考古遺物の保存処理に使用される PEG の 低分子化に対する金属イオンの影響

鷲津未来 WSHIZU, Miku/東北芸術工科大学 芸術工学研究科 芸術文化専攻 保存修復領域 修士2年 米村祥央 YONEMURA, Sachio/文化財保存修復研究センター研究員・准教授

<u>1. はじめに</u>

木製遺物の保存処理方法として、1970 年頃から 採用された方法がポリエチレングリコール(PEG) 含浸法である。国内において保存処理された木製 遺物は、PEG によるものが最も事例が多く、安定 した状態を保ってきた。しかし近年、一部の遺物 に、木胎の軟化やPEG の染み出し等の問題が報告 されている¹⁾²³³。これらはPEG が低分子化したこ とによるものであり、保管環境が大きな要因とさ れているが、詳細な研究は少ないのが現状である。

既に報告されている保存処理を想定した実験の 結果では、温湿度や水分量等とPEGの低分子化と の関係性が挙げられている⁴⁾。また、高分子材料 の劣化要因として一般的に挙げられる金属イオン については、未だ詳細な研究は報告されていない が、Fe イオンについては、影響度に関し詳細な研 究事例がないものの、問題を引き起こす要因とし て報告されている⁵⁾。しかし、遺物が埋没してい る土壌には、Fe イオン以外の様々な金属イオンが 含まれるだけでなく、金属を伴った遺物を保存処 理している事例があること、遺構面を PEG で保存 処理している事例があることから、Fe イオン以外 の金属イオンについても、PEG の低分子化に対す る影響を調査すべきである。

そこで本研究では、土壌の構成成分として比較 的含有量の高いAl、Fe、Caイオンを対象とし、加 速劣化試験によって劣化サンプルを作製、分析す ることでPEGの低分子化に対する影響を検討した。

2. 遺物の埋没環境

日本の土壌は酸性土壌が多い。しかし、多雨な 気候であるため、低湿地などの嫌気性環境が多く 存在する。そのような地では、酸素や菌類等の攻 撃を受けにくく、木製遺物が比較的残りやすい環 境となる。

土壌はケイ素、A1、Ca等様々な元素で構成され ている⁶。木製遺物の保存処理分野ではこれまで にも土壌中のFeイオンの影響が注目されている。 南京博物館の調査では、出土木材サンプルと遺跡 の土壌中の微量金属元素含有量では、双方のFe イ オンの含有量が比較的近いことが報告されている ⁷。よって、Fe イオンに限らず様々な金属イオン が木製遺物内に浸み込んでいることが考えられる。



<u>3. PEG による保存処理</u>

PEG は化粧品の粘度調整剤や医薬品等様々な分野で使用される高分子材料である。PEG は平均分子量に伴って、常温下での形状が異なり、分子量が低いほど液体を呈し、高いほど固体を呈する。現在一般に保存処理で使用されている PEG はPEG4000と呼ばれるもので、平均分子量が3000程度、常温で固体(白色フレーク状)を呈する(表1)。

出土木製遺物の保存処理では、遺物内の水分を 徐々に置換させることで PEG を浸漬させ、最終的 に 100%近くまで濃度を上げる。常温下において 木材内で PEG が蝋のように固まることで強度を保 っことができる。凝固点は 55℃で吸湿性はほとん どないことから、現在に至るまで木製遺物を中心 に様々な考古遺物の保存処理に使用されてきた。 表1. 各種 PEG(日本油脂(株)、PEG カタログ 2000 年より抜粋)

PEG	600	2000	4000
外観	液体	固体	フレーク状
平均分子量	570-630	1850-2150	3040
凝固点	20.3	51.1	55
粘度(㎜²/S)	10.78	42.1	79.1
比重	1.127		_

4. 保存処理後の問題

PEG で保存処理された遺物の保存処理後に見ら れる問題を確認するため、A、B 館にご協力いただ き、調査を行った。調査では、PEG による保存処 理を経た遺物を見せていただき、担当の方への聞 き取り調査を合わせて行った。

4-1.4館

A 館は関東に位置し、遺物の保管や資料の貸し 出し等を行う郷土資料館である。遺物が保管され ているのはプレハブを利用した施設で、温湿度管 理は特に行っていない。

遺物は薄葉紙、タッパー、シーラーを用いて梱 包し、ロッカー内に保管していた。シーラーに関 しては比較的新しく保存処理した遺物に用いてい た。保存処理は外部に委託していた。

A 館では問題のある遺物は見られず、安定した 状態を保っていた(図2)。

4--2.B館

B館は東北に位置し、展示と保管を行っている。 遺物は近年新設された収蔵庫に保管されており、 以前は温湿度管理が徹底されていない旧収蔵施設 に仮置きされていた。収蔵庫内では、薄葉紙に包 みダンボールに入れた状態でステンレス製の棚に 保管されていた。

いくつかの遺物に PEG の低分子化による問題が 大きく分けて 2 パターン確認された(図 3)。一つ は遺物表面の白色粉体の付着物である。これは遺 物内のPEGが低分子化したことで染み出し、遺物 表面で凝固したものと考えられる。確認したもう 一つの問題は、遺物表面のべたつきである。これ は、上記と同様にPEGが低分子化し、染み出し、 表面で凝固しなかったものと考えられる。また、 べたつきに伴い、薄葉紙にシミが確認された。

4-3.A、B館から考えられる低分子化の要因

A 館では遺物の問題は確認できなかったものの、 B 館では、明らかな遺物の問題が確認できた。B 館 の旧収蔵施設では温湿度管理が徹底されていなか ったことから、保管環境による要因も考えられた が、同様に温湿度管理が徹底されていないA 館で は問題が確認されなかった。本調査では双方の保 管場所の温湿度等の環境については詳細が分かっ ていないが、各館が位置する地域の気候から、B 館 の方が多湿な環境であったことが推察できる。こ れにより、低分子化の一要因として保管環境が考 えられた。

また、A館の保存処理報告書から、PEGによる保存処理の前後にキレート剤による処理や表面処理が行われていたことから、前後処理の有無による差も要因の一つとして考えられた。

調査から、PEG の低分子化の要因として考えら れている保管環境が一要因として考えられたが、 保存処理後だけでなく、保存処理方法の違いから も低分子化への影響があるものと推察された。



図 2. 左、中央: A 館所蔵遺物の例 右: A 館所蔵、シーラーを用いた保管例



図 3. 左:B 館所蔵遺物 白色粉体の付着物 中央:B 館所蔵遺物 表面のべたつき 右:保管棚

5. 実験

各金属イオンの影響を調査するため、加速劣化 させた PEG から劣化サンプルを採取し、分析を行 った。本研究では、サンプル数や加速劣化時間を 変更し2回実験を行った。

5-1. 実験方法

名称

A1 標準液

Ca 標準液

Fe 標準液

PEG に対し、A1、Ca、Fe 標準液を 5、10、15、 20wt%になるよう調節した(表 2)。対照として PEG のみのサンプルも作製した。それぞれを75℃に設 定した恒温器で加速劣化させ、得られた劣化サン プルを目視観察による評価付け及び分析機器によ って分析した。

実験Ⅰでは、本学でも保存処理に使用し酸化防 止剤を含む PEG4000S (三洋化成)を選定し、サンプ ル数は各3個、加速劣化時間は約1年に設定した。

実験Ⅱでは、PEG4000S に加え標準となる試薬の PEG4000(富士フイルム和光純薬)を選択し、サンプ ル数は各5個、加速劣化時間は約半年に設定した。

表2. 使用薬剤

濃度

A1 · HNO₃(0.5 mol/L)溶液

 $CaCO_3 \cdot HNO_3$

(0.1mo1/L)溶液

Fe • HNO₃(0.1 mol/L)溶液

なお、劣化サンプルに対し、実験Ⅰ、Ⅱ共に目 視観察による評価付けを行い、実験 I では FT-IR 分析、実験Ⅱでは、pH測定、ゲルパーミエーショ ン・クロマトグラフィー(GPC)分析を行った。

5-2. 目視観察 方法

「3. PEG による保存処理」にて述べたが、PEG は 平均分子量ごとに常温下での形状が異なる。その ため、加速劣化試験終了後の常温下での PEG の形 状から、おおよその低分子化の有無を判断できる と考え、評価基準を用いた評価付けを行った。な お、評価基準は独自に設定したものであるため、 大まかな低分子化の度合いを把握することが前提 である。評価基準は以下の通りである(表 3、4)。 また、実験Ⅱのみ、加速劣化時間約1ヶ月ごと に写真撮影し、経時観察を行った。

表 3. 評価基準

	評価	基準
	1	瓶を倒しても液垂れせず、全体的に凝固している
_	- 2	瓶を倒すとわずかに液垂れするが、
	2	ほとんど凝固している
		瓶を倒すと5秒以内に液が
3	瓶の半分以上液垂れする	
	4	やや粘度があり、瓶を倒すとすぐに液垂れする
	5	粘度があまりなく、瓶を倒すとすぐに液垂れする

表4. 評価別の状態				
評価1	評価2	評価3		
評価4	評価 5			

製造元

関東化学

富士フイルム

和光純薬

関東化学

5-3. 分析方法 FT-IR 分析

FT-IR 分析では、劣化前後の分子構造の変化を 確認した。分析には、KBr カードを使用し、サン プルの濃度は10wt%、スキャン回数は64回に設定 した。

5-4. 分析方法 pH 測定

pH測定には、HORIBA LAQUAtiwn (pH) シリーズ コ ンパクト型水質計を使用し、サンプルの濃度は 25wt%に調節した。加速劣化時間約 2 ヶ月時から 約1ヶ月ごとのサンプルを測定した。

5-5. 分析方法 GPC 分析

GPC 分析では劣化前後の分子量分布の変化から、 低分子化の度合いを検討した。分析条件は表5の 通りである。サンプルの濃度は1wt%に調節した。 また、分析機器の不調により、PEG のピークの後 に不明なピークが検出されたため、不明なピーク の手前で切り、グラフを作成した。これにより、 サンプルごとに分析の終了時間が異なる。

	表 5. GPC 分析条件	
光圈	WATERS 社製 GPC システム	
<u> 表</u> 直	1515 + 2414	
溶離液	メタノール : 蒸留水=3 : 2	
カラム	shodex®昭和電工(株)社製	
	OHpak SB-802.5HQ	
カラム温度	$40^{\circ}C$	
送液速度	1mL/min	

<u>6. 実験 I 結果と考察</u>

6-1. 目視観察

目視観察の結果は以下の通りである(図 4)。全体の半数以上が評価は4、5に位置しており、見た目の粘度に差はあるが、液体を呈していた。

Ca標準液を添加したサンプルでは、PEG4000Sのみのサンプルとの大きな差異は見られず、PEGの低分子化に対する Ca イオンの影響は確認できな

かった。AI 標準液を添加したサンプルでは、全て の中で最も固体を呈するサンプルが多く、 PEG4000S のみのサンプルと比較してもより固体 を呈していた。また、Fe 標準液を添加したサンプ ルでは、全てのサンプルの中で最も液体を呈する サンプルが多く、PEG のみのサンプルと比較して もより液体を呈していた。PEG4000S は、未処理時 では常温で固体を呈することから、AI イオンが PEG の低分子化を抑制させる作用を持つ可能性が 見込めた。さらに、Fe イオンが PEG の低分子化を 促進させる作用を持つ可能性が示唆された。

6-2.FT-IR 分析

金属イオンの有無に関係なく、劣化したサンプ ルのスペクトルでは1700cm⁻¹、1200cm⁻¹付近のピー クが検出された(図 5)。1700cm⁻¹付近のピークは C=0 伸縮振動を示している。PEG は分子鎖が切れ る際に有機酸を発生させる性質を持つことから、 有機酸に由来するカルボニル基が検出されたもの と考えられる。また、1200cm⁻¹付近のピークはC-C-0 伸縮振動を示している。カルボニル基が検出 されたことを踏まえ、生成された有機酸が酢酸で あることが示唆された。また、分子鎖が切れる際 の有機酸が検出されたことから、PEG の分子鎖が 切れていることは明らかであり、低分子化が起こ っていることが確認できた。

0-H 伸縮振動を示す 3400cm⁻¹付近のピークと C=C 伸縮振動を示す 1640cm⁻¹付近のピークに関し て、Fe、Ca 標準液を添加させたサンプルでは、各 金属イオンの濃度が高いほど減少していた。一方、 A1 標準液を添加したサンプルでは、濃度が低い場 合では未処理の PEG4000S のピークと比較すると 減少しているものの、濃度 20wt%では未処理の PEG4000S と比較的近かった(図 6)。原因として、 生成された酢酸と A1 イオンが錯体を形成したこ とや縮合反応による重合等が考えられるが、現段 階ではどちらも推測の域を出ない。





図 6. 実験 I AI 標準液を添加したサンプルの FT-IR スペクトル

7. 実験Ⅱ 結果と考察

7-1. 目視観察

目視観察の結果は以下の通りである(図7)。PEG の種類に関係なく、ほぼ全てのサンプルが固体を 呈しており、明らかな低分子化の特徴は見られな かった。しかし、PEG4000、PEG4000S どちらも Fe 標準液 10wt%以上では液体を呈するサンプルが確 認された。このことから、Fe イオンの影響度は大 きく、加速劣化時間半年以内に常温環境下で固体 を呈することができなくなるほどの低分子化が起 こることが確認された。

経時観察では、金属イオンを添加したサンプル に沈殿物が生成されていることが確認された(表 6)。各金属イオンの水酸化物が生成されたことが 考えられる。特にFeイオンでは、緑色沈殿物のみ が生成されたもの、褐色沈殿物のみが生成された もの、両方の沈殿物が生成されたものの3パター ンが確認された。緑色沈殿物は2価の水酸化鉄Fe(OH)₂、褐色沈殿物は3価の水酸化鉄Fe(OH)₃で あることが考えられる。

7-2. pH 測定

未処理の PEG4000S は pH 値が 6.7 であったのに 対し、加速劣化時間約 2 ヶ月の時点では、PEG4000 は 3.0、 PEG4000S は 3.4 であった。金属イオンを 添加したサンプルでも pH 値は 3 前後であり、加 速劣化時間約 2 ヶ月以降は大きな pH 値の低下は 見られなかった。このことから、加速劣化時間約 2 ヶ月の間に急速に pH 値が低下したことが考えら れる。 PEG4000 及び PEG4000S のみのサンプルでは、 PEG4000 の方が pH 値は低かったのに対し、金属イ オンを添加したサンプルでは、双方の pH 値に大 きな差は見られず、pH 値の変化に傾向は見られな かった。各金属イオンを添加したサンプルについ て、含有量が多いほど加速劣化時間が増すに従っ て pH 値が低下すると予想していたが、加速劣化 時間に依存は見られず、W 型に変化するものや、 逆 N 型に変化するものなどが見られた(図 8、9)。 本分析で使用した計測機器が簡易的なものである こと、pH 値の変化が1以下の範囲であることを考 慮し、pH 値は加速劣化時間2ヶ月以内に急激に低 下した後、加速劣化時間6ヶ月程度では大きな pH 値の変化は見られない、もしくは緩やかに変化す るものと考えられる。

7-3.GPC 分析

PEG4000S のみのサンプルでは、分子量分布が大 きく変化しないもの(パターン 1)、徐々にテーリ ングが見られるもの(パターン 2)の 2 つのパター ンが見られた(図 10)。一方、PEG4000 のみのサン プルでは、分子量分布の変動に規則性が見られな かった。

Ca 標準液を添加したサンプルでは大きな低分 子化は確認できず、PEG4000Sのみのサンプルと類 似したピークの変化傾向を確認した。そのため、 Ca イオンが PEG4000S に含まれる酸化防止剤と同 様の働きをしたものと考えられる。PEG4000、 PEG4000S のみのサンプルと A1 標準液を添加した サンプルでは、A1 標準液を添加したサンプルの方 が比較的ブロードもテーリングも小さい傾向が見 られた。しかし、大きく低分子化を抑制するよう な働きも見られなかった(図11)。また、Fe標準液 を添加したサンプルでは加速劣化時間が増すに従 い、ピークが顕著にブロード、テーリングしてい ることが確認された(図 12)。







-10 L

9 10

2 3

1

-10

4 5 6 7 8

2 3 4 5 6 7

1

8 9 10 11



図 11. PEG4000S+AI 標準液 分子量分布の変動 (mo=加速劣化時間(month))

<u>8. 実験Ⅰ、Ⅱの考察</u>

加速劣化時間約1年の実験Iでは半数以上のサ ンプルが液体を呈し、低分子化の影響が顕著だっ たのに対し、加速劣化時間約半年の実験IIではほ とんどのサンプルで固体を呈していた。しかし、 Fe 標準液を添加したサンプルでのみ液体を呈す るサンプルが見られたことから、Fe イオンの影響 が大きいことは明らかである。

経時観察で Fe 標準液を添加したサンプルで沈 殿物が見られたことに関し、低分子化の特徴が顕 著なサンプルでは緑色沈殿物が生成されているこ とが確認された。緑色沈殿物が生成されたサンプ ルの GPC 分析の結果からも、明らかに分子量分布 の幅が大きくなり、低分子化が顕著であることが 確認されている。さらに、Fe 標準液を添加したサ ンプルの FT-IR 分析の結果では、Fe 標準液の含有 量が多いほど水素結合を示す 0-H 伸縮振動と PEG の構造に起因する C=C 伸縮振動のピークが減少し ていた。このことから、水酸化鉄の生成に伴う加 水分解が低分子化を促す可能性が考えられた。

pH値はどのサンプルも、加速劣化時間約2ヶ月 時点で3前後まで低下しており、強い酸性を示し ていた。これは木材組織の一つであるセルロース を分解しやすい環境である。また、金属イオンは レドックス反応の触媒的作用を担うことが知られ ており、対象によって影響が大きい金属イオンは 異なるものの、Feイオンは比較的影響が大きい金 属イオンとして挙げられる。pH値3前後では、Fe イオンの反応が活発になる環境である。さらに、 経時観察から水酸化鉄の生成が確認されているこ とからも、種々の反応が起こっていることは明ら



図 12. PEG4000+Fe 標準液 分子量分布の変動 (mo=加速劣化時間(month))

かであり、Feイオンの酸化促進作用が活発化しや すい条件が重なり、PEGの低分子化が促進してい ることがうかがえた。

加速劣化時間約1年の実験Iでは、A1標準液を 添加したサンプルは最も固体を呈するサンプルが 多く、PEGと何らかの反応が起こっていることが 考えられた。しかし、加速劣化時間約半年の実験 IIのGPC分析では、低分子化を大きく抑制する作 用は見られず、A1イオンのPEGに対する反応機構 は不明であった。PEGに対するA1イオンの反応は、 半年以上1年未満で急速に起こる、もしくは他の 金属イオンと比較して緩やかに起こることが考え られた。反応に関し、現時点ではその作用が明確 でないため、言及は避ける。

<u>9. まとめ</u>

本実験から、特にAl、Feイオンにそれぞれ特徴的な反応が見られた。

兼ねてから注目されていた Fe イオンは特に影響度が大きく、PEG の低分子化を促進させること が示唆されたため、保存処理時に遺物の状態を確認しつつ、積極的に除去するべきだと考える。

また、現段階では反応の詳細が分かっていない ものの、Al イオンの PEG の低分子化に対する抑制 作用が見込める可能性が見出された。今後、追加 の実験や分析を行い、実際に PEG の低分子化の抑 制作用が認められた場合、PEG による保存処理に より安定性を持たせることができるだけでなく、 保存処理後の問題が確認された遺物への再処理に 適応できることが期待できる。

近年一部の遺物に問題が報告されているが、保

存処理時または、保存処理後にその要因があると 考えられる。保管環境については、増え続ける遺 物の保管場所が問題となっており、温湿度管理が 難しい状況がうかがえる。これは、今後も直面す る問題であり、こうした制限された環境の中でも 安定して保管できるような環境改善策や保存処理 方法の再案が必要である。

近年トレハロース法等の新たな保存処理方法が 開発され、実用化されているが、依然として PEG を使用する場合も多い。保存処理方法の種類が増 えれば、その分選択の幅が広がり、それぞれの遺 物の状態や保存処理後の保管環境に適した保存処 理方法を選択することができるようになる。本研 究で行った各金属イオンの影響の調査結果におい て、上記のような遺物の保存処理分野で挙げられ る問題の解決策を講じるための一助となれば幸い である。

参考文献

- Gunnar Almkvist et al. [Degradation of polyethylene glycol and hemicellulose in the Vasa] (2008) [Holzforschung, Vol. 62] pp64-70
- 2) 澤田正昭編集・監修(2003) 『遺物の保存と調査』
- 3) 増澤文武ら「室内保管したポリエチレングリコール 含浸出土木材の30年の経年変化」(2003) 『考古学 と自然科学第47号』 pp13-33
- 4)米村祥央「分子量分布の変動から捉えた出土木製品 保存処理薬剤の劣化―ポリエチレングリコールの低 分子化とその要因―」(2008)『歴史遺産研究 No. 4/2008』 pp27-33
- 5) Gunnar Almkvist et al. [Fenton-induced degradation of polyethylene glycol and oak holocellulose. A model experiment in comparison to changes observed in conserved waterlogged wood] (2008) [Holzforschung, Vol. 62] pp704-708
- 6) 岡崎正規ら共著 朝倉書店発行(2010) 『[図説]日本の土壌』
- 7) 張金萍ら「中国江蘇省・泗水王陵発見の水浸出土遺 物の現状と保存」(2009) 『水浸木製文物の保存科学 的研究―中国江蘇省泗水王陵出土文物保存に関する 共同研究―』 pp65-67
- 8) 酒井温子ら 「水浸出土木材の埋没環境」(1994)
 『考古学と自然科学 第 30 号』 pp1-10
- 9)伊藤隆夫ら編 海青社発行(2012)『木の考古学出土 木製品用材データベース』
- 10) 伊藤幸司ら 「ラクチトールからトレハロースへ

- 一糖類含浸法の新展開一」(2013)『考古学と自然科学
 (65)』 pp1-13
- 11) 三沢俊平ら 「水溶液中における酸化鉄、オキシ水
 酸化鉄の生成と物性」(1970)『材料 第19巻 第201
 号』pp537-542
- 12) 三沢俊平 「鉄さび生成の現状と未解明点」 (1983) 『防食技術, 32』 pp657-667
- 13) 井上勝也 「鉄酸化物の種々相―自然の鉄酸化物と 人工の酸化物―」(1983) 『日本金属学会会報 第22
 巻 第11 号』 pp939-943
- 14) 佐藤太一「水酸化アルミニウムとアルミナについて」(1989) 『鉱物学雑誌 第19巻 第1号』 pp21-41
- 15) 越川(金尾)昌美ら 「土壌―河川―湖沼系における アルミニウムの動態と化学」 (2004) 『地球環境 Vol.9 No.1』 pp83-91