

## 紙の酸性劣化と脱酸性化技術

### —大量脱酸による原物資料の予防的保存—

(株)プリザベーション・テクノロジーズ・ジャパン

岡田曠吉・横島文夫

#### 1. はじめに

図書館、図書館では様々な形態の資料が収集、保管されていますが、特に紙資料については「利用」と「保存」という対立する目的を達成するために様々な努力と工夫が成されていると思います。例えば「製本や合本による構造上の改善」「中性紙保存箱や間紙による保護」「繕いや裏打ちなど修復による強化」は原物資料を長期的に保存するための基本的な対策となっています。

一方、マイクロフィルムやレプリカなどによる代替物の利用は原物への負担を軽減させ、利用効率を高めます。さらに資料のデジタル化は情報の利用範囲と伝達速度を飛躍的に向上させ、特に音声や映像資料におけるデジタル媒体の活用は不可欠と言えます。

今日では原物資料の利用と代替資料によるアクセスは車の両輪となって連動し、情報が自在に活用できる環境が整いつつあります。しかし50年あるいは100年といった長期的な視点における情報の利用と保存を考える際、代替資料の脆弱化や技術の陳腐化は避けられない論点と思われ、原物資料と代替資料の保存に関する理解と実践は今後さらに重要になります。2005年にユネスコによって発せられた文書保存に関する提言「Preserving Our Documentary Heritage」では、各種記録媒体の保存について以下のように記しています<sup>[1]</sup>。

文書による収蔵が4,000年以上も続いてきた一方で、写真が発明されたのは1839年、オーディオ・ビジュアル資料の歴史は約100年、電子媒体にいたっては出現から10年も経っていません。これらの方式において文字、画像、音声等の情報は個別、あるいは複合的に維持されています。それぞれの記録方式、構成する素材は、保存する上で十分に考慮しなければならない重要な要因です。(翻訳：(株)プリザベーション・テクノロジーズ・ジャパン)

各種の代替資料の活用範囲は今後も広がり、より有効な情報伝達手段になることは間違いありません。しかし、長期的な情報の保存と活用を対策する際、現時点で原物資料を放置するわけにはいかず、原物資料は未来に向けて守り、伝えるべき情報であるに違いありません。本稿では紙資料の深刻な劣化要因の一つである酸性化と、そ

の最も有効な対策手段である脱酸性化技術（脱酸）について概観し、原物資料の予防的な保存処置「大量脱酸」の必要性を解説します。

## 2. 紙資料の劣化要因

文書館や図書館において、利用を前提とした紙資料の寿命を考える場合、紙の劣化度はその強度をもって判断するのが適切と思われます。つまりページをめくる、折りを開くといった動作で紙が切れたり、破れたりしない状態が健全であると言えます。したがって、角を折り曲げると紙が簡単に切れてしまうような場合、それは取り扱いに注意を要する脆弱な状態と判断できるでしょう<sup>[2]</sup>。もちろん脆弱化を極めた資料であっても、大掛かりな修復処置を施せば再び利用可能な状態に戻せると思いますが、大量に所蔵する資料に対してこれは容易な策とは言えません。

これまでに様々な紙の劣化要因が資料保存の専門家や各館の資料保存担当者によって探求され、具体的な対応措置が検討されてきたと思います。以下は紙資料の典型的な劣化要因の一例で、資料保存を考える上で基本となるものです<sup>[3]</sup>。

温湿度変化による紙の乾湿に伴う繊維の劣化  
 カビや害虫による汚損、食害などの生物被害  
 紫外線による紙の変色とセルロースの酸化  
 大気汚染物質によるセルロースの酸化、酸性化  
 塵埃（ホコリ）による汚損（生物被害の拡大とも関連）  
 酸性化による繊維（セルロース）の酸性劣化（脆弱化）

上記のように、光や熱、湿度やホコリ、そして酸性化など、劣化の要因は多様で、長期的保存には複合的な対策が求められますが、これらはいずれも「予防」によって劣化を緩和させることが可能であると言えます。～ はいずれも紙の外側から受ける影響で、保存環境の整備や日常的なメンテナンスによる改善が具体的な対策になると思われます。しかし の酸性劣化は紙の内部に原因を持ち、進行すると外的な要因ともなり、隣接資料にまで影響します。なお、日本国内の紙資料には、アメリカの図書館に比べ、簡単に折れてしまうような脆弱資料の割合は少なく、アメリカにおける紙の脆弱化は酸性化よりも「冬場の暖房による極端な乾燥」の影響が大きいという見解もあります<sup>[4]</sup>。しかし多湿な日本において、割合が少なくとも紙資料が脆弱化する傾向が見られるということは、酸性化の影響がむしろ明確になるものと思います。

から 以外にも「取り扱い」による物理的な劣化も要因の一つとして挙げられ、これに対しては、利用者や職員に対する啓蒙、注意喚起など様々な対策がすでに文書館や図書館によって行われているものと思います。また、上述の から の各要因は

紙資料全般に共通するもので、インクの酸化やホッチキスの腐食など、これ以外にも各資料固有の様々な劣化要因があります。

### 3. 酸性紙の問題

前述の各要因のうち酸性劣化は主に紙の内部から発症し、外的な予防対策だけでは解決できない性質を持っています。紙の酸性化は18世紀から19世紀に発展した製紙および印刷技術に端を発します。当時ヨーロッパでは識字人口の増加に伴って印刷物の需要が急速に高まるとともに、木材パルプによる大量製紙技術が確立され、やがて製紙プロセスには様々な薬品が用いられるようになりました<sup>[5]</sup>。特にインクの「にじみ止め」としてロジンが利用され、このロジンを紙の繊維に定着させるために硫酸アルミニウムが添加されました。洋紙の場合、主としてこの硫酸アルミニウムが原因で紙は当初から酸性となり、このような紙は酸性紙と呼ばれます。なお、酸性劣化を起こさない中性紙が印刷情報用紙として本格的に使われるようになったのはごく最近のことで、19世紀中頃以降に生産された紙の多くが酸性紙であると考えられます。

このような洋紙に対し、和紙は製紙工程においてアルカリ性の材料が使用されているため、酸性化の危険性は非常に低いと言えます。しかし明礬が塗布された和紙の場合は酸性化しますので、十分な注意が必要です<sup>[6]</sup>。

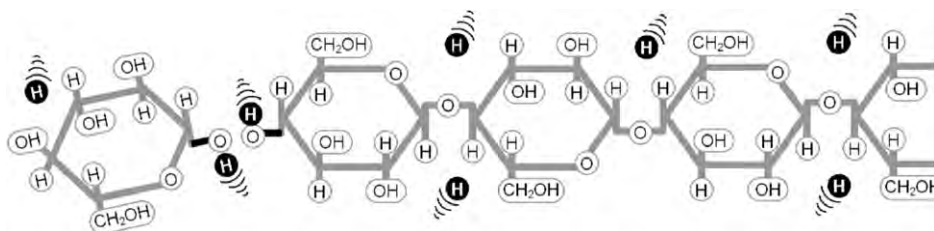
### 4. 紙資料の酸性劣化

一般に酸性度は物質中の水素イオン ( $H^+$ ) と水酸化物イオン ( $OH^-$ ) の比率によって変化し、水素イオンの濃度が高いほど物質は酸性に偏ります。この酸性、アルカリ性という性質はpH (水素イオン指数) で表され、14段階に分かれたレベルのうち7が中性で、それ未満は酸性を意味します。つまり紙は前述の硫酸アルミニウムが原因で酸性化し、水素イオン濃度が高い状態、つまりpHが低い状態になり、紙は脆弱化します。それでは、なぜ酸性化によって紙は脆弱化するのでしょうか？

紙はセルロース、ヘミセルロース、リグニン等から成り立っており、紙質によってそれぞれの含有率は異なります。一般に紙の劣化はこれらの物質の化学的な反応や変質が相互に関連しながら進行すると考えられています<sup>[7]</sup>。しかし、ここでは紙の主要な成分であるセルロースの「酸加水分解」による劣化について概観します。

紙の表面をルーペでのぞいた時に見える1本の繊維は、数億本ものセルロースが集まり形作られています<sup>[8]</sup>。したがって、紙の脆弱化を考える場合は紙の繊維、つまりセルロースの劣化を考えなければなりません。セルロースとは2,000個以上のグルコース分子がつながったもので、この鎖状のセルロース同士が結晶あるいは非結晶の状態を繰り返しながら互いに結び付き、これによって紙は適度なしなやかさと丈夫さを備えています。ところが酸性化によって増えた水素イオンがグルコース同士のつなぎ目

に入り込み、結合の手を切ってしまいます。このような現象を酸加水分解と呼び、この分解に起因して紙の繊維は柔軟性を失い、脆弱化します。



セルロースの酸性劣化モデル

このように紙は酸性劣化しますが、実は酸性化だけではなく、セルロースは酸化によっても分解され、この時、セルロース自身から酸性物質が生成されるという性質があります<sup>[9]</sup>。つまり紙は劣化すると内部に様々な酸性物質を自ら蓄積する性質を持つこととなります。したがって紙資料を中性紙の保存箱に収納しても、それだけでは酸性劣化を抑止する効果は無く、根本的な予防対策とは言えません。収納箱による保存対策は、脱酸処理と連携させた時、はじめて最大の効果を発揮します。

セルロースの劣化状態や紙の脆弱度を測定するのは容易な事ではありませんが、ガラス電極 pH メーターや pH チェックペンを用いて紙の酸性度を判定し、紙の健康状態を推定することは可能です。もちろん紙の劣化症状は「紙の材質」「保存の環境」「取り扱いの状況」などによって異なるので、酸性度と劣化度は必ずしも一致せず、一元的な判断は困難と言えます。しかし酸性度が高い、つまり pH が 7 を下回るということは酸性化が「進行している」あるいは「始まった」ことを示しており、そのまま放置すればセルロースの分断による劣化が進み、紙はますます脆弱化することになります。したがって、紙に内在する前述の酸性成分や、新たに生成される酸を中和する脱酸処理は紙の長期保存、利用寿命の延長に不可欠な対策となります。

## 5. 脱酸性化処理のポイント

前述のように脱酸（脱酸性化）とは紙の酸を中和する処理を意味しますが、既存の酸を中和するだけでは長期的な保存効果を維持することが出来ません。つまり処理後も紙の中で継続的に発生する酸性物質や、大気汚染に起因する酸性物質などを長年にわたって中和する機能を備えなければならず、これが脱酸性化処理の最大の目的となり、したがって脱酸処理を施した紙は一般に pH 7 以上のアルカリ性に変化します。このような予備的な中和能力を「アルカリ・リザーブ」と言い、そのような能力を持つ物質を「アルカリ・バッファー」と呼びます。

酸性化は深刻な劣化現象で、見た目の判断が難しく、紙は時間をかけてゆっくりと衰弱するとともに、紙の pH が 5 を下回ると紙の強度は急激に低下し、紙の耐折強度

は20数年で半減すると言われていています<sup>[5]</sup>。前述のように、脱酸は紙の中の酸を中和し、酸加水分解を抑止しますが、脱酸性化自体は脆弱化したセルロースを強化、復元する反応ではなく、また、紙の劣化要因すべてを解決するものでもありません。つまり紙が酸性劣化しないための「予防」として脱酸処理を実施することが大切で、所蔵する大量の紙資料の効果的、かつ経済的な脱酸計画の立案がまず必要です。

## 6. 脱酸性化処理の種類と特徴

脱酸性化処理には大きく分けて水性和非水性があります。このうち水性脱酸は伝統的に利用されてきた修復技法の一つです。この場合、紙は水中で処理されるため、洗浄、脱酸、強化などのプロセスが一度で得られるという利点があり、記録材料であるインクや墨が安定している毎葉資料の処理に適していると言えます。しかし革や布、各種の色材といった複合材料からなる製本資料の大量処理には不向きと言えます。

水性処理に対する非水性処理には気相、液相、固相といった種類があり、このうちの気相とはガスによる脱酸処理方法を意味します。ガスを用いれば資料に手を触れずに処理が行えるため、脆弱資料に対しても有効です。また、使用するガスによっては殺虫効果も期待できます。しかし特定の色材の変色、臭気の残留など、解決を要する問題がしばしば聞かれます。

液体を利用しながらも、水を使わない処理は非水性の液相に属します。これはインクや革、布などの各種素材に対して化学的に安定した液体と脱酸剤を利用し、紙資料をこの液体に浸すことで脱酸剤を紙の繊維に定着させる方法で、製本資料でもそのまま処理することが可能です。このような技術を採用した幾つかの大量脱酸技術がこれまでに各国で開発されています。なお、液体を使用せず、脱酸剤を紙に直接噴き付ける方法もあり、これは固相処理による脱酸法として区別できます。

プリザベーション・テクノロジーズ社が開発したブックキーパー脱酸法は前述の分類では非水性の液相にあたります。ブックキーパーの場合、バッファーとなるのは酸化マグネシウムの微粒子で、これが不活性な液体（フルオロ・カーボン）の中に分散しています。この分散液に紙資料を浸けることで酸化マグネシウムの粒子が紙の内部に送り込まれ、その後、液体を気化させると脱酸剤だけが繊維の間に残留するという仕組みです。ブックキーパーの実際のプロセスでは、資料を少量ずつのグループに分け、トリーターの中で脱酸液に浸します。脱酸液が紙に均一に接触するように資料は処理液の中でゆっくりと上下に攪拌されます。この間、攪拌速度や処理液の濃度はコンピュータが厳密に制御します。処理が終わるとトリーターから脱酸液が回収され、続いて紙に残留した液をさらに気化させます。ブックキーパーの場合、1連の処理に約2時間を要し、処理直後から資料を手にとって利用できる安全な脱酸法です。処理後の最終的なpHの値は紙の組成によって異なりますが、通常は8.0から9.5の範囲で

す。この処理によって適量のアルカリ性物質が紙に蓄えられ、酸性劣化を予防する適度なアルカリ・リザーブが与えられます。



ブックキーパー脱酸トリーター



脱酸処理の様子

処理後、繊維間の酸化マグネシウムは数週間かけて空気中の水分と結合して水酸化マグネシウムに変化し、これがアルカリ・バッファーとして紙の中の酸を着実に吸収します。このようなゆるやかな脱酸性化反応がブックキーパーの特徴で、紙に急激な化学反応を与えません。また、水酸化マグネシウムの粒子は紙が寿命を迎えるまで酸を吸収し続け、通常の保存状態なら脱酸処理を繰り返す必要はなく、恒久的な効果があります。

## 7. 大量脱酸処理の評価

文書館、図書館において大量脱酸技法を評価、検討する際、トライアル処理が最も有効なプロセスと思われる、これによって各手法の判定基準を設けることができます。2003年に発表された報告書「INFOSAVE Project Report」<sup>[10]</sup>では、各種脱酸技術に対する評価が述べられており、これを整理すると以下のような基準が得られます。

pH 測定によるアルカリ化の確認 (アルカリ・リザーブの確認)

にじみ、変色、しみ、黄変など視覚的变化の有無

変形、手触りなど物理的变化の有無

臭気の有無

過剰包装、梱包材再利用などの状況

脱酸処理の最も重要な成果は に示す「酸の中和」です。これについては処理業者が準備する報告書やトレーサビリティを確認するとともに、処理済の資料を実測して点検する作業が最も有効と思われます。また および を判定するには、事前に写真撮影を行うなどして比較、点検することも可能ですが、できればトライアル専用資料

として、2つに切断したサンプルを用意し、処理済と未処理を同一資料で比較、検証する方法が有効です。なお上述の「INFOSAVE」では輸送時の梱包方法に対しても評価を与えている点が興味深く、輸送作業の安全性と配架作業の効率性を確認する上できわめて現実的な評価手法と言えます。

## 8. 大量脱酸の実際

各種脱酸処理の評価がなされると、次に処理プロセスと対象資料との適合性を検証する必要があります。例えば、処理しようとする資料が強化や洗浄を必要とするのであれば水性脱酸を用いる、あるいは修復と脱酸を併せた計画を準備するなど、資料に対して最も効果の高いプロセスを選択することが重要です。例えば、ポーランドでは書籍などの大量脱酸にはブックキーパーを採用し、強化を必要とする毎葉資料には水性処理を適用しています。このような目的の設定と処理の選択については、収蔵する資料の特性に合わせ、より具体的な検証が必要になるものと思われます。

なお、脱酸性化処理は酸性化した紙資料が対象であり、現状でアルカリ性を呈する青図や一部の古典写真などに対しては保存性を高める効果はなく、脱酸性化処理の影響が予測できません。そこでアルカリ性材料と酸性紙が混在する場合、脱酸対象外となる資料を分離、保護するといった事前準備および調整が必要になります。

## 9. まとめ

紙資料を後世に伝えるために世界中の文書館、図書館が酸性紙問題と対峙し、対策に奔走しているという事実の一方で、紙の酸性化は目には見えず、その危険性が広く理解されにくいという性質を持つのも事実かもしれません。また、日本における洋紙の歴史は明治以降100年程度で、紙の劣化は未だ目立たないとも言われます<sup>[11]</sup>。これは日本の紙資料に本格的な酸性劣化が訪れるのはまさにこれからであることを示唆しているのかもしれません。酸性劣化によって紙資料は日々衰え、利用寿命は減少を続けています。しかし脱酸性化処理は予防的な措置であるため、すでに脆弱化した紙に対しては無効です。つまり大量脱酸計画の準備と計画は目前の問題と言えます。

脱酸処理によって酸性化は抑止され、紙はしなやかさを維持することができ、このような予防措置の結果、再製本や修復処置などの資料保存にかかる費用は将来的に節減できると言えます。米国議会図書館は大量脱酸による資料保存を先駆的、計画的に行っていますが、同館は製本や修復、媒体変換などにかかる資料保存関係費用を予め比較し<sup>[12]</sup>、効率的な長期保存の選択肢としてブックキーパーによる大量脱酸を採用しています。また、前述のように最近の印刷情報用紙は多くが中性紙です。したがって脱酸処理は永続する作業ではなく、主に19世紀以降、1980年代までに生産された洋紙のうち、酸性劣化の症状あるいは危険性を持つ資料のみを対象とします。

これまでも図書館、文書館では膨大な所蔵資料に対する保管スペースの確保や分担保存に関してすでに様々な議論がなされていると思いますが、現世代の使命として引き続き、原物廃棄の是非および原物保存の方針について詳細な検討を要するものと思います。そして、文書館や図書館が今後も数百年、数千年という単位で文化や歴史を次世代に継承する中心的な「場」であり続けることを願うものです。

#### 10. 引用文献

- [1] UNESCO : 'Preface', "Preserving Our Documentary Heritage - Memory of the World Programme", pp.3-4, 2005.
- [2] 寺村由比子：「国立国会図書館における資料の劣化状況」, 『図書館研究シリーズ』, No.24, 国立国会図書館, pp.165-176, 1984.
- [3] 馬淵久雄, 杉下龍一郎, 三輪嘉六, 沢田正昭, 三浦定俊：「材料から見た文化財」, 『文化財科学の事典』, 第3版, pp.80-87, 朝倉書店, 2003.
- [4] 安江明夫：「蔵書劣化の謎を追う」, 『図書館と資料保存』, 安江明夫, 木部徹, 原田淳夫編, pp.134-151, 雄松堂書店, 1995.
- [5] 臼田誠人：「紙の劣化 その原因と紙の寿命」, 『図書館研究シリーズ』, No.24, pp.143-164, 国立国会図書館, 1984.
- [6] 稲葉政満, 杉下龍一郎：「和紙の劣化に及ぼすドウサの影響」, 『古文化財の科学』, No.31, pp.32-40, 1986.
- [7] 臼田誠人：「紙の劣化問題の現状と劣化機構」, 『紙パルプ技術協議会誌』, Vol. 38(1), pp.48-57, 1984.
- [8] 鈴木英治：「セルロースから紙ができるまで」, 『紙の劣化と資料保存』, 日本図書館協会, pp.9-41, 1993.
- [9] C. J. SHAHANI and G. HARRISON : "Spontaneous Formation of Acids in the Natural Aging of Paper", Contributions to the Baltimore Congress, pp.189-192, 2002.
- [10] J. RHYS-LEWIS and A. WALKER : 'Project Findings', "INFOSAVE Project Report", The Council for Museums, Archives and Libraries, pp. 7-8, 2003.
- [11] 臼田誠人：「紙の劣化について」, 『紙パルプ技術協議会誌』, 39(12), pp.1119-1123, 1985.
- [12] S. G. NICHOLS, A. SMITH ed. : 'Appendix VI; Comparative Costs for Book Treatments', "The Evidence in Hand", Council on Library and Information Resources, pp.101-103, 2001.