

紙媒体記録の劣化と安定化のための試験法

(有)資料保存器材

木部徹 (kibe@hozon.co.jp)

以下は2003年12月12日に開催されたPSF(ペーパー・サイエンス・フォーラム)での著者による「話題提供」の概要である。

紙媒体記録資料の修復の立場から、自然劣化を再現するASTMの新しい老化試験法や、ヨーロッパでの微破壊・非破壊試験法など、紙の劣化と安定化のための各種の試験法について話題を提供する。

当社の仕事は、図書館や文書館、博物館等に収蔵されている紙を媒体とした記録資料(書籍や文書等)の修復である。こうした仕事は昔からあるが、近世までの資料は、楮に代表される靱皮繊維や、ポロを原料にした洋紙であり、虫やカビや湿気による損傷が主で、その修復は、「欠損部分を埋める」というような、主として物理的な処置だった。

しかし、19世紀中頃からアラム(硫酸アルミニウム)を使用する抄紙法が広まり、いわゆる酸性紙問題が発生した。アメリカと日本の代表的な図書館が、1810年から1970年までに出版された本の酸性紙による劣化率を調べた結果がまとまっている[安江明夫「蔵書劣化の謎を追う-スローファイヤー探偵団の冒険(前)」びぶろす 第41巻9号、10号(1990)]。それによると、アメリカの研究図書館では、1870年代から1910年代の蔵書の8割以上が劣化し、利用不可能な状態になっている。慶應義塾大学と早稲田大学の図書館、そして国会図書館では、同じ年代の出版物の2割から3割が、同じような状態になっている。酸性劣化は化学的な「損傷」であるから、従来のような物理的な処置だけでは対処できない。

このような劣化原因の究明にあたり、50年代から自然劣化を再現できる強制劣化試験が各国で提案されたが、いずれも満足できるものではなかった。このためASTMは4年の歳月と400万ドルを費やして、新しい試験法の開発を進め、昨年(2002年)、規格として標準化した。現在、ISOの試験法としても検討されている。この試験法は「サンプル紙片(一枚もの及び束にしたもの)を密閉した試験管に入れて、100°Cのオーブンに5日間入れる」方法である。同試験法は、従来にない「自然に経時した場合の劣化度と整合」する画期的な方法と謳っている。同一組成の紙について、ガスクロマトグラフを用いて自然劣化した試料と比較すると、同じようなパターンとなり、同一の酸性物質が検出された。紙試料が自ら生み出す酸性物質が長期にわたって劣化の原因になっていることもわかった。この方法は従来法のような湿度調整が不要のため、手間とコストがかからず、結果が早く出るのも特徴である。

一品しかない歴史的な資料の状態を調査するためには微破壊試験も有用である。超極細のドリルで約40 μ gの試料を現物から採取し、水を与え、マイクロpH電極で測る方法があり、ISO規格の冷水抽出法を微小化した方法に相当する。1927年から1966年にかけて発行された書籍紙に関して、規定されている通りの試料採取量の場合とpHを比較した結果、その差は0.2以下であった。

また、化学ルミネッセンスを利用した非破壊試験も開発が進んでいる。有機化合物の酸化反応では、非常に微弱な化学発光が普遍的に見られる。近年超高感度の光電子増倍管が開発され、種々の酸化反応に関する研究が行われるようになった。これを紙に適用し、酸化等の劣化機構と安定性を知る方法の開発が進められている。またこうした研究からセルロース/紙の酸化劣化を抑制するフィチン酸塩、金属錯体、水素化ホウ素ナトリウムなどによる抗酸化処理が実用化されつつある。このプロジェクトは欧州各国の共同研究となっており、<http://www.formitas.si/test/papyrus>で見られる。

米国では同年代の7~8割の図書が劣化しているのに、日本ではそれが2~3割である。湿度を考えると予想とは逆のようであるが、どうしてか(泥谷)との質問には、紙の酸性度が劣化の主原因であることは日米ともに変わらないが、同じ酸性度であっても保

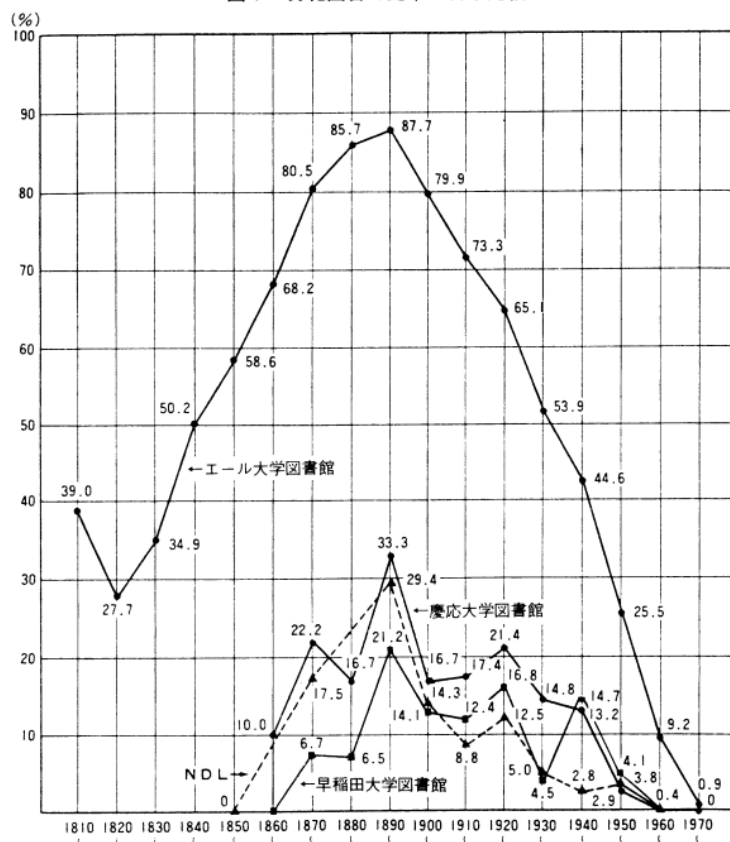
管環境によって劣化速度が異なる。米国では早くから冬に公共施設が暖房されて書庫が暖かいため、反応が促進された。また乾燥による角質化も進行した。また大気汚染の度合いも影響する。同じ本でもニューヨークで保管されたものは、オランダで保管された本より劣化が進んでいたという記録もある。これには硫黄酸化物と窒素酸化物の影響が顕著だった、との答えであった。内外の研究図書館蔵書の劣化度の調査はいつの時点で行われたものか(倉田)には、米国は1980年代前半、日本の図書館は80年代後半頃調査された。劣化の度合いは、官能法(ページの隅で往復折り曲げを行い、軽く引っ張って切れるかどうか)で行った、との答えであった。100℃で5時間という処理は自然劣化の何年くらいに相当するのか(倉田)には、劣化は資料がどのような環境下に置かれるかで全く異なった進行を示すので、具体的に何年に相当するかはわからない。ただ、ASTMの新試験法では、安定した(劣化しにくい)紙の基準は、処理後に、初期強度に比較して、耐折強さで50%、引裂強さで80%の強度が残っていれば良いとしているとの答えだった。

1. 近代紙の登場と記録資料の劣化

19世紀中頃の紙原料と製紙法の転換が、早期に劣化していく紙をつくり、書籍や文書などの記録資料の劣化をもたらした。

書籍や文書の劣化率 = アメリカでは全蔵書の 25%。ドイツで 20%、日本で 3~5%

図1 劣化図書比率—日米比較⁽³⁾



(エール大学図書館の調査結果は全蔵書対象のもの、日本における
3調査は洋図書のみ対象の結果をグラフ化。)

安江明夫：蔵書劣化の謎を追う、『びぶろす』第41巻9号、10号(1990)

<http://www.hozon.co.jp/cap/con-con/archives/conconlib/yasue01.htm>

2. 劣化原因と強制老化試験の研究開発

2-1. 20 世紀前半

Roots & Hjelmster (スウェーデン 1912), 強制老化試験の国際基準の提唱

Kimbery (カナダ 1932) 大気汚染物(硫酸ガス)と劣化 温度と湿度

2-2. オランダ

文化庁(1985) 図書館・文書館・博物館の紙資料の劣化(ACBAM = Deterioration of Cellulose Materials Stored in Libraries, Archives and Museum.)

大気汚染物、劣化度への近赤外線分光計の導入

2-3. スウェーデン

1990 年代 資料保存の国家プロジェクトの一環 (Frojd 1993)

Iversen & Kolar (1991) 窒素酸化物の影響

Palm (1988) 脱酸性化

Samuelsson (1990) 自然経時劣化

Johansson et al. (1998) 大気汚染物質

2-4. フランス・オランダ・スウェーデン

1990-1995 共同研究

Havermans (1994) 脱酸 / 未脱酸紙の大気汚染物質の影響、大規模な試験法の開発、SO_x と NO_x の相乗的影響、NMR(核磁気共鳴分析)の適用

Lenholm et al. (1994) ケモメトリクス(計量化学)法の適用

2-5. カナダ

Paprican (2001) リグニンの影響評価 リグニン含有 Permanent Paper 規格(2002)へ

記録資料の紙を対象にした人工老化試験については

Porck, Henk J.: Rate of paper degradation. The predictive value of artificial aging tests.

Amsterdam: European Commission on Preservation and Access 2000.

<http://www.knaw.nl/ecpa/publ/porck2.pdf>

3. ASTM のチューブ法

アメリカ材料試験協会 (ASTM= The American Society for Testing and Materials) は本や文書に使用される紙を対象にした新しい強制劣化試験法を開発し、2002 年 9 月に米ボルチモアで開催された国際保存修復学会 (IIC= International Insutitute for Conservation) において発表した。また、ASTM の正式な試験法として採用した。同試験法は、これまでの強制劣化試験法で問題になっていた「自然に経時した場合の劣化度との整合」がつく画期的な方法と唱っている。サンプル紙片(一枚物および束にした

もの)を密閉した試験管に入れて、これを 100 のオープンに5日間入れるだけで結果が出るという。このサンプルを、同じ組成の紙だが、すでに自然劣化しているものとクロマトグラフ等で比較すると、自然の経時劣化のときの酸性物と同じものが検出でき、劣化パターンもほぼ同じになるとし、資料が自ら生み出す酸性物等は長期にわたって劣化の原因になっていることもわかった。従来法のような湿度調整が不要のため、手間とコストが格段にかからず、結果が早く出るのも特徴である、という。

Arnold, Bruce,: ASTM's Paper Aging Research Program

<http://palimpsest.stanford.edu/byauth/arnold/astm-aging-research/>

ASTM の「紙の劣化」に関するすべての研究報告書が CD 媒体で ASTM から入手できる(有料:海からは13ドル)。ちなみにこの CD は ASTM の報告書として初の CD 媒体であるという。Web からは次のアドレスで注文できる。Research Report Number: RR#: D06-1004、ASTM's Paper Aging Research Report Program Editor(s): R. Bruce Arnold Pages Published 2003 CD-ROM
www.astm.org/cgi-bin/SoftCart.exe/BOOKSTORE/PUBS/971.htm?L+mystore+vfdh7237

4. 紙の劣化と安定化のための微破壊試験-- ISO 冷水抽出法の微少化による pH 計測

歴史的な資料そのものを対象にした分析試験は非破壊か、微破壊であることが必須。超極細のドリルによるサンプル(約 40 μg)を現物からとり、水を与え、マイクロ pH 電極で計る。

Saverwyns, Steven, et al. : The Acidity of Paper. Evaluation of methods to measure the pH of Paper samples. Preprint of ICOM Committee for Conservation, 2002, 628-634

対象の紙	ISO 冷水	微少法
W1	3.65	3.68
W2	5.46	5.43
W3	7.06	6.98
W4	8.46	8.26
B1927	4.20	4.18
B1929	3.94	3.74
B1932	4.14	4.03
B1955	4.14	4.15
B1966	4.34	4.46

W サンプル紙 B 書籍紙と発行年

4. 紙の劣化と安定化のための非破壊試験-- ケミルミネセンス法による紙の酸化劣化と安定性試験

chemiluminescence. 化学ルミネセンスともいう。原子ないし分子同士が反応し、分子が電子励起状態となり、さらに光を放出して基底状態に戻る現象をいう。代表的なものは蛍の光が古くから知られている。その後、有機および無機化合物の酸化反応、無機化合物の水和反応、酸-塩基反応などにおいても見いだされるようになった。特に、有機化合物の酸化反応に伴う化学発光は普遍的に見られるが、その発光強度が極めて微弱なため、測定が非常に困難であった。近年、超高感度の

光電子増倍管が開発され、反応に伴う微弱な発光を測定して、生体内の酸化反応や酵素反応を始め、有機物や食品の酸化反応に関する研究が行われるようになった。化学発光を利用する方法は、測定が簡便であること、感度が非常に高いこと、および非破壊状態で測定できることなどの特徴がある。これを紙に適用し、酸化等の劣化機構と安定性を知る方法の開発が進められている。

STRLIČ M., KOLAR J., and RYCHLÝ J.: Paper conservation chemistry: a review of chemiluminescence studies of cellulose stability, Postpr. Cons. Sc. 2002, Edinburgh, Scotland, 22-24 May 2002.

http://rcul.uni-lj.si/~fkktprojms/review_www.pdf

こうした一連の研究により、酸性劣化に対する脱酸性化処置と並んで、セルロース/紙の酸化劣化を抑制するフィチン酸塩による抗酸化処置が実用的なレベルになってきた。

M. Strlic, J. Kolar, B. Pihlar, J. Rychlý, L. Matisova-Rychlá: "Chemiluminescence during thermal and thermo-oxidative degradation of cellulose". Eur. Polym. J., 36 (2000) 2351-2358

J. Kolar, M. Strlic, G. Novak, B. Pihlar: "Aging and Stabilization of Alkaline Paper", J. Pulp Pap. Sci., 24(1998) 89-94

スロヴェニアの研究者を中心にした欧州での共同研究とサイト

<http://papyllum.uni-lj.si/index.html>

***Papyrus**

Chemiluminescence
A Novel Tool in Paper Conservation Studies

PAPYLLUM IS A SCIENTIFIC PROJECT with the aim to study chemiluminescent phenomena, i.e. weak light emission as a result of a chemical reaction, during paper degradation. This way, knowledge of thermal and oxidative degradation pathways of paper will be obtained. Construction of an instrument prototype allowing chemiluminescence measurements in atmosphere of defined humidity and without destruction of documents is the primary project goal. The project will help conservation chemists and conservators to design and optimise new treatments for paper-based historical documents and objects.

Table of Contents

The Project	The Links	The People
Project aims	Literature	Partners
Approach	Related sites	Researchers
Prototype		
Results		
Workshop		

Author: [Majda Strlic](#), Anno MMII. Papyrus is a research project supported by the European Commission under the 5th Framework Programme and contributing to the implementation of the Key Action [The City of Tomorrow and Cultural Heritage](#) within the [Energy, Environment and Sustainable Development](#). Contract No. EVK4-CT-2000-00030. The author is solely responsible for the project page. It does not represent the opinion of the Community and the Community is not responsible for any use that might be made of the data appearing herein. Design by [Formitas B&D](#).