

令和3 年度大学図書館職員長期研修

# 紙資料の劣化と保存

えのまえ としはる

筑波大学 生命環境系/江前敏晴

2021年7月14日(水)9:30～11:00

# はじめに

---

## ▶ 図書館の役割

- ▶ 社会における知識や情報の記録（出版物等）を保存・公開する機関。
- ▶ 自分の場合オンラインジャーナルで研究論文を読む。

## ▶ ウェブサイト活用とどう違う？

- ▶ 図書館は、紙の図書を保存するための機関
- ▶ デジタル保存でも、モノとしての媒体が必要。紙は保存状態が良ければ1,000年以上の寿命。
- ▶ 石、岩（洞窟）、金属、革、木材、布、フィルム（プラスチック）、ディスク（光磁気）、DNA、石英

## 番号

## 項目

- 1 紙の基礎科学と記録材料特性**
- 2 紙の劣化
- 3 紙資料の保存管理
- 4 紙文化財保存科学
- 5 古文書材料学
- 6 紙分析科学

# 紙の起源

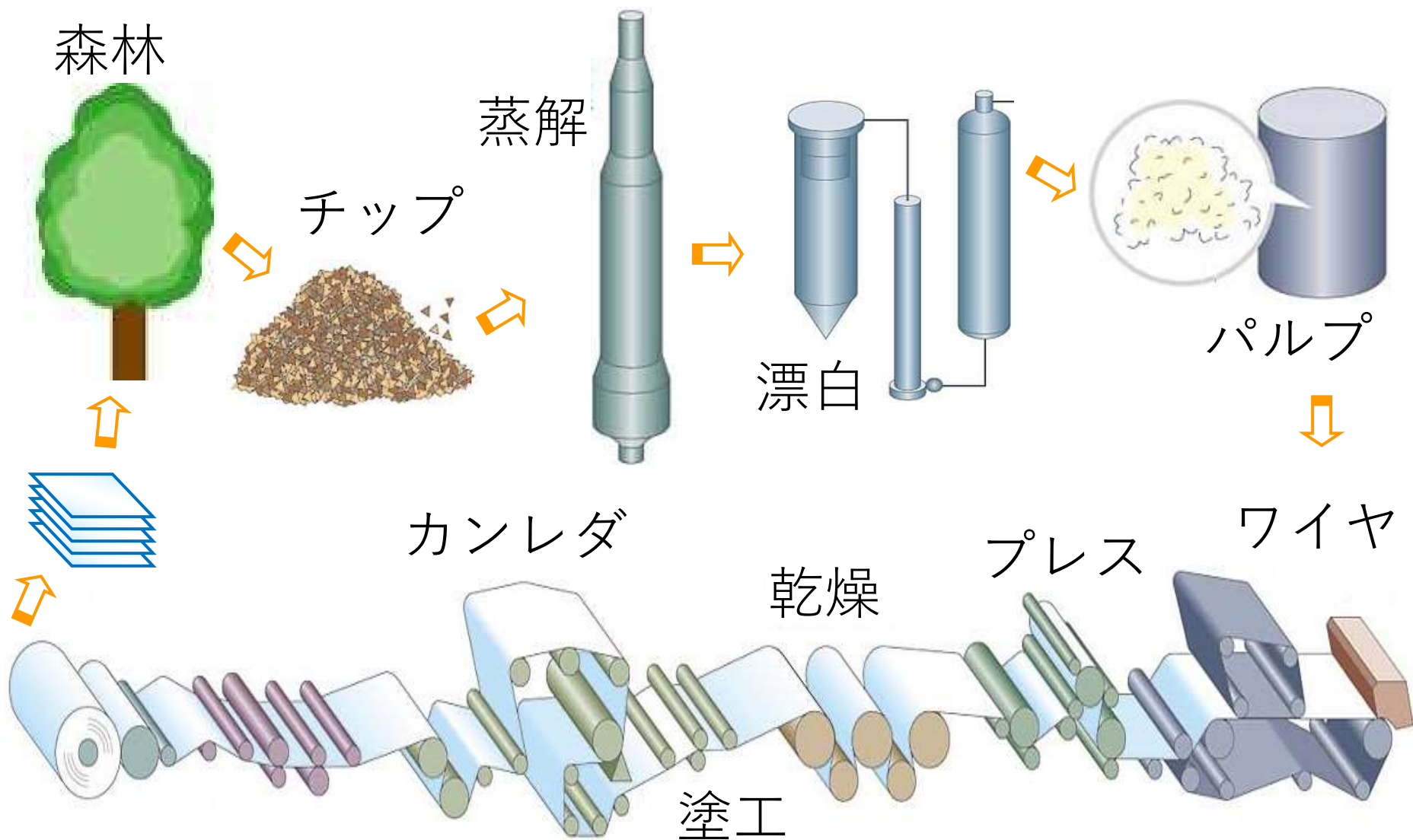
---

- ▶ 紙は、一説には蔡倫なる人物が紀元105年頃に発明したと言われているが、実際には製紙法の改良、製紙法の確立者である。
- ▶ 当時蔡倫が紙作りに用いたには、麻のボロきれや、樹皮、漁網（ぎよもう）などであった。

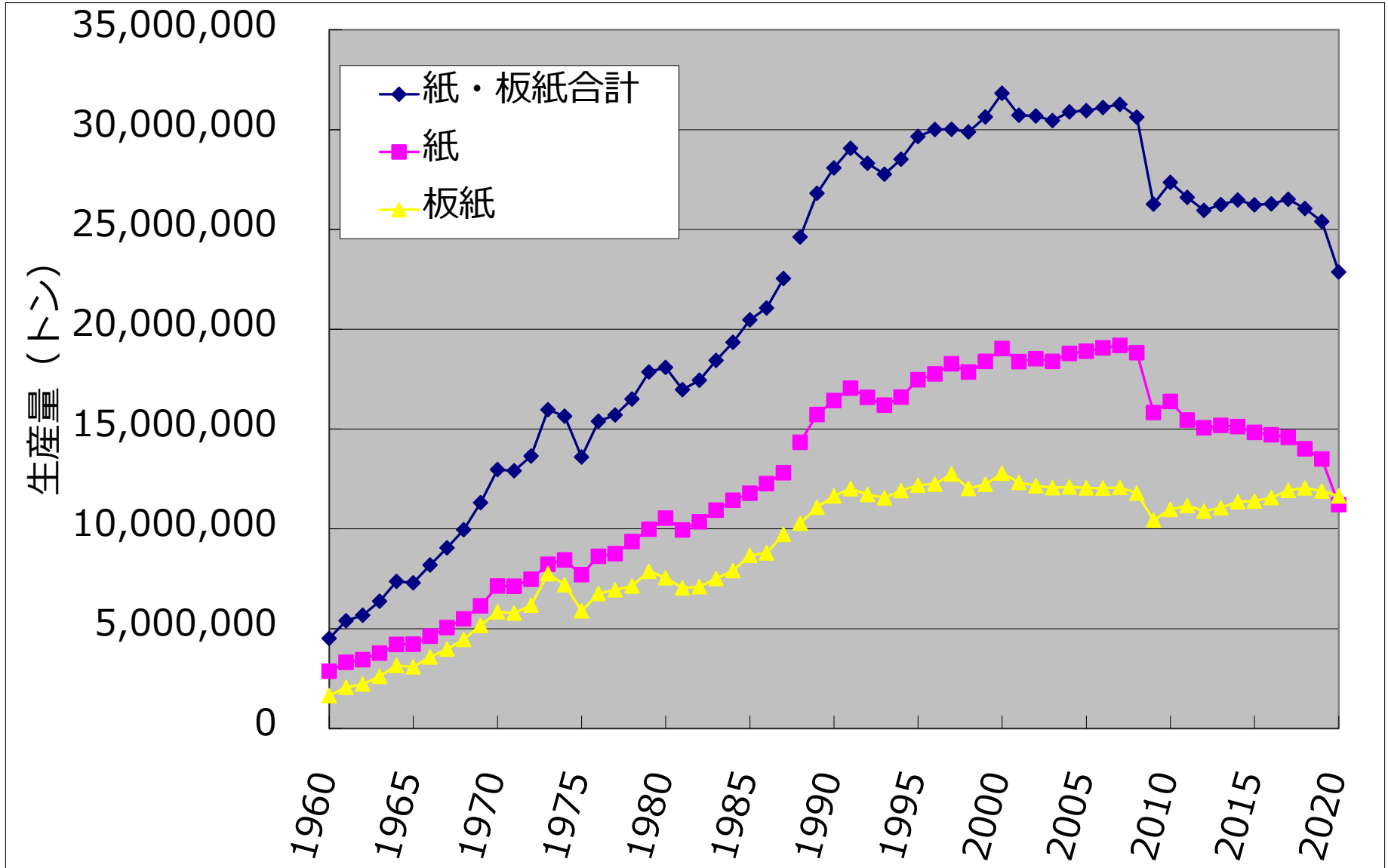


蔡倫

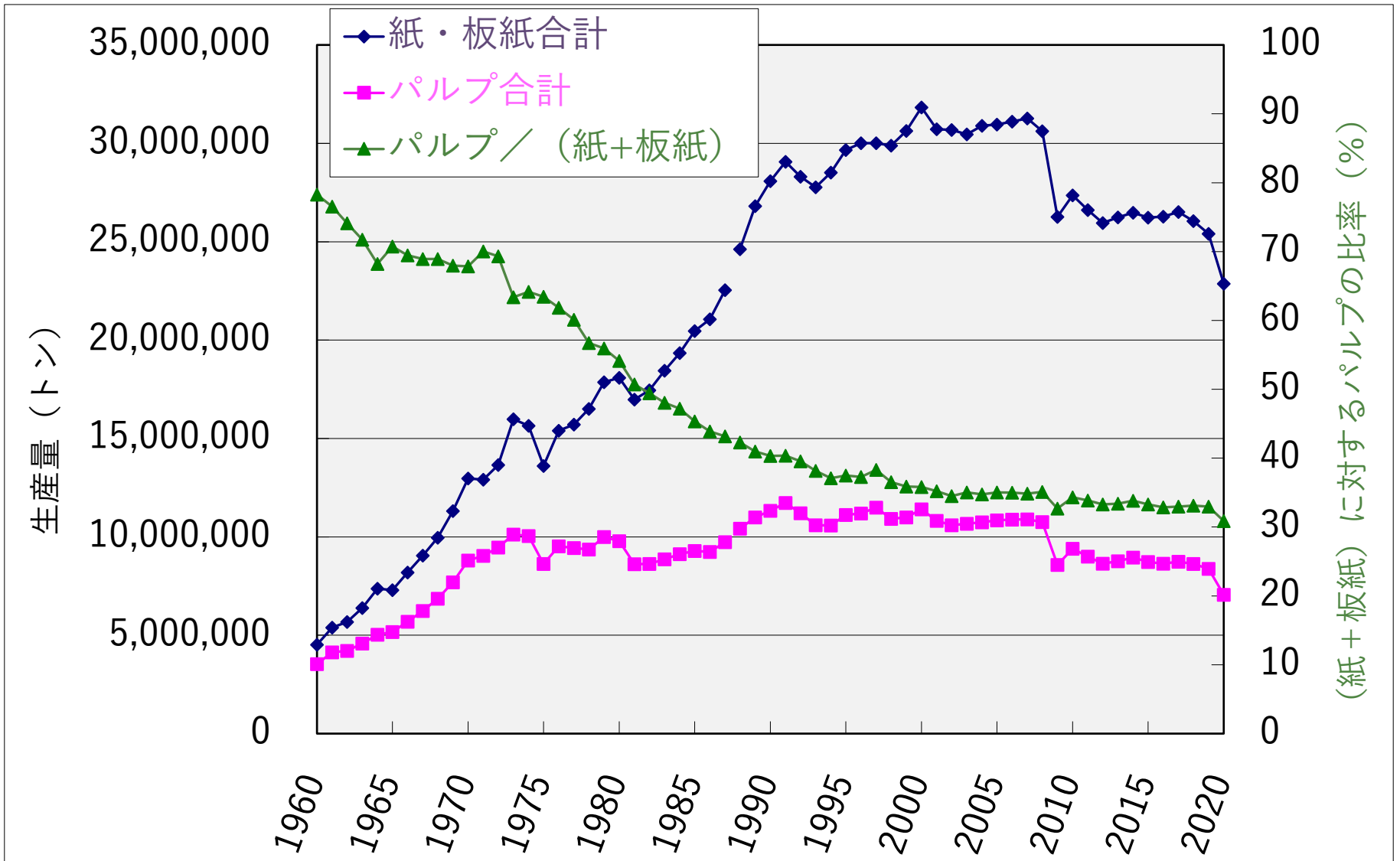
# 紙の製造工程概略



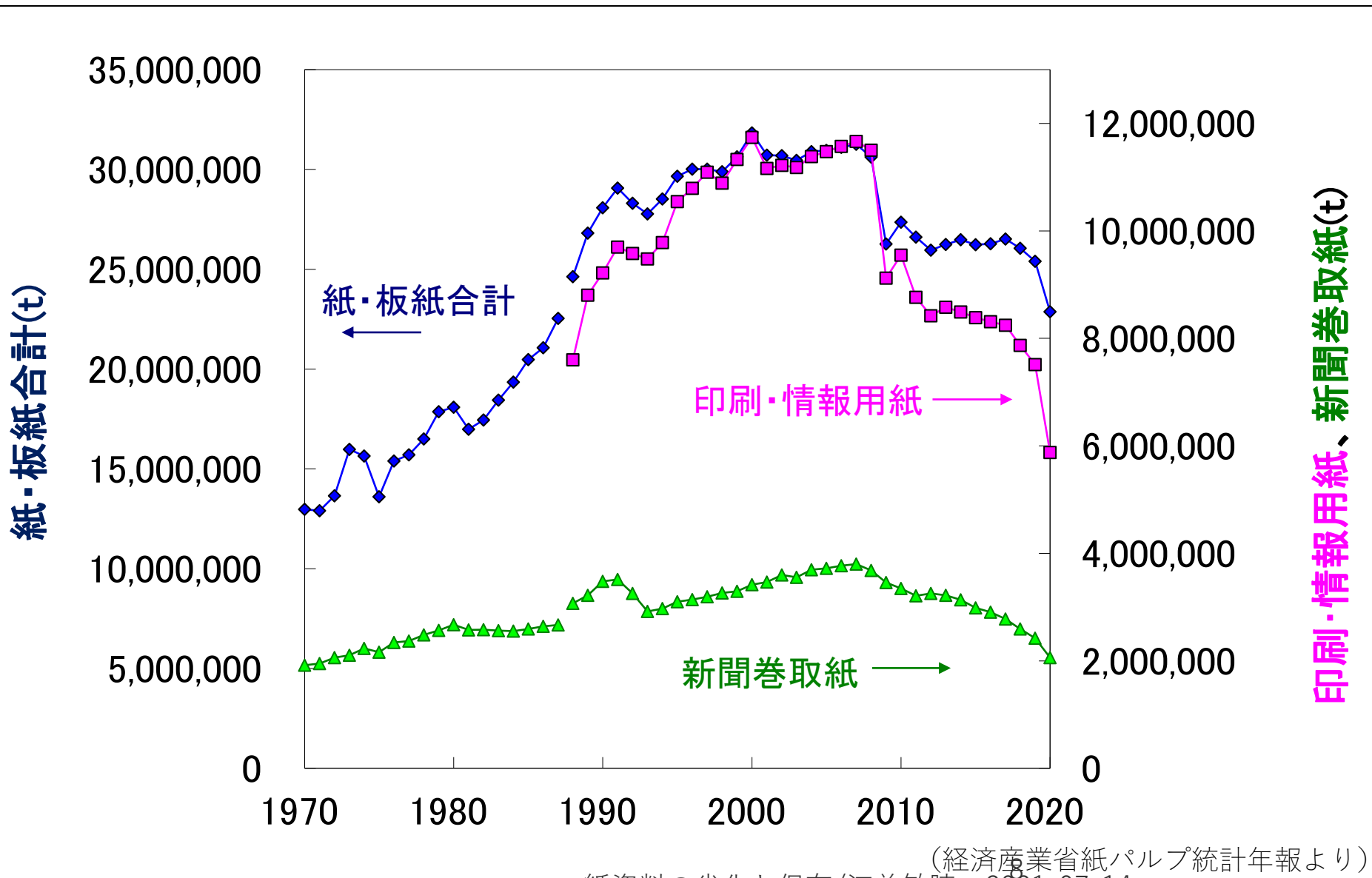
# 製紙産業の状況



# 日本のパルプの生産量



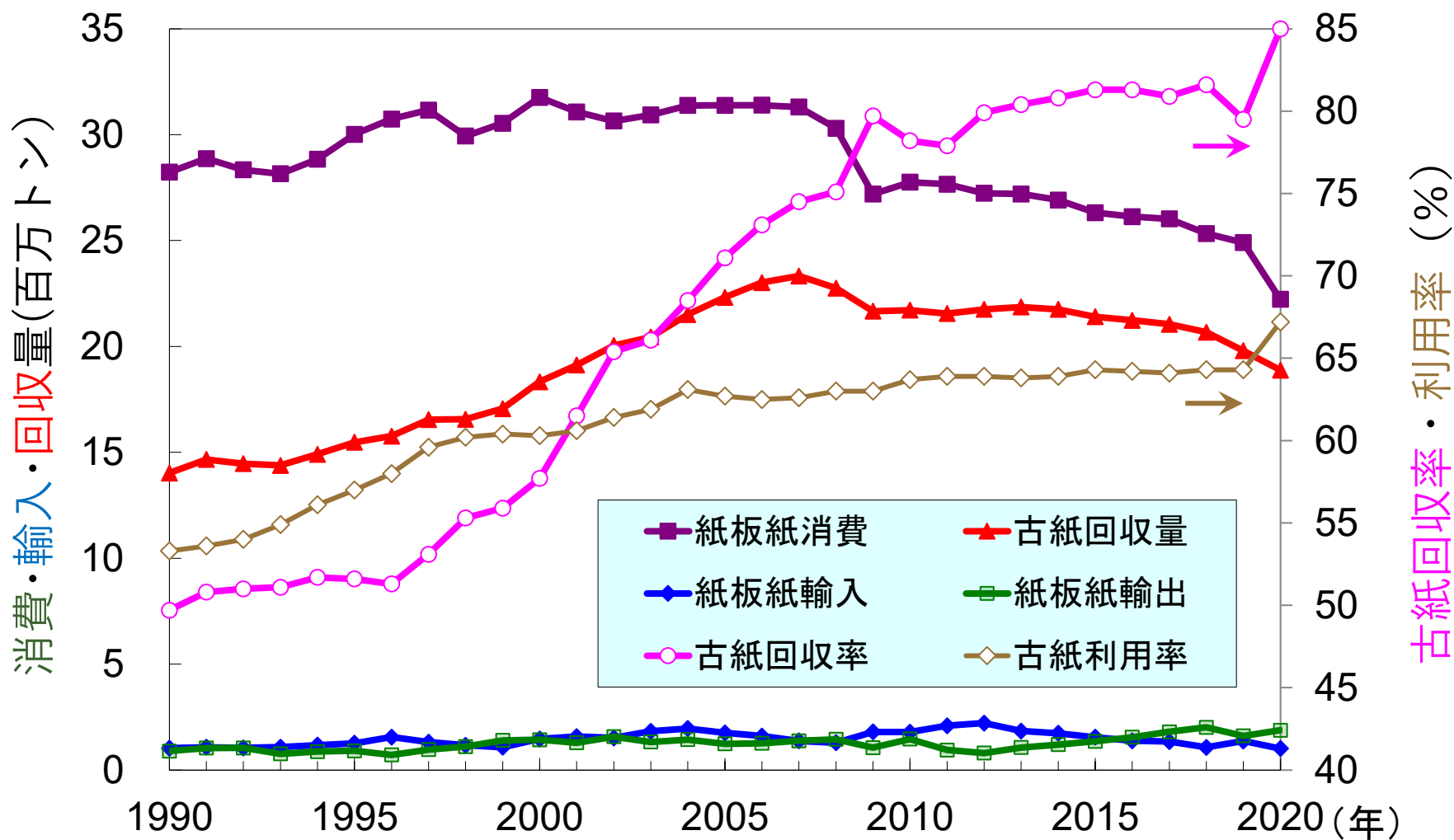
# 日本の紙・板紙の生産量



(経済産業省紙パルプ統計年報より)



# 古紙回収率と古紙利用率の推移



# 紙の作り方

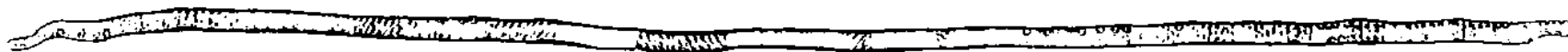
▶ 「木」から作る



# 繊維の長さと大きさ

---

針葉樹仮道管



広葉樹木繊維

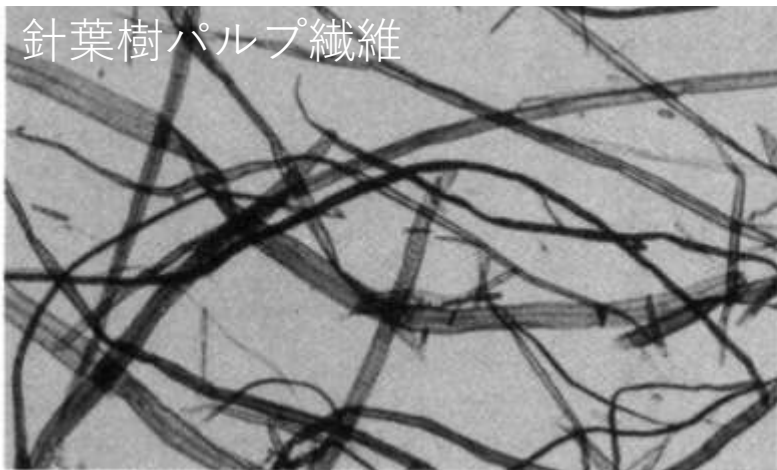


広葉樹道管

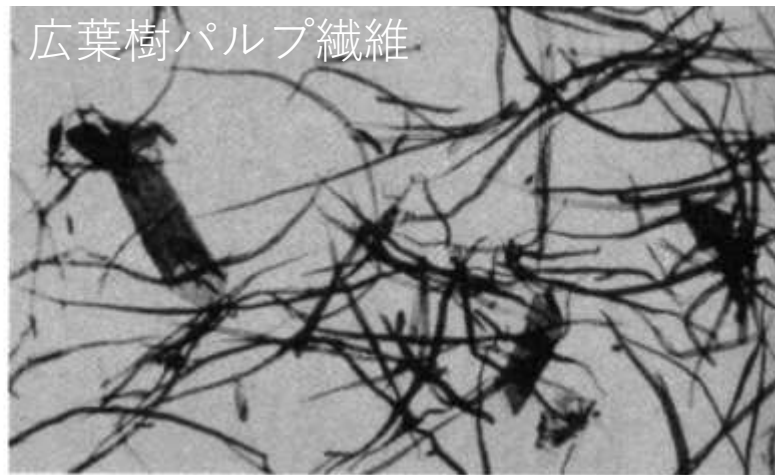


# 化学パルプー樹種による繊維形態の違い

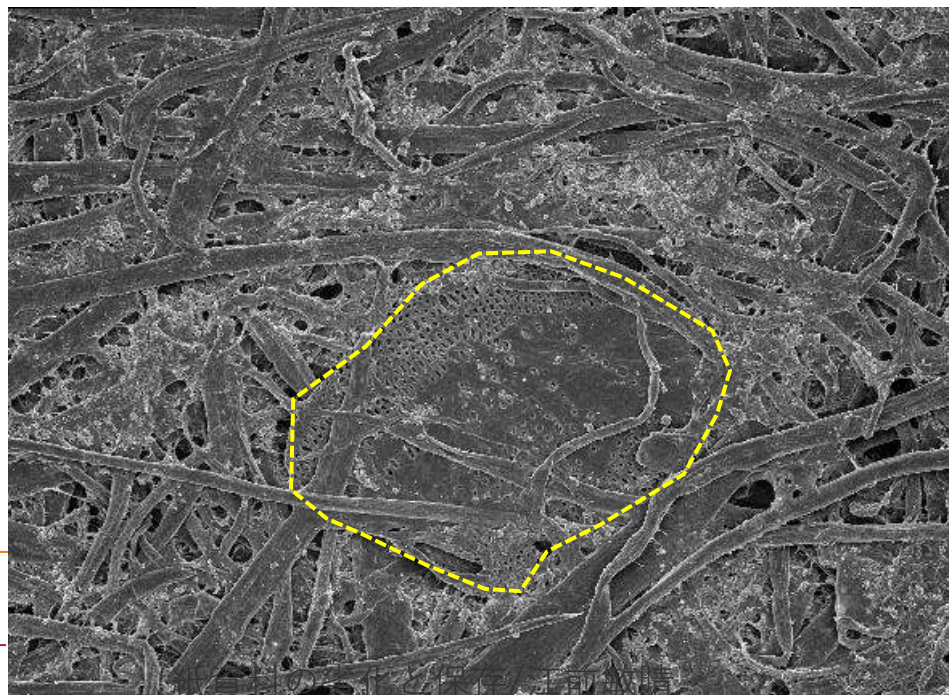
--- 針葉樹パルプ繊維



--- 広葉樹パルプ繊維

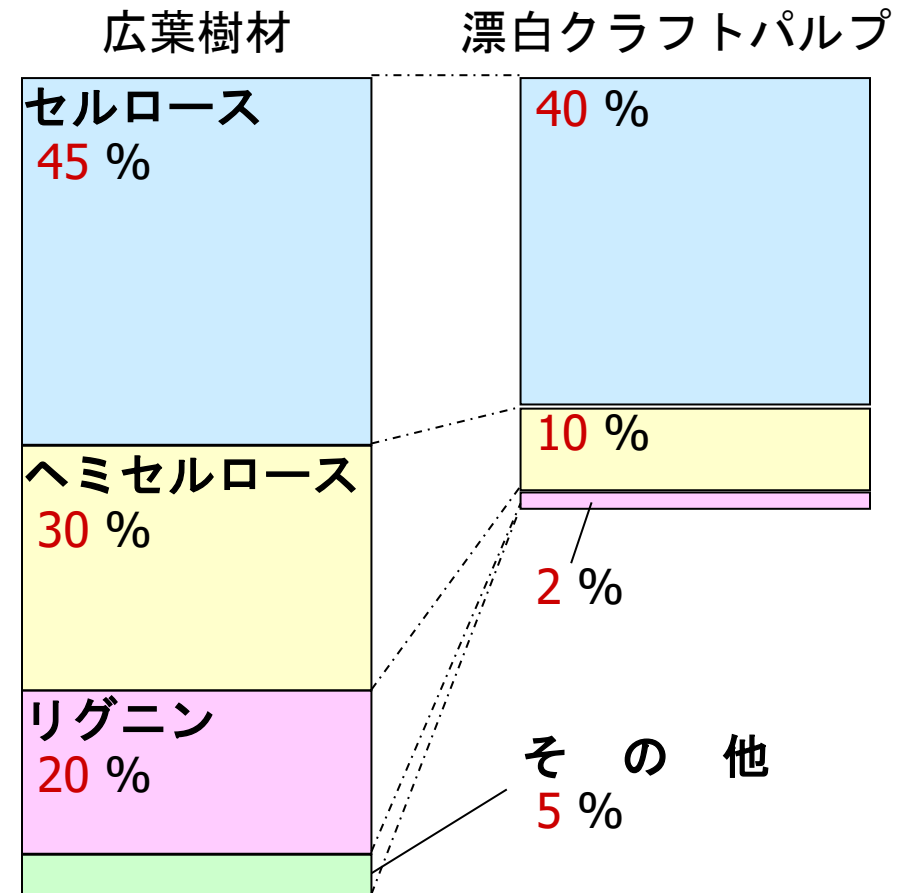


コピー用紙  
(広葉樹パルプ繊維からなる)



# 木材の成分 - 主要3成分の比率

化学成分	おおよその比率(%)	
	針葉樹	広葉樹
セルロース	45	45
ヘミセルロース	25	30
リグニン	25	20
その他 テルペン 樹脂酸 脂肪酸 など	2 - 8	



クラフト法による広葉樹材（パルプ）組成の変化

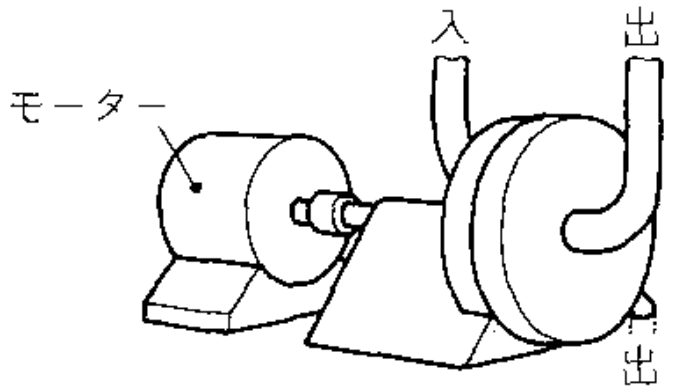
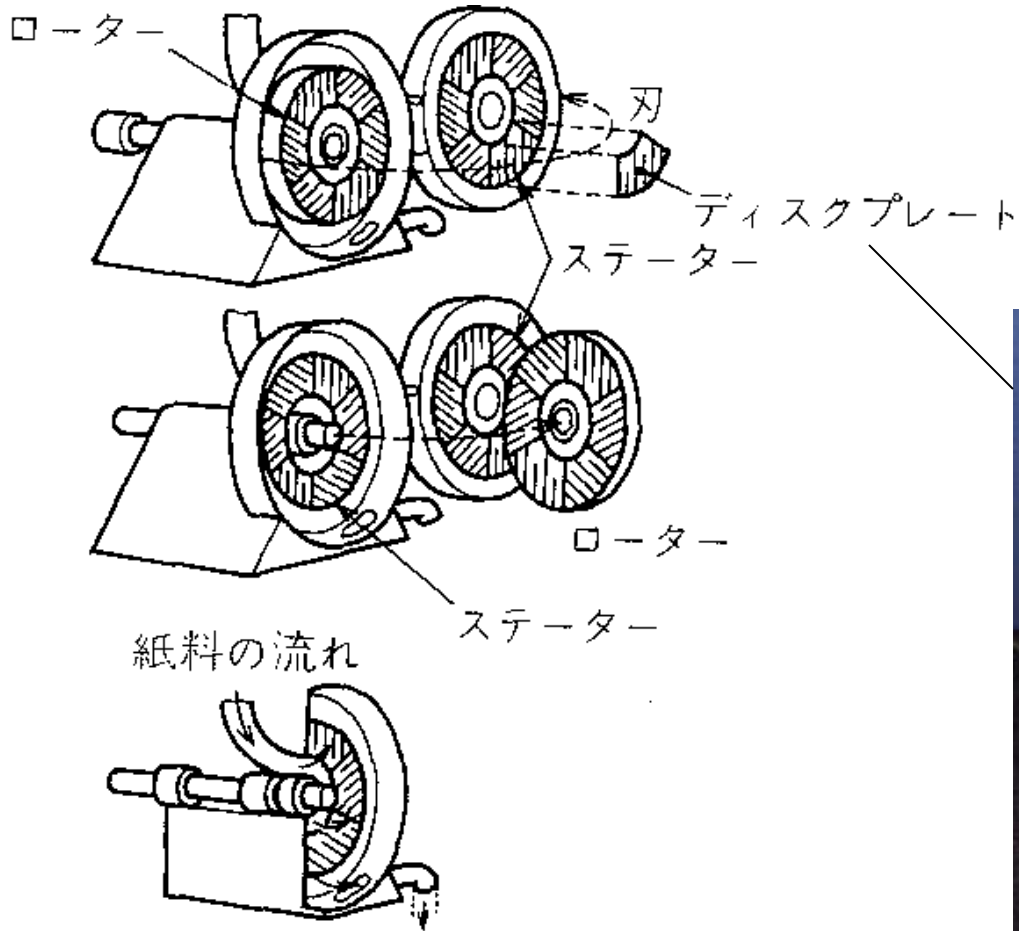
# こうかい 叩解

---

- ▶ 離解の次の工程
- ▶ 叩解とは、水を含む繊維に機械的剪断力を与え、毛羽立たせたり、同心円状の緩みを与えることにより繊維を柔軟にし、乾燥時に生じる繊維間結合を強くする工程。
- ▶ この処理により紙の強度が増す。



# 叩解装置 - リファイナー (リファイニング)



# 叩解装置－実験室ではPFIミル

固形分10%とする





# 叩解装置 - 実験室ではPFIミル



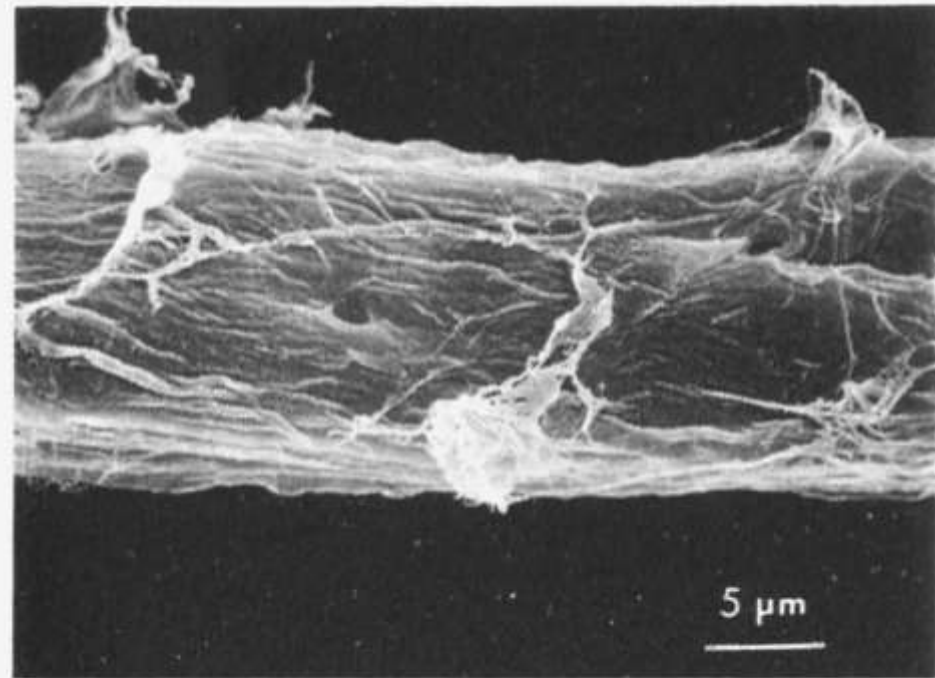
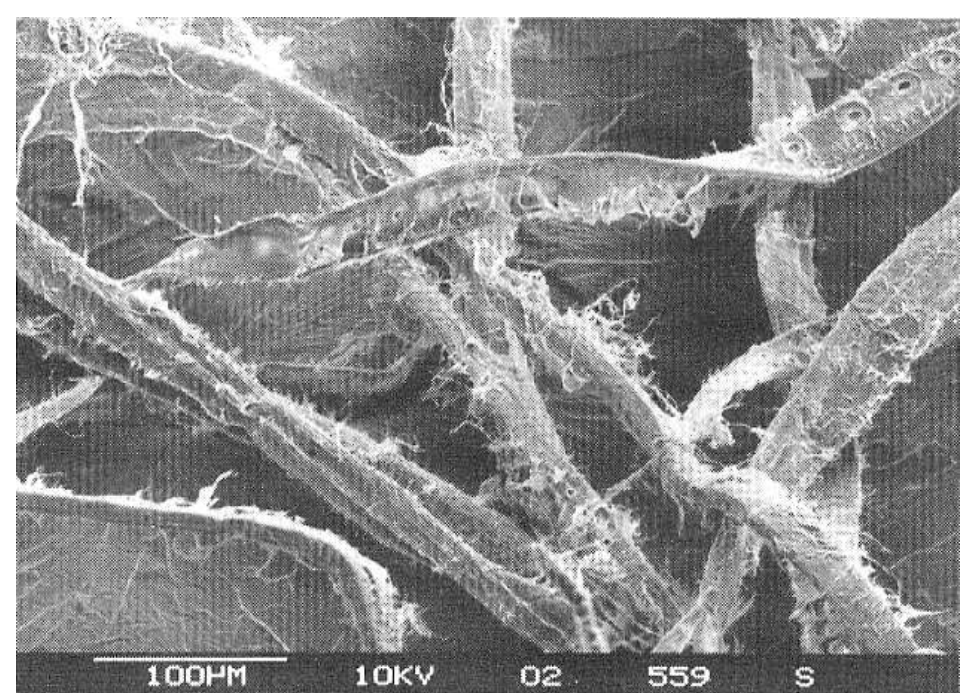
# 叩解装置 - 実験室ではPFIミル





# 叩解 - 繊維の変化 - 外部フィブリル化

{ **外部フィブリル化**  
内部フィブリル化

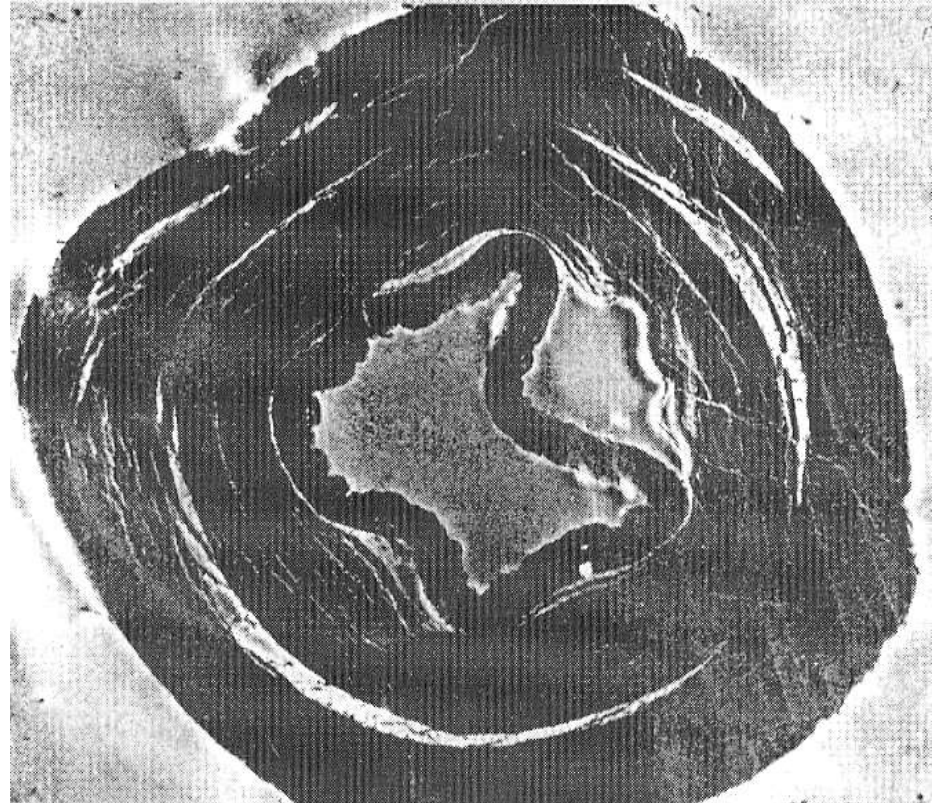


叩解後に凍結乾燥した針葉樹漂白クラフトパルプ繊維の走査電子顕微鏡写真

# 叩解 - 繊維の変化 - 内部フィブリル化

{ 外部フィブリル化  
**内部フィブリル化**  
= 同心円状の緩み  
(層状の剥離)

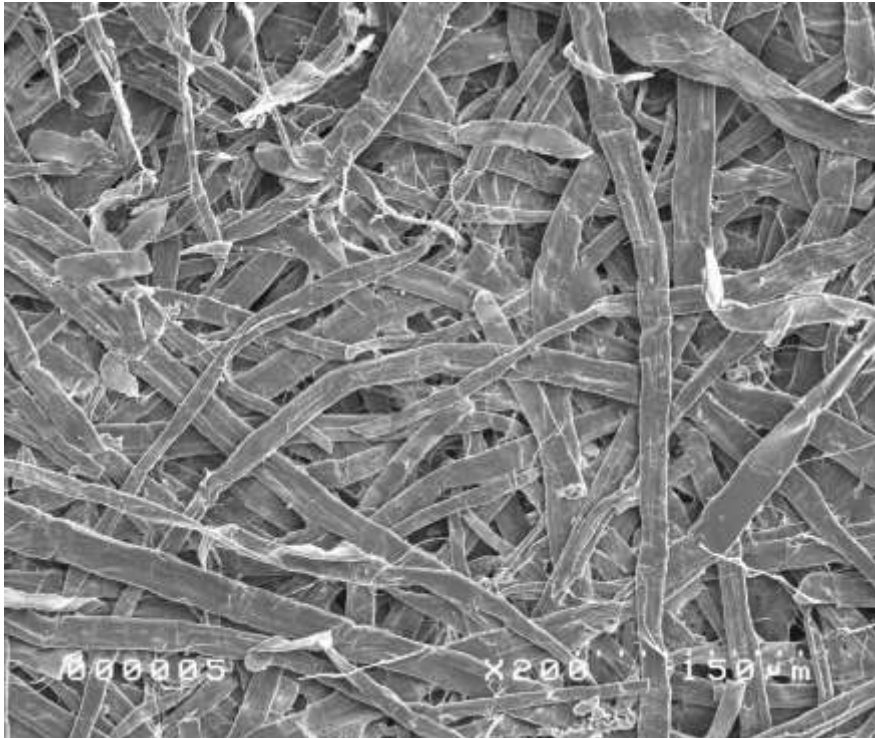
リグニンの溶出  
した小さな空隙  
の連結など



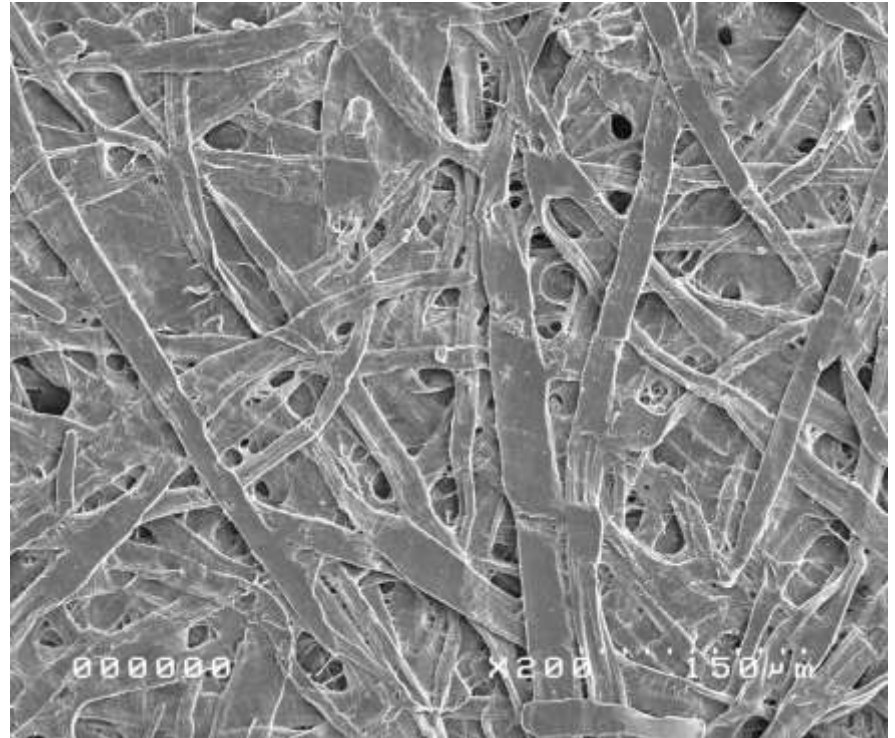
叩解による細胞壁の層状の剥離



# 叩解 - シート構造の変化



Kraft hardwood pulp sheet - **unbeaten**

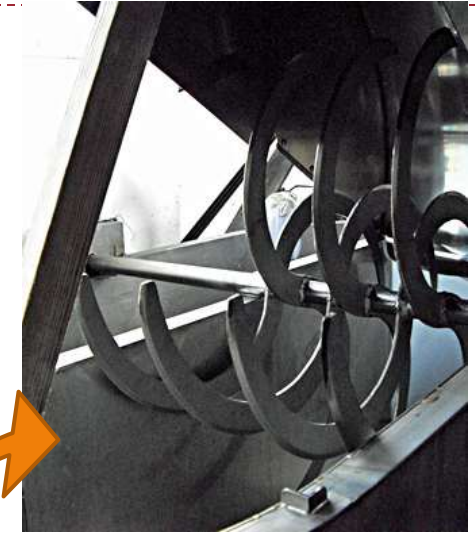


Kraft hardwood pulp sheet - **beaten**

叩解及び未叩解の針葉樹漂白クラフトパートの表面写真 (SEM)

▶ **叩解により繊維及びシートはどう変化したか？**

# ホルンダービーターの発明(1670) なぎなたビーター (和紙)



# 紙料調成－薬品添加

---

## ▶ 紙の品質制御

- ▶ サイズ剤-撥（はっ）水性の制御
- ▶ 填料-白色度・不透明度の向上
- ▶ 紙力剤
- ▶ 染料・蛍光増白剤

## ▶ 紙の生産性制御

- ▶ 凝集剤（アラム[硫酸アルミニウム]など）  
-微細繊維・填料・サイズ剤の歩留まり向上
- ▶ 防腐剤

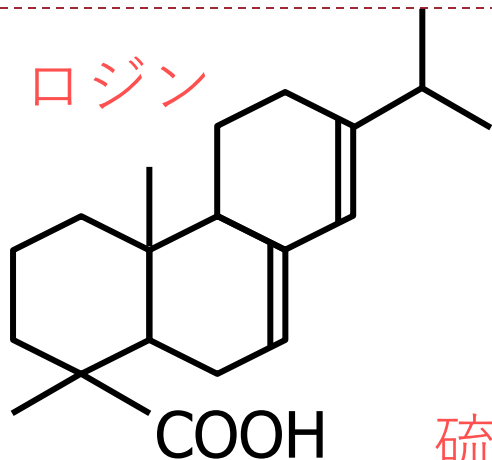
# 薬品 - 添加薬品と抄紙条件

	酸性紙	中性紙	和紙
サイズ剤	ロジン (アビエチン酸)	アルキルケテンダイマー(AKD)、 アルケニル無水コハク酸(ASA)	膠(にかわ・ゼラチン)
<small>ぶど</small> 歩留まり 向上剤 (定着剤)	硫酸アルミニウム(アラム)→劣化の原因	カチオン性高分子	明礬(ミョウバン・硫酸カリウムアルミニウム)・ネリ
填料	クレー、二酸化チタン、タルク等	炭酸カルシウム、二酸化チタン等	泥(クレー)、米粉
抄紙pH	4.5~5.5	7.5~8.5	?

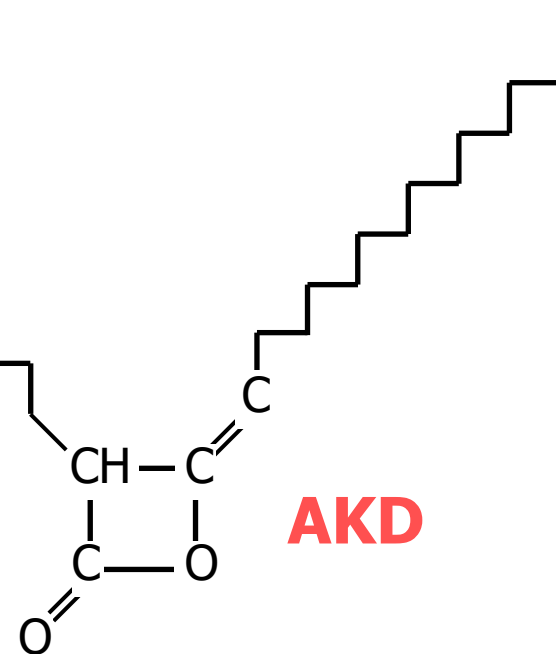


# 薬品 - サイズ剤・歩留まり向上剤

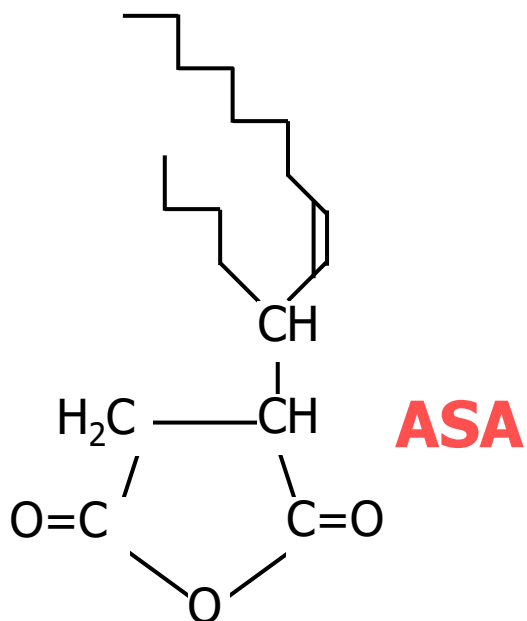
ロジン



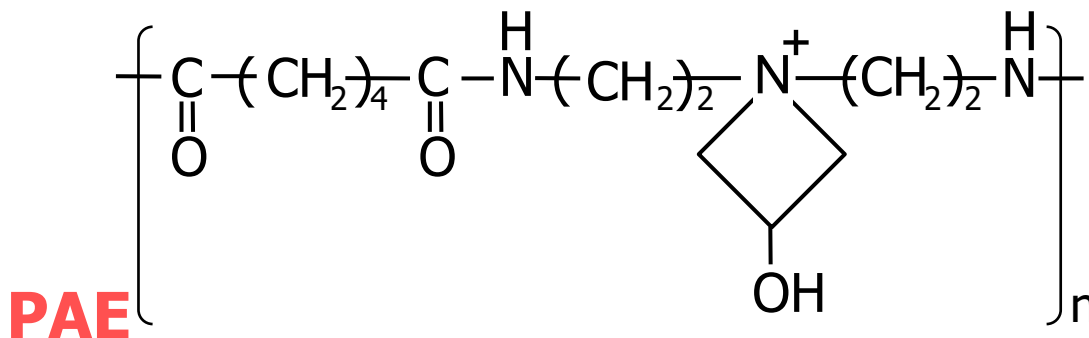
硫酸アルミニウム  
(アラム)



**AKD**

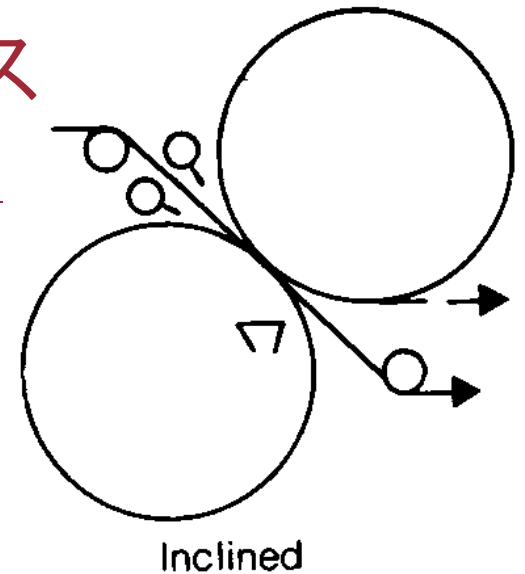


**ASA**



**PAE**

# 抄紙－サイズプレス



## ▶ サイジング

- ▶ 内添サイズ-パルプ懸濁液に添加
- ▶ 外添（又は表面）サイズ

## ▶ 表面サイジング（サイズプレス）とは

- ▶ デンプンなどの物質を塗布し、フィルム化することにより水などの液体に対する耐性を紙に与える処理を意味する。
- ▶ デンプンの他、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド(PAM)、スチレンアクリル酸系ポリマーなど。疎水性は強くない。

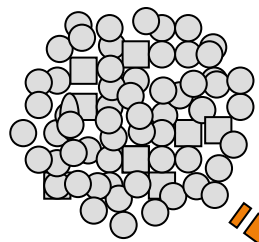
# 顔料塗工とは

顔料

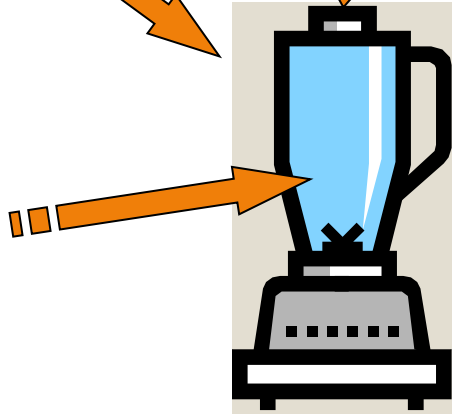
炭酸カルシウム、クレー

バインダ

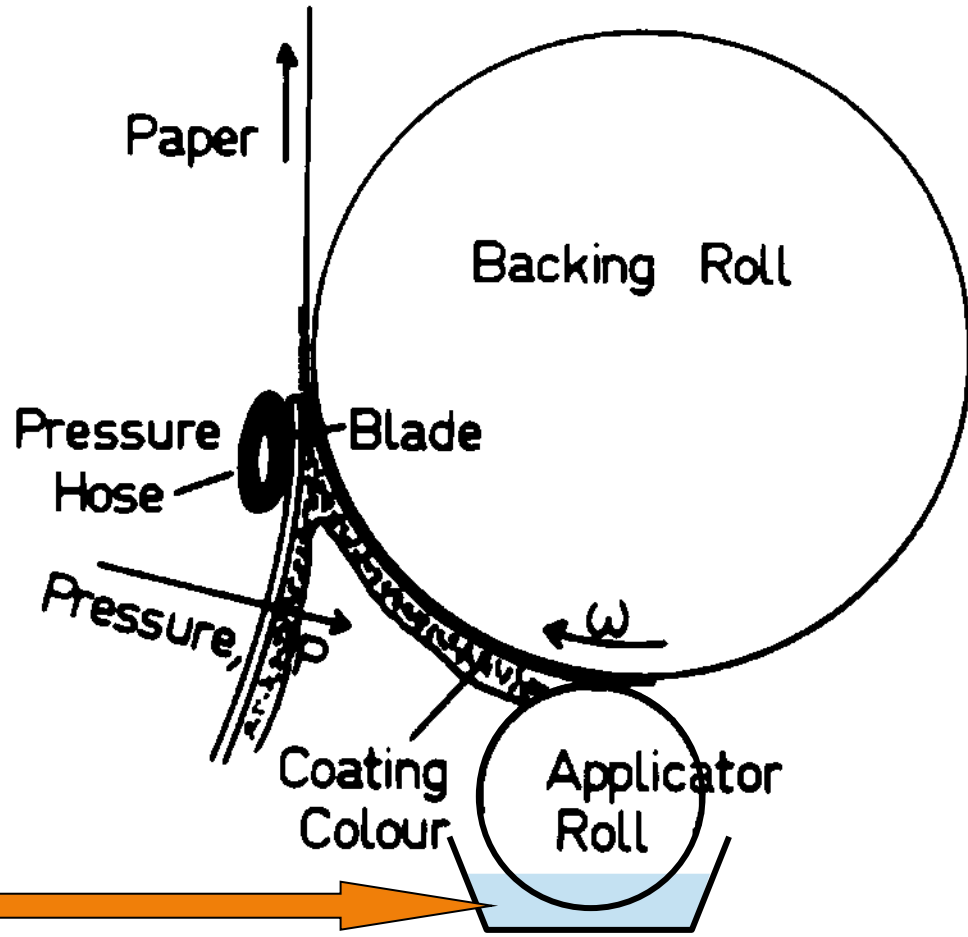
ラテックス、デンプン



水

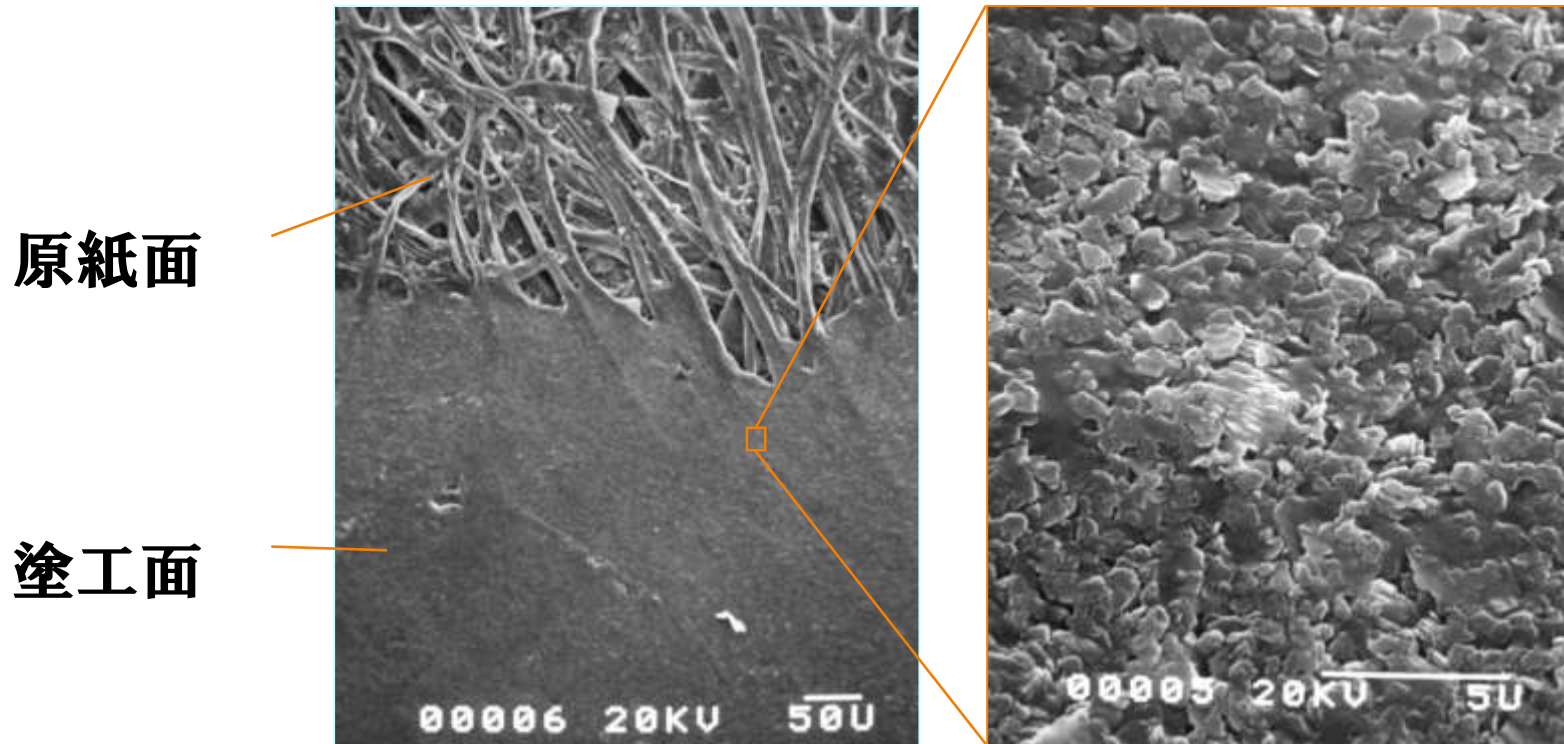


分散・攪はん



ブレードコーター

# 塗工紙表面-走査型電子顕微鏡写真



- 平滑性、白色度、不透明度、光沢の向上、液体浸透の制御などを目的とする。

# 紙の構造を表す基本物性

---

- 調湿条件
  - 構造を表す基本物性
  - 表面化学特性
  - 吸液特性
  - 力学特性
  - 光学特性
- など

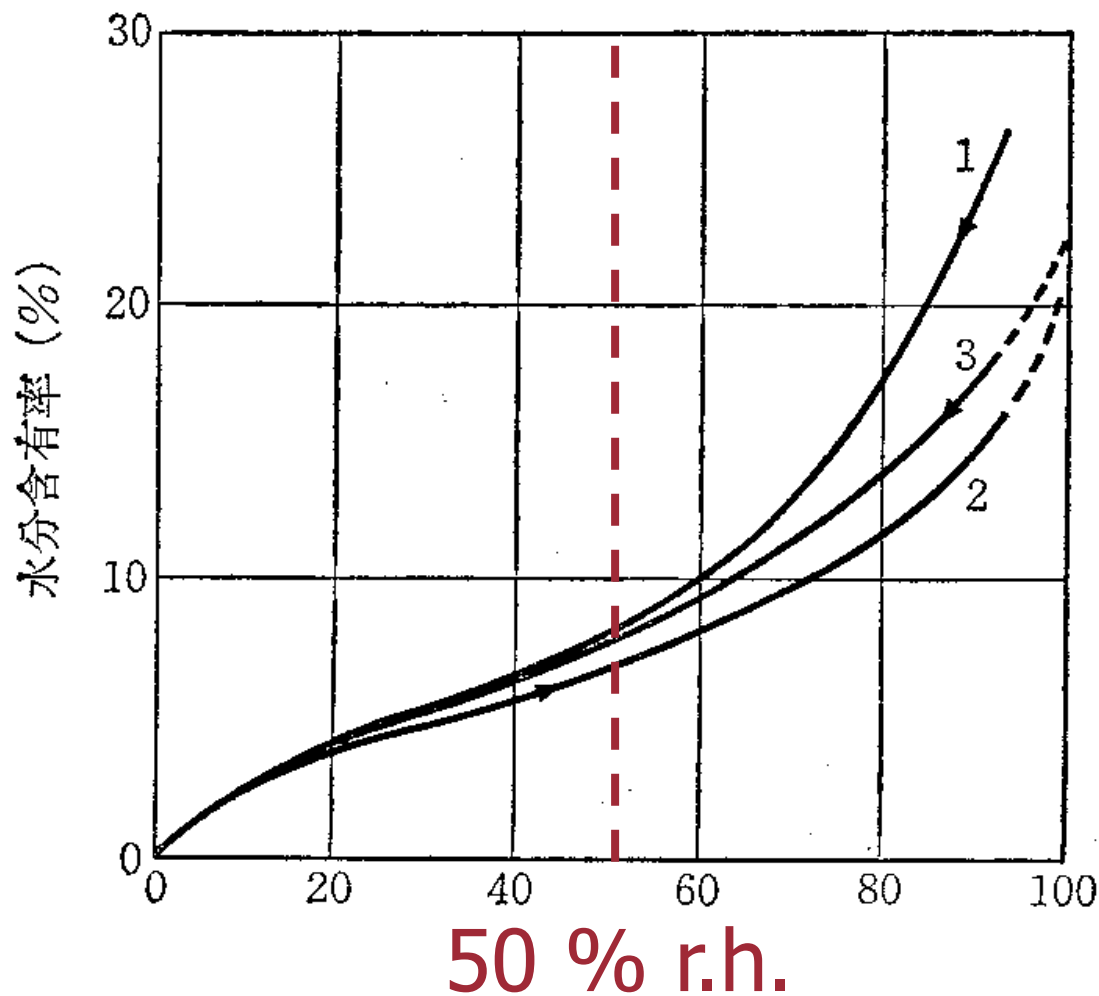
# 調湿及び試験環境条件

---

## ▶ 温度23 °C 相対湿度50%

- ▶ 紙の物性は温度依存性はほとんどなく、湿度依存性が強い
- ▶ ただし、温度が10°C以上変わると引張（ひっぱり）強度などに有意な差が現れる。

# 調湿及び試験環境条件



- ▶ ヒステリシス
- ▶ 平衡含水率の1/2まで乾燥させてから吸湿し試験を行う
- ▶ 含水率は結晶化度に影響される

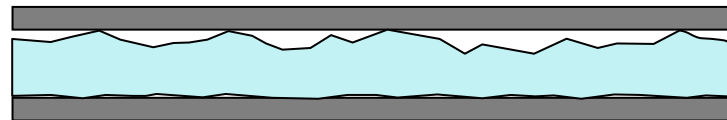
図 98 亜硫酸パルプシートの水分収着等温線  
(Seborg, C. O. et al., 1938)

# 紙の構造-基本物性

## ▶ 坪量( $\text{g}/\text{m}^2$ )

- ▶  $23^\circ\text{C}$  50%RHにおける $1\text{m}^2$ あたりの質量(g)
- ▶  $105^\circ\text{C}$ で恒量となるまで乾燥すると絶乾坪量

## ▶ 厚さ

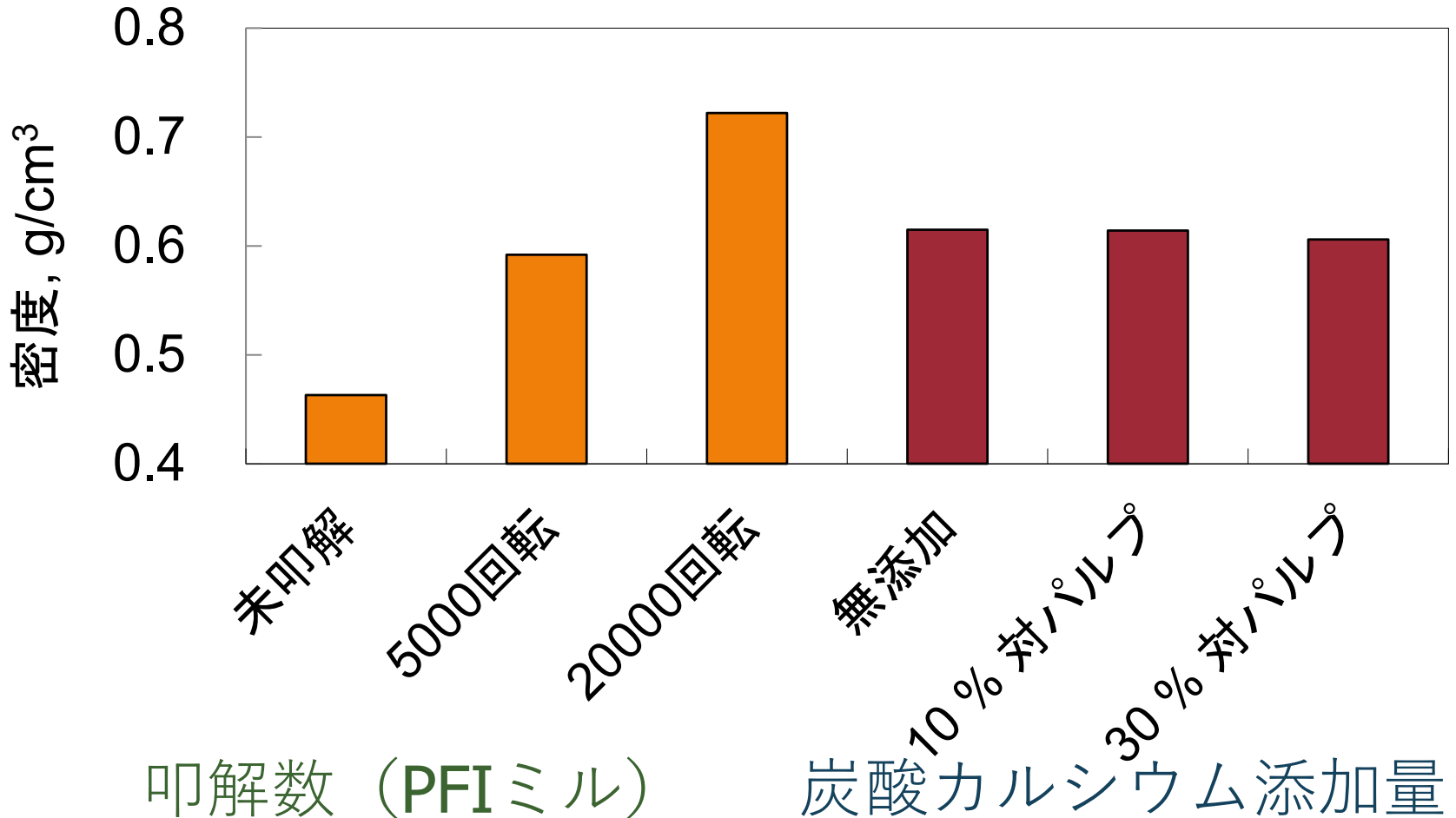


- ▶ 2つの平行な円形加圧面で挟む構造のマイクロメータを使い、 $100\text{ kPa}$ の加圧下で測定
- ▶ バルク厚さ（10枚重ね）と単一シート厚さ
- ▶ 表面の凹凸も含めた厚さであるので厚めに測定される。



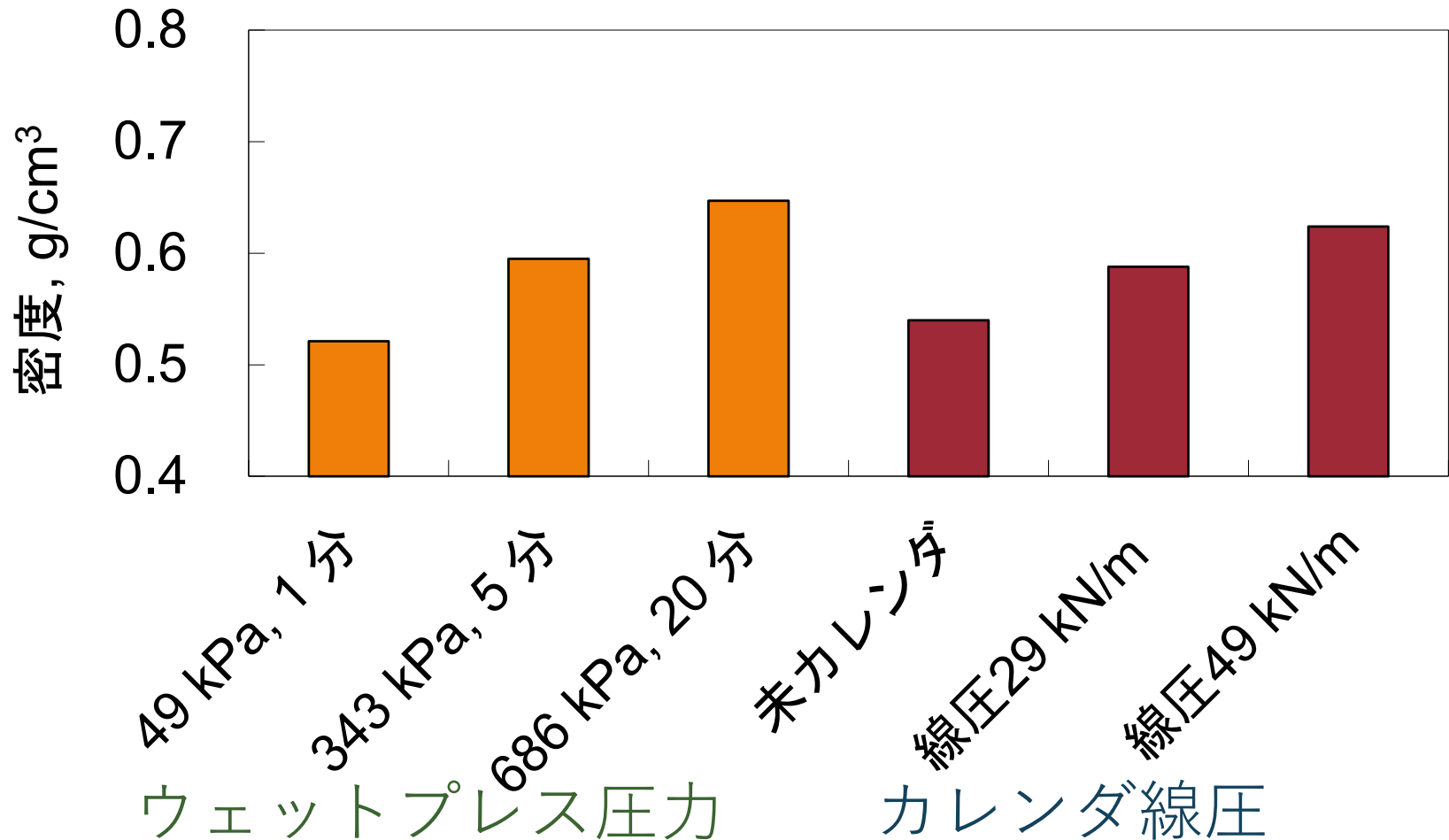
# 紙の構造-密度に影響する因子

## ■ 叩解と填料の影響



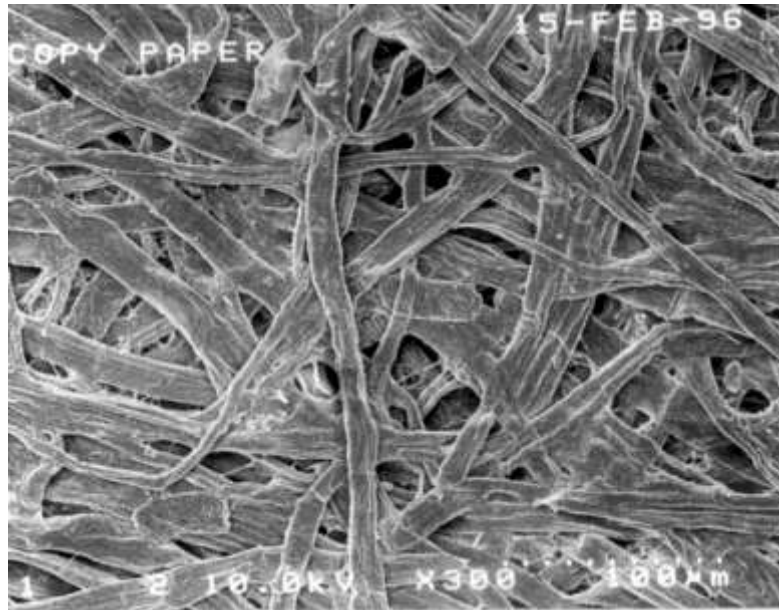
# 紙の構造-密度に影響する因子

## ■ ウェットプレスとカレンダーの影響



# 紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①

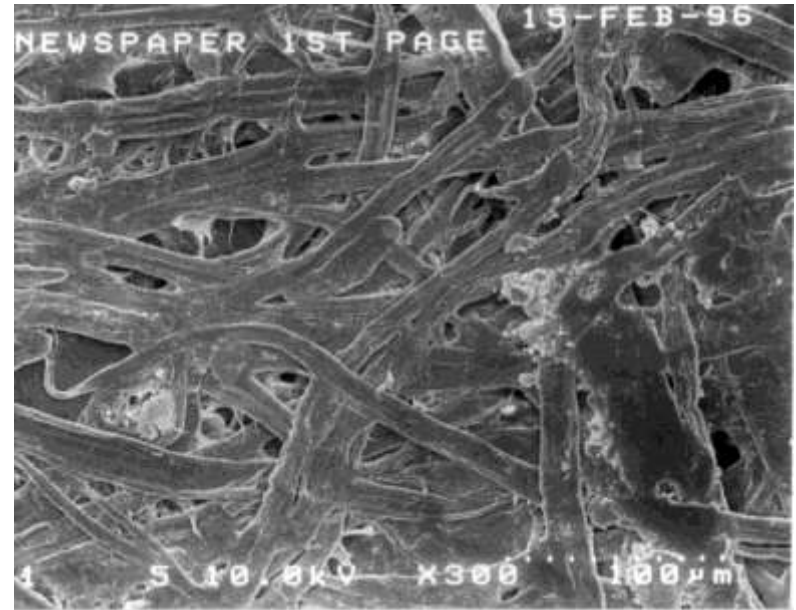
1996年製造



100 µm

コピー用紙

1996年製造

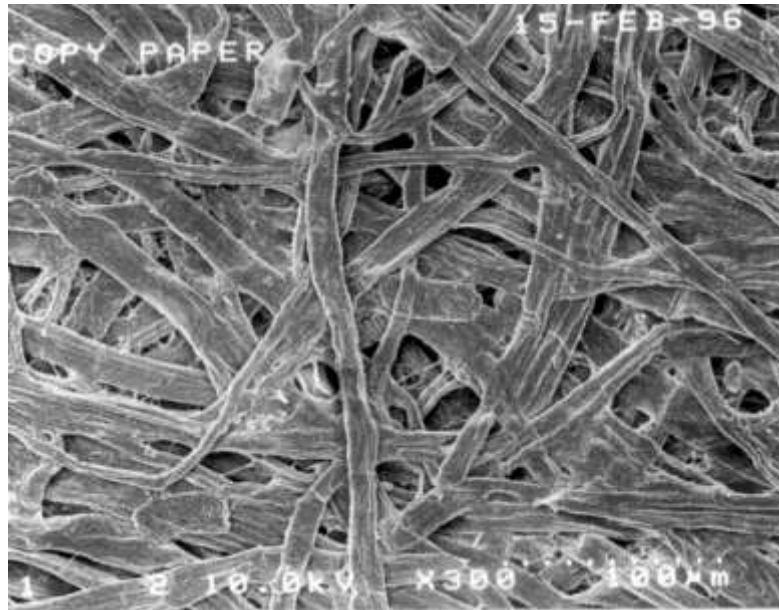


100 µm

新聞用紙

# 紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①

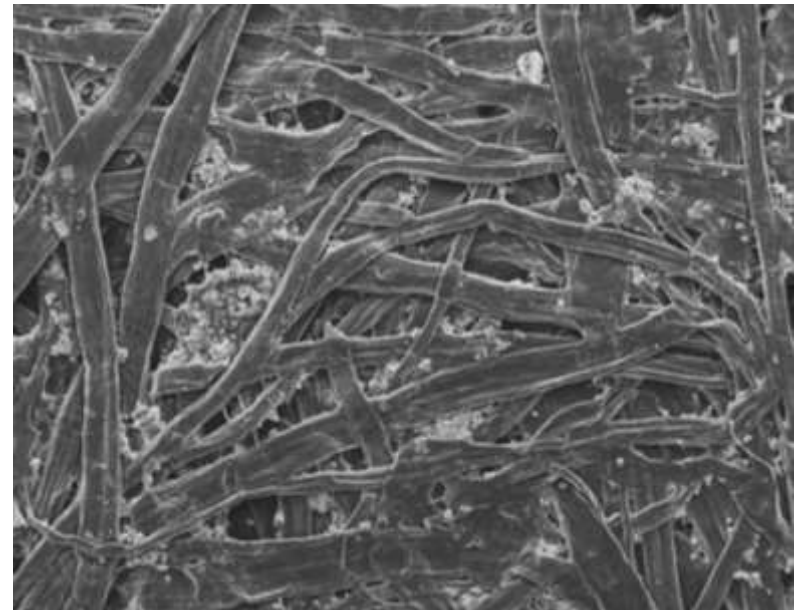
1996年製造



100 µm

コピー用紙

2019年製造

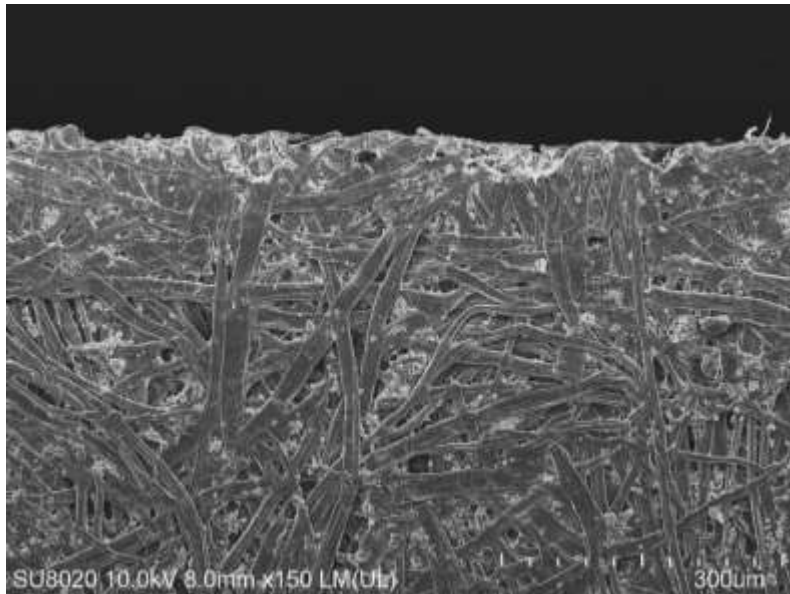


100 µm

コピー用紙

# 紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①

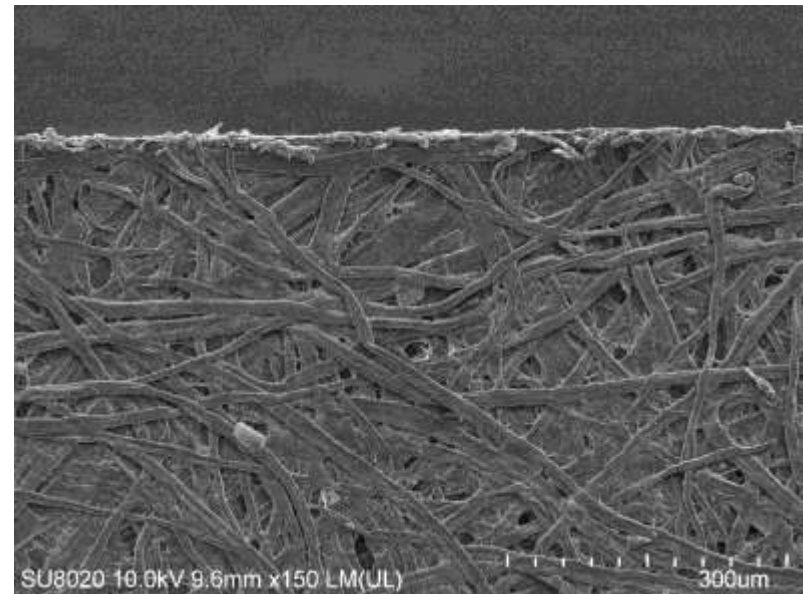
2019年製造



100  $\mu\text{m}$

コピー用紙

2015年頃製造



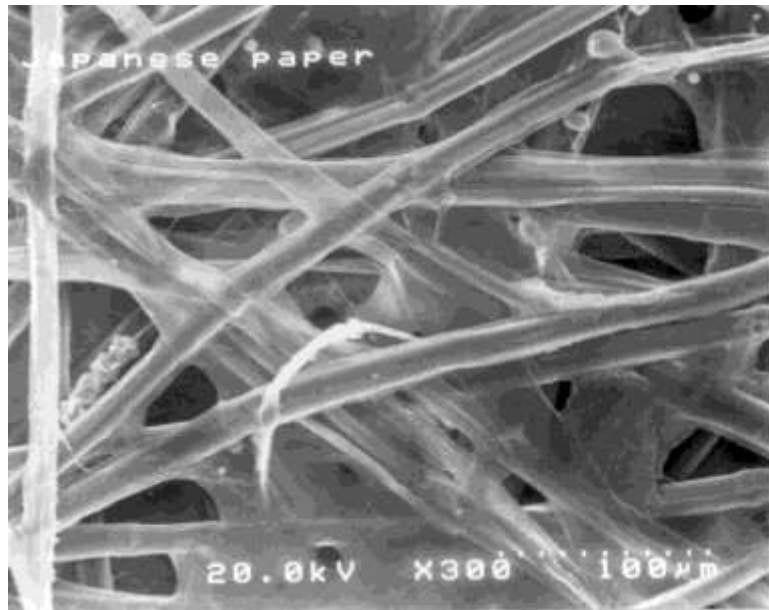
100  $\mu\text{m}$

書籍用紙



# 紙の構造-走査型電子顕微鏡写真②

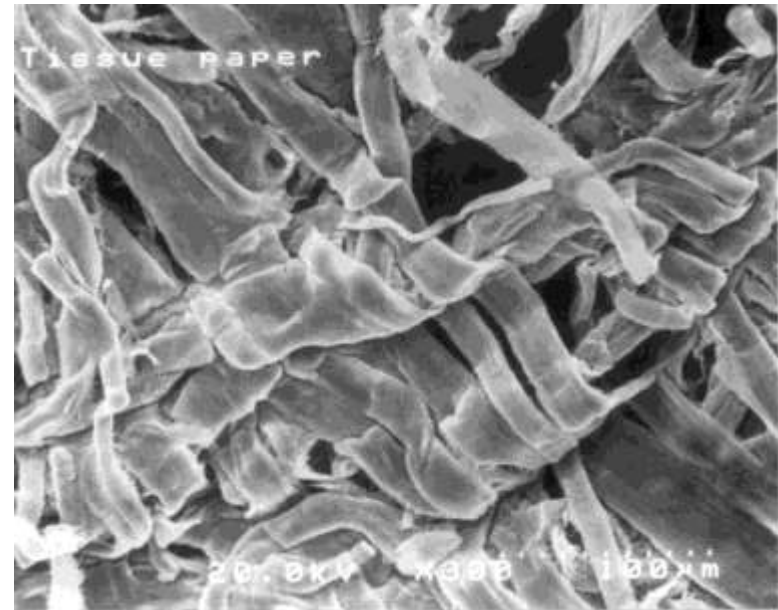
1996年製造



100 µm

和紙

1996年製造



100 µm

ティッシュペーパー

# 紙の構造-平滑性（表面粗さ）

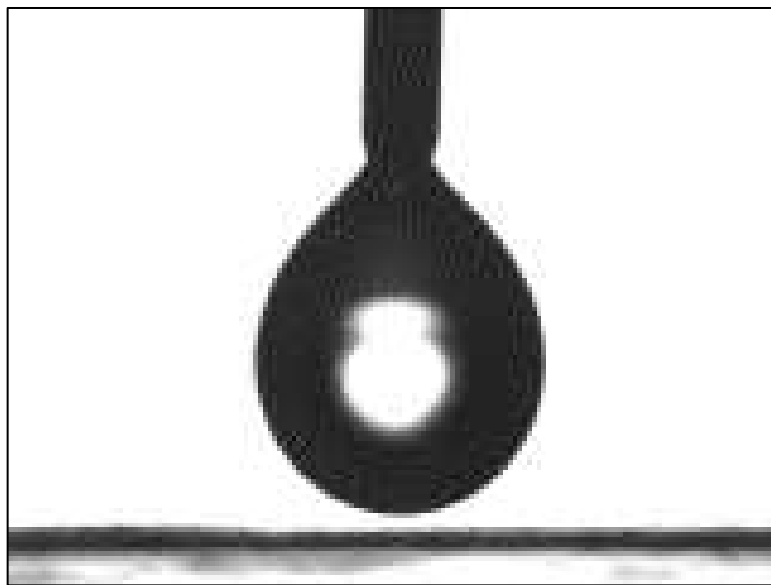
---

## ■ 空気漏洩式

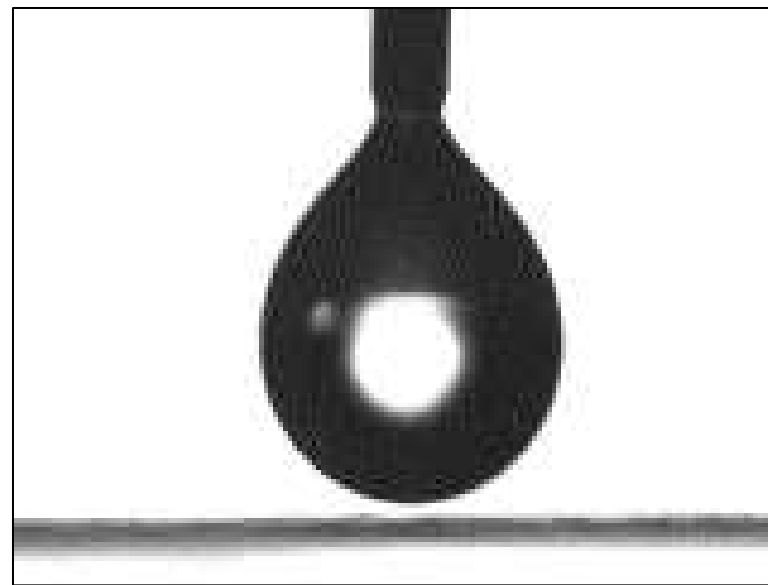
- 平滑な金属面と紙表面が接触したときにできる隙間を空気が漏れ出る速度で表現
- 日本では王研式平滑度試験機がよく使われる。
- 紙表面とそれを押える平滑な金属面の隙間を通過して100 mLの空気が漏れるまでの時間を測るので秒数で表される。コピー用紙で25秒、コート紙で1000～5000秒ほど

# 紙の表面化学特性-接触角

## ■羊皮紙と紙の吸水速度の比較



羊皮紙

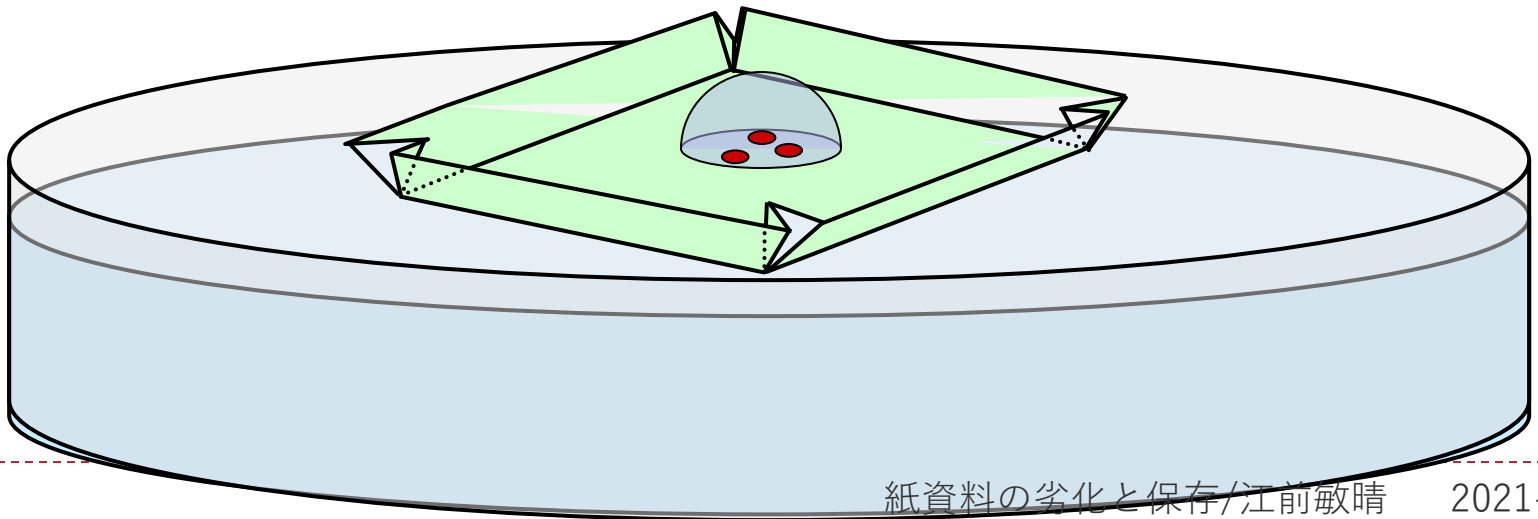


紙（中質紙）

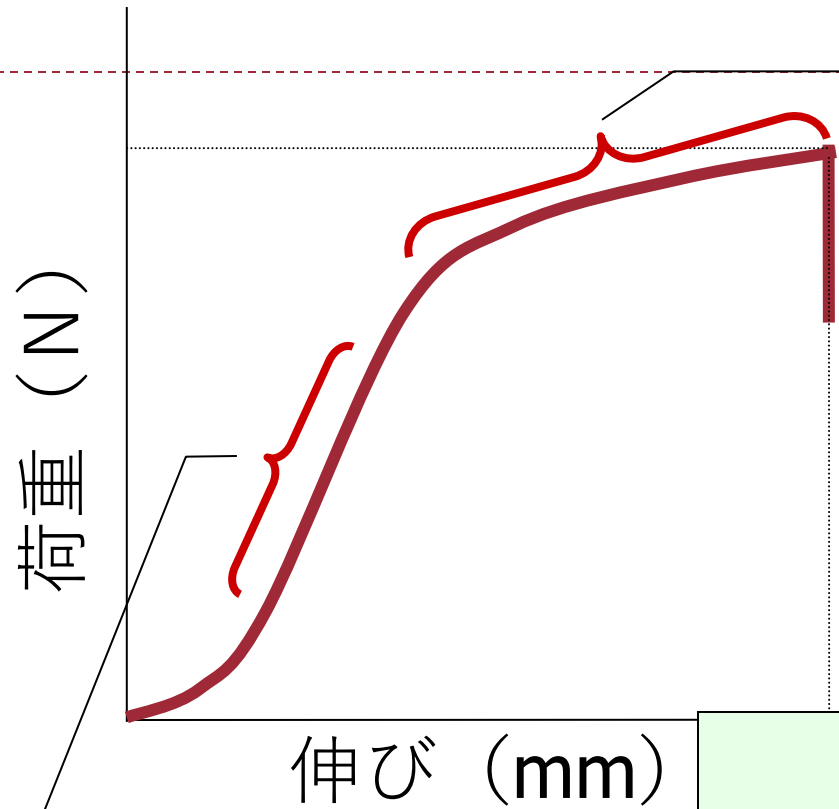


# 紙のサイズ度-ステキヒトサイズ度

- 紙の両面から吸水させたとき、水が中央で接触するまでの時間(秒)をステキヒトサイズ度とする。
  - 5 cm四方の紙を船の形に折る
  - チオシアン酸アンモニウム水溶液に浮かべ、塩化第二鉄水溶液を滴下し、計時を開始
  - 赤色斑点が3つ現れるまでの時間(秒)を測定



# 力学特性-引張強さ

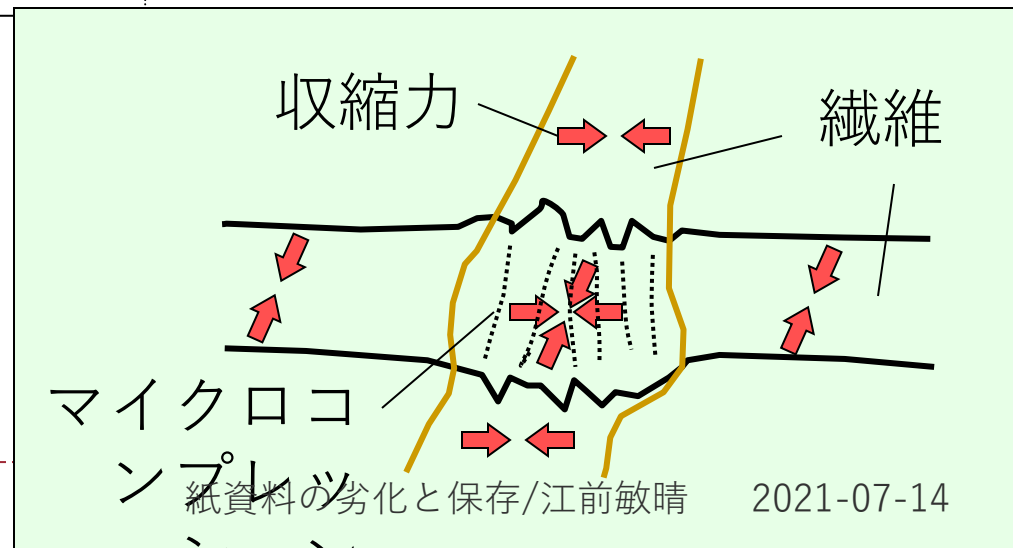


## 塑性変形領域

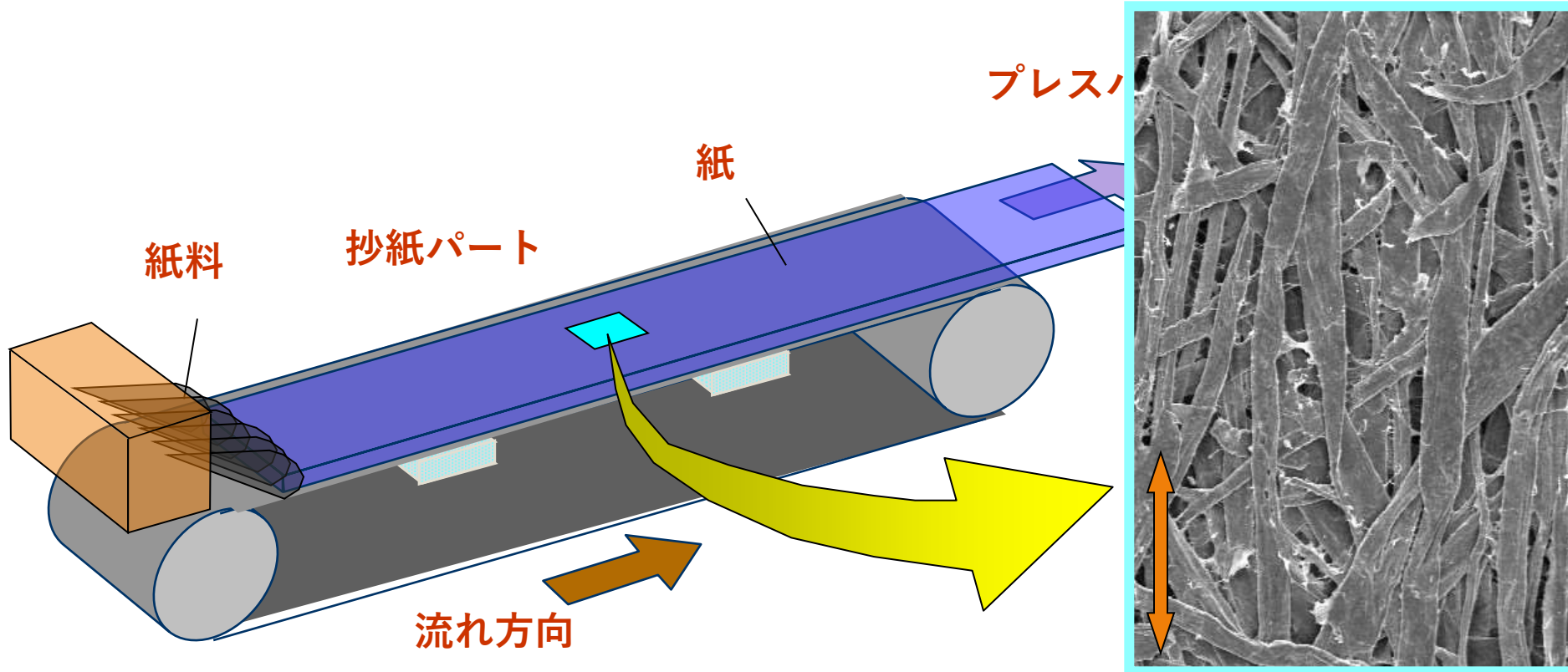
- 繊維のカールの伸び
- 繊維交点収縮部(マイクロコンプレッション)の伸び
- 繊維間結合の破壊
- 繊維の破断

## 弾性変形領域

- 繊維の弾性的伸び
- ネットワーク構造の弾性的伸び

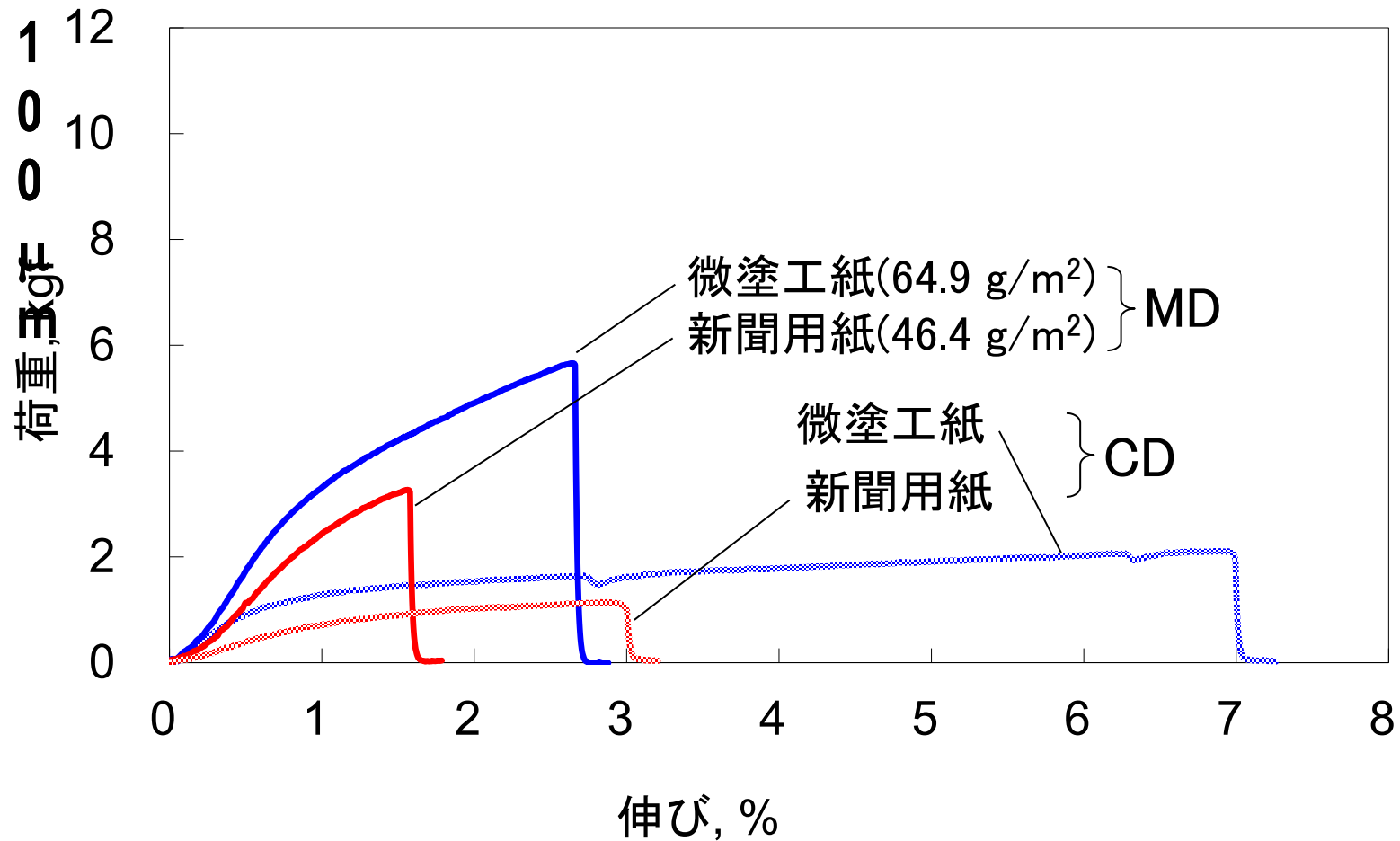


# 紙の繊維配向とは



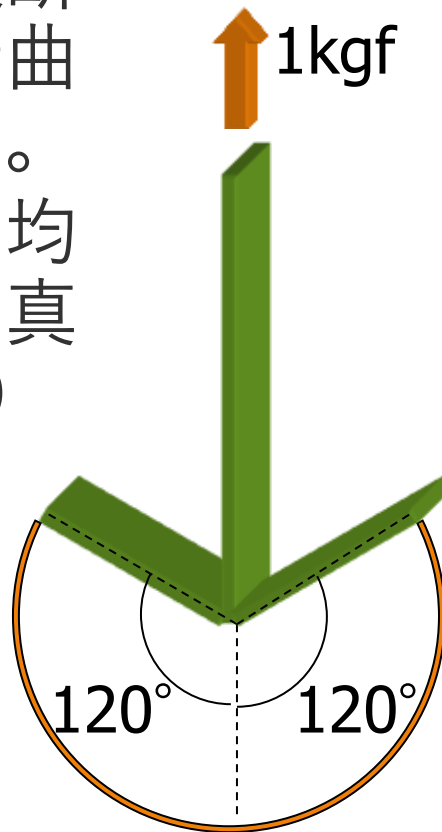
- ▶ 強度や伸びなどの異方性（方向性）が生じる。
- ▶ 縦と横では裂けやすさが違う

# 異方性 引張試験 (荷重-変形曲線)



# 力学特性-耐折強度

- ▶ 試験片を左右 $120^\circ$ ずつ折り曲げ、破断するまでの往復折曲げ回数を測定する。
- ▶ その常用対数の平均値を計算し、その真数 (**ISO耐折回数**) を求める。
- ▶ 繊維長が長いと耐折強度が上がる。



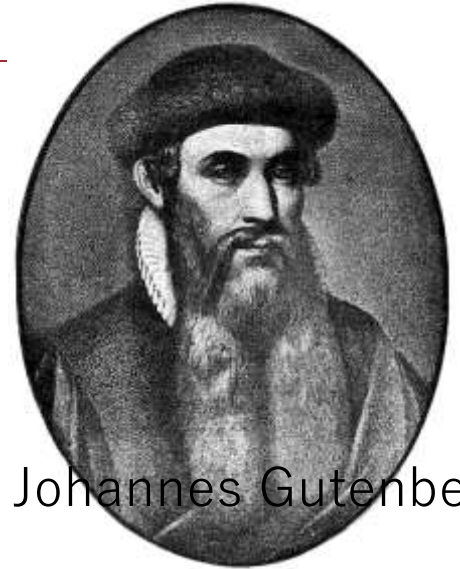
# 印刷技術の起源

グーテンベルグ  
(1395年頃～1468年)

1445年頃に印刷機を発明した。

- ▶ 鉛合金の活字
- ▶ アマニオイルを煮詰めた油性インク
- ▶ 農作物用絞り機にヒントを得た木製印刷用プレス機

書籍（印刷物）の大量生産を可能にし、印刷業者及び読者にとっても経済性、実用性に優れた技術となった。



Johannes Gutenberg



Movable  
type



# 42行聖書を印刷し刊行

- ▶ グーテンベルグは180部の聖書（42行聖書）を印刷し刊行した。
- ▶ 現代印刷技術の原型
- ▶ 紙との関係
  - ▶ 紙の需要増大
  - ▶ 紙の大量生産技術の発展
  - ▶ 製紙原料としての木材利用開始
  - ▶ 連続抄紙機の開発



# 日本の古い印刷物

- ▶ 藤原仲麻呂の乱後の764年（奈良時代）に孝謙天皇が国家安泰を願い、「無垢浄光陀羅尼経」を100万枚印刷させ、これを木製の三重小塔100万基の中にそれぞれ納めて、法隆寺や東大寺など十大寺に分置した。





# 世界最古の印刷物

- ▶ 1966年に新羅（韓国）慶州の仏国寺の釈迦塔で見つかった無垢浄光陀羅尼經。釈迦塔創建の751年の印刷とされている。
- ▶ ほぼ同時期の755年に新羅時代の華嚴經が書かれた紙



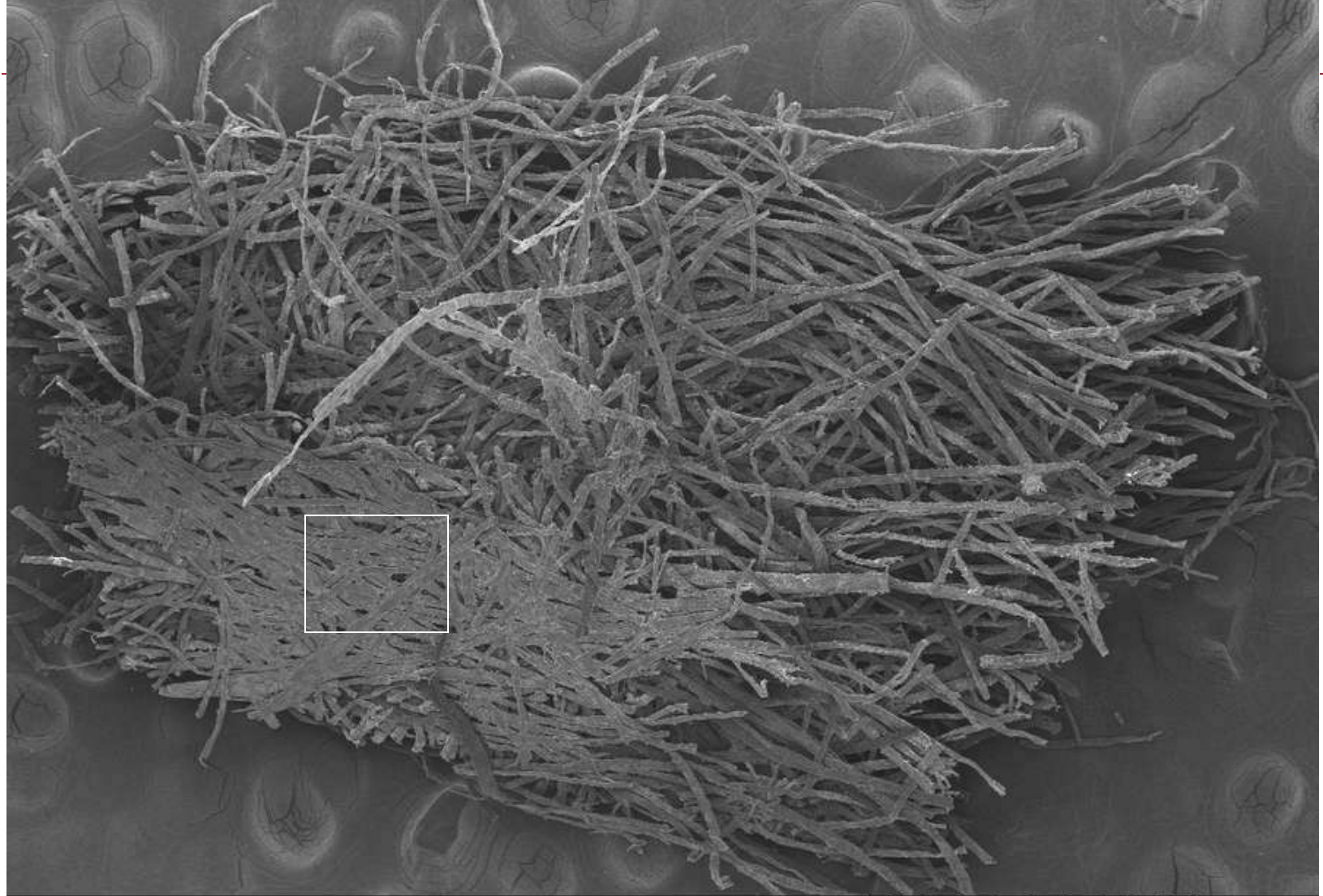
# 世界最古の印刷物

---

## の紙と同時代の紙

- ▶ 755年に新羅時代の華嚴経が書かれた紙

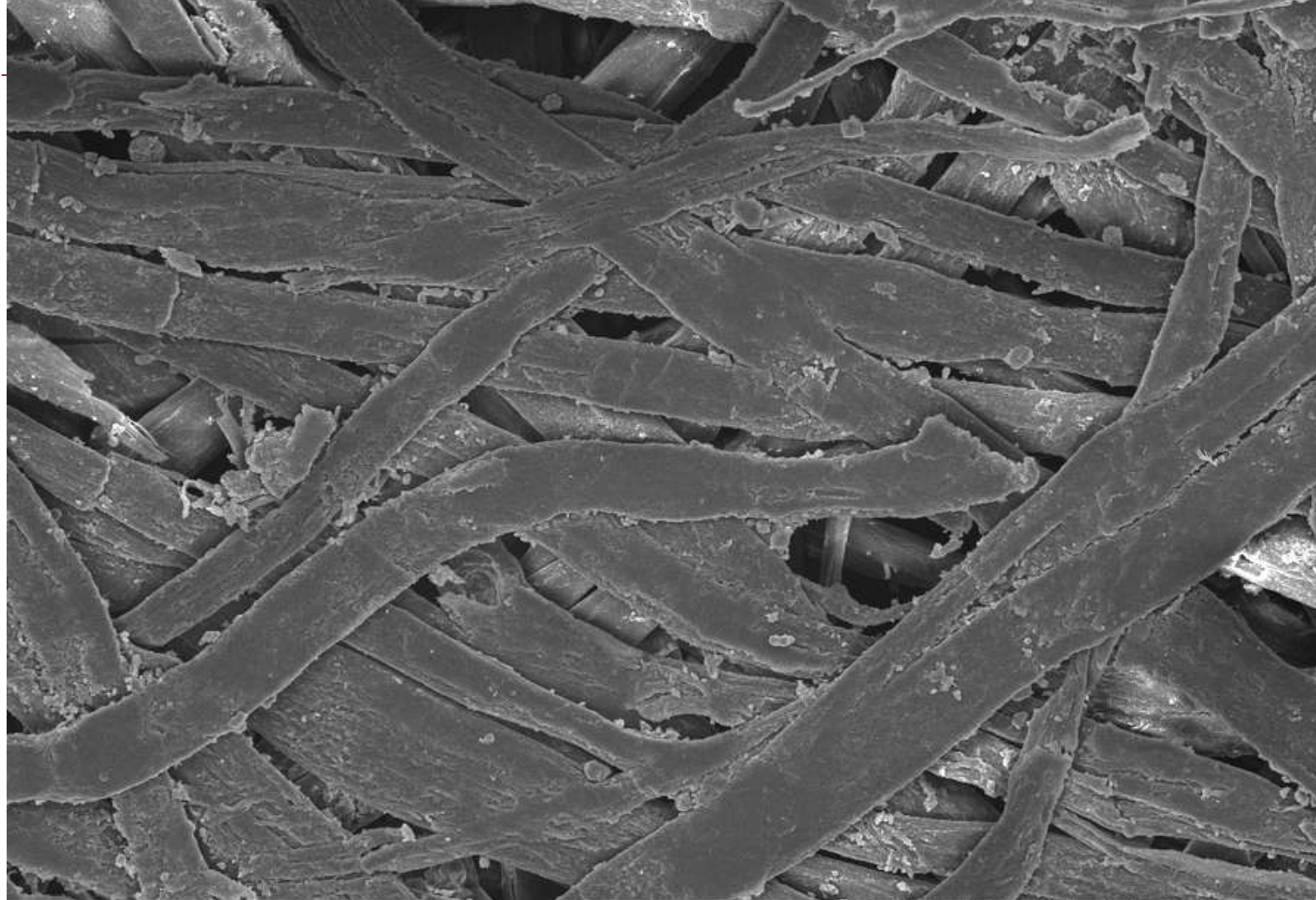
# 世界最古の印刷物と同時代の紙



KEGON 10.0kV X40.0 750μm

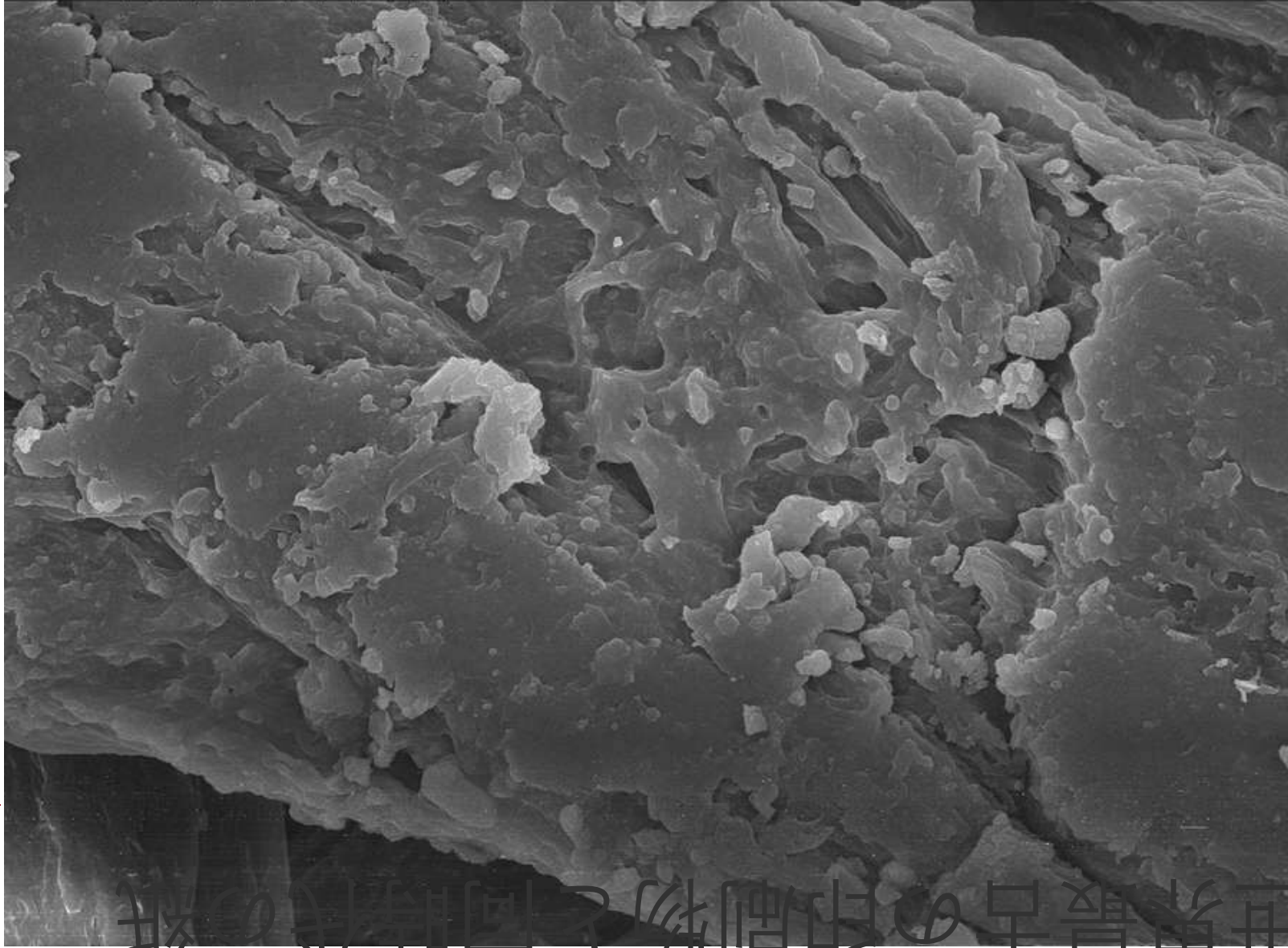


# 世界最古の印刷物と同時代の紙



KEGON 10.0kV X400 75.0μm

KEGON 10.0kV X4,000 7:50µm



世界最古の印刷物と同時代の紙

## 番号

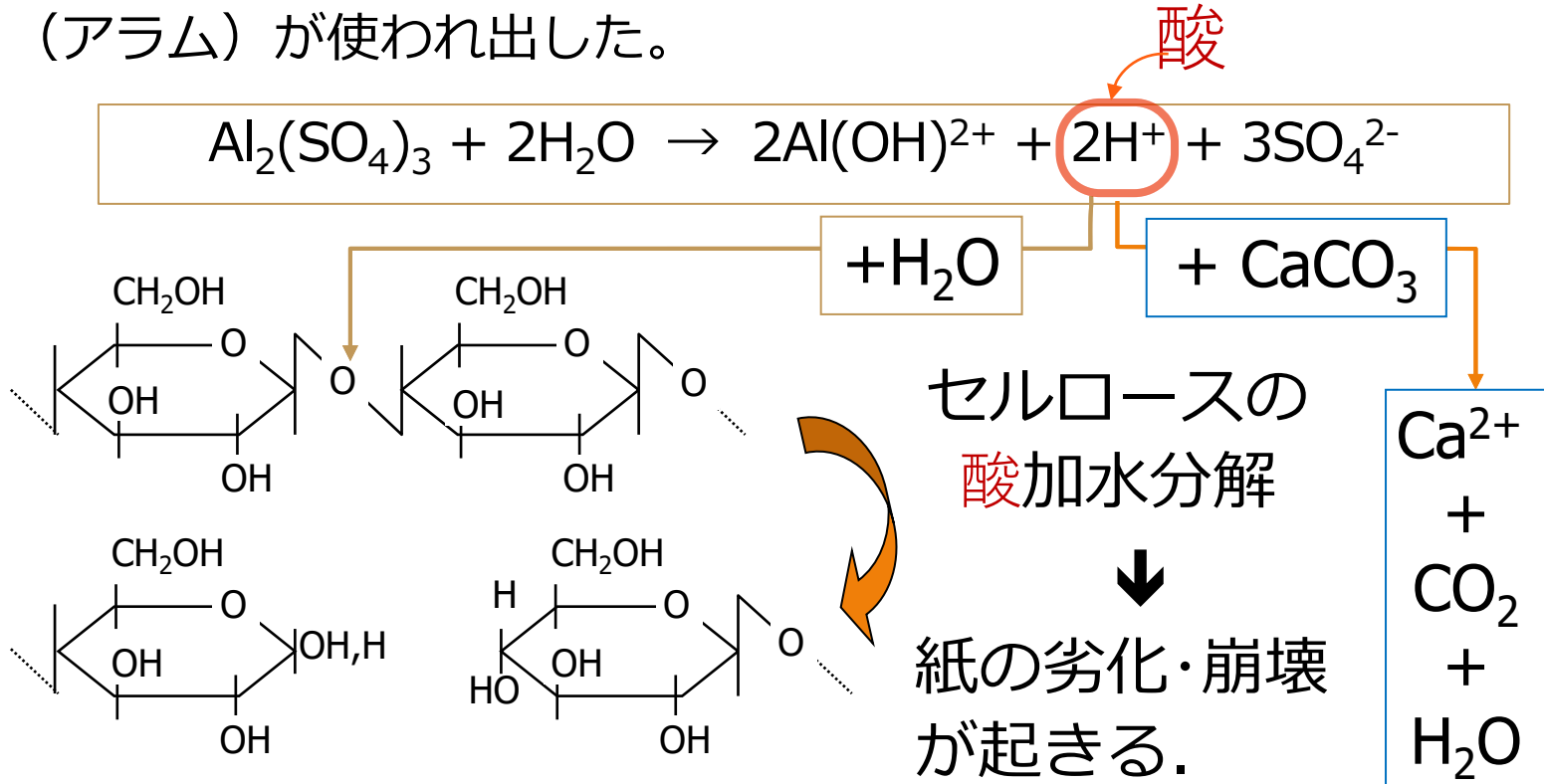
## 項目

- 1 紙の基礎科学と記録材料特性
- 2 紙の劣化**
- 3 紙資料の保存管理
- 4 紙文化財保存科学
- 5 古文書材料学
- 6 紙分析科学



# 薬品 - 酸性紙の劣化

印刷用紙には、水の浸透制御のためサイズ剤が添加されるが、その定着助剤として19世紀末から**酸性を示す硫酸アルミニウム**（アラム）が使われ出した。



1980年代にアラムはカチオン性ポリマーに置き換えられ、**弱アルカリ性を示す炭酸カルシウム**の添加が広まった。

# 薬品－インク成分の金属による劣化

## ▶ 没食子(もっしょくし)インク

- タンニン（没食子酸）、**硫酸鉄**、ゴム、水からなるインク。20世紀中頃までの絵画、手紙、公文書等に使われた。
- 水やエタノールに浸しても滲まない。
- タンニンは鉄イオンと結合しやすく、生成した硫酸が酸触媒としてセルロースを加水分解する。

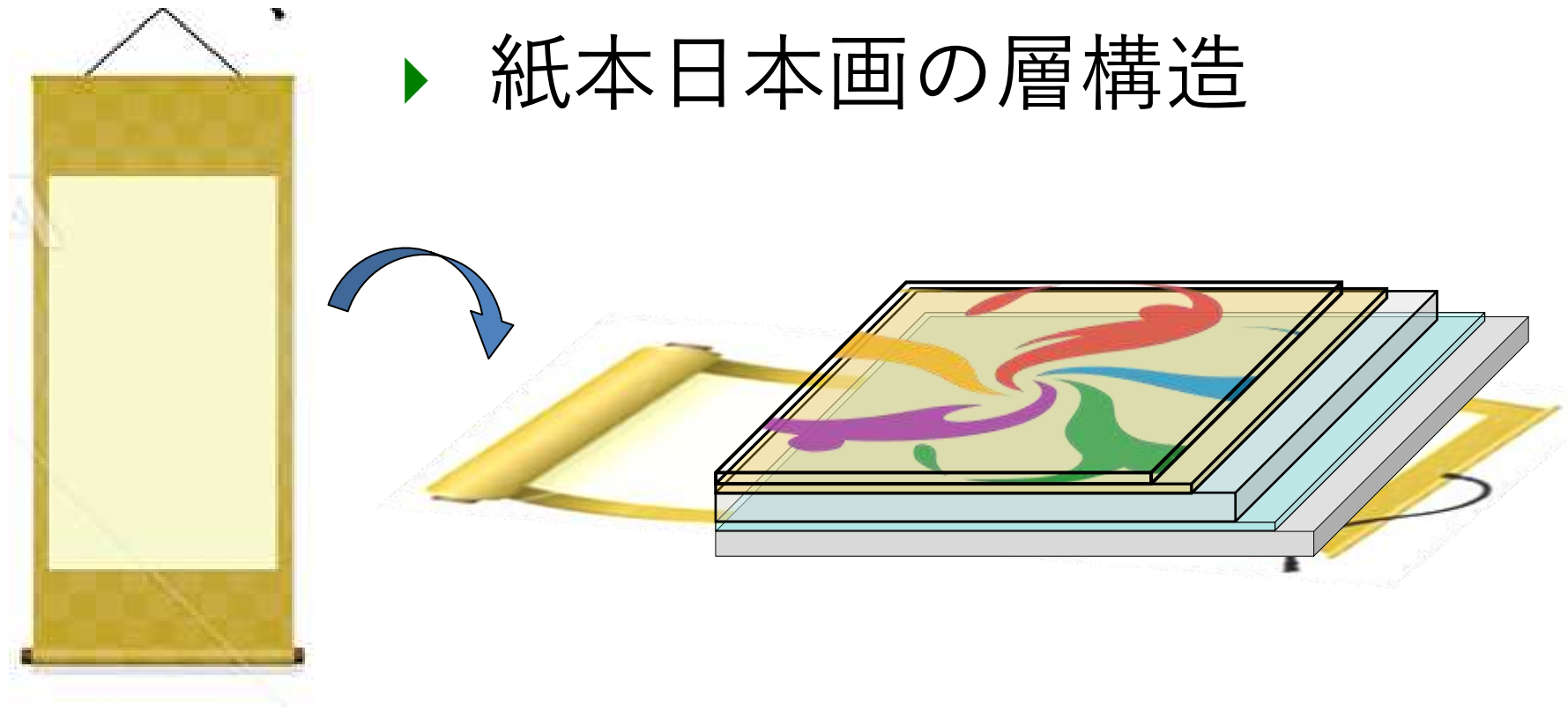


図20 没食子インクのコンディションを評価した4段階チャート(オランダ文化遺産局出典)

# 掛軸日本画の劣化と保存性

(筑波大学生命環境科学研究科) Kang Lee, 江前敏晴  
(東京藝術大学大学院美術研究科) 稲葉政満

## ▶ 紙本日本画の層構造



# 掛軸日本画の劣化と保存性

絵画(絵具)

**緑青(硫酸銅)**

ドウサ(礬砂)

**ニカワ+ミョウバン**

画用紙(本紙)

セルロース

糊

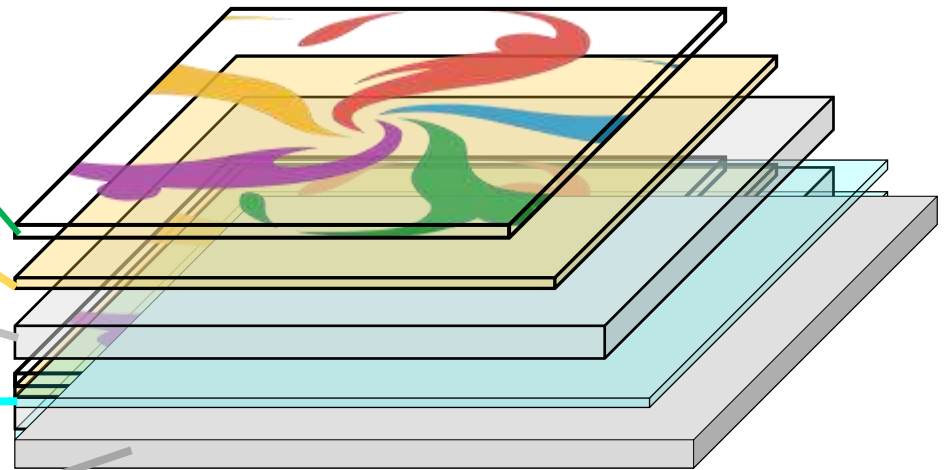
**デンプン**

裏打ち(肌裏紙)

セルロース

$\text{Cu}^{2+}$ が紙(セルロース)を酸化させる？

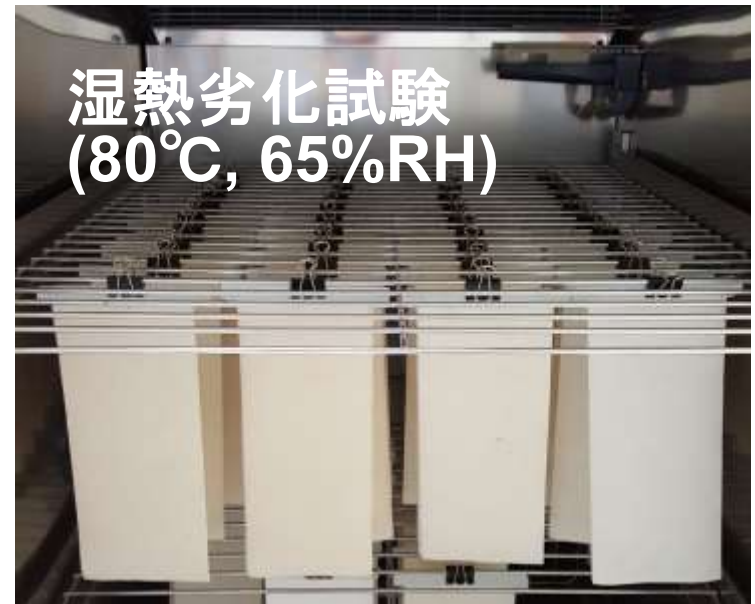
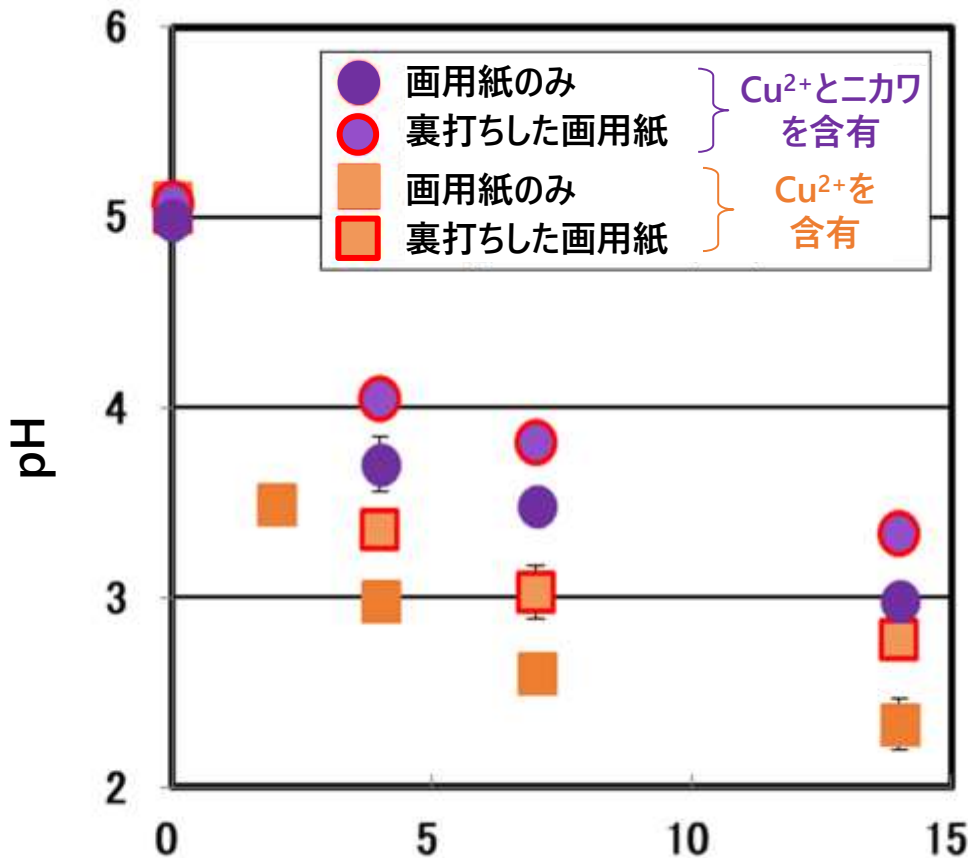
酸性の硫酸アルミニウムが紙を酸加水分解？



# 掛軸日本画の劣化と保存性

$\text{Cu}^{2+}$ が紙(セルロース)を酸化

酸性の硫酸アルミニウムが紙を酸加水分解？



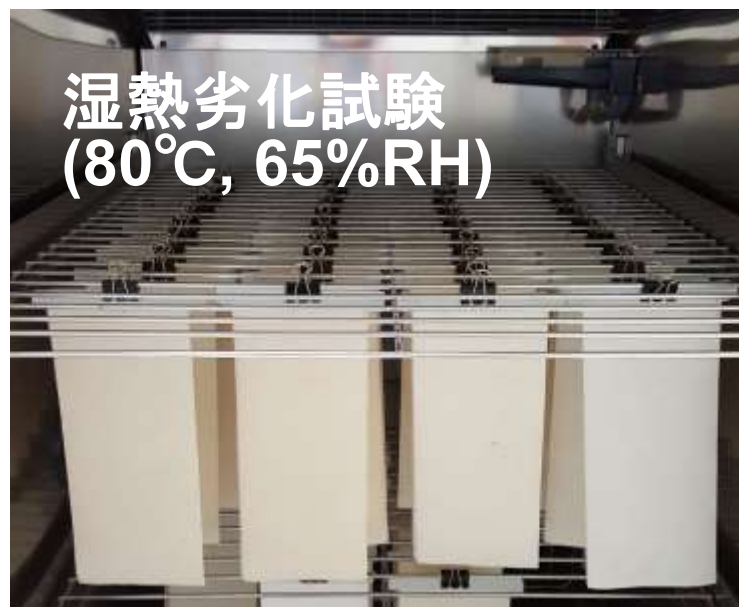
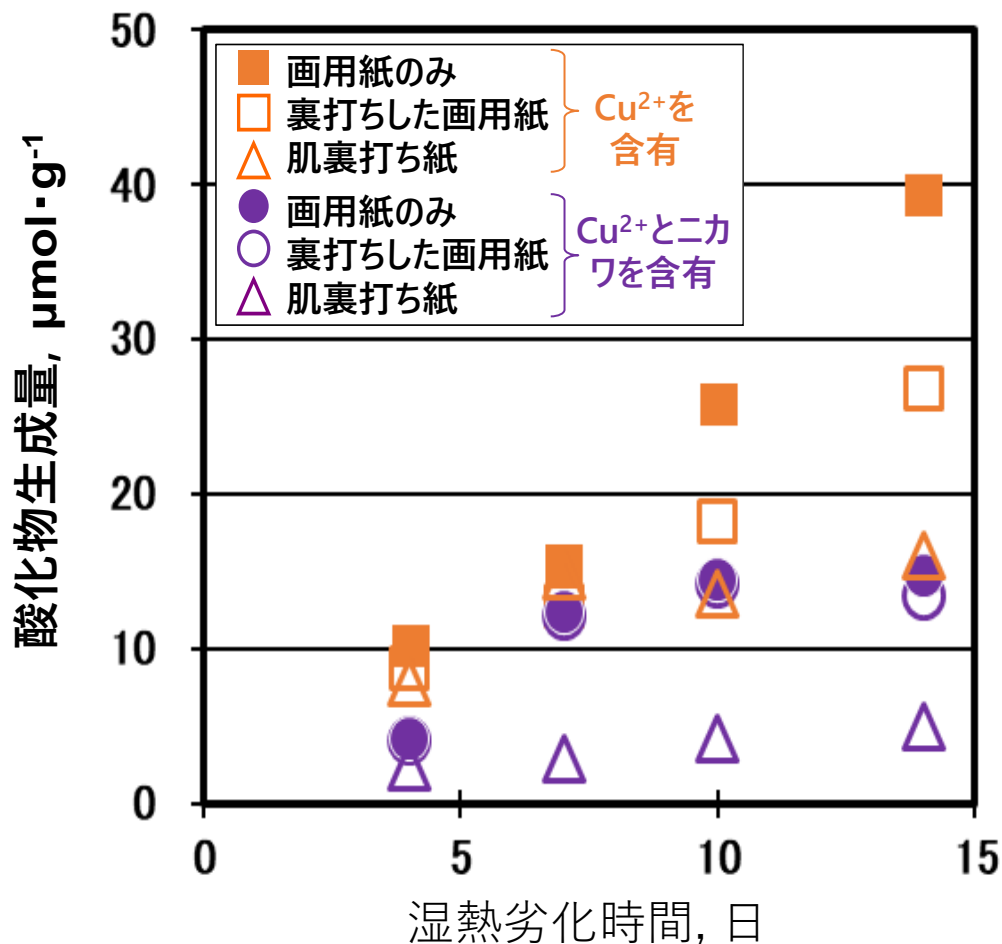
湿熱劣化時間, 日

bU

# 掛軸日本画の劣化と保存性

$\text{Cu}^{2+}$ が紙(セルロース)を酸化

酸性の硫酸アルミニウムが紙を酸加水分解？



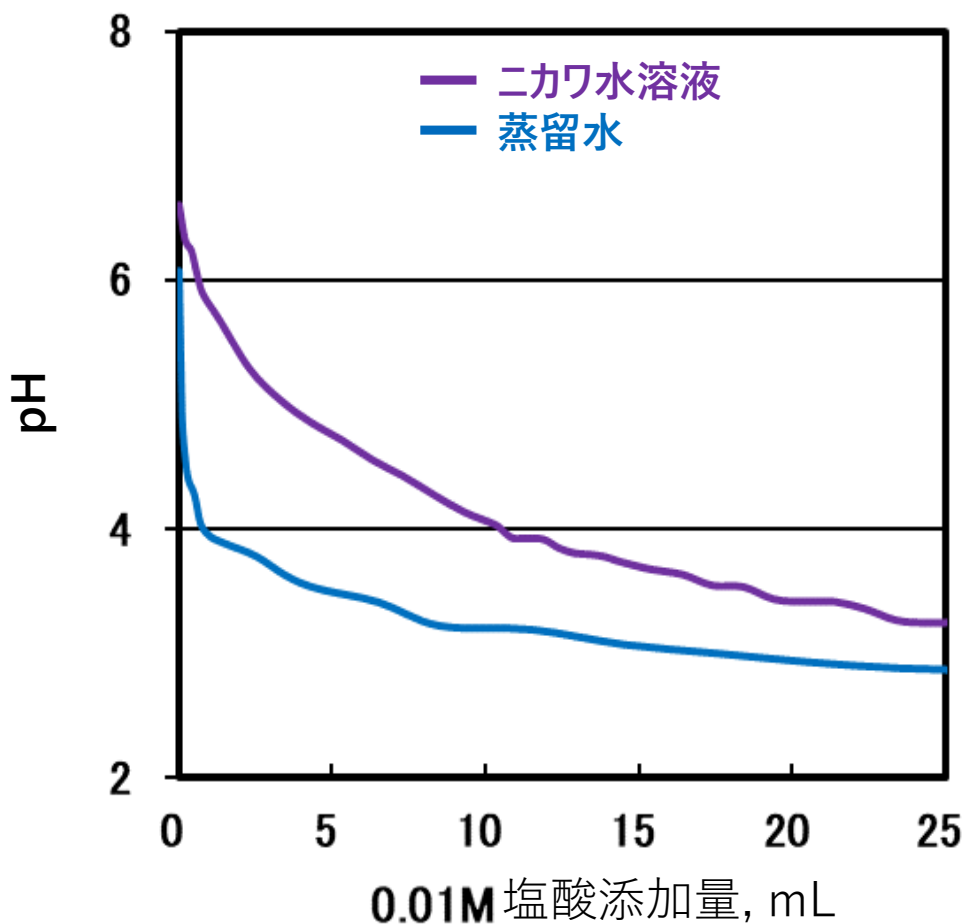
酸化物：シュウ酸, ギ酸, 乳酸



# 掛軸日本画の劣化と保存性

$\text{Cu}^{2+}$ が紙(セルロース)を酸化

酸性の硫酸アルミニウムが紙を酸加水分解？



ニカワ(膠)は、

- $\text{Cu}^{2+}$ による酸性化を防ぐ緩衝剤として機能
- サイズ剤として機能
- 接着剤として機能

## 番号

## 項目

- 1 紙の基礎科学と記録材料特性
- 2 紙の劣化
- 3 紙資料の保存管理**
- 4 紙文化財保存科学
- 5 古文書材料学
- 6 紙分析科学

漢籍の経年酸性化と曝書による非酸性化  
(筑波大学) 望月有希子、江前敏晴

日本印刷学会第134回研究発表会 2015年11月20日

# 曝書（ばくしょ）

★ 蔵書の点検と同時に、書籍を開いて湿気を除き、虫払いをする作業



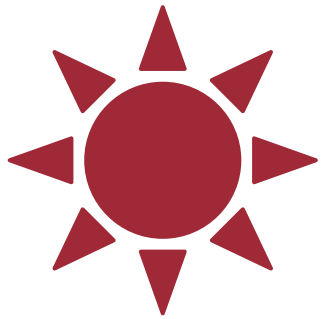
足利文庫の曝書

<http://kitakan-navi.jp/archives/2533>

- 奈良時代から社寺、公家、武家で実施。
- 明治、大正期の図書館で和紙、唐紙の和装書籍で実施
- 台湾、中国、韓国等でも実施
- 足利文庫、宮内庁書陵部、社寺など古典籍資料の多い機関で継承

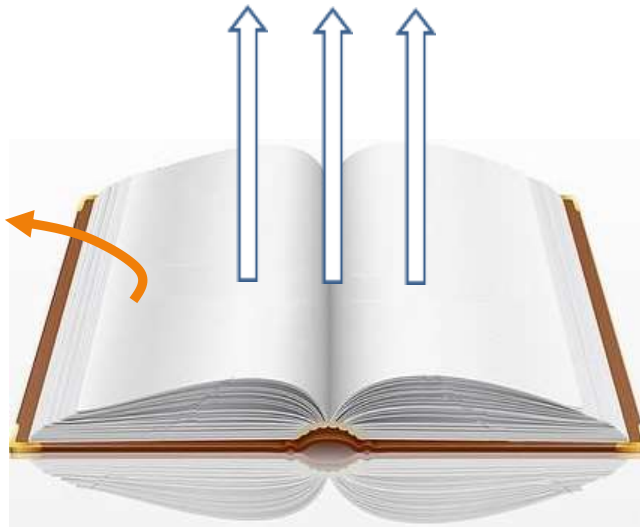
# 曝書の実施する意義

---



虫

湿気



- 蔵書点検
- 書籍の状態調査
- 書庫清掃



- 有機酸の揮発？



# 研究の目的

---

- 曝書によって、漢籍に蓄積した酸性物質を揮散させ、非酸性化する（pH値を上昇させる）効果があるのかどうかを検証する。
- 竹紙は、なぜ経年劣化によりpHが低下しやすいのかを含有物質から明らかにする。
- 明治末期に虫害防止の燻蒸処理、空調機器を導入後図書館等で曝書を廃止したが、曝書に相当する処理を開発する。





# 漢籍の定義と特徴

- ◆ 中国人によって書かれた書籍
- ◆ 清朝期（1911年の辛亥革命前）に出版され書籍を対象.



- ◆ 通常は糸綴じ製本



# 漢籍用紙の繊維原料とpH

## ■ 慶應義塾大学所蔵の漢籍料紙 (1600～1911年刊行) pH

紙の種類	竹紙	宣紙	木材パルプ紙
繊維原料	竹	樹皮	木材パルプ
抄紙法	手漉き	手漉き	機械抄き

漢籍 (N=1470)			和書(119)		洋書(237)	
竹紙 (842)	宣紙 (538)	パルプ紙 (90)	楮紙 (112)	パルプ紙 (7)	非木材紙 (168)	パルプ紙 (69)
4.0	5.3	3.9	5.8	4.0	5.3	4.4

- パルプ紙の酸性化は硫酸アルミニウムによる。
- 自然劣化により竹紙の酸性化が進行している。有機酸（ギ酸、酢酸、乳酸など）の生成による。

# 加速劣化処理した冊子に対する曝書

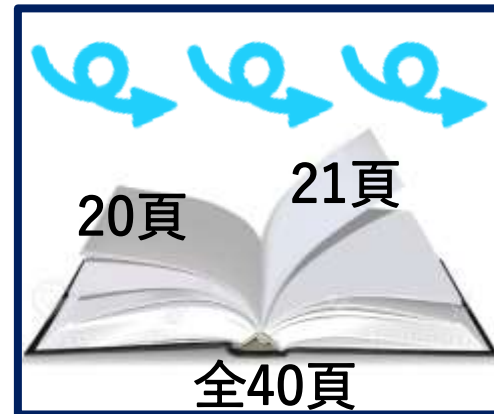
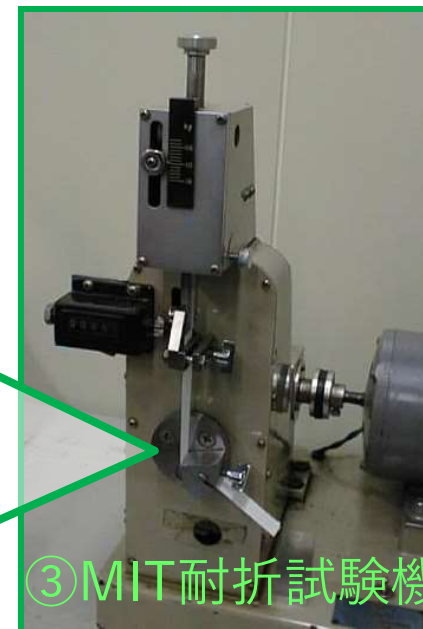
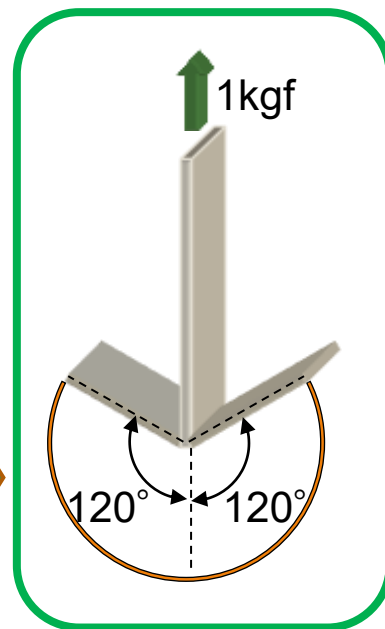
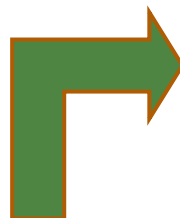
① 加熱 (105°C 72時間)

② 曝書 (25°C 60%RH)

- 曝書時間の長さ
- 曝書中の送風の有無

③ 物性測定

- pH
- 耐折強さ

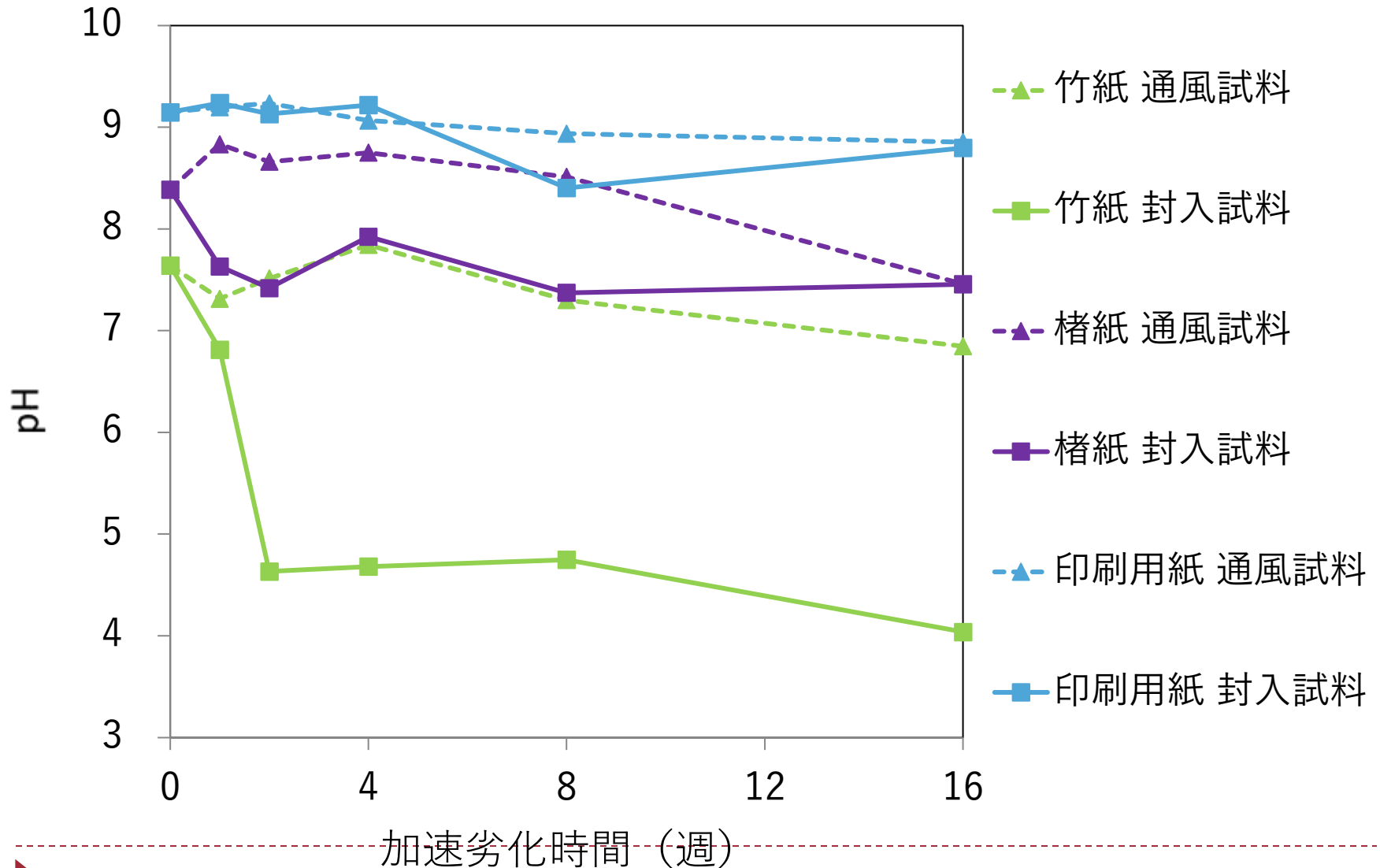


▶ ①加熱処理

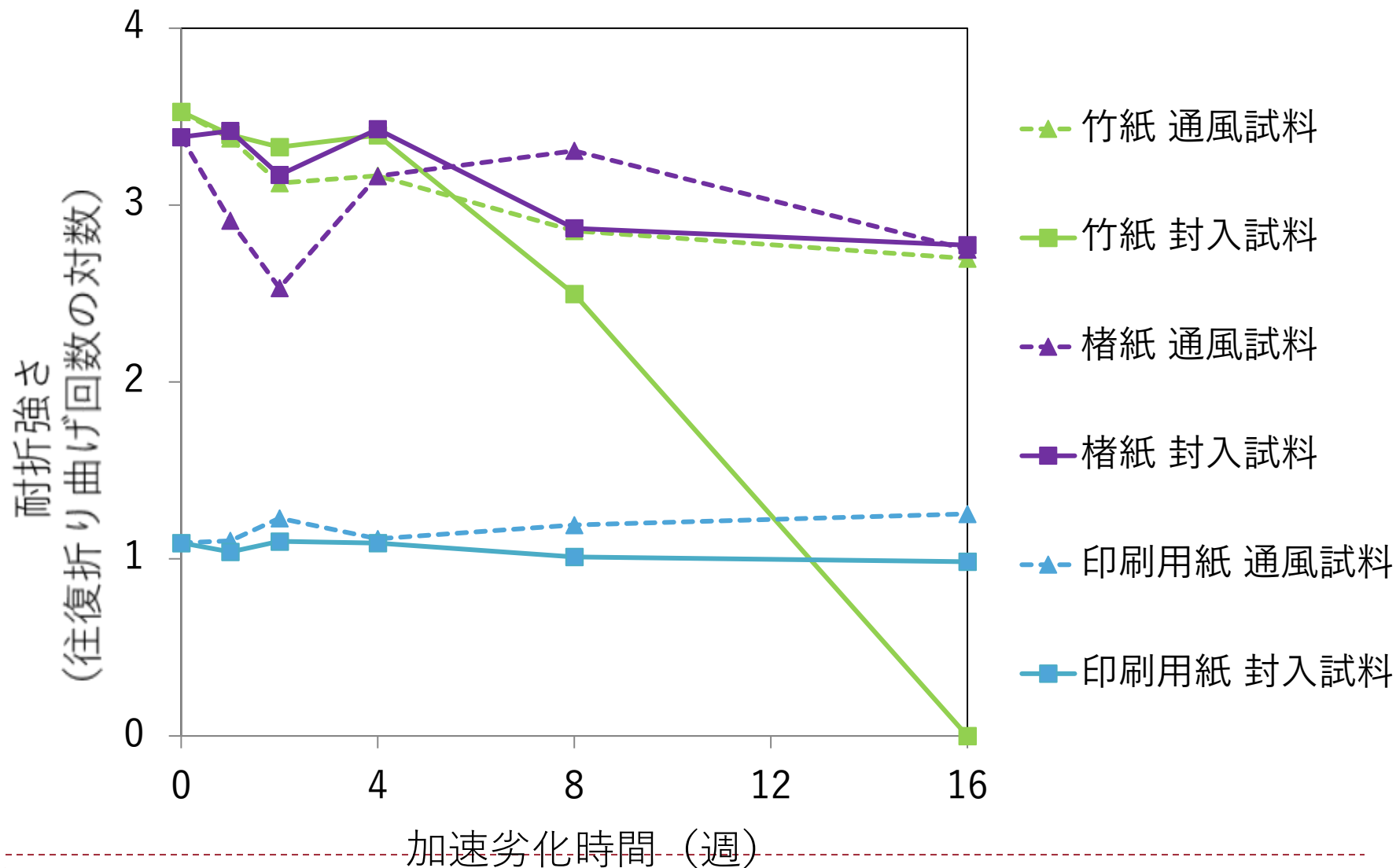
②曝書中の冊子

冊子の開き位置

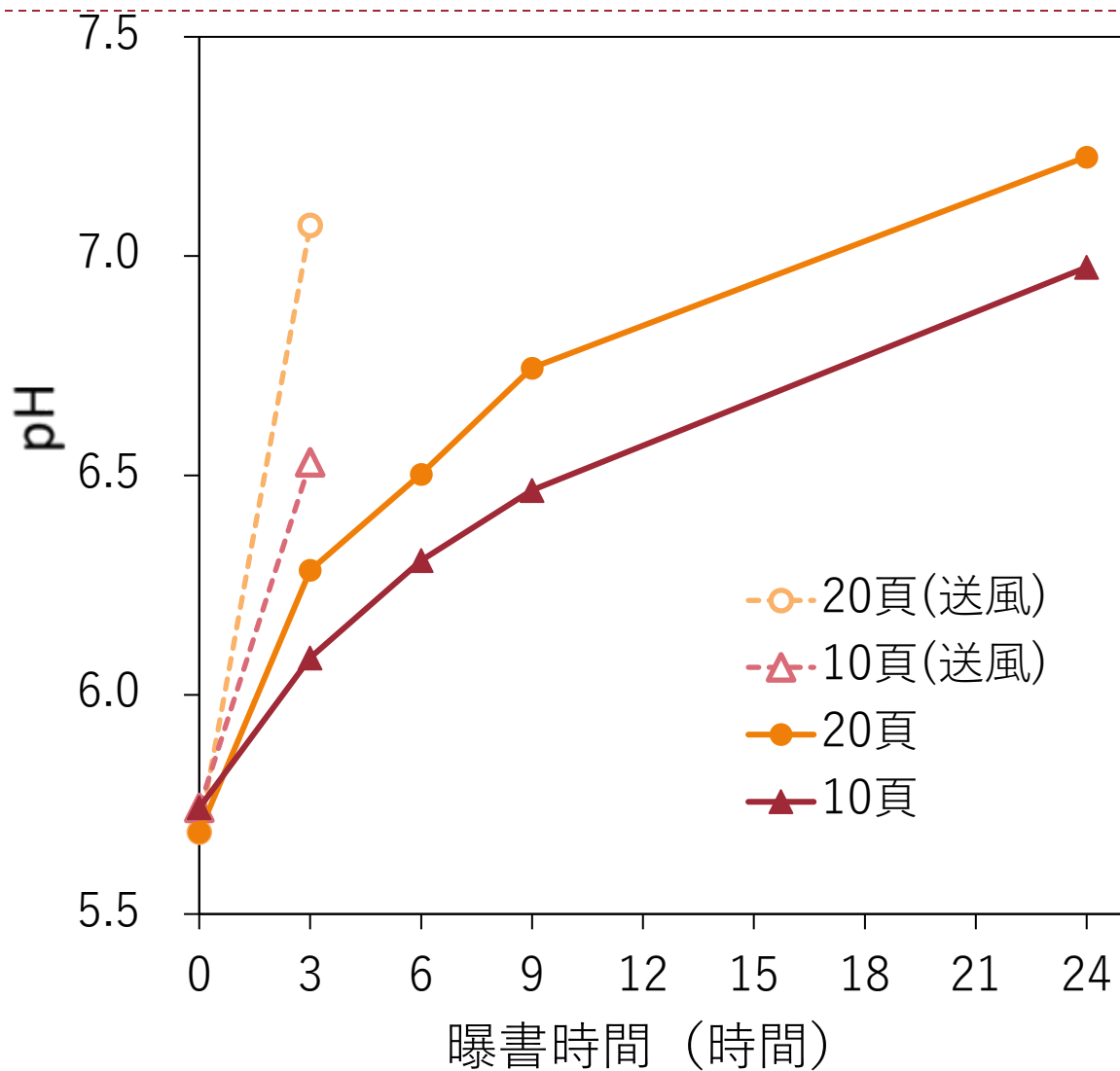
# pHの変化 - 80°C/相対湿度 65%での劣化



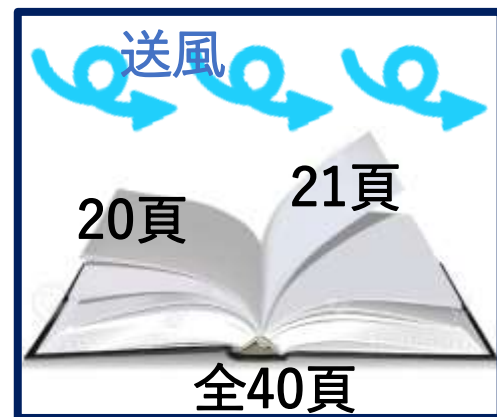
# 耐折強さの変化 - 80°C/相対湿度 65%での劣化



# 加速劣化した竹紙冊子体の曝書後のpH



加速劣化条件：  
105°C 75時間

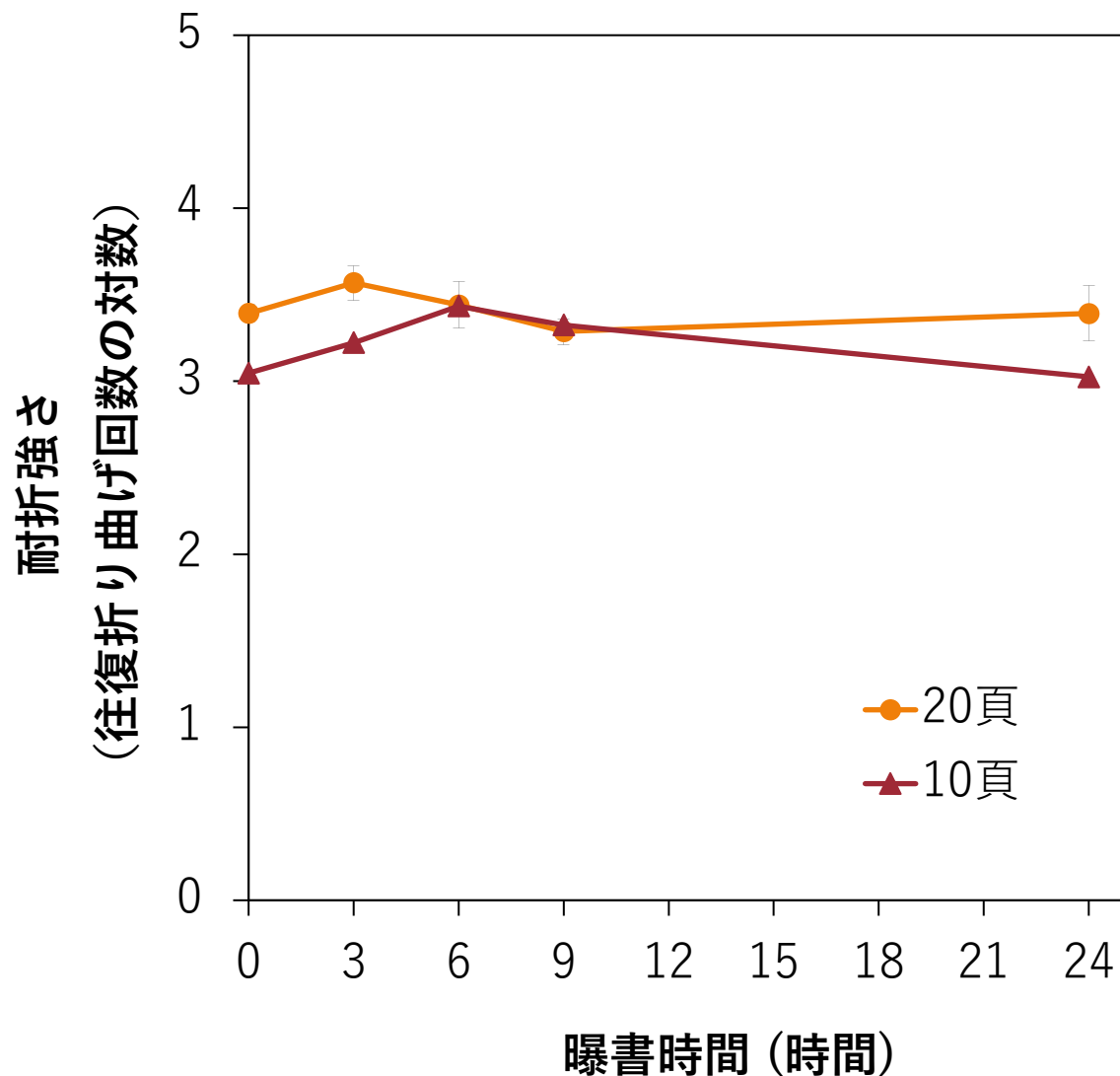


冊子の開き位置

- 直接空気に触れる頁は脱酸が早い。
- 送風は脱酸を加速した。



# 加速劣化した竹紙冊子体の曝書後の耐折強さ



■ 曝書により酸性物質が除去されても耐折強さは回復しなかった。

# 曝書が漢籍の保存に与える効果

---

- 加熱処理した竹紙の冊子体の曝書による酸性物質の除去効果が認められたが、9時間でもは十分ではなく、それ以降も酸性物質の揮散が長く続いた。
- 曝書により酸性物質が除去されても耐折強さは回復しなかった。
- 曝書中に閉じられたままで空気に直接触れない頁の紙に対しては曝書の効果が相対的に低く、送風を行うことでpH値を早く上昇した。

## 番号

## 項目

- 1 紙の基礎科学と記録材料特性
- 2 紙の劣化
- 3 紙資料の保存管理
- 4 紙文化財保存科学**
- 5 古文書材料学
- 6 紙分析科学

# 水害被災した印刷用紙の 塩水保存と塩の影響

(筑波大学 生命環境科学研究科)  
タンチラ ブンヤピパット、中川 明子、江前 敏晴

# 背景



## ✓ 水害被災した紙文書類にカビが繁殖



### カビの害

- 文字の判読困難(着色)
- 異臭、健康被害
- 美術的価値の喪失
- 劣化

## ✓ 対処法

- 吸い取り紙による吸水と風乾
- 真空凍結乾燥

} ……

すぐに実行困難



簡便な処置として、塩水に浸漬しておく緊急保存法を提案

# 研究のきっかけ（アラーの奇跡）

2004年スマトラ島沖地震による大津波

✓ 土地台帳16トンが水没



- ✓ 濡れたまま高温高湿の熱帯で、2カ月以上カビが繁殖せず
- ✓ 洗浄・真空凍結乾燥処理で、97%が変形や固着なく復元

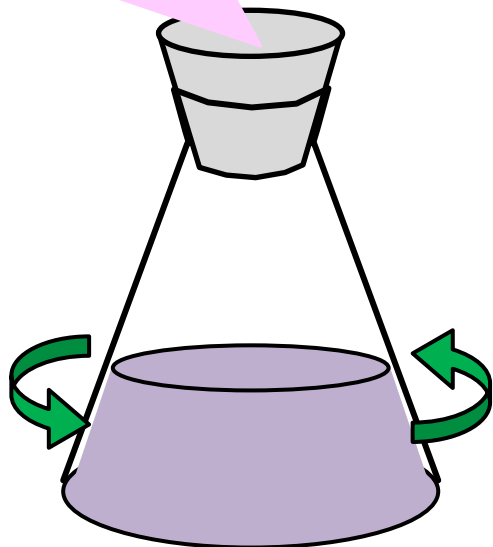
- 
- 高い塩濃度によるカビ抑制効果の確認
  - 新しい保存技術へ応用



# *Trichoderma reesei* を用いた定量的な菌繁殖試験

## 実験

- 微結晶セルロース
- **塩**濃度を変化させたWood培地(液体)  
↳ 人工海水塩、NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub>
- *Trichoderma reesei* (1.0×10<sup>9</sup>孢子数/L)

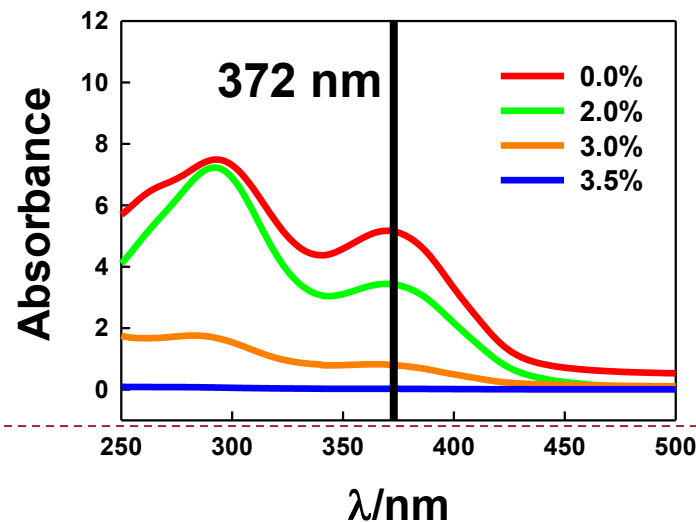


37°C、150 min<sup>-1</sup>で9日間振とう培養



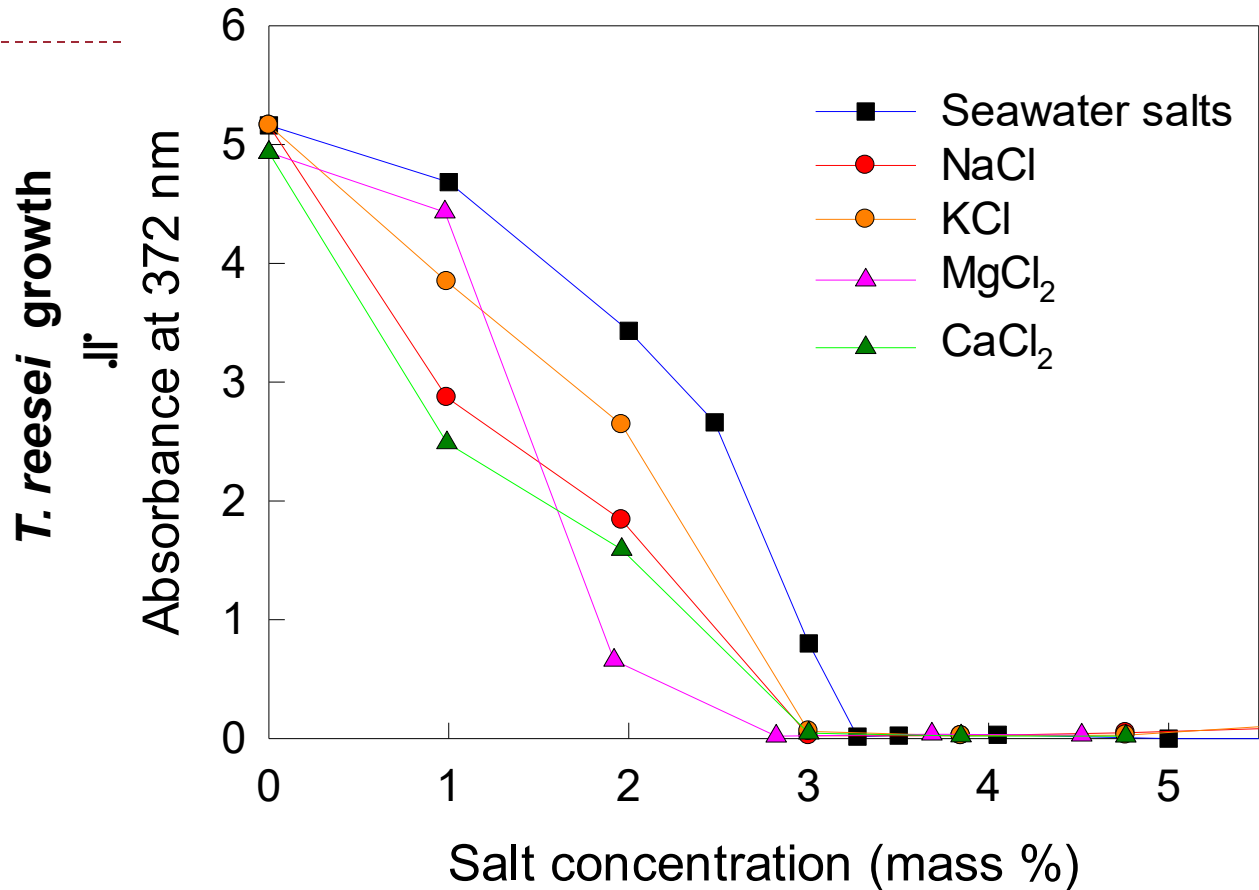
0% 2.0% 3.0% 3.5%  
塩濃度

成長時に黄色の代謝物質を分泌  
黄色の濃度≒菌の成長量



# *Trichoderma reesei* を用いた定量的な菌繁殖試験

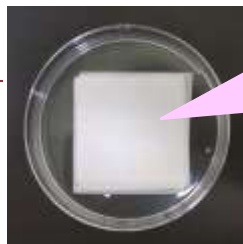
## 結果



- ✓ *Trichoderma reesei*は塩濃度3.2%以上で成長抑制
- ✓ 海水の他に、NaCl水溶液が保存塩水として適用可能
- ✓ 菌の繁殖が抑制された理由は、主に塩水の浸透圧効果

# 紙に生える代表的な3種の好気性菌繁殖試験

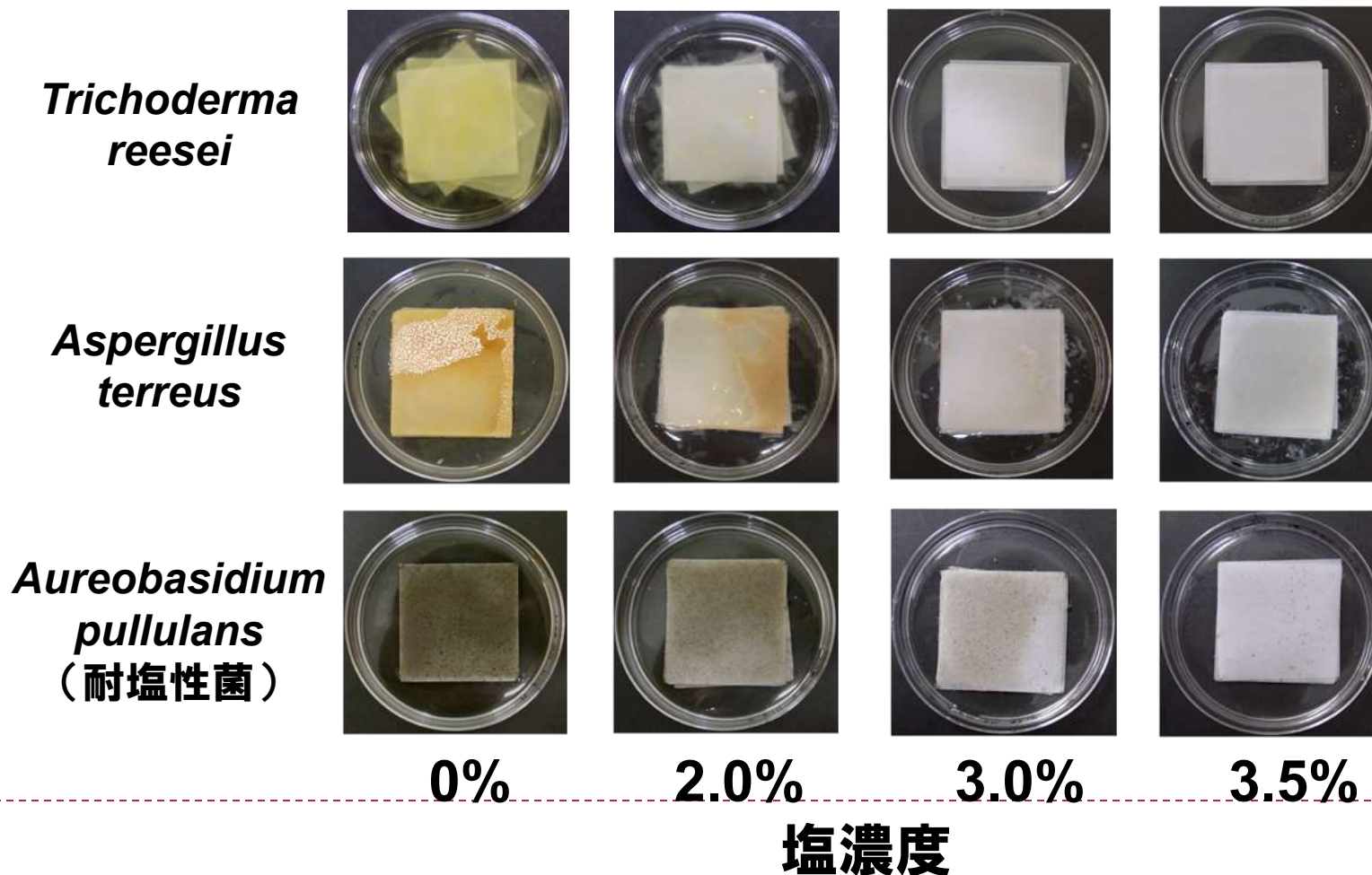
## 実験



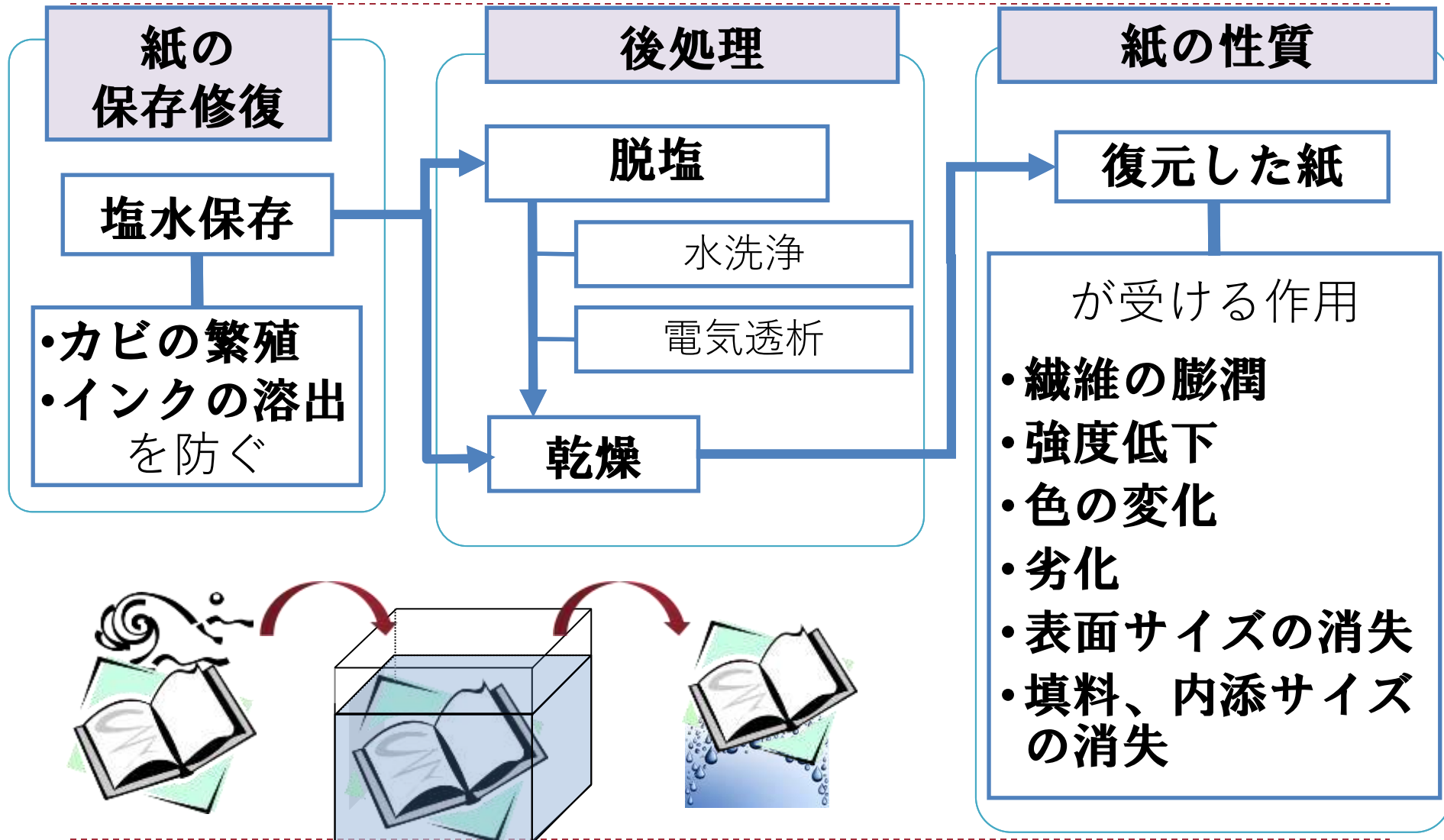
- コピー用紙
- 人工海水塩で塩濃度を変化させたWood培地(液体)
- 紙に生える代表的な3種の好気性菌( $1.0 \times 10^9$ 孢子数/L)

25 °Cで  
7日間培養

## 結果



# 塩水保存法が紙の性質に与える影響



# 材料

## ▶ 紙試料

### ▶ コピー用紙（サイズ剤、填料、デンプン）

- ▶ 市販の印刷筆記用紙（Fine PPC, 紀州製紙）
- ▶ A4 判, 70 g/m<sup>2</sup>

### ▶ 試験用手すき紙（パルプ繊維のみ）

- ▶ 広葉樹漂白クラフトパルプシート
- ▶ PFI ミルで5,000回叩解
- ▶ 60 g/m<sup>2</sup>

## ▶ 塩溶液

- ▶ 3.5% (m/m) NaCl 水溶液

# 紙試料の塩水保存処理調製手順

試験用手すき紙又はコピー用紙

(Original)

蒸留水に24  
時間  
浸漬  
(Control)

2Lの塩水に24時間浸漬

非脱塩  
(Non-desalted)

拭き取り  
(Wiped)

500 mlの蒸留水に60秒間  
浸漬 (NaCl-60sなど)

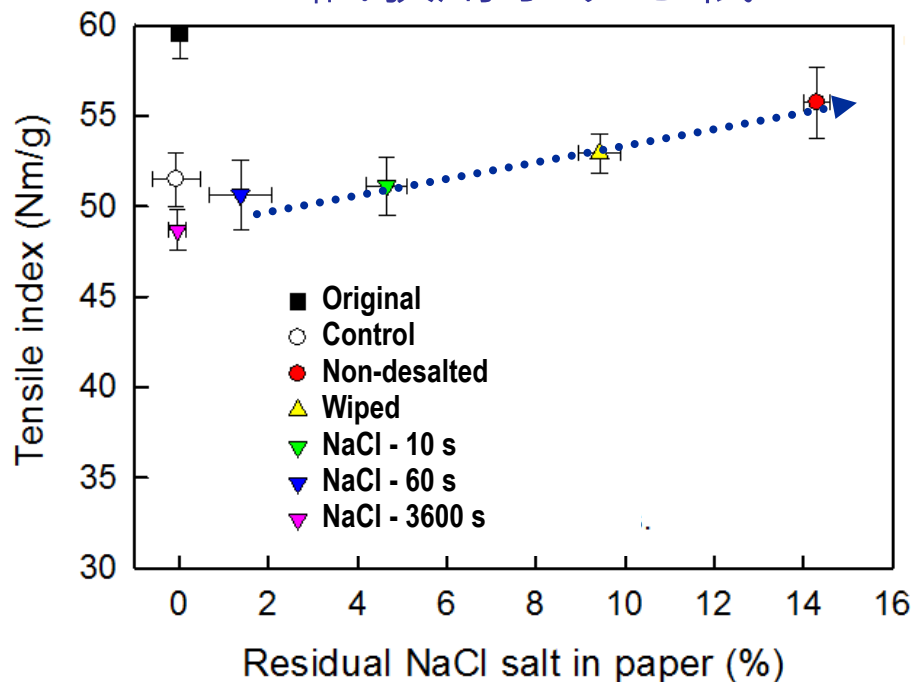
緊張乾燥 (リング乾燥)

残存塩量、引張強さ、厚さ、保水値、吸水速度、  
デンプン含有量、AKD含有量の測定

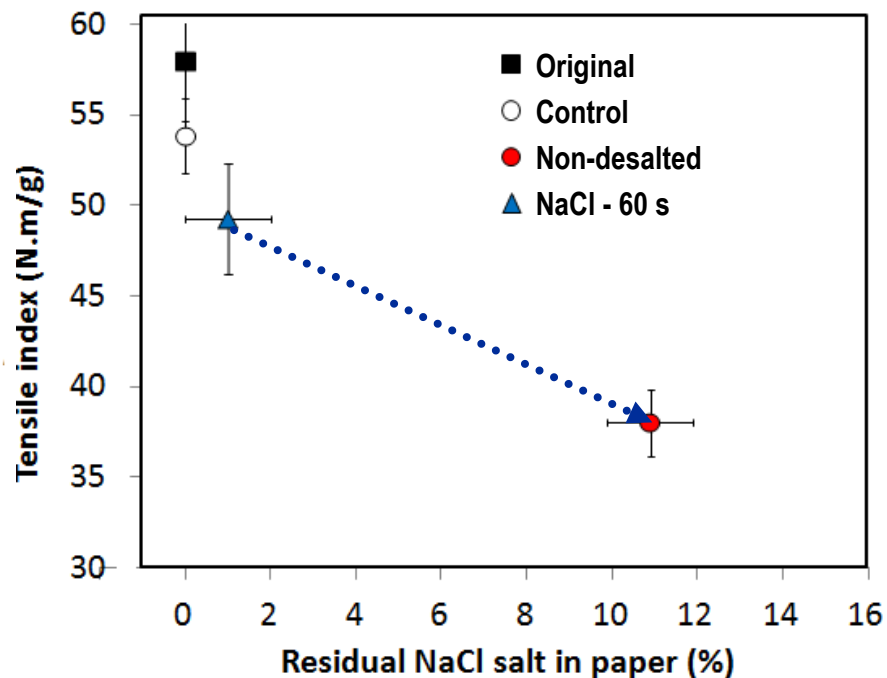


# 残存塩量が紙の強度に与える影響

## 試験用手すき紙



## コピー用紙

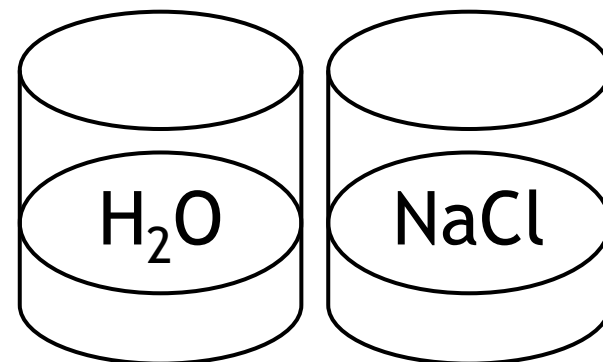


**試験用手すき紙:** 残存塩量が多いほど、引張強さは大きい。

**コピー用紙:** 残存塩は紙の引張強度を低下させた。

# 塩水が繊維の膨潤に与える影響

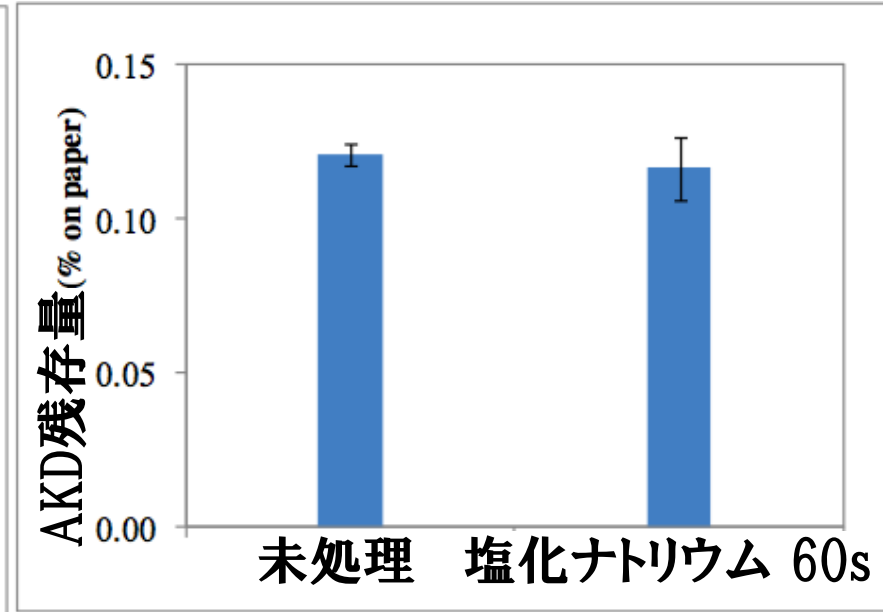
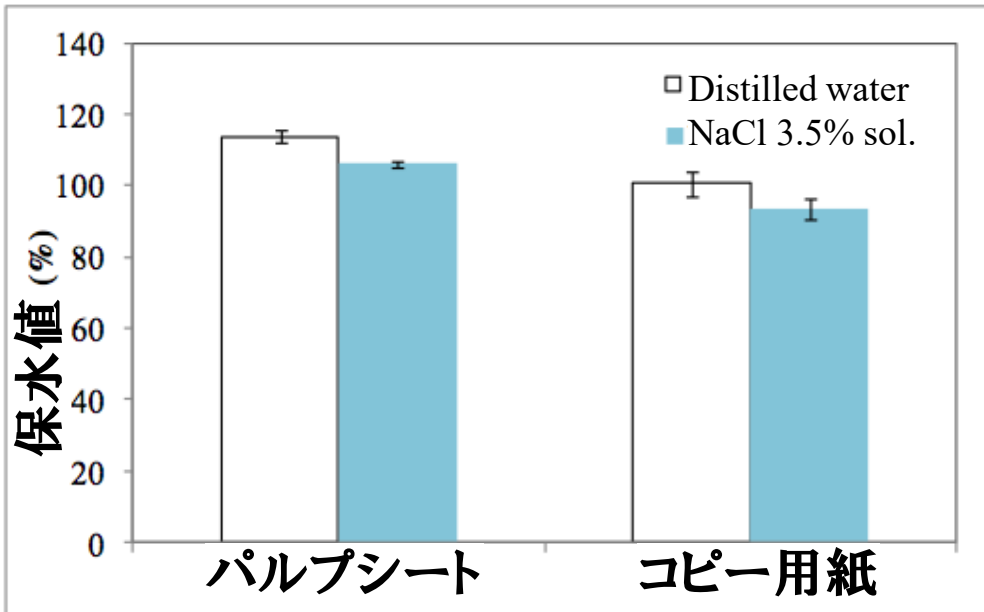
試験用手すき紙  
コピー用紙



$$\text{保水値} = \frac{\text{保持している水(g)}}{\text{乾燥パルプ繊維(g)}}$$

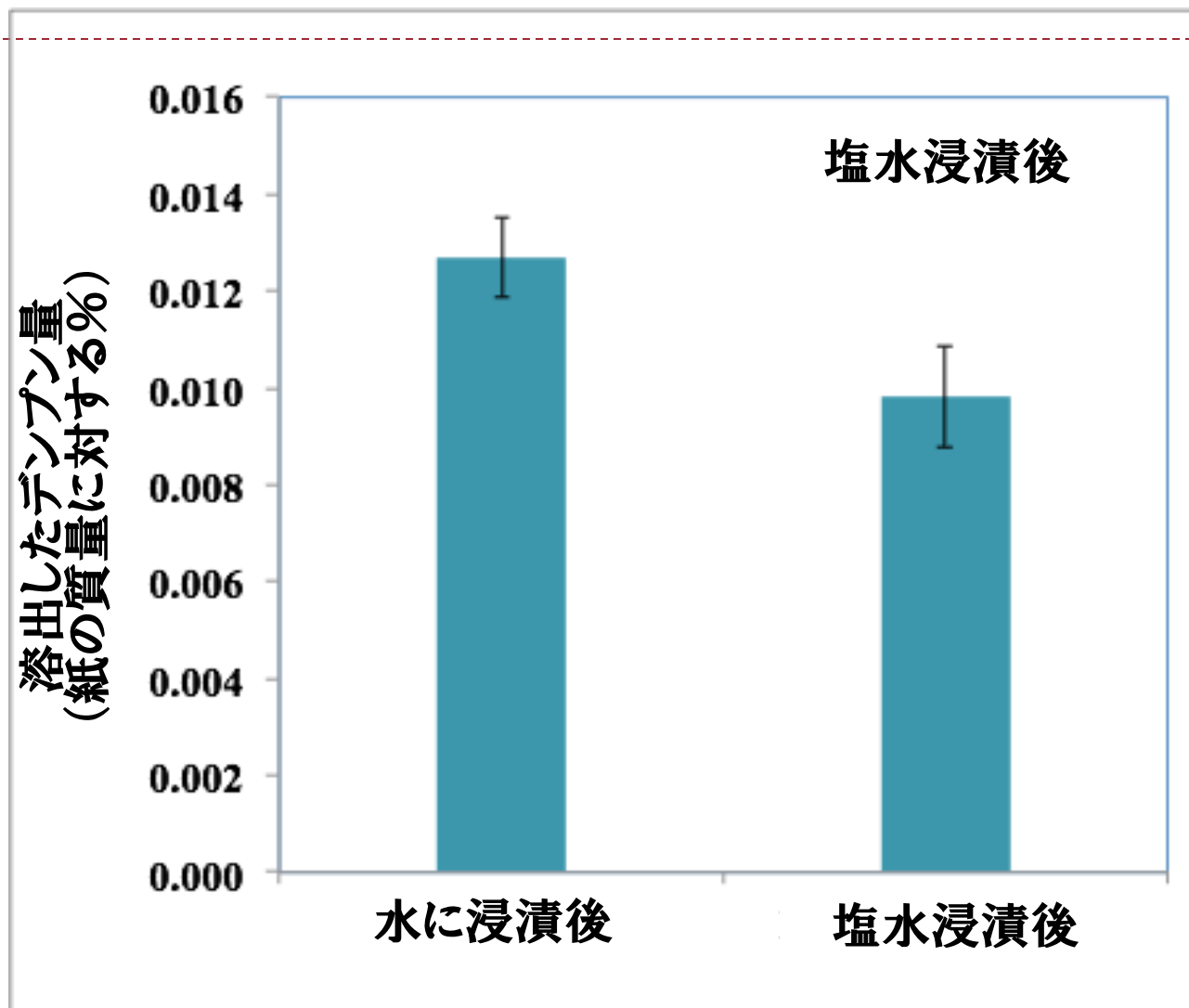


# 塩水が繊維の膨潤に与える影響



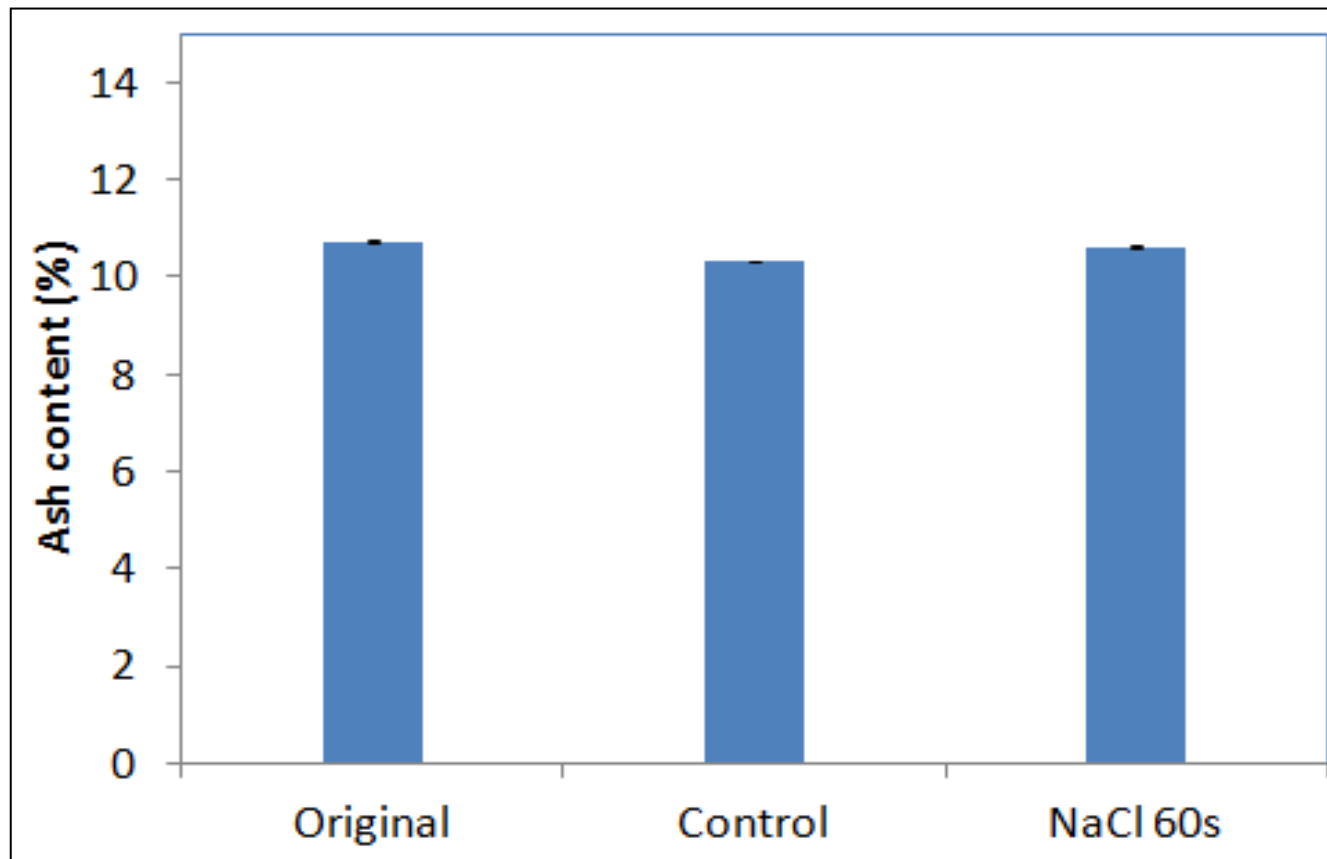
- 塩水による繊維の膨潤性を低下させた。
- コピー用紙は膨潤性が低かった。
- サイズ剤 (AKD) は蒸留水でも塩水でも流出しなかった。

# 塩水の浸漬がデンプンの流出に与える影響



▶ 89 淡水より塩水の方がデンプンの溶出は少なかった。

## 塩水の浸漬が填料の流出に与える影響



- 填料 (てんりょう) の流出はなかった。

# 塩水保存法(まとめ)

## ▶ 繊維の膨潤

- ▶ 塩水 < 蒸留水
- ▶ 試験用手すき紙 > コピー用紙 (AKD+デンプン)

## ▶ コピー用紙の成分変化

- ▶ 塩水はデンプンの溶出を抑制する効果
- ▶ 填料、AKDは流失しない

## ▶ 塩水浸漬による強度変化

- ▶ 試験用手すき紙は残存塩が多いと強度大
- ▶ コピー用紙は残存塩が多いと強度小



## 番号

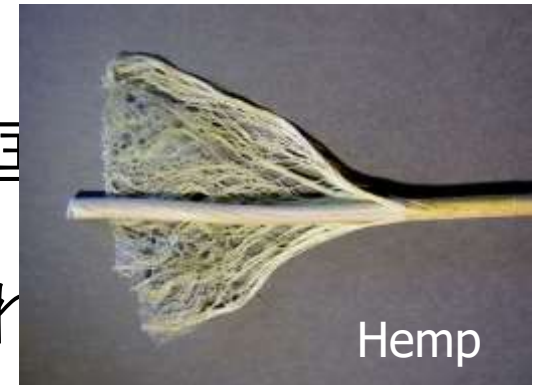
## 項目

- 1 紙の基礎科学と記録材料特性
- 2 紙の劣化
- 3 紙資料の保存管理
- 4 紙文化財保存科学
- 5 古文書材料学**
- 6 紙分析科学

# 製紙-繊維原料(古代～現代) 1

## ▶ 麻 (大麻・亜麻)

- ▶ 大麻(Cannabis)は古代より中国・日本で布や網の材料。亜麻(Linen)はヨーロッパで使用された。繊維は強靱で処理に手間。



## ▶ ボロ

- ▶ 布のリサイクル。元の原料は麻。綿は産業革命期から。絹は書写材料として紙よりも古い歴史。屑は製紙原料。

## ▶ その他靱皮繊維 (麻も靱皮繊維である)

- ▶ コウゾ、ガンピ、ミツマタ

# 製紙-繊維原料(古代～現代) 2

---

## ▶ 木材

- ▶ 大量供給が可能

## ▶ ケナフ

- ▶ 麻の一種。森林保護のために利用が進められた。
- ▶ 現在では保護効果無し、とする見解。

## ▶ プラスチック

- ▶ ユポ、ストーンペーパーなど
- ▶ ポリプロピレンの合成紙
- ▶ 電子ペーパーのベース

# 中世古文書のデータベース化

(筑波大学) ○江前敏晴

(法務省法務史料展示室) 佐藤円香

(東京大学史料編纂所) 保立道久、久留島典子、金子拓、高島晶彦、山口悟史

● 歴史的記述の解釈 → 古文書歴史学

● 材料の情報 → 古文書材料学

- 紙の種類  
厚さ、白さなど
- 墨、絵具の種類
- 装丁

測定  
データベース

産地、流通推定

# 古文書材料学 – データベース化

---

- 大徳寺文書
  - 中世文書40点
    - 厚さ、坪量などの物性データ
    - 繊維配向性データ
    - 透過光顕微鏡画像240点
- 古今紙漉紙屋図絵 (1965年) 関 義城 著
  - 奈良時代～昭和時代の紙144点
    - 透過光顕微鏡画像864点

# 和紙の分類－産地による分類

---

- 越前和紙－福井県越前市（旧今立町）
  - 土佐和紙－高知県いの町、土佐市
  - 美濃紙（みのがみ）－岐阜県美濃市  
生漉き（添加剤なし、繊維のみ）
  - 名塩紙（なじおがみ）－兵庫県西宮市名塩  
泥を添加した紙、間似合い紙
- ▶ … 地域独自の和紙の原材料を特徴づけた分類なら、最初から含有成分による分類をすべき



# 和紙の分類 – 含有非繊維物質による分類

---

1. 繭紙（純繊維紙＝繊維だけ）  
繊維をよく漂白し、**不純物のない**最上質の紙
2. 糊紙（米粉のデンプン粒子含有）  
**米粉**を添加した紙
3. 生漉紙（柔細胞を含む）  
楮茎内から分離した非繊維物質である**柔細胞**を多く含み、米糊を添加していない紙
4. 雑紙  
それ以外の紙

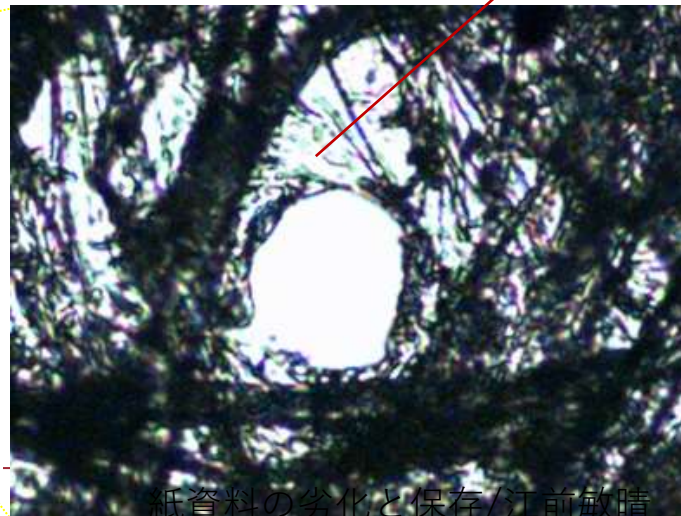
# 和紙に含まれる非繊維物質

## ● 中世大徳寺文書料紙



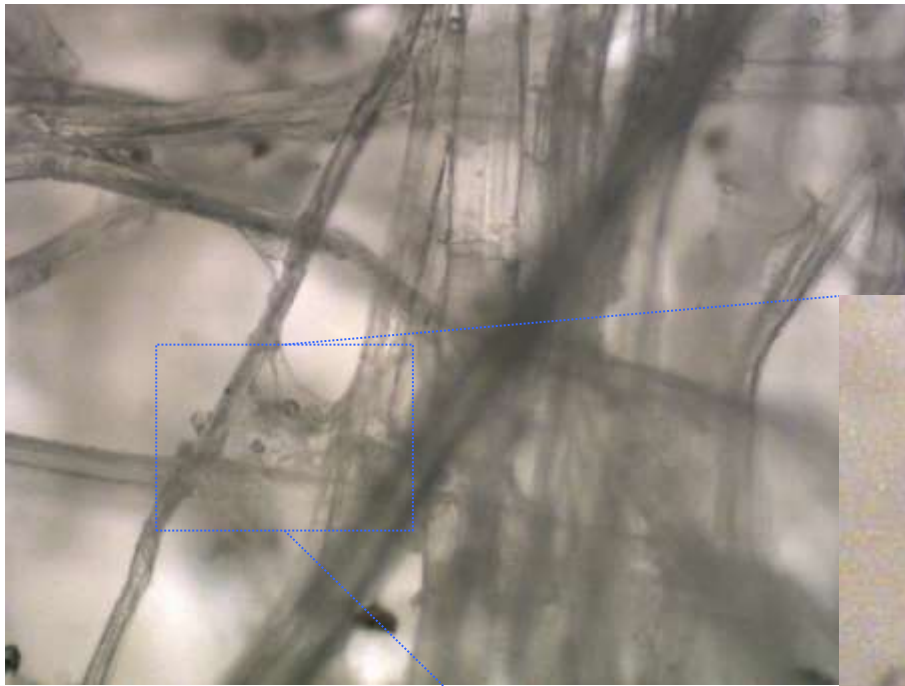
米粉

膜状物質



# 和紙に含まれる非繊維物質

## ● 中世大徳寺文書料紙



米粉

膜状物



# 和紙に含まれる非繊維物質

## 中世大徳寺文書料紙(一部)

番号	文書名	デンプン	膜状物	判断紙種	澱粉
165	検非違使庁下文	○		糊厚紙	○
168	妙法院宮尊澄法親王請文	×		引合	×
171	新田義貞寄進状	○		糊檀紙	○
172	光厳上皇院宣	○		糊檀紙	○
173	光厳上皇院宣	○	△	糊厚紙	○
190	足利義詮御判御教書	○		杉原白薄	○
191	足利義詮書状	○		杉原白薄	○
192	足利義詮安堵御判御教書	△	△	強杉原	×
204	足利義詮安堵御判御教書	×		強杉原	×
219	宗臨祠堂錢北海取次状	×		引合(簀肌)	×
229	室町幕府奉行人奉書	○		糊奉書	○
248	佐々木<六角>定頼奉行人連署禁制	×		引合(簀肌)	×
257	佐々木<六角>定頼奉行人連署禁制	×	○	引合(簀肌)	×
258	佐々木<六角>定頼奉行人某禁制	×		引合(簀肌)	×
263	丹下盛知・安見宗房連署禁制	×		三桎?	×
266	伝庵宗器書状	×		三桎?	×
320	伏見上皇院宣	○		糊厚紙	○
331 <sup>101</sup>	権大納言典侍局議状	×		?	×△
251	光厳上皇院宣	△		糊厚紙	○



# 和紙に含まれる非繊維物質

## ● 現代美濃紙の製造工程



煮熟(蒸解)



灰汁出し



塵取り



打解(叩解)



紙出し

## 和紙製造工程



ネリ(分散剤)



紙漉き



压榨(プレス)



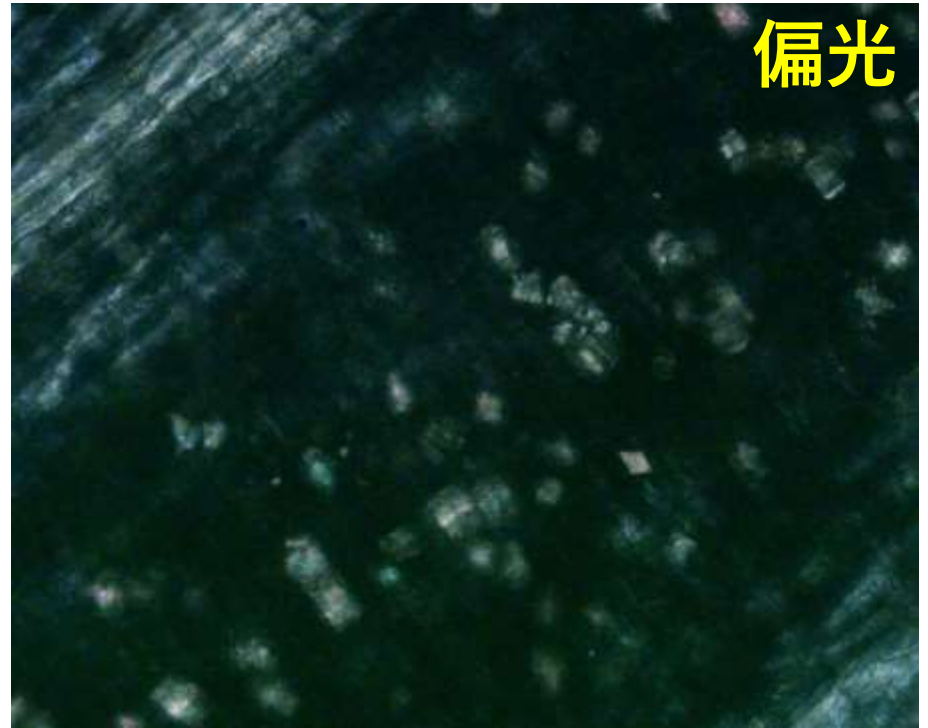
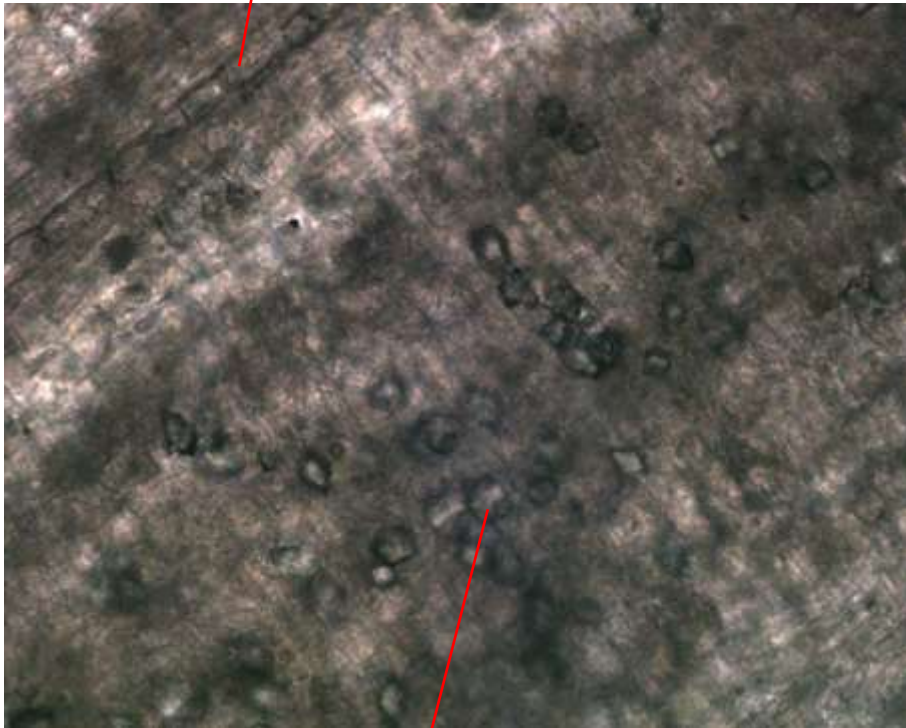
乾燥

- 柔細胞
- ネリ
- 米粉
- 填料

# 無機物—シュウ酸カルシウム、シリカ

柔細胞

偏光



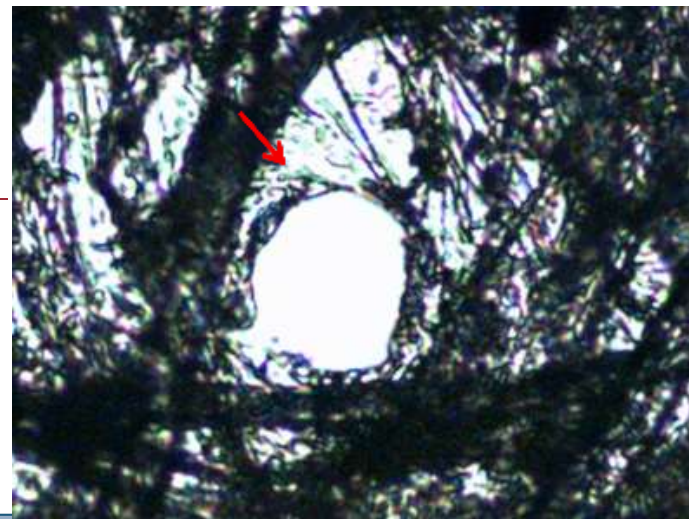
シュウ酸カルシウム

煮熟後の繊維の観察

0.1 mm



# 膜状物質は何か？



1. 植物生育（生合成）段階  
（繊維—セルロース）

**柔細胞**—デンプン、ヘミセルロース

**無機物**—シュウ酸カルシウム、シリカ

2. 煮熟工程

**木灰**—水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム

3. 紙料調成（繊維懸濁液調成）工程

**ネリ**—ウロン酸

**無機物**—泥、炭酸カルシウム

膜状化し  
そうな物質

# 和紙に含まれる非繊維物質

## ● 現代美濃紙の膜状物質の由来推定

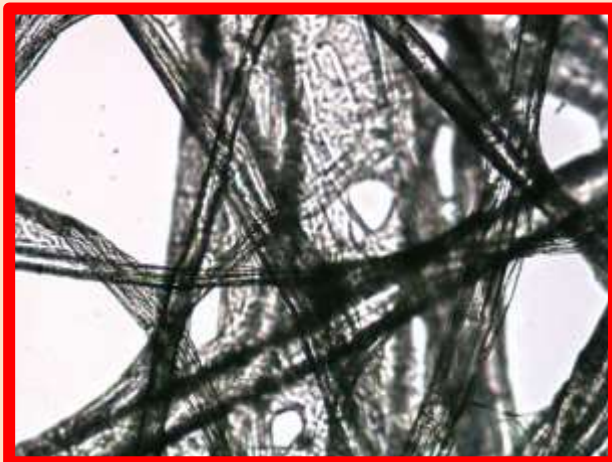
紙出し無し(柔細胞有り)

紙出し有り(柔細胞無し)

ネリ有り



ネリ無し



## 番号

## 項目

- 1 紙の基礎科学と記録材料特性
- 2 紙の劣化
- 3 紙資料の保存管理
- 4 紙文化財保存科学
- 5 古文書材料学
- 6 紙分析科学**

# 紙文化財の分析方法（非破壊）

---

## ▶ 紙の物性

- ▶ 質量、面積、厚さ、密度
- ▶ 非接触の観察と写真からの分析
- ▶ X線の利用（回折と元素分析）△
- ▶ 光学試験（白色度、不透明度、光沢度）
- ▶ 赤外線スペクトル（紫外線△）
- ▶ 破壊しない程度の弾性率（堅さ）  
破壊を伴う力学的試験は×

# 古文書料紙の繊維の並びが 解き明かすもの

(東京大学農学生命科学研究科) 韓允熙, 江前敏晴



# 伝統的抄紙技法



和紙



韓紙



# 簀の動き - 和紙

---



# 簀の動き-韓紙



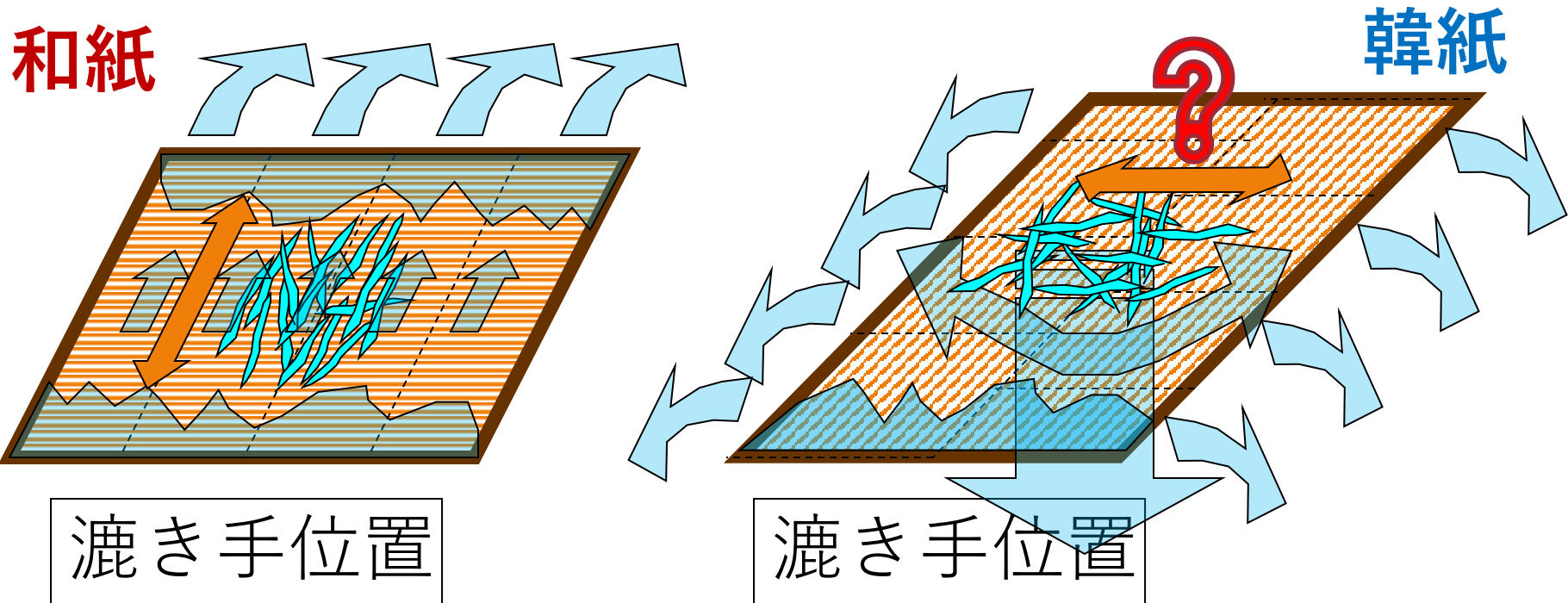
# 伝統的抄紙技法

---

- ▶ 和紙
- ▶ 韓紙
- ▶ 紙漉きにおける簀の動きから繊維配向性を予測

# 伝統的手漉き紙の繊維配向 -

## 簀の動きから繊維配向性を予測



- ▶ 紙料の流れが繊維配向に反映される
- ▶ 繊維配向がわかれば漉き方が推測できる
- ▶ 時代や産地の推定

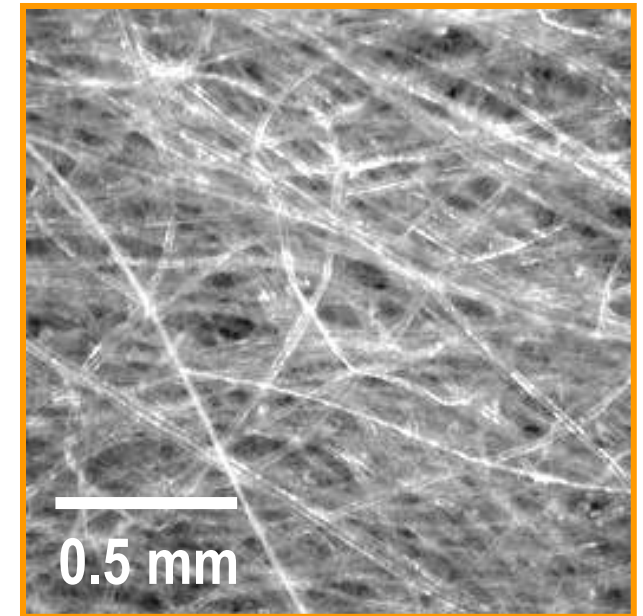
# 古文書料紙表面の写真撮影

---



# 繊維配向を求める手順

- ▶ デジタル顕微鏡による紙表面の写真撮影
  - ▶  $1.7 \times 1.7 \text{ mm}^2$

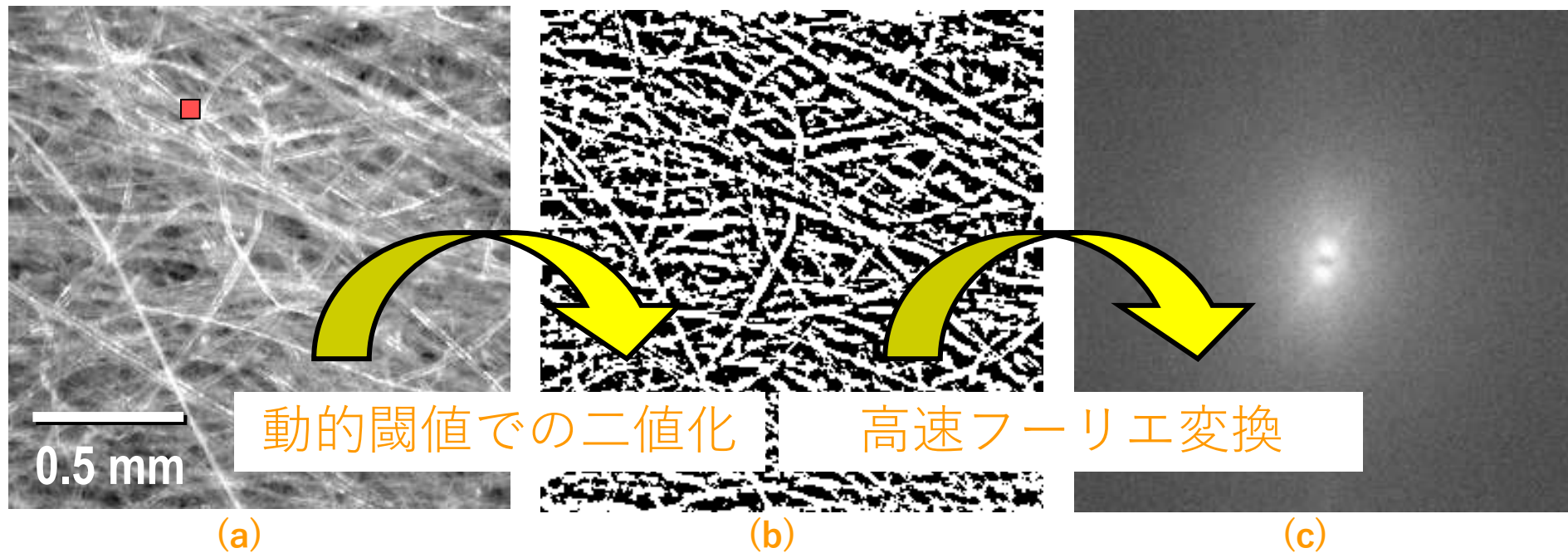


- フーリエ変換画像処理
  - ▶ 繊維の配向度と配向角度の決定



# 配向度と配向角度

## ▶ 実際の計算例

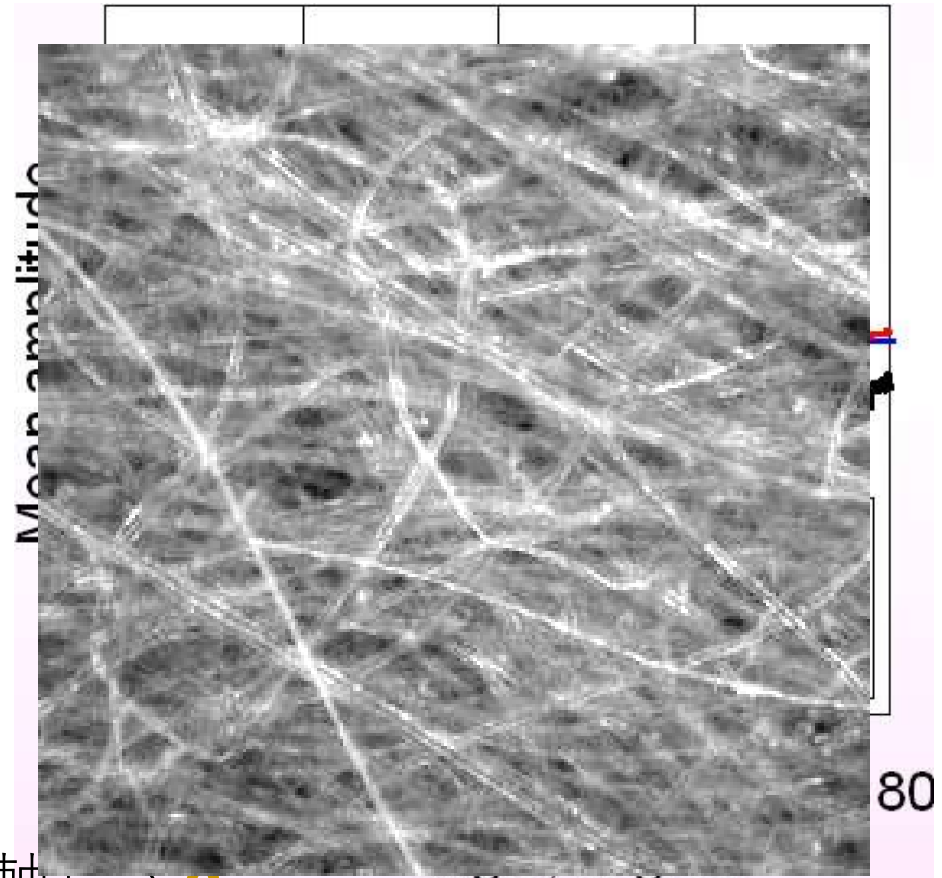
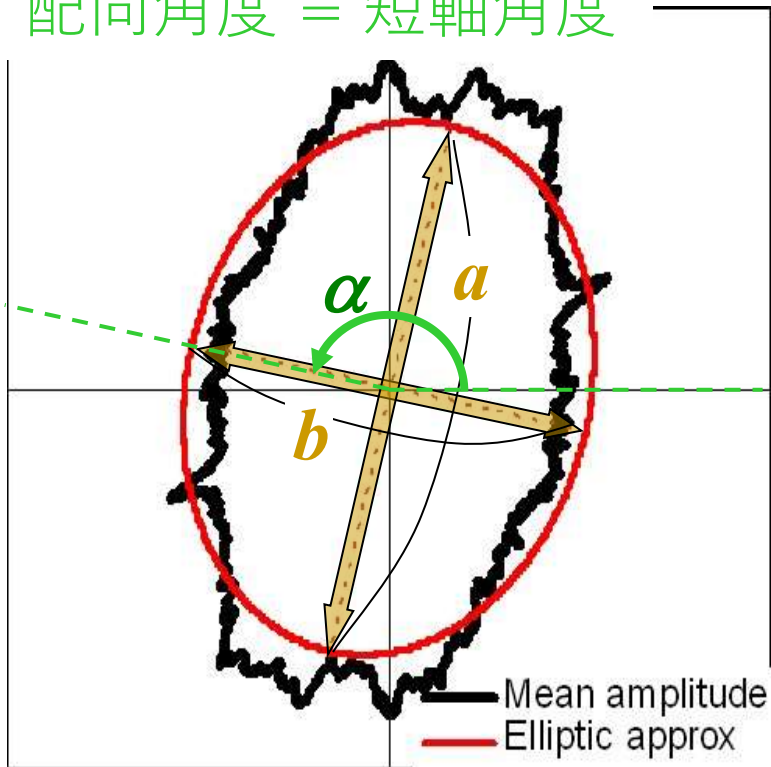


紙表面の光学顕微鏡写真 (a), 二値化画像 (b)  
及びパワースペクトル (c)

# 配向角度と配向度

## ▶ 実際の計算例

配向角度 = 短軸角度



配向度 = 長軸長さ  $a$  / 短軸長さ  $b$

---

# フーリエ変換画像処理法を応用

実際の色々な紙で表面の顕微鏡写真を撮影し、繊維配向を調べてみた...

# 実験 – 試料(1)

## ▶ 市販紙

紙	坪量, g/m <sup>2</sup>
試験用ラボ手すき紙	69.7
コピー用紙	67.4
手すき和紙(便箋用)	48.9
中質紙	51.5

# 紙表面写真の撮影条件

装置 デジタル顕微鏡DG-2、スカラー(株)

倍率 100倍

画素サイズ 1024 × 1024

視野サイズ 1.7 × 1.7 mm<sup>2</sup>

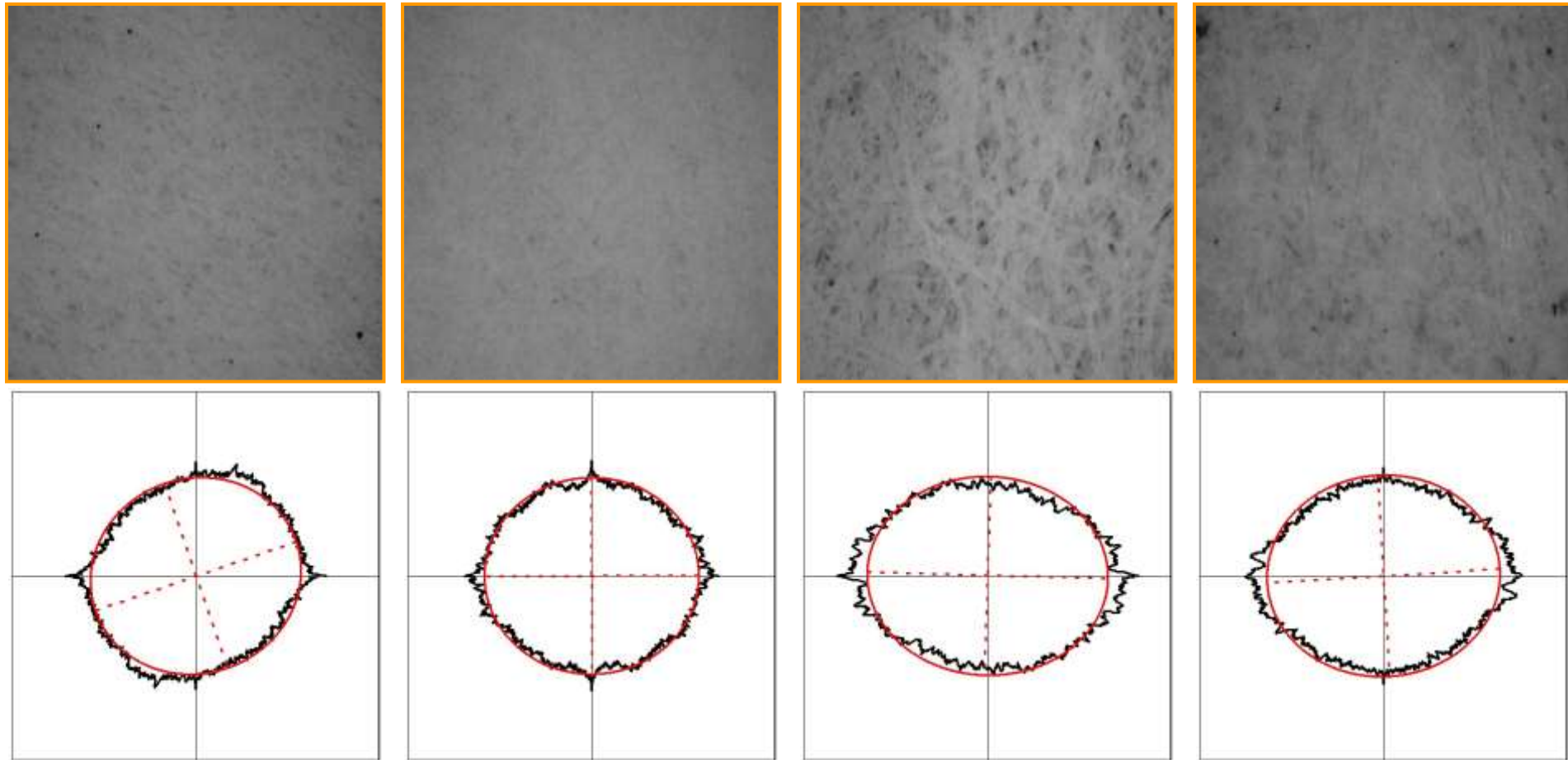
画像数 市販紙各3枚  
手すき紙各1枚



表裏各10画像 /枚

# 結果と考察(1)

## ▶ 市販紙



ラボ手すき紙  
▶ 122

コピー用紙

手すき和紙

中質紙

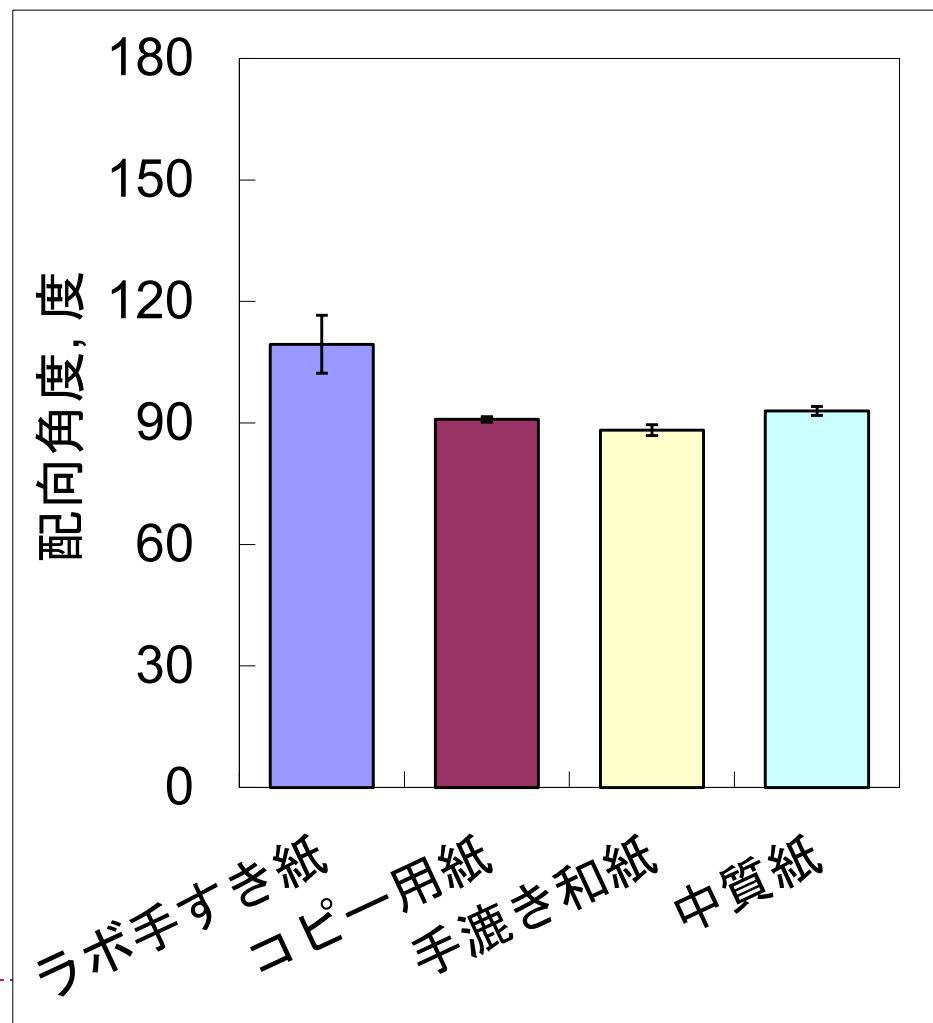
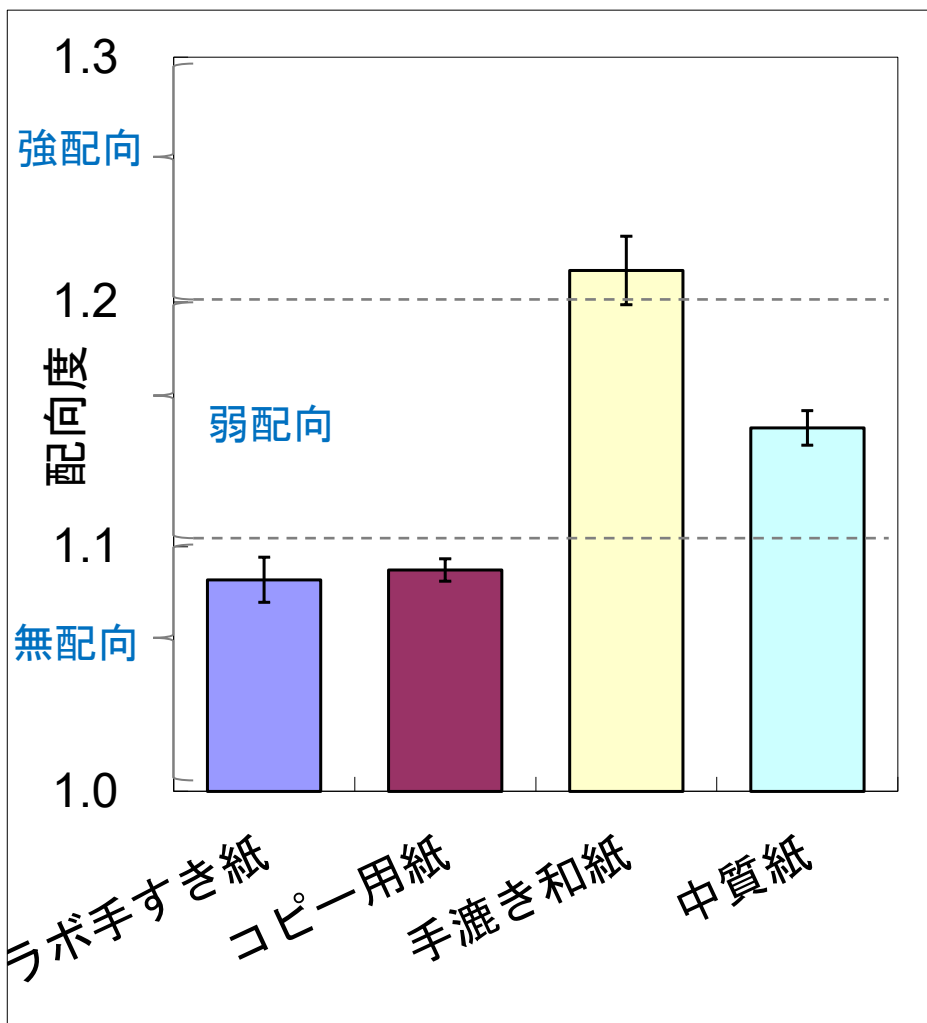
紙資料の劣化と保存/江前敏晴

2021-07-14



# 結果と考察(1)

## 市販紙 - 配向角度と度

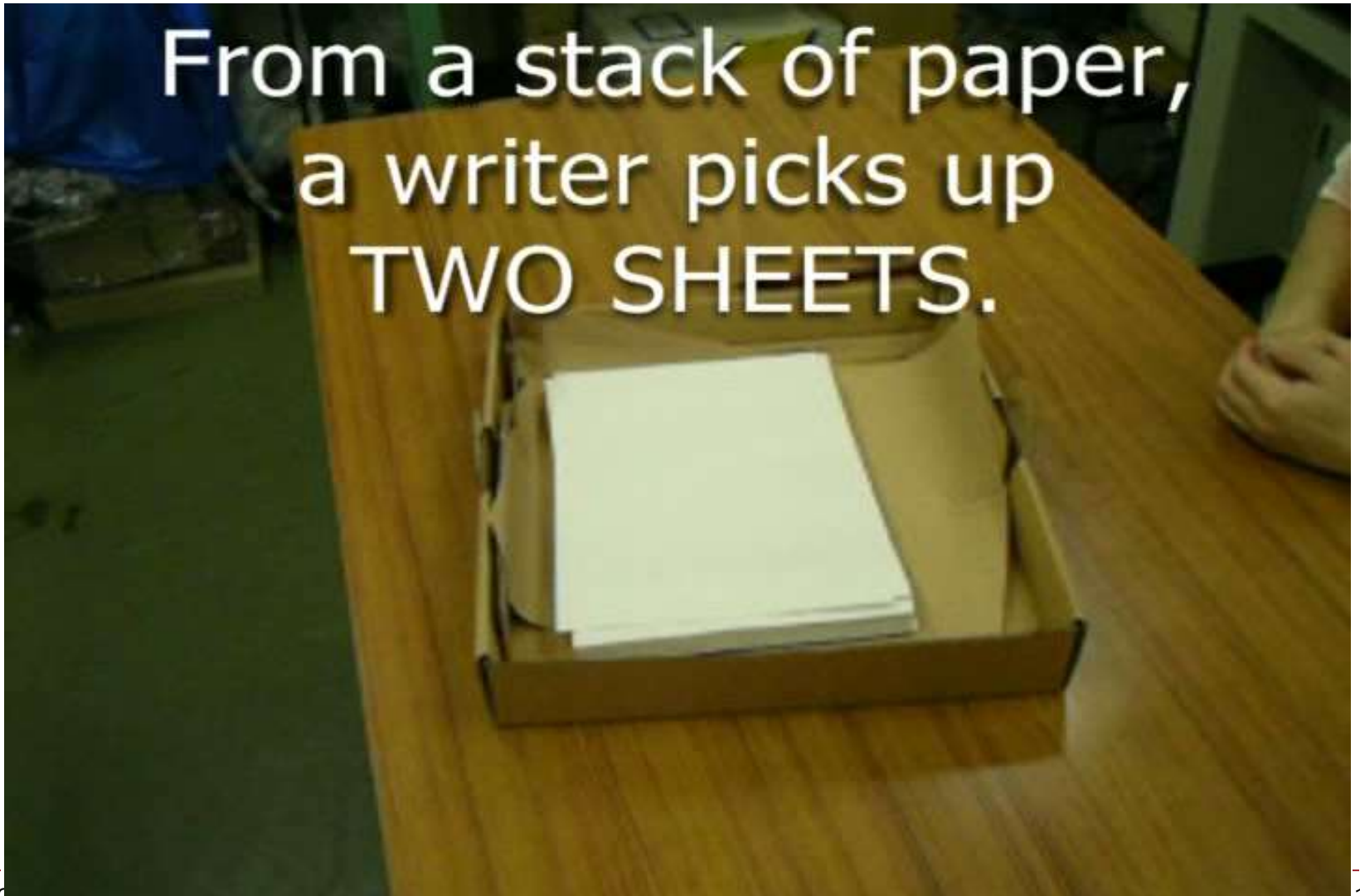


# 河鍋暁斎, “文読む美人図”, 1880年頃



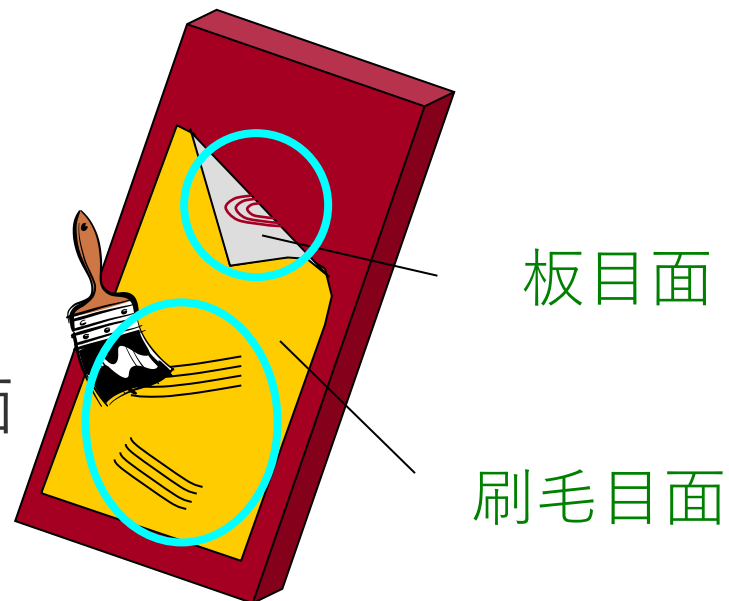
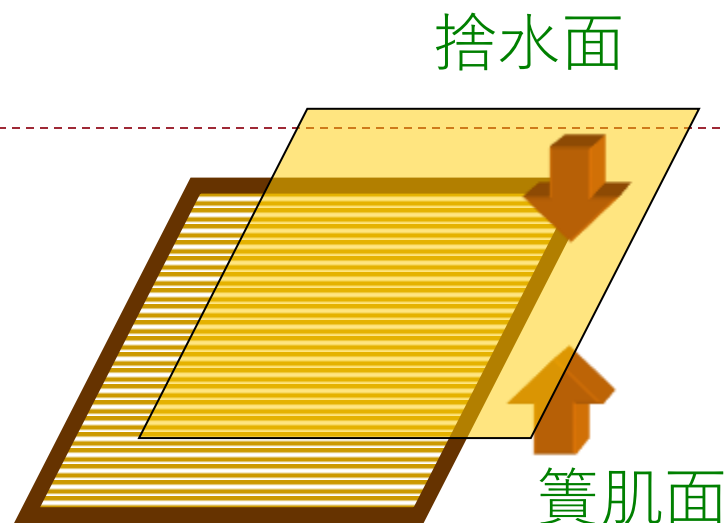
# 書状の習慣 紙の取りかた

- ▶ 一般的に考えられている説



# 書状の習慣 表裏の区別

- ▶ 簀の上では
  - ▶ 簀肌面 ⇔ 捨水面
  - ▶ 繊維配向で区別が可能
- ▶ 干し板では
  - ▶ 板目面 ⇔ 刷毛目面
  - ▶ 板目面の方が平滑
  - ▶ 通常、簀肌面が板目面となる
- ▶ 書状を書くときは
  - ▶ 書記面 ⇔ 非書記面
  - ▶ 1枚目の平滑な方の面を書記面として選ぶ



# 書状の習慣 大徳寺文書の調査

文書#	1枚目		2枚目		重紙の取り方
	書記面	非書記面	非書記面	書記面	
174	1.20板目	1.04刷毛目	1.18板目	1.08刷毛目	2枚取り
196	1.28板目	1.12刷毛目	1.26板目	1.17刷毛目	2枚取り
205	1.19板目	1.15刷毛目	1.10板目	1.05刷毛目	2枚取り
206	1.22板目	1.08刷毛目	1.19板目	1.10刷毛目	2枚取り
224	1.19板目	1.12刷毛目	1.22板目	1.13刷毛目	2枚取り
247-1	1.14板目	1.20刷毛目	1.16板目	1.19刷毛目	2枚取り*
253	1.15板目	1.06刷毛目	1.16板目	1.06刷毛目	2枚取り
293	1.19板目	1.08刷毛目	1.21板目	1.10刷毛目	2枚取り
419-1	1.21板目	1.12刷毛目	1.21板目	1.13刷毛目	2枚取り
469-1	1.07板目	1.26刷毛目	1.28板目	1.09?	2枚取り*
535-1	1.09?	1.19?	1.25?	1.10線	2枚取り*
549-1	1.31板目	1.15刷毛目	1.33板目	1.11刷毛目	2枚取り
566-1	1.24板目	1.13刷毛目	1.23板目	1.15刷毛目	2枚取り
593-1	1.21?	1.09?	1.27?	1.10?	(2枚取り)
788-1	1.22?	1.17刷毛目	1.17刷毛目	1.09?	1枚は裏返し*
1509-1	1.19板目	1.14刷毛目	1.22刷毛目	1.12板目	1枚は裏返し*
1543-1	1.06板目	1.22?	1.19?	1.07?	2枚取り*
1557-1	1.19線	1.10刷毛目	1.16?	1.06線	1枚は裏返し*

▶ 重ねたままの  
2枚取り

■ 1枚を裏返して  
重ねる  
- 17%

■ 捨水面を干し板に  
当てて乾燥  
- 22%

---

ご清聴ありがとうございました。