

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—

今津節生

1. はじめに

遺跡から発見される水浸有機遺物 (特に木材) は、発掘されるまでの間に細胞組織が微生物等によって劣化をうけて脆く弱くなっている。これは木材の主成分であるセルロースやヘミセルロースを構成する多糖類が微生物によって分解され、著しく減少した結果である。脆く弱くなった水浸有機遺物は過剰に水分を含み、そのまま乾燥すると著しく収縮して崩壊し文化財としての価値を失う。そこで、脆弱な有機遺物を強化しながら水分を除去する保存方法が考案されてきた。

水浸有機遺物の保存方法は、19世紀にヨーロッパで開始されたカリ明礬含浸法に始まる (D. W. Grattan 1987)。1950年代に北欧で開始された PEG (ポリエチレングリコール) 含浸法は世界的に普及し (B. B. Christensen 1970, 沢田 1972), 1980年前半にドイツで開発された分子量の異なる 2 種類の PEG を含浸させる 2 ステップ含浸法は現在も欧米を中心に広く普及している (P. Hoffmann 1984, 1986, 1990)。さらに、20世紀初頭から第 2 次世界大戦前まで、木材の強化と防腐をかねて工業的に利用されてきたスクロース (Sucrose) 含浸強化法 (Powell 1903) を水浸出土木材の保存に応用する試みが 1970 年代からイタリアで始まり (Franguelli 1971), 1980年代後半からはスクロースなどの糖類水溶液を水浸有機遺物に含浸して強化する研究が欧米を中心に活発になってきた (G. S. Grosso 1981, Parrent. J. M 1985, A. Morgos 1987, P. Hoffmann 1993, 今津 1988, 1994)。

一方、従来から実施されてきた保存方法のうち、PEG 含浸法は現在もっとも普及した方法であるが以下のような問題点も指摘されている。

- 1 遺物としての形状を維持するためには、PEG による木材内部からの脱水現象を防ぎながら、長期にわたって徐々に高濃度の溶液を含浸させなければならない。したがって保存処理期間は 1 年から数十年にわたることがある (D. W. Grattan 1987)。
- 2 劣化した木材に対して必要な強度を保つには、常温で個体の高分子量の PEG (分子量 3300 程度) を含浸しなければならない。しかし、PEG と木材内部の自由水の置換が順調に行われない場合には、PEG による脱水現象によって木材が急激に収縮する。これを防ぐには低分子量の PEG (分子量 200~400) を含浸させるが、低分子量の PEG は常温で液体であり、脆弱な木材に対して十分な強度を与えることができない。しかも吸湿性が強いために高湿度環境での保管に問題がある。
- 3 PEG 含浸法で処理した木材は表面が石炭のように黒色化する。木材表面の PEG だけを拭き取っ

て木質感を出す方法もあるが、80% RH を越える高湿度環境では再び PEG が溶出する恐れがある (沢田 1972)。

- 4 長期間にわたって加熱状態で PEG 含浸を継続すると、PEG が酸化分解して有機酸を発生して金属を腐食させる。この PEG の酸化分解によって、木材と金属との複合体や含浸槽の熱循環パイプなどに腐食が進行する場合がある (Malcom 1993, 増澤 他 1994)。

一方、スクロースを代表とした糖類を用いる保存方法は PEG 含浸法と比較して有利な点も多いが、解決しなければならない以下のような課題もある。

- 1 糖類の分子量は PEG に比較して小さいので、木材への含浸期間が短期間で終了する。しかし、ヨーロッパで試みられているように、スクロースの高濃度溶液を室温で含浸させる方法では含浸に長期を要する (P. Hoffmann 1990)。
- 2 寸法安定性と強度を保つためにはスクロースの高濃度溶液に含浸する必要がある。しかし、60°C 前後に保温したスクロースの飽和水溶液を用いても、劣化の進んだ木材に対しては十分な寸法安定性を得ることができない (Imazu & A. Morgos 1993)。
- 3 スクロース含浸法で処理した木材は、特別な表面処理を行わなくとも木材本来の自然な色調を呈する。ただし、高濃度のスクロース溶液に含浸したものを長期間高湿度環境下で放置すると、スクロースが溶出して濡れ色になる (Imazu 1990)。
- 4 糖類の中でもスクロースの高濃度水溶液は防錆剤としての効果があるために、水溶液中の金属を錆びさせることがない (今津 1994)。ただし低濃度水溶液では微生物の発生する恐れがあるので、防腐剤を必要とする。また、スクロースが溶け出すような高湿度の保管環境では、蟻等の生物被害に対する懸念が残る。(D. W. Grattan 1987)。

本論文の目的は、上記したようなスクロース含浸法の問題点を解決しながら、PEG やスクロースを用いた従来の方法に代わる水浸出土木材の保存方法を開発し実用化することにある。そのためには、考古遺物としての形状を維持するために高い寸法安定性と十分な強度を得ることが必要である。また、我が国の保管環境を考えるとヨーロッパ以上に過酷な温湿度環境での安定性が求められる。しかも、木の文化を育んだ我が国においては、木材の色調や微妙な加工痕跡を保存することも要求される。これらの要求を満たしながらも、保存処理方法の可逆性は維持し、分析資料としての価値も失わない保存方法でなければならない。さらに、昨今の発掘調査による資料の増加や文化財保存の国際協力への期待を考えると、できる限り安全で入手し易い材料を用い、軽微な設備で短期間のうちに実施できる保存方法の開発が望まれるのである。

2. 保存材料としての糖アルコールの性質

糖アルコールは自然界に産するスクロースなどの天然糖に対して、高圧接触還元によって工業的に合成された化学合成品である。これらの糖アルコールは天然糖にはない様々な特徴をもち、食品添加

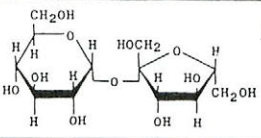
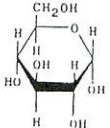
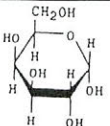
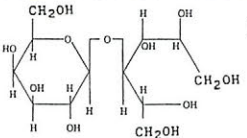
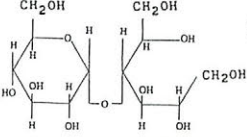
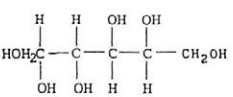
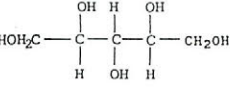
Name	Empirical formula	Structural formula	M W	Maximum solubility at 70°C
Sucrose	$C_{12}H_{22}O_{11}$		342	76%
Glucose	$C_6H_{12}O_6$		180	77%
Galactose	$C_6H_{12}O_6$		180	25°C 68%
Lactitol	$C_{12}H_{24}O_{11}$		344	85%
Maltitol	$C_{12}H_{24}O_{11}$		344	80%
Mannitol	$C_6H_{14}O_6$		182	41%
Xylitol	$C_5H_{12}O_5$		152	87%

図1 天然糖と糖アルコールの性質

Fig.1 Characteristics of Sugar and Sugar Alcohol

物や医薬品、工業原料などに利用されている。そこで、従来使用されてきた PEG #4000, PEG #200, スクロースと共に、糖アルコールの保存材料としての適正を検討するために図1を示した。

PEG や糖類を木材の細胞壁まで浸透させるにはこれらの保存溶液の浸透性が問題となる。保存溶液の浸透圧はモル濃度に比例するため、同じ濃度であればモル濃度の高いメチルアルコールなどの浸透圧が最も高く、続いてマンニトール (Mannitol) などの単糖類、スクロース (Sucrose) やラクチトール (Lactitol) などの二糖類や低分子量の PEG (#200~#400) が高く、PEG #4000などの高分子材料は浸透圧が最も低い。

糖の高濃度溶液はその浸透圧によって水分活性を減少させて、微生物による腐敗を防止する働きを

もっている。しかし、低濃度溶液では逆に微生物が発生する場合がある。実際にスクロースやマンニトールの低濃度溶液は発酵する恐れがあるが、キシリトール(Xylitol)やラクチトール、マルチトール(Maltitol)などの糖アルコールはスクロールと比較して微生物の影響を受けにくい非腐朽性の糖類である(吉積 1986)。

また、保存材料には熱安定性や非着色性が要求される。スクロースは通常では変色を起こさないが、加水分解によるメイラード反応やカラメル化によって水溶液が褐変して着色することがある。これに対して糖アルコールのマンニトールやキシリトール、ラクチトール、マルチトールはメイラード反応を起こさず着色しない。一方、PEGは木材に含浸すると表面を石炭のような黒色に変色させてしまう。また、PEGは熱安定性が悪く長期に高温で保管すると酸化して低分子化が進み、有機酸を発生することが報告されている(Malcom 1993)。

脆弱な木製品を強化するには高濃度水溶液を木材内部に含浸させる必要がある。そこで図2に糖類とPEGの水に対する溶解性を示す。PEGは任意の割合で水と混合するが、天然の糖ではスクロースが70℃に加熱すれば76%まで溶解する。これに対して糖アルコールであるキシリトールは70℃で87%、ラクチトールは85%、マルチトールは80%まで溶解する(S. Budavari 1989)。

保存処理後の木製品の高湿度条件における安定性は、我が国のような高温多湿の地域においては重要な問題である。しばしば問題となるように、高湿度環境でのPEGの吸湿や溶解を考慮すると、PEGよりも吸湿性が少ない材料を選択する必要がある。一定湿度における水分の増加量から推定した臨界比湿度を比較すると、PEG #4000やスクロースは80~85%に対して、糖アルコールのキシリトールは約60%、マルチトールは85%前後、ラクチトールは90%以上である。

また、20℃の恒温室中で相対湿度を調整したデシケータ内に4週間放置した保存材料の吸湿性を比較すると、図3に示すように、PEG #200の吸湿性が常に最も高く、スクロースやPEG #4000は85% RH

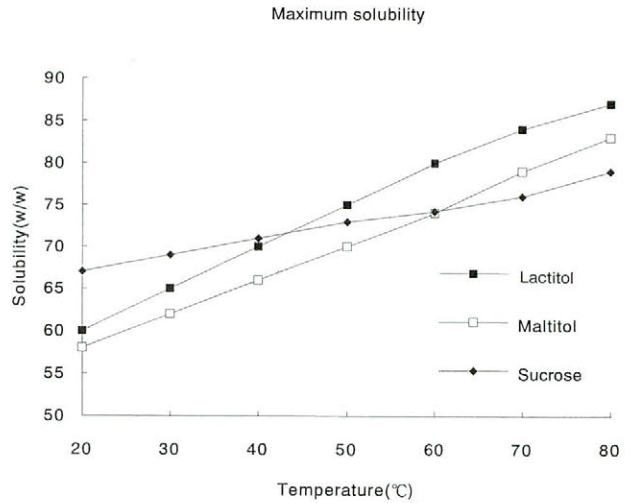


図2 スクロースと糖アルコールの溶解度
Fig.2 Solubility of Sucrose and Sugar Alcohol

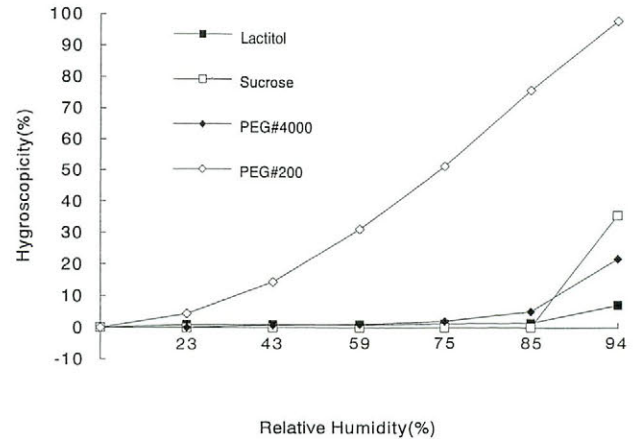


図3 スクロース・糖アルコール・PEGの吸湿性
Fig.3 Hygroscopicity of Sucrose, Sugar Alcohol and PEG

を越える環境で急激に吸湿性が高くなる。さらに、94%の高湿状態ではスクロースは溶出して液体となり、PEG #4000も溶出する。これに対して糖アルコールのラクチトールは吸湿性が小さく、94%の高湿状態でも溶出しない。

以上のように、PEG (#200, #4000) やスクロースとキシリトール、ラクチトール、マルチトールなどの糖アルコールを比較すると、従来の保存材料である PEG #4000は浸透性、熱安定性、色変化、吸湿性に問題があり、PEG #200は浸透性は高いものの色変化や吸湿性に PEG #4000以上の問題がある。また、スクロースは多くの点で PEG よりも有利であるが、腐朽性と吸湿性に問題がある。これに対して高浸透性(低分子量)、非腐朽性、熱安定性、非着色、高溶解度、低吸湿性などの優れた特徴をもつ材料として、糖アルコールのラクチトールやマルチトールを選択することができる。ラクチトールはグルコース基とガラクトース基からなる乳糖を還元し、マルチトールは2個のグルコース基からなる麦芽糖を還元して人工的につくられた二糖類である。本来、木材を形成するセルロースやヘミセルロースなどの多糖類はグルコース基を介在して鎖状に結ばれたものである。したがって、多糖類の分解によって生じた欠損部分にグルコース基を補充することは、セルロースの欠損部分を充填する効果があると考えられる。しかも、水浸出土木材に残存する糖類の中で、現生材と比較して最も残存率が高いガラクトース基をもつラクチトールは、生物に侵されにくい糖とすることができる。最近、糖アルコールの中でもラクチトールは虫歯にならない甘味料として工業的な用途が拡大されつつあり、単価も低下して入手し易くなっている。これに対して結晶性の高い高純度のマルチトールは、現在のところ医療用などに用途が限られているために高価である。したがって、本論文では入手しやすい実用的な糖アルコールとしてラクチトールを選択する。なお、ラクチトールの化学名は4-O-(β -D-ガラクトシル)-D-グルシトールである(渡辺 1989)。また、実験には食品添加物用の水和物を用いた。

3. 糖アルコールを用いた保存処理の比較実験

3.1 実験材料

3.1.1 木材試料

木材試料として各地の遺跡から発掘調査によって発見された水浸出土木材を使用した。実験試料は数百年から数千年の埋蔵期間を経ているために、同一の木材から採取した試料でも劣化状態が様々に異なる場合が多い。そこで、劣化状態の指標として含水率を用い、同じ含水率(飽和含水率=U_{max})の試験片を得るために、試料は図4のように、同一木材の同一破片から繊維方向に10mmの厚さで連続的に採取した。このような実験試料の採取方法

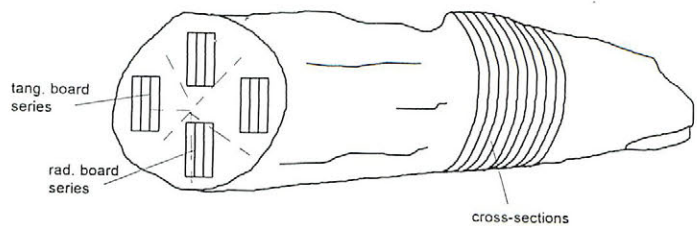


図4 試料の採取方法

Fig.4 Sampling Method

によって、ほぼ均質な実験材料を連続的に得ることができるようになり、各種の比較実験が可能になった。(P. Hoffmann 1993)。

飽和含水率の測定

採取した試験片は飽和水分含有量(飽和含水率=U_{max})の測定のために蒸留水中で保管した。その後、実験用出土木材は真空含浸装置で少なくとも30分間減圧含浸し、常圧下で30分放置した。このサイクルを2回繰り返した後、処理前の重量を飽水重量として測定した。その後、試料は乾燥機を用いて105±2℃の条件で乾燥した。乾燥後の重量を全乾重量として測定し、1式のように飽水重量と絶乾重量から飽和含水率(U_{max})を測定した。

$$\text{飽和含水率 (U}_{\max}) = \frac{\text{飽水重量} - \text{全乾重量}}{\text{全乾重量}} \times 100 \quad \text{1式}$$

収縮率の測定

木材サンプルの木口面に対して年輪に添った方向(接線方向)と年輪に直行する方向(放射方向)に寸法変化測定用のステンレス綱のピンをたて、デジタルノギスで処理前の寸法を測定した。木材試料はオープンによって105±2℃の条件で水分を完全に蒸発させ、保存処理前後の寸法と重量を測定し、その結果から収縮率を求めた。接線方向の収縮率(β_{tan})と放射方向の収縮率(β_{rad})は以下に示す2式によって算出した。また、接線方向と放射方向の収縮率を総合した木口面収縮率(β_{cs})は3式によって算出した。

$$\text{収縮率 (\%)} = \frac{\text{保存処理前の寸法} - \text{保存処理後の寸法}}{\text{保存処理前の寸法}} \times 100 \quad \text{2式}$$

$$\text{木口面収縮率 (\beta}_{\text{cs}}) = \{1 - (1 - \beta_{\text{tan}}) \times (1 - \beta_{\text{rad}})\} \times 100 \quad \text{3式}$$

3.1.2 含浸処理剤

糖アルコールとしてラクチトールを用い、従来の含浸法と比較するために、我が国で一般的に実施されている高分子量のPEG #4000およびヨーロッパで用いられ始めたスクロースの水溶液を用いて実験を行った。また、一部の実験には低分子量のPEG #200を用いた。

3.2 実験の方法

3.2.1 含浸強化に関する実験

実験サンプルは各3個の試験片を用い、重量と寸法変化を測定した後に、以下に示すような手順で含浸処理溶液の濃度を順次上昇させながら含浸強化実験を行った。

水浸出土木材の実験サンプルは、1リットルの水に対して100gの糖類を入れた水溶液(100g/l)に入れて密閉容器中で保管した。溶液の濃度上昇はこの水溶液に糖類を追加することで達成した。すなわち、密閉容器中の水量は変化しないので糖類の総量を増加させることで水溶液の濃度を上昇させるものである。なお、実験サンプルに含まれる水分は無視した。これは含浸に用いた水溶液の総量に比較して実験サンプルの水分量が小さいために、水溶液の濃度変化に影響を与えないからである。また、

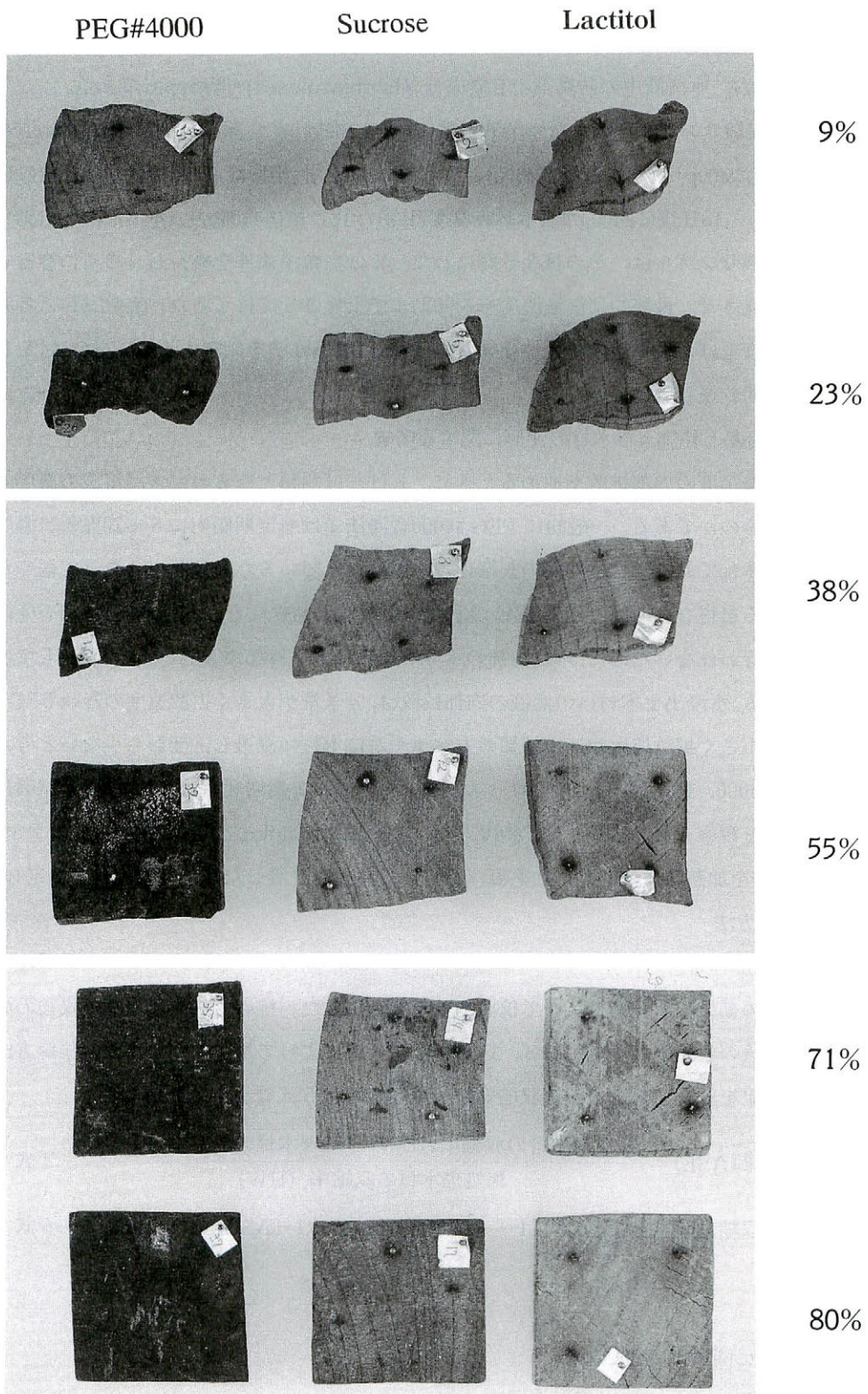


図5 含浸濃度の違いによる木口面の収縮(ケヤキ)

Fig.5 Shrinkage Due to the Difference in Impregnation Concentration (Zelkova serrata Makino)

この水溶液には防腐剤として0.1wt%のKATHON CG-ICP (Rohm & Hass Co.)を加えた (A. Morgos 1993)。なお、水溶液中の防腐剤の有効成分 (Isothiazolones) は15ppmである。

含浸期間中は、実験サンプルを入れた水溶液は常に70°Cに維持した。薬品は3日後に100g/l(水溶液濃度9%)、6日後に300g/l(水溶液濃度23%)、9日後に600g/l(水溶液濃度38%)、12日後に1200g/l(水溶液濃度55%)、15日後に2400g/l(水溶液濃度71%)、18日後に4800g/l(水溶液濃度81%)の割合で投入した。実験サンプルは、その後3日間にわたってこの含浸条件を維持し、さらに容器の蓋を解放して水分を蒸発させ、最終的に溶液濃度を約90%まで上昇させて終了した。実験試料は各濃度上昇の終了段階で取り上げた後に室内で自然乾燥し、最終的に収縮寸法を測定する前に25°C, 44% RHの乾燥条件で1カ月間乾燥状態に置いた。

3.2.2 急激な濃度上昇による木材の変形に関する実験

木材内部への含浸溶液の内部拡散を進めるときに、しばしば問題となるのは含浸溶液の濃度勾配をどのように設定するのかである。一般的にPEG #4000含浸法では一定期間内に5~20%毎に濃度を上昇する方法が採用されており、含浸期間の長期化の一因になっている。長期間にわたって緩やかな濃度上昇を実施せざるを得ないのは、PEG溶液の濃度を急激に上昇させると木材内部へのPEG溶液の拡散がスムーズに行われないうえに、木材内部の水分が急激に木材外部のPEG溶液に移動して木材が収縮するからである。水浸出土材への溶液の内部拡散は、分子量が大きく拡散速度の遅いPEG #4000よりも、分子量が小さく拡散速度が速い糖類の方が速やかに木材に浸透し、変形も少ないと考えられる。そこでPEG #4000, PEG #200, スクロース, ラクトールの高濃度水溶液(50%)に試験片を浸漬して木材の変形を観察した。試料として接線方向, 放射方向各20mm, 繊維方向50mmのケヤキ(飽和含水率=619%)を加熱状態(70°C)と室温(28°C)で14日間浸漬した後寸法変化を測定した。

3.3 実験の評価方法

抗収縮効果 (ASE)

寸法安定化処理の効果を示す指標として抗収縮効果を算出した。抗収縮効果は自然乾燥後の収縮率に対する保存処理後の収縮率の変化として、以下に示す4式によって算出した。また、接線方向と放射方向の抗収縮効果を総合した木口面抗収縮効果 (ASEcs) は5式によって算出した。

$$\text{抗収縮効果(ASE)} = \frac{\text{無処理木材の収縮率 (UW)} - \text{処理木材の収縮率 (TW)}}{\text{無処理木材の収縮率 (UW)}} \quad \text{— 4式}$$

$$\text{木口面抗収縮効果 (ASEcs)} = \{1 - (1 - \text{ASEtan}) \times (1 - \text{ASErad})\} \times 100 \quad \text{— 5式}$$

4. 実験結果

4.1 寸法安定性に関する実験結果

4.1.1 含浸濃度による寸法安定性の比較

ラクチール, PEG #4000およびスクロースを用い、順次9%, 23%, 38%, 55%, 71%, 81%の各

種水溶液に含浸した後に、自然乾燥した試験片の重量増加率と寸法安定性を測定した。測定にあたっては木口面の接線方向、放射方向、木口面積の各収縮率と抗収縮効果（ASE）および処理前後の重量について、それぞれ3個の試験片から測定して平均値を求めた。実験後の試験片の収縮状態を図5に示す。また、木口面収縮率（ β_{cs} ）による寸法安定性の変化を図6・7に示す。

劣化したケヤキ（飽和含水率=619%，収縮率 $\beta_{rad}=25.00$, $\beta_{tan}=69.30$, $\beta_{cs}=76.98$ ）を用いた実験では、スクロース含浸材は9%含浸の段階では、ほとんど寸法安定効果が認められないが、それ以後はほぼ直線的に木口面収縮率が減少する傾向にある。81%含浸時の収縮率は $\beta_{rad}=0.65$, $\beta_{tan}=2.98$, $\beta_{cs}=3.62$ となり、過飽和の状態で濃度を高めた89%含浸時の収縮率はさらに上昇して木口面収縮率が0.91となった。PEG #4000は9%含浸の段階では3種類の薬品の中で最も良好な結果を示したが、23%から55%の濃度上昇段階では逆に最も悪い結果になった。しかし、それ以上の高濃度になると再び寸法安定性は向上し、71%，81%，89%ではラクチトールと並んで良好な結果を示した。ラクチトールは含浸濃度の上昇と共に、緩やかな曲線を描きながら寸法安定性が向上した。この曲線はスクロースとほぼ平行しているが、常にラクチトールの寸法安定性がスクロースより勝っている。89%の含浸濃度における収縮率は $\beta_{rad}=0.29$, $\beta_{tan}=-0.75$, $\beta_{cs}=-1.04$ となり、放射方向（ β_{rad} ）にはほとんど無収縮であり、接線方向（ β_{tan} ）にわずかに膨張する傾向が見られた。

次に劣化した針葉樹の例として、ヒノキ（飽和含水率=389%，収縮率 $\beta_{rad}=3.47$, $\beta_{tan}=10.88$, $\beta_{cs}=13.97$ ）を用いた実験ではPEG #4000、スクロース、ラクチトールの三種の含浸法は中・高濃度で良好な寸法安定性を示した。この内、ラクチトール含浸法は常に最も良好な寸法安定性を示した。

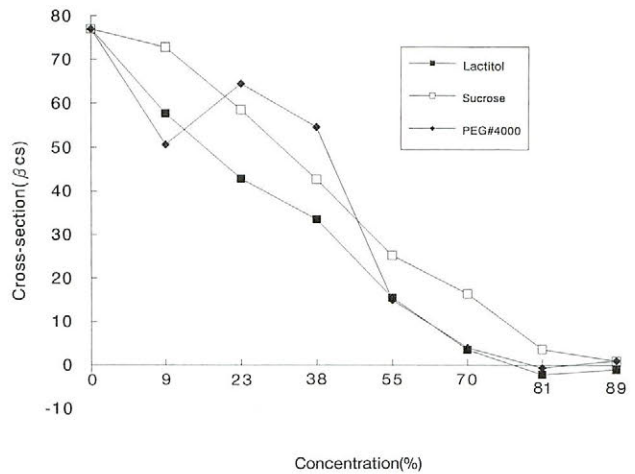


図6 含浸濃度の違いによる木口面収縮率の変化(ケヤキ)
Fig.6 Change in Shrinkage of Cross-Cut Section Due to the Difference in Impregnation Concentration (Zelkova serrata Makino)

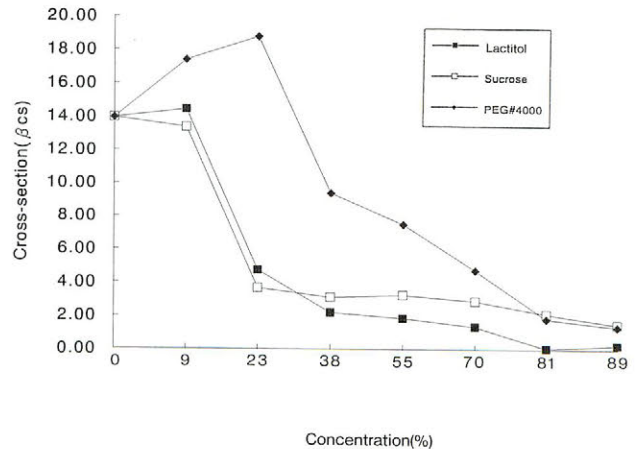


図7 含浸濃度の違いによる木口面収縮率の変化(ヒノキ)
Fig.7 Change in Shrinkage of Cross-Cut Section Due to the Difference in Impregnation Concentration (Chamaecyparis Obtusa)

9%含浸の段階ではほとんど寸法安定効果は見られないが、23%以降は急激に木口面収縮率が減少し、81%の含浸濃度における収縮率は $\beta_{rad}=0.00$, $\beta_{tan}=0.73$, $\beta_{cs}=0.73$ の十分な寸法安定効果が得られた。一方、PEG #4000の収縮率は、低濃度の含浸において収縮が著しく、55%の含浸濃度では木口面収縮率は7.51%とラクチトール、スクロースよりもやや劣るが、81%の含浸濃度における木口面収縮率は1.86%の良好な値を示した。スクロースはラクチトールとほぼ平行しながら寸法安定性が向上し、81%の含浸濃度における木口面収縮率は0.84%の良好な値を示した。

以上のようにラクチトールはスクロースよりも常に寸法安定性が高く、PEG #4000のようにある特定濃度における不安定な状況もない。ラクチトールは劣化した広葉樹(飽和含水率=619%)や針葉樹(飽和含水率=389%)に対して約80~90%の含浸濃度があれば、木口面収縮率において2%内外の寸法安定効果を得ることができる。

4.1.2 劣化状態と樹種の差による寸法安定性の比較

樹種や劣化状態の違いによって、保存処理の方法や条件を変える必要があることは経験的に知られている。そこで、樹種や劣化状態の異なる6種の試料を用いてPEG #4000、スクロース、ラクチトール含浸法の最終含浸濃度を変えて寸法安定性を比較した。また、最終含浸濃度が55%、71%、81%の場合の木口面収縮率(β_{cs})から見た寸法安定性の比較結果を図8~図13に示す。

スギ(飽和含水率=189%, 収縮率 $\beta_{rad}=4.53$, $\beta_{tan}=5.43$, $\beta_{cs}=9.71$)では、ラクチトール、スクロース、PEG #4000含浸法のすべてにおいて木口面収縮率(β_{cs})は3~7%の膨張を示した。これは加熱含浸による溶液の浸入によって木材が膨潤したためと考えられるが、膨張の割合はスクロース>ラクチトール>PEG #4000の順で小さくなる。

コウヤマキ(飽和含水率=240%, 収縮率 $\beta_{rad}=3.00$, $\beta_{tan}=6.29$, $\beta_{cs}=9.10$)では55%溶液で十分な寸法安定性を示し、81%で最も安定性の高くなる結果が得られ、さらに、ラクチトールとスクロースはPEG #4000よりもわずかに寸法安定性効果が顕著であった。

ヒノキ(飽和含水率=389%, 収縮率 $\beta_{rad}=3.47$, $\beta_{tan}=10.88$, $\beta_{cs}=13.97$)ではラクチトールの寸法安定性が最も高く、55%の濃度ですでに木口面収縮率(β_{cs})は1.9%に達している。同濃度でスクロース含浸法は3.3%、PEG #4000含浸法では7.5%であることから劣化が進んだ針葉樹に対する寸法安定性の高さがわかる。

広葉樹のクリ(飽和含水率=470%, 収縮率 $\beta_{rad}=18.50$, $\beta_{tan}=37.20$, $\beta_{cs}=48.82$)ではいずれの含浸法においても80~90%の高濃度溶液に含浸しなければ良好な寸法安定性は得られない。相対的にPEG #4000はスクロースよりも寸法安定性が高く、ラクチトールはPEG #4000に近いものの、80~90%の高濃度溶液を含浸した試験片に接線方向の膨張が観察された。この膨張現象は乾燥条件の違いによって左右されると考えられ、今後の重要な研究課題である。

ケヤキ(飽和含水率=619%, 収縮率 $\beta_{rad}=25.00$, $\beta_{tan}=69.30$, $\beta_{cs}=76.98$)では、いずれの含浸法においても80~90%の高濃度溶液に含浸しなければ良好な寸法安定性は得られない。寸法安定効

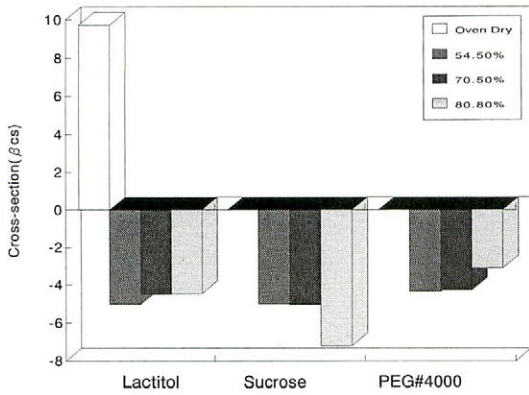


図8 スギ(飽和含水率=189%)の木口面収縮率
Fig.8 Shrinkage of the Cross-Cut Section, Cryptomeria japonica (Umax=189%)

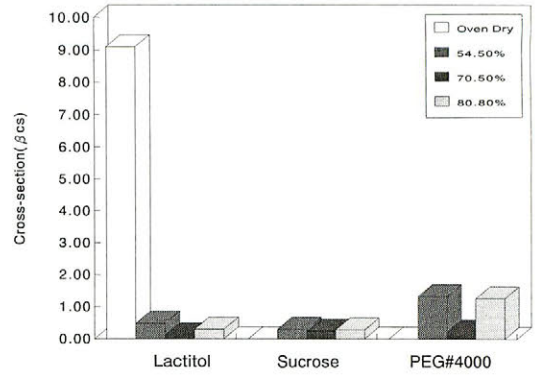


図9 コウヤマキ(飽和含水率=240%)の木口面収縮率
Fig.9 Shrinkage of the Cross-Cut Section, Sciadopitys Verticillata (Umax=240%)

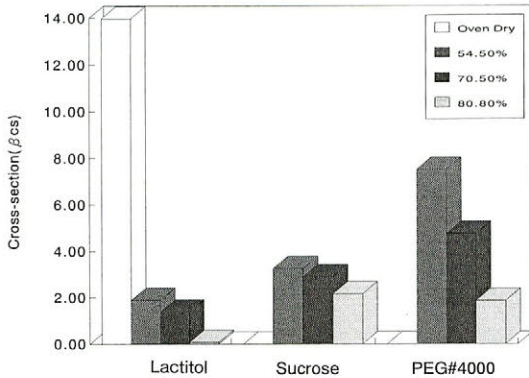


図10 ヒノキ(飽和含水率=389%)の木口面収縮率
Fig.10 Shrinkage of the Cross-Cut Section, Chamaecyparis Obtusa (Umax=389%)

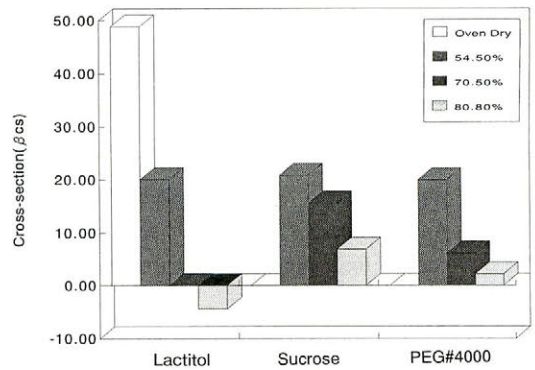


図11 クリ(飽和含水率=470%)の木口面収縮率
Fig.11 Shrinkage of the Cross-Cut Section, Castanea Crenata (Umax=470%)

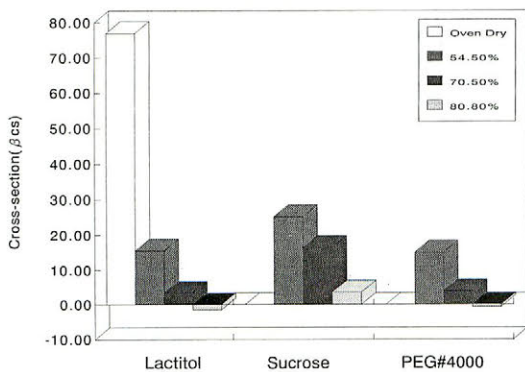


図12 ケヤキ(飽和含水率=619%)の木口面収縮率
Fig.12 Shrinkage of the Cross-Cut Section, Zelkova serrata Makino (Umax=619%)

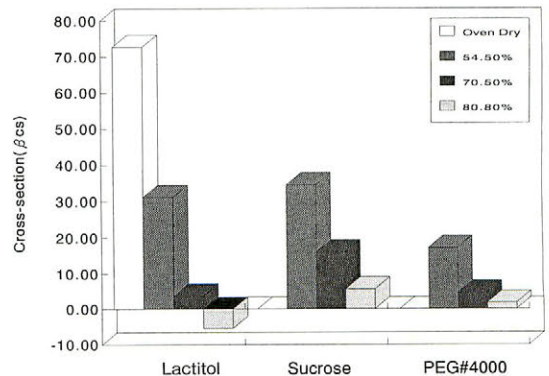


図13 トチノキ(飽和含水率=667%)の木口面収縮率
Fig.13 Shrinkage of the Cross-Cut Section, Aesculus Turbinata (Umax=667%)

果はラクチトール \geq PEG #4000 $>$ スクロース含浸法の順に良いが、ラクチトールでは接線方向にわずかな膨張が見られ、PEG #4000では変形が観察された。

極めて劣化の進んだトチノキ(飽和含水率=667%, 収縮率 $\beta_{rad}=30.00$, $\beta_{tan}=61.08$, $\beta_{cs}=72.55$) ではいずれの含浸法においても、80~90%の高濃度溶液に含浸しなければ良好な寸法安定性は得られない。寸法安定効果はPEG #4000が最も良く、ラクチトール $>$ スクロース含浸法の順に良いが、ラクチトールでは接線方向の膨張が観察された。

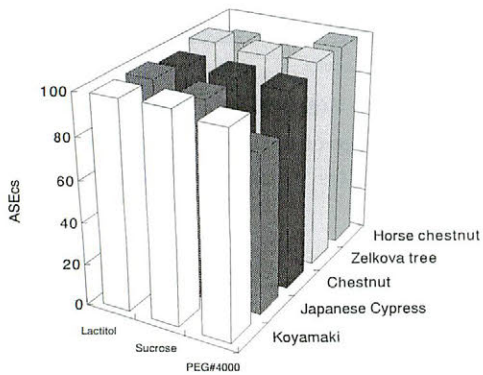


図14 含浸濃度の違いによる抗収縮効果(55%)
Fig.14 Anti-Shrinkage Effect Due to the Difference in Impregnation Concentration (55%)

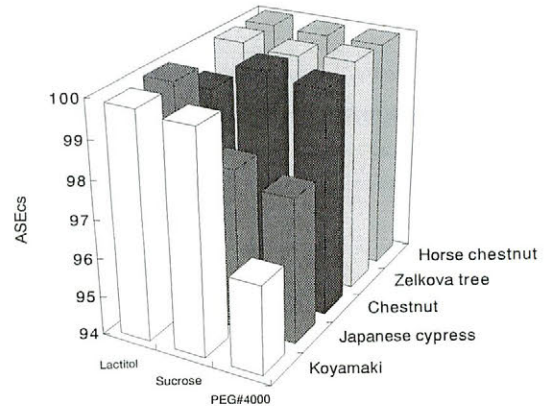


図15 含浸濃度の違いによる抗収縮効果(81%)
Fig.15 Anti-Shrinkage Effect Due to the Difference in Impregnation Concentration (81%)

以上のように樹種や劣化状態によって異なる寸法安定効果の結果を、木口面抗収縮効果(ASE cs)と比較すると図14・15のようになる。最終含浸濃度が55%の段階では、全般的に針葉樹は高い抗収縮効果(ASE)を示すが、広葉樹は十分ではない。また、最終含浸濃度が81%の段階では、針葉樹の抗収縮効果(ASE)は不安定となり、広葉樹は高い値を示す。この傾向は特にPEG #4000に顕著である。一方、ラクチトールは針葉樹に対しては50%~70%の含浸濃度で木口面抗収縮効果(ASE cs)が99以上の寸法安定性を得ることができる。また、広葉樹に対しても80%~90%の含浸濃度であれば、木口面抗収縮効果(ASE cs)は99以上の高い値を示した。このように、ラクチトール含浸法は樹種や含水率の異なる様々な水浸出土木材の寸法安定化に対して有効であり、その抗収縮効果(ASE)はスクロースよりも常に高く、PEG #4000と比較しても樹種や劣化状態によっては高い寸法安定性を示すことが判明した。ただし、劣化の進んだ広葉樹に高濃度のラクチトールを含浸した場合に起こる膨張を回避することは、今後の研究課題である。

4.2 急激な濃度上昇による木材の変形に関する実験結果

50%の高濃度溶液に浸漬した際の木材の変形に関する実験結果を図16の写真と図17・18のグラフに示した。まず、分子量の高いPEG #4000に浸漬した試料は極端に変形した。他の分子量の低い溶液に浸漬した試料では室温に浸漬したものはほとんど変形せず、70°Cの加熱状態においてわずかに変形し

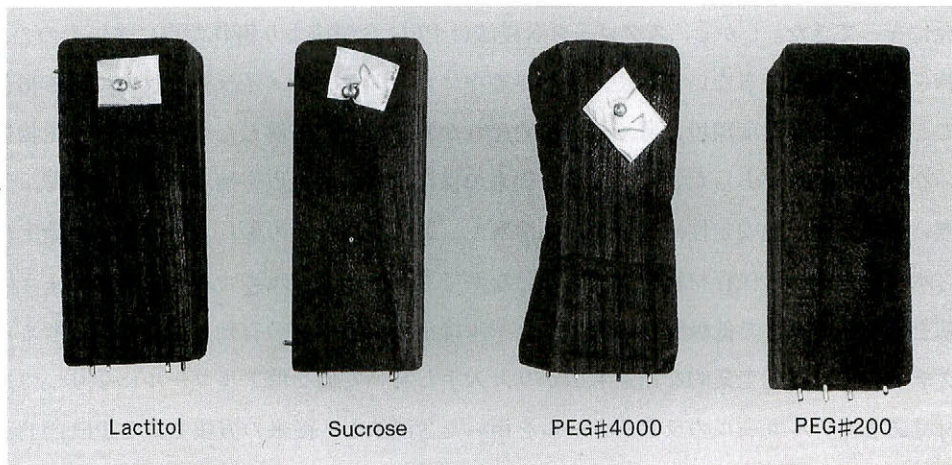


図16 高濃度溶液中における木材の変形(50%, 70°C)

Fig.16 Deformation of Wood in High Concentration Solution (50%, 70°C)

た。この変形はラクチトールがスクロースよりも安定した状態であり、PEG #200はわずかに膨潤する傾向を示した。また、含浸溶液の温度差による木材の重量変化率を見ると、PEG #4000が変形による体積変化のために大きく減少している他は、ラクチトール>スクロース>PEG #200の順で加熱による含浸効果がみとめられた。

以上の実験結果から、ラクチトール溶液に浸漬する場合は、PEG #4000のように長期間にわたる緩やかな濃度上昇を行う必要がなく、ある程度急激に溶液濃度を上昇させても含浸中の木材の収縮による変形の危険性は極めて少ないことが判明した。

5. 結論

水浸出土材の保存法として PEG 含浸法は世界的に普及し、多くの成果を上げている。しかし、PEG 含浸法の問題点も指摘され、これに代わる保存法として欧米では糖類、特にスクロースを用いた含浸法の研

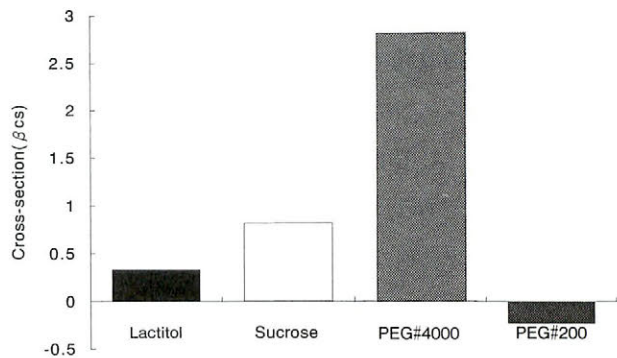


図17 高濃度溶液中における木材の木口面収縮率(50%, 70°C)

Fig.17 Shrinkage of the Cross-Cut Section in High Concentration Solution (50%, 70°C)

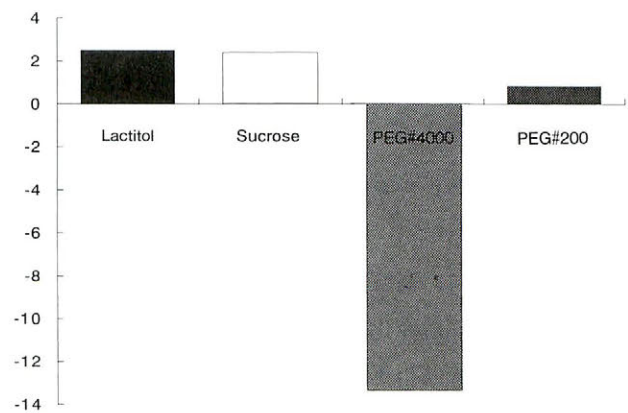


図18 含浸溶液の温度差による重量変化率(50%, 70°C-28°C)

Fig.18 Rate of Weight Change Due to the Difference in Temperature of Impregnation Solution (50%, 70°C-28°C)

究が活発になってきた。しかし、スクロース含浸法は PEG 含浸法より優れた点は多いものの、脆弱な有機遺物を十分に強化できないことや、加熱処理中にカラメル化やメイラード反応による褐色変化を起こすこと、長期間高湿度環境に置くとう溶解の恐れがあること、溶解したスクロースが生物被害を受けやすいなどの問題点があった。このような従来の保存処理剤の欠点を補う新素材として、天然の糖類には無い非腐朽性、熱安定性、非着色、高溶解度、低吸湿性などの優れた特徴をもつ糖アルコールの中から水浸出土木材の保存材料を選択した。なかでもラクチトールやマルチトールのように、グルコース基をもち高溶解性で低吸湿性の糖アルコールは水浸出土木材の有効な保存材料と考えられる。特にラクチトールは最近工業的な用途も広がり、入手し易い安価な糖アルコールになりつつある。

新素材である糖アルコールのラクチトールを用いた含浸法と、従来の方法である PEG #4000、スクロース含浸法との比較実験を行った結果、ラクチトールはスクロースよりも常に寸法安定性が高く、PEG #4000のように、ある特定濃度における不安定な状況もないことが判明した。ラクチトールは劣化した広葉樹（飽和含水率=619%）や針葉樹（飽和含水率=389%）に対して約70~90%の含浸濃度があれば、木口面収縮率において2%内外の寸法安定効果を保つことができる。また、樹種や劣化状態の異なる試験片に対する実験でも、ラクチトールは針葉樹に対しては、50%~70%の含浸濃度で木口面抗収縮効果（ASE cs）が99以上の高い寸法安定性を得ることができ、広葉樹に対しても、80%~90%の含浸濃度があれば同様の収縮効果の得られることが判明した。このように、ラクチトール含浸法は樹種や含水率の異なる水浸出土木材の寸法安定化に対して有効であり、その抗収縮効果（ASE）はスクロースよりも常に高く、PEG #4000と比較しても樹種や劣化状態によっては高い寸法安定性を示すことが証明された。さらに濃度上昇勾配を PEG #4000のように、長期間にわたって緩やかに上昇させなくとも、ラクチトールの場合には、急激な濃度変化による収縮変形の危険性の少ないことが判明した。その結果、ラクチトールなどの糖アルコールを用いれば、濃度勾配を PEG よりも急激にすることによって、含浸期間を大幅に短縮できる可能性が生まれた。さらに、ラクチトールがスクロースと比較して生物に侵されにくい性質をもつことは、高温多湿地域における保存に有利である。スクロース含浸材は、乾燥状態では蟻などに被害を受けることはないが、万が一スクロースが溶けだした場合には蟻害の危険性がある。しかし、ラクチトール含浸木材を故意に水分を含ませた状態で蟻の巣の近くに放置しても、蟻による被害は観測されなかった（木材に含浸した糖類の生物に対する耐性については別稿にゆずる）。

以上のように、高溶解性で低吸湿性の糖アルコールを用いることで、保存処理による高い寸法安定性と処理後の環境変化における安定性を保ちながら、安全で経済的な水浸出土木材の保存を行うことができる可能性が生まれてきた。

なお、保存処理の実例や、保存処理法の応用については次稿に詳しく述べる予定である。

謝 辞

本研究に関して多くの技術協力を賜った(株)林原生物化学研究所 天瀬研究所 杉本利行所長, (株)アース製薬研究所 根岸務博士, (株)東和化成に対して深く感謝する。京都工芸繊維大学 佐藤昌憲教授, 奈良国立文化財研究所 沢田正昭博士, 東京国立文化財研究所 西浦忠輝先生, ハンガリー国立博物館 アンドラス・モルコス博士からは本研究全般についてご助言をいただいた。また, 奈良県立橿原考古学研究所 福田さよ子氏には樹種同定の労をとっていただいた。さらに, 奈良県林業試験場の酒井温子博士には日頃の討議の中から有益なご助言を賜った。記してお礼申し上げます。

なお, 本研究は平成5年度住友財団研究助成金の助成によるものである。ここに付記して感謝いたします。

特許出願中 特願 平6-222409

参 考 文 献

- 今津節生 (1988) マニトール・ポリエチレングリコールによる出土水浸木材の真空凍結乾燥. 古文化財の科学33号, p.52-62.
- 今津節生・西浦忠輝 (1990) 出土水浸木材の保存処理後の安定性 (第2報). 保存科学30号. 東京国立文化財研究所.
- 今津節生 (1994) 糖類を用いた2ステップ含浸法. 日韓における考古遺物の材質・技法に関する分析の比較研究. 平成4・5年度科学研究費補助金 (国際学術研究) 研究成果報告書, p.26-35.
- 酒井温子 (1991) 木材学会誌37, p.363-369.
- 沢田正昭 (1972) 考古資料保存の科学的研究 (I) - 木簡をはじめとする木製遺物の保存法について. 研究論集 I. 奈良国立文化財研究所学報 第21冊, p.1-38.
- 増澤文武・植田直見・北野信彦・高島 徹・大谷治孝・樋口清治・沢田正昭 (1994) 大阪府三ツ寺古墳出土「大修理」の性状と保存処理 (概報). 第16回古文化財科学研究会大会 講演要旨集. p.36-37. 東京.
- 吉積智司・伊藤 汎・国分哲郎 (1986) 甘味の系譜とその科学. 光琳, p.229-259.
- 渡辺明治 (1989) ラクトール 医薬ジャーナル Vol.25, No.11, p.2555-2561.
- Andras Morgos. Glattfelder McQuirk L, Gondar, E. (1987) "The cheapest, method for conservation of waterlogged wood: The use of unheated sucrose solutions". ICOM Committee for Conservation. 8th Triennial Meeting. p. 313-319, Sidney.
- Andras Morgos. Giancarlo Strigazzi . (1993) "Microbicides in sugar conservation of waterlogged archaeological wooden finds : The use of isothiazorones". Proceedings of the 5th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. p.463-484. Portland / Maine, USA.

- Brorson Christensen. B.(1970) "Conservation of Waterlogged Wood in the National Museum of Denmark". National Museum of Denmark, Copenhagen.
- D. W. Grattan . (1987) "Waterlogged wood , Conservation of Marine Archaeological Objects". p.167-169, Butterworths, London.
- Franguelli, Riccardo. (1971-1973) "Legni preistorici palustri e loro trattamento conservativo". *Sibrium* XI. p.339-346.
- G. H. Grosso. (1981) "Experiments with sugar in conserving waterlogged wood". ICOM Committee for Conservation, 6th Triennial Meeting. p.81/7/7-1-9. Ottawa.
- Imazu Setsuo. Nishiura Tadateru. (1990) "Experimental study on the dimensional change of highly degraded waterlogged wood according to ambient humidity after preservation treatment". Proceedings of the 4th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. p.107-118. Bremerhaven.
- Imazu Setsuo. Nishiura Tadateru. (1990) "A New Freeze-Drying Method using Mannitol and PEG for the preservation of Waterlogged wood". ICOM Committee for Conservation. p. 234-238. Dresden.
- Imazu Setsuo. Andras Morgos(1993) "Conservation Method for Waterlogged Wood Using Sucrose-Mannitol Mixture". ICOM Committee for Conservation. 10 th Triennial Meeting. p.266-272. Washington, DC.
- Imazu Setsuo. Andras Morgos(1993) "Comparing conservation methods for waterlogged wood using sucrose, mannitol and their mixture, Proceedings of the 5th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. p.287-300. Portland / Maine, USA.
- Malcolm Bilz. Lesley Dean. David W, Grattan. J, Clifford McCawley. Leslie McMillen. (1993) "A study of the thermal breakdown of polyethylene glycol ". Proceedings of the 5th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. p.167-197. Portland / Maine, USA.
- Parrent James M. (1985) "The conservation of waterlogged wood using sucrose". *Studies in Conservation* 30. p.63-72.
- Per Hoffmann. (1984) "On the Stabilization of Waterlogged Oakwood with PEG - Molecular Size verses degree of degradation". 2nd Waterlogged wood Working Group Conference. p. 95-115. Grenoble.
- Per Hoffmann. (1986) "On the Stabilization of Waterlogged Oakwood with PEG II: Designing a Two-step Treatment for Multi-quality Timbers". *Studies in Conservation* 31 . p. 103-113.

- Per Hoffmann. (1990) "A Waterlogged Medieval River Craft from the Rhine Stabilized in a Two-step Polyethylene Glycol Treatment". Ninth Triennial Meeting of the International Council of Museums Committee for Conservation. p.229-233, Dresden.
- Per Hoffmann (1990) "Per Sucrose for stabilizing waterlogged wood - some investigations into antishrink efficiency (ASE) and penetration". Proceedings of the 4th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. p.317-328. Bremerhaven.
- Per Hoffmann. (1993) "Sucrose for stabilizing waterlogged wood II. Stabilization and the degree of degradation". Proceedings of the 5th ICOM Group on Wet Organic Archaeological Materials Conference. p.357-379. Portland / Maine, USA.
- Powell William. (1903) "Verfahren zum Vulkanisieren und Harten von Holz ". Kaiserliches Patentamt. No. 163667.
- Susan Budavari. Maryadele J, O'Neil. Ann Smith. Patriciae, Heckelman. (1989) "The Merck Index ".

Conservation of Waterlogged Wood Using Sugar Alcohol (I)

Setsuo IMAZU

Kashihara archaeological Institute Unebi-cho Kashihara-shi, Nara 634, Japan

The PEG method has increased over the world as a method to preserve waterlogged wood and a lot of achievements have been reported. On the other hand, some problems of the PEG impregnating method have also been pointed out and, new impregnating methods in which some kinds of sugar, for example, Sucrose, are used, have been studied at many research institutes in Europe. Although the Sucrose impregnating method has many excellent characteristics compared with the PEG method, it has also several weak points. For example, it cannot sufficiently strengthen weak organic relics, the color of solution changes to dark brown by the effect of caramelizing or Maillard reaction during the heating process, Sucrose may dissolve from the wood when it is left under a high humidity condition for a long time, or the dissolved Sucrose is susceptible to the attack by insects or fungi.

As a material which can cope with defects found in the conventional preserving process agents, for waterlogged wood, we selected some sugar alcohol which had excellent characteristics, for example, high infiltration (low molecular weight), non - decay, heat stability, non-coloring, high solubility, and low hygroscopicity, which we could not get from natural sugars. I estimated that Lactitol and Maltitol were most effective as preserving materials of waterlogged wood in sugar alcohol, because they had the glucose radical, a high solubility and a low hygroscopicity. We took note especially of the potentiality of Lactitol, because the range of industrial application has widened recently and the price has gone down to the practical level. I compared Lactitol impregnating method with PEG #4000 or Sucrose impregnating method. In result, I found that Lactitol always shows a higher dimensional stability compared with Sucrose. The rate of shrinkage of the cross section of deteriorated hard wood ($U_{max} = 619\%$) and soft wood ($U_{max} = 389\%$) impregnated with Lactitol in the concentration of 70 to 90% was about 2 % in the impregnating process. Moreover, in result of experiments test pieces of different kinds of wood and different degree of deterioration used, the anti-shrinkage effect (ASE cs) in the impregnating process was 99 or more for coniferous wood impregnated with Lactitol in the concentration of 50% to 70% and it was confirmed that a similar anti-shrinkage effect was obtained for hard wood impregnated with Lactitol in the concentration

of 80% to 90%. As it is learned from foregoing description, the Lactitol impregnating method is effective in terms of the dimensional stability for waterlogged wood regardless of the species of wood and the moisture content, and the anti-shrinkage effect (ASE) by Lactitol is always higher than that by Sucrose. Furthermore, it was found that the material impregnated with Lactitol did not shrink by a quick change of concentration contrary to the gradual rising of concentration for a long time or a moderate slope of rising concentration in the PEG #4000 method. In the result I found now the possibility of reducing the impregnating period significantly by making the concentration slope be steep by use of the sugar alcohol like Lactitol. It is also important that the material impregnated with Lactitol has a higher resistance against the attack of insects or fungi compared with Sucrose. Although the material impregnated with Sucrose has no risk of attack by harmful insects including ant, if it is dry, the trouble happens when Sucrose starts to dissolve. However, as a result of test in which the material impregnated with Lactitol was left in a party of ant's after soaking with water, no damage by ant was observed.

In conclusion, it is clear that some sugar alcohol have high solubility and low hygroscopicity, and they can give high demensional stability in the preservating process and stability against the change of environment to waterlogged wood. It is expected that some sugar alcohol can be used for a safe and economical preservation of waterlogged wood.