

## 出土木製品の水中保管時の腐朽とその防止(II)

— 実用的な検討として、広口容器、コンテナおよび真空パックで保管した場合 —

酒井温子<sup>1)</sup>・今津節生<sup>2)</sup>

### 1. 緒言

遺跡で発掘された木製品は、ポリエチレングリコールの含浸や凍結乾燥等による保存処理が行われるまでの期間、通常数カ月から数年間、水中で保管される。しかし、その間に木材表面は微生物によって腐朽し、さらに脆弱となることが経験的に知られている。このため、水洗等により木材表面が容易に流れ落ち、木製品の表面に残る加工痕が不鮮明になるといった問題が生じている。

第1報(酒井・今津:1993)では、水中で保管された出土木材を肉眼および走査電子顕微鏡で観察し、水中保管中の微生物の増殖およびそれらによる細胞壁の劣化の進行を調べた。さらに、保管時の水に水溶性の防腐剤を加えることを試み、この腐朽を軽減できる防腐剤がいくつかあることを見いだした。しかし、この実験は、試験管内で6カ月間保管するという基礎的な検討であり、薬剤の効果についてより実用的な形で再確認を行う必要があった。

そこで、本報ではまず水面が広くて空気に接する面積が大きい容器での保管を想定して、広口容器での6カ月間の保管実験を行い、ついで最も一般的な保管方法であるコンテナおよび真空パックでの1年間の保管実験を行った。防腐剤は、第1報で効果が認められたものを使用した。また効力の判定は、水中の変化を肉眼で観察し、浮遊物が観察された場合は光学顕微鏡により微生物かどうかを確認すると共に、木材表面を肉眼および走査電子顕微鏡で観察し、微生物の増殖や細胞壁の分解の進行を、従来の水中保管の場合と比較することで行った。

なお、本研究は、住友財団1995年度文化財維持・修復事業助成金により行った。

### 2. 材料と方法

#### 2-1 広口容器での実験

##### 2-1-1 材料

##### ①出土木材

第1報と同様に、奈良県新庄町大屋遺跡で出土した直径約50cmの古墳時代のケヤキ材を用いた。実験にはすでに水中での劣化が進行している木材の表面付近を除去して使用した。試験体の寸法は30

<sup>1)</sup> 奈良県林業試験場：〒635-0133 奈良県高市郡高取町吉備1

<sup>2)</sup> 奈良県立橿原考古学研究所：〒634-0065 奈良県橿原市畝傍町1番地

(半径方向) × 40 (繊維方向) × 5 (接線方向) mmで、顕微鏡観察面とするまき目面をあらかじめナイフで平滑にしてから、実験に供した。

## ②保管時の水

実用に近い条件で実施するために、水道水をそのまま使用した。

## ③防腐剤

第1報の結果から防腐効力の認められた5種類の水溶性防腐剤、すなわち、ソルビン酸カリウム ( $LD_{50} = 4920\text{mg/kg}$ ) 1%，安息香酸ナトリウム ( $LD_{50} = 2700\text{mg/kg}$ ) 1%，イソチアゾリン系 0.01% 2種 (商品名：ケーソン CP / ICP ( $LD_{50} = 3350\text{mg/kg}$ ) 0.8%，センカバクカット ( $LD_{50} = 450\text{mg/kg}$ ) 0.1%) およびホウ砂ホウ酸混合物 (7:3)  $LD_{50} = 3000\text{mg/kg}$  1%を使用した。なお、ここでは毒性の指標としてラットに対する経口毒性を示したが、 $LD_{50}$ とは、「体重1kg当たり何mgを口から摂取した場合に50%の個体が死亡するか」を示した値で、値が大きいほどホ乳類に対する毒性が低いといえる。

### 2-1-2 方法

図1に示したように、広口容器 (直径約60mm) に出土木材を入れ、約30ccの水道水または所定の濃度に調整した防腐剤を加えた。水深は約15mmとなった。各条件に容器は4個ずつとし、このうち2個はフィルムで水面を覆い、新鮮な空気の流入および空気中からの微生物の侵入を防いだ。残りの2個は口を開けたままで、蒸発した水を適時補充した。容器は20~25°Cで放置した。

防腐剤の効力の判定は、以下の観察により行った。

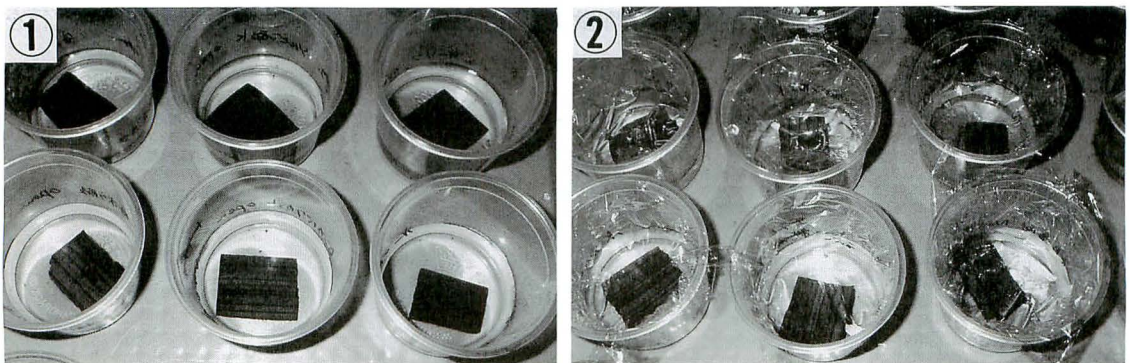


図1 広口容器での水中保管  
Fig.1 Photographs of the jars where waterlogged woods were kept in the water.

- ①：口を開けたままにした場合  
The surface of the water was uncovered.
- ②：水面をフィルムで覆った場合  
The surface of the water was covered with film.

### ①肉眼観察

水中の変化（色，臭い，微生物の発生等）および木材の変化（色，微生物の発生等）について経時的に肉眼観察を行った。

### ②光学顕微鏡による観察

肉眼観察で水中に浮遊物が確認された場合，それが微生物かどうかを判断するために，光学顕微鏡で観察を行った。

### ③走査電子顕微鏡（SEM）による観察

水中保管を開始して3および6カ月経過後，SEM（日立製S-2250N型）により木材表面をまき目面において観察し，微生物の増減および微生物による木材表面の劣化の進行を調べた。観察試料は，試験体の一部から約5mm立方を切り出し，凍結乾燥法により調整した。

## 2-2 コンテナおよび真空パックでの実験

### 2-2-1 材料

#### ①出土木材

2-1 で使用したケヤキ材と共に，奈良県桜井市箸尾遺跡出土の古墳時代のカシ材と奈良県奈良市平城京遺跡出土の江戸時代のスギ材も使用した。いずれの材も心材部と辺材部を含むように調整した。試験体の大きさは，飽水状態のケヤキ材が約500g，カシ材が約200g，スギ材が約300gとした。実験にはすでに水中での劣化が進行している木材の表面付近を除去し，さらにSEM観察を行うまき目面をナイフであらかじめ平滑にしてから使用した。

#### ②保管時の水

2-1-1 ②と同様に，実用に近い条件で実施するために，水道水をそのまま使用した。

#### ③防腐剤

コンテナでの実験では，2-1の結果から高い防腐効力を有すると判断された2薬剤，すなわち安息香酸ナトリウム2%とイソチアゾリン系防腐剤0.02%（商品名：ケーソン1.6%）を使用した。また，真空パックでの実験では，これらの薬剤を半分の濃度で使用すると共に，第1報の結果から密閉容器の場合に効果が期待される揮発性の防腐剤であるホルマリン1%（ホルムアルデヒド0.37%を含む）も使用した。

### 2-2-2 方法

3樹種の出土木材計約1kgと約2.5リットルの水道水または所定の濃度に調整した防腐剤を，コンテナ（プラスチック製：180（縦）×295（横）×100mm（深さ））あるいは真空パックに入れた。コンテナの水深は約75mmとなった。また，真空パックは，気体密閉性の優れたフィルム（商品名：Kナイロンチューブ）を使用し，真空引きが可能なフィルムシーラー（商品名：シャープ製 バキュー



ムシーラー SQ-303) により行った。1 条件当たりコンテナあるいは真空パックは 1 個ずつとした。コンテナについては蒸発した水を適時補充した。保管場所は榎原考古学研究所保存処理棟で、冷暖房設備がないため気温と共に水温は変化した。

防腐剤の効力の判定は、以下の観察により行った。

#### ①肉眼観察および光学顕微鏡による観察

2-1-2 ①および②と同様に行った。

#### ②SEM による観察

水中保管開始後、3、6 カ月、および 1 年経過時に、SEM により木材表面をまさ目面において観察し、微生物の増減および微生物による木材表面の劣化の進行を調べた。観察試料は、試験体の心材部および辺材部より約 5 mm 立方ずつを切り出し、凍結乾燥法により調整した。なお、真空パック内の試料は、いったん開封して観察試料を採取した後、直ちに再び密閉した。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 広口容器での保管

##### 3-1-1 肉眼観察および光学顕微鏡観察による水中の変化

本研究の目的は、水中保管中の出土木材の劣化防止であるが、水中での微生物の発生や増殖も防止することが望ましい。そこで、まず水中の変化について結果を説明する。

##### ①容器の口を開けたままにした場合

防腐剤を添加しなかった水の場合、液はやや褐色となったがほとんど目立たず、6 カ月経過後も臭いはなかった。しかし、水面や木材表面にもややとした綿状の浮遊物が約 3 カ月経過後から発生した。微生物の菌体やその分泌物によって形成される粘質物はスライムと呼ばれ、カビ、バクテリアあるいは酵母によって引き起こされる (井上: 1969)。この浮遊物を光学顕微鏡で観察したところ、図 2 A に示したように、通常直径が 2 ~ 3  $\mu\text{m}$  であるカビの菌糸が確認されなかったことから、より微細な微生物であるバクテリアによるスライムと推定された。なお、本報では第 1 報と同様に、微生物の生育形態に注目して、便宜上、担子菌、不完全菌、放線菌等の菌糸を作るものについては「菌糸」と表現し、菌糸を形成せず、球状または棒状などの単細胞のものについては「バクテリア」と表現することにした。

ソルビン酸カリウムあるいは安息香酸ナトリウムを添加した場合は、図 2 B に示したように、水中で埃や壁面に絡まるようにバクテリアスライムが発生した。しかし、水の場合と比較すると発生量は少なかった。

イソチアゾリン系防腐剤を添加した場合は、2 種とも、水中にもややとした綿状の浮遊物が約 4 カ月経過後から確認されたが、光学顕微鏡で観察したところ、図 2 C に示したように埃が主であり、微生物はこの埃に絡まるようにわずかに存在しただけであった。



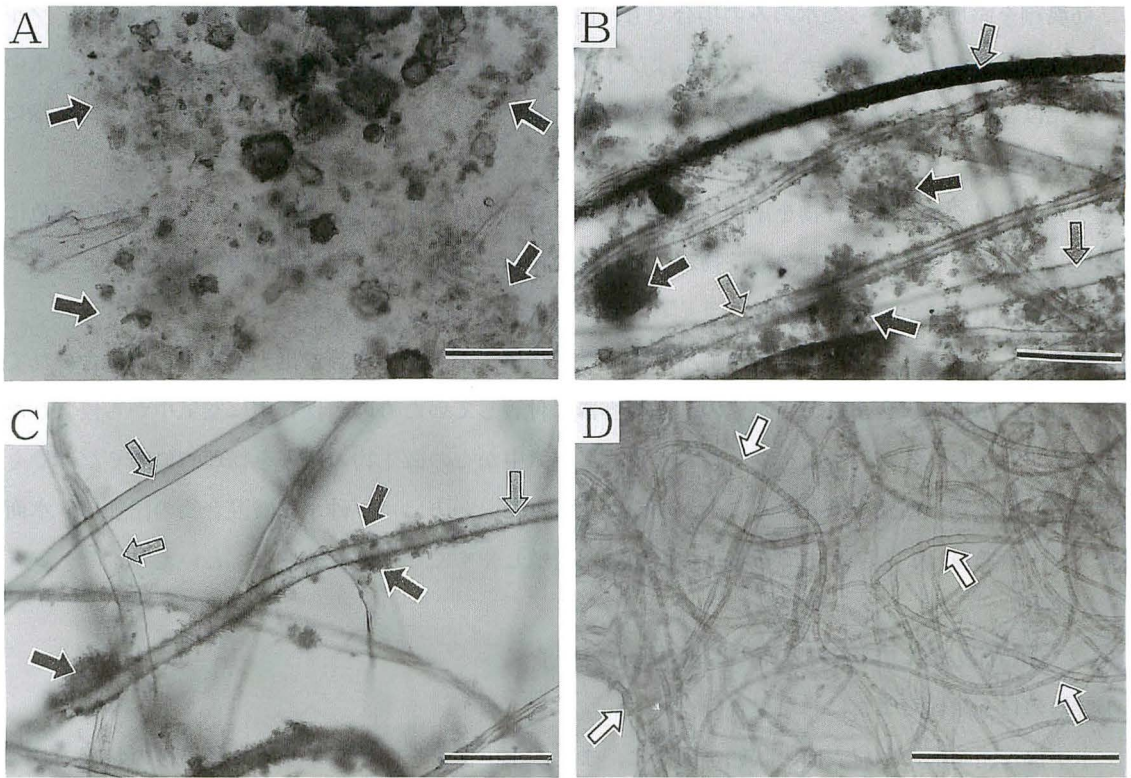


図2 広口容器の水中で観察された浮遊物

(Bar: 100 μm)

Fig.2 Photomicrographs of something to float in or on the water of the jars.

- A: 防腐剤の添加なしで、口を開けたままにした容器の中で観察された。浮遊物はバクテリアスライム（黒矢印）が主であった。  
This was found in the water without preservative when the surface of the water was uncovered. The most was bacteria slime (black arrow).
- B: ソルビン酸カリウム1%水溶液で、口を開けたままにした容器の中で観察された。浮遊物は埃（青矢印）とバクテリアスライム（黒矢印）が絡み合ったものであった。安息香酸ナトリウム1%水溶液でも類似の様子が観察された。  
This was found in the water with potassium sorbate 1% when the surface of the water was uncovered. It was dust (blue arrow) and bacteria slime (black arrow). Floating thing in the water with sodium benzoate 1% was similar to this.
- C: イソチアゾリン系0.01%水溶液で、容器の口を開けたままにした場合に観察された。2薬剤ともほぼ同じ結果であった。浮遊物は埃（青矢印）が主で、バクテリアスライム（黒矢印）が所々に絡み付いていた。  
This was found in the water with isothiazolones 0.01% when the surface of the water was uncovered. The most was dust (blue arrow). A little bacteria slime (black arrow) stuck to dust.
- D: ホウ砂ホウ酸混合物1%水溶液で、容器の口を開けたままにした場合とともに、水面をフィルムで覆った場合にも観察された。浮遊物は菌糸（白矢印）の塊で、カビスライムであった。  
This was found in the water with borax and boric acid 1% when the surface of the water was not only uncovered but also covered with film. It was a lump of hyphae (white arrow).

一方、ホウ砂ホウ酸混合物を添加した場合、保管開始2週間後に水は褐色に変化し、ほぼ同時期からもやもやとした綿状の浮遊物が発生した。光学顕微鏡で観察したところ、図2Dに示したように菌糸の塊であり、カビスライムと判定された。

以上から、容器の口を開けたままにした場合、水中での微生物の増殖をもっとも防止できるのは、イソチアゾリン系防腐剤であることが明らかになった。

## ②水面をフィルムで覆った場合

防腐剤を添加しなかった水の場合でも、肉眼では水中に変化は認められなかった。また、ソルビン酸カリウム、安息香酸ナトリウムおよびイソチアズリン系防腐剤2種を添加した場合にも、水中に変化はなかったが、ソルビン酸カリウムと安息香酸ナトリウムを添加した場合は、フィルムの縁に薬剤が結晶となって析出した。

一方、ホウ砂ホウ酸混合物を添加した場合には、容器の口を開けていた場合と同様に、水が褐色に変化し、もやもやとした綿状の浮遊物が3カ月経過後から発生した。光学顕微鏡で観察したところ、図2Dと類似の菌糸の塊で、カビスライムと判定された。

以上より、水中および出土木材中で増殖する微生物は、土壌微生物等で出土木材中に既に含まれていたもの、水道水に含まれていたもの、保管容器に付着していたもの、保管中に空気中から侵入したもの等が考えられるが、水面をフィルムで覆い、空気中からの微生物の侵入を物理的に防ぐだけでも、水中での微生物の増殖を減らせることが明らかになった。一方、ホウ砂ホウ酸混合物の添加は、水面をフィルムで覆っても、水中である種の微生物が増殖しやすくなるので適さないといえる。

### 3-1-2 SEM 観察による木材表面の劣化の進行の様子

#### ①容器の口を開けたままにした場合

水中保管開始前の木材表面の状態を図3に、また、水中保管を開始して6カ月経過後の状態を図4および5に示した。図3①および図4は低倍率で観察した木材表面の様子、また図3②および図5は高倍率で観察した細胞壁の様子である。

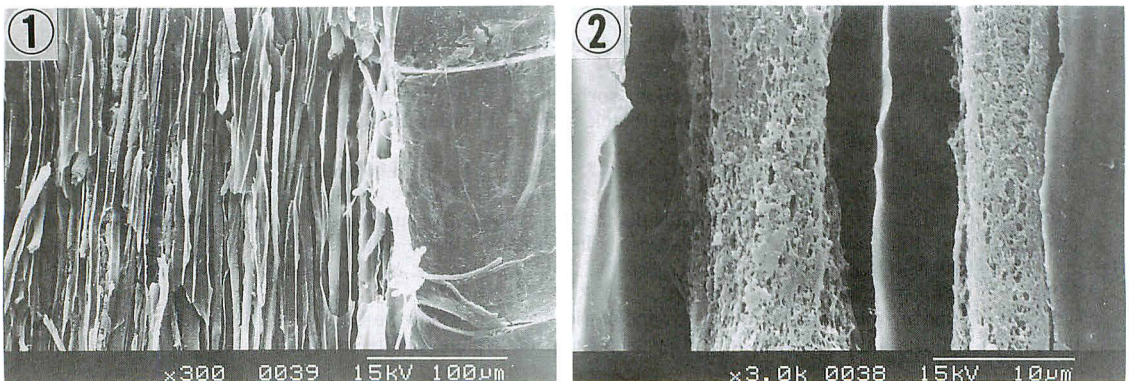


図3 水中保管開始前の木材の様子  
Fig.3 Scanning electron micrographs of the wood before it was kept in water.

- ①：木材の表面の様子  
The surface at a radial section.
- ②：細胞壁の様子。2次壁が劣化して多孔質になっていたが、形状は保っていた。バクテリア等の微生物はほとんど観察されなかった。  
The cell walls at a radial section. Secondary walls were degraded but the shape remained originally. Few microorganisms were observed.



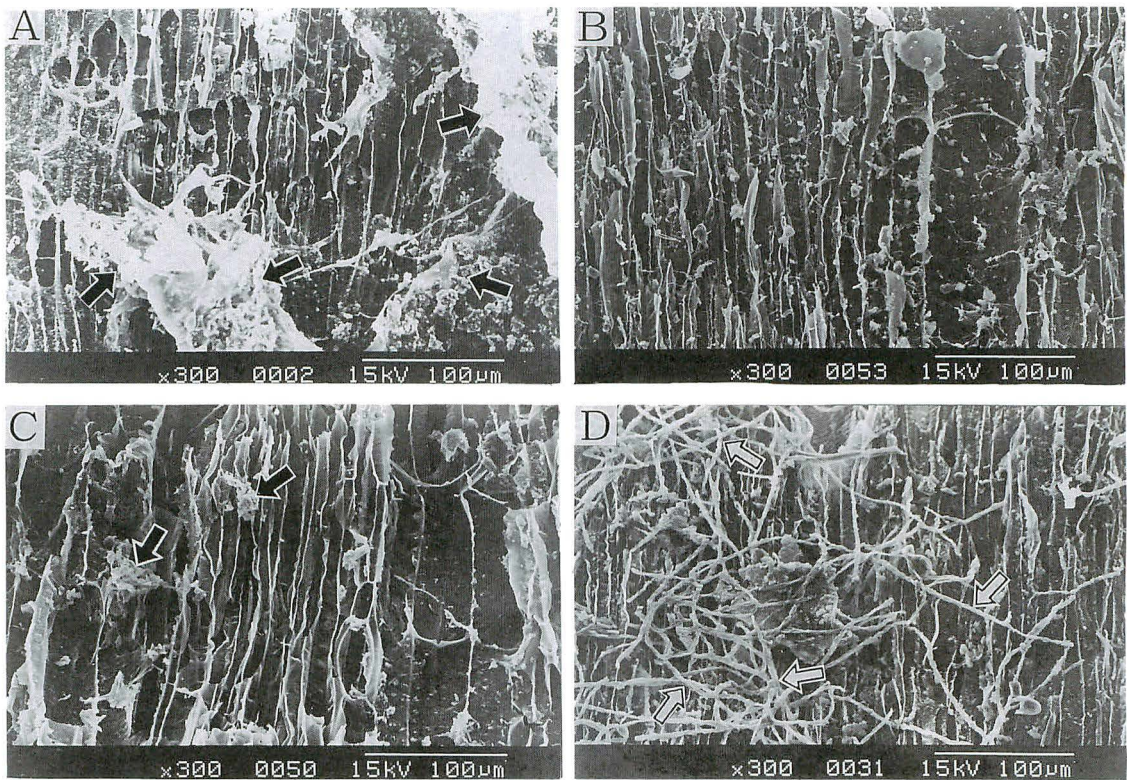


図4 広口容器で6カ月間水中保管した後の木材の表面（容器の口を開けたままにした場合）

Fig.4 Scanning electron micrographs of the surface of the wood which was kept in the water of the jar for 6 months. (The surface of the water was uncovered.)

- A : 防腐剤の添加なしの場合。バクテリアスライム（黒矢印）が表面を広く覆っていた。  
The surface of the wood kept in the water without preservative. The most was covered with bacteria slime (black arrow).
- B : ソルビン酸カリウム1%水溶液の場合。バクテリアや菌糸が観察された。安息香酸ナトリウム1%水溶液の場合も類似の結果であった。  
The surface of the wood kept in the water with potassium sorbate 1%. Bacteria and small hyphae were found. The surface of the wood kept in the water with sodium benzoate 1% was similar to this.
- C : イソチアゾリン系0.01%水溶液の場合。2薬剤ともほぼ同じ結果であった。バクテリアスライム（黒矢印）が所々に観察された。  
The surface of the wood kept in the water with isothiazolones 0.01%. Bacteria slime was found here and there.
- D : ホウ砂ホウ酸混合物1%水溶液の場合。菌糸（白矢印）が表面を広く覆っていた。  
The surface of the wood kept in the water with borax and boric acid 1%. The most was covered with hyphae (white arrow).

防腐剤を添加しなかった水のみの場合には、図4 Aに示したように、バクテリアによるスライムが著しく発生し木材表面を覆っていた。また、図5 Aに示したように細胞壁も主にバクテリアによって分解され、劣化が進行していた。

ソルビン酸カリウムあるいは安息香酸ナトリウムを添加した場合は、図4 Bに示したように木材表面でバクテリアや菌糸が増殖し、図5 Bに示したように細胞壁も微生物によって分解が進行していた。しかし、防腐剤を添加しなかった場合と比べると、スライムの量は明らかに少なかった。

さらに、イソチアゾリン系2種を添加した場合には、図4 Cに示したように木材表面にバクテリア



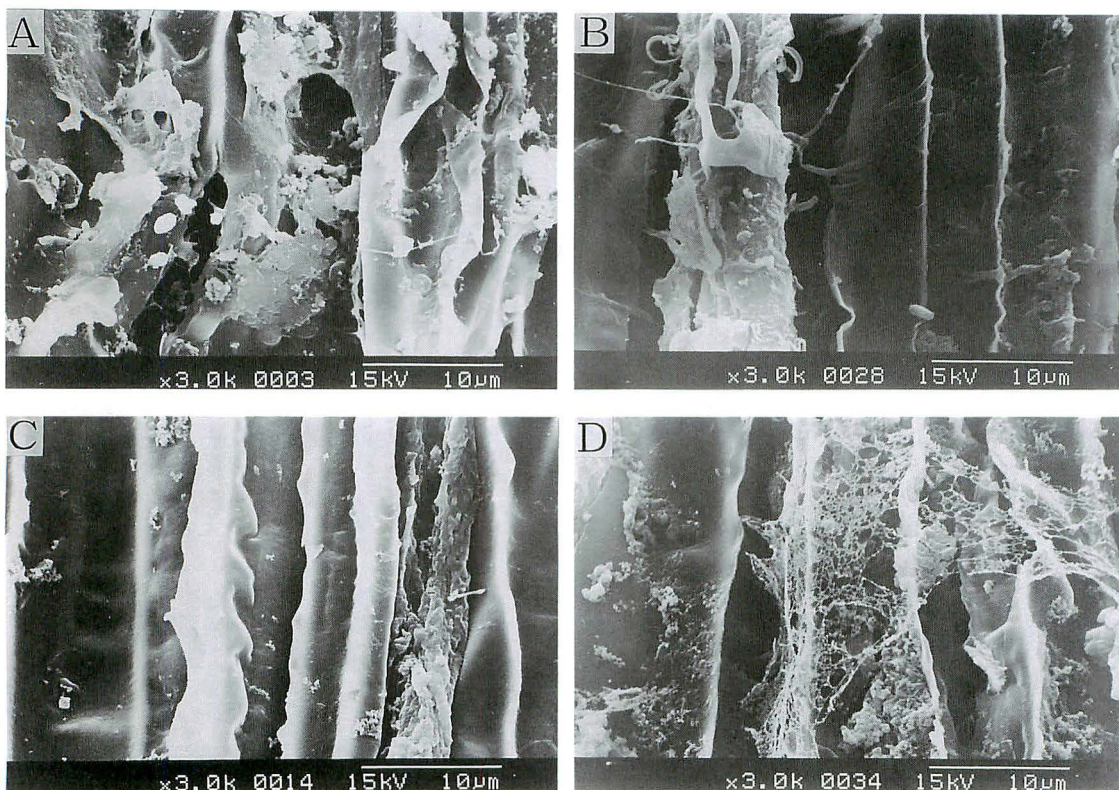


図5 広口容器で6か月間水中保管した後の木材の細胞壁（容器の口を開けたままにした場合）  
 Fig.5 Scanning electron micrographs of the cell walls of the wood which was kept in the water of the jar for 6 months. (The surface of the water was uncovered.)

- A：防腐剤の添加なしの場合。劣化が著しく進行していた。  
 The cell walls of the wood kept in the water without preservative. Degradation progressed considerably.
- B：ソルビン酸カリウム1%水溶液の場合。劣化がやや進行していた。安息香酸ナトリウム1%水溶液の場合も類似の結果であった。  
 The cell walls of the wood kept in the water with potassium sorbate 1%. Degradation progressed a little. The cell walls of the wood kept in the water with sodium benzoate 1% were similar to these.
- C：イソチアゾリン系0.01%水溶液の場合。2薬剤ともほぼ同じ結果であった。劣化はほとんど進行していなかった。  
 The cell walls of the wood kept in the water with isothiazolones 0.01%. Degradation progressed little.
- D：ホウ砂ホウ酸混合物1%水溶液の場合。劣化が著しく進行していた。  
 The cell walls of the wood kept in the water with borax and boric acid 1%. Degradation progressed considerably.

スライムがいくらか観察されたが、図5 Cに示したように細胞壁を攻撃する細菌は少なく、劣化はかなり少なかった。

それに対して、ホウ砂ホウ酸混合物を添加した場合は、図4 Dに示したように木材表面に菌糸が大量に付着し、図5 Dに示したように細胞壁も細菌によりかなり分解されていた。

以上より、もっとも防腐効果が高いのはイソチアゾリン系防腐剤で、ソルビン酸カリウムおよび安息香酸ナトリウムでは効果が低いことが明らかになった。またホウ砂ホウ酸混合物は添加してもほとんど効力がないといえる。第1報で報告したように、試験管を用いた実験では、イソチアゾリン系防腐剤、ソルビン酸カリウムおよび安息香酸ナトリウムで、いずれも高い防腐効果が認められた。しか



し、広口容器の口を開けたままにした今回の実験では、水中の溶存酸素量も、また空気中からの微生物の侵入量も多いために、微生物の活動がかなり活発で、ソルビン酸カリウムや安息香酸ナトリウムでは十分な防腐効果が認められなかったと考えられる。

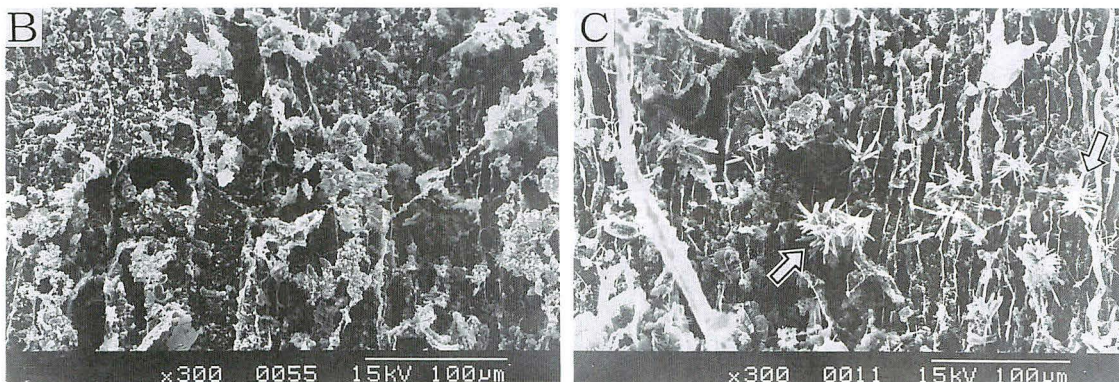


図6 広口容器で6カ月間水中保管した後の木材の表面（容器の口を開けたままにした場合の、水面側の表面で見られた変化）

Fig.6 Scanning electron micrographs of the surface of the top of the wood which was kept in the water of the jar for 6 months. (The surface of the water was uncovered.)

B：ソルビン酸カリウム1%水溶液の場合。水の蒸発に伴って薬剤が結晶して析出し、劣化も進行していた。安息香酸ナトリウム1%水溶液の場合も類似の結果であった。

The surface of the top of the wood kept in the water with potassium sorbate 1%. Preservative crystallized and stuck there as the water evaporated. Degradation progressed considerably. The surface of the top of the wood kept in the water with sodium benzoate 1% was similar to this.

C：イソチアゾリン系0.01%水溶液の場合。2薬剤ともほぼ同じ結果であった。水の蒸発に伴って安定剤として添加されていた硝酸マグネシウムが結晶して析出した（矢印）。劣化も進行していた。

The surface of the top of the wood kept in the water with isothiazolones 0.01%. Magnesium nitrate which was contained for stabilization was crystallized and stuck there (arrow) as the water evaporated. Degradation progressed considerably.

また、今回の実験で新たな興味深い結果が得られた。図6 B および C は、ソルビン酸カリウムおよびイソチアゾリン系防腐剤（ケーソン）を添加した場合の木材の上の面（水面側）の様子であるが、結晶の付着や細胞壁の著しい劣化が観察された。6カ月間の水中保管中、容器内の液量は水の蒸発によりたえず減少した。このため、所定の液量を保つように水を補充する作業を行ったが、所定量の1/2から1/3にまで液量が減少したことが何度かあった。この時、木材の表面で防腐薬剤あるいは防腐薬剤に添加されている安定剤が析出し、その後水を補充しても析出した結晶が溶解しなかったと考えられる。このため、木材表面には結晶が付着したままとなり、さらに結晶にスライムが絡まり、微生物による細胞壁の分解が引き起こされたと考えられる。同様の現象は、安息香酸ナトリウムやもう一方のイソチアゾリン系防腐剤（センカバクカット）を添加した場合にも観察された。したがって、防腐剤の効力を十分に発揮させるためには、適切な薬剤濃度を保たなければならないといえる。水分の蒸発を防ぐために、保管容器にふたをすることや、真空パック法を採用するなどの工夫が必要である。また、水への溶解度が高い薬剤を使用すると共に、薬剤を不必要に多く入れないことも重要であ



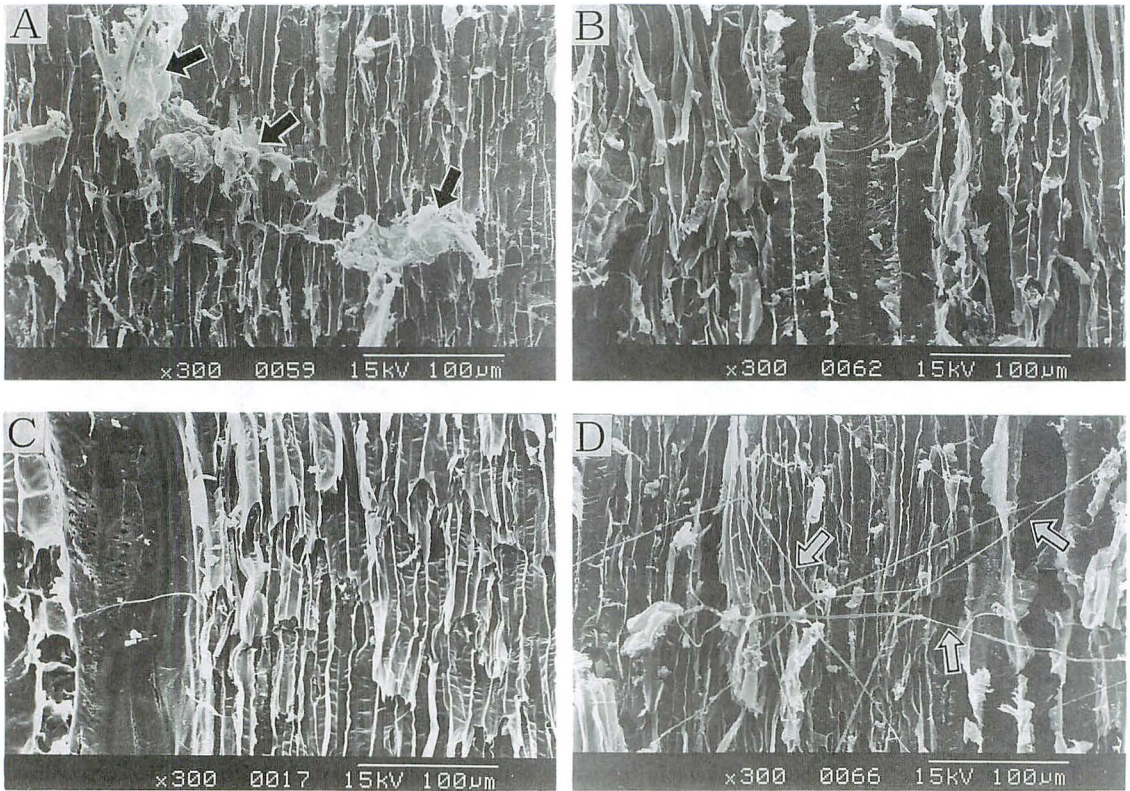


図7 広口容器で6カ月間水中保管した後の木材の表面（水面をフィルムで覆った場合）

Fig.7 Scanning electron micrographs of the surface of the wood which was kept in the water of the jar for 6 months. (The surface of the water was covered with film.)

- A : 防腐剤の添加なしの場合。バクテリアスライム（黒矢印）が所々に観察された。  
The surface of the wood kept in the water without preservative. Bacteria slime (black arrow) was found here and there.
- B : ソルビン酸カリウム1%水溶液の場合。微生物はほとんど見られなかった。安息香酸ナトリウム1%水溶液の場合も類似の結果であった。  
The surface of the wood kept in the water with potassium sorbate 1%. Few microorganisms were observed. The surface of the wood kept in the water with sodium benzoate 1% was similar to this.
- C : イソチアゾリン系0.01%水溶液の場合。2薬剤ともほぼ同じ結果であった。微生物はほとんど見られなかった。  
The surface of the wood kept in the water with isothiazolones 0.01%. Few microorganisms were observed.
- D : ホウ砂ホウ酸混合物1%水溶液の場合。菌糸（白矢印）が観察された。  
The surface of the wood kept in the water with borax and boric acid 1%. Hyphae (white arrow) were found.

ると考えられる。

## ②水面をフィルムで覆った場合

水中保管を開始して6カ月経過後の木材表面の状態を、図7および8に示した。図7は低倍率で観察した木材表面の様子、また図8は高倍率で観察した細胞壁の様子である。

防腐剤を添加しなかった水のみの場合、図7Aに示したように、容器の口を開けたままにした場合に比べると、量的には少ないもののバクテリアによるスライムが発生し、木材表面を覆っていた。また、図8Aに示したように細胞壁も主にバクテリアによって分解され、劣化が進行していた。3-1-1②で、水中に発生する微生物は、水面をフィルムで覆うことでかなり減少させることができると述べ



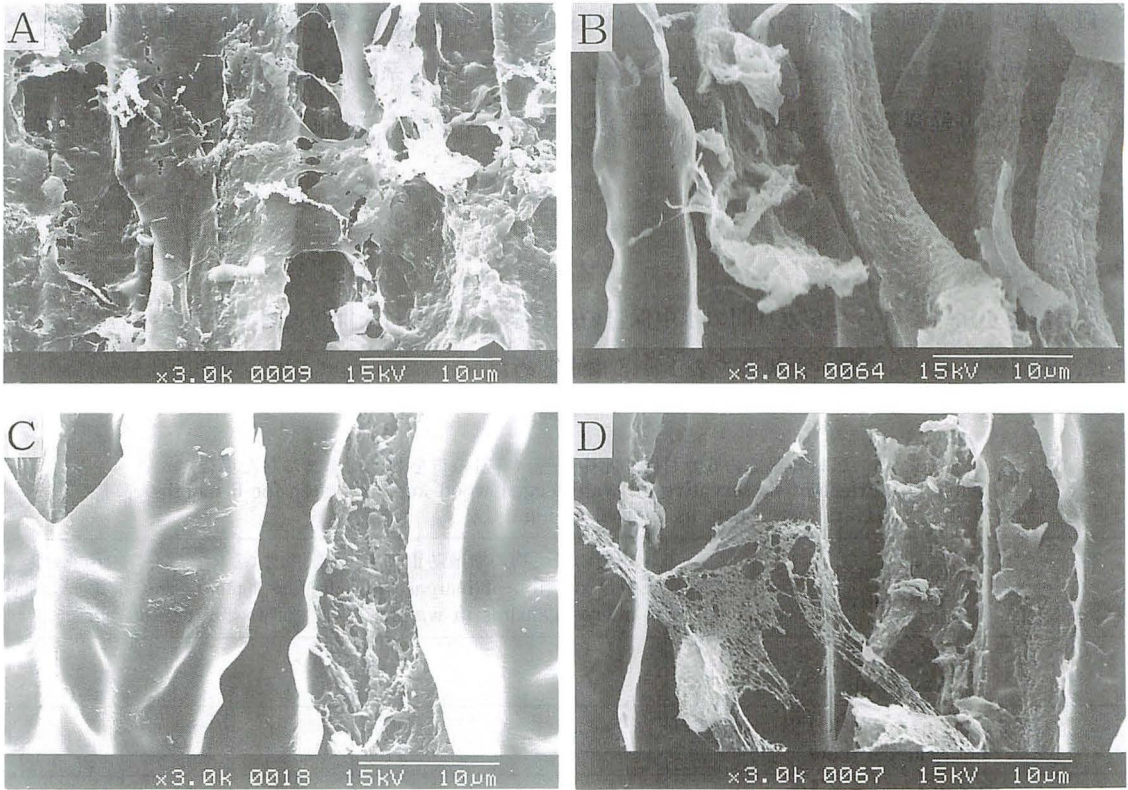


図8 広口容器で6カ月間水中保管した後の木材の細胞壁（水面をフィルムで覆った場合）

Fig.8 Scanning electron micrographs of the cell walls of the wood which was kept in the water of the jar for 6 months. (The surface of the water was covered with film.)

- A：防腐剤の添加なしの場合。劣化が著しく進行していた。  
 The cell walls of the wood kept in the water without preservative. Degradation progressed considerably.
- B：ソルビン酸カリウム1%水溶液の場合。劣化はほとんど見られなかった。安息香酸ナトリウム1%水溶液の場合も類似の結果であった。  
 The cell walls of the wood kept in the water with potassium sorbate 1%. Degradation progressed little. The cell walls of the wood kept in the water with sodium benzoate 1% were similar to these.
- C：イソチアゾリン系0.01%水溶液の場合。2薬剤ともほぼ同じ結果であった。劣化はほとんど見られなかった。  
 The cell walls of the wood kept in the water with isothiazolones 0.01%. Degradation progressed little.
- D：ホウ砂ホウ酸混合物1%水溶液の場合。劣化がやや進行している。  
 The cell walls of the wood kept in the water with borax and boric acid 1%. Degradation progressed a little.

たが、細胞壁の劣化は、水面をフィルムで覆っても防ぐことができなかった。

ソルビン酸カリウムあるいは安息香酸ナトリウムを添加した場合は、図7Bに示したように木材表面での微生物の増殖はほとんど観察されず、図8Bに示したように細胞壁もかなり良好に残っていた。

また、イソチアゾリン系防腐剤2種を添加した場合も、図7Cに示したように木材表面には微生物はほとんど確認されず、図8Cに示したように細胞壁の劣化も少なかった。

一方、ホウ砂ホウ酸混合物を添加した場合は、図7Dに示したように、容器の口を開けたままにした場合に比べると、量的には少ないものの木材表面に菌糸が付着し、図8Dに示したように細胞壁もバクテリアにより分解されていた。

以上より、防腐剤を添加しなかった場合には水面をフィルムで覆っても細胞壁の分解が進行したが、ソルビン酸カリウム、安息香酸ナトリウムおよびイソチアゾリン系防腐剤を添加することで、細胞壁の劣化をかなり軽減できることが明らかになった。なお、ホウ砂ホウ酸混合物では、防腐効果は低かった。

### 3-1-3 まとめ

広口容器を用いて行った6カ月間の水中保管の結果を、容器の口を開けたままにした場合を表1-1に、水面をフィルムで覆った場合を表1-2にまとめた。

表1-1 広口容器での6カ月間の水中保管（容器の口を開けたままにした場合）  
Table 1-1 Effect of preservative on waterlogged wood kept in water for 6 months.  
(Jars were open, as showed at Fig.1 ①.)

水溶性防腐剤 Preservative	水中での微生物の増殖防止効果 Effect on stop of increase of microorganisms in water.	微生物による木材の劣化の進行防止効果 Effect on stop of progress of degradation of wood by microorganisms.
水のみ Water only	×	×
ソルビン酸カリウム 1% Potassium sorbate	△	△
安息香酸ナトリウム 1% Sodium benzoate	△	△
イソチアゾリン 0.01% (商品名: ケソンCP/ICP 0.8%) Isothiazolones	○	○
イソチアゾリン 0.01% (商品名: センカバクカット 0.1%) Isothiazolones	○	○
ホウ砂ホウ酸混合物 (3:7) 1% Borax + Boric acid	×	×

- ：“微生物はほとんど観察されなかった。”“木材の劣化はほとんど進行しなかった。”  
“There were little microorganisms.” “Degradation of wood progressed little.”  
△：“微生物がいくらか確認された。”“木材の劣化はやや進行した。”  
“There were a little microorganisms.” “Degradation of wood progressed a little.”  
×：“微生物が増殖した。”“木材の劣化が著しく進行した。”  
“There were much microorganisms.” “Degradation of wood progressed considerably.”

ホウ砂やホウ酸、あるいはその混合物は、防腐効果があるとされているが（たとえばBarkman：1987）、第1報の結果では、3%の濃度で効果が認められたものの1%では効果がなく、高濃度が必要であることがすでに明らかになっていた。さらに、今回の検討でも、1%では防腐効果はほとんど確認されなかった。また、水面をフィルムで覆った場合は、食品添加物であり低毒性のソルビン酸カリウムや安息香酸ナトリウム、およびイソチアゾリン系防腐剤のいずれも優れた防腐効果があり使用が可能であると判断された。しかし、容器の口を開けたままにした場合は、イソチアゾリン系防腐剤しか効果がなく、しかも防腐効果を維持するためには、水の蒸発を防ぎ、適切な濃度を保つ工夫が必要であった。



表1-2 広口容器での6カ月間の水中保管（水面をフィルムで覆った場合）  
 Table 1-2 Effect of preservative on waterlogged wood kept in water for 6 months.  
 (Jars were closed, as showed at Fig. 1 ②.)

水溶性防腐剤 Preservative	水中での微生物の増殖防止効果 Effect on stop of increase of microorganisms in water.	微生物による木材の劣化の進行防止効果 Effect on stop of progress of degradation of wood by microorganisms.
水のみ Water only	○	×
ソルビン酸カリウム 1% Potassium sorbate	○	○
安息香酸ナトリウム 1% Sodium benzoate	○	○
イソチアゾリン 0.01% (商品名：ケーソンCP/ICP 0.8%) Isothiazolones	○	○
イソチアゾリン 0.01% (商品名：センカバクカット 0.1%) Isothiazolones	○	○
ホウ砂ホウ酸混合物 (3:7) 1% Borax + Boric acid	×	×

○, △, ×は、表1-1に同じ。

○, △ and × are the same as those in table 1-1.

これらの結果から、コンテナでの保管ではイソチアゾリン系の防腐剤が、また真空パックでの保管ではソルビン酸カリウム、安息香酸ナトリウムおよびイソチアゾリン系防腐剤が効果的であると予想される。以下に、実際に試みた結果を報告する。

### 3-2 コンテナでの保管

#### 3-2-1 肉眼観察および光学顕微鏡観察による水中の変化

防腐剤を添加しなかった水の場合、液はやや褐色になったがほとんど目立たず、1年経過後も臭いはなかった。しかし、図9Aに示したように、次第に水中に茶色の粉状物質が増加した。光学顕微鏡で観察したところ、円筒形あるいは不定形の物質で、微生物と木材分解物の混合体と推定された。また、緑色の藻類やプランクトンも観察された。広口容器で観察されたような、もやもやとした綿状の浮遊物は発生しなかった。

安息香酸ナトリウムを添加した場合は、図9Bに示したように、水面および水中に茶色のもやもやとした綿状の浮遊物が大発生した。この浮遊物は水中保管開始後約1カ月で発生し始め、次第に増加した。光学顕微鏡で観察したところ、菌糸の塊であり、主に水面に発生したこととその生育形態から、好気的なカビと推定された。第1報で報告した試験管を用いた実験や前述した広口容器での実験では、このようなカビスライムの大発生は見られなかったが、この発生の原因はコンテナが冷暖房設備のない環境に置かれ、冬季の気温の低下と共に、安息香酸ナトリウムが結晶となって水面に析出し、この結晶上にカビが発生したためと考えられる。そして、いったん水面にカビスライムが形成されると、その上にさらにカビが発生し、著しく増加したと考えられる。



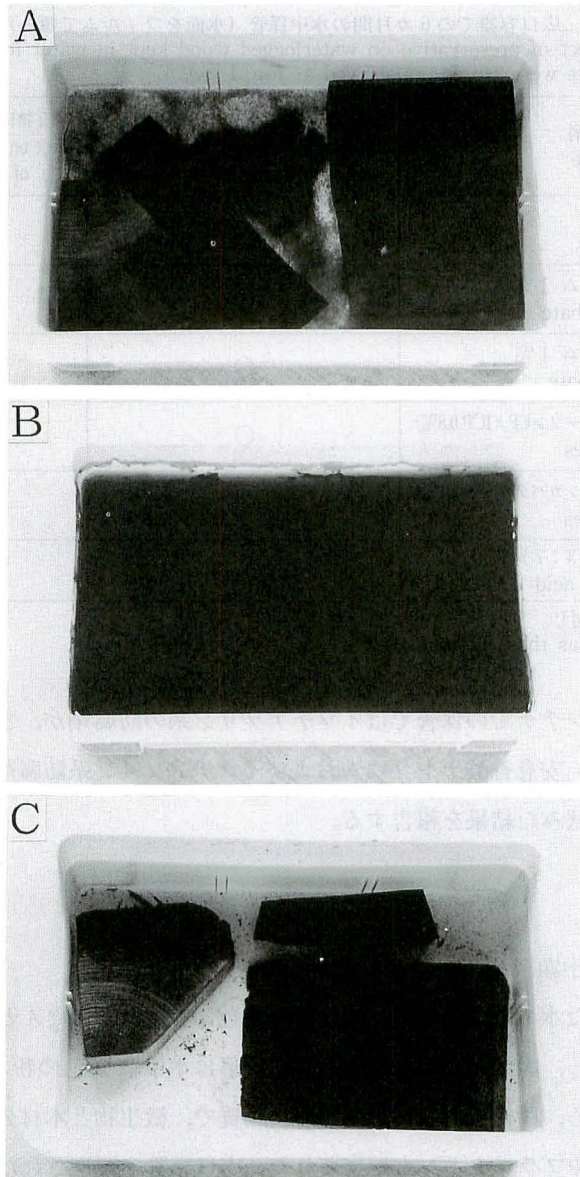


図9 コンテナで1年間水中保管した後の様子  
 Fig.9 Photographs of the plastic containers where the wood was kept in the water for a year.

- A：防腐剤の添加なしの場合。水中に細かい粉状物質が多く発生した。  
 The container to which the wood and the water without preservative was put. Much fine brown powder appeared in the water.
- B：安息香酸ナトリウム2%水溶液の場合。水面および水中に茶色の浮遊物が大量に発生した。  
 The container to which the wood and the water with sodium benzoate 2% was put. Much floating brown thing (mold slime) appeared in the water and on the surface of the water.
- C：イソチアゾリン系0.02%水溶液（ケーソン）の場合。水中に変化はなかった。  
 The container to which the wood and the water with isothiazolones 0.02% was put. Nothing appeared in the water.

一方、イソチアゾリン系防腐剤（ケーソン）を添加した場合は、図9Cに示したように1年経過後も水中にほとんど変化はなかった。水底に沈んでいる浮遊物を光学顕微鏡で観察したところ、主に木

材のかけらで、これに絡まるようにバクテリアスライムも観察されたが、量はわずかであった。

### 3-2-2 SEM 観察による木材表面の劣化の進行の様子

防腐剤を添加しなかった水のみの場合、細胞壁は主にバクテリアによって分解され、図 5 A と同様に劣化が進行していた。しかし、広口容器での実験結果と比べると、木材表面に観察されるバクテリアスライムはかなり少なく、それに対してプランクトンが所々に観察された。プランクトンはバクテリアやバクテリアが形成したスライムを餌にして生育するため、木材を分解するバクテリアの数は、プランクトンの出現により減少したと考えられる。

安息香酸ナトリウムを添加した場合は、水面がカビで覆われただけでなく、木材表面にも菌糸やバクテリアスライムが多く観察され、細胞壁の分解が著しく進行していた。

一方、イソチアゾリン系防腐剤（ケーソン）を添加した場合は、木材表面にバクテリアスライムがわずかに観察され、細胞壁もバクテリアによって劣化が進行していたがその程度はかなり小さく、防腐効果が確認された。

なお、各コンテナには、3 樹種の出土木材が保管されており、各木材は心材と辺材を含むように調整したが、SEM 観察の結果、木材表面の様子や細胞壁の劣化の進行の程度は、樹種や心・辺材によってほとんど差がなかった。

### 3-2-3 まとめ

以上の結果を表 2 にまとめた。

表 2 コンテナでの 1 年間の水中保管  
Table 2 Effect of preservative on waterlogged wood kept in water for 1 year.  
(Big prastic containers were open, as showed at Fig. 9.)

水溶性防腐剤 Preservative	水中での微生物の増殖防止効果 Effect on stop of increase of microorganisms in water.	微生物による木材の劣化の進行防止効果 Effect on stop of progress of degradation of wood by microorganisms.
水のみ Water only	×	△
安息香酸ナトリウム 2% Sodium benzoate	×	×
イソチアゾリン 0.02% (商品名: ケーソン CP/ICP 1.6%) Isothiazolones	○	○

○, △, × は、表 1-1 に同じ。

○, △ and × are the same as those in table 1-1.

安息香酸ナトリウムは、食品添加物で安全性の高い防腐剤であり取り扱いが容易であるが、冬季に水面に薬剤が析出し、その上にカビが発生したことから、細胞壁の分解が進行したことから、コンテナでの保管には適さない薬剤といえる。

一方、出土木材の水中保管におけるイソチアゾリンの有効性は、伊藤ら (Ito・Fukuhara : 1992) によっても示されている。また、糖を用いた保存処理中にも、腐朽防止にイソチアゾリンの使用が試みられている (Morgos・Imazu : 1993 ; Morgos・Strigazzi・Preuss : 1993)。しかし、第1報でも述べたように、この薬剤は「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」で指定化学物質に定められ、慢性毒性や発癌性、遺伝毒性等の可能性が疑われているため、適切な管理下での使用、特に廃棄時の環境への流出を避けるよう心がけなければならない。しかし、今まで検討を行った薬剤の中で、コンテナでの保管に有効なのは、イソチアゾリン系防腐剤だけであった。

### 3-3 真空パックによる保管

#### 3-3-1 肉眼観察および光学顕微鏡観察による水中の変化

防腐剤を添加しなかった水のみの場合、液はやや褐色となったがほとんど目立たず、1年経過後も臭いはなかった。しかし、図10 A に示したように、ビニールの内側に茶色の付着物が次第に目立つようになった。光学顕微鏡で観察したところ、バクテリアスライムであった。

安息香酸ナトリウムを添加した場合は、図10 B に示したように、パック内は無色透明で良好に保たれており、光学顕微鏡で水中の木屑を観察したところ、バクテリアスライムが少量確認されただけであった。

イソチアゾリン系防腐剤(ケーソン)を添加した場合は、図10 C に示したように水に変化はなかったが、水中の浮遊物を光学顕微鏡で観察したところ、木屑に絡まって少量の菌糸とバクテリアスライムが観察された。

ホルマリンを添加した場合は、図10 E に示したように、防腐剤を添加しなかった水のみの場合とほぼ同様に、ビニールの内側に茶色の付着物が次第に目立つようになった。

以上から、真空パック法では、防腐剤を入れなくても水中で発生する微生物をかなり防止することができ、さらに食品添加物で低毒性の安息香酸ナトリウムを添加する程度で、十分な効果があることが明らかになった。

#### 3-3-2 SEM 観察による木材表面の劣化の進行の様子

防腐剤を添加しなかった水のみの場合、広口容器の水面をフィルムで覆った場合(図8 A)と同様に、木材表面にバクテリアスライムが観察され、細胞壁は主にバクテリアによって分解されていた。コンテナでの水中保管では、プランクトンがバクテリアやバクテリアが形成したスライムを捕食したと考えられたが、真空パックの場合は完全に密閉されているため、プランクトンが侵入する経路がなく、水中保管開始後1年経過時では、コンテナでの保管よりも木材表面の劣化の進行は著しかった。

一方、防腐剤を添加した場合は、いずれも、木材表面でのスライムや菌糸の発生はほとんどなく、



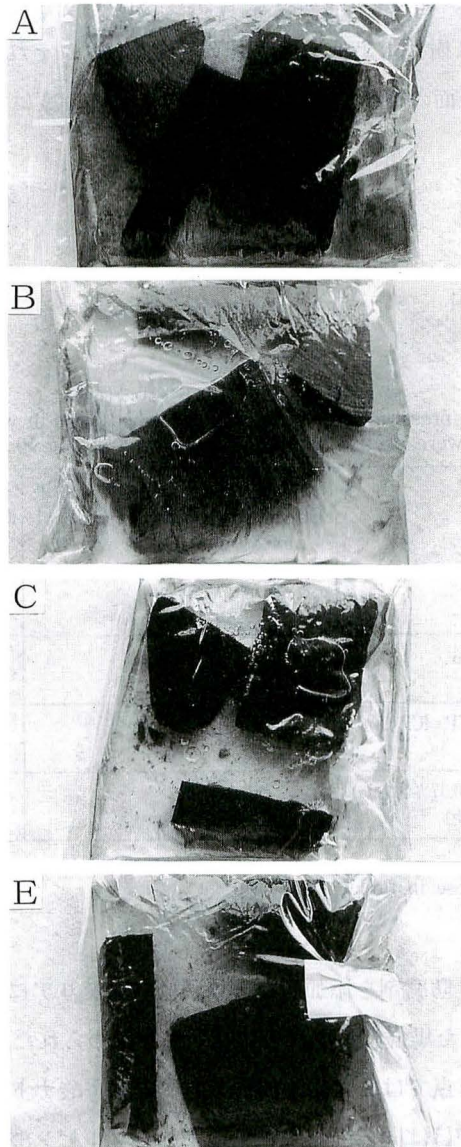


図10 真空パックにより1年間水中保管した後の様子

Fig.10 Photographs of the bags made by vacuum packing where the wood was kept in the water for a year.

- A : 防腐剤の添加なしの場合。ビニールの内側にバクテリアスライムが付着した。  
The bag to which the wood and the water without preservative was put. A little bacteria slime stuck to the inside of the bag.
- B : 安息香酸ナトリウム1%水溶液の場合。変化なし。浮遊物は木材のかけらのみであった。  
The bag to which the wood and the water with sodium benzoate 1% was put. Nothing appeared in the water. All of floating things were peices of wood.
- C : イソチアゾリン系0.01%水溶液（ケーソン）の場合。浮遊物は木材のかけらに菌糸が絡み付いたものであったが、量はわずかであった。  
The bag to which the wood and the water with isothiazolones 0.01% was put. Floating things were peices of wood with a few hyphae.
- E : ホルマリン1%水溶液の場合。ビニールの内側にバクテリアスライムが付着した。  
The bag to which the wood and the water with formalin 1% was put. A little bacteria slime stuck to the inside of the bag.

細胞壁の分解もほとんど進行していなかった。

なお、各真空パックには、3樹種の出土木材が保管されており、それぞれ心材と辺材を含んでいるが、SEM観察の結果、木材表面の様子や細胞壁の劣化の進行の程度は、樹種や心・辺材によってほとんど差がなかった。

### 3-3-3 まとめ

以上の結果を表3にまとめた。

表3 真空パックでの1年間の保管  
Table 3 Effect of preservative on waterlogged wood kept in water for 1 year.  
(Woods were packed with film, as showed at Fig.10.)

水溶性防腐剤 Preservative	水中での微生物の増殖防止効果 Effect on stop of increase of microorganisms in water.	微生物による木材の劣化の進行防止効果 Effect on stop of progress of degradation of wood by microorganisms.
水のみ Water only	○	×
安息香酸ナトリウム 1% Sodium benzoate	○	○
イソチアゾリン 0.01% (商品名: ケーソンCP/ICP 0.8%) Isothiazolones	○	○
ホルマリン 1% (ホルムアルデヒド 0.37%含む) Formalin (Formaldehyde)	○	○

○, △, ×は、表1-1に同じ。

○, △ and × are the same as those in table 1-1.

真空パックによる保管では、防腐剤を添加しない場合はバクテリアによる細胞壁の分解が進行したが、3種類の防腐薬剤を添加した場合はいずれも防腐効果が認められた。この中で、薬剤の毒性が低く取り扱いが容易であるという点では、食品添加物である安息香酸ナトリウム、および今回の真空パックの実験では使用しなかったがほぼ同様の結果が見込まれるソルビン酸カリウムの使用が望ましいといえる。また、適切な管理下ではイソチアゾリン系防腐剤や、特有の臭いや毒性の問題もあるがホルマリンも使用できる。

なお、真空パック法の場合、持ち運びの容易さ等から一般にパック内の水量を少なくする傾向がある。しかし、空気と水が両方存在すると好気的で木材腐朽力の強い微生物が繁殖しやすくなるため、木製品が動かない程度に水量を多くして防腐剤を添加し、空気をできるだけ排除するように密閉することも、腐朽防止に有効と考えられる。

## 4. 結言

本研究で得られた結果を以下にまとめた。

- 1) 広口容器やコンテナのように、水面の面積が広く新鮮な空気や新たな微生物の侵入が可能な開放容器での保管の場合、水中での微生物の増殖や木材表面の劣化の進行を防止するためには、イソチアゾリン系防腐剤（イソチアゾリン濃度0.01～0.02%）が効果的であった。
- 2) 1) の場合、水の蒸発等により薬剤の濃度が高くなった場合、薬剤がたとえばケーソンの使用時には安定剤として含まれている硝酸マグネシウムが木材表面に析出し、木材の劣化が進行した。このため、容器にふたをするなど、薬剤の濃度を適切に保つための水量の管理が必要である。
- 3) 開放容器の水面をフィルムで覆い、新鮮な空気や新たな微生物の侵入を制限した場合や、真空パックのような完全な密閉容器を使用した場合にも、水中で微生物はわずかながら増殖し、木材表面の劣化も進行した。このような容器を使用する場合も防腐剤の添加が必要である。
- 4) 3) のような密閉容器を使用した場合には、イソチアゾリン系防腐剤0.01%のみならず、食品添加物であるソルビン酸カリウム1%や安息香酸ナトリウム1%でも防腐効果があった。それらは、毒性の低さや廃棄の容易さ等を考慮するならば、イソチアゾリン系防腐剤よりも使いやすいといえる。また、特有の臭いや毒性の高さの問題もあるが、ホルマリンも効果がある。なお、真空パックを行う際に、木製品が動かない程度に十分に水を入れ、空気をできるだけ排除することも、微生物の増殖を抑えるために有効と考えられる。
- 5) 今回の結果から、防腐剤の効力は1年間は保たれることが明らかになったが、永久に維持できるわけではない。薬剤メーカーからの情報等も考え合わせると、コンテナ等の開放容器の場合は1年ごとに防腐剤を再添加する必要がある。また、真空パック等の密閉容器の場合も、数年ごとに

表4 水中保管時の防腐方法  
Table 4 Concrete methods to protect waterlogged wooden objects kept in water against decay.

容器 Container	有効な防腐剤 Proper preservative	薬剤の有効期限(目安) Period of efficiency	注意点 Caution
開放容器 (コンテナなど) Container without a cover	・イソチアゾリン Isothiazolones 0.01～0.02%	1年間 One year	・1年ごとに水と薬剤を交換するか、薬剤を再添加する。 Change water and preservative or add new preservative once a year. ・適切な薬剤濃度を保つ。ふたをして水の蒸発を防ぐ。 Keep proper thickness of preservative. Prevent to escape water in vaper.
密閉容器 (真空パック含む) Container with an airtight cover	・ソルビン酸カリウム1% Potassium sorbate ・安息香酸ナトリウム1% Sodium benzoate ・イソチアゾリン0.01% Isothiazolones ・ホルマリン1% Formalin	数年間 A few years	・数年ごとに水と薬剤を交換するか、薬剤を再添加する。 Change water and preservative or add new preservative once a few years. ・水量を多くし、空気をできるだけ追い出して密閉する。 Add to rich water and get out air when you use a bag made by vacuum packing.



水と防腐剤の交換が必要であろうと推測される。

最後に、水中保管時の防腐方法について、具体的な提案を表4にまとめた。ただし、いずれの方法も、木材の腐朽を完全に防止できたわけではなく、劣化の進行を軽減できただけであり、永久的な保管方法ではない。早期に保存処理を施すことが必要である。

#### 参考文献

- 井上嘉幸 (1969) 『木材保護化学』 2. 8. 6 スライムの防除, 内田老鶴圃新書, p.283-286.
- 酒井温子・今津節生 (1993) 出土木製品の水中保管時の腐朽と薬剤による防腐 (I). 考古学と自然科学, 第28号, p.65-76.
- Barkman L.(1987) "On resurrecting a conservation of Marine Archaeological Objects". Colin Pearson 編 Butterworths 出版 England, p.170-171.
- Ito M.・Fukuhara K. (1992) Protecting Waterlogged Lacquer Wares from Algae and Germ Growth in a Museum. The Proceedings of the 2nd International Conference on Biodeterioration of Cultural Property. Yokohama, Japan.
- Morgos A.・Imazu S. (1993) A conservation Method for Waterlogged Wood Using Sucrose-Mannitol Mixture. ICOM Committee for Conservation, 10th Triennial Meeting. Washington, DC, USA. p. 266-272.
- Morgos A.・Strigazzi G.・Preuss H. (1993) Microbicides in Sugar Conservation of Waterlogged Archaeological Wooden Finds, The Use of Isothiazolones. Proceedings of the 5th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. Portland, USA.

## Protection of waterlogged wooden objects kept in water against decay (II)

### — In the case kept in jars, plastic containers or bags made by vacuum packing as a practical experiment —

Haruko SAKAI<sup>1)</sup>, Setuo IMAZU<sup>2)</sup>

- 1) Nara Prefectural Forest Experiment Station, Takatori-cho, Takaichi-gun, Nara 635-0133, Japan
- 2) Kashihara Archaeological Institute, Unebi-cho, Kashihara-shi, Nara 634-0065, Japan

To protect waterlogged wooden objects kept in water after excavated against decay, it was tried to add a preservative to water. Six preservatives used were potassium sorbate, sodium benzoate, 2 types of isothiazolones, borax and boric acid, and formalin, which had been recognized as proper preservatives in the first report. Containers used were jars (Fig. 1), plastic containers (Fig. 9) and bags made by vacuum packing (Fig. 10). The period kept in water was 6 months or one year. Growth of microorganisms in the water and on the surface of the wood and progress of degradation of wood was investigated by eyes, an ordinary microscope, and a scanning electron microscope.

As the result, isothiazolones 0.01~0.02% was most effective when the surface of the water was uncovered (Tables 1-1 and 2). And potassium sorbate 1%, sodium benzoate 1%, isothiazolones 0.01%, and formalin 1% were effective when the surface of the water was covered (Tables 1-2 and 3).

From these results, concrete methods to protect waterlogged wooden objects kept in water against decay were suggested at table 4.