

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 15 日現在

機関番号：84413

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24501262

研究課題名(和文)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 -

研究課題名(英文)Development and practical use of Trehalose method

研究代表者

伊藤 幸司 (Ito, Kouji)

公益財団法人大阪市博物館協会(大阪文化財研究所、大阪歴史博物館、大阪市立美術館、・その他部局等・室長)

研究者番号：50344354

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：従来推し進めてきたラクチールを主剤とする糖アルコール法から、より安定性・作業性に優れたトレハロース法への転換を図るために、まずトレハロースの生成する結晶の特性を把握し、様々な条件下での結晶生成試験を繰り返して、その再現性を追及した。さらに、テストピースを用いて含浸・結晶化試験を行い、「加熱法」・「冷却法」・「常温法」という3つの結晶化手法を確立した。

上記の試験結果を踏まえ、木製文化財が必要とする結晶量を鑑みて最終含浸濃度を設定して結晶化手法を選択、場合によっては組み合わせることにより、実資料に対しても効率良く、無駄なく、保存処理を終えられる事が明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Sugar alcohol method as a main material of Lactitol which has been researched past, in order to shift to a more Trehalose method which is excellent in stability, workability, firstly grasps the crystals of the characteristic to be generated Trehalose, under various conditions repeat crystal generation test, it was pursuing its reproducibility. Furthermore, to perform impregnation and crystallization test using the test piece was established three methods of controlled temperature, called "heating", "cooling", "non-controlled".

Based on the above test results, given the amount of crystals required by the wooden cultural properties, setting the final impregnation concentration, and to select crystallization technique, it revealed that it is completed conservation treatment efficiently and without waste.

研究分野：文化財科学

キーワード：保存処理 トレハロース 含浸 木材

1. 研究開始当初の背景

出土木器の保存処理は、劣化した細胞壁を強化し、細胞内に進入した過剰な水分を安定した物質に置き換えて乾燥する。最も普及しているポリエチレングリコール含浸処理法（PEG法）の場合、高分子量であるために、細胞壁内への浸透が極端に悪く、含浸工程に長期間を要する。また、一連の保存処理作業の中で、トラブルが生じやすいのも含浸工程である。含浸工程でのトラブルを軽減し、処理期間を短縮する方法を模索していた研究代表者等は、1994年、出土木器の新たな保存処理方法として糖アルコールの一種であるラクチトールを主たる含浸材料とする方法の研究・開発に着手し、糖アルコール法の実用化に至った。研究の経緯・進展は日本文化財科学会、文化財保存修復学会等で発表してきた。現在、国内では50を超える機関が、海外でもドイツ・ハンガリー・ポーランド・メキシコ・中国などで糖アルコール法を実施している。中でも、中国では江蘇省泗水の前漢王陵から発見された彩色水浸文物の保存方法として多くの成果を上げている。

ラクチトールは、水によく溶ける低分子材料であり、乾燥後は細胞壁内に安定な結晶を形成することによって木材の収縮を防止する。比較的安価で安全性が高く、80%RHを超える高湿度環境でも安定性を保つ。熱や酸に対する安定性も高く、理想的な含浸材料の一つである。しかし近年、ラクチトールの高騰が続き、価格は開発当初の2倍にも達している。このような状況にあって、ラクチトールに代わる安価で、安全性、安定性の高い新素材への切り替えが急務になっていた。また、地球温暖化対策としての省エネルギー化は産業界だけではなく社会的な義務となっており、長期間の加熱処理を必要とする従来の保存処理法からの脱却は社会的な要請でもあった。

2. 研究の目的

本研究では、従来の糖アルコール含浸法を基礎としながら、出土木器の保存材料として、安価で安全で安定したトレハロースへの切り替えを進める。さらに、長期間の加熱処理から脱却し、非加熱含浸を目標にして、飛躍的な省エネルギー化と保存処理期間の短縮を目指す。

3. 研究の方法

(1)トレハロースの物性の確認と併せて、どのような条件下で如何なる結晶が生成されるのか繰り返し結晶生成実験を行ってその再現性を追及する。

(2)トレハロースの結晶化だけではなく出土木器への含浸に着目した研究を行う。具体的には、遺跡から出土した流木等を試験片として実際に含浸処理を行い、温度・濃度条件から含浸の進行を調査する。さらに結晶化においては、さまざまな結晶化手法を検討し、そ

の促進効果を確認する。この含浸・結晶化工程が実際の保存処理に際しては最も重要であり、腐朽度、樹種など広範囲の資料での実験を行う

(3)対象資料の条件（樹種・腐朽度等）から判断する保存処理条件の設定（含浸期間・最終含浸濃度等）を確立、実証する。また、糖アルコール法を採用している機関を対象とした研修会を開催してトレハロース含浸法の有効性を普及する。

4. 研究成果

(1)トレハロースの性状

ラクチトールとの比較を表1に掲げた。ラクチトールは工業的に生み出された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おり、このことは出土木製品への含浸処理においては大きな長所である。含浸処理中に木材から抽出される酸などの影響で溶液は酸性化されるが、トレハロースは分解されない。また、溶液を加熱しても安定した状態を保つ。熱に対してはラクチトールと比較しても極めて安定である。このような、対酸・対熱の安定性は、長期間に渡る加熱含浸を必要とする出土木製品の保存処理においては非常に重要な長所である。

更に、結晶化したトレハロース（二水和物）は吸湿性が極めて低く臨界比湿度（Critical Relative Humidity, CRH）RH90%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）の臨界比湿度がRH85%であることと比較しても、トレハロース結晶（二水和物）の対湿度性能が極めて優れていることが分かる。この値から、高温多湿の日本や東南アジア諸国の環境であっても、吸湿によって変化が生じる危険性は極めて低いといえる。

	ラクチトール	トレハロース
融点	102~105 (一水和物)	97 (二水和物)
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(一水和物)	380(二水和物)
吸湿性	RH85%以下 吸湿性 なし	RH90%以下 吸湿性 なし

表1 ラクチトールとトレハロースの比較

## (2)トレハロースの結晶性

トレハロース法への転換は、糖アルコール法を踏襲することを前提としていた。よって、木製品中の水分とトレハロース水溶液を置換、必要濃度に達した後に結晶化を図ることで、変形を抑え強度を回復することを目的とする。その研究の過程でラクチトールとは異なる二つの適性が明らかになった。

第一は結晶化のスピードである。

トレハロース法の実用化において最も危惧したのは、ラクチトールと比較して水への溶解度が低いことであった。例えば含浸処理液の濃度を70%にするには、ラクチトールの場合40、トレハロースは72まで液温を上げなければならない。この事は、保存処理の対象にできる出土木製品の範囲を狭めることにもつながりかねない。

ところが、実際の処理を行ってみるとその危惧は簡単に払拭された。糖アルコール法ではラクチトールの一水和物結晶をつくるために最終含浸濃度80%程度、その際の液温は85程度に上げていた。それに対してトレハロース法では、二水和物の結晶を生成させるため最終含浸濃度は72%、その際の液温は85程度で、糖アルコール法での最終含浸濃度と変わらない。

そればかりか、溶解度の低さが幸いして非常に優れた結晶性を得ることができた。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。トレハロース法においても最初のころは、結晶化を促進すべく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溶液が短時間のうちに粉状に結晶し、木製品表面も温度の低下によって見る見るうちに結晶してゆくことを体感した。その結晶化スピードは非常に早く、シードを着けようとしても着かないほど結晶化が進行するのである。

結晶性の良さはアモルファス化を抑える効果も期待できる。

トレハロースを主剤とする研究の最初の段階で、意図的にアモルファス化させる実験も行った。アモルファス化したトレハロースはラクチトールのそれとは異なり、吸湿性が低く安定している。このため、菓子パンなどのディップとして使用すると、他の糖では数時間のうちにベトベトし始めダレてしまうのに対して、トレハロースのものはダレにくい。この性状が出土木製品の保存処理に適用できるほどの安定性を持つのか否かを確かめようとしたのである。しかし、繰り返し行った実験では、温度・濃度を調整しても容易にはアモルファス化せず、結晶となってしまう。90%にまで濃度を上げたトレハロース水溶液を冷蔵庫で冷却したがアモルファス化することはなかった。また、一旦アモルファス化しても結晶化していく傾向があるらしい。つまり、

通常の温度・濃度で木製品の含浸処理を行っているならばアモルファス化する可能性は極めて低く、例え成ったとしても結晶化に向かい、安定した状態となる。

第二は結晶の安定性で、ラクチトールの三水和物に相当する結晶を生成しない事である。

ラクチトールには0から3までの水和物の結晶形があり、結晶化工程においては温度・濃度とその条件で生成される結晶を意識した措置が必要であり、特に、処理後の安定性を著しく損なう三水和物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0と2の2種類の結晶形のみである。通常の場合では無水和物結晶を生成することはない。つまり、出土木製品の保存処理においても、生成される結晶は最も安定した二水和物のみなのである。よって、結晶化の工程では温度と濃度を意識して、どの程度過飽和にするのか、どれだけの結晶を生成させるのかを考えておけばよい。

## (3)トレハロース法の有効性

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、結晶性の良さと生成される結晶の安定性にある。このことが従来の保存処理では考えられなかった方法をもたらした。それは、それぞれの木製品が必要としている結晶量を押し量り、必要とする最低濃度で含浸を終えて結晶化を図る方法である。従来の方法では対象とする木製品の劣化程度・樹種などに関わらず全てのケースで、PEG法ならば100%まで、ラクチトール法ならば80%程度まで濃度を上げなければならない。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ことに起因する。しかし、トレハロースは濃度と温度を操作して過飽和状態にすれば、その程度に応じた量の安定した結晶を生成するので強度を得ることができる。

写真1はごく初期に行った実験で、ケヤキ(含水率約55%)のテストピースをそのまま自然乾燥したもの、トレハロース50%と70%に一週間含浸後、結晶化した。処理終了後、外観上は双方に大差ないが、X線透過写真を見ると50%で含浸を終了したものは内部の収縮が著しい。内部まで寸法安定性が高い70%と比較すればその差は明らかだが、注目すべきは外観上問題ないことである。通常、内部がこれほどまでに収縮した場合は外観にも問題が生じるはずである。X線透過写真をよく見ると、テストピースの極く表層部分にトレハロース結晶が集積しており、この効果によって変形を抑えているようである。もちろん、最終含浸濃度の差は木製品内に生成される結晶量(固形分)の差となり、形状では遜色なくとも強度面で劣ることは否めない。しかし、僅か一週間、低濃度の含浸でもこれほどの寸法安定性が得られることを示すこの実験結果は、出土木製品保存処理の概念を覆す革命的な出来事であった。出土木製品の状態によつ

では低濃度で含浸処理を終えることで低加熱含浸、ひいては非加熱含浸の可能性をもたらしたのである。また、従来の含浸処理工程では長期間に渡って絶えることなく加熱する必要があったが、低濃度で含浸処理を終えることは加熱期間を短縮し、加熱温度を抑え、結果、電気エネルギーの消費を大きく削減することも期待出来る。

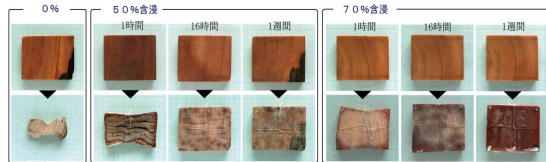


写真1 テストピース含浸実験

#### (4)トレハロース法の要点

トレハロース法の要点は含浸したトレハロース水溶液を迅速に結晶化させ、乾燥に伴う変形を抑制、安定化することにある。実作業において重要なポイントが二つある。第一のポイントは結晶化工程での温度の管理、第二のポイントは「風乾」である。

##### 4-1) 温度の管理

より効果的に結晶化を図るために、最終含浸濃度を把握し、温度を意図的に操作(調整)することが肝要である。言い換えれば、この段階を見越して最終含浸濃度を設定しておく必要がある。理屈としては非常に単純で、木製品に含浸したトレハロース水溶液を過飽和状態にすることによって、結晶化を促進する「スイッチ」を押すのである。

方法としては三つのパターンしかない。

##### 加熱法(図1参照)

含浸槽で溶液を加熱することにより必要濃度まで上げた後、含浸した木製品を取り上げ、常温に戻すことにより過飽和状態にして結晶化を促進する。

##### 冷却法

常温で必要濃度(通常は飽和濃度)まで含浸した後に取り上げ、温度を下げることで結晶化を促進する。そのまま常温に戻すと結晶は全て再溶解するため、冷却中に水分を除去して残存させる結晶を確保した後、常温に戻す。

##### 常温法

常温で必要濃度(通常は飽和濃度)まで含浸した後、水分を必要量除去することで結晶化を促進する。

出土木製品の状態を鑑みて ~ を選択、もしくは組み合わせて行う。

最も確実な方法は加熱法であるが、出土木製品に見合った大きさの加熱装置、それを稼働させる電気エネルギーを必要とする。加熱装置は必要不可欠であるが、電気エネルギーについては対象木製品に必要な結晶量(固形分)を判断し、濃度を必要以上に上げないよ

うにすることで、他の処理方法よりは削減できる。

冷却法については、温度を下げる機器とそれを稼働させる電気エネルギーを必要とする。そして何よりも、出土木製品を変形させることなく水分を除去するための方策(知識・経験・装置)を持っていなければならない。

さて、出土木製品保存処理の理想形ともいえる「常温含浸で処理完了」という姿に最も近いのが常温法である。加熱機器などを必要としない。しかし、水分の減少(蒸発・脱水)に因る過飽和でしか結晶化が進行しないので、その期間の木製品の管理には十分な方策が必要で、更にはなんらかの問題が生じ始めた場合の対処方法も用意しておかねばならない。

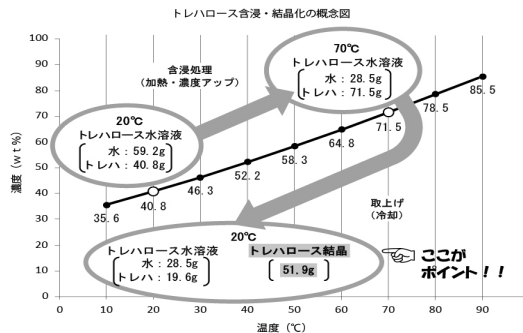


図1 トレハロース含浸・結晶化概念図

##### 4-2) 風乾

これは加熱法・冷却法・常温法のいずれのパターンにも共通して行うべき重要な作業である。

含浸液から取り出した直後から扇風機などの送風装置を使って木製品に風を当てる。木製品に風を当てることによって熱や水分を奪い、短時間のうちに表層部に結晶を生成するのである。一側面のみ風を当てていると変形を生じる可能性があるため、適宜天地返しを行う。

#### (5)トレハロース法の作業手順

ここでは標準的な出土木製品と、出土漆製品の保存処理方法を紹介します。

##### 5-1) 一般的な出土木製品

記録・登録 - 実測、写真撮影、データカードへの登録。

脱色 - キレート剤を使用して鉄分を抽出。  
含浸処理 - 木製品内の水分とトレハロースを置換するため、トレハロースを温水に溶かし、木製品を浸す。濃度は約20~30%から開始、時間をかけてトレハロースの濃度を徐々に上げる。最終濃度は72%前後。

取り上げ - 木製品表層部のトレハロース水溶液の濃度が下がるのを防ぐため、湯を用いた洗浄は行わない。

結晶化 - 結晶化のスイッチを入れるために木製品の温度を下げる。急激な乾燥を

防ぐために覆いをかけながら、扇風機やスポットクーラーで風を当て冷却する。大型木製品の場合、芯まで温度が下がるのに時間がかかるので、冷蔵庫（大阪文化財研究所では農産物低温貯蔵庫を使用、設定温度は5℃）に半日ほど入れ強制的に冷却している。

乾燥（風乾） - 木製品表面から短時間で熱と水分を奪い、更に内部での結晶化を促進するために、扇風機などで木製品に風を当てて均一に乾燥させる。乾燥が進む段階で木製品の表面に細かい亀裂が入り始めたときには、直ちにその箇所を高濃度のトレハロース水溶液（約50～70%）を筆などで塗布し、トレハロースを補う。表面処理 - 表面に付着しているトレハロース結晶を除去する。この際、できるだけ水分が木製品内部に浸み込まないようにするため、濡れた部分はしっかりと拭き取りながら作業を行う。スチームバキュームクリーナーを用いると作業効率が良い。その後、再度風を当てて乾燥する。

#### 5-2) 出土漆製品

出土漆製品の保存処理は技術的に熟練を要していたが、糖アルコール法で改善し、トレハロース法で飛躍的に容易になった。

記録・登録 - 実測、写真撮影、データカードへの登録。

含浸処理 - [一般的な木製品]と同じであるが、加熱温度の上限は55℃とする。最終濃度は55℃の飽和濃度とし、対象とする漆製品の状況を観察し、更に加熱が可能な場合のみ濃度アップする。

取り上げ - 最終含浸濃度が低いので、表層部へトレハロースを補う処理、「ディッピング」を行う。ディッピングは、高濃度トレハロース水溶液（70%前後）に漆製品を10秒ほど浸す手法である。

結晶化 - 結晶化のスイッチを入れるために漆製品の温度を下げる。急激な乾燥を防ぐために覆いをかけながら、扇風機やスポットクーラーで風を当て冷却する。

乾燥（風乾） - 漆製品表面から短時間で熱と水分を奪い、更に内部での結晶化を促進するために、扇風機などで木製品に風を当てて均一に乾燥させる。乾燥が進む段階で断面等に付着しているトレハロースが内部に浸透して行く場合、その箇所に高濃度のトレハロース水溶液（約50～70%）を筆などで塗布し、トレハロースを補う。

表面処理 - 表面に付着しているトレハロース結晶を除去する。この際、できるだけ水分が漆製品内部に浸み込まないようにするため、濡れた部分はしっかりと拭き取りながら作業を行う。小型のスチームクリーナーを用いると作業効率が良い。剥離しそうな漆膜については、押さえて固着する。その後再度風乾する。

#### (6) X線透過撮影装置の利用

出土木製品の保存処理の進行、例えば含浸工程での濃度アップのタイミングは、重量測定等のデータから保存処理担当者が経験的に判断を下してきた。これは糖類を含浸する方法においても同様で、処理を試みようとする人から受ける質問の多くが「濃度アップ」・「含浸終了」・「結晶化処理終了」の判断方法についてである。これについては、残念ながら「特効薬」は見つけられていない。よって、従来のように経験を積み重ねていただく必要がある。ただ、人による判断のばらつきを極力なくすために、判断が正しいのか否か、過不足がないか、何らかの客観的な情報から判定することはできないかと幾つかの試みを行ってきた。その中で最も成果が得られたのはX線透過写真の観察であった。

特にトレハロース法の研究に於いては、含浸や結晶化の進行の確認のためにX線透過写真撮影を多用してきた。これは水溶液から結晶となることで映像に差異が見られるためである。最近はX線CT撮影も行い、更に有効な情報を得ている。

写真2、3は、含浸処理終了後の結晶化の進行を確認するために行ったX線CTの画像である。これらの画像から、トレハロースの結晶化・水分蒸発の進行が見て取れる。70%まで含浸したものはX線吸収の高い部分の面積が広く、木材内部にまでトレハロース水溶液が浸み込んでいることがわかる。横断面の画像において、木口面から内部に向かって浸み込んでいる様子が確認できる。また、樹皮側からも芯側に向かって筋状にX線吸収の高い部分が確認できる。樹皮側からはほとんど浸み込んでいないような先入観を持っていたが、この画像から予想以上の浸み込みを確認できた。さらに、写真3は芯持ちの角材を半割りにしたような資料であるが、芯に近い側と樹皮側とでは、明らかにX線吸収の様子が異なっている。このことを器物に成形された木製品に置き換えて考えれば、同じ器形であったとしても木取りが異なれば予想外の変形を引き起こす可能性があることを示している。

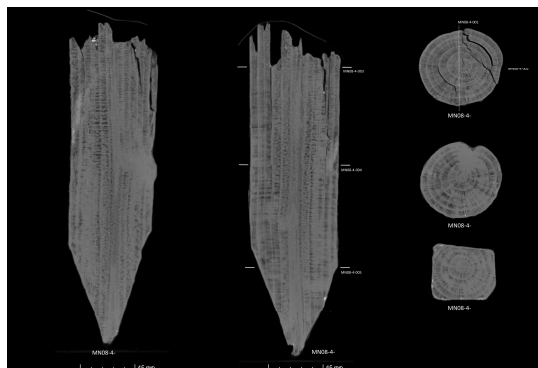


写真2 針葉樹含浸処理後CT画像

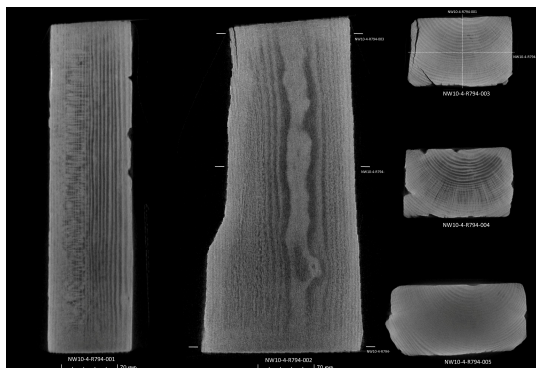


写真3 針葉樹含浸処理後CT画像

これまで含浸の程度や結晶化の進行具合については、重量の変化に基づく保存処理者の“経験”に拠らざるを得なかったが、X線透過機器の使用により、“経験”を画像で裏付け、保存処理担当者間で共通のイメージを持つことができるようになってきている。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

伊藤幸司・藤田浩明・今津節生、ラクチールからトレハロースへ-糖類含浸法の新展開、考古学と自然科学第65号、査読有、2013、1-13

[学会発表](計 9件)

伊藤幸司・藤田浩明・小林啓・今津節生、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具合の可視化-、日本文化財科学会第31回大会、2014年7月5日-6日、奈良教育大学

伊藤幸司・藤田浩明・高妻洋成・今津節生・新井成之・三宅章子、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、2014年7月5日-6日、奈良教育大学

伊藤幸司、トレハロース含浸処理法における漆器保存のプロセス、出土木漆器保存国際学術研究会(招待講演)、2013年12月12日、中国・荊州

伊藤幸司・藤田浩明・今津節生、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、2013年9月5日-6日、韓国・慶州

S. Imazu, K. Itoh, A. Morgos, The Trehalose method for the conservation of archaeological waterlogged wood, 12th ICOM-CC WET ORGANIC ARCHAEOLOGICAL MATERIALS CONFERENCE (WOAM), 2013年5月10日-16日、トルコ・イスタンブール

藤田浩明・伊藤幸司・東郷加奈子・澤田正明、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、2013年7月6日-7日、弘前大学

東郷加奈子・藤田浩明・伊藤幸司、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、2013年7月6日-7日、弘前大学

伊藤幸司・藤田浩明・東郷加奈子・澤田正明、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、2012年6月23日-24日、京都大学

今津節生・中田敦之・高妻洋成・伊藤幸司・藤田浩明・小林啓・鷹島沖海底遺物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、2012年6月23日-24日、京都大学

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

伊藤 幸司 (ITO Kouji)  
公益財団法人大阪市博物館協会  
大阪文化財研究所・保存科学室長  
研究者番号：50344354

##### (2)研究分担者 なし

##### (3)連携研究者

藤田 浩明 (FUJITA Hiroaki)  
公益財団法人大阪市博物館協会  
大阪文化財研究所・学芸員  
研究者番号：50344403

今津 節生 (IMAZU Setuo)  
独立行政法人国立文化財機構  
九州国立博物館・博物館科学課長  
研究者番号：50250379