様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成 ２７ 年　 ６ 月 １７ 日現在

機関番号：８４６０１
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2011～2014
課題番号：２３３００３２９

研究課題名（和文）出土木製品のマイクロ波加熱凍結乾燥法による保存処理の研究

研究課題名（英文）Study on conservation of waterlogged wood using freeze-drying method with microwave heating

研究代表者
川本　耕三（KAWAMOTO, Kozo）

公益財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：１０２４１２６７

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　14,300,000円

研究成果の概要（和文）：　出土木製品保存処理用のマイクロ波加熱凍結乾燥装置を製作した。この装置は内径0.9メートル、奥行1.8メートルの円筒横型のチャンバーを備え、10パスカルの真空中で、周波数2450±50メガヘルツ、最大出力2キロワットのマイクロ波を照射することができる。
　実験により、この装置を用いて凍結乾燥処理中にマイクロ波を照射すると出土木材試料の温度が上昇し乾燥が促進されること確認し、マイクロ波加熱凍結乾燥法が凍結乾燥処理法では取り除きにくい出土木材深部に残存する水分を取り除くのに有効である可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：The microwave freeze dryer has been developed for waterlogged wood conservation. The equipment is a freeze dryer with the added capability of allowing microwave to applied in the drying chamber. The freeze dryer is capable of achieving an absolute pressure of 10Pa. The chamber size is φ900mm×1800mm. The microwave source is magnetron which has a frequency of 2.45±0.05GHz and a maximum output of 2kW.
 Based on experiments of the microwave freeze drying, the microwave system generates heat within the waterlogged wood sample itself so that sublimation is accelerated. We found the potential of the microwave freeze drying to remove the water which remains in depth of waterlogged wood.

研究分野：保存科学

キーワード：文化財　出土木製品　保存処理　凍結乾燥法　マイクロ波

１．研究開始当初の背景

(1)　出土木製品保存処理の必要性

近年、日本各地では公共工事等に伴って多くの発掘調査が行われ、多数の遺物が発掘されている。これらの遺物を多くの人々に公開し、記録し、後世に伝えるためには、適切な保存処理を行う必要がある。特に水浸木製品は長期間土中に埋蔵されているうちに劣化し、セルロースやリグニンなどの成分が分解・流出して水分と置き換わっているため、出土後に放置すると忽ち収縮・変形する。

研究代表者らは 20 年以上文化財の保存に携わり、保存科学的知見に基づいてその遺物が使われていた状態、あるいは、出土状態をできるだけ長期間保つことができるように、それぞれの遺物に適した方法で処理を施してきた。個々の出土木製品は劣化状態、樹種、表面状態（顔料や漆の状態等）などの個性がある。現在は、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）法、アルコール・キシレン・樹脂法、凍結乾燥法、高級アルコール法、脂肪酸エステル法、糖アルコール法などの保存処理法から遺物の個性を活かすために最適な方法を選んで処理が行われる。

(2)　ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）法

このうちＰＥＧ法は最も歴史が長く汎用性のある処理法で、通常はこれを基準に処理法が選ばれる。ＰＥＧ法は遺物に平均分子量 3000 余のＰＥＧ（融点約 56℃）の水溶液を段階的に含浸し、最終的に遺物内の大部分の水分をＰＥＧに置き換える方法で、含浸温度は最終的に 65℃程度まで上昇させる必要がある。ＰＥＧ法の欠点は、高分子であるＰＥＧの水溶液濃度を短い間隔で上昇させると浸透圧の作用で遺物が変形・収縮するため、長い含浸処理期間が必要になることで、特に、劣化が進んで含水率の高い広葉樹（クリ・カシ等）は変形・収縮しやすく処理が難しい。

(3)　凍結乾燥法の問題点

ＰＥＧ法に対し、凍結乾燥法はＰＥＧ水溶液を常温で 40％程度の濃度まで含浸し、残った水分を凍結乾燥によって昇華除去する方法であるため、ＰＥＧ法に比べて含浸処理期間が短く、劣化が進んで含水率の高い広葉樹を処理しても形が崩れることはない、また、凍結させた水分を昇華させるため、遺物はその形状を保ったまま乾燥する。

一方、乾燥は遺物表面から内部に向かって進行することから、遺物内部と表面では水分量に差が生じる。研究代表者らは実際の凍結乾燥法による保存処理において、遺物表面の微細なクラックや、漆膜の紛状化、遺物内部の水分の局在を経験した。これらの異状の対策として、凍結乾燥中の遺物をＸ線透過写真撮影して水分やクラックの状態を確認するとともに、遺物表面にＰＥＧを浸透させた紙を貼付けて養生した。

しかし、全ての遺物にＸ線透過写真撮影を行うことは経費と手間がかかるうえ、遺物表面に紙を貼付けることで目視観察ができなくなった。

(4)　マイクロ波加熱凍結乾燥法

そこで、本研究では凍結乾燥時に出土木製品内の水分昇華を促進するため、遺物をマイクロ波加熱することとした。

マイクロ波によりできる電場はその正負が非常に短い時間で次々と入れ替わり、電界内にある物質の分子（双極子）が振動して摩擦が生じ熱に変換される。凍結して結晶となった水（氷）は水素結合が強く、マイクロ波による双極子の振動が起こりにくいため加熱できないが、ＰＥＧはマイクロ波加熱が容易であると思われる。

凍結乾燥時にマイクロ波加熱を行えば、凍結乾燥のみの場合と比べて遺物内の水分に昇華のためのエネルギーをより多く与えることができ、遺物内部と表面の水分濃度勾配が小さくなって先述のような凍結乾燥法の問題点を解決できると考えた。

凍結乾燥にマイクロ波加熱を組み合わせる方法は既に 1960 年以降に薬品・食品等を対象に実用化されているが、本課題が想定している真空度（数十パスカル）よりも高い気圧下で行われている。

２．研究の目的

出土木材の凍結乾燥による保存処理法はＰＥＧ水溶液を常温で 40％程度の濃度まで含浸し残った水分を凍結乾燥によって昇華除去する方法であるため、含浸処理期間が比較的短く、劣化が進んで含水率の高い広葉樹を処理しても溶けて形が崩れることはない、また、凍結させた水分を昇華させるため遺物をその形状を保ったまま乾燥させることのできる優れた処理法である。

しかし、乾燥は遺物表面から内部に向かって進行することから、どうしても遺物表面と内部では水分量に差が生じることを避けられない。これまで数千点の遺物を凍結乾燥法で保存処理してきた過程で、遺物表面が乾燥しているにもかかわらず遺物内部に水分が多く残されていたことや、遺物表面の過乾燥による微細なクラック、漆膜の紛状化を避けることができなかったことなどを経験した。

現在では、これらの対策として凍結乾燥途中の遺物をＸ線透過写真撮影して水分やクラックの状態を確認するとともに、遺物表面にＰＥＧを浸透させた紙を貼付けて養生しているが、全ての遺物にＸ線透過写真撮影を行うことは経費と手間がかかるうえ、遺物表面に紙を貼付けることは処理中に遺物を目視観察できなくなることでもある。

本研究では凍結乾燥時に出土木材内の水分昇華を促進するため、遺物をマイクロ波加熱することとした。出土木材内の水分およびＰＥＧはマイクロ波により生じた摩擦により熱せられる。従来の凍結乾燥処理と比べて遺物内の水分に昇華のためのエネルギーが

より多く与えられるため、遺物内部と表面の水分濃度勾配が小さくなって、先述のような凍結乾燥法の問題点を解決できると考えた。

マイクロ波加熱凍結乾燥装置で保存処理すべき出土木材は、劣化が進行し含水率が高くなった広葉樹と、厚みの大きな遺物である。前者は含水率が数千%にまで達し、非常に脆弱であるため、凍結乾燥処理によって乾燥が進むと遺物表面に繊維方向に対して直角の細かなクラックが生じるが、遺物内部にはしばしば水分が多く残留している。後者では長期間処理を行って内部の水分を取り除くと、表面は脆弱な過乾燥状態になってしまう。

ＰＥＧはマイクロ波をよく吸収すると考えられるので、凍結乾燥時にマイクロ波を照射し、内層に残留した水分に昇華エネルギーを与えて均一な乾燥を図り、遺物をより良い状態で後世に伝えることを目的とする。

３．研究の方法

(1)　マイクロ波加熱凍結乾燥装置の製作

表１に示したような寸法・能力を持つ、出土木製品保存処理用の凍結乾燥機にマイクロ波発振装置を組み込んだ処理装置を製作した（図１）。

表１．マイクロ波加熱凍結乾燥装置諸元

チャンバー	内径 900mm，奥行 1800mm（円筒横型） 庫壁温度 -30℃（運転時） 試料棚 1.62m²（有効面積） 到達真空度 10Pa（約 0.075Torr）
コールドトラップ	内径 900mm，奥行 1800mm（円筒横型）2 基 庫壁温度 -50℃（運転時）
マイクロ波発振装置	発振周波数 2450±50MHz（マグネトロン） 出力 0～2kW（連続可変）

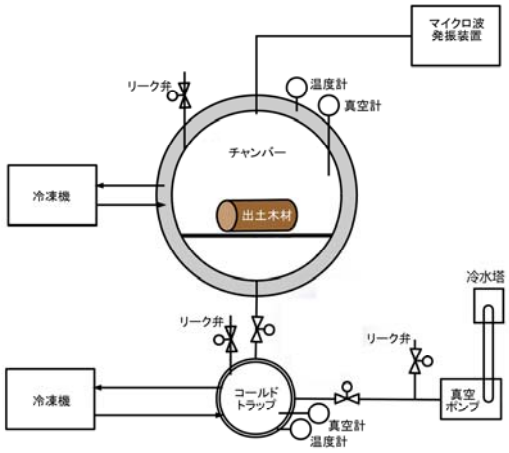

図１．マイクロ波加熱凍結乾燥装置模式図

(2)　マイクロ波加熱による出土木材内部温度の上昇

凍結乾燥処理中の出土木材試料に繰り返しマイクロ波を照射し、試料内部の温度を測定した。

①概ね直径が 60～80mm、重量 500～800g の出土木材（流木、丸太材）を試料とし、20%、40%ＰＥＧ水溶液に順に含浸した（3～6 ヶ月間）。
②冷凍庫で予備凍結（-40℃、2 日間）した後、チャンバー内で内部温度測定用の熱電対を差し込んだ。
③約 48 時間の凍結乾燥処理（チャンバー温度-20℃、圧力 20Pa）後、10～30 分間マイクロ波加熱凍結乾燥処理（マイクロ波出力 500W）を行い、試料温度を記録した。
④凍結乾燥処理に戻り、試料の内部温度が下がったら再度マイクロ波加熱凍結乾燥処理を繰り返した。

(3)　出土木材試料によるマイクロ波加熱凍結乾燥処理実験

出土木材試料をマイクロ波加熱凍結乾燥処理し、内層中心部と外層の含水率変化を比較した。

①直径 70mm 程度の出土木材試料（流木、丸太材）を長さ 70mm 程度、重量 100g 前後に切断し、ほぼ均質になるように 4～6 分割した（図 2）。
②樹種を同定後、20%、40%ＰＥＧ水溶液に順に含浸した（3～6 ヶ月間）。
③チャンバー内で内部温度測定用の熱電対を差し込んで予備凍結した（-20℃、2 日間）。
④約 48 時間の凍結乾燥処理（チャンバー温度-20℃、圧力 20Pa）後、マイクロ波加熱凍結乾燥処理（マイクロ波出力 500W）を行った。その間、順に分割試料を取り出していき、最後に取り出した分割試料には凍結乾燥約 87 時間、内マイクロ波加熱凍結乾燥 3.25 時間の処理を行った。
⑤各分割試料は上層・中層・下層に切断し、さらに各層を中心部と周辺部に分け（図３）、計 6 個に切り分けた各部の含水率を絶乾法で測定した。

図２．出土木材試料の分割

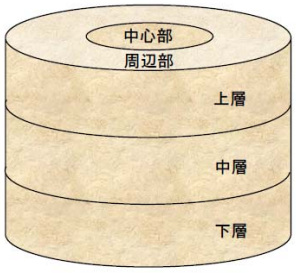

図３．切り分けた試料の模式図

４．研究成果

(1)　マイクロ波加熱凍結乾燥装置運転上の問題点

３．(1)に示したような条件でマイクロ波誘電加熱を行うと次のような現象や不具合が見られたため、改良を行った。

・電磁波の漏洩

電磁波測定器で装置を測定・観察したところ、チャンバー扉（のぞき窓、扉開閉部）、導波管のチャンバー導入部付近から電磁波が漏洩していることがわかったため、シール材の材質の変更（導波管のチャンバー導入部、チャンバー扉開閉部）、ステンレス製パンチング板の被覆（のぞき窓）を行った。

その結果、漏洩電波の電力密度は前面扉の窓から5cm外側で概ね500～800mW/m^2となり、電気用品安全法技術基準の別表で規定されている10000mW/m^2を下回った。

・導波管のチャンバー導入部の局所的な昇温

サーモグラフィで装置を測定・観察したところ、導波管のチャンバー導入部付近が90℃以上に昇温していた（図４）。

マイクロ波が反射・迷走するためと思われたので、石英製窓ガラスの厚み等を変更し同じ条件で測定したところ約 60℃に緩和された。

・高真空下における放電現象

試料室内全体が青紫色に光るグロー放電が生じた。この現象による不具合は確認できなかった。

・熱電対ケーブルからのプラズマ発生

遺物内部温度測定用熱電対ケーブルにプラズマが発生した（図５）ため、ケーブルの両面にアルミテープを貼り付け表面積を大きくし、これを庫壁に固定することでプラズマの発生を抑制した。

・到達真空度の不足

夏期の外気温上昇に伴い、チャンバーやコールドトラップが十分に冷えず到達真空度が不足した。そこで、クーリングタワーと大型オイルミストトラップを設置し、さらに、コールドトラップへの着氷分布が偏ることから冷却経路の変更を行った。

図４．導波管のチャンバー導入部付近（熱で赤変）

図５．熱電対ケーブルからのプラズマ発生

(2)　出土木材試料による処理実験

・マイクロ波加熱による試料温度の上昇

３．(2)の実験によるマイクロ波加熱による試料温度の上昇を図６に示した。

実験の結果、凍結乾燥処理にマイクロ波加熱を併用することにより、遺物内部の温度が上昇し乾燥が促進されることを確認できた。

・マイクロ波加熱凍結乾燥法による試料の含水率の変化

３．(3)の実験による出土木材試料#2（二葉松類）と#4（ツバキ属）の結果をそれぞれ図７と図８に示した。白地部分は凍結乾燥法、黄地部分はマイクロ波加熱凍結乾燥法による処理期間である。

ＰＥＧ含浸後（乾燥前）100％前後であった各部の含水率は約 48 時間の凍結乾燥処理で 15～40％になったが、中心部中層だけは約90％に留まった（赤丸実線）。

次に処理開始約 48～56 時間の凍結乾燥中に 1.75 時間のマイクロ波照射を行なうと中心部中層の含水率（赤丸実線）は減少し、さらに処理開始約 56～63 時間の凍結乾燥中に1.5 時間のマイクロ波照射を行なうと、中心部中層の含水率は他の部分とほぼ同じになった。

これらの実験で、マイクロ波加熱凍結乾燥法が凍結乾燥処理法で取り除きにくい出土木製品深部に残存する水分を取り除くのに有効である可能性を見出した。

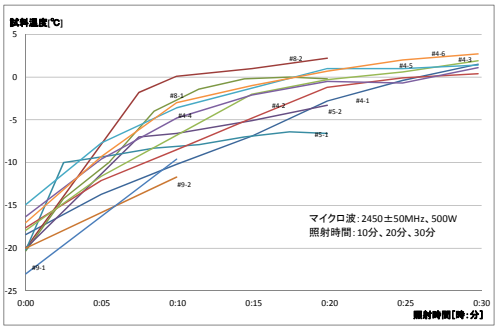

図６．凍結乾燥処理中のマイクロ波加熱による出土木材試料の温度変化

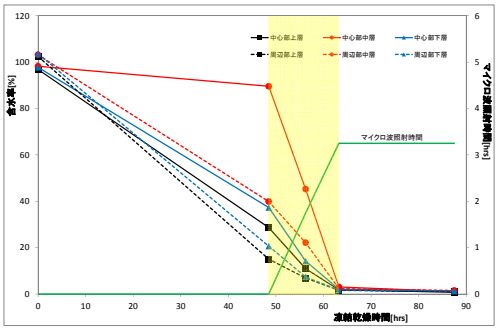

図７．マイクロ波加熱凍結乾燥法による出土木材試料#2 の含水率変化

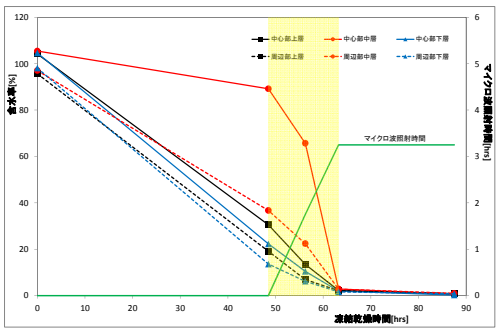

図８．マイクロ波加熱凍結乾燥法による出土木材試料#4 の含水率変化

５．主な発表論文等
（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕（計　４件）
川本耕三，植田直見，山田哲也，中村秀美（奈良高専），出土木材のマイクロ波加熱凍結乾燥法による保存処理の研究 1，日本文化財科学会，第 29 回大会，京都（京都大学），(2012.6/23,24)

川本耕三，植田直見，山田哲也，中村秀美（奈良高専），出土木材のマイクロ波加熱凍結乾燥法による保存処理の研究 2，日本文化財科学会，第 30 回大会，青森（弘前大学），(2013.7/6,7)

川本耕三，植田直見，山田哲也，中村秀美（奈良高専），出土木材のマイクロ波加熱凍結乾燥法による保存処理の研究 3，日本文化財科学会，第 31 回大会，奈良（奈良教育大学），(2014.7/5,6)

川本耕三，植田直見，山田哲也，中村秀美（奈良高専），出土木材のマイクロ波加熱凍結乾燥法による保存処理の研究 4，日本文化財科学会，第 32 回大会，東京（東京学芸大学），(2015.7/11,12)

〔その他〕
元興寺文化財研究所、元興寺ホームページ
http://www.gangoji.or.jp/

６．研究組織
(1)研究代表者
川本　耕三（KAWAMOTO, Kozo）
（公財）元興寺文化財研究所・研究部・研究員
研究者番号：10241267

(2)研究分担者
植田　直見（UEDA, Naomi）
（公財）元興寺文化財研究所・研究部・研究員
研究者番号：10193806

大国　万希子（OOKUNI, Makiko）
（公財）元興寺文化財研究所・研究部・技師
研究者番号：40250352

(3)連携研究者
中村　秀美（NAKAMURA, Hidemi）
奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授
研究者番号：70198232

木沢　直子（KIZAWA, Naoko）
（公財）元興寺文化財研究所・研究部・研究員
研究者番号：50270773