紙の劣化について

東京大学農学部 臼田 誠 人

Deterioration of Paper

Makoto Usuda

Faculty of Agriculture University of Tokyo

From the time of invention of paper, it has been thought that paper would last very long if the condition of its preservation was kept good. Many pieces of archives of the registry of Japanese provinces are preserved in the Treasure House of Royal Domestic Ministry of Japan, Shoso-in, from 8th century. Paper has been proved to be an excellent recording medium and be durable for many hundred years. However, William James Barrow pointed out about 30 years ago that paper, especially modern machine-made paper produced only 50 years ago caused deterioration. On the basis of his suggestion, studies on the deterioration of paper started in the United States 30 years ago. It was concluded that the principal cause of deterioration of paper is the acid hydrolysis of carbohydrates that is induced by the hydrolysis of alum indispensable to modern paper making.

For longevity of book, many deacidification processes were tried. Two of them are in practice, the one is diethyl zinc method that is used in the United States Congress Library and the other is methyl magnesium carbonate method in Canadian National Library. The latter is commercially available as Wei T'o method. Superiority of the method is now under discussion.

In Japan, committee of protection of book against acid deterioration was organized in National Diet Library in 1982 and quality of book in the Library was surveyed at first. The degree of deterioration of books and journals increased with the age except the era of appearance of wood fiber-based paper, 1850—1880. This tendency was the same as that of California State University Library. The effect of deacidification treatment was tested using Wei T'o method. After 4 weeks ageing, methyl magnesium carbonate was sprayed on the aged samples. Spraying decreased markedly the rate of ageing of paper.

Keywords: Deterioration, Archives, Hydrolysis, Alum, Deacidification,
Diethyl zinc, Methyl magnesium carbonate, Rate of ageing.

1. はじめに

先に筆者は紙の劣化機構と劣化の現状について本誌 38 巻 1 号に発表した。その後、劣化についていろいろの分野で関心が高まり、とくに、最も直接的に劣化問題に直面している図書館、美術館関係者は高い関心をこの問題に向けている。

わが国のパルプ製造は古紙利用率が高まるにつれ、1979 年を頂点としてパルプ生産量は横這いしないしは減少気味である。わが国のパルプ生産の 2/3 は化学パ

ルプで、そのほとんどがクラフトパルプである。1871 年に Na_2S を使用するパルプ化法に対し、A.K. Eaton が米国特許を得ているが、これは実用に供されず、ソーダ法の黒液燃焼におけるアルカリ補充に高価なソーダ灰 (Na_2CO_3) の代りに芒硝 (Na_2SO_4) を用いる C. P. Dahl の発明 (1879) がクラフト法のはじまりと考えられている。そして、彼は 1884 年に特許を得、1885 年に世界で初めてのクラフト工場がスウェーデンの Jönköping に建設された。今年はその意味でクラフトパルプの出現の 100 年記念に当る。その 10 年前に、

わが国で初めて洋紙の製造が始まっている。このように、今日世界的にみて圧倒的な地歩を占めたクラフトは僅か 100 年足らずの歴史であり、わが国の洋紙生産も 100 年の歩みしかない。しかし、この 100 年の間に生じた製紙技術の発展はわが国の製紙技術にとって、質・量共に根本的な変化をもたらした。その変化の 1 つに紙の劣化問題がある。現在、紙の耐久性が問題にされているが、これについては原料繊維から生ずる問題と、製造工程に基く問題、さらに保存状態に関連する問題とが相互に関連している。これらの点について述べて劣化問題に対する対応策を明らかにするとともに、劣化の現状について紹介しておきたい。

2. 本の劣化の現状

前回諸外国において、数百万冊の蔵書のかなりのものが崩壊寸前にあり、書籍のみならず貴重な古文書、楽符、手紙、写真などが英、米、仏諸国で劣化しつつあることを述べた。紙の劣化は、劣化の研究に多大の貢献をした Barrow Research Laboratory の創立者 W. J. Barrow が試験法として採用したように、耐折強さにもっとも顕著に反映された。劣化の著しいものは頁をめくっただけで紙が崩れてしまったり、崩れないまでも背綴じの部分で折れてしまう。これらの紙は概して変色も著しく、紙質も低下して平滑性が無くなっている。本の劣化を研究するためには本の劣化がどの程度すすんだかを定量的に判断することが必要である。紙の物性測定を行えば劣化度はある程度判定できるが、貴重な蔵書は頁を切り取って試験するわけには行かず、非破壊試験を行うことが必要であり、そのため、米国では劣化度の判定にいくつかの官能試験法が採用されている。

わが国においても紙や本の劣化がおきていることは以前から知られており、和紙の場合など裏打ちなどで保存修復が行われていた。洋書を大量に保存し、今もその数が増えつつある国立国会図書館では蔵書の劣化に対処するため、1983 年 7 月館内で酸性紙対策班を組織し、先ず劣化の現状を調査し、その結果を報告した¹⁾。米国における結果と対照しながら国会図書館の報告の一部を紹介する。

いくつかの試験法のうち、国会図書館ではミシガン大学図書館調査²⁾の方法によっている。ミシガン大での調査では書物の劣化度を目で見、手で触って調べ、紙自体および製本状態の両者を加味して評価している。評点のつけ方は、しなやかで折りまげても折目がつかないものを good (3 点)、折り目はつくが切れない fair (2 点)、折り曲げるとこわれる brittle (1 点) と

し、製本状態も加味して評価した。ミシガン大学では目録カードから一定間隔毎に抜き出した資料 1731 冊について、各年代別に採点して得た結果が図 1 である。この方法にほぼ準拠して国会図書館でも蔵書を評価した結果を図 2、3 に示す。図 2 は国内誌であり、図 3 は外国誌での結果である。但し国会図書館では非常に

図 1 ミシガン大学図書館調査²⁾

図 2 国立国会図書館の蔵書の調査結果¹⁾、国内雑誌 (N : サンプル数)

図3 外国雑誌の調査結果¹⁾

保存状態の良いものを excellent (4点)、完全崩壊を very brittle (0点) としている。

わが国では明治維新 (1867 年) 後に学会が出来、雑誌が発行されるようになったので、1880 年以前にいわゆる学会誌は日本にはなかった。図2では1880年以前の統計がとれていない。図1～3を通じて言えることは、現在から1850～80年までは本の紙質は古い発行のものほど低下して行く。つまり紙は時間とともに品質低下が生じていることがどの例についても言える。さらに特徴的なことは図1においても図3においても、19世紀後半に紙質が最低に達していて、それ以前の時代になると再び紙質がある年代までは古くなるほど良くなって、再び低下していることである。わが国は太平洋戦争の末期から敗戦2、3年後までは著しい物資不足の時代を迎え、あらゆる製品の品質が低下したため、その影響が紙にも明瞭に現われている。この例を除けば、紙は時代とともに劣化して行くと言えよう。

紙質最低の時代よりさらに遡ると再び紙質が向上している。つまり、19世紀の半ば頃を境にして、製紙法に何らかの大きな変革があったことをうかがわせる。1850年頃から1880年頃までの本を調べると著しく劣化が進み触ることもできないような本と、比較的紙質

も軟かく白色度も高い本とがあり、明らかに劣化が特定の本に集中していることが分る。これらの原因については次節で説明する。

3. 紙の劣化の原因

19世紀は製紙の歴史にとって特筆すべき時代であった。すなわち、中国で発明された紙が東西に広まり、製紙技術も若干の相違はあったが、水にけん濁させた植物繊維を漉き網ですくい上げて紙層を形成する原理はいずれも同じであった。18世紀後半におきた産業革命は手工業を機械工業へと変換して行った。その動きに刺激されて、18世紀の最後にフランスで連続式抄紙機のプロトタイプが発明され、それは英国で実用化され、現在の長網抄紙機が19世紀前半には稼動するようになった。紙の大量生産は従前の木綿、麻屑の原料不足を来し、それに代る原料が求められた。既に1801年 Mathias Coops はワラと、アルカリを使って繊維化した木材繊維を使って紙を作ったように、大量に繊維原料を得るため木材を使用する考えは既に19世紀初頭からあったようである。グライNDERのドイツ特許が1840年に出されて碎木パルプ (GP) は、その後間もなく実用段階に入ったことは容易に想像される。国会図書館の蔵書のうち、1859年発行のドイツの化学年報、1869年発行の応用化学誌、1870年発行の英国の年鑑などは紙質から判断してGPを原料とした紙であることがうかがえる。これらの本は劣化が著しく、背綴じの部分が崩壊してしまったり、頁をめくると紙にさわると、そのとたんに破れてしまうような状態である。また、大阪市立大に保管されている貴重な経済書であるゾンバルト文庫はもう変色もひどく粉のようになっているのを写真で見、それを保管している図書館職員の途方にくれた発言も未だに耳に残っている。結局、高価な綿や麻に代ってGPを使用することにより紙の値段はかなり安くなったであろう。しかし、数mm、あるいは20mm以上もあるような綿や麻繊維は、例えわざわざ切断したとしても容易に漉き網上でシートを形成できたのに対し、GPはもともと粉のような微細繊維 (ファイン) が半分近くも含有されていてシートを形成しにくい。それを綿と同じように漉けばかなり紙料が網から逃げてしまったであろう。当然、白水循環が考えられたであろうが、それとともにロジンサイズが当時導入され、その歩留り助剤としてアラムの使用が19世紀半ば頃までに一般化した。アラムは凝集作用を持ったため、ファインの歩留りも向上し、そのため木材パルプ、とくにGP使用の初期にはアラムの使用が必要量を越えていたであろう。Barrow は

紙の劣化が紙の酸性に起因し、アラムの分解で生じた硫酸根が加水分解をおこす結果であると推定した。当時は紙の強度が炭水化物の水素結合によって形成されることは知られていなかったもので、Barrow はセルローズが崩壊すると考えた。しかし、アラムの解離による pH は 4.2 程度であり、この程度では酸加水分解は非晶性のアクセシブル領域のみしかおこり得ないであろう。われわれの測定結果でも劣化処理試験を行ったシートから 5% NaOH 溶液で抽出したヘミセルローズの極限粘度は、アラムの添加量が増加するにつれ、また、劣化時間が長くなるほど減少した (図 4)。GP 紙はもともと繊維間結合が少く、繊維長も小さいので紙力に乏しい。その少ない繊維間結合はリグニンにかこまれたヘミセルローズであり、容易に酸の攻撃を受け易い。

図 4 5% NaOH 抽出ヘミセルローズの固有粘度に及ぼす劣化時間の影響
○ コントロール ● 2% アラム
□ 5% アラム △ 5% アラム + ロジン

また、リグニンは酸化に対し、敏感で、光により容易にラジカルを生じ易い。このラジカルは近傍のヘミセルローズに転移して、崩壊を作り出すであろう。これらの原因が重なって GP を原料とした紙はもっとも劣化を受け易い性質を持っている。その上酸性物質の存在は劣化を加速する。これが、紙の劣化、とくに木材パルプ出現時の頃に作った紙の劣化の主要原因と考えられる。1850 年以前の比較的劣化の少ない本の紙は、色も白く、手触りなどから木綿ボロ紙であることが推定できる。19 世紀後半の紙は、機械パルプとアラムのダブルパンチで紙の自壊をもたらしたと言えよう。その後 1867 年に亜硫酸を使用するパルプ化法に対し、特許が与えられ、さらに遅くして、1885 年クラフト工場が初めて出現している。

近年はリテンションの化学の研究が進み、アラムの

使用量もかなり少なくなったので、かつてのような酸性度の高い紙は減少したであろうが、なお大部分の紙は今日でもアラム-ロジン系の抄紙工程をとっている。

わが国は洋紙の歴史が短いため、比較的劣化が目立っていないが、後年になれば明治時代の書籍がやがて深刻な劣化問題に悩まされることは明らかであろう。

4. 劣化に対する対応策

紙の劣化は 1 つは原料繊維の種類によることが分ったが、もう 1 つの大きな原因は紙の酸性である。原料繊維に起因する劣化は光、酸素によるリグニンの励起状態が原因であるから、これから遠ざけるような措置、つまり完全密封とか、遮光を組み合わせれば目的は達成されるが、例えば古い新聞をそのような処理を行うためには天文学的費用が必要であろう。原料に起因する劣化問題はいわば出口が見出せないのではなかろうか。

一方、酸加水分解による劣化は原理的には酸を中和するか、脱酸すれば良いわけである。しかし、この処理には付随的な難問が存在する。紙は水を媒体として形成するので、水媒体の薬品で除酸処理を行えば紙は膨張したり変形して元の姿をとどめ得ない。水性絵具の絵画には当然使用できない。また有機溶媒処理では、油性インキが問題となる。結局理想的には気相処理がもっとも好ましいが、コート層の厚い紙で頁数の多い本では拡散が著しく阻害される。こうした幾つかの障害があるが、現在、2 つの方法が採用され、その優位性は目下論議の段階³⁾にある。

Barrow は最初アセテートフィルムによる紙のサンドイッチ包装、フィルム・ラミネート法を提案した。また薬品処理としてはモルフォリン法にもふれている。しかし、現在米国議会図書館では、NASA の真空装置を使つての実験結果から、減圧乾燥した本に気体のジエチル亜鉛 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, b.p. 118°C , m.p. -28°C) を作用させる方法を採用し、現在も実際に中和作業を行っている。一方、シカゴ大における研究結果をもとにして Dr. Richard Smith はメトキシマグネシウムメチルカーボネート、またはマグネシウムメチルカーボネートのトリクロロトリフロロエタンとメタノールの混合溶媒溶液を紙に散布したり、または液に本を浸したりする方法を開発した。この方法はカナダの国立図書館で採用されている⁴⁾。この方法は Wei T'O 法と呼ばれ、発明者の Richard Smith 博士がかつて中国で仕事をした時に火防盗難よけの神、韋駄天神の発音にヒントを得、また紙の発明者たる中国に敬意を表してこの名前をつけたと述べている。この薬品はスズ

レーンでも使用することができるので、ドラフト中で簡単に処理することもできる利点がある。カナダ国立図書館では乾燥器、貯液タンク、処理容器、操作盤など一式を設置して1回30冊、2時間で処理を行っている。ジェチル亜鉛法では1回に数百冊の処理を行える利点がある。

これらの方法が実際の程度有効であるかWei T'O法について劣化試料に薬液を使用した結果を図5に示す。4週間の熱劣化により、アラムを2%含有したシ

図5 脱酸処理が裂断長に及ぼす影響

ートの引張り強さは20%も減少しており、白色度もかなり低下している。その試料にマグネシウムメチルカーボネートを散布して劣化試験を続けた。比較のために $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液に浸漬したシートも劣化試験を行った。引張強さに及ぼす脱酸処理の効果を示す図からわかるように、これら処理シートの劣化速度は明らかに低下している。これらシートの pH はもとのシートが5.48から8週後に4.40に低下しているのに対し、それぞれ9.57と9.67である。酸性が劣化にとって非常に強力な原因であることがこれからも理解でき、劣化の防止に紙の pH を中性から弱アルカリに高めることが極めて有効であることが分る。ジェチル亜鉛については、東京農工大学大江教授の研究でも同じく劣化防止に有効であることが確かめられている。

これらの処理は紙の劣化防止に対して劣化速度を著るしく小さくし、本の寿命を伸ばすことに対しては有効である。しかし一旦切れた結合は元に戻すことは難かしく、劣化した紙の柔軟性、強度を取り戻すことは現在では難しい。

現在、日本では書籍のこのような大量中和処理が行われているという情報は無いが、この処理に適したような装置の開発を目下S社が行っており、特許も考慮中であるとも聞いている。

5. おわりに

以上、簡単に紙の劣化の現状とその対応について述

べたが、今後は用途に応じて紙の製造も考慮せざるを得ないであろう。比較的期間の長い用途に向けられる紙は米国の“長命の本のための製造指針”基準⁵⁾にあった製造条件で作るべきである。この指針は、メロン財団の援助のもとに米国の図書館振興財団が組織した製紙メーカー、出版社、図書館関係者からなる委員会が1981年および1982年に発表したもので最低 pH は7.5以上、重量当り2%以上の炭酸カルシウムまたマグネシウムまたは両者ともを含む紙で、原料は綿または完全漂白化学パルプを使用することを規定している。この規定によれば、アラムを多少使用しても大量の炭酸カルシウムによって pH をアルカリ側へ持って行けばそれでも充分であると言える。今後作られる紙は徐々に中性ないし弱アルカリ性になることによって、その寿命は著しく長くなる。また保存条件も寿命に大きく作用し、Smith 博士の例では25°C、55%を標準としたとき、温度を10°C低下させることにより寿命は1.6倍、相対湿度を20%低下させれば1.3倍長くなり、保存条件の重要性も見逃すことはできない。

洋紙製造の歴史がまだ100年少々のわが国では、恐らくは亜硫酸パルプのような化学パルプの使用が初期に多かったと思われるので、本の劣化がそれほど目立ってはいないのであろう。しかし、化学反応は着実に進行するため、21世紀は、図書の保存にとって著しい困難な時代となるであろう。そういう観点から、古紙の利用を高めなければならないわが国では、紙の劣化という面では不利な立場におかれるかもしれない。それは繊維はリサイクルによって構造的に欠陥を生じ、機械的処理を繰り返すことにより強度低下をひきおこしたりするからである。

最後に中性サイズ剤、中和剤をそれぞれ供与して頂いたディックハーキュレス(株)小保方隆夫氏、室町化学工業(株)片寄伸夫氏に感謝します。

文 献

- 1) 寺村由比子；国立国会図書館における資料の劣化状況〔調査報告〕、図書館研究シリーズ No. 24, p. 165 (1984) 国立国会図書館
- 2) Magrill, R. M. and Rinehart, C.; Selection for preservation, A service study. Library resources and technical services Vol. 24, No. 4, p. 44-57 (1980)
- 3) 脱酸問答、ゆずり葉 No. 29 p. 510 (1985) かなや工房
- 4) Smith, R.; Mass Deacidification: The Wei T'o Way. College & Research Libraries News, 45, No. 11 (Dec. 1984) p. 588-593
- 5) Book Longevity; Council on Library Resources: Publishers' Weekly, May 29, 1981, July 2, 1982