

リグノフェノールを用いた 出土木材の保存処理（Ⅰ）

—リグノフェノールの出土木材への吸着と強度および吸放湿特性—

片岡 太郎¹⁾・栗本 康司¹⁾・高妻 洋成²⁾

●キーワード：出土木材（waterlogged wood）、出土木材の保存（conservation of waterlogged wood）、リグノフェノール（lignophenol）、吸着（adsorption）、硬さ（hardness）、吸放湿（moisture absorption and desorption）

1. 緒言

遺跡の発掘調査にともない出土する木製品や自然木は通常、出土木材と呼ばれている。出土木材は、日本においては湿潤な環境から水浸しの状態で発見される場合がほとんどである。長い年月にわたり土中に埋没している間に、これらの木材は腐朽しており、容易に握りつぶせるほど脆弱になっているものも珍しくない。こうした出土木製遺物を博物館などで展示・保管するためには、必要な強度を付与して、乾燥し、安定状態となるように適切な保存処理を施す必要がある。

これまでに、出土木材の形状を如何に維持するかを主題として、樹種や劣化程度に応じた保存処理方法が考案されてきた（井上 1997, 今津 2003, 沢田 1997 など）。現在、全ての保存処理方法において共通していることは、薬剤含浸と乾燥・薬剤固化の2工程よりなることである。薬剤含浸工程は通常、薬剤置換法により、出土木材に含有される水分を適当な含浸強化剤に置換する工程である。乾燥・薬剤固化工程は、自然乾燥や真空凍結乾燥による溶媒の除去、あるいは薬剤の冷却固化や結晶化などを行う工程である。このような処理を行うことにより、出土木材の強度向上および寸法変化の抑止を達成することが

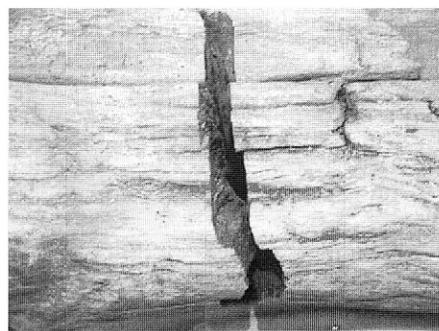


写真1 自重によって破損した保存処理後の出土木材
Photo.1 A cracking of waterlogged wood after conservation treatment

できる。

しかしながら、薬剤の含浸量を多くしなければならぬ遺物では、保存処理後の遺物の比重が大きくなる、すなわち自重が増加することにより、荷重の集中する箇所が破損することがある（写真1）。また、それに加え、運搬するときなどに与えられる振動などの負荷により、破壊が生じることが危惧される。

出土木材が、自重によって破損しないようにするためには、薬剤の充填量を少なくして保存処理後の重さを小さくしつつ、一方で展示・保管、運搬などに耐え得る十分な強度が得られるような保存処理方法を考えるべきであろう。出土木材の保存処理において、細胞壁に優先的

¹⁾ 秋田県立大学 木材高度加工研究所 〒016-0876 秋田県能代市海詠坂 11-1

²⁾ 独立行政法人文化財研究所 奈良文化財研究所 〒630-8577 奈良県奈良市二条町2丁目9-1

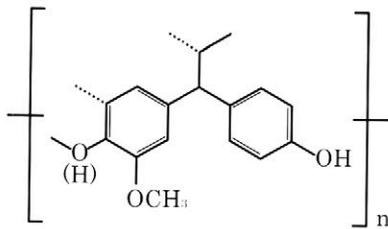


図1 リグノフェノールの化学構造式
Fig. 1 Chemical structure of Lignophenol

に吸着する材料を含浸薬剤として用いることができれば、本来の木材のように多孔質性を有しつつ、比強度を高くすることができるものと考えた。用いる薬剤は、木材の特性を活かし、本来の機能や物性を維持、付与できるような保存処理を目指す（沢田 2000）のならば、木材成分由来のものが望ましいと考えた。また、水分吸放湿にともなう木材実質の収縮・変形を抑えるためには、疎水性のものが望ましい。

このような薬剤の一つとして、リグノフェノール（図1）に着目した。リグノフェノールは、アセトンやアルコール類等の溶剤に可溶であり、木材成分のリグニンから誘導される新しい素材として近年注目されている。工業的には、ファイバーボード等の材料に含浸することで、強度の向上、疎水性の付与ができる薬剤として利用する研究が行われている（田中ら 2003, 斉藤ら 2005）。

本報では、リグノフェノールの出土木材細胞壁への吸着量を、出土木材の保存処理に一般的に用いられているポリエチレングリコール（PEG）の吸着量と比較検討するとともに、リグノフェノールまたはPEG吸着処理後の試料の強度特性と吸放湿特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料調製

試料としては、劣化状態ができるだけ均質で、複数の実験に十分な量を供試できる出土木材が必要となる。このような条件に見合う試料として、新潟県埋蔵文化財事業団より新潟県西蒲原郡吉田町「谷内 A 遺跡」から出土したムクノキ (*Aphananthe aspera*) 自然木の提供を受け、本実験に用いることとした。試料調製手順を図2に示す。亀裂、虫食い穴、節やアテがある部分を選んで25（繊維方向, L）×25（接線方向, T）×25（放射方向,

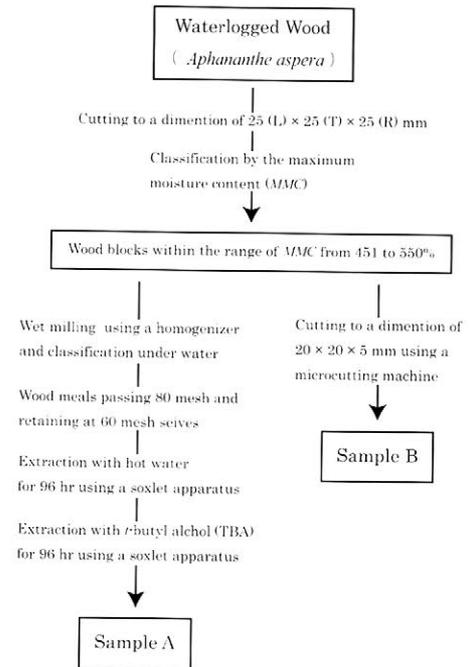


図2 試料調製の流れ
Fig. 2 Preparation procedures of wood meals (Sample A) and wood plates (Sample B)

R) mm の試料を作成し、減圧下で飽水処理した後、式(1)を用いて最大含水率 (MMC) を計算した。

$$u_{\max} = \left(\frac{R - \delta}{R} \times \frac{m_w}{m_w'} - 1 \right) \times 100 \quad (1)$$

ここに、 u_{\max} は最大含水率 (%), R は現生材の木材実質密度 (1.47 g/cm^3), δ は測定時における水の密度 (g/cm^3), m_w は飽水重量 (g), m_w' は水中重量 (g) である。

MMC が 451% 以上 550% 以下の試料のみを以下の実験に使用した。試料を水中でホモジナイザー（特殊機化工業株式会社製 T.K.HOMODISPERf model）を用いて粉砕した後、60-80 mesh 画分をソックスレー抽出器により温水抽出と *t*-ブチルアルコール（TBA）抽出をそれぞれ 96 時間連続して行い、乾燥させないまま Sample A とし、吸着実験に供した。一方、同様の含水率試料から切り出した辺長が 20 mm の正方形で厚さが 5 mm の木取りが異なる 3 種類の板状試験片（図3）を Sample B とし、硬さ試験に供した。

現生材ムクノキ（森林総合研究所材鑑室 標本番号 TWTw 1199）から、辺長が 20 mm の正方形で厚さが 5 mm の木口試験片を切り出し、吸放湿繰り返し実験に供した。

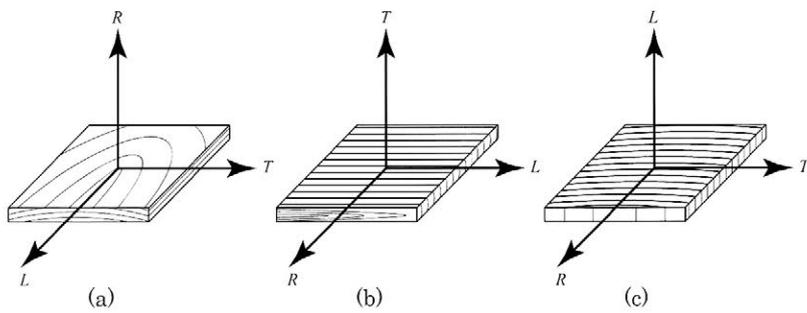


図3 板状試験片：(a) 板目木取り，(b) 柃目木取り，(c) 木口木取り

Fig. 3 Orthotropic wood plates: (a) L, T-plane, (b) L, R-plane, (c) R, T-plane

2.2 リグノフェノールの調製

相分離系変換システム—One Step Process—(船岡1995)に従いリグノフェノールを調製した。現生材スギ(*Cryptomeria japonica*)を供し、60-80 meshに分級した木粉をエタノール・ベンゼン混合溶液(1:2容)で一週間脱脂した。脱脂木粉10gに対して、100mlのp-クレゾールを10分間収着させた後、200mlの72%硫酸を加え常温で1時間激しく攪拌した。その後、反応物全量を脱イオン水に投入して、生じた不溶解沈殿物を遠心分離機(久保田製作所製8800 model)で分離・回収した。この操作を上澄みが中性になるまで繰り返した。中性になった沈殿物に100mlのアセトンを加え12時間攪拌後、アセトン溶液をろ過した。ろ液を濃縮後、ジエチルエーテルに滴下し、不溶解沈殿物を得た。得られた不溶解沈殿物をジエチルエーテルで繰り返し洗浄した。洗浄後の不溶解沈殿物のTBA抽出画分を五酸化ニリン上で減圧乾燥し、リグノフェノールとした。上記の操作で用いた全ての試薬は、和光純薬製試薬特級をそのまま用いた。

2.3 吸着実験

吸着媒にはSample Aを用いた。水系での吸着実験では吸着媒中のTBAを脱イオン水で置換し、また、TBA系では減圧下でTBAを用いて再度飽和させた試料を実験に供した。吸着質にはリグノフェノール、平均分子量400および3300のPEG(それぞれPEG 400およびPEG 4000と略す)を用いた。現生材では、PEGの吸着量はその分子量によって異なる。出土木材においても、同様の挙動を示すかどうかを検討するため、異な

る二種類の分子量のPEGを用いた。溶媒には、脱イオン水またはTBAを用いた。

吸着操作は次の通りである。100ml容のガラス製吸着管に、全乾重量が約2gとなるように吸着媒を秤り取り、これに所定濃度に調製した吸着質溶液を、全容量が100mlになるように添加し、秤量を行った。吸着管を20°Cまたは55°Cに設定したインキュベータ内にて、100rpmで一週間振とうした。その後吸着管を開管し、上澄

液をガラスフィルターでろ過した。ろ液は秤量瓶に秤り取り、濃度測定に供した。これと並行して、吸着媒を欠いたブランクテストを行い、初濃度の測定に供した。また、開管後吸着管中に残存しているもの全量を真空凍結乾燥し、その乾燥重量から吸着媒の全乾重量をもとめた。吸着量は上澄液の濃度差としてもとめ、濃度測定は真空凍結乾燥機を用いた重量法によった。なお、本実験においては、溶媒収着(白石ら1969)の吸着量に及ぼす影響は小さいと考えられたので、吸着量の補正は行わなかった。

2.4 板状試験片の保存処理

Sample Bを、水系での処理では減圧下で脱イオン水を用いて再度飽和させ、TBA系の場合では、減圧下でTBAに飽和させた後、辺長および厚み(処理前)を測定した。その後、55°Cで吸着質濃度5%に調製した溶液に吸着平衡に達するまで浸漬し(1週間)、真空凍結乾燥した。なお、Sample Bの木取り、吸着質と溶媒の組み合わせは表1のとおりである。乾燥後の重量(全乾重量)を測定した後、一ヶ月間20°C、65%RHの恒温恒湿室で調湿し、寸法(処理後)を測定した。

2.5 硬さ試験

2.4で調製した試験片を、圧縮ジグ(φ7mm)を取り付けた卓上型材料引張圧縮試験機(A&D社製STA-1150 model)を用いて、試験片の厚み方向(例えば、図3(a)ならばR方向)をクロスヘッドの負荷速度0.5mm/minでめり込み量が1mmになるまで変形させた(図4)。測定から得られた荷重-変位量曲線から、

表1 Sample Bの処理条件
Table.1 Conservation processing conditions of Sample B

| Sample name | Adsorbate | Solvent | Wood plate* |
|----------------|-------------|---------|-------------|
| LP (TBA)-a | Lignophenol | TBA | (a) |
| LP (TBA)-b | Lignophenol | TBA | (b) |
| LP (TBA)-c | Lignophenol | TBA | (c) |
| PEG (TBA)-a | PEG4000 | TBA | (a) |
| PEG (TBA)-b | PEG4000 | TBA | (b) |
| PEG (TBA)-c | PEG4000 | TBA | (c) |
| PEG (WATER)-a | PEG4000 | D.W** | (a) |
| PEG (WATER)-b | PEG4000 | D.W | (b) |
| PEG (WATER)-c | PEG4000 | D.W | (c) |
| None (WATER)-a | None | D.W | (a) |
| None (WATER)-b | None | D.W | (b) |
| None (WATER)-c | None | D.W | (c) |

* See Fig. 3

** Deionized water

変位量 0.2 mm になる時の荷重をもとめ、硬さ H (N) とした (図 5)。以上の強度試験は、各処理条件で 3 個の試験片を用いて、20°C、65%RH の恒温恒湿室内で行った。

2.6 吸放湿繰り返し実験

2.5 硬さ試験後の出土木材試験片 (木口木取りのみ、Fig. 3 (c) 参照) および 20°C、65%RH の恒温恒湿室内で調湿した現生材ムクノキ試験片を実験に供した。温度 20°C の恒湿室内にて、試験片を 20%RH に調節したデシケータ内に 24 時間置き、その後 90%RH に調節したデシケータ内に移して 24 時間置き、そのつど試験片の含水率をもとめた。この操作を 5 回 (216 時間) 連続して行った。なお、20%RH 環境は酢酸カリウム飽和水溶液、90%RH 環境は塩化カリウム飽和水溶液で調湿した。

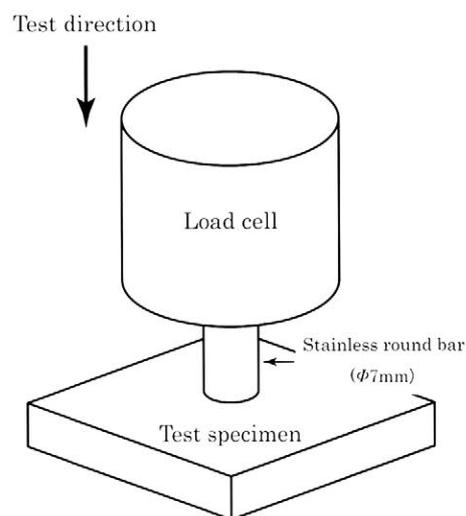


図4 強度試験の概要

Fig. 4 Experimental apparatus of hardness test

3. 結果と考察

3.1 吸着特性

3.1.1 吸着経過

吸着平衡に達するに要する時間を知るため、一定濃度

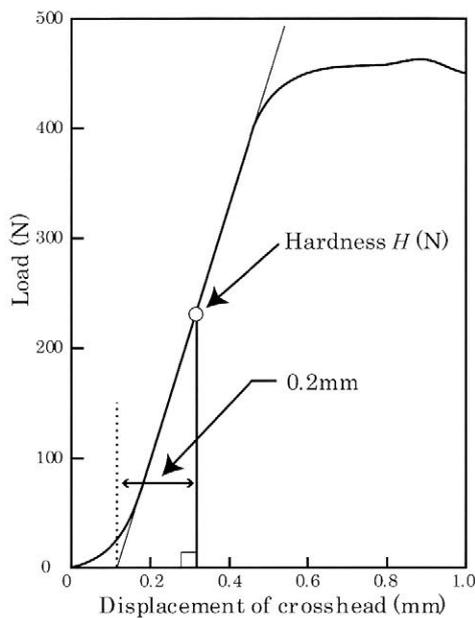


図5 クロスヘッドの変形量と荷重の関係

Fig. 5 Relationship between the displacement of crosshead and the load

の溶液 (0.03 g/g) を用いて吸着経過を測定した。

溶媒を水 (脱イオン水) とした系での PEG 400 および PEG 4000 について、吸着温度 55°C で測定した結果を図 6 に示す。PEG 400 は 3 時間までに吸着量が急速に増加し 6 時間で吸着平衡に達している。一方、PEG 4000 は PEG 400 と比較するとその吸着速度は遅いものの、同様に初期の吸着量が大きく増加し、その後漸増しながら 72 時間で吸着平衡に達している。低分子量 PEG の方が高分子量 PEG よりも吸着平衡に達するに要する時間が短くなったことは、吸着条件や樹種は異なるものの、木谷ら (1970) がレッドラワンの現生材を用いて行った実験結果と同様であった。こうした吸着平衡の時間差は、PEG 400 はその分子量が小さいため、容易に最終吸着表面まで到達して吸着平衡に達するのに対し、PEG 4000 は、吸着初期に吸着媒外部表面へ到達して急速に吸着量を増した後、外部表面に達した PEG が引き続き内部表面へ拡散移動すること、ならびに、先に吸着した低分子量画分が、より高分子画分によって置換されることによるものと考えられる。

次に、TBA 系でのリグノフェノール、PEG 400 および PEG 4000 について測定した結果を図 7 に示す。吸着温度は水系 (図 6) と同じ 55°C である。溶媒が TBA の場合でも PEG 400 および PEG 4000 の吸着経過は水の

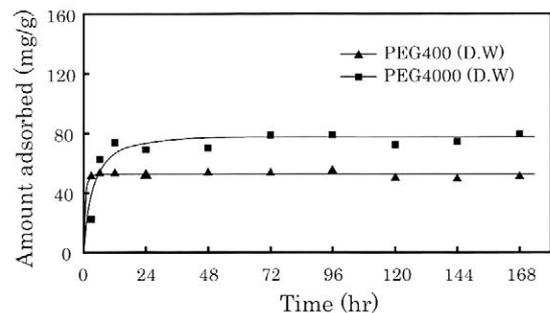


図 6 水系 55°C における PEG 400 および PEG 4000 の出土木材への吸着経過

Fig. 6 Time-course of adsorption of PEG 400 and PEG 4000 on waterlogged wood from deionized water at 55°C

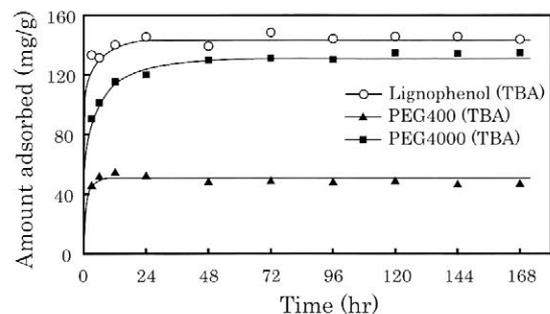


図 7 TBA 系 55°C におけるリグノフェノール、PEG 400 および 4000 の出土木材への吸着経過

Fig. 7 Time-course of adsorption of Lignophenol, PEG 400 and PEG 4000 on waterlogged wood from TBA at 55°C

場合と同様であり、低分子量 PEG の方が高分子量 PEG よりも吸着平衡に達するに要する時間が短いという挙動を示した。一方、リグノフェノールと PEG 4000 とを比較すると、リグノフェノールの吸着平衡が 24 時間で達成されており PEG 4000 よりもさらに短時間であった。本実験で供試したリグノフェノールの平均分子量は約 3500~4500 (船岡ら 1989) と考えられ、PEG 4000 と同等もしくは大きい。リグノフェノールの化学構造が直鎖状ポリマーの PEG とは大きく異なることから、平均分子量以外の要因が関与していることが考えられる。

なお、本実験系における吸着平衡は少なくとも 96 時間以内に達せられたので、吸着等温線をもとめる際の吸着時間は 1 週間とした。

3.1.2 飽和吸着量

各実験系について吸着等温線を得た。例として、吸着温度 55°C、TBA 系におけるリグノフェノールおよび

PEG 4000, 水系における PEG 4000 の吸着等温線を図 8 に示す。いずれの測定でも平衡濃度の増大とともに吸着量は増加し, 平衡濃度 1 mg/g 以上で吸着量が一定となった。吸着等温線の形はすべて Langmuir 型であった。PEG 4000 の吸着量は, TBA 系からの方が水系よりも多く, TBA 系においては, リグノフェノールの吸着量が PEG 4000 よりも多かった。

飽和吸着量をもとめるために本実験で得られた全ての吸着等温線について Langmuir plot を行った。Langmuir 式を変形すると以下のような直線式が得られる (近藤ら 1991)。

$$\frac{c}{u} = \frac{l}{k \cdot u_s} + \frac{c}{u_s} \quad (2)$$

ここに, c は平衡濃度 (%), u は吸着量 (mg/g), k は吸着定数, u_s は飽和吸着量 (mg/g) である。例として, 図 8 のデータを元に, c に対して c/u をプロットしたものを図 9 に示す。図から明らかなようにいずれの場合も良い直線性が得られ, Langmuir 式との良好な適合性を示している。また, ここには示していないが, 他の測定結果においても Langmuir plot を行ったところ良好な直線性が得られた。(2) 式からも明らかなように, 飽和吸着量 u_s は直線の傾きからもとめることができる。表 2 に計算からもとめた飽和吸着量を実験条件ごとにまとめて示す。

水系, 吸着温度 20°C では, PEG 4000 の出土木材への飽和吸着量が 61 mg/g であり PEG 400 の 41 mg/g よりも 20 mg/g 多い値であった。これは, PEG の分子量が大きくなるほど, その分子あたりの吸着サイト数が多

くなることで脱着がおこりにくくなって吸脱着の平衡を吸着側に傾けること, および, 溶媒への溶解性が減じられて木材への吸着性が高まるためと考えられる (木谷ら 1970)。植田 (1998) は, 30×15×15 mm に調製した出土木材試験片 (*Cyclobalanopsis acuta*) への, 水系に

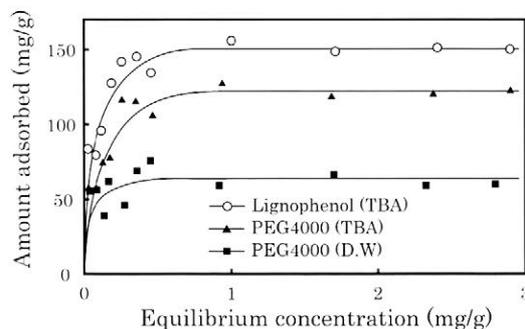


図 8 TBA 系 55°C におけるリグノフェノールおよび PEG 4000, 水系 55°C における PEG 4000 の吸着等温線
Fig. 8 Adsorption isotherms of Lignophenol and PEG 4000 on waterlogged wood from TBA and deionized water respectively at 55°C

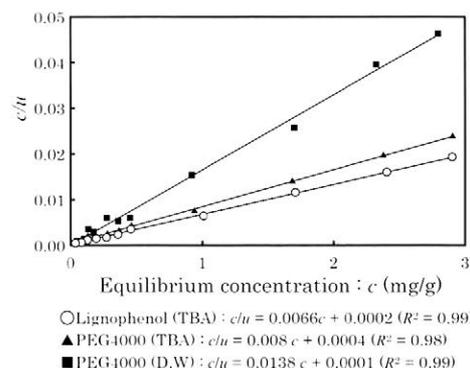


図 9 TBA 系 55°C におけるリグノフェノールおよび PEG 4000, 水系 55°C における PEG 4000 の Langmuir plot
Fig. 9 Langmuir plots for adsorption of Lignophenol and PEG 4000 from TBA and deionized water respectively at 55°C

表 2 出土木材へのリグノフェノールおよび PEG の飽和吸着量
Table. 2 Saturated amounts of PEG and Lignophenol adsorption on waterlogged wood

| Adsorbent | Solvent | Temperature (°C) | Saturated amount of adsorption (mg/g) |
|-------------|---------|------------------|---------------------------------------|
| Lignophenol | TBA | 55 | 152 |
| PEG400 | TBA | 55 | 64 |
| PEG4000 | TBA | 55 | 125 |
| PEG400 | D.W | 55 | 45 |
| PEG4000 | D.W | 55 | 72 |
| PEG400 | D.W | 20 | 41 |
| PEG4000 | D.W | 20 | 61 |

における PEG 4000 の吸着量（吸着温度不明）が約 20 mg/g という結果を報告している。本実験で得られた PEG 4000 の出土木材への飽和吸着量が植田の結果よりも約 3 倍と多いのは、樹種や実験条件が異なることも考えられるが、粉末とブロックの吸着媒の形状の違いが影響したものであろう。

同じ水系で吸着温度を 55°C にした場合、PEG 400 および PEG 4000 の飽和吸着量は、それぞれ 45 mg/g および 72 mg/g となり、吸着温度 20°C よりも若干増加するにとどまった。水のように木材と親和性の高い溶媒の系では、水分子は一時空隙表面との強い相互作用で拘束されている。温度を上昇させることによって、拘束力が弱まり次第に PEG を溶かし込めるようなバルクの水に近い状態となるため、低温よりも吸着量が増加すると考えられている（山口ら 1999）。しかしながら、本実験の測定結果では、温度上昇にともない PEG 吸着量が増加するという効果は有意な差としてあらわれなかった。

溶媒を TBA にした場合（吸着温度 55°C）、PEG 400 および PEG 4000 の出土木材への飽和吸着量は、それぞれ 64 mg/g および 125 mg/g となり、水（吸着温度 55°C）の場合よりもそれぞれ 19 mg/g および 53 mg/g と大きく増加した。吸着量の増加は、溶媒を置換することによる方が温度を上昇させることよりも大きいことがわかる。また、リグノフェノールを吸着質とした場合、飽和吸着量が 152 mg/g となり、PEG 4000 の場合と比べてさらに 27 mg/g 増加し、本実験系全てにおいて最も多かった。溶媒を TBA にすることで、飽和吸着量が水系よりも大きく増加した要因は次のようなことが考えられる。出土木材に吸着された水を TBA に置換することで、吸着層における薬剤の溶解性が得られ、一時空隙へ侵入可能な分子が増加したためと考えられる。また、TBA は水よりも PEG に対して貧溶媒となることから、分子のコイルの広がりが小さくなり（石丸 1981）、より密度の高い吸着層が形成され、吸着量が増加したと考えられる。リグノフェノールの飽和吸着量が PEG よりも増加したことは、リグノフェノールが TBA に対して PEG よりも溶解性が低く、より TBA が貧溶媒となることによるものが一要因であると考えられる。また、リグノフェノールは、アルコール性水酸基とともにフェノー

ル性水酸基を有している三次元高分子である。一方、PEG はアルコール性水酸基を有する直鎖状高分子である。こうした化学構造の違いがリグノフェノールの吸着量の増加に影響したものと考えられるが、推測の域を越えず、分子量または化学構造の違いリグノフェノールを吸着実験に供試するなど、今後さらなる検討が必要であると思われる。

3.2 硬さ

表 3 に荷重-変位量曲線から求めた硬さ H とともに処理後の Sample B の密度 D (g/cm^3) と処理前後の収縮率を示す。薬剤の種類や有無によらず、処理後の Sample B の密度は 0.22~0.29 g/cm^3 であった。供試した現生材ムクノキの密度は 0.67 g/cm^3 であり、供試した出土木材の腐朽が著しく進行していることがわかる。また、None (D.W)-a および PEG (TBA)-b の T 方向がそれぞれ 8.3% および 5.2% と大きく収縮したものの、他の試験片は木取りによらず 3 方向の寸法変化が 5% 以内であった。以上から、試験片間の密度や収縮率の違いが硬さへ影響することはないものと考えた。強度特性の評価には、硬さ H を密度 D で除した H/D 値を供した。図 10 に木取りと処理条件ごとの H/D 値を示す。

水系において PEG 4000 を吸着処理させた試験片の板目面 (T-section) および柁目面 (R-section) の H/D 値は、無処理と同程度であった。また、偏差を考慮すると大差ないが、木口面 (C-section) では若干低下した。

溶媒を TBA（溶質は PEG 4000）にすると、水系と比べていずれの面においても H/D 値が増大し、とりわけ、木口面では 1.8 倍になった。表 2 の TBA 系（吸着温度 55°C）における PEG 4000 の吸着量が水系の場合よりも 1.7 倍多いことから、出土木材への吸着量の差が強度増大に影響したことが考えられる。リグノフェノール処理した試験片では、PEG 4000 よりもさらに高い H/D 値が板目面および柁目面において得られ、特に柁目面では、1.7 倍となった。また、無処理と比べると、木口面において大きい H/D 値を得たとともに、板目面では 2.5 倍、柁目面においては 4.5 倍以上となった。このようにリグノフェノール処理によって強度が大きくなったことは、出土木材への吸着量が PEG (TBA 系) より

表3 リグノフェノールおよび PEG 処理した試験片の強度
Table.3 Hardness of test specimens to make Lignophenol and PEG 4000 adsorbed

| Sample name* | Density (g/cm ³) | Shrinkage** | | | Hardness | | |
|--------------|------------------------------|-------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
| | | R (%) | T (%) | L (%) | Surface | H(N) | SD*** |
| LP (TBA)-a | 0.23 | 1.7 | 2.0 | 2.1 | Tangential section | 55.1 | 19.2 |
| LP (TBA)-b | 0.23 | 2.2 | 4.4 | 2.2 | Radial section | 42.9 | 7.6 |
| LP (TBA)-c | 0.22 | 1.7 | 4.1 | -0.8 | Cross section | 127.4 | 32 |
| PEG (TBA)-a | 0.24 | 2.4 | 3.1 | 1.3 | Tangential section | 45.8 | 18.5 |
| PEG (TBA)-b | 0.25 | 2.4 | 5.2 | 2.1 | Radial section | 27.8 | 3.1 |
| PEG (TBA)-c | 0.23 | 1.9 | 2.2 | -1.4 | Cross section | 131.2 | 38.9 |
| PEG (D.W)-a | 0.25 | 3.2 | 3.3 | 0.5 | Tangential section | 23.1 | 10.4 |
| PEG (D.W)-b | 0.23 | 2.2 | 3.3 | 1.9 | Radial section | 10.7 | 2.7 |
| PEG (D.W)-c | 0.29 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | Cross section | 85.3 | 19.7 |
| None (D.W)-a | 0.24 | 1.2 | 8.3 | -0.6 | Tangential section | 20.4 | 10.3 |
| None (D.W)-b | 0.23 | 3.8 | 3.8 | 1.5 | Radial section | 9.3 | 1.7 |
| None (D.W)-c | 0.25 | 3.9 | -0.8 | 1.6 | Cross section | 98.7 | 4.0 |

*See Table.1

**R: Radial direction, T: Tangential direction, L: Longitudinal direction

***Standard deviation

も 1.2 倍 (表 2) 多いことが一要因として考えられる。

こうした低濃度処理において、リグノフェノール処理で出土木材試験片の硬さが増大したことは、リグノフェノールを用いた処理では少量の薬剤で細胞壁の強化ができ、多孔質性を有した保存処理が期待できるものと考えられる。

3.3 吸放湿特性

吸放湿繰り返し実験の結果を図 11 に示す。時間の経過と共に、各試験片とも 20%RH, 90%RH 下における両者の含水率がいずれも増加傾向を示した。これは、出土木材への水分吸着のヒステリシスによるものと考えられた。

低湿度環境と高湿度環境とにおける試験片の含水率差 (24 時間) の 10 回平均を変動幅として算出すると、現生材 (Recently wood) の変動幅は 4.3%であった。薬

剤吸着なしの出土木材試験片 (None (D.W)-c) の含水率の変動幅は 7.5%であり、現生材と比べて 3.2%大きくなった。出土木材への水蒸気の吸着量が現生材と比べて増加したのは、出土木材の劣化にともなうアクセシブルな水酸基の増加が一因として考えられる (谷口ら 1986)。しかし、出土木材の吸湿性が現生材と比較してほとんど差がないというデータ (酒井 1991) も報告されており、機構的な解釈には、化学組成等いくつかの要因が関与している可能性があり、さらなる研究が必要であると思われる。PEG 4000 (水系) を吸着処理した試験片 (PEG (D.W)-c) の変動幅は 7.7%であり、薬剤吸着なしの場合と同等であった。

溶媒を TBA にした場合 (PEG (TBA)-c) の変動幅は 7.3%であり、薬剤吸着なしの場合 (水系) と同等であったが、216 時間経過後の含水率が、本実験系において最も高くなり、現生材と比べて 5%以上高い値を示し

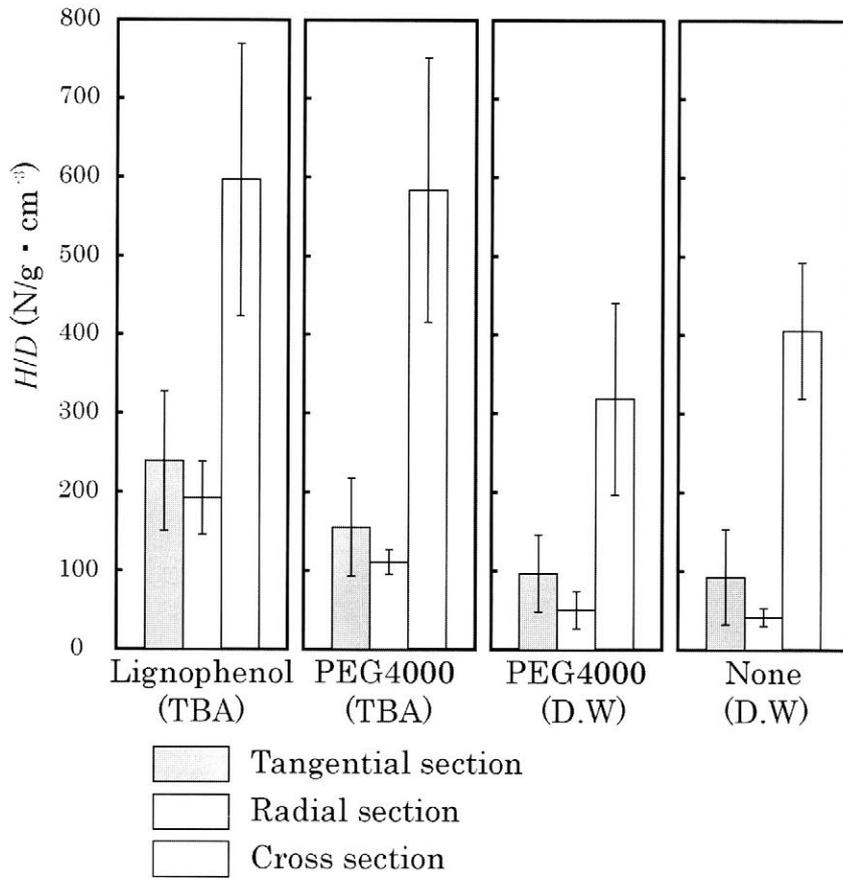


図10 リゲノフェノールおよび PEG 4000 で処理した試験片の厚さ方向の H/D 値

Fig.10 Hardness/Density (H/D) in direction of perpendicular to sides of test specimens adsorbing Lignophenol or PEG 4000

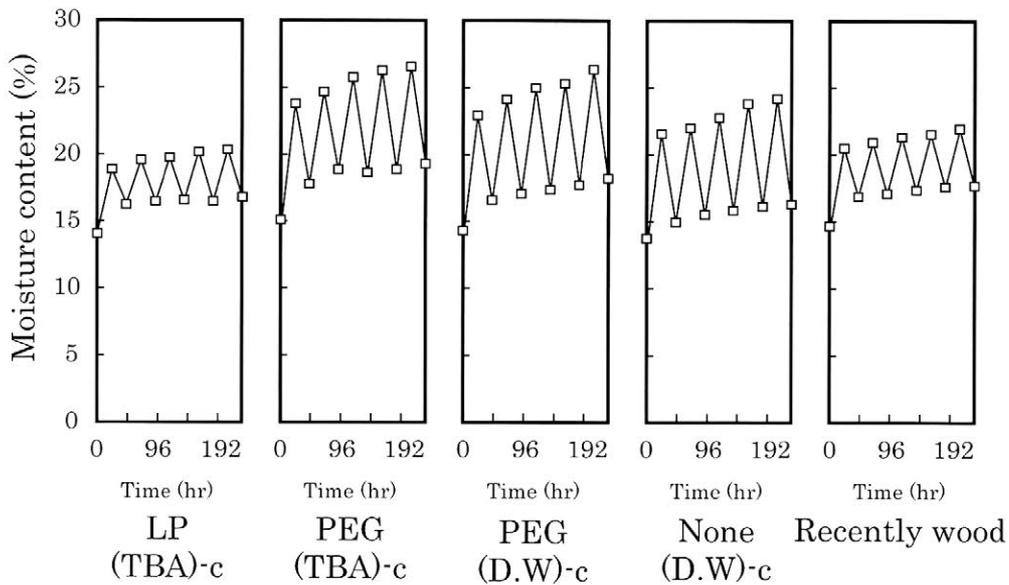


図11 20°C, 20%および90%RH環境下における吸放湿繰り返しによる試験片含水率の変化

Fig.11 Effect of moisture content of cycles on relative humidity change from 20% to 90%RH at 20°C

た。これは、出土木材にアルコール性水酸基をその分子内に多く有する PEG を吸着させたため、木材実質への水蒸気吸着に加え PEG への水蒸気吸着が加わり、全体として水蒸気の吸着量が増加したことによるものと考えられた。一方、リグノフェノール処理した試験片の変動幅は 3.6% であり、PEG 処理した試験片と比べて変動幅が小さく、216 時間経過後の含水率が 20% 程度であり現生材と同等であった。リグノフェノールはその分子内にアルコール性水酸基を有すると共にフェノール性水酸基を多く有しているため、PEG よりも疎水性である。リグノフェノールを吸着させることで出土木材細胞壁の疎水性が増大し、出土木材への水蒸気の吸着が困難になったことによるものと考えられる。リグノフェノールが出土木材細胞壁へ吸着することによって、処理後の遺物が疎水特性を発現する効果は、間接的ではあるが、吸放湿に伴う変形・収縮を抑止できるものと思われる。

4. まとめ

リグノフェノールの出土木材への吸着特性を PEG と比較検討するとともに、リグノフェノールまたは PEG 吸着処理後の試験片の強度特性および吸放湿特性を評価した。

(1) PEG 400 と PEG 4000 を比べた場合、水系および TBA 系の両者において低分子量 PEG の方が高分子量よりも吸着平衡に達するに要する時間が短くなった。また、高分子量 PEG の飽和吸着量の方が低分子 PEG よりも多かった。溶媒を水から TBA に置換することで、PEG の出土木材への吸着量が増加した。こうした出土木材への PEG 吸着の挙動は、現生材への PEG 吸着と同様であった。

(2) リグノフェノールの出土木材への飽和吸着量は、PEG 4000 (TBA 系) よりもさらに多かった。

(3) 出土木材への薬剤の吸着量が多いほど、試験片の強度 (hardness) が高くなった。

(4) リグノフェノールを吸着させた試験片は、ポリエチレングリコールを吸着させたときよりも水蒸気の吸放湿が少なかった。

以上から、リグノフェノールは出土木材への吸着量が多く、処理後の試験片の硬さも増したことから、リグノフェノールを用いた処理では、細胞壁を強化し、多孔質性を有したままの保存処理が期待できる。また、処理後の水蒸気の吸放湿が少ないことから、吸放湿にともなう変形・収縮挙動を抑止できる可能性があることが示唆された。しかし、現生材と比べると依然として強度が低く、さらなる強度向上が望まれる。また、吸放湿繰り返し実験においては、含水率の変動から間接的な寸法変化を評価したにすぎないため、寸法を直接測定し評価する必要がある。

今後は、自然乾燥や真空凍結乾燥、超臨界点溶媒乾燥など、乾燥法の検討を行い、リグノフェノールを用いた出土木材の保存処理の実用化に向けた研究を行う。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、新潟県埋蔵文化財事業団の三ツ井朋子氏には出土ムクノキを提供していただきました。東北大学大学院理学研究科附属植物園の大山幹成先生には樹種同定をしていただきました。また、現生材ムクノキは、森林総合研究所材鑑室の標本を提供していただきました。以上を記して心より深く感謝申し上げます。

引用文献

- 石丸 優 1981「膨潤木材へのポリエチレングリコールの吸着－4－溶媒効果」木材学会誌 27-3 pp.163-169
- 井上美和子 1997「出土木製遺物の保存－脂肪酸エステル法を中心に－」創立三十周年記念誌 元興寺文化財研究所編集発行 pp.113-118
- 今津節生 2003「糖アルコール含浸法による水浸出土木材の保存」『遺物の保存と調査』独立行政法人文化財研究所奈良文化財研究所沢田正昭編集監修 pp.61-73 株式会社クパプロ
- 植田直見 1998「出土木材の保存処理における基礎的研究－薬剤の化学吸着を中心として－」平成9年度

科学研究費補助金基盤研究(C)(2)研究成果報告書

近藤精一・石川達雄・安部郁夫 1991「吸着の科学」pp.35-36 丸善株式会社

木谷良明・大沢純二・中戸莞二 1970「膨潤木材へのポリエチレングリコール吸着における分子量依存性」
木材学会誌 16-7 pp.326-332

斉藤 猛・船岡正光 2005「リグノフェノール誘導体による木質材料の表面改質」第55回日本木材学会大会
研究発表要旨集 pp.225

酒井温子 1991「出土木材と水の相互作用－乾燥と吸湿－」元興寺文化財研究 37 pp.2-8

沢田正昭 1997「文化財保存科学ノート」pp.67-104 近未来社

沢田正昭 2000「木製品の保存処理－過去・現在・未来－」『出土木製品の保存処理における諸問題』保存
科学研究集会 pp.1-2

白石信夫・石丸 優・中戸莞二・横田徳郎 1969「溶媒吸着を考慮した木材へのポリマー吸着(第1報)－
多孔性吸着媒への溶媒吸着量の決定法－」木材学会誌 15-1 pp.20-23

谷口 巖・岡村圭造・原田 浩・中戸 莞 1986「出土木材の細胞壁のアクセシビリティと密度」木材学
会誌 32-9 pp.738-743

田中雅夫・松井未来生 2003「リグニン誘導体の生分解性プラスチック複合材料への応用」三重県科学技
術振興センター工業研究部研究報告 28 pp.88-90

船岡正光・阿部 薫 1989「濃硫酸－クレゾール媒体による木材成分の迅速分離」木材学会誌 35-11
pp.1058-1062

船岡正光 1995「相分離反応系を応用するフェノール系リグニン素材の誘導とその機能」熱硬化性樹脂 16-
3 pp.35-49

山口 透・石丸 優・浦上弘幸 1999「温度効果から見た PEG による木材の寸法安定性の発現機構(第2
報)－PEG 吸着の温度依存性と処理木材の力学的性質－」木材学会誌 45-6 pp.441-447

(2005年9月7日受付, 2005年12月19日受理)

Conservation of Archaeological Waterlogged Wood using Lignophenol (I)

Adsorption Characteristics of Lignophenol and Physical Properties of Waterlogged Wood after Treatment with Lignophenol

Taro KATAOKA¹⁾, Yasuji KURIMOTO¹⁾ and Yohsei KOHDZUMA²⁾

¹⁾ Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University,
11-1 Kaieisaka, Noshiro City, Akita Prefecture 016-0876, Japan

²⁾ Independent Administrative Institution National Research Institute for Cultural Properties,
Nara, 2-9-1, Nijo-cho, Nara City, Nara Prefecture 630-8577, Japan

A new conservation treatment of waterlogged wood using lignophenol was investigated and compared with the usual treatment using PEG 4000 (polyethylene glycol, average molecular weight, 3300). Waterlogged wood of Mukunoki (*Aphananthe aspera*) with maximum moisture content 451-550% was used. Water of the samples was replaced with t-butyl alcohol (TBA) and adsorption isotherms for the lignophenol and the PEG under TBA solutions were determined at 55°C. Hardness by compression test, degree of shrinkage and adsorption-desorption behavior of water vapor of the samples after treatment with the lignophenol and the PEG were also evaluated.

The adsorption data were well fitted to the Langmuir equation and saturated amount of adsorption was calculated following its equation. The adsorbed amount of lignophenol was 152 mg/g, where the value is 27 mg/g larger than that of PEG. No difference was found in the degree of shrinkage between test specimens with the lignophenol and the PEG. Hardness of the test specimens with the lignophenol was higher than those with PEG. In contrast, the adsorption-desorption capacities of water vapor of the specimens with lignophenol were less than those of PEG. These reflected that cell walls of the waterlogged wood were effectively strengthened by the adsorption of lignophenol.