

## 出土木材への浸透過程に及ぼす重合物質の分子量の影響

石垣 昭・河越幹男

### 1. 緒 言

著者らは水浸出土木材への含浸物質の浸透過程を一定の形状を持つ固体内部への拡散現象と見なして解析し、PEG4000含浸途中における出土木材重量の経時変化が拡散理論による計算値と良く一致することを見出した。この重量変化曲線から有効拡散係数を求め、理論式をもとに出土木材の大きさ、形状と含浸処理時間の関係を示す計算式を求めた(河越・石垣：1990)。さらに樹種、PEG濃度、処理温度による影響や木口、板目、柾目の各面からの拡散係数の違いを求めこれを報告した(河越・石垣：1991)。

しかし、出土木材の保存処理において、樹種(例えばクリ、カシ、クヌギ、コナラ等の環孔材)やその劣化状態の違いによってPEG4000による含浸処理の際に収縮や変形などの問題を生じる場合があることが報告され(植田・井上・松田・増沢：1989)、その際、含浸処理中の重量変化曲線にも異常が認められるとされている(酒井：1990)。また出土材の含水率によって保存処理に適するPEGの分子量が異なることも指摘されている(Hoffmann：1984)。これらの事実は出土木材の樹種、劣化状態によってPEGの分子量、濃度とその浸透過程に影響することを示している。そこでこの研究では上述のように、特に含浸処理の際に問題が発生しやすい広葉樹環孔材を用いて出土木材への浸透過程における分子量の影響について基礎的知見を得る研究を行った。

これまでPEGの含浸中の出土材を切断してPEGの内部への浸透状態を調査した研究事例や、顕微鏡的観察による出土木材組織へのPEGの浸透性について分子量の違いによる差異の研究がなされている(例えばHoffmann：1983および1984)。しかし、含浸物質の浸透過程の経時変化を分子量の観点から非破壊的に直接観察した事例は少ない。

著者らは出土木材試料を用いて低分子量の $\alpha$ -ブチルアルコールの浸透過程の経時変化をX線で非破壊的に直接観察する方法を研究したことがあり(上田・石垣：1986)、今回はこの方法を水溶性高分子の浸透過程の研究に応用した。ただ、PEGの浸透状態をX線で調べることは技術的に困難なので、今回の研究では異なった重合度を持つ3種のポリアクリル酸を用いX線吸収強度の大きいセシウム塩として、その希薄水溶液による出土木材への浸透過程をX線法で研究した。

## 2. 実験方法

### 2. 1. 試料片の作成と含浸液の調製法

奈良国立文化財研究所より提供された広葉樹出土材（キリ）を試料とした。これはこの試料では早材部と晩材部が肉眼的にも明瞭で孔圏部が早材部に集中し浸透状態が観察しやすいためである。樹種は木材組織の顕微鏡観察によって同定した（島地・伊東：1988）。試料の均質な部分の近傍より、木口、板目、柁目の各面を持つ一辺が約3cmの立方体を4個分切り出し試料片として使用した。これらの試料片の平均含水率は約500%である。

含浸物質としてアルドリッチ社製の平均分子量が2,000, 5,000および90,000のポリアクリル酸を使用した。この3種類の水溶液を炭酸セシウムで正確に中和し、セシウムイオン濃度が0.1mol/lとなるように各含浸液の濃度を調整した。また低分子量の酢酸セシウムの0.1mol/l水溶液を比較対照のために使用した。ポリアクリル酸はセシウム塩としているため遊離の酸の平均分子量よりもイオン式量が大きくなっている。

### 2. 2. 試料片の含浸法

試料片の木口面を水平方向に保持し、深さ6cm、内径6cmのガラス製容器の底面や壁面に触れないように静置して調製済みの4種の含浸液を満たしてから浸漬液の蒸発を防ぐため容器に蓋をし室温（25℃）で浸漬した。浸漬開始直後より所定の時間経過時に試料片を取り出しX線写真撮影し、撮影後は次の撮影時間までその都度浸漬を続行した。

### 2. 3. X線撮影条件

X線照射はソフテックス社製の軟X線装置 SOFTEX C-60を使用した。フィルムは富士フィルム社製の高解像度X線フィルム SOFTEX Ix を使用し、X線源より58cmの距離にカセットに装着したフィルムを水平に置き、その上に試料片の各面を密着して所定の照射条件（30kv, 4mA, 5分間）で撮影した。

### 2. 4. X線画像の画像処理

現像したX線写真フィルムをライトボックスに置き、背面から照明をあてながら必要な部分の画像を画像処理装置に取り込みコンピュータで処理した。画像の取り込み部分はCCDカメラ（画素数：横方向510画素、縦方向492画素）とレンズ（ $f=25\text{mm}$ ）からなり、画像処理装置のフレームメモリに画像信号を取り込む。フレームメモリはPIAS社製LA-500を用いた。このフレームメモリは1画面あたり画像サイズ512×512、濃淡8ビットで、4画面を備えている。フレームメモリの制御、および基本画面処理プログラムを登載したROMをパーソナルコンピュータに実装しており、画像入出力、フレームメモリ上の画素アクセス、および平滑化、ヒストグラム平坦化等の基本的な処理は本ライブラリを使用した。パーソナルコンピュータとしては日本電気社製PC-9801VXを使用し、これにハードディスク（40MB）を増設した。モノクロプリンタは日本電気社製PC-PR1000を、またカラープリンタはシャープ社製IO-725を使用した。画像処理は平滑化した後、画像の全ての濃度値においてヒスト



グラムの高さが同じになるように濃度変換する平坦化処理を行った。これらの処理は、見かけ上X線写真の原画像と濃淡が逆になる場合がある等の多少の難点はあるが含浸液の浸透状態をパタン化して観察するのに極めて適している。

### 3. 結 果

浸透状態のチェックは所定の時間経過ごとに300時間まで実施した。また、木口面のみでなく柁目面に垂直な方向からの撮影も同時に行った。ここではもっとも分かりやすい25時間と300時間経過時の結果で説明する。木口方向からの撮影結果を図1及び図2に、また柁目方向からの撮影結果を図3および図4に示す。予想通り一般的に分子量の小さい場合ほど浸透が速い。しかし、分子量の大きさによってその浸透過程に注目すべき差異が現れることが判明した。低分子量の酢酸セシウム水溶液での含浸では、部分的に浸透しやすい部分と浸透しにくい部分があり、初期の25時間後の段階では浸透しやすい領域としにくい領域に大別できるが、時間の経過とともに出土木材内にほぼ通常の拡散過程によって浸透していく状態が認められ、300時間経過後の浸透状態(図2および図4左上)は拡散理論により計算した濃度分布とパタンがよく一致している。また比較的分子量のポリアクリル酸(平均分子量2,000)のセシウム塩水溶液でも、酢酸セシウムより浸透速度は低下するが、ほぼ同様な拡散過程で物質移動が起こっている。しかしながらこれよりやや大きい分子量のポリアクリル酸(平均分子量5,000)のセシウム塩水溶液では今回使用した試料の環孔材では孔圏部と孔圏外の部分とで浸透状態に明らかに差があらわれた。さらに高分子量のポリアクリル酸(平均分子量90,000)のセシウム塩水溶液では全般的に浸透がさらに遅くなり、まず孔圏部への浸透が起こり、引き続き孔圏外への浸透に局部的に差があり浸透むらを生じやすいことが判明した。概して分子量の増加とともに浸透むらは著しくなる。このことは木口方向から撮影した結果から明白であるが、柁目面に向かって撮影した結果も初期に木口から孔圏部の道管を通じての浸透が優先して起こる状態が明瞭に観察された。

著者らは既に軟X線の吸収強度が水分と $\alpha$ -ブチルアルコールで異なる事実をもとに出土木材への $\alpha$ -ブチルアルコールの浸透過程をX線法で研究した(石垣・上田:1986)が、この際、水分と固く結合した成分(主としてホロセルロース)の分布が $\alpha$ -ブチルアルコールと水分を置換した後のX線画像から判別する方法を見出した。今回もこの方法によって今回使用した環孔材のホロセルロースの分布を調べたところ、孔圏外の部分が多い晩材部に分布していることが観察された。従って今回の広葉樹環孔材での知見から、まず大きな道管を通じて孔圏部への拡散が起こり、ついで孔圏部からホロセルロースの多い孔圏外の部分の細胞組織内への二次的拡散がおこると考えることができる。この二次的拡散は分子量が大となる程局所的な浸透むらを生じやすい。このことは出土木材のホロセルロースを主成分とする細胞壁が局所的に分子量による排除効果を示す部分があることを示唆している。また、これ以外にも同一の出土材試料でも、初期に浸透しやすい部分と浸透しにくい部分では分子量の影響はさらに大きくなる傾向がある。PEGとポリアクリル酸塩の違いはあるが、これによって比較的高分



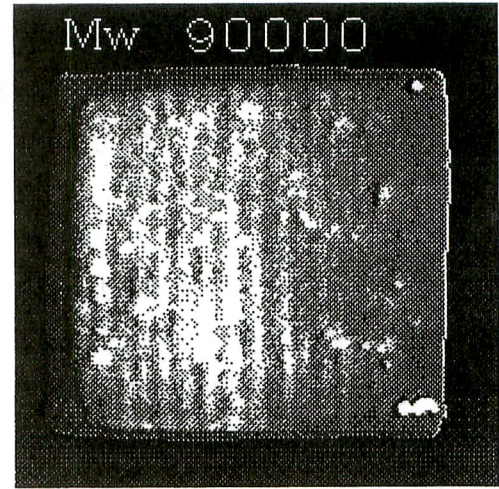
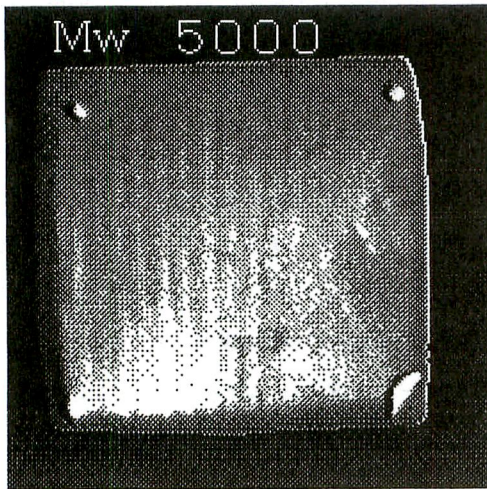
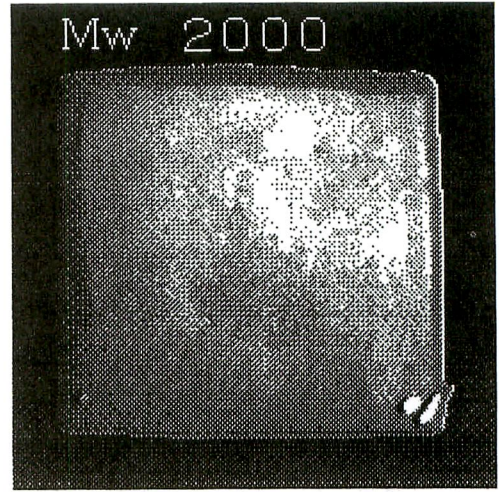
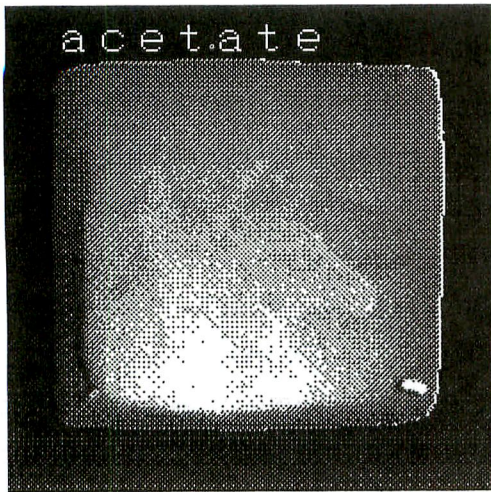


図1 25時間後の酢酸セシウムとポリアクリル酸セシウムの浸透パターン (木口面)

Fig.1 Patterns of the infiltration of cesium acetate and cesium polyacrylates after 25hrs.(From the X-ray photograms of the cross sectional faces)



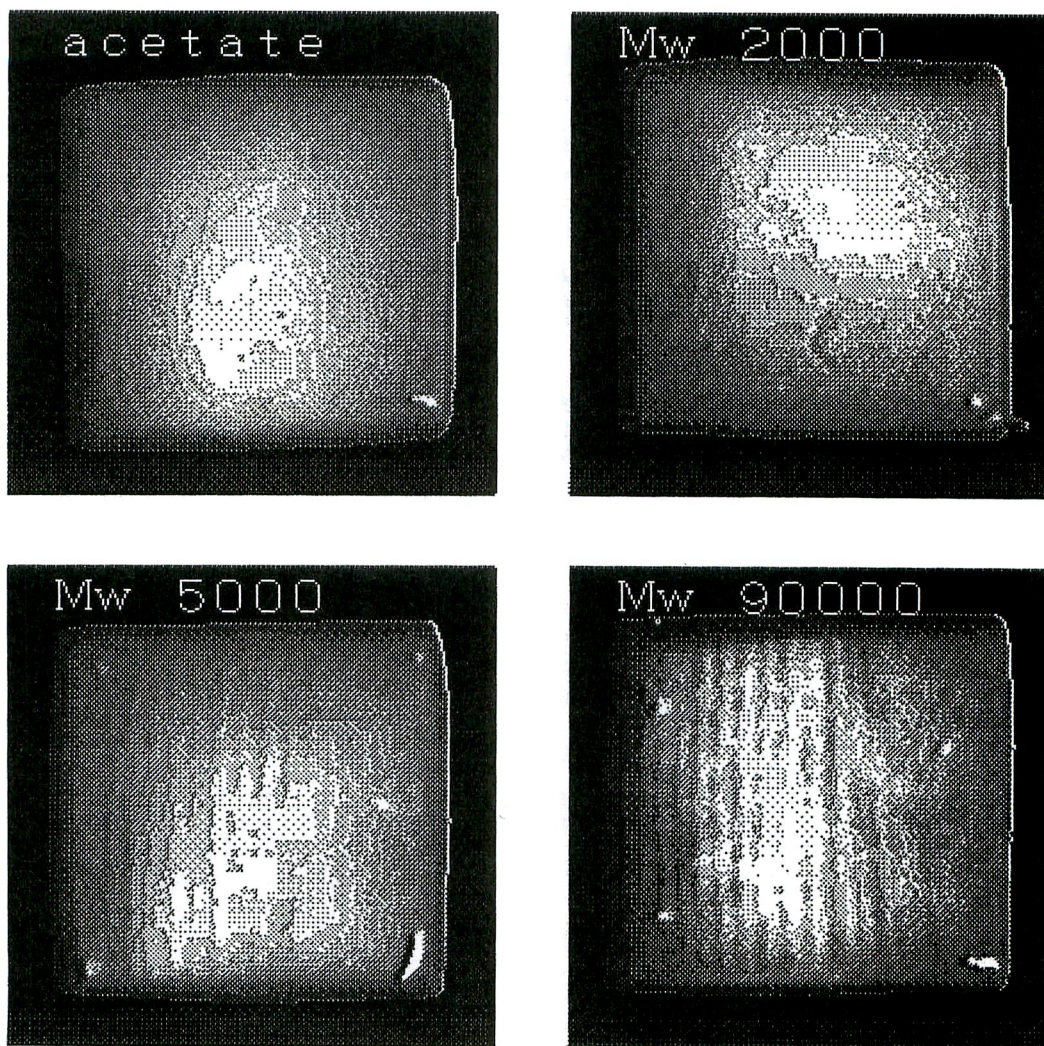


図2 300時間後の酢酸セシウムとポリアクリル酸セシウムの浸透パターン (木口面)

Fig.2 Patterns of the infiltration of cesium acetate and cesium polyacrylates after 300hrs.(From the X-ray photograms of the cross sectional faces)



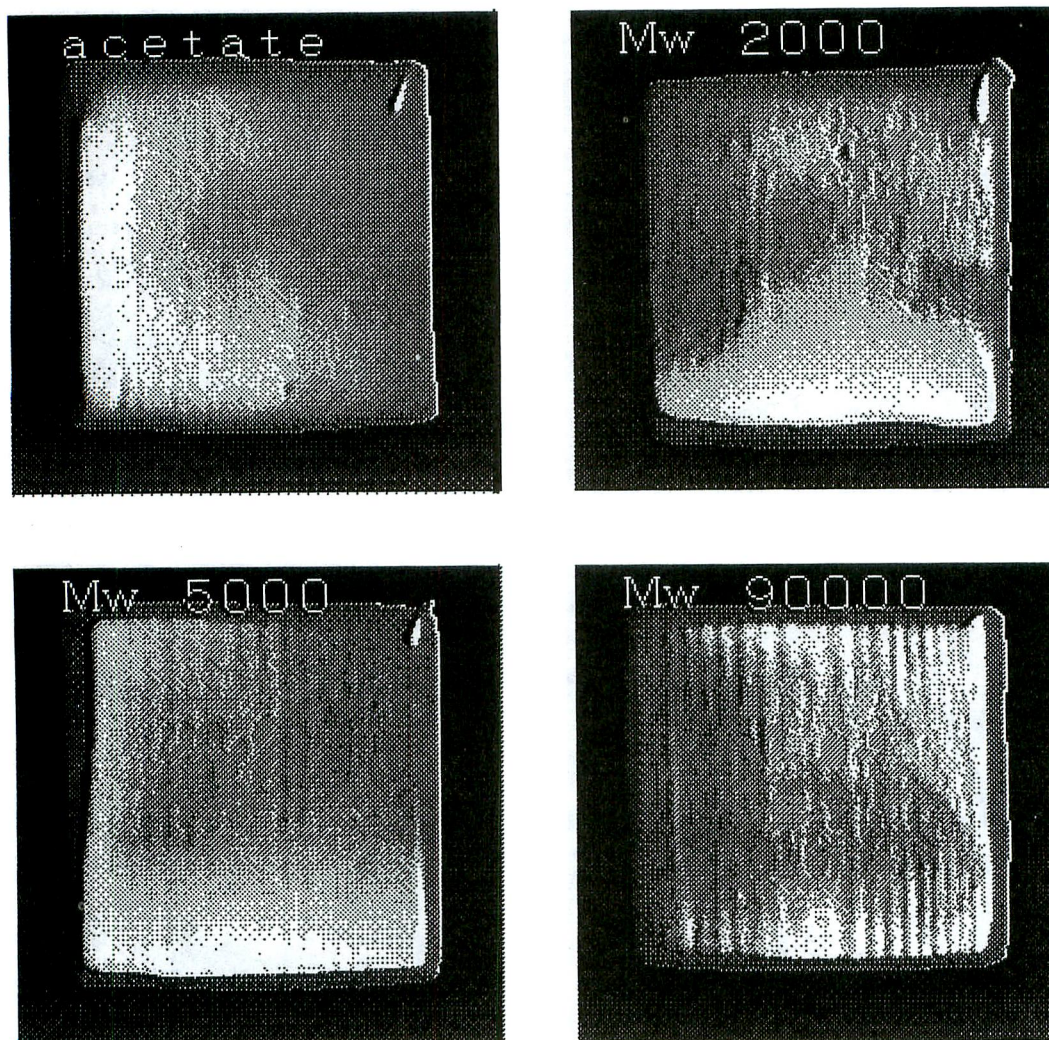


図3 25時間後の酢酸セシウムとポリアクリル酸セシウムの浸透パターン（柁目面）

Fig.3 Patterns of the infiltration of cesium acetate and cesium polyacrylates after 25hrs.(From the X-ray photograms of the radial faces)



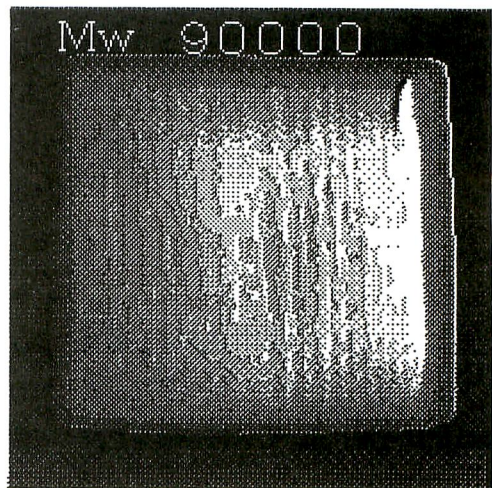
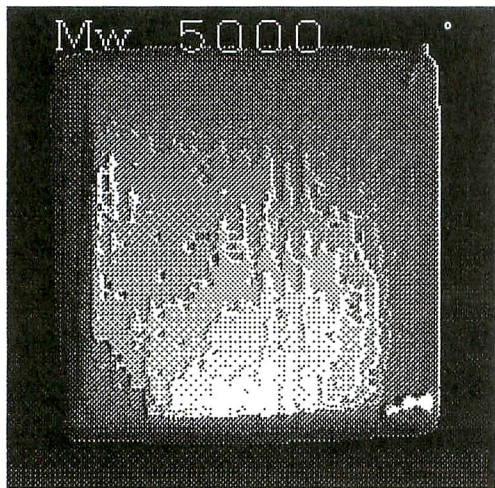
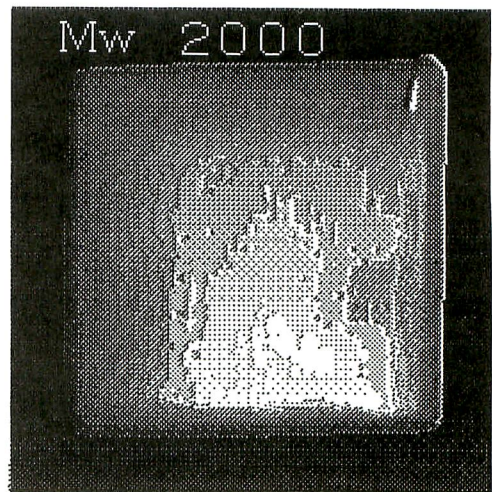
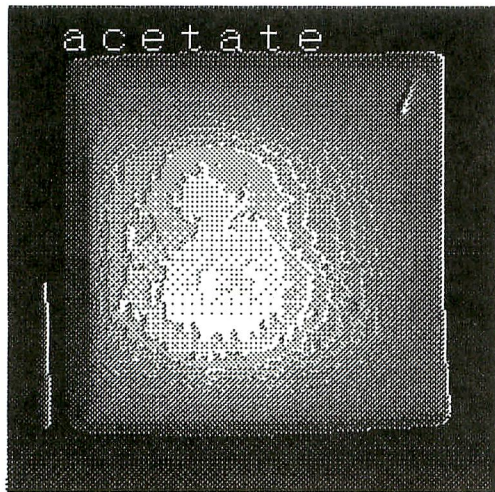


図4 300時間後の酢酸セシウムとポリアクリル酸セシウムの浸透パターン（柁目面）

Fig.4 Patterns of the infiltration of cesium acetate and cesium polyacrylates after 300hrs.(From the X-ray photograms of the radial faces)



子量の含浸物質を浸透させる場合の出土材への浸透過程に対する分子量の影響を解明する手がかりを得ることができた。

#### 4. 考 察

水浸出土木材に含まれる成分は基本的にはリグニンとホロセルロースが主成分である。出土木材のホロセルロースはヘミセルロースとセルロースがほぼ同等に分解していることが報告されている（高妻・湊・片山：1990）。このことは出土材のホロセルロースがもともと非晶性のヘミセルロースと結晶性は低下しているものの依然配向度を保持しているセルロースよりなる高度に水和した生物系ゲルを形成していることを示している。このような生物系ゲルは基本となる高分子鎖が高次的に集合して物理的網目構造を構成しており、このような生物系ゲルの基本的性質として次の3種の機構による保水性が挙げられている（筏：1988）。

- 1) 水素結合による材料分子への水分子の捕獲
- 2) 毛细管現象による多孔質材料内部への水の浸透
- 3) 浸透圧差による材料の水膨潤

水浸出土木材の保水性も以上の3種の機構によると考えられるが、木材のリグニンは芳香族炭化水素の骨格を持ちホロセルロースよりも保水性は少ない。加えて出土木材のリグニンは現生材のそれより縮合が進んでいることが指摘されており（南，玉井：1979），このように縮合が進んで高度に三次元化した架橋高分子の水和による膨潤は少ないと考えられる。従って出土材の保水性は大部分が多糖類のホロセルロースによっている。リグニンは出土木材組織の細胞間物質として出土木材の原型を保持し、これに化学的に結合したゲル状のホロセルロースが保水性を保っている構造を考えることができる。

一般に水を溶媒する膨潤状態の多糖類ゲルは、多糖類分子の周辺に水素結合によって強く束縛された異常水の領域と浸透圧によって保持された自由水の領域が含まれているとされている。この異常水の量はホロセルロースと近縁な構造を持つ天然高分子の多糖類であるグリコサミノグリカン類では繰り返し二糖単位当たり20~30個の水分子が結合しているとされるが、全体から考えると含水ゲル中の大部分は自由水であるとしている（筏：1988 前出）。出土木材のホロセルロースは代表的な生物系ゲルであって水浸状態で膨潤した細胞組織の溶媒の水分が自然乾燥によりゲル外へ抜け出すと収縮し、出土材のリグニンによって形状が保持されている細胞組織もこれによって変形を起こす。そこで出土材中の水分をPEGのような含浸物質で充分置換することによってこの収縮を防止できる。ただこのような含浸物質はホロセルロースに強く結合した異常水を排除してまでホロセルロースと強く水素結合するとは考えにくい。従って、PEGのような含浸物質が置換できるのは大部分が自由水に限定されると考えて良いであろう。

比較的分子量の大きい含浸物質がこのようなゲル内部に拡散する場合、細胞組織の腐食の程度が大



大きく物理的網目が粗いゲルの場合は網目を通過しやすく自由水との置換が円滑に行われるが、逆に腐食の程度が少ない部分では、多糖類の骨格が近接し、緊密な物理的網目構造を持っており、水分はほとんどが多糖類に強く束縛された異常水であって自由水が少なく、含浸物質の内部への浸透は遅いと考えられる。例えば著者らによるトープチルアルコールを含浸物質としたX線による研究では、PEG4000よりもはるかに分子量が低いにもかかわらず局所的に水分とトープチルアルコールが極めて置換しにくい部分が存在することを見出した(石垣・上田:1986, 前出)。ただ、この場合はゲルの外部へ拡散する自由水が少ないのでゲルが直ちに収縮することはない。この二つの中間の腐食状態のゲルの場合、含浸物質の分子の大きさによってゲル内部への透過性に差が生じると考えられる。このことは今回のポリアクリル酸塩による研究の結果から裏付けられた。この場合は含浸物質の分子またはその集合体の大きさがゲルの物理的網目を通過できる限界を超え、容易に通過できない場合、内部への物質移動が制限される。しかし、内部の自由水のゲル外部への物質移動は制限されないので、ゲル内外の物質移動にアンバランスを生じる。このようなゲル内外の物質移動のアンバランスによる浸透圧の差がゲルの収縮をひき起こし出土木材の変形につながると考えられる。

以上のことは含水率が高い出土材や低い出土材よりも、中間の出土材に保存処理中のトラブルを発生しやすい事実(Hoffmann:1984, 前出)と関連している。特に、高濃度のPEG4000含浸の際に起こりやすい含浸処理中の収縮現象が低分子量のPEG400では起こらない事実(酒井:1990, 前出)も高濃度で分子同志が絡み合って会合し、見かけの分子量が巨大化しやすい長鎖のPEG4000では上記のようなゲルの物理的網目の存在による排除効果によりゲル内部への拡散が希薄溶液の場合より阻害されやすいとして理解できる。また、クリ、カシ、クヌギ、コナラ等の代表的な環孔材でこのような異常な収縮現象が起こりやすく、針葉樹で起こりにくい事実(植田・井上・松田・増沢:1989, 前出)も、このような環孔材では大きな道管が発達した孔圏部とそれ以外の部分で含浸物質の浸透性に大きな違いがあり局所的な含浸物質濃度のアンバランスが生じやすいことも一つの原因となると考えられる。また、逆に針葉樹や含水率が高くゲルの網目が粗い広葉樹の出土材ではこのようなアンバランスな浸透が起こることは少ないと考えることができる。

## 5. 結 言

ポリアクリル酸塩の希薄溶液を用いて出土広葉樹環孔材への浸透状態について分子量による影響を調べた。分子量2,000のポリアクリル酸塩では比較的均一に拡散による浸透が進行したが、分子量が5,000となると浸透の不均一性が現れることが判明した。分子量が90,000になるとこの傾向は極めて顕著になる。孔圏部と孔圏外の部分で浸透性に差があることが明白に認められ、全般的に見て、高分子量になるほど孔圏外への浸透が遅れる。この現象は孔圏外の部分に多く含まれる保水性ゲル(主としてホロセルロース)の物理的網目構造の存在と、その網目構造が木材組織の腐食の程度によって分子あるいはその二次的集合体の大きさによって排除効果を現す部分が存在することを示す。今回の広葉

樹環孔材での知見から大きな道管の発達した孔圏部に比較的速やかに道管を通じた拡散による浸透が起こり、ついでホロセルロースの多い孔圏外の部分の細胞組織内への二次的拡散による浸透が起こることが判明した。この二次的拡散は分子量が大となるほど拡散速度が低下するが木材組織の腐食状態によっても異なる。今回の成果によって比較的高分子量の含浸物質を浸透させた場合の浸透過程に対する分子量の影響を解明する手がかりを得ることができた。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、奈良国立文化財研究所・沢田正昭氏から試料の提供、並びに文献等につき貴重な御助言を戴きました。また、元興寺文化財研究所の増沢文武氏、並びに、植田直見氏、井上美知子氏からは出土木材並びにその保存処理等に関する貴重な御助言を戴きました。ここに記し深謝します。なお、本研究は平成2年度文部省科学研究費補助金試験研究B(2)の助成により行ったことを付記し感謝します。

## 参 考 文 献

- 筏 義人(1988) 生物系ゲルの基本的構造と性質. 高分子37巻:742-745.
- 石垣 昭・上田勝彦(1986) 遺跡出土木材へのt-ブチルアルコール浸透過程の非破壊的観測. 奈良工業高等専門学校研究紀要 第22号:69-74.
- 上田勝彦・石垣 昭(1986) 遺跡出土木材の保存液含浸過程分析用画像処理システム. 奈良工業高等専門学校研究紀要 第22号:57-62.
- 植田直見・井上美知子・松田隆嗣・増沢文武(1989) 陽イオン界面活性剤を用いた出土木材の保存処理. 日本文化財科学会第6回大会研究発表要旨集:29-30.
- 河越幹男・石垣 昭(1990) 遺跡出土木材へのPEG含浸処理に関する理論的考察. 考古学と自然科学 22:95-102.
- 河越幹男・石垣 昭(1991) 遺跡出土木材へのPEG含浸速度に及ぼす樹種, PEG濃度, 及び温度影響. 考古学と自然科学 23:1-11.
- 河越幹男・石垣 昭(1991) 遺跡出土木材へのPEG含浸速度に及ぼす木目の影響. 考古学と自然科学 24:69-75.
- 高妻洋成・湊 和也・片山幸士(1990) 出土木材の物性変化と成分の関係. 日本文化財科学会第7回大会研究発表要旨集:46-47.
- 酒井温子(1990) 出土材へのポリエチレングリコールの含浸速度について. 元興寺文化財研究 第34号:3-12.
- 島地 謙・伊東隆夫(1988) 日本の遺跡出土木製品総覧. 雄山閣出版:294.
- 南 亨二・玉井 篤(1979) 出土材のリグニンに関する研究. 考古学と自然科学 12:97-104.



- Hoffmann P.(1983) "A rapid method for the detection of polyethyleneglycol(PEG) in wood"  
Studies in Conservation, Vol. 28 : 189-193.
- Hoffmann P.(1984) "On the stabilization of waterlogged oakwood with PEG molecular size  
versus degree of degradation" Proceedings of The 2nd ICOM Waterlogged Wood Working  
Group Conference, Grenoble : 95-115.

## **Influence of Molecular Size on Infiltration Process of Waterlogged Wood with Polymeric Substance**

Akira ISHIGAKI and Mikio KAWAGOE

Department of Chemical Engineering, Nara National College of Technology  
22 Yata-machi, Yamato-Koriyama, Nara 639-11, Japan

The infiltration process of waterlogged ring-porous wood (moisture content abt. 500%) with cesium polyacrylate solutions (each  $\text{Cs}^+$  content 0.1 mol/l) was observed by X-ray absorption method. Three kinds of polyacrylic acids (Mwt. 2,000, 5,000 and 90,000) were used.

Typical homogeneous diffusion occurred in the infiltration with the smallest size of polyacrylate. However, in the infiltration of larger size of polyacrylate, the diffusion did not occur typically. Generally, polyacrylates first diffused into pore zone of the wood through large vessels and successively diffused into the other zone from the pore zone. The rate of successive diffusion was considerably influenced by molecular size. Those phenomena may be caused by hydrated swollen holocellulose gel contained in the cell wall, which excludes larger size molecules for infiltration into the fine network structure of the gel.