

リグノフェノールを用いた出土木材の保存処理(2)

誌名	木材保存
ISSN	02879255
著者	片岡, 太郎 栗本, 康司 高妻, 洋成
巻/号	33巻2号
掲載ページ	p. 63-72
発行年月	2007年3月

リグノフェノールを用いた出土木材の保存処理（Ⅱ） —劣化程度が異なる広葉樹材へのリグノフェノールの吸着特性と処理材の強度および吸放湿特性—

片岡 太郎^{*1}, 栗本 康司^{*2}, 高妻 洋成^{*3}

Conservation of archaeological waterlogged wood using lignophenol (Ⅱ)
— Adsorption characteristics of lignophenol to hardwood degraded in various degrees, and surface hardness and adsorption/desorption of moisture in the treated hardwood —

Taro KATAOKA^{*1}, Yasuji KURIMOTO^{*2}, Yohsei KOHDZUMA^{*3}

The amounts of lignophenol and polyethylene glycol 4000 (PEG4000) adsorbed by waterlogged wood in various degradation degrees were compared, and surface hardness of the samples treated with the lignophenol and PEG4000 were evaluated by a compression test. Average of maximum moisture content (MMC) was defined as degradation degree.

Samples were pieces of waterlogged wood of Tochinoki (*Aesculus turbinata* Blume) with an MMC of 284%, and Doronoki (*Populus maximowiczii* A. Henry) with MMCs of 902% and 1178%.

The saturated adsorption amounts of the lignophenol per unit weight in MMC 284% samples were not so different from those of PEG4000, and in MMC 902% and 1178% samples, the amounts were larger than those of PEG4000. In each MMC, wood hardness was consequently greater in the samples treated with lignophenol than that treated with PEG4000. Because of decrease in wood substance, however, the saturated adsorption amounts of lignophenol and PEG4000 per unit volume and hardness decreased in the samples with higher degradation degree. In each MMC, weight changes of the samples treated with lignophenol were small when the samples were exposed between 20%RH and 90%RH repeatedly. Therefore, the dimensional stability was improved by the increased hydrophobicity of cell walls. These results showed conservation using lignophenol was effective to waterlogged wood in the various degradation degrees.

-
- * 1 秋田県立大学大学院生物資源科学研究科・日本学術振興会特別研究員 DC Graduate School of Bioresource Sciences, Akita Prefectural University, JSPS Research Fellow, 11-1 Kaieisaka, Noshiro, Akita 016-0876, Japan
 - * 2 秋田県立大学木材高度加工研究所 Institute of Wood Technology, Akita Prefectural University, 11-1 Kaieisaka, Noshiro, Akita 016-0876, Japan
 - * 3 独立行政法人文化財研究所奈良文化財研究所 Independent Administrative Institution National Research Institute for Cultural Properties, Nara, 2-9-1, Nijo-cho, Nara City 630-8577 Japan

Keywords : Waterlogged wood, lignophenol, polyethylene glycol, adsorption, surface hardness

最大含水率を劣化程度の指標として、広葉樹出土木材へのリグノフェノールの吸着特性、薬剤処理後の表面硬さと吸放湿特性をポリエチレングリコール (PEG4000) と比較検討した。出土木材は最大含水率が284%のトチノキ、902%と1178%のドロノキを用いた。

単位重量当りのリグノフェノールの飽和吸着量は、284%試料でPEG4000と大差なかったが、それよりも劣化程度が高い902%と1178%試料では増大した。単位体積当りでは薬剤の違いによらず、容積密度の低下による吸着に有効な表面積の減少が影響して、劣化程度が高いものほど飽和吸着量が減少した。リグノフェノール処理した試験片の表面硬さは、いずれの劣化程度においてもPEG4000よりも高い値を示した。劣化程度が高くなれば処理によらず表面硬さは低下したが、これは木材実質の減少を反映したものである。リグノフェノール処理は、試験片を20%RHと90%RH下に置いた場合の重量変化が小さく、寸法安定性に優れることが明らかとなった。

キーワード：出土木材，リグノフェノール，ポリエチレングリコール，吸着，表面硬さ

1. はじめに

我が国における遺跡の考古学的調査では、木簡、建築構造材、工具、農具、武器、祭祀具など多種多様な木製遺物がしばしば発見される。こうした木製遺物は、古来より木材が幅広く使用されてきたことを窺わせるものであり、日本の歴史と文化を理解するにあたり、高い学術的価値を有し、博物館等において展示するなどの普及・啓発に供しつつ、普遍的に伝えていく必要がある。

出土木製遺物は通常、出土木材 (Waterlogged Wood) と呼ばれている。日本における出土木材は、湿潤な土壌から水浸しの状態で発見される場合がほとんどである。出土木材は、長期間土中に埋没している間に木材実質の一部が分解消失しており、新たに形成された空隙には水が浸入している。そのため、新材に比べて容積密度および強度の低下、最大含水率の増大が生じている¹⁾。

このような状態にある出土木材は、乾燥によって著しい収縮・変形を生じるため、博物館などにおいて展示・保管するには、必要な強度の付与と乾燥状態への移行を図るための保存処理が行なわれる。強度を付与するための方法としては、平均分子量が3300のポリエチレングリコール (PEG 4000) などの可溶性の薬剤を木材中に含浸させる方法が採られている。

しかし、このような従来法によって出土木材を保存処理する場合、十分な強度の確保と形状の維持のためには薬剤の含浸量を多くしなければならず、処理後の出土木材の重量が処理前のそれよりも著しく増大する。このことが一要因となり、取り扱いによっては保存処理後の出土木材が、応力の集中する箇所破損するという問題が起きている。また、展示・保管にともなう運搬を考慮した場合、保存処理後の出土木材は必要な強度を有しながら軽量である方が望ましい。

本研究は、リグノフェノール²⁾を用いて出土木材の細胞壁を選択的に強化することで、木材本来が持つ軽量でありながら強度が高いという特性を活かした保存処理方法を開発することを目指している。ここで用いるリグノフェノールは木材成分のリグニンから誘導される物質であり、リグノセルロース系材料に収着させることによって、木材の特性を活かしつつ、その複合体に強度の向上および疎水性の付与ができる薬剤として広く研究されている^{3,4)}。また、出土木材を保存処理する際に用いる薬剤は、従来よりも優れた方法が将来開発される場合を考えて、可逆的に使用できるものが望ましいとされている。リグノフェノールはエタノールや t -ブチルアルコール (TBA) などのアルコール類に可溶であるため、そのような文化財の保存・修復を行う際のそのような基本的な考え

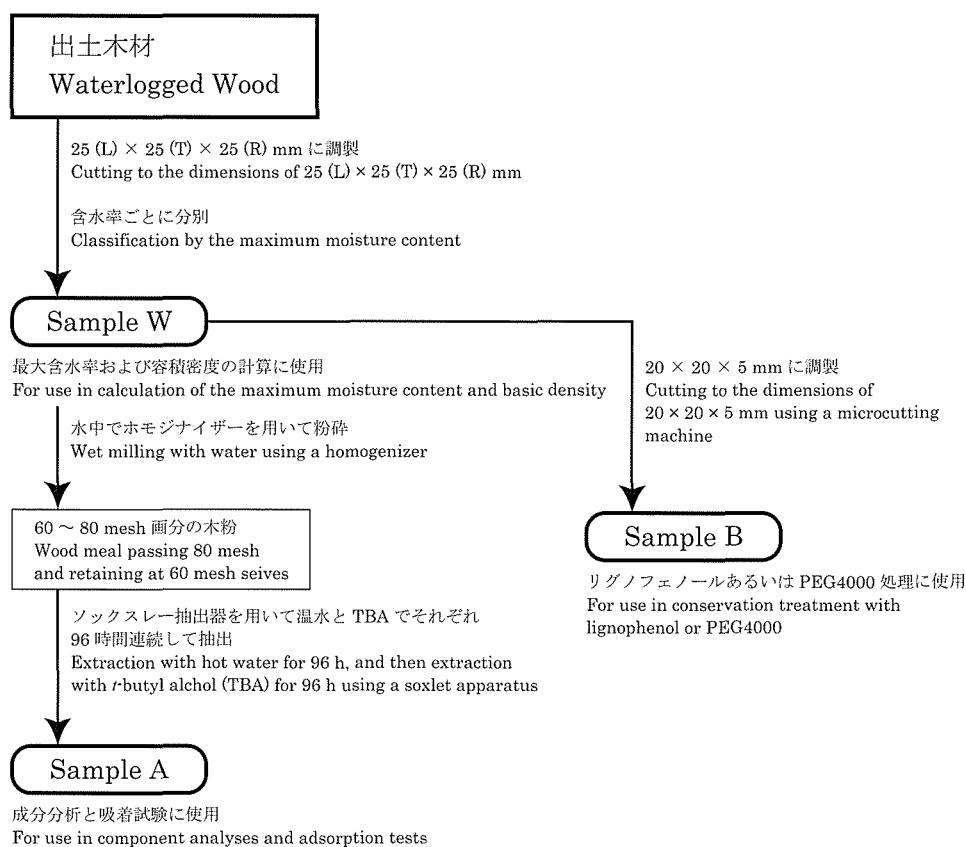


図 1 試料調製手順

Fig. 1 Preparation procedures of wood meals (Sample A) and wood specimens (Sample B).

方にも適している薬剤である。

既に、我々は最大含水率が559%の出土ムクノキ (*Aphananthe aspera* (Thunb.) Planch.) を用いた検討で、リグノフェノールの細胞壁への吸着量を従来用いられている PEG4000 よりも多くすることができること、ならびに処理後の試験片の強度が大きく向上することを明らかにした⁵⁾。

通常、発見される出土木材の樹種は様々であるだけでなく、同一樹種であっても、劣化程度が異なる場合が多い。今後リグノフェノールを用いた保存処理方法の実用化を目指すためには、樹種や木材の劣化程度がリグノフェノールの吸着特性や処理材の強度特性へ及ぼす影響も検討する必要がある。

出土木製遺物の保存科学分野では木材の劣化程度の指標に最大含水率を用いている⁶⁾ことから、本報では、最大含水率が異なる広葉樹出土木材へのリグノフェノールの吸着特性を PEG4000 のそれと比較検討するとともに、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。

2. 実験

2.1 供試材

出土木材は、島根県大田市三瓶町「三瓶小豆原埋没林」より出土したトチノキ (*Aesculus turbinata* Blume), 山形県山形市「梅野木前1遺跡」より出土したドロノキ (*Populus maximowiczii* A. Henry) を用いた。

2.2 木粉試料および板状試験片の調製

木粉試料および板状試験片の調製手順を図1に示す。供試材から、亀裂、虫食い穴、節やアテがある部分を避けて25 (繊維方向, L) × 25 (接線方向, T) × 25 (放射方向, R) mm の試料 (Sample W) を調製した。減圧下で飽水処理した後、飽水時の重量ならびに水中における重量を測定して最大含水率および容積密度をそれぞれ計算した⁶⁾。その後、最大含水率ごとに分別した Sample W をそれぞれ水中でホモジナイザー (特殊機化学工業株式

会社製 T. K. HOMODISPER f model) を用いて粉碎した。それらの60~80mesh 画分をソックスレー抽出器により温水および TBA で96時間ずつ連続して抽出し、乾燥させないまま Sample A とした。一方、Sample W から辺長が20mm の正方形で厚さが5 mm の木取りが異なる3種類の板状試験片を切り出し、それらを Sample B 板目片、柾目片、木口片とした。

2.3 成分分析

真空凍結乾燥した Sample A を、ソックスレー抽出器を用いてエタノール・ベンゼン混合溶液(1:2容)で24時間抽出した後、減圧下で TBA 置換し、再度真空凍結乾燥して脱脂木粉とした。脱脂木粉から JIS P 8012⁷⁾, JIS P 8007⁸⁾, JIS P 8008⁹⁾ に基づいてホロセルロース, α -セルロース, クラーソンリグニンおよび酸可溶性リグニン含有率を求めた。

2.4 リグノフェノールの調製⁵⁾

60~80mesh 画分のスギ材 (*Cryptomeria japonica* D. Don) をソックスレー抽出器を用いてエタノール・ベンゼン混合溶液(1:2容)で48時間抽出した後、相分離系変換システム¹⁰⁾に従って調製したリグノ-*p*-クレゾールの TBA 抽出画分をリグノフェノールとした。

2.5 吸着能の測定

吸着媒には Sample A を用いた。TBA 系では減圧下で再度 TBA を用いて飽和させた試料を実験に供した。一方、水系での吸着実験では試料中の TBA を減圧下で脱イオン水に置換した。吸着質にはリグノフェノールまたは PEG4000 を用いた。溶媒には TBA または脱イオン水を用いた。吸着温度を55℃とし、吸着量は、前報⁵⁾と同様に、吸着処理前後の上澄液の濃度差から求め、濃度測定は重量法によった。なお、吸着時間は、前報⁵⁾で得られた結果から1週間とした。

2.6 板状試験片のリグノフェノール処理

Sample B を TBA 系の場合では減圧下で TBA を飽和させ、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た。その後、55℃で吸着質濃度5%に調製したリグノフェノールまたは PEG4000 溶液に1週間浸漬し、真空凍結乾燥した。乾燥後の重量(全乾重量)を測定した後、一ヶ月間20℃, 65%RH の恒温恒湿室で調湿した。

2.7 表面硬さ測定

2.6で処理した試験片を、圧縮ジグ(直径7 mm)を取り付けた卓上型材料引張圧縮試験機(A & D 社製 STA-1150)を用いて、試験片の厚み方向をクロスヘッドの負荷速度0.5mm/min でめり込み量が1 mm になるまで変形させた。本実験は、JIS Z 2101¹¹⁾で規定される木材の硬さ試験とは異なるため、測定で得られた荷重-変位量曲線から、変位量0.2mm になる時の荷重値を表面硬さ H (N) と定義した。以上の試験は、各処理条件で5個の試験片を用いて、20℃, 65%RH の恒温恒湿室内で行った。

2.8 吸放湿繰り返し試験

表面硬さ試験後の出土木材試験片(木口木取りのみ)を温度20℃の恒温室内にて、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、そのつど試験片の重量を測定して含水率を求めた。この操作を5回(総計216時間)繰り返して、20%RH と90%RH 下における試験片の含水率差(24時間)の平均値を変動値として吸放湿特性を評価した。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整した。

3. 結果と考察

3.1 供試出土木材の劣化状態

3.1.1 最大含水率および容積密度

表1に Sample W (図1参照)から求めた出土トチノキおよびドロノキの最大含水率の平均値(MMC)および容積密度の平均値(BD)をそれぞれ示す。また、それらに加えて前報⁵⁾で用いた出土ムクノキの値も示す。

BDが低い試料ほどMMCが高くなっており、これは既往の報告¹⁾と同様の結果であった。容積密度が低い試料ほど最大含水率が高くなるという関係は、出土木材の劣化では、木材実質が消失した部分は空隙となり、その新たに生じた空隙には水が充填されていることを示すものである。

3.1.2 成分組成

表2に Sample A (図1参照)から求めた出土トチノキおよびドロノキ、ムクノキのホロセルロース, α -セルロース, クラーソンリグニン, 酸可溶

表1 供試出土木材の最大含水率と容積密度

Table. 1 Maximum moisture content and basic density of waterlogged wood.

和名 Japanese name	学名 Scientific name	MMC* ¹ (%)	BD* ² (g/cm ³)
トチノキ Tochinoki	<i>Aesculus turbinata</i> Blume	284	0.28
ムクノキ Mukunoki	<i>Aphananthe aspera</i> (Thunb.) Planch	559	0.16
ドロノキ Doronoki	<i>Populus maximowiczii</i> A. Henry	902	0.10
ドロノキ Doronoki	<i>Populus maximowiczii</i> A. Henry	1178	0.08

* 1 最大含水率 Maximum moisture content

* 2 容積密度 Basic density

表2 供試出土木材の成分組成

Table. 2 Chemical constituents of waterlogged wood.

和名 Japanese name	MMC* ¹ (%)	ホロセルロース Holocellulose (%)	α -セルロース α -Cellulose (%)	クラーソンリグニン Klason lignin (%)	酸可溶性リグニン Acid-soluble lignin (%)
トチノキ Tochinoki	284	61.6 (174.9)* ²	39.9 (113.3)	33.2 (94.3)	1.5 (4.3)
ムクノキ Mukunoki	559	29.3 (46.9)	12.2 (19.5)	66.6 (106.6)	1.7 (2.7)
ドロノキ Doronoki	902	20.0 (20.6)	5.5 (5.7)	69.6 (71.7)	1.3 (1.3)
ドロノキ Doronoki	1178	21.0 (16.8)	6.1 (4.9)	68.8 (55.0)	1.6 (1.3)

* 1 最大含水率 Maximum moisture content.

* 2 括弧外数値は単位重量当りの含有率, 括弧内は単位体積当りの含有率をそれぞれ表す。Values in parentheses show weight (mg) of each constituent in an unit volume (cm³).

性リグニンの単位重量当りの含有率をそれぞれ示す。

ホロセルロースおよび α -セルロースは、MMCが高い試料ほど低い値を示した。ただし、MMC 902%と1178% (ドロノキ) の試料ではホロセルロースが約20%、 α -セルロースは約6%であり、それぞれ大差なかった。

クラーソンリグニンは、MMCが284%の試料で33.2%であったものが、559%の試料では約2倍(66.6%)になった。しかしながら、ムクノキ、ドロノキ(MMC902%および1178%)では、そのMMCが著しく異なるにもかかわらず、いずれも約70%と同等であった。酸可溶性リグニンとMMCには、一定の傾向は認められなかった。

一般に、出土木材の成分組成については、劣化の進行、すなわち最大含水率の増大とともに、多糖類の含有率が著しく減少し、相対的にリグニン含有率が増大することが知られており、本研究に

においても同様の結果が得られた。

次に、単位体積当りの重量を各成分の含有率をもとに計算した値を表2の括弧内に示す。

ホロセルロースは、MMCが284%のトチノキでは174.9mg/cm³であるのに対して、1178%のドロノキでは1/10の16.8mg/cm³にまで減少した。クラーソンリグニンは、MMCが284%および559%の試料で約100mg/cm³であったが、1178%の試料では55.0g/cm³と約1/2に減少した。このように単位体積当りの成分重量をみた場合、出土木材の劣化の進行にともなって、セルロースだけでなく、リグニンも分解消失することは高妻らの研究¹⁾と同様の結果であった。

3.2 出土木材の劣化状態が吸着特性に与える影響

各実験系について、吸着媒に Sample A (図1参照) を用いて得られた吸着量から吸着等温線を作成した。例として、MMCが902%の試料(ドロノキ)について、吸着温度55℃、TBA系におけるリ

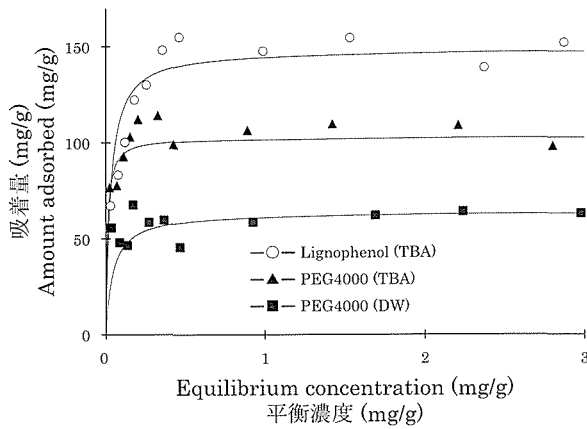


図2 出土ドロノキ (MMC902%) の TBA 系 55°C におけるリグノフェノールおよび PEG4000、水系 55°C における PEG4000 の吸着等温線

Fig. 2 Adsorption isotherms of lignophenol and PEG4000 from their *t*-butyl alcohol (TBA) solutions and of PEG4000 deionized water (DW) solution on Sample A of Doronoki (MMC902%) at 55°C, respectively.

グノフェノールおよび PEG4000、水系における PEG4000 の吸着等温線を図 2 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。また、吸着等温線の形はすべて Langmuir 型であった。PEG4000 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 PEG4000 よりも多かった。

次に、飽和吸着量を求めるために、図 2 のデータをもとに Langmuir plot を行った。Langmuir 式を変形すると以下のような直線式(1)が得られる。

$$\frac{c}{u} = \frac{1}{k \times u_s} + \frac{c}{u_s} \quad (1)$$

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。 c に対して c/u をプロットしたものを図 3 に示す。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ことが明らかである。また、ここには示していないが、MMC が 284% の試料 (トチノキ) および 1178% の試料 (出土ドロノキ) の全て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。

式(1)の直線の傾きから計算した全ての樹種につ

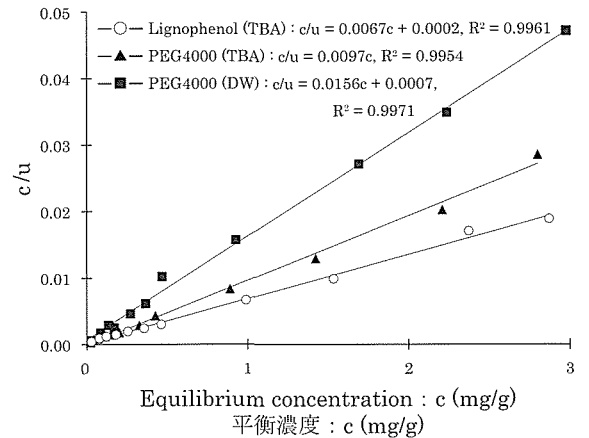


図3 出土ドロノキ (MMC902%) の TBA 系 55°C におけるリグノフェノールおよび PEG4000、水系 55°C における PEG4000 の Langmuir plot

Fig. 3 Langmuir plots for adsorption of lignophenol and PEG4000 from their *t*-butyl alcohol (TBA) solutions and of PEG4000 deionized water (DW) solution on Sample A of Doronoki (MMC902%) at 55°C, respectively.

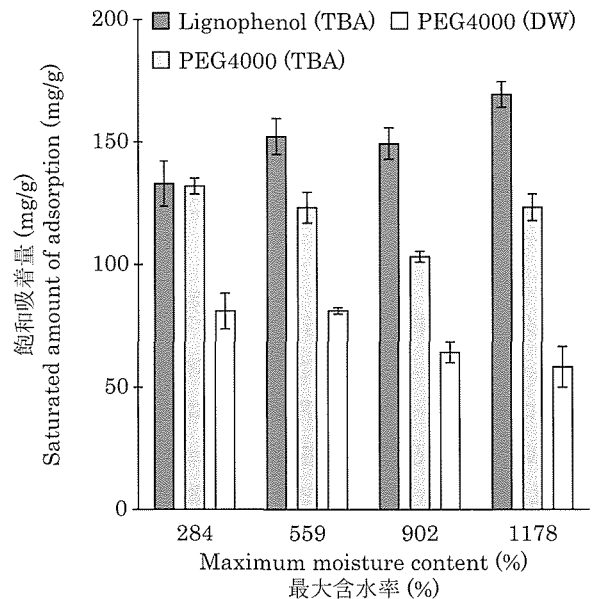


図4 最大含水率、吸着条件ごとの単位重量あたりのリグノフェノールおよび PEG4000 の飽和吸着量

Fig. 4 Saturated amounts of adsorption of lignophenol and PEG4000 at different adsorption conditions.

いての単位重量当りの飽和吸着量を、前報⁵⁾で示したムクノキ (MMC559%) の飽和吸着量と合わせて図 4 に示す。

PEG4000 の TBA 系における飽和吸着量は、水系と比べて 1.8~2.9 倍多かった。溶媒を TBA にする

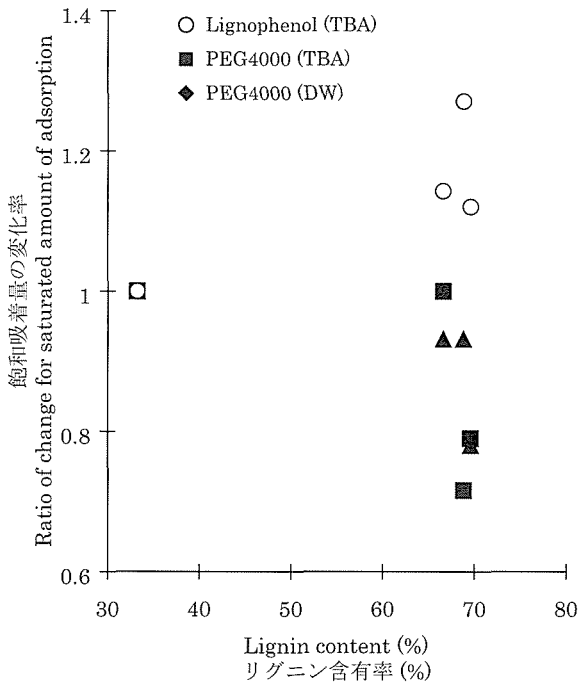


図5 吸着条件ごとの試料リグニン含有率と飽和吸着量の関係

Fig. 5 Relationship between saturated amount of lignophenol or PEG4000 adsorption and lignin content of Sample A at different adsorption conditions.

ことで PEG4000 の飽和吸着量が水系よりも大きく増加した要因は、次のように考えられる。水系では、木材と親和性の高い水が細胞壁と強い相互作用で拘束されているためこれが障壁となり、PEG 分子が細胞壁に吸着されなかったが、TBA 系では、水よりも親和性が低い TBA に置換したことによって、吸着層において PEG 分子と細胞壁との親和性が得られ、吸着可能な PEG 分子数が増加した⁵⁾。また、TBA は水よりも PEG に対して貧溶媒となることから、PEG 分子のコイルの広がり小さくなり¹²⁾、結果としてより密度の高い吸着層が形成され、吸着量が増加したことも一因と考えられる。

リグノフェノールの飽和吸着量は、劣化程度が低い試料(トチノキ)では、約130mg/g と PEG4000 (TBA 系) と大差ないが、MMC がこれより高い試料においては、いずれもリグノフェノールの方が 20mg/g 以上多かった。リグノフェノールの飽和吸着量が PEG4000 (TBA 系) よりもさらに増大したことは、リグノフェノールは TBA に対して PEG よりも溶解性が低く、より TBA が貧溶媒と

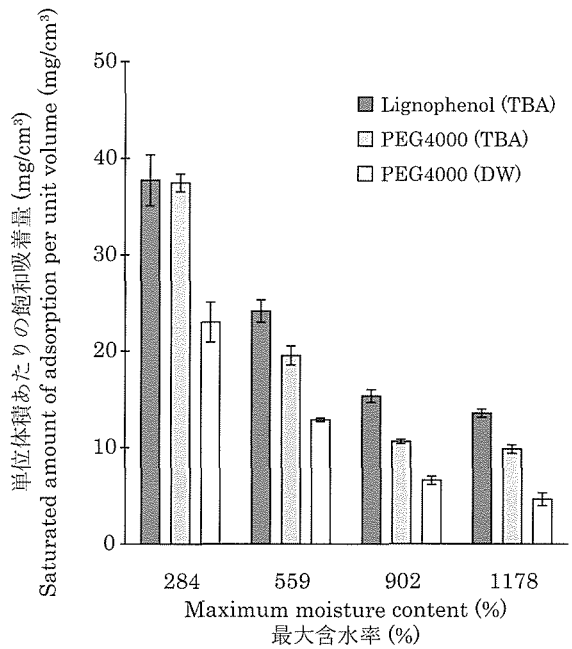


図6 最大含水率、吸着条件ごとの単位体積あたりの飽和吸着量

Fig. 6 Saturated amounts of adsorption per unit volume at different adsorption conditions.

なることが一要因として考えられる。

3.1.2で述べたように、出土木材は劣化が進行すれば単位重量当たりのセルロースの含有率が低くなり、相対的にリグニンの含有率が高くなる。そこで、単位重量当たりのリグニン含有率を横軸として、MMCが284%の試料(トチノキ)の飽和吸着量を1とした場合のリグノフェノールと PEG 4000 (TBA 系および水系) の飽和吸着量の変化率をプロットして、出土木材のリグニン含有率がこれらの飽和吸着量へ及ぼす影響をみた(図5)。図から明らかかなように、リグニン含有率が高い試料ほど PEG4000 の飽和吸着量は小さかった。一方で、リグノフェノールのそれは増大し、リグニン含有率が68.8%の試料(ドロノキ)は、33.2%の試料(トチノキ)と比べて1.3倍大きくなった。これは、MMCが高い出土木材ほどリグニン含有率が高いことから、疎水性であるリグノフェノールと出土木材との親和性が高いことによるものと思われる。

次に、図4のデータを元にして計算した単位体積当たりの飽和吸着量を図6に示す。全乾木粉重量当たりの飽和吸着量をみた場合と同様に、リグノフェノールの飽和吸着量が全ての実験系において最

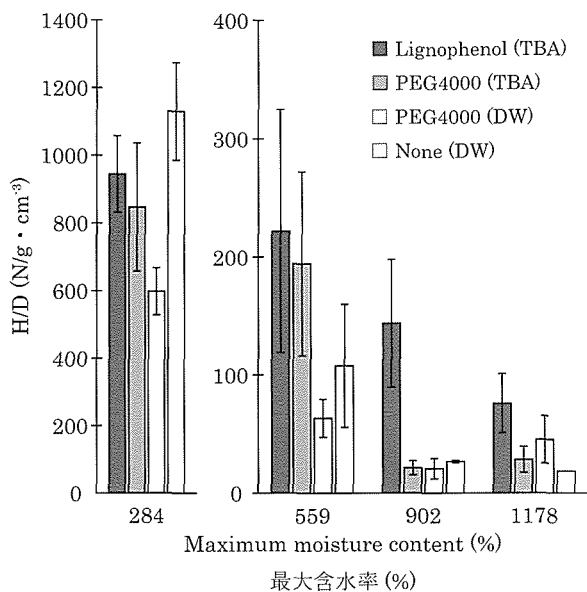


図7 リグノフェノールあるいはPEG4000処理した板目片のH/D値
Fig. 7 Hardness/Density (H/D) on tangential surface of test specimens after conservation treatment with lignophenol or PEG4000.

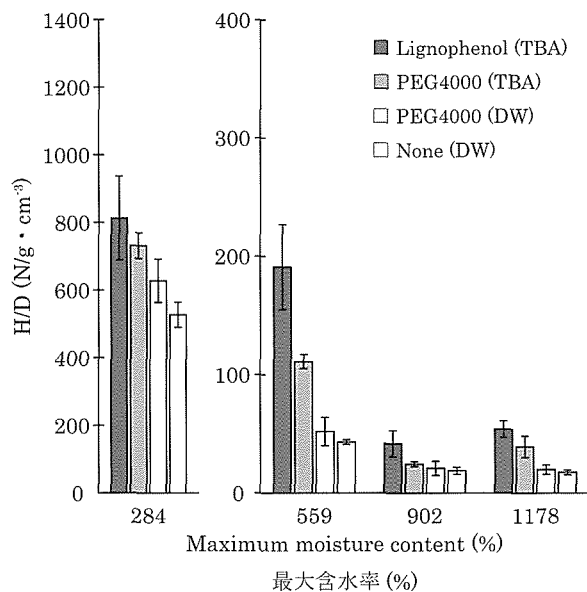


図8 リグノフェノールあるいはPEG4000処理した柁目片のH/D値
Fig. 8 Hardness/Density (H/D) on radial surface of test specimens after conservation treatment with lignophenol or PEG4000.

も多いことがわかる。PEG4000をみた場合には、溶媒がTBAの場合の方が水よりも飽和吸着量は多い。一方、MMCが高くなるほど、薬剤や溶媒、吸着温度のいずれの条件においても飽和吸着量の絶対量が減少することが認められた。これは、劣化の進行にともなう容積密度の低下、すなわち単位体積当りの木材実質の減少が、結果として、吸着に有効な表面積の減少をもたらしたことによるものと考えられる。

3.3 出土木材の劣化状態が表面硬さに与える影響

リグノフェノールあるいはPEG4000処理後のSample B(図1参照)を用いて表面硬さ試験から求めた表面硬さHを得た。強度特性の評価には、試験片相互の密度の違いを考慮して、表面硬さHを処理後の試験片のみかけ密度で除した比表面硬さ(H/D値)を用いた。また、MMCが284%のトチノキ、902%および1178%のドロノキのH/D値とともに、前報⁵⁾で得られたムクノキ(MMC 559%)のH/D値を合わせて木取りごとに検討を行った。

図7に、板目面におけるH/D値をMMCと処理条件ごとに示す。MMCが284%の試験片を除いて、薬剤処理した試験片のH/D値が無処理(None (DW))のそれよりも高い傾向にあった。薬剤処

理した試験片を見た場合、いずれのMMCにおいても、リグノフェノール処理した試験片のH/D値がPEG4000処理(TBA系および水系)したものよりも高い値が得られ、とりわけ、MMCが902%の試料(ドロノキ)では、リグノフェノール処理した試験片のH/D値がPEG4000処理(TBA系および水系)したものよりも6倍以上高い値を示した。

図8に、柁目面におけるH/D値をMMCと処理条件ごとに示す。いずれのMMCにおいても薬剤処理した試験片のH/D値が、無処理のそれよりも高い値を示した。薬剤処理した試験片間の比較では、板目面と同様に、リグノフェノール処理した試験片のH/D値が、PEG4000処理(TBA系および水系)したものよりも高い値を示し、リグノフェノールの強度向上効果が大きく現れた。

図9に、木口面におけるH/D値とMMCを処理条件ごとに示す。MMCが284%の試料ではPEG(TBA系)処理、902%ではリグノフェノール処理した試験片が最も高いH/D値を示した。MMCが最も高い試料(1178%)においては無処理の試験片が最も高い値を示したが、それよりも低い試料(284, 559, 1178%)では、薬剤処理した試験片が無処理と比べて高いH/D値を示した。このよ

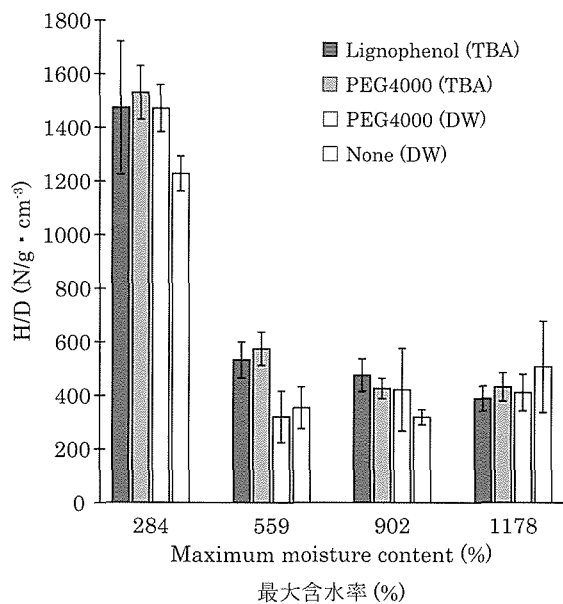


図9 リグノフェノールあるいはPEG4000処理した木口片のH/D値
 Fig. 9 Hardness/Density (H/D) on transverse surface of test specimens after conservation treatment with lignophenol or PEG4000.

うに、木口面においては、試料のMMC、薬剤処理の有無や薬剤の種類とH/D値との間に、明確な関係は認められなかった。

以上を総じて、板目面、柁目面においては、薬剤処理の効果が現れ、とりわけ、リグノフェノール処理した試験片では、PEG4000 (TBA系) よりも高いH/D値が得られた。

また、全ての木取りで、いずれの処理条件においても、MMCが高くなればH/D値が低下した。これは、劣化程度が高くなれば、単位体積当りの木材実質が減少して、強度が低くなることを反映したものと考えられる。

以上から、出土木材の細胞壁を重点的に強化して多孔質となるような保存処理を考える上で、リグノフェノールを薬剤として用いることは、PEG4000を用いることよりも有効であると考えられる。しかしながら、木材実質の減少によって吸着量の絶対量が減少することから、さらに強度を向上させるためには、リグノフェノールの含浸量を増やすなどして、単位体積当りの吸着量を多くする方法を考える必要がある。

3.4 出土木材の劣化状態が吸放湿特性に与える影響

図10に、表面硬さ試験後の試験片 (木口木取り

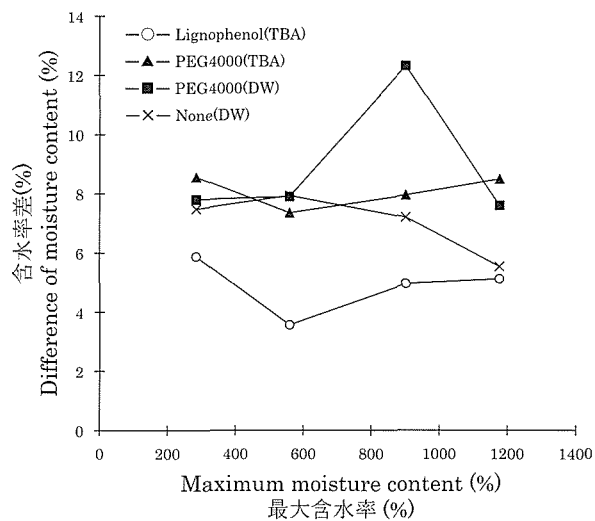


図10 20%RHと90%RH下における試験片の含水率差

Fig. 10 Differences of moisture content under changing relative humidity between 20% and 90% in different conservation conditions.

のみ) の20%RHと90%RH下における含水率差(24時間)の変動値を前報⁹⁾で得られたムクノキ(MMC559%)のそれと合わせて、MMCと処理条件ごとに示す。

無処理の試験片 (None (DW)) の変動値は、MMCが高くなるにつれて若干の減少を示した。水系においてPEG4000で処理した試験片は無処理と比較すると、MMCが284%の試料では差はないが、902%で5%、1178%で2%高い変動値を示した。また、TBA系においてPEG4000で処理した試験片では、1178%で3%高い変動値を示した。一方、リグノフェノール処理した試験片の変動値は、いずれのMMCの試料においても4~6%であり、無処理やPEG処理したそれよりも低い値を示した。

以上から、MMCが異なっても、出土木材をリグノフェノールで処理すれば疎水性が得られ、吸放湿に伴う変形・収縮を抑制することができるものと考えられる。

4. まとめ

最大含水率 (MMC) を劣化程度の指標にして、MMCが異なる広葉樹出土木材へのリグノフェノールの吸着特性、薬剤処理後の試験片の強度および吸放湿特性を評価した。

全乾木粉重量当りのリグノフェノールの飽和吸着量は、MMCが284%と劣化程度が低い試料（トチノキ）でPEG4000（TBA系）と大差なかったが、それよりも劣化程度が高い902%および1178%のドロノキ試料ではPEG4000よりも多い値を示した。これは、MMCが高い出土木材ほどリグニン含有率が高いことから、疎水性であるリグノフェノールと出土木材との親和性が高いことによるものと考えられた。一方、出土木材単位体積当りの飽和吸着量をみた場合、MMCが高いものほど、薬剤、溶媒のいずれの条件においても、飽和吸着量が減少することが認められた。これは、劣化の進行にともなう容積密度の低下、すなわち単位体積当りの木材実質の減少が、吸着に有効な表面積の減少に影響したことによるものと考えられた。

リグノフェノール処理した試験片では、劣化程度にかかわらず板目面と柾目面においてPEG4000（TBA系および水系）処理試験片よりも高いH/D値が得られた。一方、MMCが高くなれば、全ての木取りと処理条件においてH/D値が低下したが、これは木材実質の減少が影響したことによるものである。

MMCによらず、リグノフェノールで処理した試験片が、PEG4000で処理したときよりも水蒸気の吸放湿が少なかった。

以上のように、リグノフェノールは劣化がより進行した出土木材ほど多く吸着し、劣化程度にかかわらず表面硬さの向上に有効であった。しかしながら、木材実質の減少による強度低下を補うためには、さらに強度を向上させる必要があり、リグノフェノールの含浸量を増やすなどして、単位体積当りの吸着量を多くする方法を考える必要がある。

今後、リグノフェノールを用いた保存処理方法の実用化に向けた研究を行う上で針葉樹出土木材への適用を検討するとともに、どの程度の含浸量ならば展示・保管・運搬に必要な実用強度を確保できるのかを中心に、単位体積当りのリグノフェノール量を多くするための検討を行う予定である。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、出土ドロノキを提供

していただきました福島県文化振興事業団小林啓氏に心より深く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 高妻洋成, 湊和也, 片山幸士: 出土木材の種々の性質間の関係, 木材学会誌, **42** (7), 681-687 (1996).
- 2) 船岡正光, 阿部薫: 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), 1058-1062 (1989).
- 3) 齋藤猛: リグニン誘導体を利用した環境調和型材料の開発 (I) - リグニン誘導体と木粉の熱圧成形 -, 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, **26**, 92-94 (2002).
- 4) 田中雅夫, 松井未来生: 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**, 88-90 (2003).
- 5) 片岡太郎, 栗本康司, 高妻洋成: 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着特性 -, 考古学と自然科学, **52**, 39-50 (2006).
- 6) 沢田正昭: “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編, 2003, pp.19-28.
- 7) 財団法人規格協会: “JISハンドブック 紙・パルプ”, 1994, pp.140-141.
- 8) 財団法人規格協会: “JISハンドブック 紙・パルプ”, 1994, pp.132-133.
- 9) 財団法人規格協会: “JISハンドブック 紙・パルプ”, 1994, pp.134-135.
- 10) 船岡正光: 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), 35-49 (1995).
- 11) 財団法人規格協会: “JISハンドブック 建築II 試験・設備”, 2003, pp.379-380.
- 12) 石丸優: 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), 163-169 (1981).

(2006.11.14受付)

(2007.2.15受理)