

超臨界乾燥法による遺跡出土木材の保存処理

河越幹男・谷尻陽子

1. 緒 言

遺跡出土木材は埋没中に微生物などによる分解作用を受け、強度的に劣化している場合が多く、乾燥すると全く原型を留めないまでに変形するものすらある(澤田:1977)。そのため、埋没出土木材をこのような崩壊から守るためには適切な保存処理が必要である。実用化されている処理法の一つにポリエチレングリコール(PEG)含浸法がある。この方法は木材全体の約90%を占める空隙にPEGを充填し形状を保持する方法である。著者らはこのPEG含浸法を拡散理論に準拠して解析し、処理時間の推算法を提出した。さらに、PEG含浸速度に及ぼす温度、PEG濃度、木目の影響を明らかにした(河越ら:1990, 同:1991, 同:1991)。また、保存処理の簡略化と長期保存に関する基礎資料を得るため自然乾燥法についても検討し、乾燥過程における収縮・変形について乾燥理論に基づき解析した(河越ら:1992, 同:1993)。PEG含浸法と自然乾燥法を比較すると、PEG含浸法は出土木材の形状保持の点では自然乾燥法よりも優れているが、処理に長時間を要し、重量増加が大きく、かつ、強度的にも衝撃に対して脆いという難点を有している。一方、自然乾燥法は、簡便ではあるが、劣化の少ない針葉樹に対してしか用いることができず、適用範囲が限られている。

本研究では、PEG含浸法や自然乾燥法の持つ難点を克服するため、保存科学の分野では全く新しい超臨界乾燥法による保存法を試みた。超臨界乾燥法は、電子顕微鏡の試料作成に用いられており(田中:1975)、細胞のような脆弱な材料でも変形を起こさず乾燥できるので、劣化の激しい出土木材の保存処理に対しても有効であると考えられる。さらに、含浸物質が超臨界状態の二酸化炭素であり、水中を拡散するPEG分子に比べて分子量はるかに小さいため、含浸処理に要する時間が短縮され、PEG含浸法の最大の難点である保存処理の長期化の問題が解決できる。そこで、超臨界乾燥法を遺跡出土木材の保存処理に応用し、処理条件、及び処理後の状態変化について実験的に検討した。

2. 超臨界乾燥法の原理

乾燥による材料の変形や歪みの主な原因は材料に含まれる液体の表面張力であり、界面が材料中を通過するとき表面張力が物体に作用し、材料を変形させる。従って、変形を起こさずに乾燥させるためには、界面を持たない超臨界流体中で乾燥させればよい(田中:1975)。本実験では、超臨界流体として取扱が容易で、かつ安全な二酸化炭素を用いた。超臨界乾燥に先立ち、超臨界二酸化炭素の木

材への浸透を容易にするため、前処理として木材中の水分をエタノールで、次いでエタノールと二酸化炭素の双方に可溶な酢酸イソアミルで置換する必要がある（田中：1975）。

図1に、超臨界乾燥の原理を説明するため、二酸化炭素の状態図を示した。二酸化炭素の臨界点(E点)における温度、圧力はそれぞれ304.6K

(31.4℃), 7.37MPa (72.8気圧)であり、これ以上の温度、圧力では超臨界状態になる。乾燥試料を入れた密閉容器内に温度 T_1 で液体二酸化炭素を注入し、A点の状態にする。このとき、試料は液体二酸化炭素の中に完全に浸るようになる。次に加熱し容器内の温度を上げると、状態はB点、C点、D点へと移行する。A点からB点に移行するに従って気相体積が減って液相体積が増加し、B点で容器内の二酸化炭素は全て液体になる。さらに温度を上げてC点を超えると超臨界状態になる。超臨界乾燥は超臨界状態のD点(温度 T_2)で行い、試料内に超臨界流体が完全に浸透した後、容器内の二酸化炭素を抜き取る。即ち、容器内の圧力を温度 T_2 の等温線に沿って減少させ、大気圧(G点)に至るまで減圧する。G点で容器を開いて試料を取り出し、超臨界乾燥を終了する。本実験では $T_1=263.2\text{K}(-10^\circ\text{C})$, $T_2=308.2\text{K}(35^\circ\text{C})$ とした。

ここで注意すべきは、A点(初期状態)をF点(臨界点における比容積)よりも左側にあるようにすることである。もし、A点がF点よりも右側にある、例えば、A'点とすると、状態は温度の上昇と共に $A' \rightarrow B' \rightarrow C' \rightarrow D'$ と変化する。このとき $A' \rightarrow B'$ の間では気相体積が増えて液相体積が減り、B'点で全て気相になるため、気液界面が必ず試料を横切る。このときに表面張力が作用するため、たとえ超臨界乾燥を行っても、収縮、変形を起こす可能性がある。

3. 実験装置及び方法

試料は、元興寺文化財研究所から提供された出土木材から平板状試料を19個、立方体状試料を18個、合計37個を作成した(表1参照)。表1に示した寸法(a, b, c)は直交座標(X, Y, Z)軸方向の値である。Z軸は木材の軸方向にとったが、本実験で使用した出木材には直径が小さいものもあったため、X軸とY軸は必ずしも半径方向、接線方向とは一致しない。樹種の同定は木材組織の顕微鏡観察(島地・伊東：1982)に基づいて行った。その結果、シラカシ、ハンノキ、ヌルデ、マツと同定できた(ハンノキとヌルデに関しては元興寺文化財研究所による同定結果に拠った)。

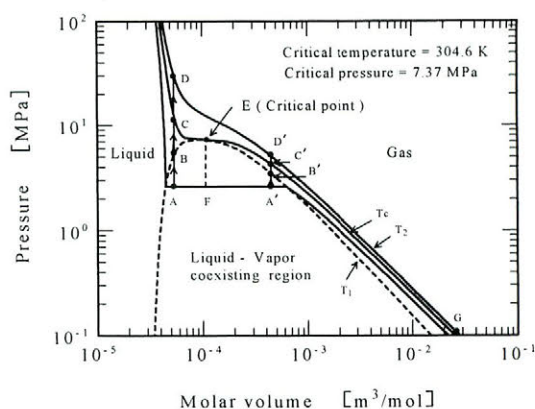


図1 二酸化炭素の状態図

Fig.1 Pressure-volume diagram with a parameter of temperature for carbon dioxide

表 1 実験に用いた試料の寸法、重量、体積、前処理、乾燥条件

Table 1 Dimensions, weights, volumes, and drying conditions used in this work

試料番号	樹種	乾燥方法	前処理	温度 ℃	初期重量 [g]		絶乾重量 [g]	寸法 [mm]				体積 [cm ³]		含水率 [%]	体積収縮率 [%]	有効拡散係数 [cm ² /day]		図3～5に使用される記号			
					空気中重量	水中重量		a				b				c	初期		絶乾	エタノール含浸系	酢酸アミル含浸系
								前	後	前	後	前	後								
1	シ	自然	×		9.562	0.434	1.469	21.98	16.13	21.74	11.38	19.14	16.13	9.144	2.961	550.9	67.6	—	▼		
2			○		11.368	0.570	1.777	22.37	22.25	21.07	20.40	22.95	22.30	10.817	10.122	539.7	6.4	—			
3	ラ		○		16.457	0.697	2.354	26.19	26.84	24.03	23.78	23.31	23.21	15.788	14.814	599.1	6.2	—			
4			○		8.053	0.383	1.245	20.04	17.90	20.17	19.22	18.52	17.99	7.484	6.155	546.8	17.8	—	▽		
5	カ		○	25	6.023	0.249	0.900	15.40	12.39	17.61	17.05	21.33	21.10	5.784	4.457	589.2	22.9	—			
6	シ	臨界	△		16.621	0.684	2.225	26.57	13.77	24.05	19.62	24.98	20.83	15.965	5.574	647.0	65.1	—			
7			×		10.540	0.386	1.430	21.63	16.52	20.93	7.87	22.47	18.59	10.172	2.417	637.1	76.2	—			
8			○		4.446	0.174	0.579	5.01	4.89	28.01	25.82	32.50	31.47	4.288	3.497	667.9	18.4	0.312	—		
9			○		4.678	0.211	0.732	5.70	5.35	24.15	21.81	32.56	31.23	4.484	3.639	539.1	18.8	0.264	0.170		
10	イ		○		4.943	0.230	0.792	26.16	24.61	30.40	26.95	6.18	5.84	4.729	3.742	524.1	20.9	0.360	0.530		
11			○	25	3.948	0.213	0.620	4.19	4.40	24.12	21.30	37.05	34.86	3.743	3.269	536.8	12.7	0.264	0.177		
12	ヌ		○		4.700	0.193	0.717	5.32	4.91	25.39	23.93	33.42	30.57	4.517	3.592	555.5	20.5	0.312	0.369		
13		臨界	○		5.774	0.296	0.951	27.64	25.91	32.46	29.51	6.12	6.57	5.489	5.023	507.2	8.5	0.360	0.529		
14	ツ		○	18	2.120	0.092	0.283	3.89	3.78	22.72	20.57	22.99	21.76	2.032	1.692	649.1	16.7	0.240	0.126		
15			○	22	1.984	0.909	0.295	3.95	3.81	21.77	20.08	22.07	21.12	1.899	1.616	572.5	14.9	0.192	0.130		
16	ゲ		○	25	2.153	0.116	0.367	4.62	4.76	20.22	18.42	21.85	19.36	2.042	1.690	466.7	17.2	0.240	0.098		
17			○	27	1.813	0.081	0.275	3.29	3.35	21.92	20.31	24.08	23.02	1.736	1.566	559.3	9.8	0.312	0.105		

試料番号	樹種	乾燥方法	前処理	温度 〔℃〕	初期重量 [g]			絶乾重量 [g]	寸法 [mm]				体積 [cm ³]		含水率 [%]	体積収縮率 [%]	有効拡散係数 [cm ² /day]		図3~5に使用される記号		
					空气中重量	水中重量	中重量		a		b		c				初期	絶乾		エタノール含浸系	酢酸/アミル含浸系
									処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後							
18		自然	×		8.129	0.251		0.918	18.41	7.87	20.72	11.94	20.70	7.92	7.898	1.541	785.5	80.5	—	▲	
19			○		9.782	0.434		1.112	19.38	18.36	22.66	20.97	21.34	19.41	9.371	7.604	771.8	18.9	—		
20	ヌ		○		8.645	0.240		0.827	20.10	16.56	17.26	17.04	23.97	23.21	8.428	6.913	945.3	18.0	—		
21	ル	臨界	○		7.925	0.205		0.831	18.91	18.17	21.61	19.94	18.93	17.02	7.737	6.164	853.7	20.3	0.528	0.664	
22			○	25	3.491	0.091		0.397	25.47	24.20	26.96	24.62	4.96	4.83	3.408	2.874	779.3	15.7	0.336	0.159	
23	デ		○		4.787	0.166		0.511	5.14	4.88	24.88	23.13	36.25	33.70	4.632	3.800	836.8	18.0	0.288	0.096	
24			○		4.697	0.131		0.524	4.96	5.06	28.36	25.01	32.53	30.38	4.579	3.843	786.4	16.1	0.312	—	
25		自然	×		7.547	0.390		1.305	19.45	10.30	19.93	17.00	18.51	15.11	7.175	2.646	478.3	63.1	—	—	■
26			○		9.294	0.420		1.428	20.62	19.56	20.28	19.30	21.27	8.76	8.896	7.845	550.8	11.8	—	—	
27	ハ		○		7.874	0.150		0.826	18.78	16.30	22.31	21.30	18.71	18.15	7.835	6.302	850.0	19.6	—	—	
28	ン	臨界	○		10.542	0.234		1.092	20.77	17.48	21.49	20.83	23.11	21.58	10.316	7.854	865.4	23.9	0.528	—	□
29	ノ		○	25	4.352	0.132		0.486	23.44	21.61	26.53	23.96	6.79	6.30	4.223	3.261	795.5	22.8	0.312	1.341	
30	キ		○		4.108	0.125		0.482	5.81	5.27	23.53	22.35	29.19	27.60	3.991	3.253	752.3	18.5	0.288	2.884	
31			○		4.185	0.075		0.468	5.77	4.74	23.22	22.64	30.71	29.25	4.113	3.138	794.2	23.7	0.288	0.133	
32		自然	×		14.304	1.481		4.445	25.03	23.60	21.64	20.40	25.28	23.93	12.856	11.521	221.7	10.4	—	—	◆
33			○		14.524	1.783		5.447	24.44	23.58	22.50	21.95	23.03	23.22	12.770	12.018	166.6	5.9	—	—	
34	マ		○	25	10.031	1.087		3.569	20.62	19.95	21.88	19.62	19.79	22.02	8.946	8.355	181.1	6.4	0.230	0.254	
35		臨界	○		2.864	0.305		0.939	23.64	22.95	25.17	24.08	4.13	4.14	2.560	2.288	250.0	7.6	0.287	0.413	◇
36	ツ		○		3.136	0.421		1.260	5.06	4.84	23.46	22.69	23.01	22.65	2.716	2.509	148.9	8.1	0.195	0.080	
37			○		2.712	0.263		0.846	5.18	4.93	21.56	21.21	21.34	21.02	2.450	2.180	220.6	8.5	0.087	0.045	

(注)前処理 ○：エタノール含浸後に酢酸ソアミルを含浸させた。 △：エタノールのみ含浸させた。 ×：無処理

3.1 前処理

容量500cm³のガラス瓶にエタノールを300cm³入れ、この中に試料を懸垂した。ガラス瓶は恒温槽の中に設置して瓶内のエタノール温度を一定に保った。ほとんどの測定は25℃で行ったが、液温度の影響を調べるため、一部の実験は18℃及び22℃で行った。試料重量は、電子天秤を用いて床下秤量法により液中に懸垂した状態で測定した。測定は5分間隔で行い、データはRS-232Cを介してパーソナルコンピュータに直接入力し、解析した。測定は重量変化が認められなくなった時点で終了した。次いで、ガラス瓶内のエタノールを酢酸イソアミルと入れ替えて、エタノールの場合と同様の測定を行った。

3.2 超臨界乾燥

乾燥装置として日立臨界点乾燥装置HCP-2形を用いた。試料室(チャンバー)は容積99cm³の高圧密閉容器である。

以下の実験を行った：(I)エタノール含浸後に酢酸イソアミルを含浸させる通常の前処理をした後、超臨界乾燥：(II)エタノールで置換した後、酢酸イソアミルの含浸を省略して、超臨界乾燥：(III)前処理を全く行わないときの超臨界乾燥：(IV)通常 of 自然乾燥。実験Iから超臨界乾燥による出土木材の収縮・変形が測定できる。実験II及びIIIは前処理の簡略化についての検討である。実験IVは超臨界乾燥と自然乾燥の比較を行うための実験であり、同じ木材の同一部位から作成した試料を用いた。

前処理を行った試料をチャンバー内に入れて密閉した後、容器内を-10℃に保った状態で試料が完全に浸漬されるまで液体二酸化炭素を注入した。このときの圧力は約55気圧であった。その後、チャンバー内の温度を35℃に上げ、超臨界状態にした。このとき、圧力は80～110気圧に達した。この状態で約1～5時間放置した。その後、排気バルブを開き大気圧にまで減圧し、試料を取り出した。取り出し直後の試料からの酢酸イソアミルの匂いは強烈で、まだ試料中に酢酸イソアミルが残存していたので、空気中に放置して残存している酢酸イソアミルを放散させた。その後、乾燥剤としてシリカゲルを入れた密閉容器内に乾燥試料を入れて24時間以上放置した後重量及び寸法を測定し、これを絶乾重量及び絶乾寸法とした。

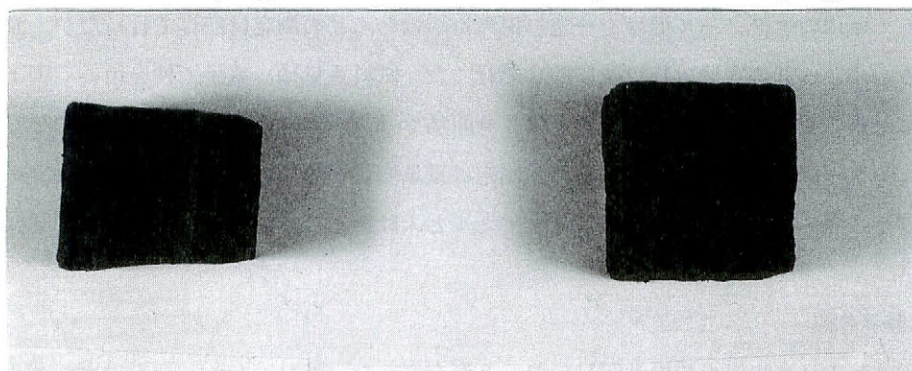
4. 実験結果及び検討

4.1 超臨界乾燥と自然乾燥

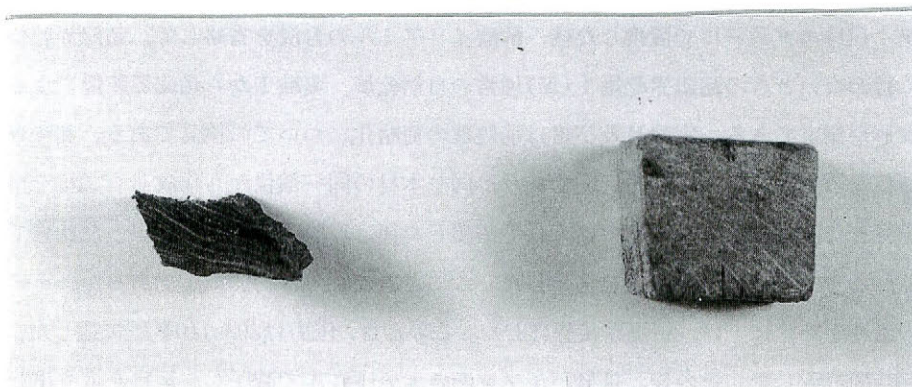
写真1にシラカシの超臨界乾燥と自然乾燥による処理前後の状態を示した。この写真から分かるように、自然乾燥の場合には収縮が甚だしいが、超臨界乾燥の場合にはほとんど収縮していない。また、乾燥処理後の試料の明度を比較すると、自然乾燥後の試料は黒ずんでいるのに対し、超臨界乾燥後の試料は白く、明度が高い。このような明度の違いは、前処理に用いた有機溶媒(エタノール、酢酸イソアミル)が木材中の色素成分を溶解した(含浸後の有機溶媒は淡黄色を呈していた。特にハンノキの場合に顕著であった)ためと考えられる。

自然乾燥
Natural drying

超臨界乾燥
Supercritical drying



乾燥前
Before drying



乾燥後
After drying

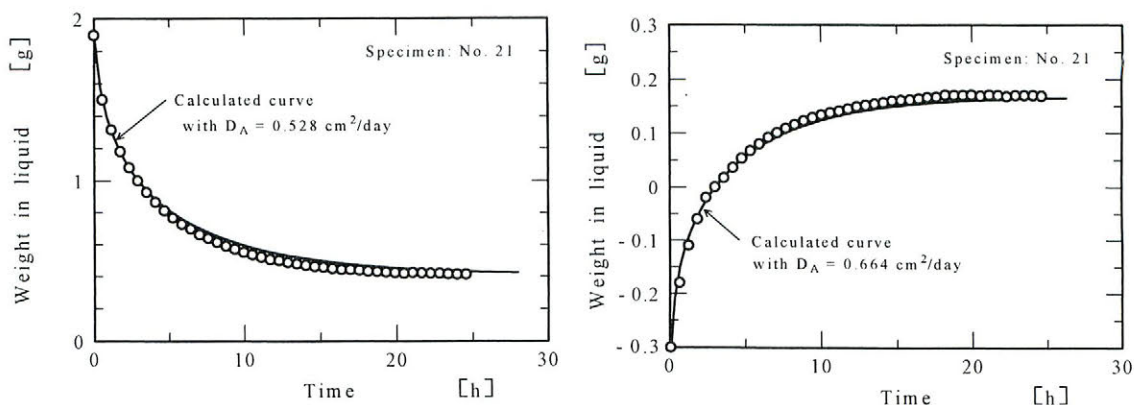
写真 1 自然乾燥と超臨界乾燥による処理前後の試料の状態変化

Photo 1 Change of shape of specimens before and after treatment by natural drying and supercritical drying

4.2 薬液の含浸による重量変化曲線

エタノール、及び酢酸イソアミル含浸系の重量変化曲線（液中重量）の典型例を図2に示した。エタノール含浸系の場合は、エタノールの密度が水の密度よりも小さいので、図2-(a)のように試料重量は時間とともに減少する。図中の実線は後述の拡散モデルによる計算値である。実測値は計算値とほぼ一致しており、拡散モデルが適用できることが分かる。

一方、酢酸イソアミル含浸系の場合には、酢酸イソアミルの方がエタノールより密度が大きいので、図2-(b)に示したように、試料重量は時間とともに増加する。この場合にも実測値は拡散モデルによる計算値とほぼ一致し、拡散モデルが適用できることが分かる。



(a) エタノール含浸系

(a) For ethanol system

(b) 酢酸イソアミル含浸系

(b) For isoamylacetate system

図2 液中試料重量の経時変化

Fig.2 Variation of weight of specimen suspended in liquid with time

4.3 拡散モデルによる解析

拡散成分は木材中の空隙（細孔）を通して移動する。その移動機構として分子拡散，密度差に基づく対流などが考えられる。PEG含浸の場合には，拡散理論に準拠して解析できた（河越ら：1990，同：1991，同1991）。本実験で使用したエタノール，酢酸イソアミルのいずれもPEGに比べれば低分子であるので，PEG含浸の場合よりも木材組織の影響が小さく，さらに分子拡散に近いことが予想される。そこで，本研究でも拡散理論に基づいた解析を試みる。

エタノール含浸系では分子拡散係数がエタノール濃度によってかなり変化するので，この影響を考慮した数値解を求め，拡散係数を一定とした場合の解析解と比較した（付録I参照）。その結果，拡散係数の濃度平均値を用いれば両者の間には大差のないことが分かったので，ここでは簡単化のため有効拡散係数 D_A を一定として解析した。酢酸イソアミルの場合は，拡散係数と濃度の関係が定かでないが，エタノール含浸系と同様に考え，有効拡散係数は一定として解析した（付録II参照）。このようにして求めた有効拡散係数の測定結果を表1にまとめて示した。

もし，拡散分子の移動が木材組織の影響を受けるならば，その主因子は木材中の空隙率と考えられる。空隙率 ϵ と初期含水率 η の間には $\eta = (\rho_w / \rho_s) \{ \epsilon / (1 - \epsilon) \}$ の関係がある：ここで， ρ_w は水の密度， ρ_s は木材実質の密度で，樹種に無関係に $\rho_w / \rho_s = 1.547$ である（河越ら：1992）。すなわち， $\{ \epsilon / (1 - \epsilon) \}$ と含水率 η の間には比例関係があるので，空隙率 ϵ の代わりに含水率 η を用いることができる。

図3にエタノール含浸系の有効拡散係数 D_A 対含水率 η のプロットを示した。図3から分かるように， D_A はほぼ $0.25 \sim 0.35 \text{ cm}^2/\text{day}$ の範囲にあり，含水率の影響はあまり認められない。また，表2に示したように，一部の実験では温度を $18 \sim 25^\circ\text{C}$ と変え，樹種もシラカシ，イヌマキ，ヌルデ，ハン

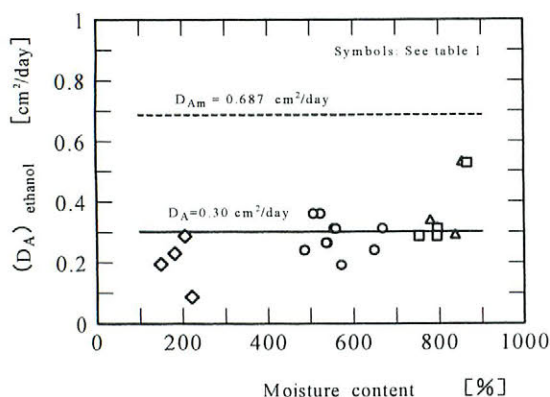


図3 エタノール含浸系の有効拡散係数と含水率の関係

Fig.3 Plots of effective diffusion coefficients against moisture content for impregnation with ethanol

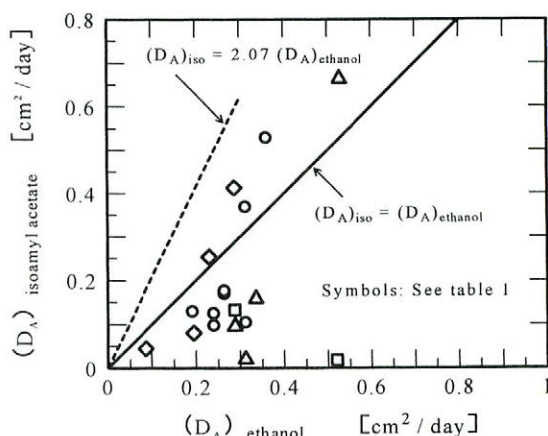


図4 酢酸イソアミル含浸系の有効拡散係数とエタノール系の有効拡散係数の比較

Fig.4 Comparison of effective diffusion coefficients in ethanol system with ones in isoamylacetate system

ノキと変えて測定したが、温度、樹種の影響はほとんど認められなかった。また、PEGの場合には認められた木目の影響（河越・石垣：1991）もほとんど認められない。従って、エタノール含浸系の場合、本実験条件下では $D_A = 0.3 \pm 0.05 \text{ cm}^2/\text{day}$ と見なすことができる。この系の平均分子拡散係数 D_{Am} は $0.687 \text{ cm}^2/\text{day}$ である（付録I参照）ので、 $D_A/D_{Am} \approx 0.44$ となる。

上述のように有効拡散係数は分子拡散係数に近い値になっているので、同一試料に対するエタノールと酢酸イソアミルの両含浸系の有効拡散係数の比は分子拡散係数の比に近くなっていることが予想される。酢酸イソアミル含浸系の平均分子拡散係数 D_{Am} は $D_{Am} = 1.42 \text{ cm}^2/\text{day}$ である（付録II参照）ので、酢酸イソアミルとエタノールの分子拡散係数の比は約2.07になる。そこで、図4に酢酸イソアミル含浸系の有効拡散係数を同一試料のエタノール含浸系の有効拡散係数に対してプロットした。図中の破線は分子拡散係数の比から予測される値を示す。この図から分かるように実測値は破線で示されるこの関係よりも小さくなっており、かつ、試料間の差異も大きい。酢酸イソアミルもエタノールも共に鎖状構造を持っているが、酢酸イソアミルの方がエタノールよりも約3.5倍長い。このため、木材構造の影響がエタノールの場合よりも強く、上述の予測値よりも小さくなり、試料による差異が大きくなったと考えられる。このため、正確な推算は難しいので、ここでは、簡単化のため、酢酸イソアミル含浸系の有効拡散係数はエタノール含浸系のそれに等しいとする。

4.4 超臨界乾燥

超臨界状態の保持時間（すなわち超臨界乾燥時間）は超臨界二酸化炭素が試料内に完全に含浸されるのに要する時間であるので、超臨界炭酸ガスの有効拡散係数が分かれば、拡散モデルに基づいて推算できる（河越・石垣：1990）。チャンバー内の圧力は二酸化炭素の注入量によって若干変化するが、ここでは簡単化のため臨界圧力とすると、超臨界炭酸ガス中の酢酸イソアミルの分子拡散係数は11.5

cm²/day と推算できる (付録Ⅲ参照)。超臨界流体中の有効拡散係数は、上述のエタノール含浸系の場合と同様に、分子拡散係数の44%であるとする、 $D_A = 11.5 \times 0.44 = 5.06 \text{ cm}^2/\text{day}$ となる。

4.5 処理時間

以上の結果を用い、エタノール及び酢酸イソアミル含浸系の浸漬時間を推算する。例として、本実験の Run-2 で用いた試料 ($a=2.237\text{cm}$, $b=2.107\text{cm}$, $c=2.295\text{cm}$) について、飽和度99.9%に達するのに要する浸漬時間を計算する。直方体に対するこの所要浸漬時間は、次式から算出できる (河越・石垣:1990)。

$$t_p = \frac{0.636}{D_A \{ (1/a^2) + (1/b^2) + (1/c^2) \}} \quad (1)$$

上式からエタノール及び酢酸イソアミルの所要含浸時間の合計は6.8日 (=3.4+3.4) と求められた。次に超臨界乾燥の所要時間を推算すると、(1)式から $t_p = 0.20\text{日} = 4.8\text{時間}$ となる。従って、超臨界乾燥に要する時間は、前処理も含めて約7.0日 (=6.8+0.20) と求められる。

比較のため、同一の試料について PEG 含浸の場合について同様の推算を行う。有効拡散係数は PEG 濃度により若干変化するが、広葉樹の場合には $D_A = 0.2 \text{ cm}^2/\text{day}$ の一定と見なすことができる (河越・石垣:1991)。従って、5段階含浸法を用いるので全所要時間は、 $5 \times 5.11\text{日} = 25.6\text{日}$ となる。これから分かるように、超臨界乾燥法は PEG 含浸法の約1/4の時間で処理できることが分かる。

4.6 収縮と変形

前述のように、Z軸は樹木の軸方向と一致するが、X及びY軸方向は必ずしも半径方向及び接線方向とは一致しないため、各方向の収縮率と含水率の間の一般的な関係を見出すことはできなかった。ここでは、総括的な値として次式で定義される体積変化率 δ_v を取り上げ、これと劣化度の指標と考えられる含水率の関係を調べた。

$$\delta_v = \frac{(\text{初期体積}) - (\text{乾燥後体積})}{(\text{初期体積})} \quad (2)$$

図5に立方体試料の場合の体積変化率と含水率の関係を示した。この図には、自然乾燥の場合と超臨界乾燥の場合の結果が併せて示されている。このプロットから、自然乾燥の場合には体積変化率と含水率の間に比例関係が存在することが分かる。厳密には樹種の影響もあると考えられるが、本実験で用いた試料では試料間の差異の方が大きく、樹種の影響を明らかにすることはできなかった。

超臨界乾燥の場合には、収縮率は自然乾燥に

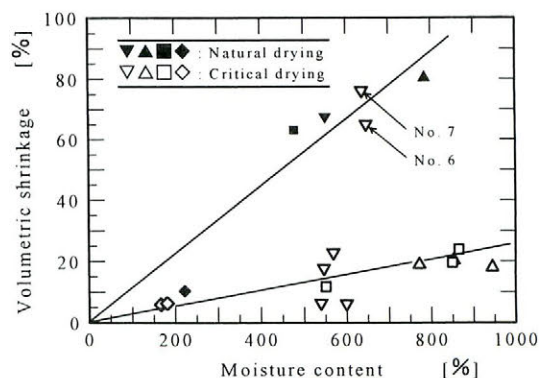


図5 自然及び超臨界乾燥での体積収縮率と含水率の関係
Fig.5 Relation between volumetric shrinkage and moisture content for critical drying and natural drying

比べて非常に小さい。収縮率と含水率の間の比例関係は自然乾燥の場合ほど明確ではないが、比例定数は自然乾燥のその1/4程度である。また、表1に示したように、試料 No. 6 及び No. 7 は前処理がエタノールのみ、及び無処理の場合であり、図5に示した結果から、酢酸イソアミルを含浸させない限り超臨界乾燥の効果は現れないことが分かる。

5. 結 言

超臨界乾燥法による遺跡出土木材の保存処理を試みた。その結果、出土木材をほとんど収縮・変形させることなく乾燥させることができた。処理後の出土木材の明度は明るくなり、自然乾燥させた場合よりも自然な木質感が得られた。以上のように、超臨界乾燥は遺跡出土木材の処理に適していることが分かった。

本研究で用いた超臨界乾燥装置は電子顕微鏡の試料作成用装置であるため、乾燥できる試料は小型のものに限られた。本方法を実用化するためには、大型の乾燥装置を用いた大型試料の実験が必要である。また、水を超臨界流体とした超臨界乾燥を行えば、エタノール及び酢酸イソアミルによる前処理の必要がなくなり、処理時間が一層短縮される。これらに関しては今後の研究課題とする。

謝 辞

本研究に用いた出土木材は、元興寺文化財研究所から提供して戴きました。同時に、同研究所の増澤文武氏、植田直見氏、川本耕三氏からは貴重な助言を戴きました。超臨界二酸化炭素中の分子拡散係数の推算に関しましては、横浜国立大学工学部物質工学科化学工学教室の船造俊孝博士の御教示を戴きました。また、日本たばこ産業株式会社たばこ中央研究所の大日向肇氏からは超臨界乾燥に関する貴重な情報を提供して戴きました。ここに記し、これらの方々に対し深く感謝いたします。

〈付録 I〉有効拡散係数の濃度依存性を考慮した解析法

エタノール水溶液系の場合、エタノールの分子拡散係数は濃度依存性が強く、拡散係数を一定として扱うことはできない。拡散係数が濃度に依存する場合、厚さ a の無限平板に対する 1 次元拡散方程式は次式で表される：

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_A \frac{\partial w}{\partial z} \right] \quad (A-1)$$

ここで、 t は時間、 w は拡散成分の局所濃度、 z は拡散距離、 D_A は有効拡散係数である。

木材中へのエタノールの含浸が全て分子拡散によるものではないが、ここでは簡単化のため、有効拡散係数 D_A の濃度依存性を分子拡散係数の場合の濃度依存性で近似する。分子拡散係数 D_{AM} と体積分率の関係がグラフで表されている（化学工学便覧：1978）ので、体積分率を重量分率 X に換算した。この関係は $X \approx 0.5$ を軸としたほぼ左右対称な下に凸の曲線である。そこで、この関係を 6 次式で近似

し、次式で表した：

$$\frac{D_{AM}}{D_{AO}} = 1 - 2.078X + 3.902X^2 - 21.35X^3 + 53.37X^4 - 50.11X^5 + 16.27X^6 \quad (A-2)$$

この関数は $x = 0.51$ で最小値 ($=0.291$) をとり、 $X = 0$ 及び $X = 1$ で最大値 ($=1.0$) となる。ここで、 D_{AO} は $X = 0$ におけるエタノールの分子拡散係数であり、後述の Wilke-Chang の式から $D_{AO} = 1.204 \text{ cm}^2/\text{day}$ (25°C) と推算できる。また、分子拡散係数の濃度平均値 D_{Am} は次式から計算される：

$$D_{Am} = \int_0^1 D_{AM} \cdot dw = 0.0286 \text{ cm}^2/h = 0.687 \text{ cm}^2/\text{day} \quad (A-3)$$

(A-1) 及び (A-2) 式を用いて拡散方程式の数値解を Crank-Nicolson 法により求めた。拡散距離 (板厚) の分割数を 100 等分としたときの計算結果を図 A-1 に示した。縦軸は、試料内の平均濃度の経時変化を重量変化に換算し、 $\bar{\Psi}$ ($= (M - M_0) / (M_\infty - M_0)$) で表した：ここで、 M_0 は初期重量、 M_∞ は絶乾重量、 M は任意の時間 t における重量である。横軸は無次元時間 $\theta = D_{Am} t / d^2$ ： d = 板厚 / 2 である。図 A-1 には、比較のため拡散係数を一定 ($D_A = D_{Am} = \text{一定}$) した場合の解析解も破線で示した。分子拡散係数は濃度によって大幅に変化する (最大値 / 最小値 ≈ 3.5) にも関わらず、拡散係数として上述の平均値 D_{Am} を用いれば、両者の間には大差がないことが分かる。

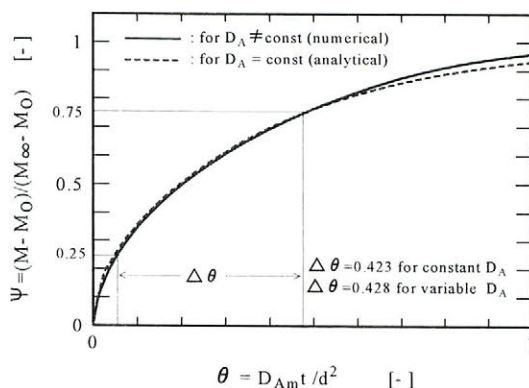


図 A-1 拡散係数一定の場合と拡散係数が濃度の関数とした場合の拡散方程式の解の比較

Fig.A-1 Comparison of solutions for constant diffusion coefficient with that for variable diffusion coefficient

有効拡散係数 D_A は次のようにして算出した。まず、 $\bar{\Psi}$ が 0.25 から 0.75 に増加するのに要する時間 Δt を測定する。次に、 $\bar{\Psi}$ の計算値が同じく 0.25 から 0.75 に増加するのに要する無次元時間 $\Delta \theta$ を求める。 θ の定義から、 Δt と $\Delta \theta$ の間には $\Delta \theta = D_A \Delta t / d^2$ の関係があるので、有効拡散係数は $D^A = (\Delta \theta / \Delta t)$ で算出できる。図 A-1 に示したように、 D_A として (A-2) 式を用いたときは $\Delta \theta = 0.423$ 、 D_A を一定としたときは $\Delta \theta = 0.428$ となり、両者の差は高々 1% 程度である。

なお、任意の辺長 (a, b, c) の直方体の解は図 A-1 で与えられる無限平板の解 $\bar{\Psi}(a, t)$ を用いて次式で与えられる (河越：1990)：

$$\bar{\Psi}(a, b, c, t) = 1 - \{1 - \bar{\Psi}(a, t)\} \{1 - \bar{\Psi}(b, t)\} \{1 - \bar{\Psi}(c, t)\} \quad (A-4)$$

〈付録 II〉酢酸イソアミルーエタノール系の分子拡散係数

無限希釈溶液の場合、分子拡散係数は次の Wilke-Chang の式を用いて推算できる (Wilke ら：1955)。

$$D_{A0} = 6.4 \times 10^{-3} \frac{T \sqrt{(\xi M)_2}}{\mu_2 V_1} \quad (A-5)$$

ここで、 D_{A0} は分子拡散係数 [cm^2/day]、 T は絶対温度 [K]、 M は分子量、 μ は粘度 [cP]、 V は沸点における分子容 [cm^3/mol]であり、添字の1は溶質、2は溶媒を表す。 ξ は会合係数であり、エタノールの場合は $\xi=1.5$ である（化学工学便覧：1978）。酢酸イソアミルの場合は $\xi=1.0$ とした。本実験系では、無限希釈溶液として、溶質がエタノールで溶媒が酢酸イソアミルの場合とその逆の溶質が酢酸イソアミルで溶媒がエタノールの二つの場合が考えられる。

含浸初期では、酢酸イソアミルが溶質、エタノールが溶媒と考えることができる。この場合の拡散係数を上式を用いて推算すると $D_{A0}=0.651\text{cm}^2/\text{day}$ (25°C)となる。また、含浸末期にはエタノールが溶質、酢酸イソアミルが溶媒と考えることができ、このときには推算値は $D_{A0}=2.19\text{cm}^2/\text{day}$ (25°C)となる。ここでは簡単化のため、両者の平均値 $D_{Am}=1.42\text{cm}^2/\text{day}$ を用いる。

〈付録Ⅲ〉超臨界二酸化炭素中における酢酸イソアミルの分子拡散係数

超臨界二酸化炭素中における二成分系の拡散係数の推算法に関して船造ら（1992）は次の簡便式を提案している：

$$\frac{Sc}{Sc_0} = 1 + 2.18 \left[\frac{M_w}{m_w} \right]^{-0.089} \left[\frac{F}{A} \right]^{1.12} \quad (A-6)$$

ここで、 $Sc (= \mu / \rho D_{Am})$ はSchmidt数、 Sc_0 は1気圧におけるSchmidt数、 M_w 及び m_w は分子量で、前者は大分子、後者は低分子の分子量を表す。 $F = \chi / (1 - \chi)^2$ 、 $\chi = v / v_0$ であり、 v は溶媒のモル容積、 v_0 は溶媒の最小自由拡散容積である。また、 A は拡散と粘度の衝突積分の比である。それぞれの値の推算法は船造らの文献に詳細に記されているので、ここでは結果のみを示す： $M_w = 130.18$ 、 $m_w = 44.01$ 、 $v = 97\text{cm}^3/\text{mol}$ (圧力7.38MPa、温度308.2K)、 $v_0 = 27.3\text{cm}^3/\text{mol}$ (308.2K)、 $\chi = 3.55$ 、 $F = 0.545$ 、 $A = 0.91$ 、 $Sc_0 = 1.80$ である。これらの値を(A-6)式に代入すると、 $Sc = 3.81$ と求められる。また、 ρ = 溶媒の密度 $= m_w / v = 0.454\text{g}/\text{cm}^3 = 454\text{kg}/\text{m}^3$ 、 μ = 溶媒の粘度 $= 23 \times 10^{-6}\text{Pa}\cdot\text{s}$ (化学工学便覧：1978)であるから、この系の分子拡散係数 D_{Am} は次のように求められる：

$$\begin{aligned} D_{Am} &= (\mu / \rho) / Sc = (23 \times 10^{-6} / 454) / 3.81 \\ &= 1.33 \times 10^{-8}\text{m}^2/\text{s} = 0.479\text{cm}^2/\text{h} = 11.5\text{cm}^2/\text{day} \end{aligned}$$

参 考 文 献

化学工学協会編（1978） 化学工学便覧（第4版）. 丸善, p.68-71.

河越幹男・石垣 昭（1990） 遺跡出土木材のPEG含浸処理に関する理論的考察. 考古学と自然科学 22, p.95-102.

- 河越幹男・石垣 昭 (1991) 遺跡出土木材へのPEG含浸処理速度に及ぼす樹種, PEG濃度, 及び温度の影響. 考古学と自然科学 23, p.1-11.
- 河越幹男・石垣 昭 (1991) 遺跡出土木材へのPEG含浸処理速度に及ぼす木目の影響, 考古学と自然科学 24, p.69-75.
- 河越幹男・百村敬一・石垣 昭 (1992) 遺跡出土木材の乾燥と変形, 考古学と自然科学 26, p.1-14.
- 河越幹男・百村敬一・石垣 昭 (1993) PEG含浸処理を施した遺跡出土木材の乾燥と変形, 考古学と自然科学 27, p.69-78.
- 澤田正昭 (1977) 化学からみた「保存科学」の現状. 化学の領域 第31巻, p.1082-1090.
- 島地 謙・伊東隆夫 (1982) 図説木材組織. 地球社.
- 田中敬一 (1975) 臨界点乾燥法とその走査電子顕微鏡への応用. 電子顕微鏡 10, p.44-50.
- Funazukuri T., Y. Ishiwata and N. Wakao (1992) "Predictive Correlation for Binary Diffusion Coefficients in Dense Carbon Dioxide" A. I. Ch. E. J. , Vol. 38, p.1761-1768.
- Nishiura, T. and S. Imazu (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 (Bremerhaven, German), p.107-118.
- Wilke C. R. and P. Chang(1955) "Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions" A. I. Ch. E. J. , Vol. 1, p. 264-270.

Preservation Treatment of Waterlogged Wood by Supercritical Drying

Mikio KAWAGOE and Yohko TANIJIRI

Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology

22 Yata-machi, Yamato-Koriyama, Nara 639-11, Japan

The supercritical drying method have been employed to prepare samples of cell for the electron microscope, as this drying method does not distort tender materials such as cells. In the present study, to prevent waterlogged woods from being distorted, the supercritical drying method was applied to the preservation of waterlogged woods, employing carbon dioxide as a supercritical fluid.

As a result we found a slight distortion of the waterlogged woods, using five species of wood as test pieces. This fact indicates the supercritical drying is an effective method for preservation of waterlogged woods. Further, we investigated the prediction of immersion time in ethanol and isoamyl acetate for preparation of the supercritical drying. It was found that total time required for the supercritical drying including the immersion in ethanol and isoamyl acetate is about a quarter of the previous PEG impregnation method.