真空凍結乾燥法による冠水図書の修復*

松本 益明**・河内 泰三**・金 文澤**・岡野 達雄**

(受理1996年11月30日, 掲載決定1997年1月11日)

Renovation of Water Damaged Books with Vacuum Freeze-Drying

Masuaki MATSUMOTO, Taizou KAWAUCHI,
Muntaku KIM and Tatsuo OKANO

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo)

(Received November 30, 1996, Accepted January 11, 1997)

1. はじめに

図書館に保存されている書物は、洪水や大雨、水道管の破裂等による漏水、火災の消火に伴う冠水等の被害にさらされる可能性がある。水に濡れた図書を放置すると、インクのにじみ、紙面の付着や変形、虫の害やかびの発生等が生じる。このため、図書が冠水被害を受けた場合、できるだけ速やかに乾燥させることが必要である。

冠水図書の乾燥方法としては

1. 人力を用いた自然乾燥
2. 寒冷地や冷凍庫における凍結乾燥
3. 真空乾燥
4. 真空凍結乾燥

の4つが代表的である¹⁾。実際、1966年イタリアのフィレンツェにおける大洪水の際には1.の人力による乾燥が多くボランティアの手を借りて行われたが、これには大量の人手と手間が必要である。2.の凍結乾燥は手間はかからないが非常に時間がかかる欠点がある。従って現時点では、3.と4.の方法が現実的に考えられる方法である。この二つの方法は基本的には同じであり、装置の能力により分けられると言って良い。どちらも真空内で乾燥をおこなうが、違いは乾燥する際の圧力にあり、水の三重点における圧力611.66 Paよりも高い圧力において乾燥する場合を真空乾燥、低い圧力の場合を真空凍結乾燥と呼ぶ。Fig. 1に水の状態図を示すが、これからわかるように611.66 Pa以下の圧力においては水は液相で

Fig. 1 Phase diagram of water.

存在することができず、固相から気相への昇華によって乾燥が行われる。その結果以下のような利点が生じる。

1. 凍らせたまま、長期間書物の保存が可能
2. かびの発生や虫による被害を防げる
3. 短時間で乾燥することが可能
4. 乾燥中にあまり人手を要しない
5. 水溶性のインクや染料の拡散を防げる
6. 表面コート剤の溶け出しによる紙面の接着を防げる
7. 書物の変形や痛みが少ない

特に最後の3つが真空凍結乾燥法の大きな利点である。真空凍結乾燥法が最初に大規模に行われたのは第二次世界大戦時の血液製剤の製造においてであり、戦後、食品や医薬品の乾燥、剥製の製作や考古学的な資料の乾燥に広く用いられるようになった。図書の乾燥の試みも同じ頃から北米やヨーロッパにおいて開始され、成果を上げている。日本においてもその重要性は指摘されてい

* 平成8年10月31日 第37回真空に関する連合講演会で講演

** 東京大学生産技術研究所 (〒106 東京都港区六本木 7-22-1)

Fig. 2 Schematic diagram of the vacuum freeze-drying system.

るが、実際に装置を持ち、緊急時に備えているところはほとんどなく、乾燥のために必要な装置の条件、乾燥に要する時間や費用などに関する情報が不足している²⁾。本研究の目的は、小型の真空凍結乾燥装置を用いて乾燥実験を行い、図書の乾燥に必要な温度と圧力の条件を求め、乾燥に必要な時間や費用を知ることである。

2. 実験装置

Fig. 2 に実験装置の構成を示す。真空容器は内径500 mm 奥行き430 mm の大きさであり、A4 版厚さ3 cm の図書10冊程度を一度に乾燥させることが可能である。ポンプは排気速度93 l/min (日本エドワーズ製, E2M5) のロータリーポンプを用い、ガスバラスト弁を開くことによってポンプ内における水の凝縮を防いだ。ロータリーポンプだけでは不足する排気速度を補うための凝縮器として、油拡散ポンプ用の液体窒素トラップ (日本真空製, LCT-04) を組み込んでいた。温度測定は本の中に挿入した Pt 抵抗温度センサを用いて行い、圧力測定にはピラニ真空計 (日本真空製, WP-02) を使用した。

3. 実験結果と考察

冠水図書を実際に修復する場合、まず冷凍庫や液体窒素を用いて凍結させる (予備凍結)。凍結された図書は一旦全量を冷凍庫内に保存し、適当な量に分けて真空容器内において乾燥をおこなう。冷凍庫での保存が数ヶ月以上の長期に渡っても、顕著な問題は生じない。

今回実験に使用した図書は量が少なかったため、小型の冷凍庫に入れることにより凍結をおこなった。また、予備凍結せずに濡れた図書を直接真空容器内で排気する方法もある。この場合、水が蒸発の際に蒸発熱を奪うために図書が冷やされ、過冷却の後、凍結熱を放出して凍結する (自己凍結)。この凍結熱は水の昇華に利用されるため効率の良い方法とされている³⁾。そこでまず自己凍結の実験を行った。図書が833 g (水分292 g) と少なかったため、液体窒素を導入しなくても自己凍結し、真空凍結乾燥となった。Fig. 3 に自己凍結後乾燥した図

Fig. 3 Photograph of the surface of a book after vacuum freeze-drying without preliminary freezing.

書の表面の一つを示す。このように図書の表面に5~20 mm 位の大きさの丸く膨れた部分を生じることがあった。これは、自己凍結の過程において水分の移動が起こり、数ヶ所に集まった後凍結したために生じたのではないかと考えている。

次に、予備凍結後の真空凍結乾燥結果について述べる。Fig. 4(a), (b)は、それぞれ乾燥中の温度と圧力の時間変化を表わしている。Fig. 4のすべてのグラフにおいて、液体窒素を凝縮器に導入した場合と、導入しない場合をそれぞれ実線と破線で示してある。また、括弧の中に示したのは乾燥した図書に含まれていた水分量 (含水量) の実測値である。

液体窒素を導入しない場合、乾燥初期において、圧力が611.66 Pa 以上になっており、単なる真空乾燥になったことがわかる。その後、図中A点で凍結熱を放出した後凍結し、真空凍結乾燥となった。真空凍結乾燥中には、温度はほぼ一定で、圧力は徐々に低下した。図中B点以降では、温度は上昇し始めるが、これは、含水量の低下により昇華速度が減少したためと考えられる。

液体窒素を導入した場合、図中C点において導入を開始した。その結果、排気速度の増大により温度と圧力は急速に低下した。温度と圧力は図中D点付近で最小になった後ゆっくりと上昇したが、圧力が611.66 Pa を越えることはなく、終始真空凍結乾燥となった。

乾燥の終了は、図書の温度が0℃以上になったことで判断した。含水量を乾燥に要した時間で割って求めた平均乾燥速度は、液体窒素を導入しない場合0.0018 g/s、液体窒素を導入した場合0.0014 g/sであった。このように液体窒素を導入した場合に乾燥速度が低下したのは、排気速度の増大よりも温度低下による昇華速度の減少の影響が大きかったことを示している。従って乾燥速度を

Fig. 4 (a) Variation of pressure in drying process. (b) Variation of temperature in drying process. (c) Temperature vs. Pressure in drying process. The solid and dashed lines are for vacuum freeze drying and vacuum drying respectively. Initial weight of water is denoted in the parentheses in the figure.

低下させずに効率的に真空凍結乾燥を行うには、ヒーターを利用するなどして、流入熱量と排気速度のバランスを取り、温度低下を防ぐことが必要である。

Fig. 4(c)に乾燥時の温度と圧力の関係を飽和蒸気圧曲線と共に示す。時間と共に図中の矢印で示した方向に変化している。乾燥中において、図書の表面においては気相と固相が平衡状態にあるはずであるが、実際に得られたグラフは飽和蒸気圧曲線からずれている。この原因としては、図書全体が均一の状態ではなく、既乾燥部分と未乾燥部分との間で温度勾配が生じていること、温度

Fig. 5 Difference of surface corrugation after vacuum drying and vacuum freeze drying. left: vacuum drying, right: vacuum freeze drying.

計と図書の間の熱接触が不十分であること、気体の圧力が粘性流領域にあるため、真空容器内の気体の圧力と温度に勾配が生じているにもかかわらず、圧力測定が図書近傍ではなく、真空容器壁面に近い場所で行われていること、ピラ=真空計の指示の、気体の種類に対する違いを補正していないことなどが原因として考えられる。

最後に、乾燥実験の結果得られた図書の品質について述べる。紙面の吸着はどれも少なかったが、液体窒素を導入した場合が最も少なかった。インクのにじみについては今回使用した図書については全く見られなかった。乾燥方法の違いによる影響が最も顕著にみられたのは紙面の変形についてであった。Fig. 5に乾燥した図書の写真を示す。左が液体窒素を導入しなかった結果、真空乾燥となった場合であり、右が液体窒素の導入により真空凍結乾燥となった場合である。このように、真空乾燥では、図書が大きく変形して、表面にしわが生じてしまった。それに対して、真空凍結乾燥では乾燥の過程で生じた紙面の変形は小さかった。

謝辞

本実験を進めるにあたってご協力いただいた東京大学生産技術研究所図書掛の高杉泰穂掛長をはじめとする掛員の方々に深く感謝します。

【文 献】

- 1) J. M. McCleary: *Vacuum Freeze-Drying*, (Unesco, Paris, 1987).
- 2) 増田勝彦: 保存科学 31 (1992) 1.
- 3) 太田勇夫, 益子正教, 木村 進, 大塚寿次: 真空乾燥, 浅尾莊一郎編, (日刊工業新聞社, 1964).