

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

要 約

当論文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含浸処理法の概要を記し、両者の方法・手法、研究成果について述べた。トレハロース法については、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、非晶質状態の利用への展開について述べた。更に、現在も進行している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、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て文化財を保存するための研究成果を紹介した。

例言

当論文の執筆に際して、用語とその理解に関わる検討を行なった。その中から重要なものを抜粋し、例言として冒頭に付した。

- 1) 溶液中の固形分量を表すためにBrix計（糖度計、屈折率計）で測定した数値を用い、「%Bx」と表記した。
- 2) 「糖アルコール含浸処理法」は、その主剤名を用いて「ラクチトール法」と記した。
- 3) 使用しているトレハロースは「トレハ」（株式会社 林原製）である。
- 4) トレハはトレハロースの二水和物（結晶状態）で結晶水と少量の不純物を含んでいる。厳密にはトレハロースとトレハは区別する必要がある。当論文においては「材料としてのトレハを指す場合」と「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、それ以外はトレハロースとした。
- 5) トレハロースは「結晶 (crystal)」と「非結晶 (non-crystal)」の状態に大別される。非結晶には「非晶質 (amorphous)」、「水溶液 (aqueous solution)」、「溶液 (solution)」の状態がある。非晶質には「ガラス (glass)」、「ラバー (rubber)」の状態がある。
- 6) 「固形分」は水溶液に含まれているトレハロース（もしくはその量）を、「固化物」は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、析出物を指す。
- 7) トレハロースの「二水和物」は結晶状態を指しているが、水和（液体）状態と区別するために「二水和物結晶」とした。「二含水結晶」は「二水和物結晶」と同義とし統一した。

第1章 序論

気候風土の異なる地域で出土する木製品は多様な条件を持っており、同じように劣化していてもその経緯が異なれば求められる保存処理方法も異なる可能性がある。これまでに開発・実用化された保存処理方法は幾つもあるが、信頼性・汎用性の高さではPEG法に及ぶものはない。しかし、そのPEG法においても限界はある。含浸処理に長期間を要すること、保存処理後の保管環境を整えなければならないことが挙げられる。更に、海底遺跡からの出土遺物に適用出来ないことは世界的に大きな問題として認識されている。

このような中で糖類を主剤として含浸する方法は、糖の分子量の小ささから含浸処理期間が短縮でき、結晶状態での吸湿性が低いことから保管環境もある程度まで許容される。また、海底遺跡出土遺物、特に処理後に問題がある木鉄複合材資料に対しても、糖類を含浸する方法の場合は高い安定性が得られている。

糖類を含浸する方法として、まずラクチトール法を、続いてトレハロース法を研究・開発してきた。双方共に主剤を水溶して対象資料に含浸した後、過飽和状態にすることで主剤を固化させて対象資料の強化・安定を図る。ラクチトールに比べてトレハロースの固化物は安定性が高く、文化財保存上有効性は飛躍的に向上した。

第2章 ラクチトール法

1990年頃、筆者が所属する大阪市文化財協会では2000箱を超える木製品を水漬け保管しており、その保存処理が急務であった。当時採用していたPEG法には「長期にわたる処理期間」という大きな問題があり、これを解消すべく今津節生氏によって研究の緒に着いていたラクチトール法を選択、共に研究を始めた。

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を明らかにした。ラクチトール水溶液から生成する結晶には無水物から三水和物の4種類がある。安定しているのは一水和物・二水和物で、無水物と三水和物は不安定である。無水物は通常的环境下で生成されることはない。しかし、三水和物は低濃度や低温域で結晶させると生成してしまう。三水和物結晶は吸湿して体積を膨張させるため、遺物を積極的に破壊する恐れがある。他方、非晶質にも問題がある。非晶質化して硬くなったラクチトールは低湿度環境ならば安定しているが、湿度が高くなると吸湿して表面で三水和物を生成し遺物を傷めてしまう。このような問題の要因を精査し、ラクチトール水溶液から生成する結晶形を温度・濃度条件を変えて観察し、三水和物結晶の生成を抑止するために適正な温度調整・管理を究明した。

第3章 トレハロース法の確立

今津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ため、代わってラクチトールを使用することになった。1995年頃、(株)林原によってトレハロースを人工的に生産することが可能になり価格が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。トレハロース水溶液を過飽和にすることによって得られる結晶には無水物と二水和物があり、通常環境では無水物は生成されない。二水和物結晶の融点は97℃で、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大きな効果を上げる要因となっている。

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間の遷移は、温度や濃度、湿度環境によって決まる。この遷移条件を理解することによって保存処理手法の自由度が向上した。

文化財保存において求められる要件の中で、保存処理後の展示環境や保管環境の許容について、トレハロースとラクチトールの結晶の臨界比湿度から比較した。また、起晶性の良さ、結晶化のスピード、生成した結晶の安定性など、トレハロースの優位性を記した。

トレハロース法研究の初期に行なった2つの実験により対象資料の変形を抑止する効果を検討した。木材中に含浸したトレハロースの固形分の量が寸法安定性に影響を及ぼすことに着目し、腐朽度に応じて最終含浸濃度を設定するという新たな観点を提案した。また、食品・製菓など他分野で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も有効であることが判った。これらの特性を十分に引き出す為には風乾が重要であることも明らかにした。

第4章 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、「結晶・非晶質・固形分・固化物・固化」とを明確に区別し、関連づけて理解することが重要である。

トレハロース水溶液から固形物を得るには過飽和状態にする必要があり、「加熱法」・

「冷却法」・「常温法」の3つの方法がある。この3つの方法から選択、もしくは組み合わせで保存処理を実施することで、多様な素材、広範な条件の資料に対応することができる。一般的な木製品の処理方法について概説した。

第5章 トレハロース法～応用編

トレハロースの性状と基礎的な保存処理手法を十分に理解し、様々な工夫をすることによって広範な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ロース水溶液の最終濃度も制約を受ける。例えば、大坂城城下町跡などで出土する近世期の漆製品は、下地や漆の品質の問題などから漆膜が木胎から捲れ上がったたり脱落したりするため55℃程度までしか加熱できない。この温度では55%Bxの濃度が限界で、含浸によって得られる強度に不足を感じる。このため、55℃・55%Bxの通常の含浸処理を行なった後、高濃度溶液（70～80℃・65～70%Bx）に短時間浸ける2段階含浸の手法を開発した。これにより表層部の含浸濃度を上げると共に、含浸後の結晶化スピードを向上して高濃度含浸に近づける効果が得られる。

トレハロースガラスはガラス転移温度が高いため、他の二糖類と比べて安定している。これは、短時間での消費が前提である食品での評価であり、我々が求めるような長期間の吸湿に関わる研究は成されていなかった。トレハロースガラスは吸湿すること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。このような遷移自体に問題はないが、文化財に適用する場合、外観が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、湿度環境の変化に伴う吸湿挙動を調査した。トレハロースガラスを環境試験機中で吸湿させ、温湿度環境と重量変化の相関から吸湿挙動を調べた。その結果、開始から24時間の間に急激に吸湿することが判った（初期吸湿）。初期吸湿後の吸湿は緩やかになり、特に60～70%RH程度までならばほとんど重量増加しない。これは初期吸湿によってトレハロースガラス表面がラバー化し、そのラバーが短時間のうちに二水和物に遷移することによって吸湿阻害効果が得られているためと考えられる。この研究により、ガラスに偏向させて固化した資料の望ましい保管環境も明らかになった。トレハロースをガラス化する手法を用いた事例として布、木簡削り屑、籠の保存処理を挙げた。

第6章 トレハロース法の展開

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。それらはPEG法によるものであるため保存処理は長期に及び、経費は非常に高額である。それにもかかわらず、PEGの吸湿性から連鎖的に生じる腐蝕・劣化により処理後の安定性は得られていない。海底遺跡出土資料のPEG処理は世界的に共通する問題として認識されている。

日本の海底遺跡として、元寇のものと考えられる沈船が見つかった長崎県松浦市鷹島海底遺跡が知られている。これまでにイカリや船材などの保存処理がPEG法、高級アルコール法、ラクチトール法、トレハロース法によって行なわれた。PEG法、高級アルコール法によるものは処理後の劣化が著しいが、ラクチトール法、トレハロース法によるものには処理後劣化は認められず良好な状態を保っている。

トレハロース法による実施を念頭に置き、大型木製品の保存処理に関わる障害を緩和するために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、松浦市立埋蔵文化財センターに設置して試験稼働している。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、実際にその溶液を再利用している。

前述のように、海底遺跡から出土した木鉄複合材資料の保存処理において、糖類を含浸するラクチトール法・トレハロース法は全く問題を生じていない。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が、筆者は糖類が非電解質であることに着目した。

鉄の腐食という現象は電氣的な挙動を伴う。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である。言い換えれば、鉄の腐食を抑えるためには水分と酸素を遮断すればよく、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。

木鉄複合材資料の保存処理後の吸湿に伴う電氣的な挙動を調べるため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可能性がある。トレハロースでの効果を推測すると、「トレハロースを含浸・固化した資料の保管環境が悪化して周囲の相対湿度が上昇しても、鉄表面に存在するトレハロースの結晶や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、更に吸湿して液状化しても、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。これを

検証するためにトレハロースとPEGなど他の含浸薬剤の比較を行なった。電気伝導率の測定、エバンスの液滴実験、鉄釘を用いた腐食実験などから、トレハロースの鉄への防錆効果が高いことが明らかになった。これら基礎的な実験の結果は、文化財保存研究の大きな進展に繋がる可能性がある。

第7章 総括

先行するラクチ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。

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際して非常に有効で優れている。その自由度の高さから対応できる条件が大きく広がった。これからも様々な条件に適応させる研究が行なわれることで、更にその守備範囲は広がるであろう。トレハロース法を展開・進展させ、精度を上げるためには、トレハロースに対する正しい理解と、柔軟な「発想力」が求められる。

今後究明せねばならないのは、トレハロースが持っている未知の部分である。現象面での効果は確認できていても、その要因が全て解明できていないわけではない。

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

一方、研究成果の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、ロシア、モンゴルへの技術移転、研究協力を行なってきた。学会発表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いる。海外では Wet Organic Archaeological Materials Conference (WOAM) や、東アジア文化遺産保存国際シンポジウムなどで発表を行なっており、今後も継続することが非常に重要である。

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ように思う。彼らがトレハロース法を試みない理由として挙げるのはトレハロース法の「実績」と「科学的な裏付け」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、より広い範囲をカバーしながら件数・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。科学的な研究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有機遺物全般、木鉄複合材資料、そして鉄製品へと進展させている。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のではないだろうか。より多くの方が研究に参画して下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、マニュアルに書かれている限られた方法に当てはめ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だき、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いただくためには、トレハロース法の入口になるものが需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。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もその都度行なっている。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」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。