

出土水浸木材の保存処理後の安定性〔第1報〕

環境湿度変化による寸法変化(1)

西 浦 忠 輝・今 津 節 生*

1. は じ め に

水浸の状態で発見された出土木材の保存処理法は、19世紀にヨーロッパで開始されたミョウバン法¹⁾にはじまり、1950年代にはポリエチレングリコール(PEG)含浸法¹²⁾、アルコール・エーテル樹脂法³⁾、真空凍結乾燥法⁴⁾⁵⁾などが考案され実用化されてきた。その後もアセトンによる脱水処理法⁶⁾、アクリルモノマーを含浸させる方法⁷⁾、エチルシリケートによる強化方法⁸⁾など様々な方法が開発されてきた。さらに最近では、処理工程で加熱を必要としないサッカロース含浸法⁹⁾やマンニトールを用いた真空凍結乾燥法¹⁰⁾などが実用化されつつある。

わが国でも、近年の発掘調査の増加に伴って、保存処理を必要とする出土木製品が膨大な数に上っている。このような状況の中で、水浸木材の保存処理として、PEG含浸法を中心にアルコール・キシレン(エーテル)樹脂法、 t -ブタノールを用いた真空凍結乾燥法が実用化されている。なかでもPEG含浸法は、処理に長期間を要するが、安全で簡単な保存処理方法として各地で大規模に実施されている。PEG含浸法よりも短期間に処理できるアルコール・キシレン樹脂法や t -ブタノールを用いた真空凍結乾燥法は、有機溶剤を用いるという事情から、比較的小さな木製品の処理に利用されることが多いようである。また、最近、筆者らが開発したマンニトール・PEGを用いた真空凍結乾燥法¹¹⁾は、有機溶剤を用いることなく短期間に処理できる方法として実用化を進めている。

さて、このように、水浸木材は、PEG含浸法を中心に様々な方法によって保存処理がなされているが、保存処理に伴う物性の変化や処理後の安定性についての研究は意外に少ない¹²⁾。今日のように大量の水浸木材がさまざまな方法で処理されている状況では、各種の保存処理による変化や処理後の安定性、さらには処理後の保管条件についての研究が必要である。

そこで、筆者らは、種々の保存処理法について、処理に伴う材の変化や処理後の材の安定性を比較検討することによって、より良い保存処理法の選択や処理後の保管管理上の留意点を探ることを目的に研究を開始した。

本報はその第1報として、わが国で実際に行われている上述の3種の保存処理法に加えてマンニトール・PEGを用いた真空凍結乾燥法などを対象に、保存処理に伴う寸法、比重の変化、及び保存処理木材の環境湿度変化による寸法変化についての実験結果を報告するものである。

2. 実 験 方 法

2-1 実験用水浸木材

水浸木材試料として福島県大沼郡三島町荒屋敷遺跡の縄文時代晩期(約2400年前)の地層から出土したトチノキの自然木(直径約50 cm, 長さ100 cm; 含水率約580%)を用いた。木口

* 福島県立博物館(昭和63年度東京国立文化財研究所研修員)

面 50×50 mm, 繊維方向 10 mm に切断し試験片とした。木口面は紙やすりをかけて可能な限り平滑にした。試験片は各々の処理法についてそれぞれ4個作成した。

2-2 保 存 処 理

〈2-1〉の試験片を以下に示す6種類の方法で保存処理した。尚, 実際の処理工程を表-1に示す。

A : PEG 含浸法

60°Cに保った PEG (#4000) の水溶液に試験片を浸漬し, 溶液の濃度を 20%~100% に上げながら木材内部の水分をほぼ完全に PEG に置き換えた。

B : t-ブタノール・PEG を用いた真空凍結乾燥法

試験片の水分を徐々に t-ブタノールに置き換えて脱水し, さらに, PEG (#4000) を60%まで加えて浸漬した後, 真空凍結乾燥した。

C : マンニトールを用いた真空凍結乾燥法

試験片を常温でマンニトールの20%水溶液に浸漬し, これを真空凍結乾燥した。

D : マンニトール・PEG を用いた真空凍結乾燥法

試験片を常温でマンニトールの20%水溶液に浸漬し, さらに常温で PEG (#4000) の50%水溶液に短時間浸漬して真空凍結乾燥した。

E : Dの方法で処理した後, 表面にイソシアネート樹脂 (PSNY-10) を刷毛で塗布した。

F : アルコール・キシレン樹脂法

試験片の水分を徐々にエタノールに置き換えて脱水し, これをさらに徐々にキシレンと置換してからダンマール樹脂を40%まで加えた後, 真空乾燥した。

表-1 保存処理の工程

試験片	処 理 工 程	凍結温度(時間), 乾燥方法(時間)
A	PEG (#4000) 20→40→60→80→100% (8~10日毎に交換)	
B	t-ブタノール 40→60→80→100% (3日毎に交換) PEG (#4000) 20→40→60% (3日毎に交換)	-40°C (1日), 真空乾燥(0.5日)
C	マンニトール 20% (7日間浸漬)	-40°C (1日), 真空乾燥(1日)
D	マンニトール 20%→PEG 50% (7日→3日浸漬)	-40°C (1日), 真空乾燥(1日)
E	マンニトール 20%→PEG 50% (7日→3日浸漬) イソシアネート 25%塗布 (一回塗布)	-40°C (1日), 真空乾燥(1日)
F	エタノール 40→60→80→100% (3日毎に交換) キシレン/エタノール 40→60→80→100% (3日毎に交換) ダンマール/キシレン 20→40% (3日毎に交換)	真空乾燥(0.5日)

2-3 保存処理に伴う寸法変化と処理後の比重

各保存処理前後の試験片の寸法 (年輪の接線方向<T>と半径方向<R>) を実測し, 保存処理に伴う収縮率を計算し, その率から保存処理の自然乾燥に対する抗収縮効果 (ASE: Anti-shrinkage Effect) を算出した。また, 保存処理後の試験片の嵩比重を測定した。

収縮率 $[St] = (D_o - D_t) / D_o \times 100(\%)$

抗収縮効果 $[ASE] = (S_e - S_t) / S_e \times 100(\%)$

ここで, S_e : 自然乾燥による収縮率 $[S_e = (D_o - D_e) / D_o \times 100]$

D_o : 保存処理前の寸法

D_t : 保存処理後の寸法

D_e : 無処理自然乾燥後の寸法

2-4 保存処理後の環境湿度変化による寸法変化

〈2-2〉で述べた6種類の保存処理を施した試験片(A~F各4片)に, 同じ寸法のトチノキの新材(G)とスギの新材(H)各4片を加えた計32片の試験片について次の方法で測定した。

図-1に示すように, 各試験片の接線方向, 半径方向にストレインゲージを貼り付けた。そして各試験片を恒温恒湿槽に入れ, 図-2に示すように, 各ゲージを高速変換スキャナーを通して静ひずみ測定機(共和電業 UCAM-8)につなぎ, ここで得られた寸法変化データを更にパーソナルコンピュータ(NEC PC9801)に送って解析処理し, プリントアウトするとともにフロッピーディスクに保存する計測システムを作った。

そして, 恒温恒湿槽を30°C, 60%の一定条件として, 3週間後と4週間後で各試験片の寸法変化が全く無いことを確認してから, この時の寸法をゼロとし(イニシャライズ), 恒温恒湿槽の制御プログラムを図-3に示すサイクル条件に設定して測定を開始した。また, 恒温恒湿槽内の実際の温度, 湿度は温・湿度センサーを槽内に入れ同計測システムで測定した。尚, 測定開始, 測定インターバルの設定, トラブルの検出等の制御は全てパーソナルコンピュータで行った(このために作成したプログラムのリストを図-4に示す)。測定は1時間毎の連続測定とし, 4日間(8サイクル)測定した。

また, 寸法変化測定終了後, 恒温恒湿槽内を30°C 90%の一定高湿度条件として, 3週間放置し試験片の状態の変化を観察した。

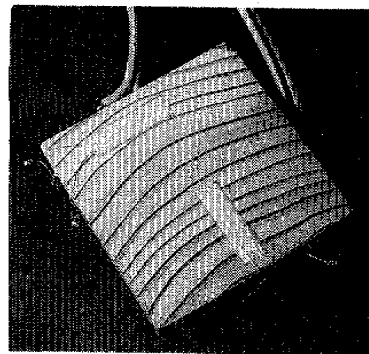


図-1 ストレインゲージを貼った試験片

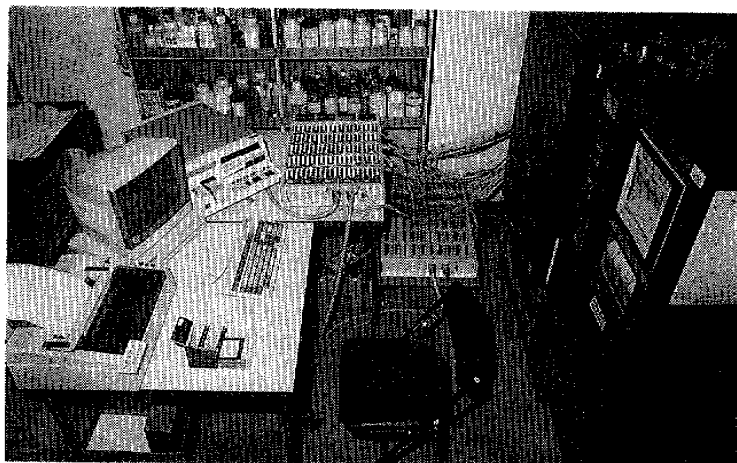


図-2 寸法変化計測システム

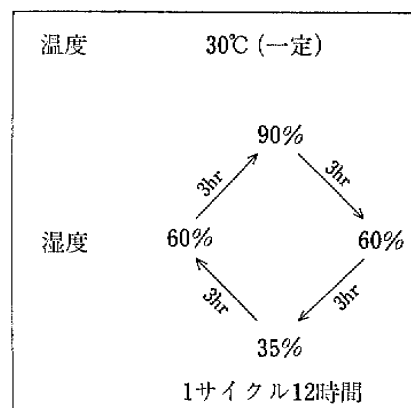


図-3 乾湿繰り返しサイクル設定

表一2, 図一5から判るように, 本実験に用いた水浸木材の保存処理に伴う収縮は, 有機溶剤を用いる処理(B, F)で比較的大きく, PEG 含浸法がこれに次ぎ, マンニトール・PEG による真空凍結乾燥法が最も小さい。しかし, いずれにしても自然乾燥した場合に比べれば, その収縮は1/100以下(ASE>99)である。

表一2, 図一6から判るように, 本実験に用いた水浸木材(トチノキ)の保存処理後の比重は, PEG 含浸法(A)で1.15と非常に大きく, 他の処理では0.3~0.5である。トチノキの新材の比重は0.49~0.55であるから¹³⁾, マンニトールのみを用いた真空凍結乾燥法(C)では0.3と軽すぎるが, その他の方法(B, D, E, F)では健全な木材に近似した値である。

3-2 保存処理後の環境湿度変化による寸法変化

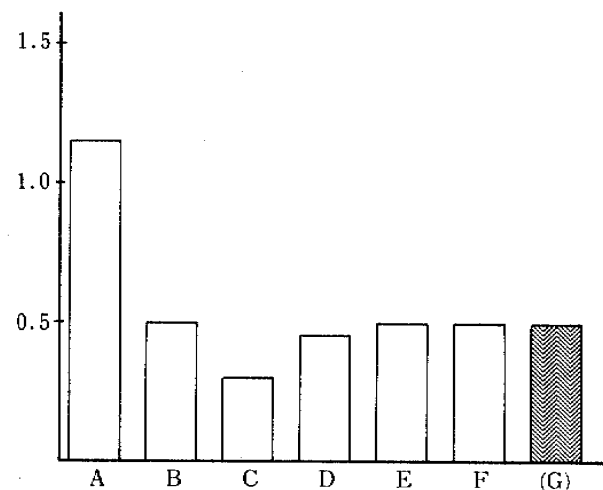
恒温恒湿槽内の実際の湿度変化を図一7に示す。また, この湿度変化に伴う試験片の寸法変化を図一8に示す。図一8の各図において太線が接線方向, 細線が半径方向である。尚, 同種試験片各4個ずつの中での測定値のバラツキはほとんど見られなかった。

図一7, 8から判るように, 保存処理後の出土水浸木材は, 新材木材と同様に, 湿度変化に追随して一定の幅で規則的に寸法が変化する。しかし, その変化幅は全般に小さく, かつその幅は保存処理方法によって異なる。また, 方向(年輪の接線方向(<T>, 半径方向<R>))による寸法変化挙動は新材とは異なり, かつ保存処理方法によってもそれぞれ差異がある。尚, 図一8の各図においてその波形に全般に右下がりの傾向が見られるが, これは, 図一7の湿度変化波形が右下がりになっており, これに追随したものであろう。この湿度変化波形の右下がりの原因は, 湿度変化サイクルが恒温恒湿槽のコントロール能力以上に急であったためにコントロールが追いつけなかったためと考えられる。

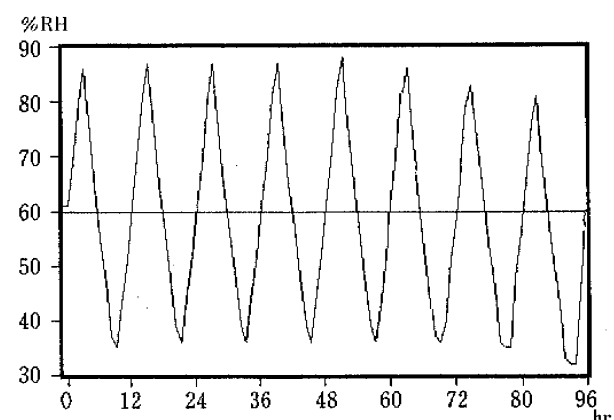
表一3は各試験片の寸法変化を比較値化したもので, 表中のT, Rの値はG(トチノキ新材)のT(接線方向寸法変化)を100としたときの百分比である。

表一2 保存処理に伴う寸法変化(収縮)と処理後の比重

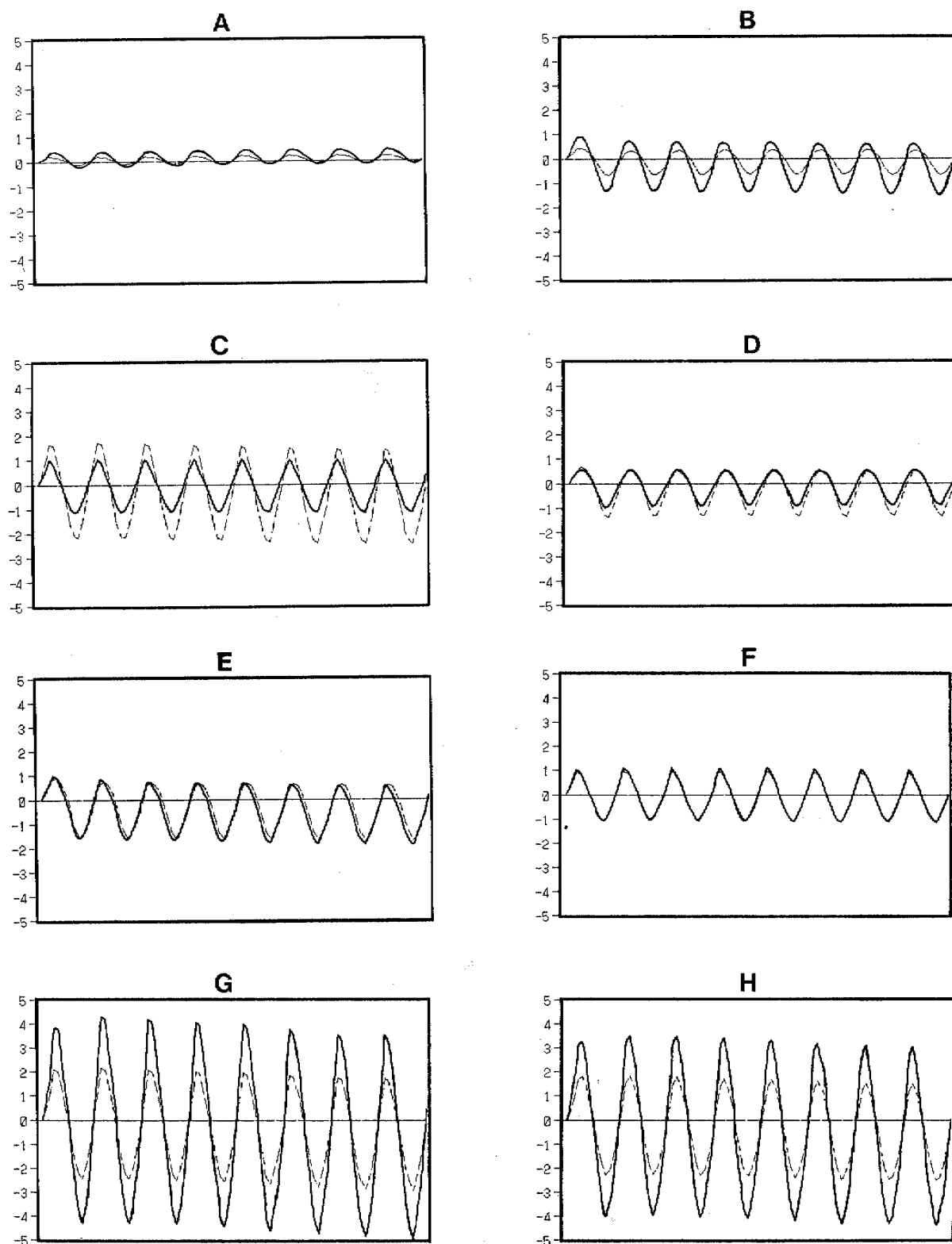
試験片	収縮率(%)		抗収縮効果(%)		比 重
	T	R	T	R	
A	3.6	1.3	99.4	99.8	1.15
B	5.1	1.0	99.1	99.8	0.5
C	2.1	0.6	99.6	99.9	0.3
D	1.4	0.1	99.8	99.9	0.45
E	1.4	0.1	99.8	99.9	0.5
F	4.8	1.2	99.2	99.8	0.5



図一6 保存処理後の比重



図一7 恒温恒湿槽内の実際の湿度変化



図—8 保存処理後の湿度変化による寸法変化

図—8, 表—3 から読み取れる特徴的な現象を上げれば次の通りである。

- (1) A (PEG 100%) では, 高湿度で僅かながら膨張するが低湿度での収縮はほとんどない。しかし, 方向による寸法変化の差 (T/R) は新材に近い。
- (2) B (PEG 60%; 凍結真空乾燥) では, A に比べて伸縮幅がかなり大きく, また伸く縮の傾向は A とは全く異なる。

表-3 湿度変化による寸法変化の比較値と伸縮比較

試験片	寸法変化		T/R	伸縮比較
	T	R		
A	7	4	1.7	I ≫ D
B	24	17	1.4	I < D
C	26	49	0.5	I ≤ D
D	19	24	0.8	I < D
E	31	27	1.1	I < D
F	29	26	1.1	I = D
G	100	46	2.2	I = D
H	93	56	1.8	I = D

T: 接線方向, R: 半径方向, I: 伸, D: 縮

り変わらないが半径方向の伸縮が小さくなり、接線方向と同程度になる。

- (5) F (アルコール・キシレン; ダンマール) では、方向による差異、伸と縮との差異がほとんど無い。

乾湿繰り返し処理終了後、試験片を30°C 90%の高湿度下に3週間放置した結果、A (PEG 100%), B (PEG 60%; 真空凍結乾燥) では、PEG が溶出しアメ状に濡れた状態となった。これはPEGの吸水性、水溶性によるものと思われる。また、D (マンニトール+PEG; 真空凍結乾燥) では表面に白色顆粒状の結晶性析出物がみられた。試験片Dの乾燥後の状態を図-9に示す。

- (3) C (マンニトール; 真空凍結乾燥) では、半径方向の方が接線方向よりも寸法変化が大きく、その比(T/R)は新材の丁度逆の値となる。また、接線方向は伸、縮の幅がほぼ同じであるが、半径方向では伸<縮となっている。この傾向はD (マンニトール+PEG; 真空凍結乾燥) にも見られる。

- (4) D (マンニトール+PEG; 凍結真空乾燥), E (D+PSANY 10) では、伸縮幅はC (マンニトール) よりも小さくB (PEG 60%; 真空凍結乾燥) に近い値となる。この場合、接線方向の伸縮は余

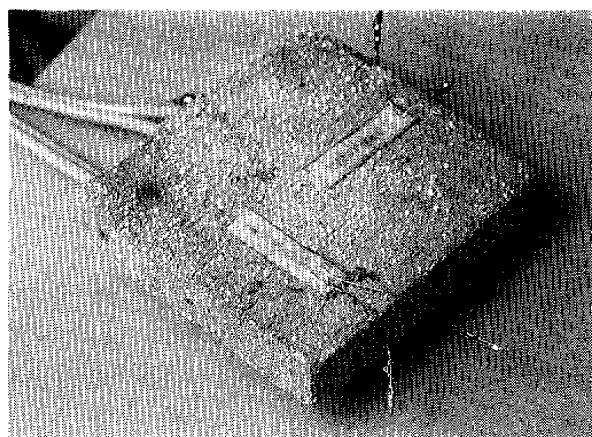


図-9 試験片Dに発生した白色顆粒状結晶性析出物

4. 考 察

木材が湿度変化に敏感に反応し膨張、収縮するのは、木材が細胞構造からなっている天然高分子だからである。実際には、細胞膜中の水分(結晶水)の量の変化に伴って木材の寸法が変化する。この結晶水の量は限られており、最大量のときの含水率を繊維飽和点(F. S. P; Fiber Saturation Point)という。F. S. Pは樹種によって異なるが一般には27%という値が与えられている。即ち、含水率がF. S. P以下の状態において木材はその含水率に比例して寸法が変化(膨張、収縮)するのである。含水率がF. S. P以上の状態においては、その値がいくら大きくなっても木材の寸法は変わらず含水率がF. S. Pの時と同じである。従ってF. S. P以上の高含水率の木材を自然乾燥しても、健全材の場合は基本的には収縮しないのである。

しかし、細胞構造が破壊され、水びたしの状態でかろうじて形を保っている出土水浸木材の場合では、乾燥によってその水が無くなると大きく収縮する。出土水浸木材の保存処理は、この乾燥に伴う不可逆の収縮を防止して、出土時の形を永久的に保持するための処理である。従って、保存処理された水浸木材は、通常の健全材とは、当然のことながら、その材質、物性が異なるわけで、特に、大気中の水分の吸脱水による(雰囲気湿度の変化による)寸法の変化挙

動は大きく異なるものと考えらるべきであろう。

本実験では、含水率580%の出土水浸木材(トチノキ)の保存処理後の雰囲気湿度変化による寸法変化を調べたのであるが、その結果、雰囲気湿度に追従して規則的、可逆的な寸法変化を起こすことが判り、保存処理後も木材としての物性をかなり残していることが証明された。しかし、その挙動を仔細に調べてみると、〈3-2〉で述べたように特異な、また興味ある現象が見出された。これらの特異な現象について、そのメカニズムを解明するためには、更に多くの量の、また多くの種類の実験を積み重ねて行く必要がある。本実験結果のみから考察を加えるのは無理があり、現状はまだその段階でないと言わなければならない。

高湿度下(30°C, 90%)に長期間(3週間)放置すると、PEGを多く含む試験片(A, B)では、PEGが表面に溶け出し、アメ状に濡れた状態となった。この現象は実際にも起きている問題であり、許容し得る温、湿度環境のガイドラインがどの辺にあるかについての試験的研究も今後の重要なテーマである。

試験片D(マンニトール・PEG;凍結真空乾燥)の場合、長期高湿度条件下で白色顆粒状の結晶性析出物の発生が見られた。この現象はPEGとマンニトールとの相互作用によるものとも考えられ、マンニトールによる保存処理と考える場合の重要な問題点として研究を進める必要がある。また、この析出物の発生がE(Dにイソシアネート樹脂塗布)では全く見られなかったことは、樹脂コーティングの効果がこの場合顕著に現われたわけで、保存処理の改良を考える上での重要な実験結果であり、やはり今後の重要な研究課題の一つとなろう。

5. お わ り に

出土水浸木材の保存処理に関する実験研究においては、標準試料が得にくいという面から、結果の再現性に問題があり、一般的な知見を得るには、多くの種類の数多くの実験データの集積が必要である。出土水浸木材の保存処理後の安定性についての本研究も、従って、今後長期間に渡る息の長い研究として継続して行くつもりであり、本報はかかる研究を開始したことをとりあえず報告したものであると理解されたい。ついては、今後筆者らが本研究を進めるに当たってのご意見等を頂ければ幸いである。

最後に、本研究を計画するに当り種々ご協力頂いた東京国立文化財研究所修復技術部青木繁夫氏、及び本研究のために貴重な実験資料を御提供頂いた福島県大沼郡三島町教育委員会に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Christensen, B. B., 'The Conservation of Waterlogged Wood in the National Museum of Denmark' (1970)
- 2) Barkman, L., 'The Preservation of the Wasa' 7 Denmark (1970)
- 3) Muhlethaler, B., 'Conservation of Waterlogged Wood and Wet Leather', *Eyrolles* 51—52 (1973)
- 4) Christensen, B. B., 'Sublimation or Freeze-drying from Tertiary Butanol, $(CH_3)_3COH$ ', *The Conservation of Waterlogged Wood in the National Museum of Denmark* 29—33 (1970)
- 5) 沢田正昭「考古資料保存の科学的研究(1), III; 真空凍結乾燥法」『奈良国立文化財研究所 研究論集』I: 23—36 (1972)
- 6) Mckerrell, H., Roger, E., and Varsanyi, A., 'The Acetone/rosin Method for Conservation of Waterlogged wood', *Studies in Conservation* 17, 111—125 (1972)
- 7) Munnikendam, R. A., 'The Conservation of Waterlogged Wood with Glycol Methacrylate', *Studies in Conservation* 18, 97—99 (1972)
- 8) Irwin, H. T. and Wessen, G., 'A New Method for the Preservation of Waterlogged

Archaeological Remains: Use of Tetraethyl-orthosilicate' in Pacific Northwest Wet Site Wood Conservation Conference, Washington, 19—22 (1976)

- 9) Parrent, J. M., 'The Conservation of Waterlogged Wood Using Sucrose' *Studies in Conservation* 30, 63—72 (1985)
- 10) Murray, H., 'The use of Mannitol in Freeze-drying Waterlogged Organic Material', *The Conservation* 9, 33—35 (1985)
- 11) 今津節生「マンニトール・ポリエチレングリコールによる 出土水浸木材の凍結真空乾燥」『古文化財の科学』33号（投稿中）
- 12) 増沢文武, 田澤 坦, 岡本 一「保存処理をした 出土木材の物性と寸法安定性」『考古学と自然科学』14, 89—102 (1981)
- 13) 堀岡邦典「材質改良の基礎としての木材の材質について」『林業試験場報告』第68号 16—23 (1953)

Stability of Waterlogged Wood After
Preservation Treatment [1]
—Behavior Against Change of Ambient Humidity (1)—

Tadateru NISHIURA and Setsuo IMAZU*

Preservation of waterlogged wood is one of the most important matters in the conservation of historic and archaeological remains. Therefore, many treatment methods have been studied for that purpose. Some of them, such as PEG-consolidation method, freeze-drying method and alcohol-xylene-resin method, are now applied widely and quite effectively. Stability of the waterlogged wood after preservation treatment is a very important factor in evaluating the treatment and in considering the condition in which the treated waterlogged wood should be kept. However, it seems that there are not so many precise studies on this factor. Thus the authors started a series of experimental studies on this subject. As the first step of this study, behaviors of treated waterlogged wood against change of ambient humidity were examined. The dimensional changes of the specimens against the cyclic change of ambient humidity were measured by a computerized measuring system using strain gages. The following results were obtained by the experiment:

- Waterlogged wood, after preservation treatment, changes its dimension regularly according to ambient humidity just like sound wood, though its range of change is smaller than that of sound wood and varies depending on the treatment applied.
- Difference of the demensional change between the tangential direction and radial direction of the treated waterlogged wood differs from that of sound wood and varies depending on the treatment applied.

* Fukushima Prefectural Museum