

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 16 日現在

機関番号：84601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06920

研究課題名(和文) 擬似出土木材調製方法の開発

研究課題名(英文) Preparation of waterlogged woods by artificial degradation

研究代表者

山口 繁生 (Yamaguchi, Shigeo)

公益財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：00752370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの出土木製品の保存処理研究では、出土木材が実験試料として使用されてきた。しかしその数は限られており、また均質な試料でもない。本研究では出土木材を模した擬似出土木材を調製するため、現生材を人工的に劣化させる方法の開発を行った。研究の結果、前処理としてフェントン反応を用いて現生材を劣化させることで、セルロース分解酵素による現生材の劣化が可能になることを確認した。フェントン反応とセルロース分解酵素による劣化を繰り返すことで、含水率を上昇させるとともに、出土木材の化学組成に近づけることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The waterlogged woods are used as test samples of conservation study of excavated wooden objects. However, they are inhomogeneous samples and few. In this work, to prepare the waterlogged woods by artificial degradation, degradation methods for recent woods were developed. In the results, the author developed a degradation methods by cellulase combined with Fenton's reagent. The artificial waterlogged woods were increased water content ratio, and the chemical composition ratio of cell wall are close to waterlogged woods.

研究分野：保存科学

キーワード：保存科学 保存処理 出土木製遺物 出土木材

1. 研究開始当初の背景

出土品の保存科学的研究の問題点は、適当な実験試料が乏しい点である。これまでの出土木製品の研究では出土木材(遺物に伴って出土した流木等)が、出土木製品の物性を知るための実験試料として用いられてきた。しかし、出土木材の種類・数は限られており、また、均質なものを複数手に入れることは困難である。よって、今後の出土木製品の保存科学的研究のためには、出土木材を模して人工的に調製した標準試料を用いる必要がある。また、現在日本ではポリエチレングリコール法、真空凍結乾燥法、アルコール・キシレン・樹脂法、脂肪酸エステル法、糖アルコール含浸法、高級アルコール法の6つの保存処理方法が用いられているが、これらのうちのどの方法を用いるかは、樹種や含水率、木取りなどの限られた情報をもとに選択されている。この選択はこれまでに行われた保存処理の経験を踏まえたものではあるが、必ずしも最適な選択ができるとは限らない。しかし、保存対象と劣化状態の似通った実験試料があれば、その試料を用いて処理前実験を行うことで、処理方法の最適化が可能となる。

2. 研究の目的

本研究は、含水率および化学組成をコントロールしながら現生材を劣化させる方法の開発を行い、擬似的な出土木材を調製することを研究目的とする。疑似出土木材の調製方法を確立させることにより、新規保存処理方法の開発においては標準試料を用いた研究ができるようになり、研究の精度が高まることが期待される。また、実際の出土木製品の保存処理においては、保存対象を模した疑似出土木材を用いて、処理方法の最適化が行えるようになると考えられる。さらには、過去の収縮・変形が生じてしまった保存処理を再現することで、寸法回復方法の検討に用いる試料が調製できると考えられる。

出土木材が経験した劣化は埋没前と埋没後に起きたものに分けることができる。埋没前に起こり得る劣化には、光による劣化、水による劣化、熱による劣化、生物による劣化などがある。また埋没後の劣化は、埋没環境に応じて活動できる微生物が異なるため、その環境に応じた劣化を経験する。このように出土木材が経験した可能性がある劣化は多岐にわたり複雑である。しかし、出土木材の研究から、その化学組成に共通点が見出されている。出土木材の化学組成はホロセルロース(セルロース+ヘミセルロース)の含有量が現生材に比して大きく減少しているのに対し、リグニンの減少量は少ない。このため、結果として高いリグニン含有率を示す。このことから、形状を保持したまま出土する木材の劣化過程はある程度似通っていると考えられる。よって、出土木材が示すホロセルロースが減少しリグニン含有率が高くなった化学組成を現生材で再現することで、出土木材の物性を再現した疑似出土木材が調製できると考えられる。

3. 研究の方法

(1) 試料の調製

針葉樹の試料としてヒノキ(*Chamaecyparis obtusa*)及びスギ(*Cryptomeria japonica*)、広葉樹の試料としてケヤキ(*Zelkova serrata*)及びイチイガシ(*Quercus gilva*)を用いた。心材より $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ (接線方向 × 半径方向 × 軸方向)の大きさの直方体を切り出し、疑似出土木材調製実験用試験片とした。また、軸方向で隣の箇所から同じ形状の試験片を切り出し、比較用現生材試験片とした。

(2) 劣化処理方法の検討

木材の細胞壁中からセルロースを選択的に減少させる方法として、木材腐朽菌が産生するセルロース分解酵素(セルラーゼ)を用いることが考えられる。しかし、セルラーゼの大きさは健全な木材細胞壁の壁孔より大

きい。このため、セルラーゼ水溶液に現生材を浸漬しても、セルロースの分解はほとんど起きないことが知られている。そこで本研究では、前処理としてフェントン反応を用いて現生材を劣化させることで細胞壁により大きな孔を開け、その後セルラーゼによる劣化処理を行うという方法を試みた。

フェントン反応による劣化処理：0.9mM になるよう硫酸鉄七水和物を溶かした 50mM 酢酸緩衝液 (pH4.2) に、試験片を浸漬し減圧含浸を行った。次に、50mM 酢酸緩衝液 (pH4.2) に過酸化水素、硫酸鉄七水和物が各々6%(w/v)、0.9mM になるよう調製したフェントン試液に試験片を浸漬し、50°C にて 24 時間または 48 時間処理を行った。48 時間処理を行った際は 24 時間で試液の交換を行った。処理後は流水により洗浄を行った。フェントン反応処理による劣化は水中重量及び空中重量から処理前後の含水率を算出し評価した。

セルラーゼによる劣化処理：試験片を 50mM 酢酸緩衝液 (pH4.8) の液中に浸漬し、減圧含浸を行った。次に、セルラーゼ溶液に浸漬し 50°C にて振盪を行った。セルラーゼ溶液は *Trichoderma viride*, *Acremonium cellulolyticuse*, *Aspergillus niger* の 3 種類の菌由来のセルラーゼを 50mM 酢酸緩衝液 (pH4.8) に溶かして調製した。また、セルラーゼ処理による劣化は、含水率、及びセルロースの分解により生じる糖濃度の上昇をフェノール硫酸法により測定して評価した。

(3) 擬似出土木材の組成分析

本研究で調製した擬似出土木材を評価するため、化学組成分析によりホロセルロースの含有量を測定した。ホロセルロースの定量は亜塩素酸塩法にて行った。この方法では、リグニンを酸化分解して水可溶化し、ろ過によって単離した多糖類成分をホロセルロースとして重量測定を行う。

4. 研究成果

(1) フェントン反応処理の効果

フェントン反応による前処理がセルラーゼの分解能に及ぼす影響を調べた結果、前処理を行っていない試験片では酵素による糖濃度の上昇が確認されなかったのに対し、前処理を行った試験片では糖濃度が上昇した (図 1)。

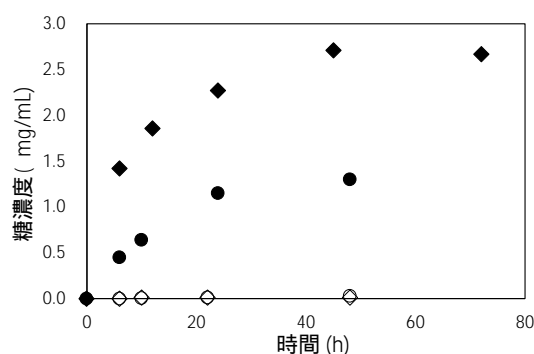


図 1. 糖濃度の時間変化 (◆：前処理有ヒノキ、●：前処理有ヒノキ、○：前処理無スギ、◇：前処理有スギ)

(2) 擬似出土木材の調製

セルラーゼを用いた劣化処理方法の検討を行うため、*Trichoderma viride*, *Acremonium cellulolyticus*, *Aspergillus niger* の 3 種の菌由来のセルラーゼを用いて劣化処理を行ったところ、*Acremonium cellulolyticus* 由来の酵素が他の 2 つより高い分解能を示した。また、反応時間は 24-48 時間程度が適していた。

i) フェントン反応 48 時間、ii) セルラーゼ 24 時間×3、iii) フェントン反応 24 時間、iv) セルラーゼ 24 時間×3、v) フェントン反応 24 時間、vi) セルラーゼ 24 時間×3 の工程で擬似出土木材の調製を行った。この間の含水率の推移を図 2 に示す。この調製で、含水率 (増加含水率) スギ：610(384)%、ヒノキ：333(152)%、ケヤキ 241(145)%、イチイガシ 328(215)%の擬似出土木材が調製された。

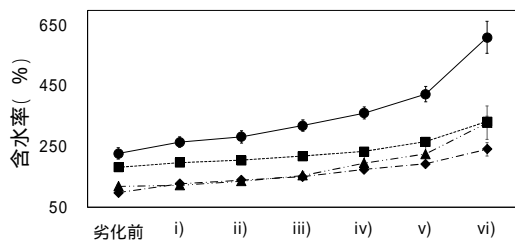


図 2. 含水率の推移 (●: スギ、■: ヒノキ、
□: ケヤキ、▲: イチイガシ)

(3) 擬似出土木材の化学組成

調製した擬似出土木材(含水率:スギ;348%、ヒノキ;244%、ケヤキ;180%、イチイガシ;176%)の化学組成分析を行った。結果を表1に示す。すべての樹種において、擬似出土木材のホロセルロース含有率が現生材の値より減少し、選択的にホロセルロースを分解できていることが確認された。

表 1. ホロセルロース含有率

	擬似出土木材	現生材
スギ	54.1%	67.7%
ヒノキ	58.8%	68.5%
ケヤキ	72.6%	75.7%
イチイガシ	70.1%	80.2%

以上の研究より、セルラーゼとフェントン試薬を併用することにより、ホロセルロース含有率を減少させながら現生材を劣化させられることが明らかとなった。しかし、樹種により含水率増加量が大きく異なっており、今後より多くの樹種で調製を行い数多くのデータを収集する必要がある。また、より体積の大きい試験片を用いた擬似出土木材調製方法を検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計2件)

山口繁生

人工劣化による擬似出土木材の調製 1

日本文化財科学会第 33 回, 2016.6.4-5, 奈良市

山口繁生

人工劣化による擬似出土木材の調製 2

日本文化財科学会第 34 回, 2017.6.10-11, 山形市

6. 研究組織

(1)研究代表者

山口 繁生 (YAMAGUCHI Shigeo)

公益財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号: 00752370