総説

紙の保存性

白田 誠人

1. はじめに

今日かなり多くの記録が紙に記載されている。紙の発明は記録材料として重くてかさ張る粘土板や木簡に代り、しかも羊皮紙より安価に得られる材料が求められて出現したものである。紙の発明の起源は明らかでないが、歴史的に有名なパピルス紙は、製造原理から見て今日の紙の定義からは外れている。パピルス紙はいわば経木を縦横に重ねて圧着したものであり、中国に始まるとされている紙の製法は麻や綿繊維を水にけん濁させてからシート状にひろげて乾燥した。紙は軽くて手軽に扱える利点があるが、水や火に弱く発明当時の紙は今日ほとんど見出されていない。しかし保存状態さえ良ければ紙は半永久的に存続できるという概念がわが国では一般的であった。最近になって大量の洋書が劣化崩壊しつつあることが報道され、既成概念に対する見直しが求められ紙の保存や紙の寿命について関心が集められた。紙の劣化の原因、紙の寿命について述べ保存対策についても触れ、この問題に対する認識を深める一助としたい。

2. 和紙と洋紙の違い

わが国には聖徳太子筆といわれる7世紀初めにできたと考えられる「法華義疏」4巻があり、正倉院には大宝2年(西暦702年)の記入のある美濃、筑前、豊前の戸籍が保存されている。つまり約1300年の才月に耐えて紙は残っている。紙すきの製法がわが国に伝わったのは610年とされており、8世紀初頭になると約100年が経過してわが国独自の製紙技術が確立していた。つまり、渡来の技術が主に麻を原料にしていたが、正倉院の紙はそれらの外にガンピ、ミツマ

タ、コウゾを使用している¹⁾。これらのじん皮繊維を使用していることが、木材繊維を使用している洋紙との大きな相違点である。両繊維とも主成分はセルロースであり、ヘミセルロースも含有している。しかし木材パルプの原料となる木材はリグニンが多く、それを除くために薬品を使って高温高压で処理しなければならない。一方じん皮繊維は繊維層がうすくリグニンも少ないので温和な条件で単繊維化できるためセルロースの崩壊度も少ない。例えばじん皮繊維のセルロースの重合度は数千であるが、木材パルプは2000以下である。

紙はセルロース繊維だけでなく、種々の添加物を加えて作るが、和紙では長繊維が水の中でからまらず均一に分散できる作用をもつ植物粘質物を加えるだけである。この粘質物はトロロアオイやノリウギの根から水抽出されるポリウロナイドである。そのほかはニカワや渋を表面に塗ったりすることはあるが、本来の和紙ではこれ以外の添加物を加えることはない。一方洋紙は印刷適性の改善、不透明度、白色度の向上のために無機質の白色顔料・填料のほか、印刷筆記用紙では液体の浸透速度を調節する目的でサイズ剤を加える。サイズ剤は長い間ロジンサイズが使用されてきた。これは松脂から精油を除去した後に残る樹脂酸の混合物で主成分は図1にあるアビエチン酸と同族体である。アビエチン酸の一部を塩型にするとエマルジョンとなって水中に分散する。この最

図1 ロジンサイズの主成分

Preservability of Paper

MAKOTO USUDA

Dept. of Forest Products, University of Tokyo

東京大学農学部林産学科 (農博)

適状態は弱酸性の pH 4～5.5 の範囲にあるが、この状態では繊維とサイズは結合しない。両者の結合を促進するために 19 世紀半ば頃から硫酸アルミニウム（バンド）の使用が洋紙製造に広まった。バンドは水中で解離して Al イオンを生じそれが電氣的に繊維とサイズの負電荷を中和して凝集させる。したがってバンドを加えない紙はサイズ剤が紙中に留まらないためインキがにじんでしまう。バンドは硫酸根を持つためバンド溶液は弱酸性となり、サイズ効果を出すために極めて有効な薬品であり、その結果必要以上に使用されるようになった。その経緯を以下に述べる。

3. 洋紙製造の歴史

18 世紀の後半に産業革命が英国でおこり、それまでの手工業的生産体制から大量生産方式に変換して行った。フランス革命、ナポレオン戦争など政治的激動期を迎え情報量の比率的増加により、それを記録し伝達する紙の需要は急増した。手書き法に代って紙の大量生産が望まれた結果、仏人ルイ・ロベールが 1799 年に始めて連続式抄紙機の原型を発明した。しかし実用化は英国のフォードリニヤ兄弟の手によって行われたため、今日長網抄紙機は別名フォードリニヤマシンと呼ばれている。これによって紙が大量生産されるとそれまで製紙原料であった綿や麻のぼろはすぐ不足を来した。しばらくの間は新大陸で増産した綿が使用されたが、値段の安い大量に得られる原料が求められた。以前から木材は部分的に使用されていたが、木材を回転すると石にこすりつけて繊維化する方法に対し 1844 年にドイツ特許が与えられ、これが最初に出現した木材パルプである。機械的に木材を磨砕して作るパルプであるから機械パルプと呼ばれ、磨砕する方法の違いにより表 1 のように 3 種に分れる。薬品によって繊維間結合物質であるリグニンを除去して作るのが化学パルプであり、機械パルプより 20 年以上おくれて発明された。木材の成分は図 2 に示すようにセルロースは半分をしめるに過ぎず、化学パルプは元の木材の重量から半減する。それに対し機械パルプはただ機械的に木材を処理しただけであるので、組成は元の木材とはほぼ等しく、重量減も僅かである。木材パルプの発明が 19 世紀半ばであったことから、木材パルプ紙の出現が 19 世紀後半であり最初は機械パルプ紙、その世紀も終りに近づくにつれ化学パルプ紙がふえた。しかし何れにせよ、コットン紙に較べて値段の安い新しい紙は 20

表 1 パルプの分類

製紙用木材パルプ	
機械パルプ〔MP〕(収率 95～98%)	
砕木パルプ〔GP〕	
リファイナード砕木パルプ〔RGP, RMP〕	
サーモメカニカルパルプ〔TMP, CTMP〕	
化学パルプ〔CP〕(収率 42～60%)	
硫酸塩(またはクラマト)パルプ〔KP〕	
亜硫酸(またはサルファイト)パルプ〔SP〕	
ソーダパルプ〔AP〕	
ケミグラントパルプ〔CGP〕(収率 85～95%)	
セミケミカルパルプ〔SCP〕(収率 65～80%)	
バイサルファイトパルプ	
中性亜硫酸セミケミカルパルプ

図 2 木材成分の模式図

世紀になるまでにコットン紙にとって代った。

一方わが国においては、1868 年に明治時代が始まった。当時は国中で和紙が製造されていたが 1874 年にわが国にも洋紙製造会社が設立された。パルプ会社は 1889 年に始めて設立され、その後も長い間輸入パルプを使って洋紙を作っていた。日清、日露の戦争を経て新聞発行部数もふえ紙の消費量の増加につれ生産もふえた。幾度かの不況を経たが 1904 年に教科書の洋紙転換などにより和紙の生産は漸減し、大正に入って始めて洋紙の生産量が和紙を越えた。第 2 次大戦前までわが国では戸籍など公文書は和紙を用いることが多かったこともあり、洋紙使用の歴史の浅いこともあって、わが国で出版した書籍の劣化は未だそれほど目立っていない。例外的に第 2 次大戦末期から数年にかけて出版された本は、比較的新しいにもかかわらず劣化の度合いが大きい(図 3 参照)。これは物不足の折に生産が需要に追いつかないためできるだけ収率よく紙を作るため機械パルプが印刷用紙に多量に使用された結果であり、本の保存性にとって機械パル

ブが好ましくないことを示している。以上洋紙の製造工程を見ると綿から木材繊維への転換と、バンド添加が紙の保存性を低下させているように思える。紙の劣化現象はどのような変化が紙におこったかを以下に説明する。

4. 紙の劣化の原因

図3は国立国会図書館の蔵書の劣化度の調査結果²⁾を示している。19世紀後半に出版された本の劣化度が顕著であり、その時期に木材パルプが出現したと一致して紙に木材パルプを使用した結果であると思うのは自然である。頁をめくろうとすると持ったところが折れてしまうような本を調べてみると、紙の変色が著しく黒ずんだり茶色になっていたりする。そして紙質は粗で表1に示された碎木パルプで作った紙であることが分る。Annalen der Chemie (1859)や Journal für Praktische Chemie (1869)は当時発明された機械パルプの紙を使っているため傷みが甚だしい。1cmとか2cmといった長さを持つ綿や麻にくらべ機械パルプの繊維は平均繊維長は0.5mmと粉末状であり、従来の製紙法では抄紙の金網を抜けて排水中に逃げる繊維が多かったであろう。そのため凝集剤の役割も果たすバンドを過剰に使用したと思われる。バンドは紙中に残り紙に吸着した8%前後の水に溶けて酸となり、酸加水分解をおこす。

木材繊維はそれ自身に接着剤を内包しており、自己接着性があるためとくに接着剤を加えずに紙を作ることができる。この役割をヘミセルロースが果しているが、逆

にヘミセルロースは酸加水分解に対してもっとも敏感である。加水分解によってヘミセルロースは低分子化して接着能を失なう。碎木パルプは繊維が短かいのでもともと強度が小さいものが、さらに紙力発生の源をたたれるので弱くなるのは当然である。そして機械パルプのもう一つの欠点はヘミセルロースの側にリグニンが共存していることである。

リグニンはベンゼン核にプロパノール側鎖を持つC₉の化合物を構造単位とする3次元無定形化合物である。側鎖はカルボニル基とか二重結合を持ったものもあり、光や酸素の作用を受けラジカルを作り分解し易い。このラジカルはヘミセルロースに転移しヘミセルロース分解の原因になり得る。つまり機械パルプは共存するリグニンによって炭水化物の崩壊が生ずる。したがって19世紀後半に出版され崩壊が著しい本は、使用材料の選択を誤ったことが第1にあげなければならないが、それとともに製紙技術の未熟さに伴う薬品使用の誤まりが重なったと言えよう。1836年に出版されたTransaction of the Entomology Societyはコットン紙を使用しており紙も白くしなやかであり、繊維材料の影響が大きいことを示している。

一方1801年にマンアスクープスが麦わらと木材繊維で作った紙は白く充分強度を保っている。この紙は少量の炭酸カルシウムを含有しており³⁾、現在でいう中性紙であり、酸が存在しなければ精製度の高い木材パルプなら保存性の高いことが分った。

図3 国立国会図書館所蔵雑誌の年代別による劣化度の分類²⁾

これらの化学反応に基づく劣化の外に生物学的原因による劣化がある。それは紙が相対湿度 65% 以上の雰囲気中に保たれるとカビが生えたり腐蝕が生ずる現象である。フォクシングと言って紙に斑点が生ずるのも一種の腐蝕である。有機物である紙は湿気に対しては抵抗性が低い。楼蘭の乾燥した砂漠の中から何千年前の布地が出土したが、乾燥していれば有機物は寿命が長いことの証拠である。

5. 紙の保存

以上述べてきたように、本の劣化の原因が繊維自身に内在するものと、添加物などの作用によるもの、保存条件に基づくものに分けられることから、紙の保存はこれらの原因を除去することによって向上させることができる。しかし紙の劣化の原因がヘミセルロースやセルロースの解重合である限り、一旦劣化した紙を元に戻すことつまり炭水化物を重合させる方法は残念ながら現在では見出せない。一部に行われている酸の中和剤による処理も、紙の劣化の進行を減速させる効果を持つが修復作用はない。和紙の古文書の修復の場合には、紙を水打ちして裏面から薄く一部をはき取り、類似の和紙原料を裏打ちする極めて高度の技術を駆使する方法を用いる。この方法は和紙のような長繊維原料で作った紙にのみ適用でき、しかも費用もかかる。したがって貴重な文化財以外には用いられないであろう。

脱酸処理法は現在はリチャードスミス博士が考案し実用化したホワイトウ法⁴⁾が最適とされている⁵⁾。カナダ国立図書館はこの方法を採用し、真空処理缶、処理液回収装置などかなり大規模な処理装置を設置し本の脱酸を行っている。処理能力は真空乾燥済みの本を 1 回に 30 冊処理できるが、1 回当たり 1 時間かかるため膨大な蔵書を処理するには何十年かは必要である。しかもこの処理法もリグニンを含まない化学パルプの場合にのみ有効であり、リグニンの多い下級紙で作った本に対して効力は望めない。また酸性度の異なる本を同一条件で処理した場合の影響など未だ不明の点も多い。

図 4⁶⁾は、米国のバロー修復研究所の設立者であった

ウィリアムバローが種々の年代に製造された弱酸性の紙の耐折回数と年代との関係を示している。紙の耐折強度は弱酸性の雰囲気では 20 年たつと半減し、元の耐折強さが 500 回であった紙も 200 年間に 1 回になってしまう。バローは 1700 年から 1900 年の間に作った紙の pH を測定し酸性の度が強中弱の 3 つのグループに分け、それぞれの耐折強さを測定し表 2⁶⁾のような結果を得ている。酸性になるほど崩壊は急速になることがわかり、逆に中性に保つことができれば紙の寿命は数倍に伸びる。図書館で一般の閲覧に供する本と古美術品や古文書とは同一に論じられないが、たとえ中性紙であっても長年の間に少しずつではあるが紙は劣化するので特に扱い方が乱暴であろう貸出図書は傷みがひどく進むことは避けられない。

現在耐久性を持つと言われる中性紙はヨーロッパでは上質紙の 50% をしめると推定され、アメリカの 25%、日本の 10% をはるかに越えている。中性紙への転換が図書館の強い要望があるにもかかわらず全面切換えになる

図 4 1701 年から 1900 年までの筆記用紙の耐折強さと年代との関係⁶⁾

表 2 各年代毎の酸性度の異なる紙の pH と耐折強さ⁶⁾

酸性度		1701~1750	1751~1800	1801~1850	1851~1900
強	pH	3.9	4.0	4.1	4.2
	耐折	0.4	0.4	241	419
中	pH	4.4	4.3	4.5	4.5
	耐折	7	13	331	779
弱	pH	5.2	5.4	5.7	6.2
	耐折	53	666	895	762

図5 代表的中性サイズ剤

まではまだ日時を要するであろう。紙という商品の性格上薄利多売の紙の価格上昇は使用側からはきつく押えられている。中性紙を作るために使う中性サイズ(図5)は価格が高く、ロジンサイズより使用量は少なくとも同一効果を得られるがそれでも価格的にはまだ不十分である。また中性紙製造の一つの要件である填料に炭酸カルシウムを使用する問題も難点をはらんでいる。現在国産炭酸カルシウムの品質は、抄紙機のプラスチック製抄紙網をはなはだしく磨耗させ寿命を半減させる。柔らかく粒子形が紡錘形のチョーク形のヨーロッパ産を輸入すれば価格のメリットが失われるなどの問題があり、炭酸カルシウムの使用も簡単ではない。しかし現在これらの問題解決に多大の努力が払われているので炭酸カルシウムを填料とした中性紙が上質紙に多量に進出する日も近いと思われる。

また近年排ガス中に含まれる NO_x 、 SO_2 などが大気中にふえ酸性の雰囲気を作りがちであり、厳密な保存を計画する場合は空気調和機にも考慮する必要がある。本の劣化は主として酸加水分解、光反応など化学反応に由来するものであり、これらの反応速度を低下させるには本の保管に乾燥、低温、遮光の条件が好ましく、窒素雰囲気中も保存には適する。しかしセルロースは含有水分の低下とともに剛性が高くなるので、劣化の進んだ本の頁をめくると折れる危険性があるので、保管と閲覧時の条件とは必ずしも一致しない。

6. おわりに

国会図書館の傷みのひどい本は主にバックナンバーを揃えるため後になって外国から購入した碎木パルプ紙の本であるが、これまでの紙が酸性で作られた限りいずれ

は化学パルプの本も劣化する。今日図書館が頭を痛めている複写による本の崩壊は本の劣化の最大原因ともいわれている。宇宙からでも地上の物体を識別できるようになった今日、長焦点レンズなどを用いて本を開いたまま上から複写できる装置とか、本を直角に広げた状態で複写できる装置の開発も望まれる。記録方式の著しい発展が期待される現在、自然科学の論文発表形式は将来変わるかもしれないが、多くの出版物はやはり今日の形態に留るであろう。貴重な情報も機械パルプから作る紙に残す限り中性でも寿命はそれほど長くはない。これから自からの存在のあかしを後世に残そうと思う方は、伝統的和紙(最近の機械すき紙にはバンドを使用しているものもあると聞く)とか、セルロースの純度が高い中性紙にカーボンブラックのインキで記録することをおすすめする次第である。プラスチックフィルムは残念ながら200年とか300年の保証は得られないであろう。

引用文献

- 1) 寿岳文章：正倉院の紙，総論，宮内庁編，日本経済新聞社 p. 20 (1970)。
- 2) 寺村由比子：図書館研究 シリーズ No. 24, p. 165 (1984)，国立国会図書館
- 3) J. D'A Clark: Pulp Technology and Treatment for Paper. Miller Freeman Publ., San Francisco, p. 610 (1978)。
- 4) 金谷博雄：ゆずり葉 (11), p. 133 (1983)。
- 5) D. Baynes: Conservation: Why the scientist can help.; Archives vol. XVI, No. 70, p. 170 (Oct. 1983)。
- 6) W. J. Barrow: "Permanance/Durability of the Book", vol. II, Richmond, Va. 1964。

(昭和59年10月24日受理)