伊藤幸司・藤田浩明・三宅章子 2015 「出土木製品保存処理の省コスト化・省エネルギー化に向けた研究（その2）ートレハロース含浸処理液の再生と再利用についてー」 日本文化財科学会第32回大会研究発表要旨集 pp. 260-261

⁸ 保存処理に使用するトレハに不純物として含まれているグルコースは分解する。

①PES膜 (FUS0181 ポリエーテルサルホン 1万分画)

②PAN膜 (FUY03A1 ポリアクリロニトリル 3万分画)

(いずれもダイセン・メンブレン・システムズ株式会社製)

廃液：

通常の含浸処理（出土木製品を浸漬、50～80℃に加熱）に1年間使用し黒色化したトレハ水溶液を35 %Bx程度に希釈して使用した。これは常温下で結晶を生成させないための措置である。

分析⁹：

実験によって得られた濾過液および濃縮液について、以下の方法で濁度・着色度を測定し、併せて糖組成の分析を行なった。

濁度：分光光度計で720 nmの吸光度を測定

着色度：420 nmと720 nmの吸光度の差を測定

糖組成分析（HPLC）：サンプルを1 %Bxに希釈し分析

（カラム：MCI-gel CK04SS double 流速：0.4 ml/min 溶離液：Water

検出：RI 温度：80℃ 試料：20 μl Brix 1 %溶液）

結果)

Table 1に分析結果、Figure 8に外観を示す。濾過液はいずれも濁度、着色度ともに原液よりも低い値を示した。見た目と比較しても濾過液は明らかに透明度が増しており、再利用可能であることがわかる。また、糖組成の分析結果をみると、すべての溶液でトレハロース含量は約97 %～99 %と高い含有率を示しており、ほとんど分解していないことが明らかとなった。

使用した実験用膜分離装置は小型のものであったが再生液の回収効率も高く、この規模で十分な実効性が得られることが分かった。

これを受けて、販売されている実験用膜分離装置¹⁰を導入、PES膜¹¹を用いて処理済廃液の再生を開始した。約1400リットルの使用済廃液（35 %Bx程度に希釈）を分液して1000リットルの再生液を得ることができた。

この作業によって分液効率が著しく低下したために中空糸膜チューブ1本を廃棄した。廃液再生の研究は採算性を求めたものではなかったが、廃棄した中空糸膜価格を再生したトレハの価格が上回る結果となった。

使用済廃液の再生は省廃棄物・省コストの点から有効であることが判ったが、全く問題が

⁹ 株式会社 林原による

¹⁰ ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社製

¹¹ FUS0181 ポリエーテルサルホン 1万分画、ダイセン・メンブレン・システムズ株式会社製

ないわけではない。今後検討すべきはPHの低下である。含浸処理中のトレハロースは比較的早い段階でPHが下がり始め、1年程度の使用で3.6程度にまで低下する。低下したPHは分液による再生では回復しない。このPHの低下が含浸処理中・処理後の対象資料、および含浸処理に用いる機器にどのような影響を及ぼすのか調べる必要がある。大きな悪影響を及ぼすことが分かれば、何らかの方法でPHを上げる処置を考えねばならないであろう。

6-3 木鉄複合材への適応^{12,13,14}

日本における海底遺跡として、元寇の沈船が発見された長崎県松浦市鷹島神崎遺跡（以下、「鷹島海底遺跡」）が知られている。

鷹島神崎港沖は弘安の役（1281年）の際に元軍の船団が暴風雨により沈没した地点として伝えられており、以前から鷹島南岸では地元の漁師などによって関わる資料が引き上げられ

Table 1 廃液再生実験結果

	膜の材質	分画分子量	試料名	分析結果						
				液性		糖組成 含量(%)				
				濁度	着色度	トレハロース	グルコース	DP3	DP4	高分子
原液				0.18	0.98	97.90	1.38	0.28	0.18	0.00
	→ ポリエーテルサルホン	→ 10,000	→ ①濾過液	0.04	0.15	98.42	1.18	0.19	0.21	0.00
			→ ①濃縮液	0.23	1.02	98.85	0.22	0.23	0.20	0.00
	→ ポリアクリロニトリル	→ 30,000	→ ②濾過液	0.05	0.25	98.04	1.55	0.22	0.20	0.00
			→ ②濃縮液	0.64	2.51	97.44	2.12	0.27	0.18	0.00
			→ ③濾過液	0.03	0.30	98.18	1.21	0.25	0.17	0.00
			→ ③濃縮液	3.30	9.83	97.79	1.47	0.30	0.17	0.00

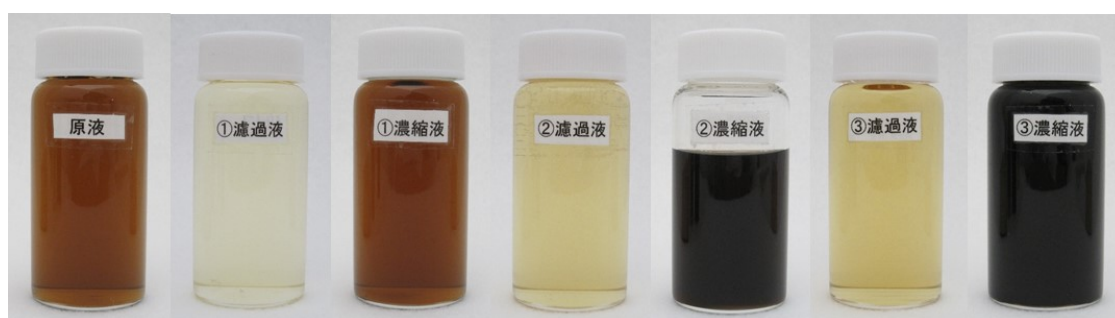


Figure 8 原液（使用済廃液）・濾過液（再生液）・濃縮液（廃棄液）

¹² Koji ITO, Toshiya MATSUI, Akiko MIYAKE, Setsuo IMAZU 2019 “The Conservation Treatment of Wood-Iron Composite Objects Excavated from Undersea Using the Trehalose Method-Study on stabilization of iron after conservation treatment” WOAM2019

¹³ 松井敏也・周怡杉・伊藤幸司「鷹島神崎遺跡出土処理木材に生じる鉄製品の腐食」日本文化財科学会第36回大会研究発表要旨集 pp. 28-29

¹⁴ 伊藤幸司・松井敏也・三宅章子・今津節生2019 「トレハロース含浸処理法の展開(その3)-鉄製遺物保存に向けた試行」日本文化財科学会第36回大会研究発表要旨集 pp. 156-157

ていた。本格的な発掘調査が開始されたのは1980年からで、船体（1号沈船）の一部を発見し、陶磁器類、漆製品、矢束などの武器や武具類などが出土した。2012年、水中遺跡として初めて国史跡に指定された。2014年の調査では2号沈船が発見された。この沈船は船体底部の木組みがとても良い状態で残っており、構造を知ることができる重要な資料である。

1号沈船、2号沈船の船体は引き上げられてはいないが、それ以前に地元の漁師などによって引き上げられた資料は鷹島埋蔵文化財センターで保管、保存処理が進められている。

保存処理を終えた遺物の一部が展示されている。処理後の状態を観察したところ、木に鉄釘や鉄鉋が打たれた“木鉄複合材資料”の劣化が著しく進行している。PEG法で保存処理された大イカリ(Figure 9, 10)や、高級アルコール法で保存処理された挟み板(Figure 11, 12)である。

海底遺跡出土の木鉄複合材資料のPEG処理後の劣化は世界的に問題となっている。バーサ号やメリーローズ号、また、韓国木浦の海洋文化財センターで展示されている保存処理済の船も鉄部分からの劣化が生じている。これは遺物中に残留する塩化物、硫化物とPEGが吸湿した水分の影響によるもので、イオン化された塩化物や硫酸によって鉄部分（硫化鉄）が腐食されて硫酸鉄となり、それに伴ってPEGの分解、強酸化が進んで更に鉄を腐食する、というように腐食反応が連続的に生じることによる。

鷹島埋蔵文化財センター展示品の内、PEG法によるものの劣化はこの理由と思われる。しかし、保存処理工程で脱水し、含浸薬剤も吸湿性が無い高級アルコール法で保存処理したものも顕著に劣化している。この現象によって含浸した薬剤に吸湿性は無くても、残留している塩化物、硫化物が吸湿、潮解して鉄を腐食していると考えられる。また、脱塩処理が十分ではない鉄製品を非水系アクリル樹脂で含浸した場合も、その一部に同様の現象が確認されていることから、やはり残留している海水成分の影響が大きいと思われる。

6-3-1 糖類含浸の効果

2008年、鷹島海底遺跡出土の矢束がラクチオール法で保存処理された。これは鏃の茎部に残る有機質を鑑みての選択ではあるが、そのほとんどは鉄から成っている。以後、10年以上経過したが、処理後の劣化は生じていない。また、2014年には船材と思われる木鉄複合材遺物や矢束をトレハロース法で処理した。現在のところ外観に異常はなく(Figure 13)、X線CTによる内部状態の観察でも処理前と処理後で変化は見られない(Figure 14)¹⁵。

糖類を用いた含浸処理法が木鉄複合材に有効であることは、先行するラクチオール法の開発段階からその長所の一つとして捉えており、金槌（15世紀中頃、大阪市四天王寺境内遺

¹⁵ 遺物写真松浦市教育委員会、X線CT画像九州国立博物館提供。

Figure 9 PEG処理済
大イカリ



Figure 10 PEG処理済
大イカリ 鉄釘部分



Figure 11 高級アルコール処理済
挟み板



Figure 12 高級アルコール処理済
挟み板 鉄鋸





Figure 13 トレハロース処理済 矢束

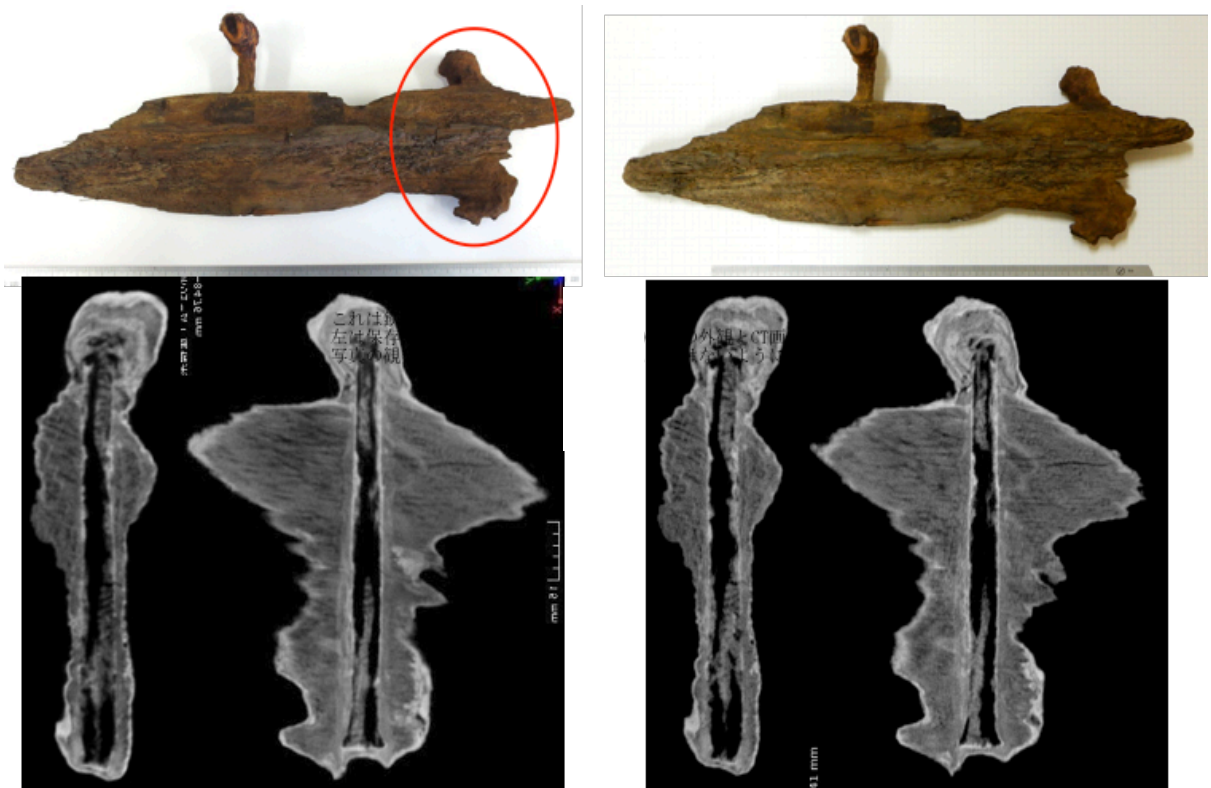


Figure 14 トレハロース処理済船材とそのX線CT画像（左：2014年、右2018年）

跡)や穂摘具(古墳時代中期、鳥取県本高弓ノ木遺跡)などに実施し、経年変化が無いことからその有効性を認識していた。そして、鷹島海底遺跡出土遺物への実施例でも良好な状態を保っていることから、トレハロース法は海底遺跡出土の木鉄複合材遺物、更には出土鉄製品への保存処理にも有効であると考え適用研究を開始した。

6-3-2 二次劣化抑止の要因

用いた方法、含浸薬剤によって木鉄複合材遺物の処理後劣化の進行に差異が生じることは明らかで¹⁶、トレハロースを含浸した木鉄複合材遺物が良好な状態を維持していることについては幾つかの要因を考えていた。

第一に、二水和物結晶の吸湿性が極めて低いことが挙げられる。第二に、二水和物結晶と共存しているトレハロースガラスによる被覆効果が挙げられる。トレハロースガラスは例え吸湿しても二水和物結晶に遷移して安定し、吸湿阻害効果を上げる。これらの要因が複合的に作用して良好な結果が得られているということには疑義はないが、決定的な効果とするには不十分で、釈然としていなかった。その理由は、果たしてトレハロースの固化物が鉄部分を完全に覆い、外気を遮断しているのであろうか、という点にあった。もしトレハロースの固化物に空隙があり僅かでも外気に晒されているならば、なぜ腐食しないのか。そしてもう一つ勘案すべき点は、この効果はトレハロースだけでなくラクチトールでも同様に得られているということである。このことから糖類が持つ鉄の腐食抑制効果として捉え、鉄の腐食という現象自体を再考してみた。

6-3-3 電気伝導率と鉄の腐食

鉄の腐食という現象は電氣的な挙動を伴うことが知られている。その必要条件は鉄の周りに水分(水蒸気)と酸素が存在することなので、双方が供給される地上のほとんどの地域の環境は鉄が錆びる条件を十分に満たしているといえる。鉄の腐食を抑えるために水分と酸素を遮断する方策をとるが、これは鉄表面で生じる電氣的な挙動を抑止しようとしていることに他ならない¹⁷。

木鉄複合遺物の保存処理後の吸湿に伴う電氣的な挙動を調べるべく物質の電気伝導に着目したところ、糖類は非電解質でイオン化しない事を知った。糖類が持つこの性質は鉄が錆びるために必要な電氣的な挙動を阻害することにつながる。短絡的な推論ではあるが、ラクチトールやトレハロースで含浸処理した木鉄複合材資料が劣化しない原因を、「保管環境が悪

¹⁶ 保管環境による影響も大きく、劣化要因は複合的に考える必要がある。

¹⁷ 松井敏也 2009 『考古学研究調査ハンドブック③ 出土鉄製品の保存と対応』 同成社

化して周囲の相対湿度が上昇しても鉄表面に存在する糖類の結晶やトレハロースガラスが吸湿を一定程度までブロックする。もし吸湿が続いてトレハロースがラバー化したり、更に液状化することになったとしても、糖類はイオン化しないので電氣的な挙動を阻害して腐食反応に至らないのではないかと考えた。もちろん最後に記した液状化については、展示室や収蔵庫で管理している場合、あり得ないことである。

トレハロースが持つ非電解質であるという性質が鉄の腐食抑制にどのように影響を及ぼしているのかを調べるために幾つかの実験を行なった。

実験 3 電気伝導率の測定

水溶液中のトレハロースの濃度が上がることによってその水溶液の電気伝導が低下し、鉄の腐食反応を抑制、抑止している可能性が高い。これを調べるための次のような基礎的な実験を行なった。

目的)

トレハロース水溶液の固形分量 (Brix) と電気伝導率の相関性を調べ、他の溶質との差異を確認する。

方法・条件)

溶質として保存処理の主剤として用いられた実績があるトレハ、蔗糖 (特級試薬)、ミルヘン (ラクチトール市販品)、PEG#4000の4つに、参考としてグラニュー糖 (市販品) を加え、それぞれをイオン交換水で調整しながらBrixと電気伝導率を測定した。具体的には、100 ccのガラス製ビーカーに溶液を入れて加熱機能付きのスターラーで80℃ (PEGのみ70℃) に保温して攪拌しながら、電気伝導率計¹⁸とBrix計¹⁹で測定した。

結果)

溶質ごとにグラフ化した(Figure 15~19)。トレハのイオン交換水溶液の値が安定せず、測定に時間を要した。飽和濃度近くまで濃縮した溶液を希釈するという連続測定も試みたが合致しなかった。これはトレハロースの電気伝導率が低いこととトレハの純度が高いことが影響しているらしい²⁰。確かに、トレハロースに次いで電気伝導率が低いショ糖についても似たような傾向があった。しかし、Figure 17とFigure 18を比べてみると、濃縮から希釈して低濃度となった水溶液は、トレハはスタート時点よりも低く、ショ糖は高い数値を示しており、その挙動の要因は異なる可能性がある。ミルヘンとPEGは再現性が高く合致している。

¹⁸ 使用した電気伝導率計はHORIBA製LAQUA DS-72、測定端子は3552である

¹⁹ ATAGO社製PEN-J、PEN-1stを用いた。

²⁰ 株式会社林原 三宅章子氏のご教示による。

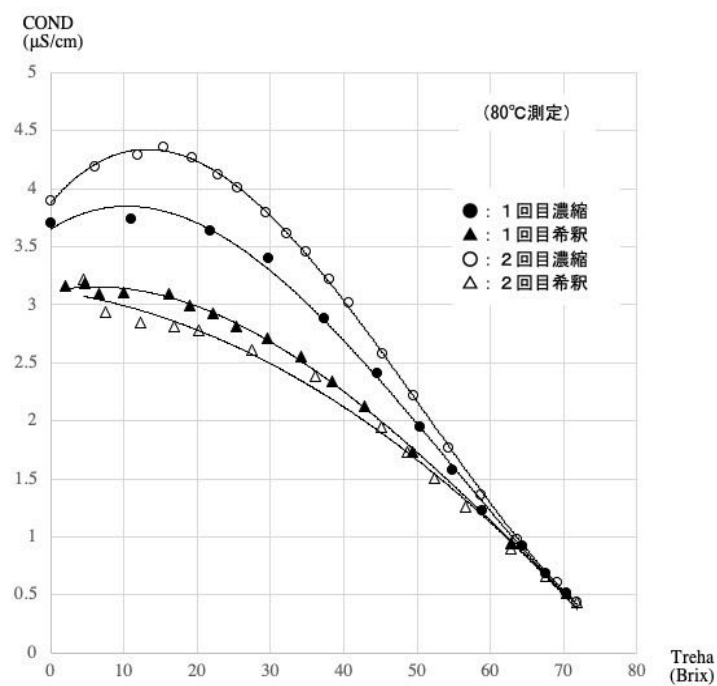


Figure 15 トレハの電気伝導率（濃縮から希釈）

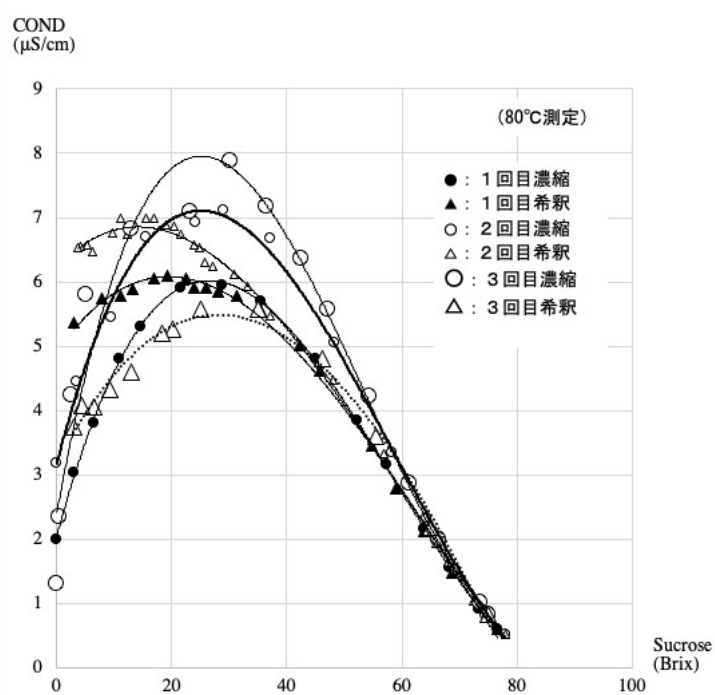


Figure 16 蔗糖（特級試薬）の電気伝導率（濃縮から希釈）

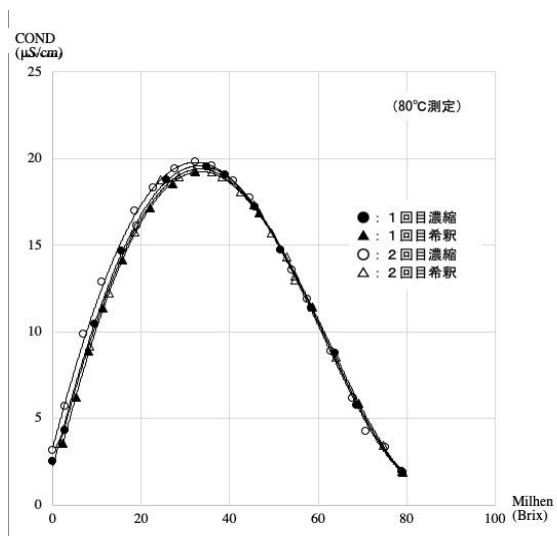


Figure 17 ミルヘンの電気伝導率（濃縮から希釈）

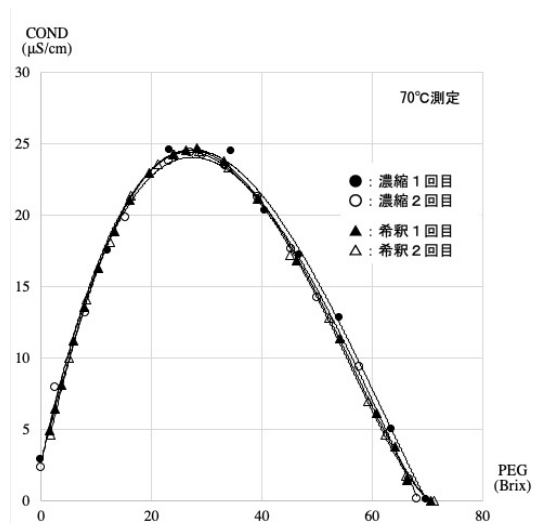


Figure 18 PEGの電気伝導率（濃縮、希釈）

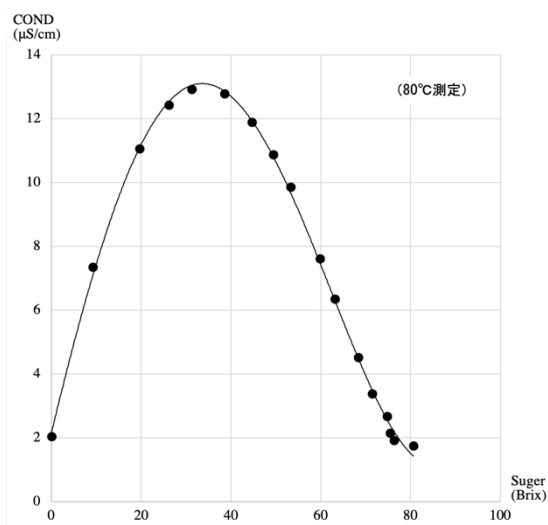


Figure 19 グラニュー糖の電気伝導率（濃縮）

では次に溶質の電気伝導率を比較してみる。各溶液の濃縮方向の測定結果の中で、それぞれの中間的なデータを選択しグラフを作成した(Figure 20)。溶質によって電気伝導率に差があるが、これは溶液の粘度（拡散係数）、水分活性などに起因する可能性が高い²¹。また、溶液に占める水分量が影響しているということも考えられる。電気伝導率に差を生じる根拠は検討を要するが、何れにせよ、今回測定対象とした5つの溶質の中ではトレハのイオン交換水溶液の電気伝導率が最も低いという結果であった。

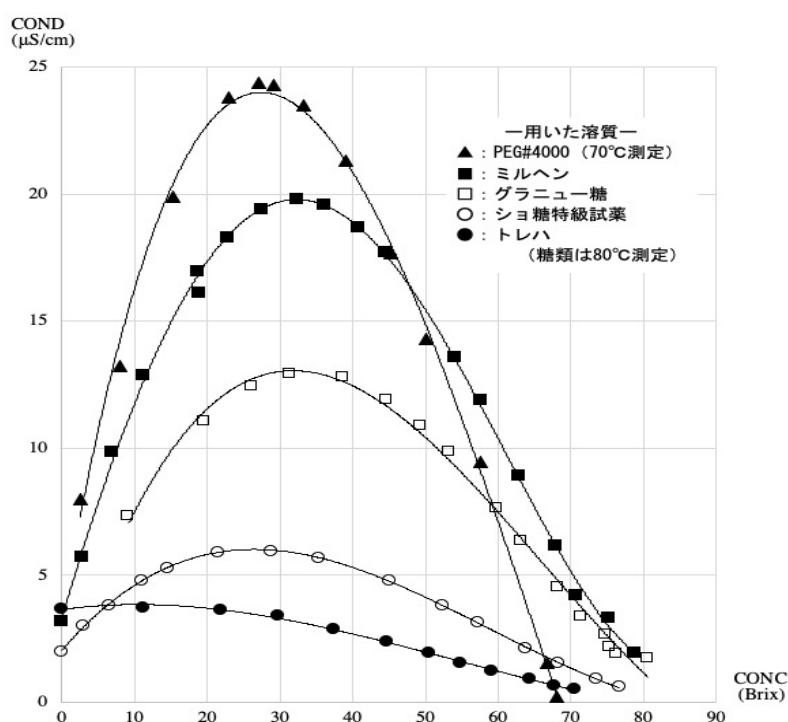


Figure 20 5種類の溶質の電気伝導率比較

²¹ 糖の濃度と①粘度、②導電障害、③水分活性の関連について株式会社林原 山下洋氏から次のようなご教示を得た。

①粘度が濃度依存的事であることは経験的にも理論的にも明らか。

②粘度を物質移動の側面で捉えると、フィックの法則の拡散係数は粘度に反比例する。すなわち、粘度が上がると物質移動はしにくくなる。溶液の電気伝導はイオンの移動なので、原則として物質拡散の法則に従う。実際、ショ糖水溶液の拡散係数と電気伝導度がほぼ同じ挙動を示すとする論文も存在する。なお、温度が上がると分子運動が活発となり、水素結合の影響が相対的に小さくなるので、粘度（導電障害）は減少すると予想される。

③水分活性はラウールの法則に従う（水分活性＝水溶液中の水のモル分率）。厳密には「溶媒・溶質分子の液層中における分子間力が等しい」という前提がつくが、糖の水溶液で溶質・溶媒間にはたらく主な分子間力は水素結合力なので、おそらく、相当高い（40 %程度？）濃度までは上記法則の計算値に近いと思われる。なお、温度との関連は、こちらも②と同様の理由で、より理想溶液に近くなり、ラウールの法則に近づくと予想される。

実験 4 エバンスの液滴実験

鉄の腐食の進行を視覚的に知る方法として「エバンスの液滴実験」がある²²。ここではトレハロースを添加することによる腐食の抑制効果を視覚的に把握、比較するために次のような方法で実験を行なった。

目的)

NaClとトレハロースの多寡が鉄の腐食に及ぼす影響を視覚的に観察する。

条件)

鉄：現代鉄釘（Fe:98 wt%程度）

溶質：トレハ、NaCl

溶媒：イオン交換水

溶液：

- ① NaCl 1 w/w%
- ② トレハ 10 w/w%, NaCl 1 w/w%
- ③ トレハ 20 w/w%, NaCl 1 w/w%
- ④ トレハ 30 w/w%, NaCl 1 w/w%
- ⑤ トレハ 40 w/w%, NaCl 1 w/w%
- ⑥ NaCl 3 w/w%
- ⑦ トレハ 10 w/w%, NaCl 3 w/w%
- ⑧ トレハ 20 w/w%, NaCl 3 w/w%
- ⑨ トレハ 30 w/w%, NaCl 3 w/w%
- ⑩ トレハ 40 w/w%, NaCl 3 w/w%

方法)

10種類の溶液をそれぞれ100 g用意し、1 w/w%フェノールフタレインエタノール溶液0.07 g、ヘキサシアノ鉄（Ⅲ）鉄カリウム0.02 gを加え、実験溶液とした。シャーレに鉄釘を3本ずつ接着して固定し、実験液を50 ml程入れて常温で静置して経過観察した。

結果)

Figure 21は30分後の様子である。①・⑥はトレハロースが入っていないためNaClのみの挙動を示しており腐食反応が顕著である。トレハロースを添加した他のものはNaCl 1 w/w%、3 w/w%ともにトレハロースの添加量が多いものほど腐食反応が鈍い事が分かった。

²² NaCl水溶液中の鉄が腐食するプロセスを視覚的に捉えるための実験。NaCl水溶液に鉄釘を浸漬すると、鉄の溶出（イオン化）と、鉄釘に残った電子が水分子や溶存酸素と結びつくアルカリ反応が起こる。鉄のイオン化をヘキサシアノ鉄（Ⅲ）鉄カリウムが青色、電子の挙動によるアルカリ反応をフェノールフタレインが赤色を呈することで腐食の進行具合を知ることができる。『楽しい化学の実験室』（日本化学会1993）参照。

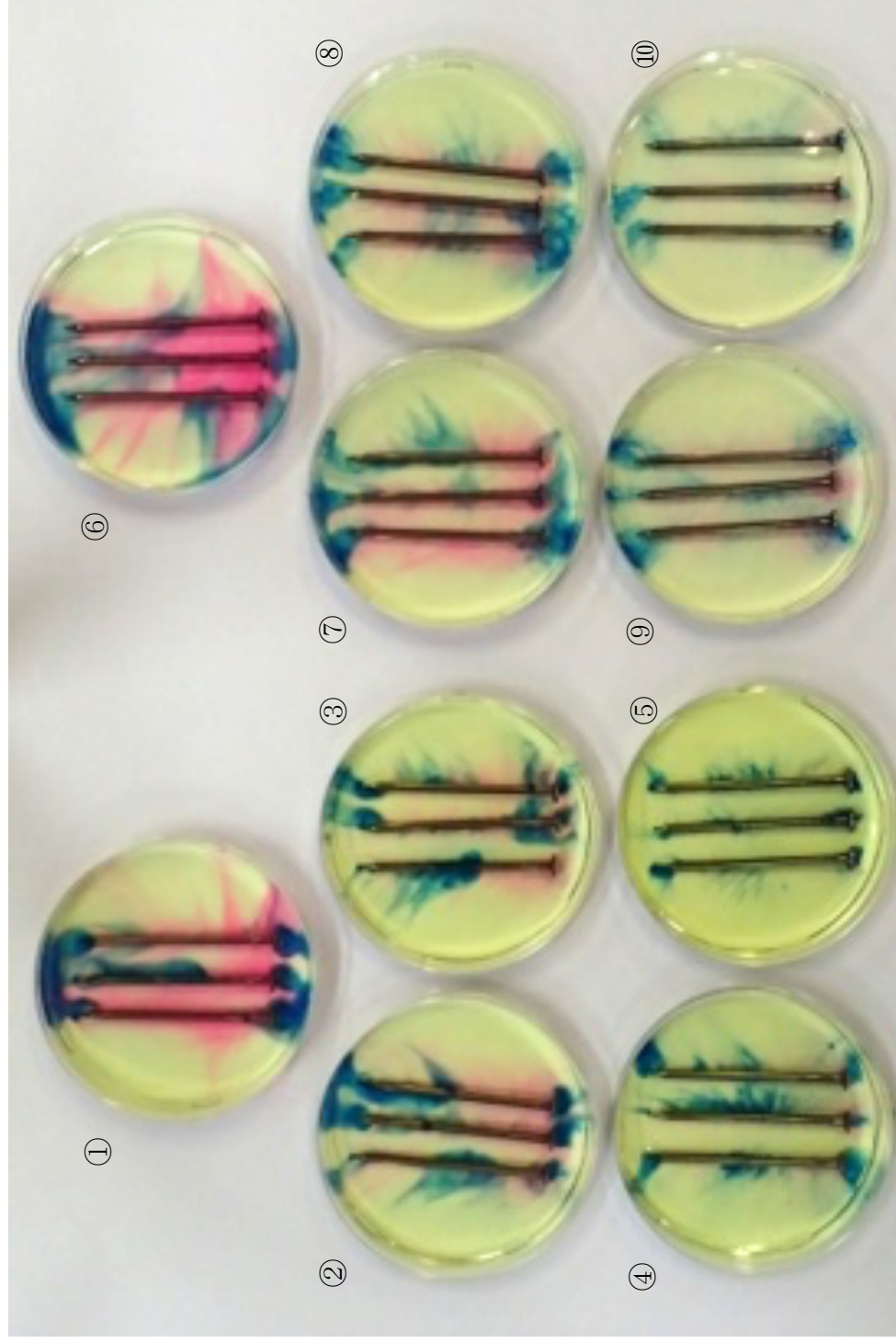


Figure 21 エバンスの液滴実験を応用した腐食の比較実験

実験 5 鉄釘を用いた腐食実験 その1 - トレハロースとPEG

目的)

現代の鉄釘をトレハロース水溶液、PEG水溶液中に浸漬して、腐食の進行程度を視覚的に比較した。

条件)

鉄：現代の鉄釘 (Fe:98 wt%程度)

溶質：トレハ、PEG#4000、NaCl

溶媒：イオン交換水

実験溶液：

① トレハ 70 w/w%

② トレハ 70 w/w%, NaCl 0.9 w/w%

③ PEG 95 w/w%

④ PEG 95 w/w%, NaCl 0.15 w/w% NaClの添加量は海水の濃度を想定して、イオン交換水の3 w/w%とした。

鉄釘は空気に触れないように実験溶液中に完全に浸漬した。

結果)

Figure 22は5ヶ月経過後のものである。トレハを溶質とする①・②は少量の残滓（飽和溶液）があるにもかかわらず鉄釘に錆は生じていない。PEG#4000を溶質とする③・④は固化しているが、フラスコの底面から鉄釘を確認すると錆びており、特にNaClを添加した④の腐食は顕著である。この実験により、トレハ水溶液とPEG水溶液では腐食の進行に違いがあることは明らかである。更に、④の結果のようにNaClの添加は鉄の腐食に大きな影響を及ぼすと考えられるが、②を見る限りトレハロースによる腐食抑制効果はそれをも抑えている。

実験 6 鉄釘を用いた腐食実験 その2 - トレハロース濃度

鉄製品のトレハロース含浸処理に向けた基礎的な実験として、濃度の異なるトレハ水溶液に鉄釘の一部を浸漬し、大気中、液界面、液中での腐食の進行と生成物を比較した。

目的)

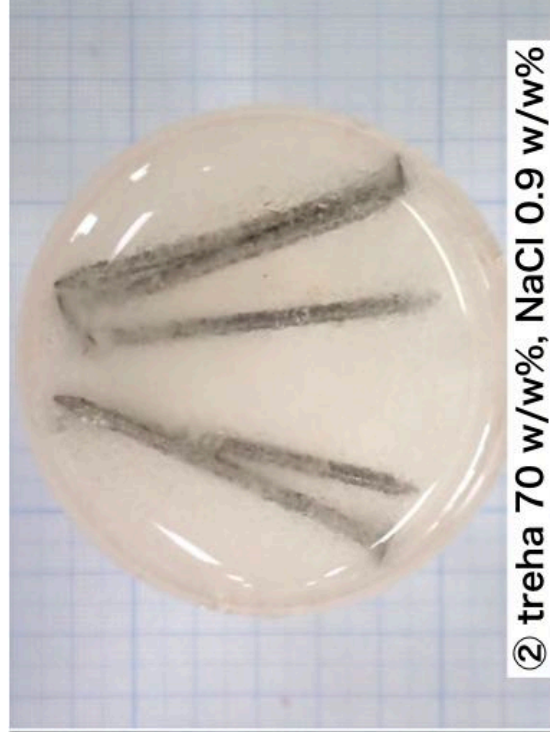
トレハロース水溶液の濃度の差が鉄の腐食反応にどのように影響するのかを調査する。

条件)

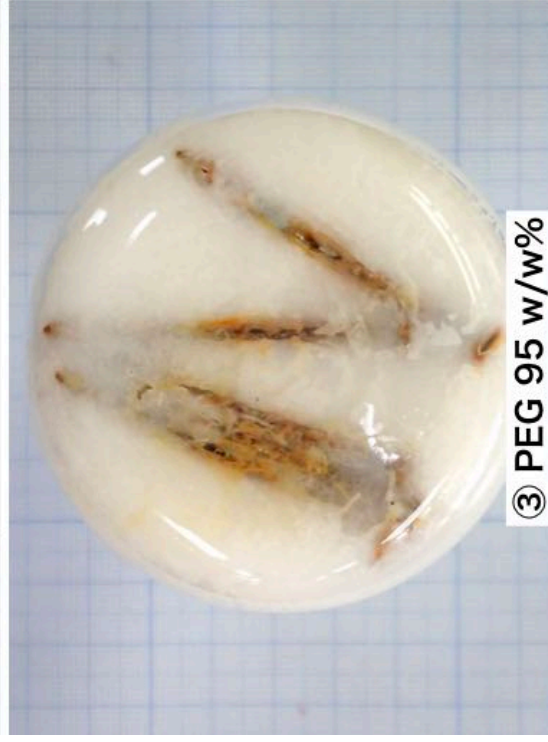
鉄：鉄釘 (Fe:98 wt%程度)



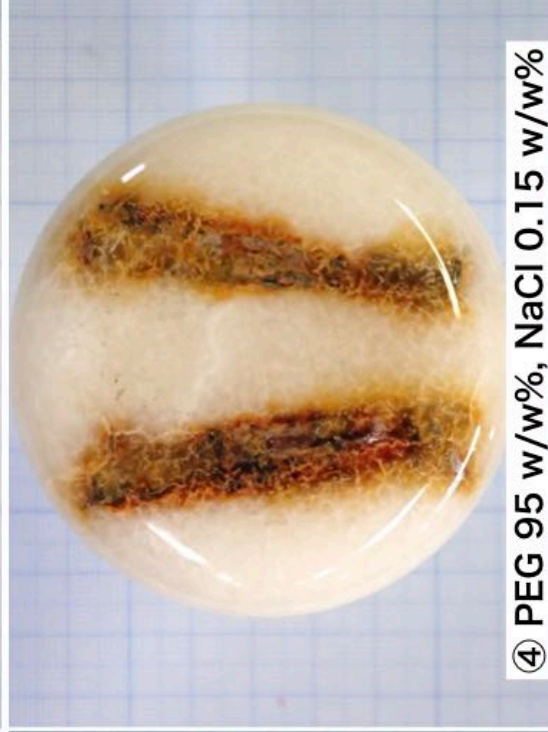
① treha 70 w/w%



② treha 70 w/w%, NaCl 0.9 w/w%



③ PEG 95 w/w%



④ PEG 95 w/w%, NaCl 0.15 w/w%

Figure 22 トレハロースとPEGの腐食比較実験

溶質：トレハ

溶媒：イオン交換水

実験溶液：イオン交換水（80℃）にトレハ 0 %Bxから70 %Bxまで10 %Bxずつ濃度を上げた8つの実験溶液（各100 ml）を作成し、フラスコに入れて（順に①～⑧）電気伝導率を測定した後、鉄釘を立てた状態で実験溶液中に入れ自然冷却した。

結果)

Table 2のように、実験開始時に最も電気伝導率が高かったのは②のトレハ10 %Bxで、③のトレハ20 %Bx、①のイオン交換水のみがこれに続いた。24時間後の観察では、実験溶液の濁り具合も②、③、①の順であった(Figure 23)。電気伝導率は2.16～2.41 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と大差ない値を示しているが、腐食の進行という現象面では視認できるほどの差が生じていた。

Figure 26は①～⑥のフラスコから鉄釘を1ヶ月後に取り出して比較したものである。どれも液界面付近の腐食が著しく、実験溶液は濁っていた。

Table 2 トレハロース濃度による腐食の差異の比較実験 資料一覧

Sample Number	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
Treha solution conc. %(brix)	0	10	20	30	40	50	60	70
conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2.16	2.41	2.36	1.88	1.36	1.19	0.67	0.35

(Solvent: ion-exchanged water)

全体の傾向としてはトレハの濃度が高いほど鉄釘の浸漬部分の腐食は抑えられている。また、実験溶液の一部が結晶化し、飽和状態のトレハ水溶液に漬かっていた⑥の浸漬部分は腐食していないように見える。結晶化により取り出せなかった⑦と⑧も同様である。

実験溶液に漬かっていた部分に注目すると、トレハロースを添加していない①は黒色の腐食生成物が密に表面を覆っており、②～⑤は褐色のサビが生じている。トレハロースの有無により、生じる腐食生成物に差が生じている可能性が高い。

2ヵ月後、①と②の錆の種類を同定するため、フラスコの沈殿物をろ過して採取し、X線回折分析を行なった²³。その結果、①は主にMagnetite（磁鉄鉱）を、②はLepidocrocite（鱗鉄鉱）を検出した。

イオン交換水のみと、そこに10 %Bxのトレハを添加したものとは、浸漬した鉄釘に異なる腐食生成物が生じた。この実験によって電気伝導率と鉄の腐食との関連性を再確認するとともに、トレハロースを添加することで異なる腐食生成物が生じることも明らかになった。

実験3～6はトレハロース含浸処理を終えた木鉄複合資料に劣化の症状が生じていないこと

²³ 筑波大学松井敏也教授による。

の要因を究明するために行なったが、トレハロース水溶液への浸漬中の腐食についての知見も得ることができた。

実験3で用いた5種類の溶質の電気伝導率は20～40 %Bxの間で上昇し、高濃度になるに従って低下した。5種類の溶質の中ではトレハの電気伝導率が最も低かった。PEG#4000も濃度の上昇に伴って電気伝導率は低下するが、実験5によって鉄の腐食に与える影響はトレハロースとPEG#4000では大きく異なることが明らかとなった。

トレハ水溶液中で鉄釘を腐食させる実験6では、低濃度のトレハ水溶液では防錆効果が低く腐食したが、飽和溶液中の鉄釘の腐食は抑制されているように見えた。糖の濃度、粘度、水分活性は導電阻害と一定の関連性があり、何らかの防錆効果が得られていると思われる。

これまで現象面でのみ捉えてきた鉄に対するトレハロースの腐食抑制効果は、このような研究を継続することで科学的に裏付けられると考えている。中でも、トレハ水溶液濃度と電気伝導率の相関性は、今後の含浸処理手法を考えるときに助けになると思う。

従前から認識されているトレハロースの結晶、非晶質の性質に加えて、トレハロース水溶液の特性に関わる研究を進めることで、木鉄複合材資料の保存処理後の安定性が保たれている理由が明らかになるであろう。これと併行して、鉄製品の保存処理効果を引き出す手法の研究も重要である。有機溶剤を使用することのない保存処理方法の実用化が望ましいことは言うまでもない。トレハロースを用いる保存処理方法は、その可能性を持っていると考えている。

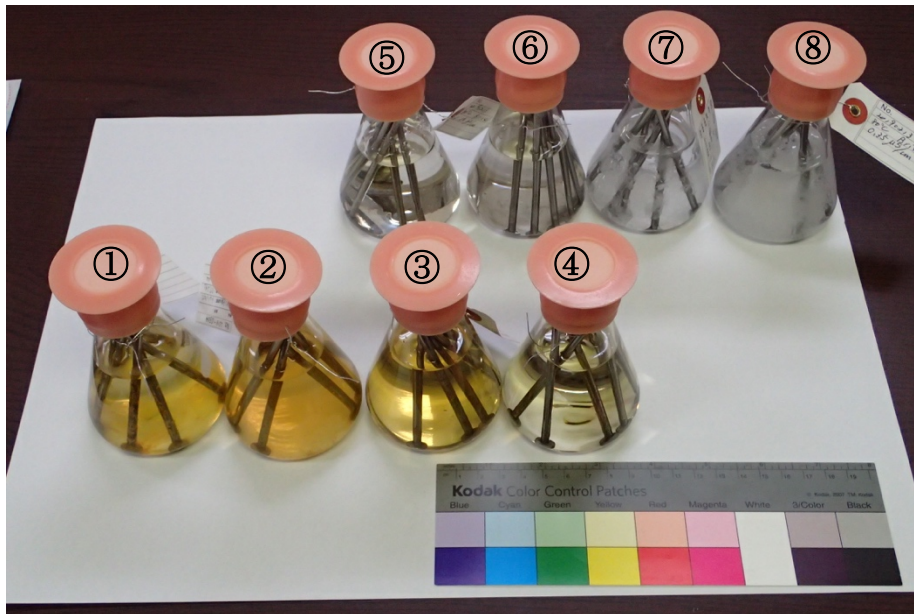


Figure 23 トレハロース濃度による腐食の差異
24時間経過の状態

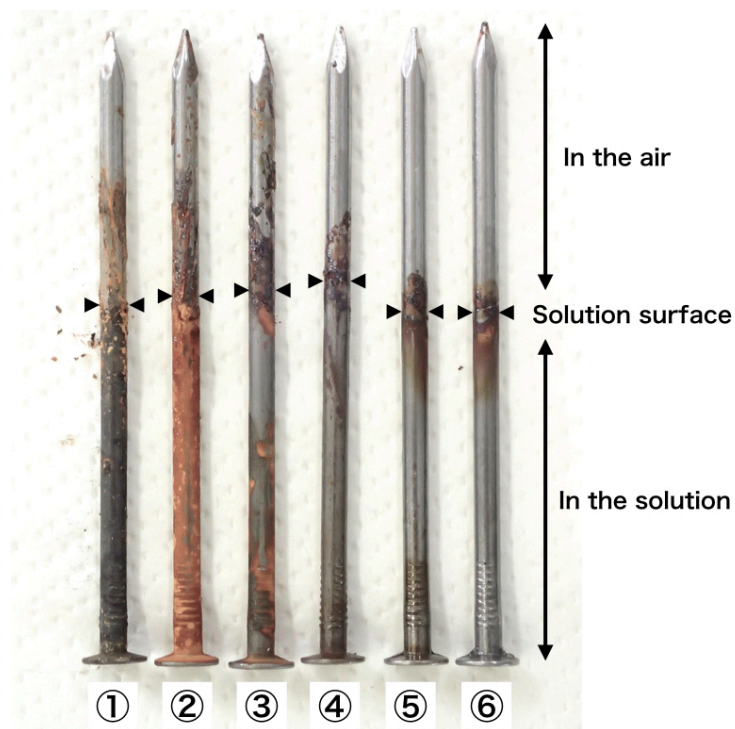


Figure 24 トレハロース濃度による腐食の差異
1ヶ月経過後の鉄釘の状態

第7章 総括

第7章 総括

本稿で述べてきたようにトレハロースが持っている性質は、文化財の保存処理に対し非常に有効で優れている。そ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。これからも様々な条件に適応させる研究が行われることで、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。

今後究明せねばならないのは、トレハロースの未知の部分である。現象面での効果は確認できていても、その要因は不明な部分が多い。

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での成果からすれば、文化財への適応研究ははるかに遅れをとっている。これまでに、全く関わらないと思われる他分野でのトレハロース研究の成果から、文化財分野での有効性を解釈する重要な教示を得てきた。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る。食品、医薬、医療、新素材開発など、様々な分野研究者との交流を求め深めることが必要である。

一方、研究成果の発信も忘れてはならない。国内は無論のこと、海外の研究者との協力も重要である。筆者が関わっただけでも中国、韓国、タイ王国¹、ロシア、モンゴル^{2,3}への技術移転、研究協力を行ってきた。国内の学会として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。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きており、今後も継続することが非常に重要である。

¹ Koji Ito 2016.6 “Resource saving by the use of an impregnation hybrid system based on solar thermal collectors Phanom-Surin” 遺跡出土沈船の保存処理に関わる国際会議招待講演要旨集

² 伊藤幸司・藤田浩明・片多雅樹・小林啓・稗田優生・メンドバザル オユントルガ・今津節生 2018 「モンゴルで出土する有機遺物の保存に向けた研究(その2)ー出土直後の保全方法とトレハロース含浸処理法の実施ー」 日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集 pp. 298-299

³ 藤田浩明・伊藤幸司・メンドバザル オユントルガ 2018 「モンゴルで出土する有機遺物の保存に向けた研究(その1)ートレハロース含浸処理法適応のための試みー」 日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集 pp. 296-297

さて、トレハロース法を取り巻く現在の情勢に目を向けると、他の方法では限界があることを知りながらも採用に踏み切れない保存処理実施者が多い。彼らが理由として挙げるのはトレハロース法の「実績」であろう。保存処理件数という面では先行する PEG 法の実績にまで達することは容易ではないが、対象範囲を広げながら件数・精度共に積み上げてきており、十分なレベルに達していると思う。科学的研究という面でも着々と推し進めてきており、本稿でも紹介したように保存処理対象を木製品から木鉄複合材資料、そして鉄製品へと広げる研究を進めている。現在のトレハロース法研究の実態を知れば、試みない理由を探すことは難しいと思う。より多くの方が研究に参画してくださることを希望している。

繰り返しになるが、トレハロース法は非常に単純な方法である。「トレハロース水溶液を過飽和状態にして固化させる」という根本的な理屈さえ正しく理解していれば、自由度が高く様々な応用が効く。単純故に起こるべきことが必然的に起こる。是故にトレハロース法の適用範囲を広げることができたのである。

これまでにトレハロース法に関わるマニュアルめいたものを求められることが度々あったが、それに応じることはしなかった。何故ならば、多くの方がそれにとらわれ、様々な条件を持つ対象資料を、限られた方法に当てはめるためのマニュアルになってしまうことを恐れたからである。

今回、その意に反するように本稿をまとめたのは、一人でも多くの方に興味を持っていたき、研究に関わっていただき、更に文化財の保存を進展させて行くためには、トレハロース法の入口になるものが必要であると感じたからである。

本稿は2019年5月時点の筆者の到達点であるが、研究は日々進展している。私自身、脱稿以降もこれまでと同様に新たな可能性を探るべく歩を進めていると思う。例えば、すでに進行している大型木製品保存にかかるプロジェクトの継続、鉄製品の保存へのアプローチ、過去に他の方法で保存され劣化が著しい資料の修復・回復など、研究すべき課題は山積みである。方法・手法の評価と見直しは都度行なっている。皆様にはその時々最新の研究成果を取り入れていただき、より効果的に保存処理を実施し、研究を進めていただきたい。

本稿をまとめたことが、トレハロース法が持つ「自由度の高さ」を活かすことの有効性を伝え、「新たな発想」によって多くの文化財を後世に遺すことの一助になれば幸いである。

引用文献

- Koji Ito 2016.6 “Resource saving by the use of an impregnation hybrid system based on solar thermal collectors Phanom-Surin” 遺跡出土沈船の保存処理に関わる国際会議招待講演要旨集
- Koji Ito, Hiroaki FUJITA, Akiko MIYAKE, Setsuo IMAZU and Andras MORGOS 2019 Utilization of Amorphization: Trehalose Conservation of Vulnerable Objects 14th ICOM-CC WOAM
- Koji Ito, Hiroaki FUJITA, Setsuo IMAZU and Andras MORGOS 2018 “Saving resource by using a hybrid heating system and recycling trehalose impregnation solution by hollow membrane filters and reusing” ICOM-CC WOAM pp.311-314
- Koji Ito, Toshiya MATSUI, Akiko MIYAKE, Setsuo IMAZU 2019 The Conservation Treatment of Wood-Iron Composite Objects Excavated from Undersea Using the Trehalose Method-Study on stabilization of iron after conservation treatment- 14th ICOM-CC WOAM
- 伊藤幸司 2003 「糖アルコール含浸法の進展と注意点」 沢田正昭編 遺物の保存と調査 クバプロ pp. 74-77
- 伊藤幸司 2006 「糖アルコール含浸処理における固化・乾燥工程の検討-最終含浸濃度と結晶化の環境について-」 日本文化財科学会第23回大会研究発表要旨集 pp. 232-233
- 伊藤幸司 2016 「保存処理の動向と展望 木質遺物」 考古学と自然科学第71号 pp. 31-51
- 伊藤幸司 2017 「トレハロースで赤い布を赤いままに-文化財保存の展開と可能性-」 第21回トレハロースシンポジウム pp. 24-31
- 伊藤幸司・松井敏也・三宅章子・今津節生 2019 「トレハロース含浸処理法の展開(その3) -鉄製遺物保存に向けた試行-」 日本文化財科学会第36回大会研究発表要旨集 pp. 156-157
- 伊藤幸司・鳥居信子 1996 「糖アルコール含浸法による脆弱遺物の処理例」 第18回文化財保存修復学会講演会大会講演要旨集 pp. 64-65
- 伊藤幸司・鳥居信子・今津節生・西口裕泰 2000 「糖アルコール含浸法における処理効率の向上」 日本文化財科学会第17回大会研究発表要旨集 pp. 196-197
- 伊藤幸司・藤田浩明 2008 「糖アルコール含浸法における固化・乾燥工程の検討(その2) -トレハロースを添加した際の結晶促進方法-」 日本文化財科学会第25回大会研究発表要旨集 pp. 340-341
- 伊藤幸司・藤田浩明・三宅章子・今津節生 2019 「トレハロース含浸処理法の展開(その2) -ガラス状態の安定性について-」 日本文化財科学会第36回大会研究発表要旨集 pp. 154-155
- 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2010 「糖アルコール含浸法からの新たな展開-トレハロースを主剤とする出土木材保存法へ-」 日本文化財科学会第27回大会研究発表要旨集 pp. 280-281
- 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2013 「ラクチトールからトレハロースへ-糖類含浸法の新展開-」 考古学と自然科学 65 pp. 1-13
- 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2015 「出土木製品保存処理の省コスト化・省エネルギー化に向けた研究(その1) -自然エネルギーを用いたトレハロース含浸処理法の研究-」 日本文化財科学会第32回大会研究発表要旨集 pp. 258-259
- 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2016 「出土木製品保存処理の省コスト化・省エネルギー化に向けた研究(その3) -トレハロース含浸処理法における含浸手法の検討-」 日本文化財科学会第33回大会研究発表要旨集 pp. 248-249
- 伊藤幸司・藤田浩明・三宅章子 2015 「出土木製品保存処理の省コスト化・省エネルギー化に

- 向けた研究（その2）－トレハロース含浸処理液の再生と再利用について－ 日本文化財科学会第32回大会研究発表要旨集 pp. 260-261
- 伊藤幸司・藤田浩明・三宅章子・小林啓 2018 「出土木製品保存処理の省コスト・省エネルギー化に向けた研究（その5）－太陽熱集熱含浸処理装置と含浸処理液再生装置の効果－」 日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集 pp. 294-295
- 伊藤幸司・藤田浩明・小林啓・今津節生 2014 「トレハロース含浸処理法における含浸と結晶化のイメージ（その1）－X線CTスキャナによる含浸の可視化－」 日本文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 316-317
- 伊藤幸司・藤田浩明・片多雅樹・小林啓・稗田優生・メンドバザル オユントルガ・今津節生 2018 「モンゴルで出土する有機遺物の保存に向けた研究（その2）－出土直後の保全方法とトレハロース含浸処理法の実施－」 日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集 pp. 298-299
- 伊藤幸司・藤田浩明・北村良輔・今津節生 2017 「出土木製品保存処理の省コスト・省エネルギー化に向けた研究（その4）－太陽熱集熱含浸処理装置の政策と稼働－」 日本文化財科学会第34回大会研究発表要旨集 pp. 206-207
- 今津節生 1993 「糖アルコールを用いた水浸出土木製品の保存（I）糖類含浸法とPEG含浸法の比較研究」 考古学と自然科学 28 pp. 77-95
- 亀田のぞみ・岡田文男 2014 「トレハロース含浸処理後木材の走査型電子顕微鏡観察」 日本文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 318-319
- 川井清司 2014 「糖質の結晶化とガラス化」 日本結晶成長学会誌 Vol. 41, No. 4
- 川口恵子編 2011 「第4章トレハを極める」 『トレハブック トレハを知り、和菓子を創る』 株式会社林原商事 pp. 2-3, 99-119
- 沢田正昭・黒崎直 1974 「古照遺跡 発掘調査報告書 VIII 出土木材の保存科学的処理」 松山市文化財調査報告IV pp. 89-91
- 東郷加奈子・伊藤幸司・藤田浩明 2013 「トレハロース含浸処理法における含浸処理後の安定化へのプロセス」 日本文化財科学会第30回大会研究発表要旨集 pp. 320-321
- 西口裕泰・伊藤幸司・鳥居信子・今津節生・北野信彦 1999 「糖アルコール含浸法による漆製品の処理」 日本文化財科学会第16回大会研究発表要旨集 pp. 174-175
- 藤田浩明・伊藤幸司・メンドバザル オユントルガ 2018 「モンゴルで出土する有機遺物の保存に向けた研究（その1）－トレハロース含浸処理法適応のための試み－」 日本文化財科学会第35回大会研究発表要旨集 pp. 296-297
- 藤田浩明・伊藤幸司・東郷加奈子・澤田正明 2013 「トレハロース含浸処理法の実用化3－縄・編み物など特殊遺物の処理事例－」 日本文化財科学会第30回大会研究発表要旨集 pp. 318-319
- 姫井佐恵・川口恵子・高倉幸子・横山せつ子 2014 「トレハロースの基本物性」 『TREHA BOOK トレハを知り、糖を知る－洋菓子編－』 株式会社林原 pp. 1
- 松井敏也 2009 『考古学研究調査ハンドブック③ 出土鉄製品の保存と対応』 同成社

参考文献

- Andras Morgos, Setuo Imazu, Koji Ito 2008 “A summary and evaluation of 15 years research, practice and experience with lactitol methods developed for the conservation of waterlogged, degraded archaeological wood” ICOM-CC 2008 pp.1074-1081
- S.Imazu, K.Itoh, A.Morgos 2013 “The Trehalose method for the conservation of archaeological waterlogged wood” 12th ICOM-CC WET ORGANIC ARCHAEOLOGICAL MATERIALS CONFERENCE(WOAM)発表資料 p.29
- S.Imazu, K.Itoh, A.Morgos H.Fujita 2016 “The rapid trehalose conservation method for archaeological waterlogged wood and lacquerware” Proceedings of the 12th ICOM-CC Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference Istanbul 2013 pp.111-117
- Setsuo IMAZU 2002 Conservation of Water-logged Archeological Wooden Object in Japan - The development of sugar alcohol method - 『糖アルコールを用いた有機質遺物保存方法の開発と展開』 (2001) 収録
- Setsuo IMAZU, Andras Morgos, Koji Ito, Tetsuro AIZAWA and Istvan SAJO 2018 “A Post-treatment assessment of wood-iron composites from the remains of the Mongol fleet from 1281” ICOM-CC WOAM pp.242-248
- 合澤哲郎 2014 「鷹島海底遺跡出土木製品へのトレハロースへのトレハロース含浸処理事例報告」 日本文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 328-329
- 伊藤幸司 2013 「トレハロース含浸処理法における漆器保存のプロセス」 第1回出土木漆器保護国際学術検討会論文集 pp. 79-83
- 伊藤幸司 2015 「糖類を用いた水浸木製文化財の保存技術」 冷凍第90巻第1054号 pp. 25-28
- 伊藤幸司 2016.1 トレハロース含浸処理法の現状と今後の展開 保存科学研究集会出土木製遺物の保存に関する最近の動向 pp. 26-29
- 伊藤幸司 2018 (未刊) 「トレハロース含浸処理法の知識と実技ー基礎と応用 これからの展開ー」 漢代木漆器保存技術国際検討会 揚州博物館紀要
- 伊藤幸司・三宅章子・赤田昌倫 2017 「トレハロース含浸処理法の展開-非結晶状態の利用-」 日本文化財科学会第34回大会研究発表要旨集 pp. 214-215
- 伊藤幸司・藤田浩明 2008 「糖アルコール含浸法における処理設備の改善-より安価で安全な新しい試み-」 日本文化財科学会第25回大会研究発表要旨集 pp. 338-339
- 伊藤幸司・藤田浩明・金原正子・今津節生 2011 「トレハロース含浸処理法の実用化-漆製品への有効性について-」 日本文化財科学会第28回大会研究発表要旨集 pp. 288-289
- 伊藤幸司・藤田浩明・高妻洋成・今津節生・新井成之・三宅章子 2014 「トレハロース含浸処理法における含浸と結晶化のイメージ (その2) -木材内部の結晶化進行具合について-」 日本文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 314-315
- 伊藤幸司・藤田浩明・今津節生 2013 「トレハロース含浸処理法の開発と実用化」 第3回東アジア文化遺産保存国際シンポジウム要旨集 pp. 244-245
- 伊藤幸司・藤田浩明・東郷加奈子・澤田正明 2012 「トレハロース含浸処理法の実用化2-広葉樹材の処理事例-」 日本文化財科学会第29回大会研究発表要旨集 pp. 276-277
- 今津節生 1995 「糖アルコール含浸法による出土木材の保存」 第17回古文化財科学研究会大会講演要旨集 pp. 8-9
- 今津節生 1996 「糖アルコール含浸法による保存処理の実例」 第18回文化財保存修復学会講

演会大会講演要旨集 pp. 2-3

今津節生 1999 出土木製品の保存科学的研究 奈良県立橿原考古学研究所

今津節生 1999 出土木製品の保存科学的研究 奈良県立橿原考古学研究所

今津節生 2000 「糖の混合による糖アルコール含浸法の改良」 日本文化財科学会第17回大会
研究発表要旨集 pp. 42-43

今津節生 2003 「糖アルコール含浸法による水浸出土木材の保存」 沢田正昭編 遺物の保存
と調査 クバプロ pp. 61-73

今津節生 2004 「糖アルコールを使った水浸出土木材の保存-安全で経済的 環境にやさしい
保存法-」 月刊文化財487 文化庁文化財部監修 pp. 30-33

今津節生 2009 水浸木製文物の保存科学的研究 九州国立博物館

今津節生 2009 水浸木製文物の保存科学的研究 九州国立博物館

今津節生・伊藤幸司・アンドラス モルゴス 2011 「出土木材保存のためのトレハロース含浸
法の開発-ラクチトールからトレハロースへ 糖類含浸法の新展開-」 日本文化財科学会第
28回大会研究発表要旨集 pp. 264-265

今津節生・伊藤幸司・橋本輝彦 1997 「糖アルコール含浸法における乾燥工程の効率化」 日本
文化財科学会第14回大会研究発表要旨集 pp. 146-147

今津節生・伊藤幸司・鳥居信子・山田哲也 2004 「糖アルコール含浸法の現状-処理精度の向上
を図るための最新情報-」 日本文化財科学会第21回大会研究発表要旨集 pp. 160-161

今津節生・中田敦之・高妻洋成・伊藤幸司・藤田浩明・小林啓 2012 「鷹島沖海底遺跡出土木製
品へのトレハロース含浸法の適応-基礎的な実験結果について-」 日本文化財科学会第29
回大会研究発表要旨 pp. 296-297

今津節生・福原幸一 1999 「大型木製品の野外含浸処理」 日本文化財科学会 第16回大会 研
究発表要旨集 pp. 26-27

金原正子・木寺きみ子・金原正明 2007 「糖アルコール法における木材および植物遺体保存処
理の基礎的研究」 日本文化財科学会第24回大会研究発表要旨集 pp. 260-261

川井清司 2016 「ガラスおよびラバー食品におけるガラス転移温度の役割」 低温生物工学会
誌 [Cryobiology and Cryotechnology] Vol. 62, No. 1 pp. 25~29

小林啓・伊藤幸司・今津節生 2013 「X線CTスキャナを活用した出土木製品の構造解析に係る
基礎研究」 日本文化財科学会第30回大会研究発表要旨集 pp. 312-313

小林啓・伊藤幸司・今津節生 2014 「X線CTスキャナを活用した出土木製品の構造解析に係る
基礎研究Ⅱ-保存処理後の木製品内部における処理薬剤及び水分の分布について-」 日本
文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 320-321

小林啓・渡邊淑恵 2012 「トレハロース含浸法による出土木製品の保存処理-東北諸機関にお
ける事例報告-」 日本文化財科学会第29回大会研究発表要旨集 pp. 284-285

坂本稔・伊藤幸司・今津節生 2014 「含浸処理された糖を除いた木材の炭素14年代測定」 日本
文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 148-149

甚田真友子・岡田文男 2001 「糖アルコール含浸法で用いられる薬剤の配合比と凝固後の性
質について」 日本文化財科学会第18回大会研究発表要旨集 pp. 186-187

張金萍・今津節生 2004 「中国江蘇省・泗水王陵発見の水浸出土遺物の現状と保存」 文化財保
存修復学会第26回大会研究発表要旨集 pp. 74-75

- 張金萍・今津節生 2005 「中国江蘇省・泗水王陵木質文化財の保存 2」文化財保存修復学会第27回大会研究発表要旨集 pp. 26-27
- 張金萍・今津節生・三輪嘉六 2006 「中国江蘇省・泗水王陵発見水浸出土木材の保存 3」文化財保存修復学会第28回大会研究発表要旨集 pp. 50-51
- 張金萍・陳瀟俐・周健林・Andras Morgos・今津節生 2008 「中国江蘇省・泗水王陵発見水浸出土遺物の保存5」文化財保存修復学会第30回大会講演要旨集 文化財保存修復学会 pp. 56-57
- 田上勇一郎・西澤千絵里・今津節生 2011 「トレハロース含浸法における結晶化と乾燥法の検討」日本文化財科学会第28回大会研究発表要旨集 pp. 286-287
- 中村晋也・関晃史 2014 「トレハロースを使用した真空凍結乾燥法による出土木材の保存処理研究」日本文化財科学会第31回大会研究発表要旨集 pp. 88-89
- 西口裕泰・平井孝憲 2004 「糖アルコール含浸法による漆製品の処理 (2)」日本文化財科学会第21回大会研究発表要旨集 pp. 162-163
- 橋本輝彦・後藤浩之・今津節生 2001 「糖アルコール含浸法による木製埴輪の保存処理」日本文化財科学会第18回大会 研究発表要旨集 pp. 182-183
- 深瀬亜紀・金原正明・木寺きみ子・金原正子 2004 「糖アルコール含浸法の漆椀・種実類等への適用」日本文化財科学会第21回大会研究発表要旨集 pp. 164-165

謝 辞

我が国における糖類含浸法の先駆者として私に当該研究に参加するきっかけを与え、以来長きに渡って諦めることなく背中を押し続け御指導くださった奈良大学 今津節生教授に心から感謝の意を表します。

30年来の友であり当該研究においては「鉄への適応」という新たなテーマに向かって研究を共に推し進めてくださっている筑波大学 松井敏也教授に深く感謝いたします。

トレハロースの研究者として当研究を支えてくださった株式会社林原 三宅章子氏、ラクチトール法からトレハロース法に至る研究を支えてくださった大阪市文化財協会 藤田浩明氏、九州歴史資料館 小林啓氏に感謝の意を表します。

全くの門外漢であった私を保存科学の世界に受け入れ、長きに渡って御指導くださった元奈良国立文化財研究所 澤田正昭先生、肥塚隆保先生、元大阪市文化財協会 永島暉臣慎氏、そして私に大きな転機を与えて下さった内田浩子先生に深く感謝いたします。

要旨

本稿はトレハロース含浸処理法（以下、「トレハロース法」）の有効性を明らかにするために、まず、先行する糖アルコール法（以下、「ラクチトール法」）の概要を記し、両者の方法・手法、研究成果について述べた。

トレハロース法は、結晶化によって対象資料の固化を図る基本的な方法から、低濃度含浸の可能性、非晶質状態の利用などへの展開と、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、廃液の再生利用、滴下による含浸、そして、現在進行している鉄への腐食抑止効果など、主剤であるトレハロースの特性を活かした研究を行ない、実用化を図っている。

第1章 序論

気候風土の異なる地域で出土する多様な水浸有機遺物の状態・条件を概観し、取り巻く保存処理の現状と課題に触れた。

糖類含浸処理法の開発・実用化への導入として、世界的に最も研究され実施されてきたポリエチレングリコール法（以下、「PEG法」）からラクチトール法へ、そしてトレハロース法の研究に至った経緯の概略を記した。

第2章 ラクチトール法

世界で最も研究され実施されてきたPEG法を概観し、解消すべき問題点を明らかにした。1990年頃、大阪市文化財協会が直面していた「PEG法が必要とする長期にわたる処理期間」という問題を解決すべく糖類含浸法を選択した理由を記した。

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な性状と、保存処理方法や問題点について述べた。特に多くの問題を起こした三水和物結晶の生成について触れ、問題を解決し、保存処理方法としての精度を高めるために行なった様々な実験から例を挙げて概説した。

第3章 トレハロース法の確立

今津節生氏が糖類含浸法の主剤として最初に検討したのはトレハロースであった。しかし、当時のトレハロースは天然に存在するものを抽出するしかなく、1 kg数万円するような希少な糖であった。よって文化財への使用は見送られ、代わってラクチトールを使用することになった。1995年頃、トレハロースを人工的に生産することに成功し、価格は100分の1

程度まで下がった。2008年頃、ラクチトールの供給が不安定になったことから、方法は踏襲して主剤をトレハロースへ転換することを試みた。

トレハロースはグルコースが 2 個結合した非還元性の糖質で二糖類に属し、分子量は342である。2 水和物の結晶をつくり、融点 97℃、95%RH 以下では吸湿せず、耐酸・耐熱性に優れている。このような特性が保存科学分野での利用を有効にしている。

トレハロース法で用いているのは「トレハ」であり、双方の違いを理解する必要がある。また、糖の濃度測定にはBrix計（屈折率計）を用いてきた。屈折率計は短時間のうちに測定結果が得られることから含浸処理の濃度管理に使用してきた。屈折率計はトレハロース水溶液中の固形分の屈折率を、同じ屈折率の蔗糖の濃度に当てはめた値を示している。含有しているトレハロースの濃度を知るためには換算する必要がある。

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（amorphous）の2つに大別できる。更に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。これらの固化物が水溶液から得られる条件とそれぞれの遷移条件について、水溶液から二水和物結晶に向かうフロー図を用いて概説する。

ラクチトールとの比較から、その優位性を概観した。トレハロースの二水和物結晶とラクチトールの一水和物結晶の臨界比湿度から、保存処理後の展示環境、保管環境の許容を比較した。また、結晶化のスピード、安定する結晶の生成など保存処理作業における優位性を記した。

初期に行なった二つの実験から対象資料の変形を抑止する効果を検討し、寸法安定性を左右する含浸された固形分の量に着目した。他分野では多用されているトレハロースの結晶・ガラスの特性が、文化財分野での使用においても有効であることが判った。また、この特性を十分に引き出す為には風乾することが重要である。

4 トレハロース法～基礎編

トレハロース法は従来の方法の概念とは異なる。

トレハロース法を実施するに際して、「水溶液-飽和-過飽和」というトレハロース水溶液の遷移を理解し、「結晶」・「非晶質」・「固形分」・「固化物」・「固化」という状態を明確に捉え、区別して関連づけることが必要である。

トレハロース水溶液からトレハロースの固化を図るための方法は、「加熱法」・「冷却法」・「常温法」の3つがある。これらはいずれもトレハロース水溶液を過飽和にするための基本的な方法である。そして、いずれも場合も含浸後に行なう風乾が重要である。前述の5つのキーワードを踏まえて、この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できる。

5. 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十分に理解し、様々な工夫をすることによって広範囲の条件に対応することができる。

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、これによって含浸できるトレハ水溶液の最終濃度も制約を受ける。55℃程度までしか加熱できない漆製品は、2段階の含浸を行なうことで高濃度含浸の効果に近づけることができる。

トレハロースガラスはガラス転移温度が高いので、他の二糖類と比べて安定している。しかし、主な使用目的は食品なので短時間での消費が前提となっており、長期間の変化について調べられていなかった。トレハロースガラスは吸湿によってトレハロースラバーとなり、最終的には二水和物結晶となって安定する。この遷移自体に問題はないが、文化財へ適用する場合、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、望ましい保管環境も分かった。トレハロースガラスを利用する手法として3つの事例を挙げた。

6. トレハロース法研究の展開

近年、水中考古学という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ケースが多くなってきた。沈船を引き揚げて保存処理した例としてバーサ号やメリーローズ号などが知られている。その保存処理は長期に及び、経費は非常に高額で、処理後の状態も十分なものではない。トレハロースを用いることでこれらの問題を緩和、解決すべく次のような研究を行なっている。

電気エネルギーの使用を可能な限り抑えるために太陽熱集熱含浸処理装置を設計・製作し、長崎県松浦市鷹島埋蔵文化財センターに設置して試験稼動している。併せて、高額な大型含浸処理槽の製作を回避すべく、滴下による含浸手法の検討を進めている。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て、黒色化した使用済み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。

糖類を含浸するラクチトール法・トレハロース法で保存処理した木鉄複合材は、処理後に問題は生じていない。事由はいくつも考えられ、それらの相互作用によって効果が得られていると思われる。筆者は糖類が非電解質であることに着目し実験を行なった。基礎的な実験ではあるが、鉄の腐食を抑制する効果を持つ可能性が高いことが判った。

7. まとめ

ラクチトール法の有効性は実資料への保存処理で確認されていたが、その科学的な根拠が不十分であるとされ、また、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研究から多くの知見を得ることができている。我々が行なってい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きている。トレハロース法を取り巻く現在の動向などから、今後の期待について述べた。

Summary

Study and practice of cultural property conservation by trehalose impregnation method

- Process leading and prospect of Sugar impregnation method-

Kouji Ito

In this paper, in order to clarify the effectiveness of trehalose impregnation method (hereafter, "trehalose method"), first, an outline of preceding sugar alcohol method (hereafter, "lactitol method") is described, and both methods describe the research results. The trehalose method is a basic method to solidify the target objects by crystallization, development to the possibility of low concentration impregnation, utilization of amorphous state, etc., and a solar heat collecting and impregnating system using natural energy. I am researching and utilizing the characteristics of trehalose, which is the main agent, such as recycling of waste liquid, impregnation by dripping, and the effect of preventing corrosion to iron currently in progress, and I am trying to put it into practical use. The results are summarized in this paper.

1. Introduction

I surveyed the state and conditions of diverse waterlogged organic objects excavated in different regions of climatic climate, and touched on the current status and issues of the conservation treatment that surrounds. As an introduction to the development and application of sugar impregnation methods, I will start with an overview of the shift from the best researched and implemented polyethylene glycol method (hereafter the PEG method) to the lactitol method.

2. Lactitol Method

An overview of the most studied and implemented PEG method in the world and the problems to be solved were clarified. Around 1990, I described the reason why I chose the sugar impregnation method in order to solve the problem of "long treatment period required by PEG method" which Osaka City Cultural Properties Association was facing.

I described the crystallization and hygroscopicity of lactitol, the main ingredient in the lactitol method, along with its basic conservation method and problems. Additionally, I introduced the experiments conducted to improve the effectiveness of the lactitol method and I mentioned in particular the formation of trihydrate crystals that caused a lot of problems.

3. Establishment of the Trehalose Method

It was trehalose that was first examined as a main agent in sugar impregnation method by Dr.Imazu Setsuo. However, trehalose at that time had only to extract naturally occurring ones, and was a rare sugar such as 1 kg of several tens of thousands of yen. Therefore, the use for cultural properties was postponed and replaced with lactitol. Around 1995, succeeded in artificially producing trehalose, and the price dropped to about one hundredth. Around 2008, as the supply of lactitol became unstable I attempted to switch to trehalose as the main agent.

Trehalose is a non-reducing carbohydrate consisting of two glucose bonds, and is a disaccharide, with a molecular weight of 342. It forms dihydrate crystals and has a melting point of 97° C. It also does not absorb moisture below 95% RH, and is highly resistant to acid and heat. These characteristics make their use in the field of conservation science effective.

The product used in the trehalose method is TREHA. We will clarify the difference between TREHA and trehalose. Additionally, a Brix meter (sugar content meter) is often used to measure the concentration of sugar in an aqueous solution, and in particular, can obtain the measurement in a short time. It has been used for concentration control in the impregnation treatment of civil engineering products. Refractometers measure the refractive index of solids in a solution, and display the value converted to the concentration of sucrose with the same refractive index.

The solidified material obtained from an aqueous solution of trehalose can be divided into two states: crystalline and amorphous. Furthermore, the crystals produced are divided into dihydrate and anhydride crystals, and amorphous crystals are divided into amorphous glass and amorphous rubber. The conditions under which these solidified materials are obtained from the aqueous solution and the respective transition conditions are outlined in the flow chart from the aqueous solution to the dihydrate crystals.

Its superiority was outlined in comparison with lactitol. I compared the post-treatment display environment and the storage environment tolerance based on the specific humidity of trehalose dihydrate crystals and lactitol monohydrate crystals. Additionally, the superiority of the conservation treatment in terms of the speed of crystallization and the formation of stable crystals are described.

In the initial two experiments, I examined the suppression of deformation in the target object, and focused on the amount of solid content impregnated in order to support it. The positive effect of trehalose, which is frequently used in other fields, has now also been obtained for in the field of cultural property. In addition, it is important to air dry in order to sufficiently bring out the characteristics.

4 Trehalose method - basic information

When researching the trehalose method and adopting it for actual conservation treatment, it was clarified that it was a method different from the concept of the conventional method.

When employing the trehalose method it is important to understand its aqueous solution, saturation and supersaturation states, and distinguish the difference between these 5 key words: crystal, amorphous, solid matter, solidified matter and solidification. The five keywords were used to explain the effects obtained by the trehalose method, in other words, the effects to be obtained.

There are three methods for achieving solidification of trehalose from an aqueous trehalose solution: "heating method", "cooling method" and "normal temperature method". These are all basic methods for supersaturating an aqueous solution of trehalose. And, in any case, air drying after impregnation is important. By carrying out conservation treatment selecting or combining these three methods, based on the five keywords described above, it is possible to cope with a wide range of objects and conditions.

5 Application of the trehalose method

Once you have a thorough understanding of trehalose's properties and basic conservation methods, a deeper understanding of trehalose's characteristics was required in apply it to a wider range of conditions.

The condition of the target material may limit the temperature to which it can withstand, which limits the final concentration of trehalose aqueous solution use for impregnation. In this section we introduce a method to approach high concentration impregnation by performing a two-stage operation, using lacquerware goods excavated from an Osaka Castle site.

Trehalose glass is more stable than other disaccharides because of its high glass transition temperature. However, the main purpose is for use in food, so it is assumed that it will be consumption over a short time. Trehalose glass becomes trehalose rubber through the absorption of moisture, and eventually stabilizes as dihydrate crystals. Although this transition itself is not a problem, there was a concern about whitening when applied to cultural properties. The study of the transition conditions and processes from trehalose glass to dihydrate crystals has revealed that trehalose glass exhibits a characteristic hygroscopic behaviour, and a desirable storage environment has also been identified. Three examples are introduced as methods of using trehalose glass.

6 Development of the trehalose method

In recent years, as the field of underwater archaeology has spread and investigations on the seabed have progressed, sunken vessels are increasingly being found. The Vasa and Mary Rose are well

known as examples of vessels that have been raised from the seabed and undergone conservation treatment. Current conservation treatment is time consuming, costly and the condition of the material after treatment is not ideal. I am conducting the following research to alleviate and solve these problems by using trehalose.

In order to reduce the use of electrical energy as much as possible, I designed and manufactured a solar heat collection and impregnation treatment device which was set up and tested at the Takashima Buried Cultural Property Center in Matsuura City, Nagasaki Prefecture. At the same time, in order to avoid the production of an expensive, large-scale impregnation treatment tank, I am studying an impregnation using a drip method. Also, focusing on the excellent acid and heat resistance of trehalose, the blackened, used trehalose aqueous solution was filtered through a hollow fiber membrane to extract a reusable solution.

There have been no post-treatment problems associated with wood-iron composite materials conserved with either the lactitol or trehalose methods. There are several possible reasons for this; I believe it is their interaction that results in this effect. The author focused on the fact that saccharides are non-electrolytes, and conducted experiments to confirm the inhibitory effect of trehalose on iron corrosion.

7 Conclusion

Even though the effectiveness of the lactitol method has been demonstrated in actual conservation treatment, the scientific basis for its use is considered insufficient and its evaluation is low. Conversely, the adoption of trehalose, which has been the basis of interdisciplinary research, has enabled to benefit from knowledge gained from prior research. Even in our specialised field of cultural property conservation, I have been able to accumulate scientific data supporting its effectiveness. Based on the current situation in the use of the trehalose method I expect the trend to continue.