

曝書を用いた
漢籍の酸性化を抑制する保存方法の研究

筑波大学
図書館情報メディア研究科

2016 年 3月

望月有希子

要 旨

曝書を用いた漢籍の酸性化を抑制する保存方法の研究

本研究では、経年により進行する「漢籍」の酸性化の状態を明らかにし、古来の書籍の保存管理方法である曝書が、「漢籍」に蓄積された酸性物質を除去する副次的な効果を持つ可能性を検討した。そして、酸性化を抑制する曝書の最適な処理条件を明らかにし、曝書を用いた「漢籍」の保存方法を確立した。

2005年に東京大学東洋文化研究所が行った漢籍の状態調査から、漢籍の本文紙は、全体の55.2%がpH5.0未満の強い酸性状態であることが明らかとなった。

書籍に酸性物質が含まれる場合は、本文用紙の繊維を構成するセルロースを分解し、紙を劣化させる。そのため、本文用紙の強度は低下し、最終的には書籍が利用できなくなる。このため、書籍の酸性化への対策は不可欠である。

「漢籍」の古くからの保存管理方法に曝書がある。曝書とは書籍を日干しする（近年では陰干しを行い、空気にさらす）ことにより虫払い、湿気取りを行い、同時に目録や台帳と照らし合わせて蔵書の点検を行い、また書籍の破損状態の調査を行う作業である。

書籍の酸性化に関する先行研究では、生成した有機酸は、冊子体中心部では蓄積されやすく、外周部では揮散しやすいことが明らかにされている。このことから、年月を経ることで書籍に蓄積した有機酸を、曝書の作業により、書籍を開き、風を通すことで揮散させ酸性化を抑える効果があるのではないかと考えた。

「漢籍」は一般書と異なり、文化財としての価値もあり、次世代への継承を目的とする保存管理として、書籍に余計な力がかからず、変形が起きることのないような処理と図書館員による定期的な状態確認が必要である。そのため、曝書を行うことは「漢籍」の保存に適している。

そこで、本研究は「漢籍」に対し、曝書を用いて酸性劣化を抑制する保存方法を検討した。この目的を検証するため、四つの研究課題を設定した。

研究課題 1：「漢籍」の本文紙の紙質（繊維原料と添加物など）による酸性劣化状態と大気汚染物質の影響を明らかにする

研究課題 2：竹紙の酸性化の要因を明らかにする

研究課題 3：「漢籍」の本文紙の酸性化を抑制する曝書の効果を明らかにする

研究課題 4：「漢籍」の本文紙の酸性化抑制に対する曝書の最適処理条件を明らかにする

第1章では、研究背景と目的、研究課題と研究方法、先行研究について述べた。

第2章で研究課題1を明らかにした。調査は二つ行った。第一に、筑波大学附属図書館と慶應義塾大学に所蔵されている1911年の辛亥革命以前に刊行された「漢籍」に対して、pH値測定、耐折強さ（官能試験）、書口の裂けの状態を調査した。第二に、大気汚染物質である硫黄酸化物、窒素酸化物の付着を確認するために、半定量イオン試験紙を用いて、竹紙と宣紙の「漢籍」に対して、亜硫酸、硝酸、亜硝酸濃度を推定した。

調査の結果、pH値は竹紙とパルプ紙で低下していることが明らかとなった。パルプ紙の酸性化は、滲み止め（サイズ剤）として添加されるロジンサイズの定着助剤として使用されてきた明礬や硫酸アルミニウムによるものである。それに対し、竹紙の酸性化は空気中の酸素による自然劣化である。竹紙はpH値が低下しているにも関わらず、耐折強さ（官能試験）においては竹紙全体のうち、Good（良好）ではないと判断されたものはわずか4.1%であった。

また、書籍の部位によるpH値の違いに関しては、「漢籍」の竹紙と宣紙、「和書」の和紙において、頁の中央に比べ、小口のpH値が低く、酸性化が進行していた。大気汚染物質の影響である可能性があるため、半定量イオン試験紙を用いて、竹紙と宣紙の「漢籍」に対して、亜硫酸、硝酸、亜硝酸濃度を推定した。その結果、亜硫酸と亜硝酸は検出されなかったが、硝酸は宣紙の「漢籍」の小口では25 mg/l、頁の中央部では20 mg/l、竹紙の「漢籍」の小口では15 mg/l、頁の中央部分では10 mg/lであった。いずれも小口での濃度が高いことから、「漢籍」は大気汚染物質の影響を受けていると推測した。

第3章で研究課題2を明らかにした。竹紙を使用した「漢籍」の酸性化の要因を検討するため、酸性化を抑制する作用があるカルシウムに着目し、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）、X線回折装置、熱重量測定を用いて、カルシウム化合物の種類と含有量の分析を行った。試料は書籍に使用されている本文用紙を想定し、2種類の現代竹紙（現代竹紙A、B）、楮紙、非塗工の印刷用紙、コート紙を用いた。これに、実際の「漢籍」に使用されている竹紙と宣紙も加えた。

EPMAを使用した調査では、各試料に含まれるカルシウムの濃度を測定した。印刷用紙を100%としたときの相対値は、コート紙は153.5%、楮紙は17.3%、宣紙は9.1%であったが、竹紙は2種類の試料とも約2.0%と大変少なかった。これより、他の紙に比べ、竹紙はカルシウムの濃度が大変低いことが明らかとなった。

X線回折装置を用いて、各試料に含まれるカルシウム化合物の種類を調査した。この結果、コート紙と印刷用紙には多量の炭酸カルシウムが、清朝宣紙には微量の

炭酸カルシウムが含まれていた。楮紙，現代竹紙 B には少量のシュウ酸カルシウムが含まれていた。

熱重量測定による調査では，各試料における炭酸カルシウムとシュウ酸カルシウムの含有量を分析した。この結果，炭酸カルシウムは，コート紙は 24.3%，印刷用紙は 14.6%含まれていた。シュウ酸カルシウムは，楮紙に 5.4%，清朝宣紙に 3.5%，清朝竹紙に 4.1%，現代竹紙 A に 2.7%含まれていた。

以上の結果から，竹紙は他の紙に比べ，カルシウムの含有量が少ないため，酸性化が抑制されず進行していたことが明らかとなった。

第 4 章で研究課題 3 を明らかにした。曝書の効果を明らかにするため二つの調査を行った。第一に，前章で使用した 4 つの試料に対し，曝書の有無を想定した空気に曝される状態が異なる 2 つの環境条件，すなわち通風状態とビンに封入した状態で温度 80℃，湿度 65%RH の加湿加熱処理をそれぞれ 16 週間行い，劣化状態の差を比較し曝書の効果を検証した。第二に，書籍を一定期間開き置く展示は，曝書と同じ効果が見込まれると考え，展示書籍と非展示書籍の酸性状態の比較を行った。

曝書の効果を検証した結果，pH 値と明度の低下については竹紙とコート紙，耐折強さ (MIT) とゼロスパン引張強さについては竹紙，コート紙，非塗工印刷用紙，引張強さについては竹紙が，通風試料と比較し封入試料の劣化速度が大きかった。その中でも特に竹紙においてその傾向が顕著に見られた。このため，曝書は特に竹紙に有効であることが明らかとなった。

しかし，曝書と同じ効果があると見込んだ展示において，展示されていた竹紙の「漢籍」は，酸性状態が回復していなかった。また，比較のために行った，展示されていた「和書」においては，展示された際に開いていた頁と閉じられていた頁の pH 値の差は確認できなかった。

第 5 章では研究課題 4 を明らかにした。竹紙の酸性劣化の抑制に対する曝書の最適な処理条件を明らかにするため，二つの調査を行った。第一に，竹紙の冊子体に対して温度 105℃，72 時間の加熱処理を行い，pH 値を低下させた後，曝書を行い，pH 値上昇効果を検証した。第二に，筑波大学附属図書館に所蔵されている「漢籍」に対して曝書を行い pH 値の変化を測定し，その効果と処理条件を検証した。

加熱処理を施した竹紙の冊子体に対する曝書試験から，曝書の処理条件は，曝書時間は 9 時間では十分ではなく，それ以降も酸性物質の発散が長く続くことが明らかとなった。そして，耐折強さ (MIT) については，曝書時間による差は見られず，曝書は酸性物質の除去には効果はあるが，劣化した紙の強度を回復させる処理

ではないことを確認した。加熱処理と曝書の繰り返し周期による影響は、pH 値の変化から、曝書を行うまで保管期間を短くして曝書を行うサイクルを短くする方が、保管期間を長くして曝書を一括して行うより効果が高いことが明らかとなり、定期的な曝書の有効性が認められた。耐折強さ（MIT）においては加熱と曝書の周期の影響は見られなかった。また、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かった。そして、曝書中に冊子に向けて送風を行うことは pH 値を早く上昇させる効果が認められた。

筑波大学附属図書館に所蔵されている実際の「漢籍」に対しては、30 時間の曝書を試みた結果、曝書を始めて 6 時間辺りまでは pH 値は上昇するが、その後はゆっくりと上昇していく傾向が見られた。また、送風の効果を検証するため 1 冊の「漢籍」に対しては、曝書開始後 24 時間経過後にそのまま送風を 6 時間施したところ、24 時間時点の pH 値の上昇はほぼ停滞していたが、送風を施してからは再度上昇した。ここから、実際の「漢籍」の曝書においても、送風は効果があることを確認した。

第 6 章では、本研究を通して明らかになった内容から、「漢籍」の酸性化を抑制する曝書の最適処理条件と実施方法を提示した。曝書の最適処理条件としては、対象資料は、本文紙に竹紙とパルプ紙を使用しているもの、pH 値が 5.0 未満のものとした。曝書時間は 24 時間以上行うことが望ましいとした。しかし、曝書時間が長く取れなかったとしても、定期的に頻繁に曝書を行うことは効果があるため短い時間であっても実施することを推奨した。実施場所は、空気の循環が良い場所で行うことは必須条件であり、扇風機などを使用するのが良いとした。また、開いている頁は開いていない頁より酸性物質の揮発量が多くなることから、開き置く頁を変えながら曝書すると書籍全体に効果があることを述べた。曝書の実施時期や実施時間を決める目安となるものは pH 値であることを述べ、一ヶ所でも pH5.0 未満の部位がある「漢籍」であれば、曝書を行うことを推奨した。しかし、実際の図書館において、この最適条件をもとに曝書を実施することは難しいため、対象資料を限定せず、すべての「漢籍」に対して行うこと、曝書時間は 24 時間以上行うことが望ましいが、就業時間内の 6 時間でも十分であること、実施時期は各館の蔵書冊数に応じて計画を立てることなどの実践に即した代替案も提示した。

Abstract

Research on Conservation of Acidifying Chinese books by means of *Bakusho*

The purpose of this study is to investigate method of conservation of acidifying Chinese books by means of *Bakusho* with a possible secondary effect. In this study, the acidity condition of Chinese book paper was measured and the *Bakusho* application best fitted for the most efficient deacidification was established.

The Institute of Oriental Culture at The University of Tokyo examined Chinese books in 2005. The result showed that the book paper of 55.2% of the examined books had strong acidity less than pH 5.0.

When acidic substances are included in books, they decompose cellulosic fibers and degrade the book paper, causing the strength of the paper to drop and the books would not be available. Therefore, measures should be taken to avoid further acidification of the books.

The traditional practice of the preservation management system of Chinese books called *Bakusho* has been widely recognized as a technique of removing moisture and pests by airing books as well as checking the collection inventory and book condition.

Previous studies found that the pH of book paper in the central part of books was higher due to generated organic acids than that in the edge part due to the partial dissipation of them. This fact inspired us to apply *Bakusho* to air Chinese books and volatilize organic acids for deacidification.

Chinese books have values as cultural assets. We are responsible for conservation of Chinese books to take them over from generation to generation. *Bakusho* are suitable for preserving Chinese books.

This study aims to establish the method of conserving acidifying Chinese books by *Bakusho* and raised four research subjects.

Research subject 1: Dependency of acidification on book paper properties

Research subject 2: Mechanisms of acidification of bamboo paper

Research subject 3: *Bakusho* effects on deacidification of Chinese book paper

Research subject 4: Optimum procedure of *bakusho* for deacidification of Chinese book paper

Chapter 1 describes the backgrounds, research tasks, and methodology of the study and explains the concept and definition of the research, previous related studies, and the overall constitution of the thesis.

Chapter 2 clarified research subject 1. First, the degradation conditions of Chinese books published before 1911 and stored in libraries of University of Tsukuba and Keio University were examined in terms of pH, folding endurance, torn pages. Secondly, concentrations of sulfurous acid, nitric acid and nitrous acid in the Chinese book paper (bamboo paper and *senshi*) sourced from sulfur and nitrogen oxides were checked with ion test paper.

The result showed that the bamboo paper and wood pulp paper were acidic. Acidification of wood pulp paper occurs due to aluminum (potassium) sulfate used as a retention aid. Although that of bamboo paper is supposed to occur by time degradation due to oxygen in the air, it had good enough levels of folding endurance.

Chinese book paper (bamboo paper and *senshi*) and Japanese book paper (*washi*) had lower pH in the edge part of the sheets than in the center, as was contradictory to the findings thus far. The semiquantitative ion detection test paper showed that the *senshi* contained 25 mg/l of nitric acid in the edge and 20 mg/l in the center, the bamboo contained 15 mg/l and 10 mg/l, respectively although there was not any sulfurous acid or nitrous acid. The result suggested the possibility that those book papers were acidified by nitrogen oxide causing air pollution.

Chapter 3 clarified research subject 2. To analyze mechanisms of acidification of bamboo paper electron probe micro-analyzer (EPMA), X-ray diffractometry (XRD) and thermogravimetry (TG) were applied. Bamboo paper (Qing bamboo paper) and *senshi* both for real Chinese books, two kinds of modern bamboo paper A and B, paper mulberry paper, coated paper, and printing paper (uncoated) were subjected to the tests.

The relative concentrations of calcium contained in the samples were measured using EPMA to that of printing paper (100%). That of the coated paper was 153.5%, paper mulberry paper 17.3%, *senshi* 9.1%, and both of Qing bamboo paper and modern bamboo paper A about 2%. Consequently, the bamboo papers had very low concentrations of calcium.

The type of calcium compounds contained in the samples was analyzed using XRD. Consequently, coated paper and printing paper were found to contain calcium carbonate in large amounts, and *Senshi* in small amounts. Paper mulberry paper and modern bamboo paper B were found to contain

calcium oxalate in small amounts.

The TG result showed that the calcium carbonate content was 24.3% and 14.6% for coated paper and printing paper respectively.

The calcium oxalate content was that mulberry paper was 4.8%, Qing Senshi was 3.5%, Qing bamboo paper was 4.1% and the modern bamboo paper A was 2.7% respectively.

The comprehensive result clarified that the Qing bamboo paper had extremely lower content of calcium than other paper samples and therefore, acidification has progressed without being prevented.

Chapter 4 clarified research subject 3.

In the first experiment, the paper samples were subjected to moist heat treatment at 80°C and 65%RH for up to 16 weeks for accelerated aging. One group of the samples was placed in ventilated chamber and the other group was put in sealed glass bottles to simulate different airing conditions. The resulting deterioration was compared. In the second experiment, the acidity of the exhibited books was compared with non-exhibited ones because the exhibition of opened books was considered to have the same effect with *Bakusho* on deacidification.

The speed of pH and lightness deterioration of the modern bamboo paper A and coated paper was higher for enclosed samples than for ventilated samples. That of folding endurance and zero-span tensile strength deterioration of the modern bamboo paper A, coated paper and uncoated printing paper, and that of tensile strength deterioration of the modern bamboo paper A resulted in the same way.

Consequently, *Bakusho* was found to be an effective method particularly for bamboo paper.

However, the exhibition and *Bakusho* did not provide the same effect. pH of the bamboo paper of the exhibited Chinese books was not recovered from acidic values. Moreover, for exhibited Japanese books also, no difference in resulting pH of the paper between opened and closed pages was confirmed.

Chapter 5 clarified research subject 4. In the first experiment, a mock-up book comprised of bamboo paper was subjected to the dry heat treatment at 105°C for 72 hours for decreasing pH, and then *Bakusho* to examine the pH recovery effect. In the second experiment, *Bakusho* was carried out to Chinese books in University of Tsukuba Library and the resulting pH change was determined to evaluate the *Bakusho* procedure and effect.

Consequently, *Bakusho* continued to increase pH of the mock-up book for at least 9 hours, meaning that the acid dissipation continued longer

although *Bakusho* was not effective to recover folding endurance that once decreased. A shorter cycle of repeated heat treatment and *bakusho* provided a higher pH for the same total period of treatment time. *Bakusho* performed in flowing air recovered pH earlier than that in stationary air.

Bakusho was carried out to Chinese books stored in University of Tsukuba Library. As a result of *Bakusho* for 30 hours, pH recovered remarkably for initial 6 hours; however, relatively slowly after that. To verify the effect of air flow, a gentle air flow was blown to one of the Chinese books for 6 hours 24 hours after the regular *Bakusho* practice started. Thus, pH started to recover again although pH recovery once stopped at the elapsed time of 24 hours. Consequently, air flow blown to books was found to have an additional effect.

Chapter 6 proposed the most suitable procedure and a practical method of *Bakusho*. The target of *Bakusho* was assumed to be bamboo and wood pulp papers constituting books with pH values less than 5.0. The length of *Bakusho* time should be preferably more than 24 hours. Even when a long time cannot be spent for *Bakusho*, a shorter length also takes effect because regularly frequent *Bakusho* practices are the most effective. Exposing books to sufficient ventilated air and use of air blowers are recommended. Larger amounts of acidic substances volatilize from opened pages. Therefore, opened pages should be altered all across the entire book. Appropriate season and length of time to implement *Bakusho* depend on pH of books. Books even with a small acidic portion of pH less than 5.0 should be subjected to *Bakusho*.

However, it is rather difficult to carry out *Bakusho* in the proposed optimum condition in libraries. Therefore, an alternative method was also presented. All Chinese books might be subjected, not limited to specified books. The length of *Bakusho* time of 6 hours during business hour is sufficiently long although more than 24 hours are recommended. The season and time of *Bakusho* implementation might be planned depending on the number of books in each library.

目 次

1	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	漢籍の定義	1
1.1.2	「漢籍」の状態に関する先行研究	1
1.1.3	書籍の酸性化	2
1.1.4	書籍の酸性化に関する先行研究	3
1.1.5	書籍の酸性化の対処法に関する先行研究	4
1.1.6	曝書とはなにか	5
1.2	研究目的	13
1.3	研究方法	14
1.4	論文構成	16
2	「漢籍」の酸性化の状態と課題	22
2.1	本章の背景と目的	22
2.1.1	本章の背景	22
2.1.2	研究目的	22
2.2	調査方法	23
2.2.1	調査対象	23
2.2.2	書籍の状態調査の手順	26
2.2.3	「漢籍」における大気汚染物質の定量分析の手順	31
2.3	調査結果	33
2.3.1	書籍に使用されている紙種の割合	33
2.3.2	pH 値	35
2.3.3	耐折強さ（官能試験）	42
2.3.4	書口の裂け	45
2.3.5	「漢籍」における大気汚染物質の定量分析	45
2.4	まとめ	46

2.4.1	「漢籍」の本文紙の原料繊維種別の酸性劣化状態.....	46
2.4.2	書庫環境と利用規則の違いが「漢籍」の酸性化へ与える影響.....	47
2.4.3	「漢籍」の大気汚染物質の影響.....	47
3	竹紙を使用した「漢籍」の酸性化の要因.....	50
3.1	本章の背景と目的.....	50
3.2	調査方法.....	50
3.2.1	試料.....	50
3.2.2	調査の手順.....	51
3.2.3	電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)による測定方法.....	51
3.2.4	X線回折装置による測定方法.....	52
3.2.5	熱重量測定装置による測定方法.....	52
3.3	調査結果.....	53
3.3.1	電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)による測定結果.....	53
3.3.2	X線回折装置による測定結果.....	58
3.3.3	熱重量測定装置による測定結果.....	64
3.4	まとめ.....	85
4	書籍の酸性化に対する曝書の抑制効果.....	88
4.1	本章の背景と目的.....	88
4.2	調査方法.....	88
4.2.1	加速劣化試験における調査手順.....	88
4.2.2	展示書籍に対する状態調査の手順.....	91
4.3	調査結果.....	92
4.3.1	加湿加熱処理による紙の劣化.....	92
4.3.2	展示書籍の酸性化の状態.....	98
4.3.3	加速劣化試験と自然劣化の関係.....	99
4.4	まとめ.....	102

5	「漢籍」の酸性化抑制に対する曝書の処理条件	104
5.1	本章の背景と目的	104
5.2	調査方法	104
5.2.1	加熱処理を施した試料に対する曝書試験の手順	104
5.2.2	筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」の曝書試験の手順.....	106
5.3	調査結果	107
5.3.1	加熱処理を施した試料に対する曝書試験	107
5.3.2	筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」に対する曝書試験.....	114
5.4	まとめ.....	120
6	結論	122
6.1	本研究のまとめ.....	122
6.1.1	「漢籍」の本文紙の酸性劣化の状態	123
6.1.2	「漢籍」の本文紙の酸性化抑制に対する曝書の効果	125
6.1.3	「漢籍」に対する曝書の方法	126
6.2	「漢籍」を所蔵する機関における曝書の実施方法	128
6.3	今後の課題.....	129
	謝辞	131
	文献リスト.....	132
	本論文の核となる発表，論文リスト.....	138

1 序論

本研究では、経年により進行する「漢籍」の酸性化の状態を明らかにするとともに、古来の書籍の保存管理方法である曝書が、書籍に蓄積された酸性物質を除去する副次的な効果を持つ可能性を検討する。その可能性が示されれば、さらに酸性化を抑制する曝書の最適な処理条件を明らかにし、曝書を用いた「漢籍」の保存方法を確立する。

本章では研究の背景、目的及び方法、章の構成について述べる。

1.1 研究背景

1.1.1 漢籍の定義

漢籍とは、中国人により中国語で書かれた書物のことをいう。この定義を満たす書物は発行された時代に関係なくすべて漢籍である。本研究においては、漢籍の中で1911年の辛亥革命以前に中国で出版され、装丁が線装本であるものを対象とする。日本で出版された漢籍の和刻本は含めない。本論文ではこれを「漢籍」と呼ぶ。

1.1.2 「漢籍」の状態に関する先行研究

日本では1980年代より各図書館・機関が蔵書の劣化状態を把握する調査を行いはじめた。しかし、それらの調査の対象は、酸性紙問題を踏まえ、近現代の和洋図書、雑誌などが中心であった。唯一、古典籍資料を対象とした大規模な劣化調査として2005年に東京大学東洋文化研究所により行われた漢籍の劣化調査がある。この調査で対象とされた書籍は、漢籍叢書部の清から民国（一部、明、和刻本を含む）時代の善本（内容が良い本で、書誌学において、校勘が行き届いており、本文の系統が原本に近い保存状態の良い写本や版本のことを指す¹⁾）や貴重書ではない一般書である。本文紙を中心に二つに折り、袋綴じの形にして糸で綴じた線装本を中心として、385点25,262冊が調査された。調査対象は閉架式書庫に保管され、利用は出納により閲覧する資料である。調査事項は、従来の糸

切れ、表紙、本文紙の状態に加え、利用による劣化の側面を重視し「書籍の構造体の劣化」を含めている。

この調査の結果、本文紙の酸性状態は pH5.0 未満の強い酸性を示す本文紙は 55.2%にものぼるが、pH 値と密接な関係がある本文紙の耐折強さ（利用時のめくりや複写の際に加えられる力や変形に耐えられるのかを測る）については 78.3%が良好な状態であることが明らかとなった^{2, 3)}。

そしてこの調査から、対象資料は状態が良く、そのまま利用することができるかと判断された。しかし、状態は良好ではあるがかなり酸性化が進行していること、それにも関わらず本文紙は利用に支障のない物理的なしなやかさを保っていることが報告された。

この調査において、一般書の漢籍の pH 値や耐折強さの状態が明らかにされたが、本文紙に使用されている紙については調査されておらず、紙の種類による酸性劣化状態の違いは明らかになっていない。また、この調査における調査対象は、環境が整えられた書庫に保管され、出納により閲覧する利用方法がとられているため、状態が良い書籍が多い可能性がある。

1.1.3 書籍の酸性化

書籍が酸性化する現象は、主に 3つの要因がある。一つは、滲み止め（サイズ剤）として添加されるロジンサイズの定着助剤として使用されてきた明礬（ミョウバン）や硫酸アルミニウムによるものである。書籍に含まれたこれらの酸性物質が吸湿して解離すると、紙の主成分であるセルロースを酸加水分解し、重合度を低下させるため、繊維や紙の強度が低下し、書籍が劣化する。この問題は、1903年に Winkler⁴⁾が行った希酸に浸した紙の劣化の研究を受け継ぎ、1925年に Köhler と Hall⁴⁾が、紙に含まれる酸性物質が紙の劣化に与える影響について研究し、硫酸アルミニウムの添加が、セルロースの加水分解の原因であることを発表した。そして 1957年にアメリカの修復家 Barrow^{5, 6)}によって、1900年～1949年に出版された書籍を出版年別に分け、10年毎に 100冊ずつ、合計 500冊の調査が行われ、その結果、書籍の本文用紙がページを繰るだけで脆性破壊を起し閲覧不可能となる書籍が出てきている深刻な状態が報告された。サイズ剤を用いた紙

の疎水化を制御する技術として 19 世紀末から使用が広まった酸性物質である硫酸アルミニウムが、本文用紙の繊維を構成するセルロースを分解して紙を劣化させることが原因であることが明らかとなった。セルロース及び加水分解により生じる単糖であるグルコースの還元性末端は酸化されやすく、乳酸、酢酸、ギ酸などの有機酸を生じる。これらの酸がさらにセルロースの酸加水分解を引き起こすので酸性化が進むにつれて加速的に劣化が進行する。このような現象が知られてからは、書籍の酸性劣化は問題視され、欧米の図書館では、蔵書の状態調査と対応が検討されるようになった。

書籍の酸性化を進行させる二つ目の要因は自然劣化である。書籍用紙に酸性物質が添加されていない場合でも、紙を構成する多糖類は、還元性末端から空気中の酸素により極めてゆっくりと酸化されて有機酸を生成すると考えられる。

三つ目の要因は、空気中にわずかに存在する窒素酸化物又は硫黄酸化物による酸加水分解及び酸化である。工場等のばい煙や自動車からの燃焼排気ガスなどに含まれる二酸化窒素が水に溶解すると硝酸となり酸加水分解を促進する。また、窒素酸化物が直接多糖類の還元性末端を酸化する⁷⁾。

日本では 1980 年代より各図書館・機関が蔵書の劣化状態を把握する調査をはじめた。しかし、それらの調査は近現代の和洋図書、雑誌などが中心であった。近年においては、無線綴じ書籍の破損状態やマイクロフィルムの劣化に関する調査が行われているが、古典籍資料の大規模な調査はなく、書籍の（添加した酸性物質によらない）自然劣化による酸性化については検討されていない。そのため、貴重書である古典籍資料の自然劣化による酸性化の状態とその保存方法について検討する必要がある。

1.1.4 書籍の酸性化に関する先行研究

年月を経ることで紙の構成要素であるセルロース等の分解によって生じた有機酸が書籍に蓄積される。Shahani ら^{8, 9)} は、強制劣化試験だけではなく通常での自然劣化においても、冊子体中心部の方が pH 値の低下が速いとしている。これについては、生成された有機酸が、冊子体中心部では蓄積され、外周部では揮散しやすいことを示していると分析されている。

これに対して、佐々木ら¹⁰⁾は、2冊の経年図書に対して同一頁内の部位における pH 値と紙に含まれる硫酸及び有機酸イオン量を測定し検証している。一冊は、1878～1923年に発行された洋雑誌を合冊製本したもので、発行年代により本文紙がエスパルト、綿、麻を混合したパルプ、エスパルトと針葉樹を混合したパルプ、針葉樹のパルプの3つの紙が使用されているものである。もう一冊は、1850年頃に刊行され、本文紙に竹紙が使用されている「漢籍」である。この2冊を調査した結果、pH値については2冊が真逆な結果を示したと述べている。洋雑誌を合冊製本したものにおいては、同一頁内では外周部でpH値が高く、中心部でpH値が低かったが、「漢籍」についてはその反対で、外周部でpH値が低く、中心部でpH値が高かったと述べている。有機酸イオン量は洋雑誌の合冊製本では中心部で多く、「漢籍」では外周部でわずかに多かったとしている。そして、硫酸イオンについては、2冊ともに中心部より外周部で多かったが、外周部と中心部における検出量の差は、洋雑誌の合冊製本では約 $10 \mu\text{mol/g}$ であったのに対し、「漢籍」は約 $80 \mu\text{mol/g}$ と大きな差があったと述べている。これについて、保管環境によって大気汚染物質濃度が異なるためであろうと分析している。また、洋雑誌の合冊製本では、硫酸イオン量と有機酸イオン量はいずれも pH 値と単純には相関を示さなかったことも報告している。

1.1.5 書籍の酸性化の対処法に関する先行研究

Barrow によって図書館資料の深刻な酸性劣化が報告されて以降、書籍の酸性劣化は問題視され、その対応が検討されてきた。主な対応方法としては、資料の本紙にアルカリ性物質を定着させて酸を中和させる脱酸性化処理¹¹⁾、酸性の本紙にアルカリ性紙を隣接させることにより、カルシウム成分を酸性紙に移行させ¹²⁾、硫酸アルミニウム成分をアルカリ性紙に移行させる研究¹³⁾ から開発された炭酸カルシウム入りシートを書籍に挟み中性化させる方法、有機酸を吸着させるゼオライトを含む不織布¹⁴⁾に書籍を包む方法などがある。しかし、これらの方法では、1ページごとに処理を行う紙を挟み込んだり、書籍を包んだりするため、書籍に負荷がかかると考えられる。

古典籍資料である「漢籍」は一般書と異なり、文化財としての価値もあり、次世代への継承を目的とする保存管理として、書籍に余計な力がかからず、変形が起きることのないような処理が望ましい。そこで、酸化によって生じるギ酸や酢酸は揮発性があることから、単に書籍の各頁を空気に曝すだけでもよいのではないかと考えた。貴重書の管理という観点から図書館員による定期的な状態確認が必要であり、従来曝書によってそれを行ってきたが、この曝書が酸性物質を除去する効果もあるのではないかと思いついた。

1.1.6 曝書とはなにか

書籍の古くからの保存管理方法には、曝書（ばくしょ）がある。曝書とは書籍を日干しする（近年では陰干しを行い、空気にさらす）ことにより虫払い、湿気取りを行い、同時に目録や台帳と照らし合わせて蔵書の点検を行い、また書籍の破損状態の調査を行う作業である。

この曝書は、東アジア一帯で行われていた記録がある。ここでは、中国、朝鮮半島、日本における曝書の記録について述べる。

1.1.6.1 中国における曝書

中国では、歴史小説の『穆天子傳』において“天子東游，次於雀梁，□蠹書於羽陵”の一文があり、これに郭璞が“謂暴書中蠹蟲”と注を付けていることから、西周（前1046 - 前771）には虫払いを行う目的で曝書が行われていたと言われている^{15, 16, 17}。後漢（25 - 220）には、年中行事を記した『四民月令』に“七月七日，暴經書及衣裳^{18, 19}”とあることから、7月7日（現在の8月下旬）に経書及び衣裳を曝すことが行事となっていたことがわかっている。

この曝書による保存管理は近代まで続けられた。清（1644-1911）の朝廷においては“秘閣曝書，以每年三月六日，康熙壬寅始也²⁰”とあり、康熙元（1662）年から、毎年3月6日（現在の4月下旬）に宮中の書庫にある貴重書の曝書が行われていた。また、教育機関においても曝書は制度化され、光緒21（1895）年の安徽省于湖県中江書院の蔵書に関する規則においては、“毎年曬書，歸正副辦酌請精細人陸續收曬²¹”とあり、毎年曝書を行うことが規則で決められていた。同

じく光緒 25 (1898) 年の江蘇省興化県文正書院の規則においても“每逢夏季六月，在書院檢出曝曬²¹⁾”とあり，毎年6月（現在の7月中旬から8月中旬）に曝書を行うことが決められていた。民国時代に入っても曝書は続けられており，図書館においても曝書は書籍の保存管理の規則とされていた。民国 10 (1921) 年1月の江蘇省立第一圖書館保存善本規則の第十一條には“除春秋兩季曝外，當擇風日晴和之候，不時曬晾之²¹⁾”とあることから，書籍の保存のために，現在の4～6月及び10～12月頃に当たる季節の天気の良い日に書籍を風に当てて干していたと思われる。ここから，中国近代の図書館においても曝書が行われていたことが確認できる。

1.1.6.2 朝鮮半島における曝書

朝鮮半島では，書籍を日に曝すことを「曝曬」，「曝書」，「挙風」などと呼んでいた²²⁾。曝書に関する最も古い記録は，高麗の忠烈王（1236-1308）の時代に直史官秋適が海印寺に収蔵されている『高麗実録』を曝書したことである²³⁾。曝書により実録を含めた多くの史籍を保存した高麗の伝統はそのまま継承された。朝鮮王朝では，李氏朝鮮の事跡を政府が編纂し記録した『朝鮮王朝実録』を保管する書庫は，保存管理の目的のため，書庫を開いた記録である「実録形止案」を作成していた。その中の一つに実録を曝書した記録である「実録曝曬形止案」があり，形止案の中で最も多いことが確認されている。当時の曝書の作業は，王命を受けた専門史官が派遣されていた。朝鮮後期の学者である申靖夏は，1709年の秋に「曝曬官」に任命され，太白山で曝書を行った。そのときのことを，「太白紀遊」という紀行文と，著書の『怒菴集』の中の詩で，曝書は秋風が吹く天気の良い日に三日間行われ，36箱の曝書を行ったと述べている^{24, 25)}。

以上のことから，朝鮮半島においても曝書は行われており，曝書は書籍を保存する業務として重視されていたことがわかる。

1.1.6.3 日本における曝書

日本においても，曝書は行われていた。日本における曝書の最古の記述は，天平勝宝 3 (751) 年の漢詩集『懷風藻』のなかにある曝書を歌った詩であり，最古

の実施記録は『正倉院御物出納文書』の中にある延暦6(787)年6月26日の「珍財帳」、同12(793)年6月26日の「曝涼目録」であると言われている²⁶⁾。ここから、奈良時代には曝書が行われていたことが確認できる。

曝書の方法は、平安期の法令集である『延喜式』²⁷⁾では、以下のように記されている。

圖書寮

曝涼

凡御書及圖繪者。六年一度暴涼。勅使辨官簡差諸司判官以下及舍人學生等堪事者分番檢涼。其雜使取散位位子等。駟使充左右衛士各十人。掃部寮設座席。所紙司朝夕給百度食。衛士人別日飯二升。若御書并雜調度有損破者。仰所司令繕補。事訖之後。惣取諸番日記。勅使署名奉進。其藏鑰者。寮申内侍奏請。檢涼之間。勅使封鑰納寮。

凡暴涼佛像經典者。起七月上旬。盡八月上旬。其所須綿紙并鋪設等。臨時請受。

(下線は本論文著者による。以下同じ。)

ここから、図書寮の蔵書については6年に一度曝書すること、損傷している場合は修補を行うこと、作業後は班ごとに曝書作業日記をつけることなどとされていたことや、また、佛像・經典の曝涼の時期は毎年7月上旬から8月上旬(現在の8月中旬から9月中旬)の約1ヶ月の間に行うこととされていたことがわかる。

また、江戸前期の貞享5(1688)年の『日本歳時記』²⁸⁾では、以下のように記されている。

梅雨霽て後、書を日に晒すべし、新薦にひろげ、表紙を下にして乾す。苧縄に懸て晒せば表紙損ず。天気好日なりとも、一日に一度なるべし。朝より晒

し、午未の時收む。晩には暴雨の憂あり。はやく收むべし。屋下にならべて熱をさまし、一夜置て、明朝筥に納む。凡書を晒す事、一度に多晒すべからず、暴雨のをそれあり。又多ければ、家奴厭ひ倦て心を用ひず、書をそこなふ事あり。損壞あるは修補し、断たるとち糸を補ひ縫て、各故のごとく櫃中に納、各其所を得せしめて、蓋を閉べし。屋中に久しく晒さんより、かくの如く烈日に一度晒したるが、蟲はまず。

ここから、梅雨が明けた時期に、朝から 12～14 時辺りまで曝書していたことがわかる。12～14 時に取り込む理由は夕立を考えての時間である。そして、屋根の下に入れてからは、すぐに書箱にしまうのではなく、一晚熱を冷ましてから収納していたこと、損傷がある場合は修補を、綴じ糸が切れている場合は綴じ直しの作業をしていたことも書かれている。また干し方に関して、縄に書籍をかけて干すと表紙を傷める危険性があると注意をしている。そして、陰干しではなく、直射日光に晒して干していたことも確認できる。

寛政 7 (1795) 年の津村正恭の『譚海』²⁹⁾では、書籍を立てて曝書する方法が記されている。

書物蟲干するには、和紙の本は二つに開けて、其のまゝ畳のうへにたてて干べし、風よく通りて便宜よろし。唐紙の本は如此すればたふるゝ故、心あるべし。

これは、和本の場合、表紙は厚く固く、和紙の本文紙も厚みがあるため、立てて曝書することができるが、唐本は表紙も本文紙も薄いため、立てることは注意すべきとしているものである。ここから、江戸期の日本において、本研究の研究対象である「漢籍」を曝書していたことがわかる。

以上は、曝書に関する記録の一部であるが、日本においても曝書を実施していたことが確認できる。

日本における曝書の特徴について沓掛²⁶⁾は、第一に、曝書が年中行事であったこと、第二に、室町戦国時代までは宮廷、公家、社寺で行われていたが、江戸

時代には徳川将軍家が書籍の保護対策を重んじたことから、幕府の文庫や武家でも曝書が行われるようになったこと、第三に、蠹魚および曝書が文学作品の中に登場していることを挙げている。

曝書の実施時期について大谷³⁰⁾は、曝書は奈良朝から平安前・中期までは6月から8月にかけて一定せず行われていたが、平安後期になると中国の影響から、『江家次第』により7月7日（現在の8月中旬から下旬）の行事となり、中世から近世に引き継がれたとしている。しかし、大谷により確認できた江戸前期の史料では、神社の行事は7月7日、民間の行事は6月（現在の7月中旬～8月中旬）の梅雨明けに行うものとして差が見られたと述べている。これは伝統行事としての在り方と現実に即した書物の保存方法の差で、江戸後期になると寺社でも6月の行事として定着するようになったと考察している。

以上のように、曝書は奈良から江戸にかけて、変化し発展しながら受け継がれていった。

1.1.6.4 日本の図書館における曝書

近代図書館の創成期にあたる明治・大正期の図書館においても、資料保存の一環として曝書が定められていたことが、明治・大正期に刊行された図書館管理業務の教本的文献である明治25（1892）年刊行の西村竹間著作の『図書館管理法』³¹⁾、明治33（1900）年刊行の文部省編纂の『図書館管理法』³²⁾、明治45（1912）年刊行の文部省編纂の『図書館管理法（改訂版）』³³⁾、大正4（1915）年刊行の日本図書館協会編集の『図書館小識』³⁴⁾から確認できる。これらの文献における曝書の内容を表1-1にまとめた。4つの文献から曝書の実施時期は年一回、秋の10、11月に1週間程度行うことを奨励していたことが明らかとなった。東京図書館・帝国図書館の規則では、明治12（1879）年3月3日改正の「東京府書籍館規則」第一章第四条に“九月十六日ヨリ同三十日ニ至ル³⁵⁾”，明治13（1880）年7月22日制定の「東京図書館規則」第三章に“八月一日ヨリ同十五日ニ至ル³⁵⁾”，明治21（1888）年7月6日改正の「東京図書館規則」第二条に“七八月ノ際凡三週間³⁵⁾”とあったが、明治34（1901）年2月の「帝国図書館規則」第二条には

“十，十一月中凡十日間³⁶⁾”，大正元（1912）年8月の「帝国図書館規則」第二条には“十，十一月中凡十日間³⁷⁾”に行うことと定められていた。

これに対し，東京図書館の曝書の実施記録では，明治15（1882）年の『年報』に“八月十一日 本館ノ曝書ハ本月一日ヨリ十五日ニ至リ十六日ヨリ開館ノ成規ナルモ流行ノ虎列刺病未タ消滅ニ至ラサルヲ以テ尚ホ三十一日マテ閉館ノ件ヲ伺フ³⁸⁾”とあり，明治15(1882)年はコレラが流行していたため31日まで閉館したが，例年は8月1日から15日に曝書を行い閉館していたことを確認した。そして，明治21（1888）年の「曝書調査報告」³⁹⁾には10月8日から15日に行われた記載が確認できた。このため，当時の図書館における曝書の実施時期は規則に従い，明治初期は7～9月の夏に行い，明治後半には空気が乾燥し湿気を取りやすい10，11月に行っていたことが明らかとなった。

曝書を行う対象資料は和紙，唐紙が使用されている和漢書とされていた。曝書後の対応としては，防虫対策のため，書籍と一緒に樟脳，殺虫菊，駆除剤などを書函に入れることとしていた。曝書の方法は，大正4（1915）年の『図書館小識』では日光に曝す方法を奨励していた。現在の考え方では紫外線により紙が傷むとされているためこの方法は用いられない。そして明治末期には，曝書と並行しホルマリンガスと二硫化炭素ガスを用いた燻蒸による虫害対策を行うことを奨励していた。燻蒸については『帝国図書館年報』より明治39年にホルマリンガス燻蒸による害虫対策が行われ始め，大正元（1912）年，2（1913）年にも，ホルマリンガスによる消毒を行った記録が確認できた³⁸⁾。

表1-1 明治・大正期の図書館関係の専門書籍に示された曝書，虫害対策

年	明治25(1892)年	明治33(1900)年	明治45(1912)年	大正4(1915)年	
著者	西村竹間	文部省（田中稲城）	文部省（田中稲城）	日本図書館協会	
内容	回数	年1回	明治33年と同じ	年1回	
	時期	秋風が吹くころ		10月11月に1週間	秋
	対象資料	唐本		和漢書	和紙又は唐紙の図書
曝書後の予防	樟脳	樟脳，殺虫菊		樟脳，駆除剤	
曝書以外の対応	—	—	ホルマリンガス燻蒸	ホルマリンガス，二硫化炭素ガスによる消毒・燻蒸	

出所：『図書館管理法』（明治25年，明治33年，明治45年改訂版），『図書館小識』より作成

1.1.6.5 日本の図書館における曝書の衰退

昭和2（1927）年11月の『図書館雑誌』には曝書に関して“こん日、図書館の規則等によく散見する所謂曝書なるものは、蟲干といふよりは寧ろ調査といふ方が妥當である事が多い”“文明時代の図書館が、まさか今時そんな姑息な方法を攝る譯にも行くまい”⁴⁰⁾との記述が見られることから、昭和2年にはすでに図書館において曝書とは蔵書点検の作業を指しており、書籍を日光に曝し風通しをする作業はほとんど行われていなかったことを確認した。

明治・大正期に刊行された図書館管理業務の教本的文献を出版年順に追っていく中で、明治45（1912）年刊行の文部省編纂の『図書館管理法（改訂版）』には、曝書に加え、燻蒸による虫害対策が述べられていた。『帝国図書館年報』には、明治39（1906）年に初めてホルマリンガスによる燻蒸について記載が見受けられた。大正元（1912）年、2（1913）年の『帝国図書館年報』には燻蒸の効果について記載されていた。そのため、明治末期から図書館に燻蒸が取り入れられ、徐々に燻蒸が曝書に変わる虫害対応となっていったと推測できる。

また、4つの図書館管理業務の文献から、曝書を行う対象資料は和紙、唐紙が使用され、本文紙を束ねて薄い表紙をつけ、右端を糸で綴じる装丁の和漢書とされていたことを確認した。

帝国図書館（東京図書館）の蔵書において、明治時代の刊行年による和装本と洋装本の冊数は、明治18（1885）年までは和装本が1,341冊、洋装本が1,065冊で和装本の方が多いが、明治19（1886）年になると和装本が1,272冊、洋装本が1,774冊で、洋装本が和装本をわずかに上回った。そして明治20（1887）年になると和装本が831冊、洋装本が2,508冊で洋装本の数が和装本を約3倍上回った⁴¹⁾。図1-1に、帝国図書館（東京図書館）の蔵書における、明治時代の刊行年による和装本と洋装本の割合を示した。ここから、和装本の出版の割合が年々減少していることがわかる。和装本の割合は、明治元（1868）年は96%を占めていたのに対し、明治10（1877）年には84%に減少し、明治18（1885）年までは56%ありわずかに半数を超えていたが、明治19（1886）年になると全体の半数を下回り42%となった。そして、次の年の明治20（1887）年になると25%と激減し、明治最終年の45（1912）年には5%までに低下した。ここから、明治末期には出版

された書籍の大部分が洋装本だったことを確認した。このため、曝書の対象資料であった和紙、唐紙の和装の本の出版がなくなっていったことも、曝書が衰退した要因の一つと推測される。

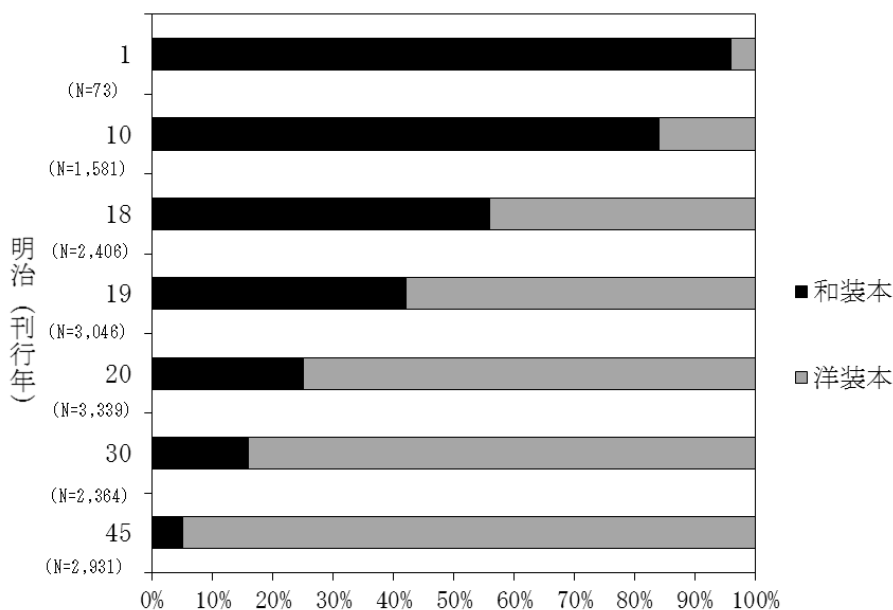


図1-1 明治期の和装本と洋装本の割合

出所：大沼宣規「明治期における和装・洋装本の比率調査--帝国図書館蔵書を中心に」より作成

以上から、日本においては、曝書は奈良時代から社寺を中心に行われるようになり、図書館においてはその整備草創期の明治時代に、和紙や唐紙を使用した和装の和漢書のみを対象として行われていたことが明らかとなった。これは和紙、唐紙は密度が低く、隙間が多いため虫が移動しやすく虫食いが多かったことが理由と推測される。また洋装本は、日光に曝すと表紙が反ってしまったり、とじが壊れたりするため、曝書の対象から外されていたと言われている⁴²⁾。

このように、曝書は和紙や唐紙を使用した和装の和漢書を対象として行われていたが、明治19年頃から書籍の装丁は和装から洋装が主流となり⁴¹⁾、本文紙も洋紙に代わったため、作業の対象資料を和紙、唐紙の和漢書としていた曝書はそ

の必要性が薄れていった。また、明治末期には害虫駆除として燻蒸が導入され³⁸⁾、次第に書籍を日干ししたり、空気にさらしたりする虫払いの必要性が認識されなくなっていた。

これまで曝書は虫払いを行うことが目的であると認識されていた。しかし、書籍を開き、風を通す曝書の作業は、書籍に蓄積された酸性物質を揮散させ酸性劣化を抑える効果が期待できる。また、古典籍資料である「漢籍」に対して、書籍に余計な力がかからず、変形が起きることのないような処理ができ、尚且つ、図書館員により定期的な状態確認ができる曝書は「漢籍」の保存管理に適している。しかし、書籍の酸性化抑制に対する曝書の効果については検証されていない。

1.2 研究目的

現在、本来の虫干し、湿気払いの作業としての曝書は、足利学校、宮内庁書陵部、寺社など一部の古典籍資料を多く所蔵している機関では伝統が受け継がれ行われているが、図書館等の多くの機関において書籍の日干しや風通しする作業はほとんど行われていない。曝書は蔵書点検を表す言葉としてわずかに残っているだけである。例えば、東京都江戸川区立図書館のホームページには、蔵書点検の作業として曝書が紹介されている⁴³⁾。北海道江別市情報図書館の2012年6月の『図書館情報だより』には特別図書整理期間中に行う館内全体点検のことを「昔の行事になぞらえて、図書館職員の間ではよく「曝書」ともよんでいる」と紹介している⁴⁴⁾。

これまで曝書は、湿気を取り、虫払いを行うことだけが目的であると認識されていた。しかし先行研究から、洋雑誌の合冊本において、生成された有機酸は冊子体中心部では蓄積されやすく、外周部では揮散しやすい傾向であることが明らかにされている。このことは、年月を経ることで、紙の構成要素であるセルロース等の分解によって生じ書籍に蓄積した有機酸^{45, 46, 47)}を、曝書の作業により書籍を開き、風を通すことで揮散させ、酸性化を抑える可能性を示唆している。

そこで、本研究は古典籍資料である「漢籍」に対し、曝書の酸性化を抑制する効果を検証し、曝書を用いた「漢籍」の保存方法を確立することを目的とする。

本研究は、薬剤を用いた化学的な処理は一切なく、古来の「漢籍」の保存管理方法である曝書に着目し、それを活かした保存管理方法を検討している点に独自性がある。また、曝書を用いた「漢籍」の保存方法は、経費が掛からない上、特別な知識を必要としないため、図書館などの「漢籍」の所蔵機関に簡単に取り入れることができ公益性がある。そして、曝書が書籍の酸性化を抑制できることを実証できれば、虫干しと湿気払い以外の曝書の新たな効果を明らかにすることとなり、曝書の再評価を行うことができる。これは学術的に意義がある。

1.3 研究方法

研究目的を明らかにするため、四つの研究課題を設定する。

研究課題 1：「漢籍」の本文紙の紙質（繊維原料と添加物など）による酸性劣化状態と大気汚染物質の影響を明らかにする

研究課題 2：竹紙の酸性化の要因を明らかにする

研究課題 3：「漢籍」の本文紙の酸性化を抑制する曝書の効果を明らかにする

研究課題 4：「漢籍」の本文紙の酸性化抑制に対する曝書の最適処理条件を明らかにする

研究課題 1 では、図書館に所蔵されている「漢籍」の本文紙を、竹紙、宣紙、パルプ紙に分けて酸性劣化状態を調査する。また、「漢籍」と比較するため、「漢籍」と同じ時代に刊行された和書（本研究においては、和書のなかで明治期（1868-1912）以前に日本で出版され、装丁が和装本であるものを「和書」と呼ぶ）を和紙とパルプ紙、「洋書」（本研究においては、欧米諸国で出版され、欧米諸国の言語で書かれた書籍で、1911 年以前に刊行されたものを対象とする。本研究ではこれを「洋書」と呼ぶ）を洋紙（日本においては一般的に木材パルプ紙を洋紙と呼ぶが、ここでは、「洋書」に使用された、パルプ紙以外の非木材を使用しているラグ紙や手漉き紙を洋紙とする）とパルプ紙に分け、pH 値、耐折強さ、書口の裂けの状態を調査する（各本文紙の詳細は、第 2 章にて詳述する）。これにより、「漢籍」の本文紙の種類による酸性劣化状態を明らかにし、課題を分析

する。そして、大気汚染物質である硫黄酸化物、窒素酸化物の付着を確認するために、半定量イオン試験紙を用いて、竹紙と宣紙の「漢籍」に対して、亜硫酸、硝酸、亜硝酸濃度を推定する。

研究課題 2 では、竹紙の酸性化の要因を明らかにするため、紙の成分について、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)、X 線回折装置、熱重量測定装置を使用し調査する。3 つの調査結果を合わせて、各試料に含まれる紙の酸性化の抑制に効果があるカルシウムの濃度と含有量を分析する。書籍に使用されている本文用紙を想定し、竹紙、楮紙、非塗工の印刷用紙、コート紙を試料とし、これに清朝の「漢籍」の竹紙と宣紙も加え対象試料とする。

研究課題 3 では、書籍の酸性化抑制に対する曝書の効果を明らかにするために、2 つの調査を行い検討する。一つは、曝書の有無を想定した 2 つの環境を設定し、研究課題 2 で用いた 4 種の試料（竹紙、楮紙、印刷用紙、コート紙）に対し、加湿加熱処理を行い、その結果を比較し曝書の効果を評価する。二つ目は、展示された書籍（以後、展示書籍と呼ぶ）と展示されていない書籍（以後、非展示書籍と呼ぶ）の酸性劣化の状態を比較する方法である。展示することは、一定期間書籍を開き置き空気を通すため、曝書と同じ効果が得られるのではないかと見込んだ。そのため、筑波大学附属図書館において、平成 25（2013）年度の特別展と平成 26（2014）年度の企画展で展示された「漢籍」と「和書」に加え、それらと同じ帙に保管されていた非展示書籍に対して状態調査を行い、2 つの条件の書籍の酸性劣化状態を比較し曝書の効果を評価する。

研究課題 4 では、「漢籍」の酸性化抑制に対する曝書の処理条件を明らかにするため、2 つの曝書試験を行い検討する。一つは、加熱処理をした竹紙の冊子体に対し、①曝書時間の長さを変える試験、②加熱処理と曝書の繰り返し周期を変える試験、③曝書中の送風の有無の比較試験を行い、それぞれの効果を調査し処理条件を検討する。二つ目は、筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」に対し 30 時間の曝書を行い、その効果を調査する。

本研究の詳しい構成は、本章の 1.4 の論文構成にて詳述するが、表 1-2 に研究課題、章構成、研究方法、調査対象、試料について示す。

表 1-2 研究課題及び方法と章構成

研究課題	章	研究方法	調査対象, 試料
1	2	状態調査	1911年以前に刊行された筑波大学附属図書館, 慶應義塾大学図書館, 斯道文庫の「漢籍」「和書」「洋書」
2	3	成分分析	(i)「漢籍」の本文紙(竹紙, 宣紙) (ii)現代竹紙A, 楮紙, 印刷用紙, コート紙 (iii)現代竹紙B
3	4	①加速劣化試験 ②状態調査	①(ii)現代竹紙A, 楮紙, 印刷用紙, コート紙 ②筑波大学附属図書館の平成25年特別展と平成26年企画展における展示書籍と非展示書籍(「漢籍」「和書」)
4	5	曝書試験	・(ii)の現代竹紙Aを使用した冊子体 ・筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」

1.4 論文構成

本研究における, 章構成の概念図を図 1-2 に示す。本研究は 6 章構成である。第 1 章では, 研究背景と目的, 研究課題と研究方法, 先行研究について述べた。第 2 章では, 研究課題 1 で示した通り, 「漢籍」の酸性化の状態と課題を明らかにするため, 「漢籍」を本文紙別に分けて酸性劣化状態を明らかにする。そして, 大気汚染物質の影響を確認する。第 3 章では, 研究課題 2 で示した通り, 「漢籍」の酸性化の原因を明らかにするため, 紙の酸性化の抑制に効果があるカルシウム化合物の濃度と含有量を, 各試料別に調査する。第 4 章では, 研究課題 3 で示した通り, 酸性化抑制に対する曝書の効果を明らかにするため, 2 つの調査を行い検討する。一つは, 曝書の有無を想定した 2 つの環境を設定し加湿加熱処理を行い, その状態を比較し曝書の効果を評価する。二つ目は, 筑波大学附属図書館における, 平成 25 (2013) 年度の特別展と平成 26 (2014) 年度の企画展で展示された「漢籍」と「和書」, それらと同じ帙内に保管されている非展示書籍に対して状態調査を行い, 酸性劣化状態を比較し曝書の効果を評価する。第 5 章では, 研究課題 4 で示した通り, 酸性化抑制に対する曝書の処理条件を明らかにするため, 2 つの曝書試験を行い検討する。一つは, 加熱処理をした竹紙の冊子体に対し, ①曝書時間の長さを変える試験, ②加熱処理と曝書の繰り返し周期

を変える試験，③曝書中の送風の有無の比較試験を行い，処理条件を明らかにする。二つ目は，筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」に対し 30 時間の曝書を行い，その効果を検討する。第 6 章では，以上の研究課題について検討した結果をまとめ，本研究を通して明らかになった内容を示す。その上で，「漢籍」に対する曝書の方法を検討する。

したがって，本研究の流れは，第 1 章で示した研究目的に対し，第 2 章で「漢籍」の酸性劣化状態を明らかにする。第 3 章で「漢籍」の本文紙（特に竹紙）の酸性化の原因を明らかにする。第 4 章で「漢籍」の酸性化抑制に対する解決方法である曝書の効果を明らかにする。第 5 章で曝書の処理条件を明らかにする。第 6 章で本研究を通して明らかになった内容から，「漢籍」の酸性化抑制に対する曝書の方法を検討する。

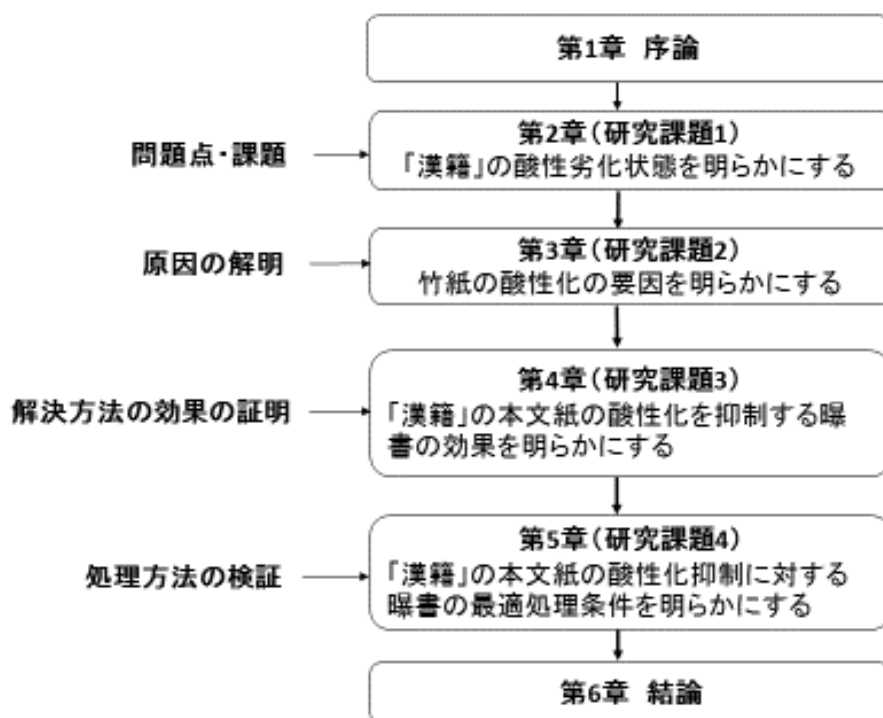


図 1-2 章構成の概念図

引用, 参考文献

- 1) 長澤規矩也編著. 図書学辞典. 三省堂, 1979, 174p.
- 2) 木部徹. 東京大学東洋文化研究所所蔵『漢籍・中国書』の劣化調査と補修 (中間報告). アジア古籍保全講演会記録集, 東京大学東洋文化研究所図書室編. 東京大学東洋文化研究所, 2008, p.145-164.
- 3) 栗林久美子, 田崎淳子. アジア貴重古籍保全事業への取り組み: 東京大学東洋文化研究所図書室を例にして. 大学図書館研究. 2007, vol. 80, p 11-19.
- 4) Lindstrom, Tom. Effects of Ageing on the Mechanical and Optical Properties of Paper. Ageing/ Degradation of Paper : A literature survey. 1989, No. 1 F, p.11-21.
- 5) Barrow, W. J. Physical strength of non-fiction book papers, 1900-1949. 1957, A preliminary report to Council on Library Resources, Inc.
- 6) Barrow, W. J. Deterioration of book stock, Causes and remedies : two studies on the permanence of book paper. The Virginia State Library, 1959, 70p.
- 7) 鈴木英治. 紙の劣化と資料保存. 日本図書館協会, 1993, 126p. (本を残す, 4).
- 8) Shahani, C. J., Hengemihle, F. H., Weberg, N. : The Effect of Fluctuation in Relative Humidity on Library and Archival Materials and their Aging within Contained Microenvironments. In: Proceedings of the Pan-African Conference on Preservation and Conservation of Library and Archival Materials. Nairobi, Kenya, 21-25 June, 1993, IFLA(ALP/PAC/RSCA), p61-70
- 9) Shahani, C. J. : Accelerated Aging of Paper: Can It Really Foretell the Permanence of Paper? In: Proceeding of the Workshop on the Effects of Aging on Printing and Writing Papers. ASTM Institute for Standards Research, Philadelphia, 1994, p.120-139.
- 10) 佐々木芙由実, 李壇, 稲葉政満. 経年図書の同一頁内および冊子内における硫酸及び有機酸イオン量と pH の分布. 文化財保存修復学会誌. 2013, vol. 57, p. 21-30.
- 11) 園田直子編. 紙と本の保存科学. 岩田書院, 2009, 216p.

-
- 12) 稲葉政満, 高木彰子, 山口佳奈, 桐野文良, 木部徹. 挿入法による紙劣化試験--色変化に及ぼす圧力及び湿度の影響. 文化財保存修復学会誌. 2005, vol. 49, p. 100-107.
 - 13) 山口佳奈, 勝亦京子, 桐野文良, 稲葉政満. 挿入法による紙劣化試験(Ⅲ)色変化に及ぼす硫酸アルミニウム成分移行の影響. 文化財保存修復学会誌. 2007, vol. 52, p. 53-60.
 - 14) 島田要, 第33回文化財保存修復学会大会研究発表要旨集, 奈良, 2011年6月4日, 文化財保存修復学会 P055.
 - 15) 曹之, 古代曝書小考. 図書館論壇, 2007. vol 27. no6. p. 117-122.
 - 16) 林明, 古代曝書及得失. 図書館学刊, 2012, vol 35. no4. P. 281-284.
 - 17) 胡維青, 刘晓武, 陈少川. 传统藏书保护方法的研究与借鉴. 图书馆杂志, 2003, vol. 22. No. 12 p. 32-34.
 - 18) 徐堅編. 初學記. 鼎文書局, 1972, (國學名著珍本彙刊, 1).
 - 19) 崔寔著 ; 渡部武訳注. 四民月令 : 漢代の歳時と農事. 平凡社, 1987, 239p. (東洋文庫, 467) .
 - 20) 陳康祺著, 晉石點校. 郎潜紀聞初筆二筆三筆. 中華書局, 1984, 385p., (清代史料筆記叢刊, 上) .
 - 21) 李希泌, 張椒華. 中國古代藏書與近代圖書館史料(春秋至五四前後). 中華書局, 1982. 546p.
 - 22) 박대길. 조선시대史庫制度연구. 景仁文化社, 2014, 319p.
 - 23) 朝鮮古書刊行會編. 東文選. 朝鮮古書刊行會, 1914, (朝鮮群書大系, 6輯) .
 - 24) 신병주. 규장각에서찾은조선의명품들. 도서출판책과함께, 2007, 144p.
 - 25) 申炳周. 『朝鮮王朝實錄』の管理と保存. Koreana. 2008, 15(3), p16-21.
 - 26) 沓掛伊左吉. 曝書史稿 : 書籍保存の歴史. 二宮山房, 1970, 61p.
 - 27) 黑板勝美, 國史大系編修會編. 交替式 ; 弘仁式 ; 延喜式. 1937, 1130p., (國史大系, 第26卷).

-
- 28) 貝原益軒刪補. 貝原好古編録編. 日本歳時記 . 八坂書房, 1972, 167p., (生活の古典叢書, 1).
- 29) 津村正恭. 國書刊行會編輯編. 譚海 : 全 . 國書刊行會, 1917, 554p.
- 30) 大谷歩. 資料の伝統的保存法: 曝書・曝涼を中心に . 國學院大學博物館學紀要. 2010, vol. 35, p. 71-82.
- 31) 西村竹間著. 圖書館管理法. 日本図書館協会, 1978, 44p., (復刻図書館学古典資料集) .
- 32) 文部省編. 圖書館管理法. 日本図書館協会, 1978, 132p., (復刻図書館学古典資料集) .
- 33) 文部省編. 圖書館管理法. 改訂版, 日本図書館協会, 1978, 124p., (復刻図書館学古典資料集) .
- 34) 日本図書館協会編. 圖書館小識. 日本図書館協会, 1978, 202p., (復刻図書館学古典資料集) .
- 35) 国立国会図書館編. 国立国会図書館三十年史. 資料編, 国立国会図書館, 1980, 661p.
- 36) 帝国図書館. 帝国図書館一覽. <http://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/897115/8>, (参照 2013-9-18) .
- 37) 帝国図書館. 帝国図書館一覽. <http://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/1907912/14>, (参照 2013-9-18) .
- 38) 国立国会図書館支部上野図書館編. 帝国図書館年報. 国立国会図書館, 1974, 428p.
- 39) 稲村徹元. 新出資料による『図書館管理法』原型の考察: 「学校書籍館管理一斑」未定稿の成立と東京図書館. 参考書誌研究. 1990, vol. 38, p. 1-27. http://dl.ndl.go.jp/view/download/digidepo_3051305_po_38-11.pdf?contentNo=1 (参照 2013-9-25)
- 40) 高田生. 書架と和装書と虫害と. 圖書館雜誌. 1927, 3, p. 74-79. 芸艸會編. 圖書館研究. 復刻版, 橘会, 1989. 3(2-4)
- 41) 大沼宜規. 明治期における和装・洋装本の比率調査: 帝国図書館蔵書を中心に. 日本出版史料. 2003, no. 8, p. 126-153.

-
- 42) 古野健雄. 図書の日光消毒. 図書館雑誌. 1969, vol.63, No.4, p.24-25.
- 43) 東京都江戸川区立図書館
<https://www.library.city.edogawa.tokyo.jp/toshow/calendar/html/airingbooks.html> (参照 2013-9-18)
- 44) 江別市情報図書館『図書館情報だより』(2012年6月, 通巻267号)
<http://www.lib.city.ebetsu.hokkaido.jp/tdayori/edayoripdf/T201206.pdf#search=%E6%9B%9D%E6%9B%B8> (参照 2013-12-4)
- 45) 佐々木芙由実, 稲葉政満. 経年図書中の紙: 自然劣化紙における有機酸量と物性の関係. 文化財保存修復学会誌. 2013, vol. 57, p.12-20.
- 46) Shahani, C. J., Lee, S. B., Hengemihle, F. H., Harrison, G., Song, P., Seirra, M.L., Ryan, C. C. and Weberg N.: Accelerated Aging of Paper, ASTM's Paper Aging Research Program, 2002.
- 47) 井上美知子, 金山正子, 小村眞理. 紙から抽出される有機酸について. 第29回文化財保存修復学会大会研究発表要旨集, 静岡, 2007年6月16, 17日, 文化財保存修復学会, p138-139.

2 「漢籍」の酸性化の状態と課題

2.1 本章の背景と目的

2.1.1 本章の背景

2005年に東京大学東洋文化研究所により行われた漢籍の状態調査から、漢籍の本文紙の酸性状態は、全体の55.2%がpH5.0未満の強い酸性を示しているが、本文紙は利用に支障のない物理的なしなやかさを保っていることが報告された¹⁾。この調査では本文紙の原料繊維種については調査されておらず、酸性化の詳細は明らかにされていない。このため、本文紙の原料繊維種による酸性劣化状態を調査することは必要である。

また、これまでの先行研究における調査対象は、環境が整えられた書庫に保管され、出納により閲覧する利用方法がとられているため、状態が良い書籍が多い可能性が高い。貸し出しと閲覧の利用規則によって利用者の手に触れる頻度は異なる。利用規則の制限が緩やかな場合は、破損や手の汗や脂の移る量が多くなりやすい。そのため、利用規則や書庫環境の違いが酸性化に与える影響を明らかにする必要がある。

2013年には、佐々木、李、稲葉²⁾により、経年図書の一頁内および冊子内におけるpH値の分布の調査が行われ、1850年頃刊行された竹紙を使用した「漢籍」において、同一頁内では外周部でpH値が低く、中心部でpH値が高かったことが報告されている。この現象について、保管中に大気汚染物質に触れる度合いの違いであると分析している。

佐々木らの実験で使用した試料の「漢籍」は、個人所蔵のものであったため、これまでの保存環境については不明である。実験に使用された「漢籍」が、たまたま大気汚染物質が付着するような環境に置かれていた可能性もある。そのため、図書館に所蔵され、保存環境が整えられている「漢籍」の酸性化の状態を明らかにする必要がある。

2.1.2 研究目的

本章の研究目的は、「漢籍」の酸性劣化状態を明らかにすることである。それを

三つの視点から明らかにする。第一に、「漢籍」の本文紙の原料繊維種別の酸性劣化状態を明らかにする。第二に、書庫環境と利用規則の違いが「漢籍」の酸性化へ与える影響を明らかにする。第三に、「漢籍」の大気汚染物質の影響を確認する。

2.2 調査方法

2.2.1 調査対象

調査対象は、研究目的で述べた三つの視点を調査するため、慶應義塾大学三田メディアセンター、慶應義塾大学附属研究所斯道文庫、筑波大学附属図書館所蔵の3つの機関の書籍とした。

「漢籍」には単行書と叢書がある。1冊で構成されているものはすべて調査した。多巻物や叢書など、複数冊で構成されているものは、第1巻と中央の巻を代表として選び調査した。これは、第1巻は目次などがあり、他の巻より利用される率が高く劣化していると考えられるため、劣化の平均的な値を得ることを目的としてこのような措置をとった。

調査対象の刊行年は、「漢籍」は清朝(1644-1911)以前に刊行されたものとした。「和書」と「洋書」については「漢籍」と比較するため、清朝と同じ時代に刊行されたものを対象とした。

2.2.1.1 慶應義塾大学三田メディアセンター所蔵の書籍

三田メディアセンター所蔵「漢籍」の調査対象の抽出においては、慶應義塾大学冊子体蔵書目録と和装本リストを用いた。2010年2月から5月にかけて冊子体蔵書目録24冊と和装本リスト4冊から、目録上、中国で清朝に刊行された(ただし目録にある出版年は、書籍本体から確認できた情報であるため、実際には後刷りの可能性もある)と確認できた「漢籍」すべて(学科、専攻所有のものは除く)を抽出した。その中で、貸出中、欠本、貴重書、準貴重書扱いではなく調査可能であった1,470冊を調査対象とした。配架場所は図書館旧館の地下一階である。書庫環境は温度22℃、相対湿度55%RHとなるように設定されており、光線(太陽光や電灯光などの光)と汚染物質に対する対策は特に行っておらず、虫、カビ、小動物対策としては調査時点で、燻蒸を隔年で行っている。書庫は開架で、一般の利用が可

能で、誰でも手に取って読める閲覧条件となっているが、貸出については資格制限を設け、大学院生と教職員のための貸出可能となっている。そして「漢籍」の購入時は、状態が良いものを選び受け入れている。

「和書」は、門野重九郎狂歌文庫の『慶應義塾図書館狂歌書目録』にある 1701～1911 年に出版され、調査可能であった 119 冊を調査対象とした。門野重九郎狂歌文庫は、狂歌師野崎左文の旧蔵書で、野崎による写本等も含む天明から昭和にかけての狂歌研究資料である。昭和 10 (1935) 年 10 月に門野重九郎より慶應義塾に寄贈された。昭和 15 (1940) 年、これに古川柳研究家・秋農屋望成の旧蔵書も加わった³⁾。書庫環境は、「漢籍」と同じ書架に混配されているため同一であり、また利用規則も同じである。

「洋書」については、ヨーロッパ統合運動の支持者であった Walter Lippens が個人で蒐集したヨーロッパ統合に関する旧蔵書であるリップペンズ・コレクション⁴⁾の中から、1701～1911 年に出版されたもので、調査可能であった 237 冊を調査対象とした。このコレクションが慶應義塾に受け入れられた時期は非公開である。書庫環境は、三田メディアセンター所蔵の「漢籍」と同じフロアに配架されており同じである。しかし、燻蒸処理は行われていない。利用規則は和漢書と異なり、利用制限がなく、一般に利用可能である。

2.2.1.2 慶應義塾大学附属研究所斯道文庫所蔵の「漢籍」

斯道文庫所蔵については、坦堂（たんだう）文庫を対象とし、2010 年 6 月に『斯道文庫論集』28 輯の永青文庫寄託坦堂文庫目録漢籍経部より、目録上、中国で清朝に刊行されたと確認できたものを抽出し、そのうち調査可能であった 323 冊を調査対象とした。坦堂文庫とは、旧熊本藩主細川家所蔵の美術品、文化財を所蔵する公益財団法人永青文庫のことである。1965 年に斯道文庫に寄託され、その名を坦堂文庫とした。熊本出身の漢学者で東洋大学教授であった古城貞吉旧蔵の清版を中心とする漢籍類約 28,000 冊からなる⁵⁾。その内容は三田メディアセンター同様、受け入れられた時点で損傷はほとんどなかった。所蔵場所は図書館旧館の建物の四階に位置する。書庫環境は三田メディアセンターと同じであるが、書庫内は温湿度計の設置や入室時のみの点灯など、文庫員による管理と注意が行き届いてい

る。燻蒸については、隔年で三田メディアセンターの貴重書と同時期に行われている。利用サービスについては、貸出は行わず、専門研究者のみに出納式で閲覧サービスを行っている。

2.2.1.3 筑波大学附属図書館所蔵の書籍

筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」については、刊行年を 1551 年から 1900 年は 50 年ごと、1901 年から 1911 年は 11 年間に区切り、それぞれの年代から 10～15 冊を、OPAC から得られた検索結果から抽出し、合計 104 冊を調査した。配架場所は中央図書館一、二階の和装本書庫である。書庫環境は温度 20℃、相対湿度 50%RH 前後である。貸出は行わず、出納式で閲覧サービスのみを行っている。利用の際、利用者に閲覧室入室前に手洗いを義務付けている。閲覧室には監視カメラを設置し、資料に付箋を貼る、指でなめてページをめくる、飲食するなどの利用者を注意している。書庫は閉架にし、人の出入りを少なくして、カビ菌、細菌、埃の侵入を防いでいる。書籍の受入れ時に脱酸素剤を利用した殺虫法（燻蒸法）を行っているが、定期的な燻蒸は行っていない。日常から、カビ、虫の発生を防止するため、線装本の埃の除去を行っている。

「和書」の調査対象は、「漢籍」と同様、1551 年から 1911 年に刊行されたものとした。調査対象の抽出は、筑波大学附属図書館の平成 25（2013）年特別展、平成 26（2014）年企画展における展示書籍のうち、調査可能であった 14 冊と、展示書籍と同じ帙に保管されている非展示書籍である第 1 巻と中央の巻 14 冊、合計 28 冊を調査した。書庫環境は、「漢籍」と同じ書架に混配されているため同一であり、また利用規則も同じである。

「洋書」の調査対象は、筑波大学附属中央図書館の書架に配架されている 1851 年から 1911 年に刊行されたもので、請求記号が S800 番台のものとした。その内、調査可能であった 21 冊を調査した。配架場所は、中央図書館の中 2 階にあり、利用者の入室は可能である。利用規則は和漢書と異なり、利用制限がなく、一般に利用可能である。

2.2.1.4 大気汚染物質の調査の試料

大気汚染物質の調査については、清朝光緒 13 (1887) 年に刊行された本文紙が宣紙の「漢籍」と、清朝光緒期 (1875-1908) に刊行された本文紙が竹紙の「漢籍」を試料とした。試料の大きさは、清朝光緒 13 (1887) 年に刊行された本文紙が宣紙の「漢籍」においては、縦 195 mm, 横 125 mm で、清朝光緒期 (1875-1908) に刊行された本文紙が竹紙の「漢籍」においては、縦 180 mm, 横 115 mm である。

2.2.2 書籍の状態調査の手順

慶應義塾大学三田メディアセンターの調査は 2010 年 7 月から 10 月に行った。慶應義塾大学附属研究所斯道文庫の調査は 2010 年 8 月に行った。調査開始前の 2010 年 6 月、東京大学東洋文化研究所図書室の漢籍叢書部劣化調査を行った株式会社資料保存器材を訪問し、判断基準、調査方法の説明を受けた。そして同年 6 月に調査対象となる三田メディアセンターの「漢籍」30 冊を対象に予備調査を行い、調査項目について先行調査に倣った判断基準を確認した。

筑波大学附属図書館の調査は 2015 年 5 月から 6 月に行った。判断基準、調査方法は、2010 年の慶應義塾大学所蔵の書籍の状態調査と同じである。

2.2.2.1 調査項目

調査項目は、紙種、pH 値、耐折強さ(官能試験)(めくりや複写に耐えられるか)、書口の裂け(本文紙における袋綴じの折れ目部分の破れ。「洋書」については調査なし)である。調査方法は、東京大学東洋文化研究所図書室における漢籍叢書部の劣化状態調査と同じ方法をとった。

2.2.2.1.1 紙種の判別

「漢籍」の紙種は、大きく竹紙、宣紙、パルプ紙の 3 種類に分けた。竹紙としたものは主成分が竹で出来ているものとした。宣紙は青檀を主繊維原料とし、楮皮、稲わらなどの繊維原料も一部混合された白い上質な紙である。今回の調査対象には白棉紙や白紙と呼ばれる樹皮製の上質な白い紙などが含まれている可能性があるが、ここではその詳細な分類は行わず、皮紙で出来ている白い上質な紙を宣紙とした^{6, 7, 8)}。パルプ紙は木材パルプを材料としてつくられた紙とした。紙種の見分

け方については、手触り感と、目視で判断した紙の色などにより判別を行った。パルプ紙は表面が平滑であるという特徴があり、それは目視でも判別しやすく、手触りもなめらかである。それに加え、紙中に個々のパルプ繊維が見えないことから判別は容易である。竹紙と宣紙は主に紙の色で判別した。白やクリーム色のものは宣紙、茶色のものは竹紙とした。そして、この二つの紙は紙中に原材料の繊維が見えるのが特徴である。

「和書」の紙種は、和紙とパルプ紙に分けた。パルプ紙は、「漢籍」と同様の判断基準とした。パルプ紙以外には、麻類、穀、楮、雁皮、三極などの材料で出来た様々な紙があったが、ここでは詳細な紙の判別は行わず、パルプ紙以外のものを和紙とまとめた。

「洋書」の紙種は、洋紙（非木材パルプ紙。亜麻、木綿、藁などの非木材繊維が使用された紙）とパルプ紙に分けた。パルプ紙は、「漢籍」「和書」と同様の判断基準とした。日本においては一般的に機械で製造された木材パルプ紙を洋紙と呼ぶが、ここでは、「洋書」に使用された、パルプ紙以外の非木材パルプを使用しているラグ紙や手漉き紙を洋紙（非木材パルプ紙）とした。

2.2.2.1.2 pH 値測定

pH 調査は本文紙を対象に、東京大学東洋文化研究所の調査で使用されたものと同じメルク社製の pH スティック（写真 2-1）を使い計測した。滲みをできるだけ防ぐため、普通の pH スティックの幅よりも狭い、1~2 ミリ幅にカットして使用した。わずかに蒸留水を含ませ、本文の中央の頁の、のどの地の部分に pH スティックをあて 1 分置き、pH スティックの色の変化で pH の値を測定した（写真 2-2）。尚、本測定は JIS P 8133-1（紙、板紙及びパルプ 水抽出液 pH の試験方法 第 1 部：冷水抽出）に準拠した測定ではない。

測定個所は、慶應義塾大学三田メディアセンターと慶應義塾大学附属研究所斯道文庫所蔵の書籍については、本文の中央の頁の喉の小口の地である。筑波大学附属図書館所蔵の書籍については、本文の中央の頁の喉の小口の地に加え、頁の中心部、喉の中心部分と、最初の頁の同じ個所の合計 6 ヶ所の測定を行った。

写真 2-3 は pH 値を測定した 3 つの測定個所である。



写真 2-1 pH スティックと判別方法



写真 2-2 pH 値の測定方法

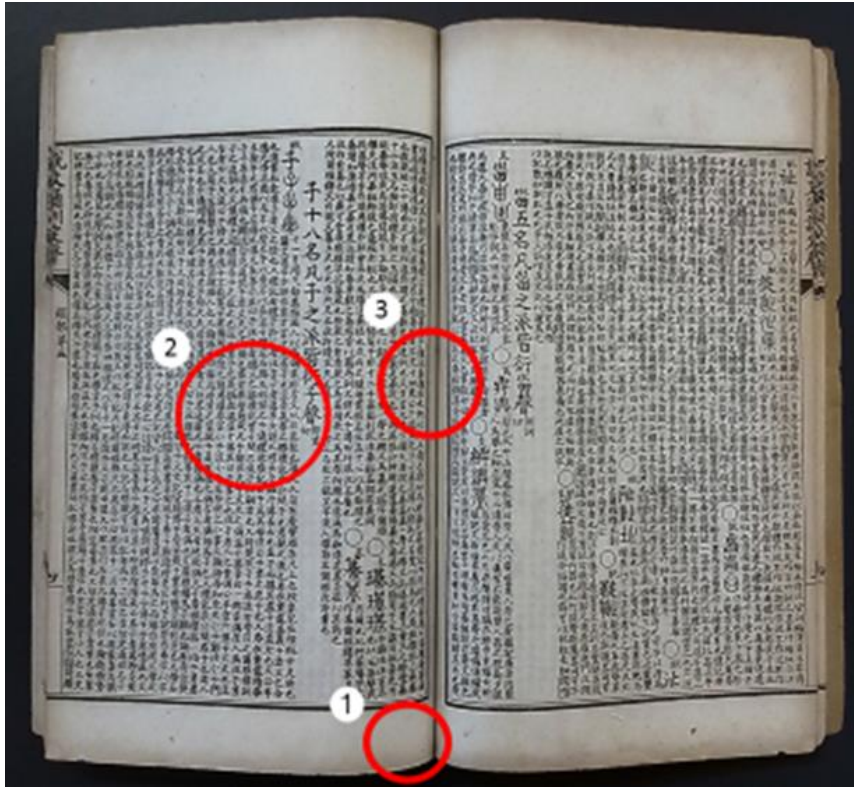


写真 2-3 pH を測定する部位

- ① 小口の地, ② 頁の中央, ③ 喉の中央

2.2.2.1.3 耐折強さ（官能試験）

従来の耐折強さ（官能試験）調査ではダブルフォールドテスト^{9, 10}が用いられ、ページの端を360度に2度折り曲げ、折り曲げた端を引っ張り、強度を測る調査を行う。しかし本調査では、閲覧時のめくり、複写、デジタル化、マイクロ化に耐えられるかを調査することが目的のため、東京大学東洋文化研究所の先行研究に倣い、写真2-4のように書籍の中央のページの右上を撓ませて耐折強さ（官能試験）を計測する方法をとった。判断基準も先行調査と同様、Goodは弾力がありしなやかで損傷の危険がないもの、Fairは撓ませると折れて線がついてしまい扱いに注意するもの、Badは損傷してしまうと判断できるものとした。

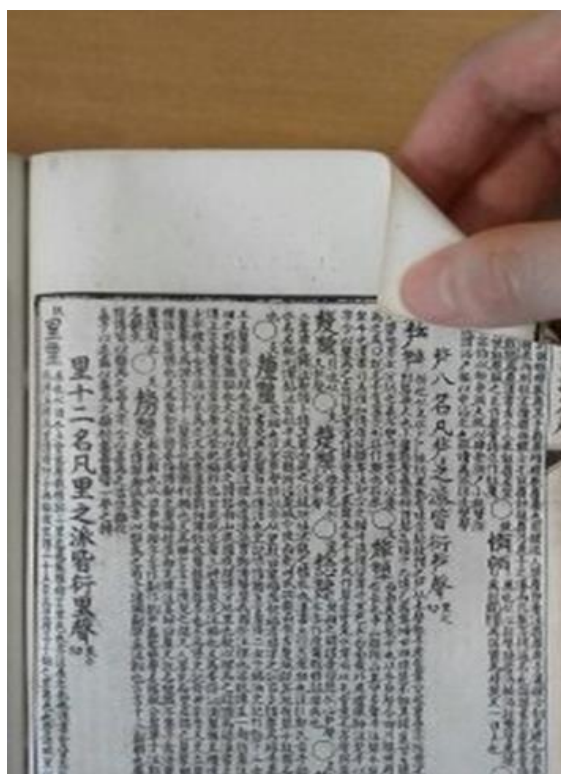


写真 2-4 撓ませて耐折強さ（官能試験）を判断する方法

2.2.2.1.4 書口の裂け

書口の裂けとは、写真 2-5 のように、本文紙における袋綴じの折れ目部分が破れている状態を指す。

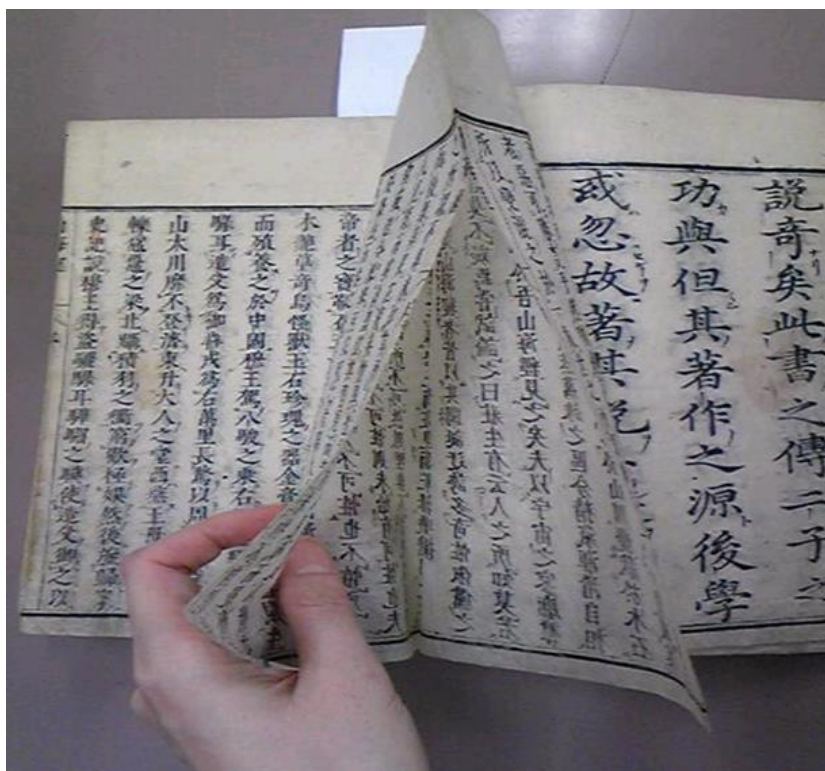


写真 2-5 書口の裂け

2.2.3 「漢籍」における大気汚染物質の定量分析の手順

大気汚染物質による影響の調査に対しては、分析用試験紙（アズワン半定量イオン試験紙2-350-07, 2-350-12）を用いて、大気汚染物質である亜硫酸、硝酸、亜硝酸を試験紙により濃度を推定した。

各書籍，小口の部分（周辺部の20mm以内のところ，図2-3のグレーの部分）と中央部（周辺部から40 mm以上離れているところ，図2-1の斜線の部分）に分けて測定した。各部位ごと0.2gの試料をそれぞれ採取し，採取した試料を5mm幅にカットしたものを10 mlの蒸留水に浸して1時間放置した抽出液に，半定量イオン試験紙を浸し，製造業者の説明書に従い，亜硫酸は20秒，硝酸と亜硝酸は60秒置き，試験紙の色の変化で濃度を推定した。

写真2-6にあるスティックを抽出液に浸すと，その物質が含まれている場合，変色する。箱に印刷された，濃度を判断する基準色と変色したスティックの色を比較し，一番濃度の近い色を探し，抽出液のイオン濃度を推定する。

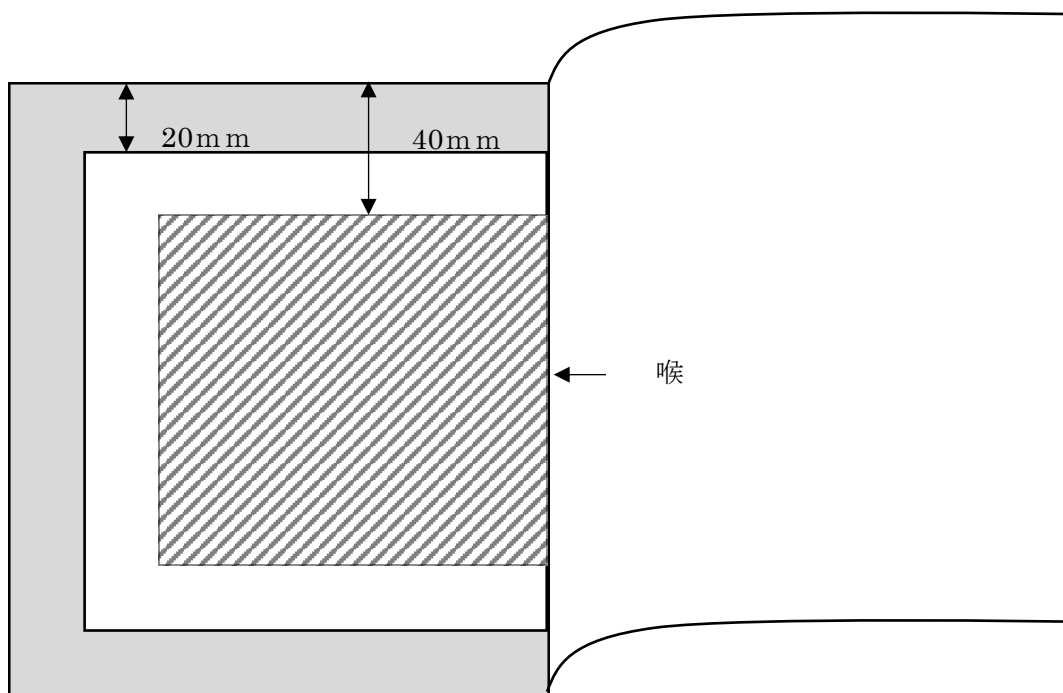


図2-1 試料の採取部分



写真 2-6 半定量イオン試験紙

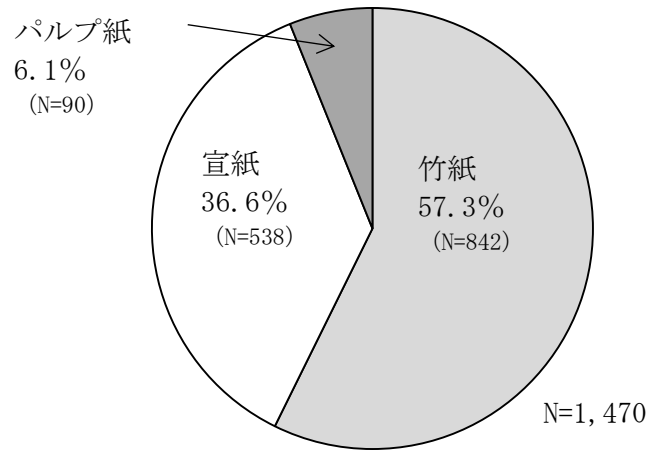
2.3 調査結果

2.3.1 書籍に使用されている紙種の割合

図 2-2 に慶應義塾大学所蔵の「漢籍」における本文紙の紙種別の割合を示す。竹紙は三田メディアセンターでは全体の 57.3%，斯道文庫では 62.5%を占め，3つの紙の中では一番多く使用されていた。竹紙は軽く丈夫で安価なため，宋代以降，長江流域やそれより南の地域で最も使用されるようになった¹¹⁾。宣紙は三田メディアセンター，斯道文庫ともに 35～36%の割合であった。パルプ紙は中国では 1800 年代終わりから使用されるようになったため，三田メディアセンターでは 6.1%，斯道文庫では 1.9%と少ない割合だった。

「和書」における本文紙の紙種別の割合は，和紙が 94.1%，パルプ紙が 5.9%であった。「洋書」における本文紙の紙種別の割合は，洋紙(非木材パルプ紙)が 70.9%，パルプ紙が 29.1%だった。「洋書」のパルプ紙は，「漢籍」と「和書」に比べて，割合が多かった。これは，欧米諸国の方が東アジアよりも先にパルプ紙が製造され，普及したためと考えられる。

三田メディアセンター



斯道文庫

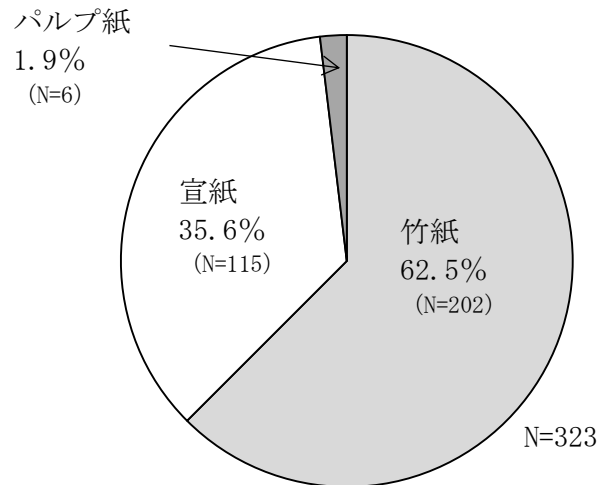


図 2-2 「漢籍」における本文紙の紙種別の割合

2.3.2 pH 値

2.3.2.1 「漢籍」の pH 値

紙の中性の値は pH7 であり，7 より小さい値であれば酸性，大きい値であればアルカリ性である。表 2-1～3 に 3 つの機関の竹紙，宣紙，パルプ紙の平均 pH 値を示す。すべての本文紙において 3 つの機関で同程度の平均 pH 値が得られた。滲み止め（サイズ剤）として添加されるロジンサイズの定着助剤として使用された明礬（ミョウバン）や硫酸アルミニウムにより酸性化が進行していると考えられるパルプ紙は最も pH 値が低く，3.7～3.9 であった。竹紙は，酸性物質の添加による劣化促進がなく自然に劣化したと考えられるが，パルプ紙と同程度の pH 値で 4.0～4.1 であった。自然劣化である宣紙は 5.2～5.6 で竹紙に比べ元の pH 値を保つ傾向が見られた。

表 2-1 竹紙の平均 pH 値

三田メディアセンター N=842	斯道文庫 N=202	筑波大学附属図書館 N=52
4.1 (0.5)	4.0 (0.5)	4.1 (0.5)

()内は標準偏差

表 2-2 宣紙の平均 pH 値

三田メディアセンター N=538	斯道文庫 N=115	筑波大学附属図書館 N=40
5.3 (0.6)	5.2 (0.4)	5.6 (0.8)

()内は標準偏差

表 2-3 パルプ紙の平均 pH 値

三田メディアセンター N=90	斯道文庫 N=6	筑波大学附属図書館 N=12
3.9 (0.7)	3.7 (0.1)	3.8 (0.5)

()内は標準偏差

図 2-3 は、三田メディアセンターの「漢籍」について、その pH 値を、紙種と刊行年代別に散布図として示したものである。竹紙はすべての年代で使用されていた。そして、清朝全体を通して pH3.5~4.5 に均等に分布していた。宣紙は 1700 年代後期から多く使用されており、pH4.5~6.2 辺りを中心に分布していた。パルプ紙は 1800 年代後期から製造されるようになったため、1900 年前後にその数が多い。1700 年代後半から 1800 年代前半に数点分布しているが、これについては目録上ではこの年代に刊行されたと記されているものの、実際には後の時代に刷られたと考えられる。分布は pH3.5~4.5 に集中していた。

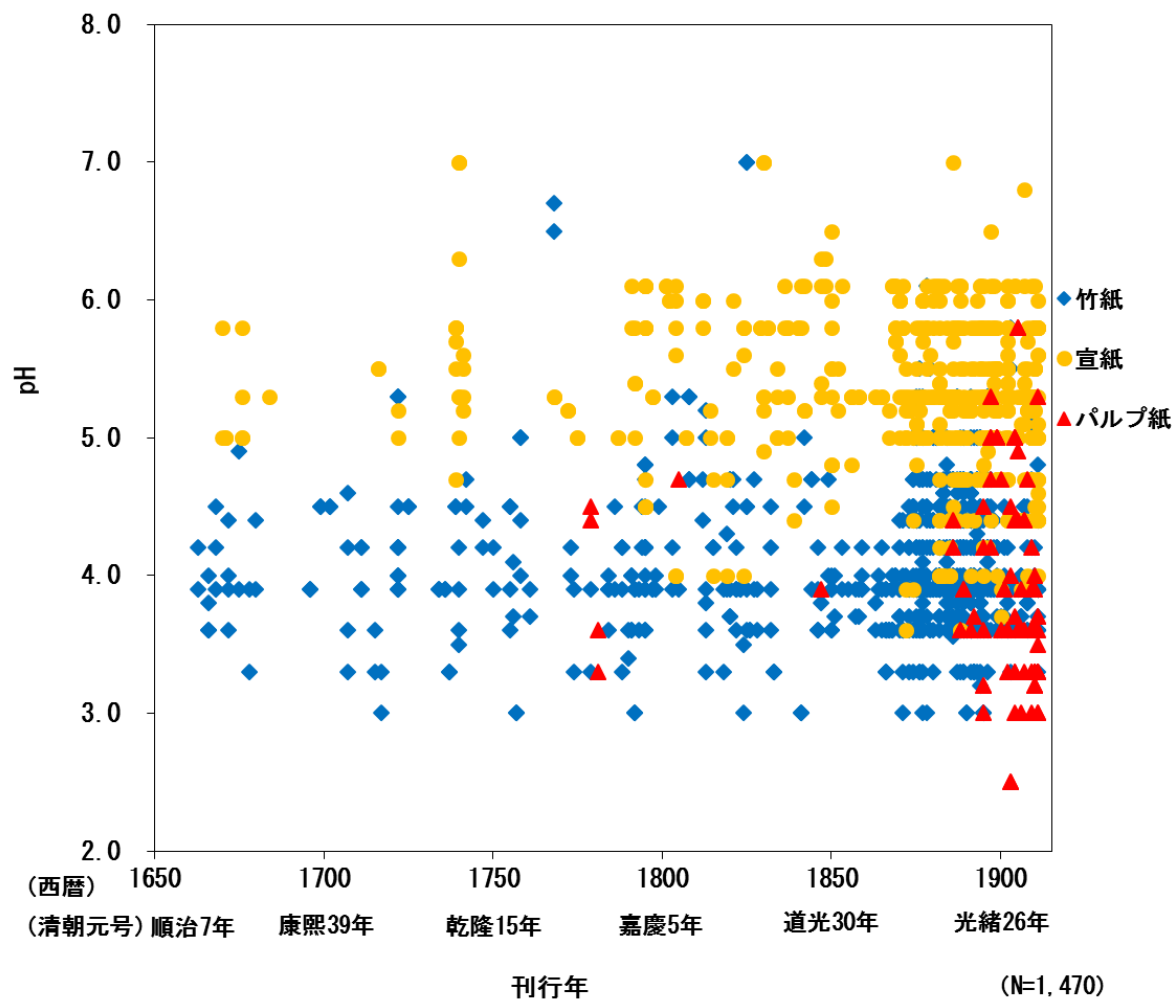


図 2-3 三田メディアセンターの「漢籍」の pH 値分布図

表 2-4 竹紙の刊行年別冊数，割合，pH の平均値

年	冊数 N=842	割合	平均 pH 値
1662-1700	23	2.7%	4.0 (0.3)
1701-1750	42	5.0%	4.1 (0.5)
1751-1800	66	7.8%	4.0 (0.6)
1801-1850	76	9.0%	4.2 (0.7)
1851-1900	569	67.6%	4.1 (0.5)
1901-1911	66	7.9%	4.0 (0.5)

()内は標準偏差

次に，自然劣化であるが，宣紙に比べ酸性化が進行していた竹紙について，表 2-4 に刊行年代別の冊数，割合，平均 pH 値を示した。ここから，すべての年代において pH 値は 4.1 前後であることが明らかとなった。書籍は経年劣化を起こすと考えられ，古い年代の方が低い pH 値になると考えられる。中国古代の科学技術書である『天工開物』を参考に清朝の竹紙を試作した報告から，製作時の pH 値は平均 7.5 であることが確認できる¹²⁾。そうすると，この平均 pH 値は製作時の 7.5 より 3.4 も低くなっていることがわかる。そして，酸性物質ごとに pKa（酸解離定数）が決まっているため，書籍の酸性化はある一定の値で止まると考えられるが，まさに現在の清朝の「漢籍」に使用された竹紙はこの状態で，平均 pH4.1 という一定の値で停止していることが明らかとなった。

2.3.2.2 各書籍の本文紙との pH 値の比較

表 2-5 に自然劣化により酸性化する竹紙，宣紙，和紙，洋紙（非木材パルプ紙）の平均 pH 値の比較を示す。「漢籍」に使用されている竹紙は pH 値が 4.1，宣紙は 5.3，「和書」に使用されている和紙は 5.8，「洋書」に使用されている洋紙（非木材パルプ紙）は 5.2 であった。竹紙の pH の平均値は，同じ自然劣化の宣紙より 1.2，和紙より 1.7，洋紙（非木材パルプ紙）より 1.1 の数値が低い。pH 値は 1.0 違う

と紙の寿命は 2～5 倍違う¹⁰⁾といわれている。そのため、竹紙は大変状態が悪いといえる。

表 2-5 自然劣化により酸性化した本文紙の平均 pH 値

	竹紙 N=842	宣紙 N=538	和紙 N=112	洋紙 N=168
pH値	4.1(0.5)	5.3(0.6)	5.8(0.6)	5.2(0.5)

()内は標準偏差

表 2-6 に各書籍のパルプ紙の平均 pH 値を示す。1800 年代後半以降に刊行され、木材パルプが使用され劣化が進んでいる紙の pH 値は、「漢籍」が 3.9、「和書」が 4.0、「洋書」が 4.4 で、各書籍とも pH 値は低下していた。

表 2-6 各書籍のパルプ紙の平均 pH 値

	漢籍 N=90	和書 N=7	洋書 N=69
pH値	3.9(0.7)	4.0(0.8)	4.4(0.6)

()内は標準偏差

以上の結果から、竹紙の「漢籍」と、明礬や硫酸アルミニウムにより酸性化が進行しているパルプ紙の各書籍は、同じ年代に刊行された宣紙、和紙、洋紙（非木材パルプ紙）を使用した書籍よりも酸性化が進んでいることが明らかとなった。

2.3.2.3 書籍の各部位の pH 値

表 2-7 に筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」の竹紙と宣紙、「和書」の和紙、「洋書」の洋紙（非木材パルプ紙）について、各部位の平均 pH 値を示す。どの部位においても竹紙が最も pH 値が低く、すべての部位において pH4.0 台であった。そして、中央の頁における小口の地と頁の中央の値の差は、他の紙に比べ最も離れており 0.7 離れていた。「漢籍」の宣紙と「和書」の和紙は、同程度の pH 値で、小口が 5.5~5.6 に対して、頁の中央の値は 6.0~6.1 で、その差は 0.4~0.5 であった。「洋書」の洋紙（非木材パルプ紙）は 1 冊だけのため参考として挙げるが、「漢籍」や「和書」とは異なり、小口が最も pH 値が高く、喉の中央が最も pH 値が低かった。

表 2-7 竹紙，宣紙，和紙，洋紙（非木材パルプ紙）における各部位の平均 pH 値

		漢籍		和書	洋書
		竹紙 N=52	宣紙 N=40	和紙 N=23	洋紙 (非木材パルプ紙) N=1
1 頁 目	小口の地	4.3(0.5)	5.6(0.7)	5.6(0.5)	5.2
	頁の中央	4.8(0.5)	6.0(0.7)	6.1(0.4)	5.2
	喉の中央	4.8(0.5)	6.0(0.8)	5.9(0.5)	4.8
中 央 の 頁	小口の地	4.1(0.5)	5.6(0.8)	5.5(0.6)	5.2
	頁の中央	4.8(0.5)	6.0(0.8)	6.0(0.4)	5.0
	喉の中央	4.6(0.5)	5.8(0.8)	5.7(0.5)	4.6

()内は標準偏差

表 2-8 に、筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」，「和書」，「洋書」のパルプ紙における、各部位の平均 pH 値を示す。「漢籍」においては、各部位が全体的に同じ値である。「和書」においては、若干小口の地の pH 値が低下しているが、和紙と比較すると大きな差は見られず、すべての部位が同じ値である。「洋書」においては、小口の地が他よりも pH 値が高く、喉の中央と比較すると 0.4~0.5 高い。これは、経年図書における pH 値分布に関する先行研究²⁾と同じ傾向となった。

表 2-8 各書籍のパルプ紙における各部位の平均 pH 値

		漢籍 N=12	和書 N=5	洋書 N=20
1 頁 目	小口の地	4.0(0.3)	4.4(0.5)	4.6(0.4)
	頁の中央	3.9(0.4)	4.6(0.4)	4.4(0.5)
	喉の中央	3.8(0.4)	4.3(0.5)	4.2(0.5)
中 央 の 頁	小口の地	3.8(0.4)	4.3(0.3)	4.5(0.5)
	頁の中央	3.8(0.5)	4.5(0.2)	4.3(0.5)
	喉の中央	3.7(0.5)	4.4(0.2)	4.0(0.5)

()内は標準偏差

以上から、最も酸性化が進行しているのは「漢籍」の竹紙であることが明らかとなった。そして、「漢籍」の竹紙と宣紙、「和書」の和紙において、他の部位より小口が酸性化していることから、先行研究で分析されているように大気汚染の影響が考えられる。

2.3.2.4 巻号別の pH 値

利用による pH 値の違いを明らかにするため、開架式で貸し出しサービスを行っている三田メディアセンターの「漢籍」の各本文紙における巻号別の平均 pH 値を表 2-9 に示す。竹紙、宣紙、パルプ紙のすべてにおいて、巻号の違いにより pH 値の差はなかった。ここから利用による酸性化に違いがないことを確認した。

表 2-9 各本文紙における巻号別の平均 pH 値

	1冊構成	第1巻	中央の巻
竹紙 N=842	4.1(0.5) N=136	4.0(0.5) N=353	4.1(0.5) N=353
宣紙 N=538	5.3(0.5) N=40	5.2(0.6) N=249	5.3(0.6) N=249
パルプ紙 N=90	4.1(0.7) N=12	3.9(0.7) N=39	3.8(0.7) N=39

()内は標準偏差

2.3.3 耐折強さ（官能試験）

表 2-10 に三田メディアセンターの竹紙、宣紙、和紙、洋紙（非木材パルプ紙）の耐折強さ（官能試験）を示す。すべての紙において Good が 95%以上あり、耐折強さ（官能試験）の状態は大変良好であった。斯道文庫の「漢籍」においても、竹紙は 99.0%、宣紙はすべてが Good で大変良好な状態だった。また、筑波大学附属図書館においても同様に、「漢籍」では、竹紙は 95.9%、宣紙は 99.4%が Good だった。「和書」の和紙はすべてが Good で、大変状態が良好であった。和紙は約 100～500 年前の書籍でも強度を保っていることが明らかとなった。

表 2-10 竹紙、宣紙、和紙、洋紙（非木材パルプ紙）の耐折強さ（官能試験）

	竹紙 (N=842)		宣紙 (N=538)		和紙 (N=112)		洋紙（非木材パルプ紙） (N=168)	
	冊数	割合	冊数	割合	冊数	割合	冊数	割合
Good	807	95.9%	535	99.4%	112	100.0%	162	96.4%
Fair	34	4.0%	3	0.6%	0	0.0%	6	3.6%
Bad	1	0.1%	0	0.0%	0	0.0%	0	0.0%
合計	842	100.0%	538	100.0%	112	100.0%	168	100.0%

次に、表 2-11 に三田メディアセンターの「漢籍」、「和書」、「洋書」のパルプ紙の耐折強さ（官能試験）の比較を示す。同じパルプ紙であるが、「漢籍」のパルプ紙が最も状態が良く Good が 77.8%であった。次いで「洋書」のパルプ紙の状態が良く 56.5% が Good であった。「和書」はパルプ紙の数が少ないため一概に他と比較はできないが、状態が最も悪く Good は 28.6%という結果だった。

斯道文庫の「漢籍」のパルプ紙は全てが Good だった。しかし、調査対象数が 6 冊と少ないため、この結果から状態が良好とはいえない。

筑波大学附属図書館の「漢籍」のパルプ紙は、Good が 71.4%、Fair が 28.6%、Bad はなかった。三田メディアセンターの結果と同じ傾向となった。

表 2-11 「漢籍」、「和書」、「洋書」のパルプ紙の耐折強さ（官能試験）

	漢籍 (N=90)		和書 (N=7)		洋書 (N=69)	
	冊数	割合	冊数	割合	冊数	割合
Good	70	77.8%	2	28.6%	39	56.5%
Fair	18	20.0%	4	57.1%	26	37.7%
Bad	2	2.2%	1	14.3%	4	5.8%
合計	90	100.0%	7	100.0%	69	100.0%

2.3.3.1 pH 値と耐折強さ（官能試験）の関係

pH 値が低下し、酸性化が進行しているパルプ紙においては、他の紙よりも耐折強さ（官能試験）は低下していた。表 2 - 12 に「漢籍」のパルプ紙における pH 値別の耐折強さ（官能試験）の判別割合を示す。各 pH 値において Good と判断された割合を比較すると、pH 値が高くなるに従い、割合が高くなっていくことがわかる。ここから、パルプ紙においては、pH 値と耐折強さ（官能試験）の相関性が認められた。

表 2 - 12 パルプ紙の pH 値別の耐折強さ（官能試験）の判別割合

pH値	耐折強さ（官能試験）			冊数
	Good (N=70)	Fair (N=18)	Bad (N=2)	
2	0 0.0%	2 100.0%	0 0.0%	2
3	39 70.9%	14 25.5%	2 3.6%	55
4	18 90.0%	2 10.0%	0 0.0%	20
5	13 100.0%	0 0.0%	0 0.0%	13
(N=90)				

一方、竹紙もパルプ紙同様、他の紙より pH 値が低下し、酸性化が進行していた。しかし、耐折強さ（官能試験）は良好で、95.9%が Good と判断された。表 2 - 13 に竹紙における pH 値別の耐折強さ（官能試験）の判別割合を示す。パルプ紙ほど明確な差はないが、各 pH 値において Good と判断された割合を比較すると、pH 値が低い pH3.0, 4.0 台は 95%台に対し、pH5.0 台は約 98%, pH6.0 と 7.0 は 100.0% であり、pH 値が高くなるに従い、割合が高くなっていく傾向が見られる。ここから、竹紙においても、pH 値と耐折強さ（官能試験）の相関性が認められた。

表 2 - 13 竹紙の pH 値別の耐折強さ（官能試験）の判別割合

pH値	耐折強さ（官能試験）			冊数
	Good (N=807)	Fair (N=34)	Bad (N=1)	
3	450 95.7%	20 4.3%	0 0.0%	470
4	306 95.6%	14 4.4%	0 0.0%	320
5	46 97.9%	0 0.0%	1 2.1%	47
6	3 100.0%	0 0.0%	0 0.0%	3
7	2 100.0%	0 0.0%	0 0.0%	2
(N=842)				

竹紙がパルプ紙に比べ耐折強さ（官能試験）が良好な状態である理由のひとつに、繊維の状態が関わっていると思われる。木材パルプの材料は竹よりも繊維が短い。そのため竹紙は繊維がパルプ紙より長い状態で残っている。竹紙は初期強度が高いため、現在も耐折強さ（官能試験）が Good の状態のものが多いと考えられる。

2.3.4 書口の裂け

「漢籍」に使用されている本文紙の書口が裂けている状態を表 2-14 に紙種別に示す。裂けている割合が高いものは筑波大学附属図書館の竹紙と宣紙で、その割合は 10.0%程度である。その他の割合は 5%台以下にすぎない。このように、書口が裂けている書籍の冊数が少ないため、「漢籍」の紙種による書口の裂けやすさの傾向は判断できない。書口の裂けは閲覧などの利用が破損の主原因と考えられる。

表 2-14 「漢籍」に使用されている本文紙の紙種別の書口の裂け

	三田メディアセンター (N=1,470)			斯道文庫 (N=323)			筑波大学附属図書館 (N=104)		
	竹紙 (N=842)	宣紙 (N=538)	パルプ紙 (N=90)	竹紙 (N=202)	宣紙 (N=115)	パルプ紙 (N=6)	竹紙 (N=52)	宣紙 (N=40)	パルプ紙 (N=12)
冊数 (冊)	13	10	2	10	3	0	5	4	0
割合	1.5%	1.9%	2.2%	5.0%	2.6%	0.0%	9.6%	10.0%	0.0%

2.3.5 「漢籍」における大気汚染物質の定量分析

半定量イオン試験紙を用いて、硫酸以外の大気汚染物質である亜硫酸、硝酸、亜硝酸を試験紙の色の変化で濃度の推定をした。表 2-15 に結果を示す。宣紙の「漢籍」においては、硝酸は小口では 25 mg/l、頁の中央部では 20 mg/l、亜硝酸と亜硫酸は 0mg/l 未満だった。竹紙の「漢籍」においては、硝酸は小口では 15mg/l、頁の中央部分では 10mg/l、亜硝酸と亜硫酸は 0mg/l 未満だった。

二酸化窒素 (NO₂) は紙内の水分と反応して硝酸 (HNO₃) を生成する。この結果から、先行研究で分析されていたように、「漢籍」は大気汚染物質が含まれていると考えられる。これは長い年月のなかで、大気汚染物質が付着したと推測される。

表 2-15 試験紙による硝酸，亜硝酸，亜硫酸の推定濃度

単位mg/l		硝酸	亜硝酸	亜硫酸
宣紙	小口	25	0	0
	頁の中央部	20	0	0
竹紙	小口	15	0	0
	頁の中央部	10	0	0

2.4 まとめ

2.4.1 「漢籍」の本文紙の原料繊維種別の酸性劣化状態

各書籍の本文紙について、「漢籍」は竹紙，宣紙，パルプ紙，「和書」は和紙とパルプ紙，「洋書」は洋紙（非木材パルプ紙）とパルプ紙に分けて，酸性劣化状態を調査した。その結果，「漢籍」の竹紙と，各書籍のパルプ紙は，同じ年代に刊行された宣紙，和紙，洋紙（非木材パルプ紙）を使用した書籍よりも酸性化が進んでいることが明らかとなった。パルプ紙は，明礬や硫酸アルミニウムが酸性化の進行の原因である。一方，竹紙は自然劣化による酸性化であり，同じ自然劣化である宣紙，和紙，洋紙（非木材パルプ紙）よりもかなり酸性化が進行していることが明らかとなった。

耐折強さ（官能試験）については，他の紙よりも強い酸性状態であるパルプ紙においては低下しているが，竹紙は利用に耐えられる強度を保っていることが明らかとなった。しかし，竹紙における pH 値別の耐折強さ（官能試験）の判別割合を比較した結果，竹紙においても pH 値と耐折強さ（官能試験）の相関性が認められ，pH 値が低下し酸性化が進行するに従い，紙の強度も低下することが確認できた。そのため，竹紙においても pH 値の低下を防ぐ対応が必要であることが明らかとなった。

そして，清朝は約 250 年の歴史があるが，「漢籍」の本文紙に使用されている竹紙はすべての年代において平均 pH4.1 という一定の値で停止していることも明らかとなった。

2.4.2 書庫環境と利用規則の違いが「漢籍」の酸性化へ与える影響

開架で貸出サービスを行っている慶應義塾大学三田メディアセンターの「漢籍」と、閉架で閲覧サービスのみを行っている筑波大学附属図書館と慶應義塾大学附属研究所斯道文庫の「漢籍」の酸性化の状態を調査し比較した。その結果、本文紙が竹紙とパルプ紙については、3つの機関とも同程度のpH値を示した。宣紙については、三田メディアセンターが5.3、斯道文庫が5.2であったのに対し、筑波大学附属図書館は5.6と少し差があったが、誤差の範囲と言える。その他の、耐折強さ（官能試験）、書口の裂けなども3つの機関に差がなかったことから、書庫環境と利用規則の違いは「漢籍」の酸性化へ影響を与えていないことが明らかとなった。また、巻号別による平均pH値を分析した結果、巻号の違いによるpH値の差は確認できなかったことから利用による酸性化の影響も確認できなかった。

2.4.3 「漢籍」の大気汚染物質の影響

2つの頁と3つの部位、合計6ヶ所のpH測定を行い、部位による酸性化の状態を明らかにすることと、半定量イオン試験紙を用いて、竹紙と宣紙の「漢籍」に対して、亜硫酸、硝酸、亜硝酸濃度を推定することで、「漢籍」における大気汚染物質の影響を明らかにすることを試みた。

一つの頁につき、小口の地、頁の中央、喉の中央の3ヶ所を測定した結果、「漢籍」の竹紙と宣紙、「和書」の和紙において、頁の中央と喉の中央に比べ、外周部である小口の地のpH値が低いことが明らかとなった。また、木材パルプ紙を用いた書籍においては、特に外周部の小口が酸性化しているのではなく、全体的にpH値が低下していた。

そして、半定量イオン試験紙により、竹紙と宣紙の「漢籍」に対して、亜硫酸、硝酸、亜硝酸の濃度を推定した結果、亜硫酸と亜硝酸は検出されなかったが、硝酸は宣紙の「漢籍」の小口では25 mg/l、頁の中央部では20 mg/l、竹紙の「漢籍」の小口では15 mg/l、頁の中央部分では10 mg/lであった。

以上の結果から、「漢籍」は大気汚染物質の影響を受けていると考えられる。

引用, 参考文献

- 1) 木部徹. 東京大学東洋文化研究所所蔵『漢籍・中国書』の劣化調査と補修 (中間報告). アジア古籍保全講演会記録集, 東京大学東洋文化研究所図書室編. 東京大学東洋文化研究所, 2008, p. 145-164.
- 2) 佐々木英由実, 李壇, 稲葉政満. 経年図書の一頁内および冊子内における硫酸及び有機酸イオン量と pH の分布. 文化財保存修復学会誌. 2013, vol. 57, p. 21-30.
- 3) 慶應義塾図書館. “各種文庫: 門野重九郎狂歌文庫”.
<http://www.mita.lib.keio.ac.jp/collection/bunko.html#kadonochokyurokyokabunko> (参照 2015-8-4)
- 4) 田中俊郎. リッペンズ・コレクション. 塾. 1984, vol. 125, p. 125
- 5) 永青文庫寄託坦堂文庫目録漢籍経部. 斯道文庫論集. 1993, vol. 28, p. 229-344.
- 6) 堀川貴司. 書誌学入門: 古典籍を見る・知る・読む. 勉誠出版, 2010, 263p.
- 7) 胡道静編. 简明古籍辞典. 齐鲁书社, 1989, 402p.
- 8) 長澤規矩也編著. 図書学辞典. 三省堂, 1979, 174p.
- 9) 日本図書館協会資料保存委員会編. 資料保存の調査と計画. 日本図書館協会, 2009, 141p.
- 10) 園田直子編. 紙と本の保存科学. 岩田書院, 2009, 216p.
- 11) 潘吉星. 中国造纸技术史稿. 文物出版社, 1979, 252p.

-
- 12) 有吉正明, 佐味義之. 自然発酵による竹紙の試作. 高知県紙産業技術センター報告. 2007, vol. 12, p. 76-81.

3 竹紙を使用した「漢籍」の酸性化の要因

3.1 本章の背景と目的

第2章では、1911年以前に刊行された「漢籍」、「和書」、「洋書」について、使用されている本文紙の紙種による酸性化の状態の違いを明らかにした。その結果、「漢籍」の竹紙と各書籍のパルプ紙は、酸性化が進行していた。

各書籍のパルプ紙の酸性化の原因は、サイズ剤の定着助剤として使用されてきた明礬や硫酸アルミニウムが弱酸性であるため、それによる酸加水分解の進行及び単糖の酸化による酸性化と考えられる。一方、硫酸アルミニウムが添加されていない「漢籍」の竹紙の酸性化は、空気中の酸素によるゆっくりとした酸化が引き起こす自然劣化であると考えられる。

本章では第2章の結果を受け、明礬や硫酸アルミニウムなどの添加がないにも関わらず、自然劣化により他の本文紙より酸性化が進行している竹紙について、酸性化が進行する原因を明らかにすることを目的とする。

現在、酸性化した書籍への対処法の一つに、酸性の本紙にアルカリ性紙を隣接させることにより、カルシウム成分を酸性紙に移行させ¹⁾、硫酸アルミニウム成分をアルカリ性紙に移行させる研究²⁾から開発された炭酸カルシウム入りシートを書籍に挟み中性化させる方法があり、紙の酸性化の抑制にカルシウムは効果があると考えられている。そのため、カルシウム化合物の種類と含有量に焦点を当て、その原因を分析する。

3.2 調査方法

3.2.1 試料

実験の試料には、書籍に使用されている本文用紙を想定し、市販の2種類の現代竹紙（両試料とも孟宗竹を原料とし、原料、紙とも生産地は京都府である。AとBの違いは、Aは「漢籍」に使用されている本文紙の厚さに近く、目視では原料繊維を確認できない。一方、Bは目視で原料繊維を確認できる。）、楮紙（越中楮を原料とし、原料、紙とも生産地は富山県）、非塗工の印刷用紙（日本製紙製、オペラクリームマックス）、コート紙（日本製紙製、オーロラコートA2）を用いた。これ

に清朝期に刊行された「漢籍」の本文紙の竹紙と宣紙も加えて全対象試料とした。

各試料の物性は表 3-1 に示す。

表 3-1 試料の物性

試料	製造工程	坪量 (g/m ²)	寸法 (mm×mm)	厚さ (mm)
現代竹紙 A (EPMA, X 線回折, 熱重量測定に使用)	手漉き	14.5	540×420	0.017
現代竹紙 B (X 線回折のみ使用)	手漉き	32.2	910×610	0.110
楮紙	手漉き	16.4	920×620	0.028
コート紙	機械漉き	86.6	300×210	0.072
印刷用紙	機械漉き	76.9	300×210	0.111

3.2.2 調査の手順

竹紙の酸性化の原因を明らかにするため、紙の酸性化の抑制に効果があると考えられているカルシウムについて、3つの調査を行った。

第一に、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) を使用して、各試料に含まれるカルシウムの濃度を調査した。

第二に、X 線回折装置を使用して、各試料に含まれるカルシウム化合物の種類を調査した。

第三に、熱重量測定装置を使用して、各試料のカルシウム化合物の含有量を調査した。

3.2.3 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) による測定方法

電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro-Analyzer, EPMA) とは、電子線を試料に照射することにより発生する特性 X 線の波長と強度から、

試料の構成元素を分析することができる装置である³⁾。X線強度は質量濃度に比例するため、この装置を用いて各試料のX線強度を測定することで、各試料に含まれるカルシウムの有無と濃度を測定できる。試料に導電性を与えるため、試料を5 mm幅に裁断したものに、プラチナ (Pt) をイオンスパッタにより紙試料表面にコートし測定した。装置は日本電子製 JXA-8530F Electron Probe Micro-Analyzer を使用した。

3.2.4 X線回折装置による測定方法

X線回折装置は、試料にX線を照射する際に、散乱線が互いに干渉しておきる回折現象により、原子配列に関する情報が得られ、結晶構造や構成成分を同定できる^{4, 5)}。そのためこれを用いて、各紙試料、シュウ酸カルシウム、炭酸カルシウムのX線回折パターンの測定を行った。X線回折装置はBrukerAXS (D8 ADVANCE/TSM)を使用した。

竹紙は密度が低いため、各試料を直径13 mmの円形となるようにパンチし、数枚を重ね、真空ポンプ付き油圧ジャッキを使って1tの荷重を約1分間かけ、高密度の積層試料を作製した。

3.2.5 熱重量測定装置による測定方法

熱分析はJIS K 0129 : 2005 (熱分析通則) において“物質の温度を一定のプログラムによって変化させながら、その物質のある物理的性質を温度の関数として測定する一連の技法の総称 (ここで、物質とはその反応生成物も含む)。”と定義されている。この熱分析により、加熱による測定試料の重量変化を測定し、カルシウムの含有量を測定することを試みた。紙に含まれると推測されるカルシウム化合物は、炭酸カルシウム、シュウ酸カルシウムなどであり、この2種の化合物もそれぞれ試料とした。また、竹にはリグニンが多く含まれているため、試料の竹紙にリグニンが含まれている可能性がある。そのため、リグニンの反応温度を調査するため、リグニンが18%含まれているサーモメカニカルパルプとリグニンが含まれていない漂白クラフトパルプも試料とした。

使用した各試料の質量を表3-2に示す。

表 3-2 試料の質量

試料	1 回目	2 回目
現代竹紙 A	5.63	5.41
楮紙	5.38	6.04
コート紙	17.33	16.67
印刷用紙	7.58	7.55
清朝竹紙	6.31	6.74
清朝宣紙	6.29	6.18
炭酸カルシウム	8.22	—
シュウ酸カルシウム	19.31	—
漂白クラフトパルプ	5.84	—
サーモメカニカルパルプ	5.98	—

単位 (mg)

測りとした試料は白金パンに入れ、各試料 2 回ずつ測定した。装置は、Seiko Instruments Inc. EXSTAR 7000 : TG/DTA7300 : X-DSC7000 を使用し、試料周囲の気体は空気とした。温度範囲は 0℃から 1000℃までとし、昇温速度は 20℃/分とした。

3.3 測定結果

3.3.1 電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) による測定結果

電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) により測定した各試料の特性 X 線強度の結果を、図 3-1~6 に示す。カルシウム (Ca) について、最も高い強度が観測されたものはコート紙である。次いで印刷用紙、楮紙、清朝宣紙と続き、試料として用意した現代竹紙 A と清朝の「漢籍」に使用されていた竹紙 (清朝竹紙) から

はカルシウムのピークがほとんど観測できなかった。

図に示されているプラチナ (Pt) のピークはイオンスパッタ処理を行った時のプラチナ (Pt) である。同時に処理を行ったため、全てにおいて質量濃度が 10~14% と概ね同じ値を示した。そのため、プラチナ (Pt) を基準とし、プラチナ (Pt) に対するカルシウム (Ca) の比率を算出した。印刷用紙を 100.0% としたときの相対値を表 3-3 に示す。コート紙は印刷用紙の約 1.5 倍の 153.5% となった。それに対し、楮紙は 17.3%，清朝宣紙は 9.1% と低い比率であった。特に竹紙は現代竹紙 A も、清朝の「漢籍」に使用されている竹紙（清朝竹紙）も約 2.0% と大変低かった。これより、他の紙に比べ、竹紙はカルシウムの濃度が大変低いことが明らかとなった。

表 3-3 印刷用紙を 100% としたときの各試料のカルシウムの相対値

試料	比率 (%)
現代竹紙 A	2.4%
楮紙	17.3%
コート紙	153.5%
印刷用紙	100.0%
清朝竹紙	2.1%
清朝宣紙	9.1%

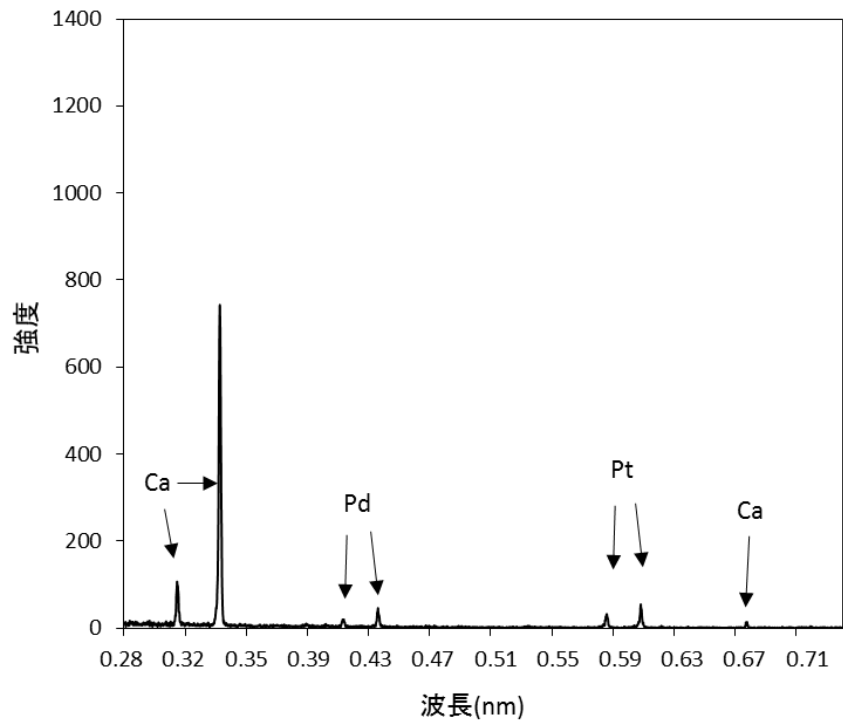


図3-1 印刷用紙

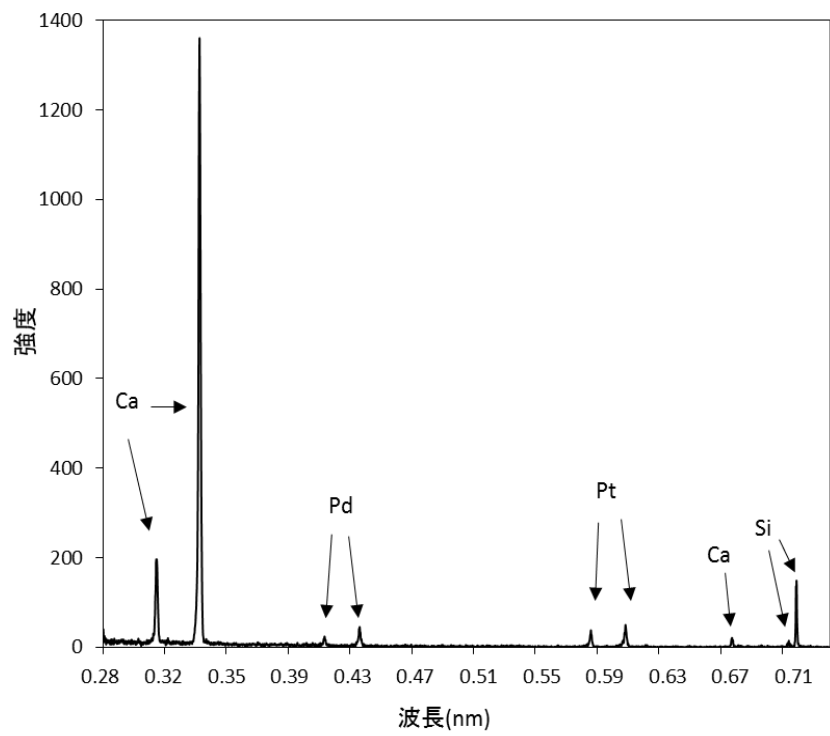


図3-2 コート紙

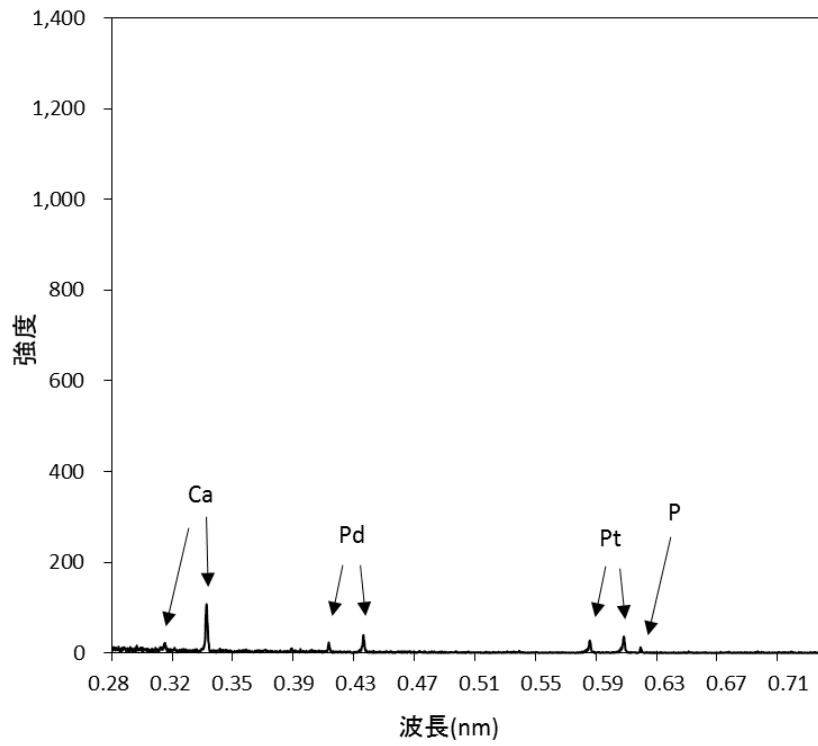


図3-3 楮紙

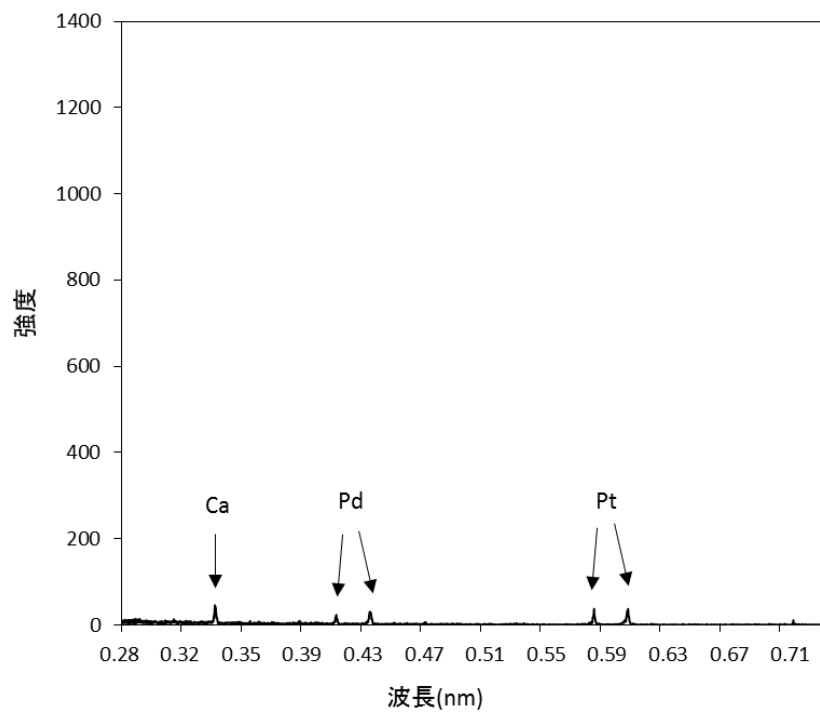


図3-4 清朝の漢籍に使用されている宣紙

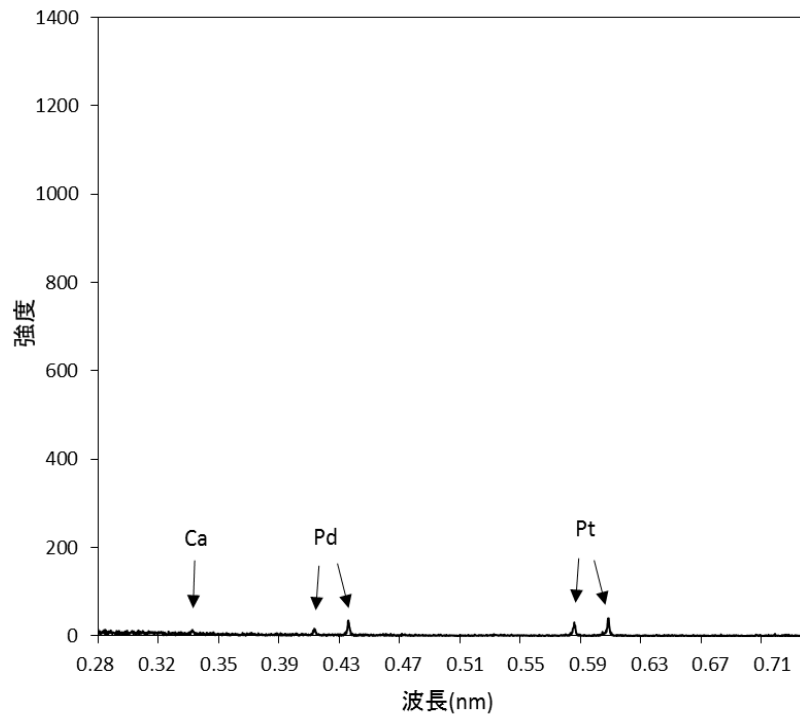


図3-5 竹紙(現代竹紙A)

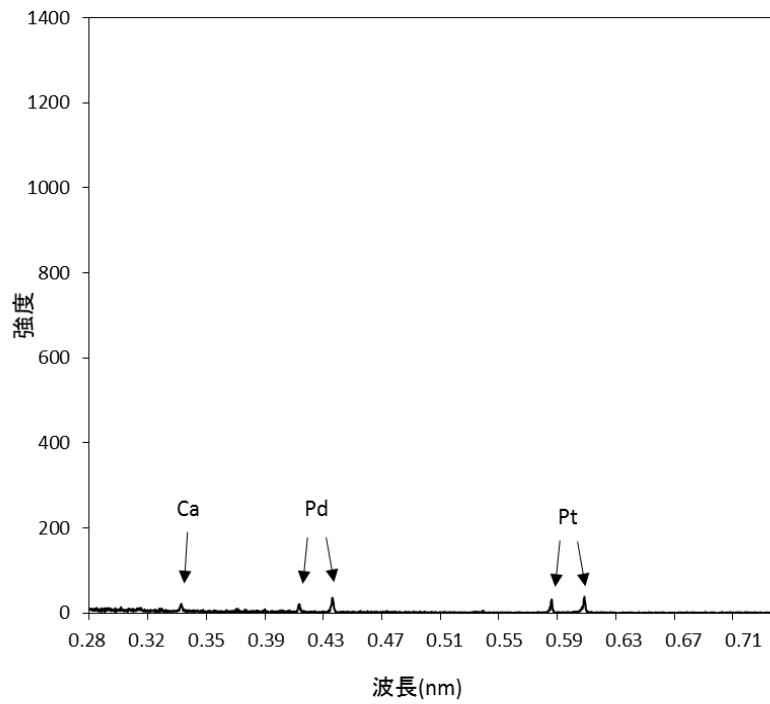


図3-6 清朝の漢籍に使用されている竹紙

3.3.2 X線回折装置による測定結果

図3-7~12に各試料とシュウ酸カルシウム、炭酸カルシウムのX線回折パターンを示す。シュウ酸カルシウムのピークと同じ場所にピークが現れている試料はシュウ酸カルシウムが含まれていることを示す。また、炭酸カルシウムのピークと同じ場所にピークが現れている試料は炭酸カルシウムが含まれていることを示す。

15.5°及び22.3°付近の大きなピークは、紙の原料となる繊維の主たる化学成分であるセルロースの結晶構造に由来する。その他の繊維の成分としてヘミセルロースとリグニンがあるが、いずれも結晶構造を持たないためピークは検出されない。シュウ酸カルシウムの主なピークは15.0°、24.4°、30.0°、36.0°、38.2°付近である。炭酸カルシウムの主なピークは29.4°、35.8°、39.3°付近である。

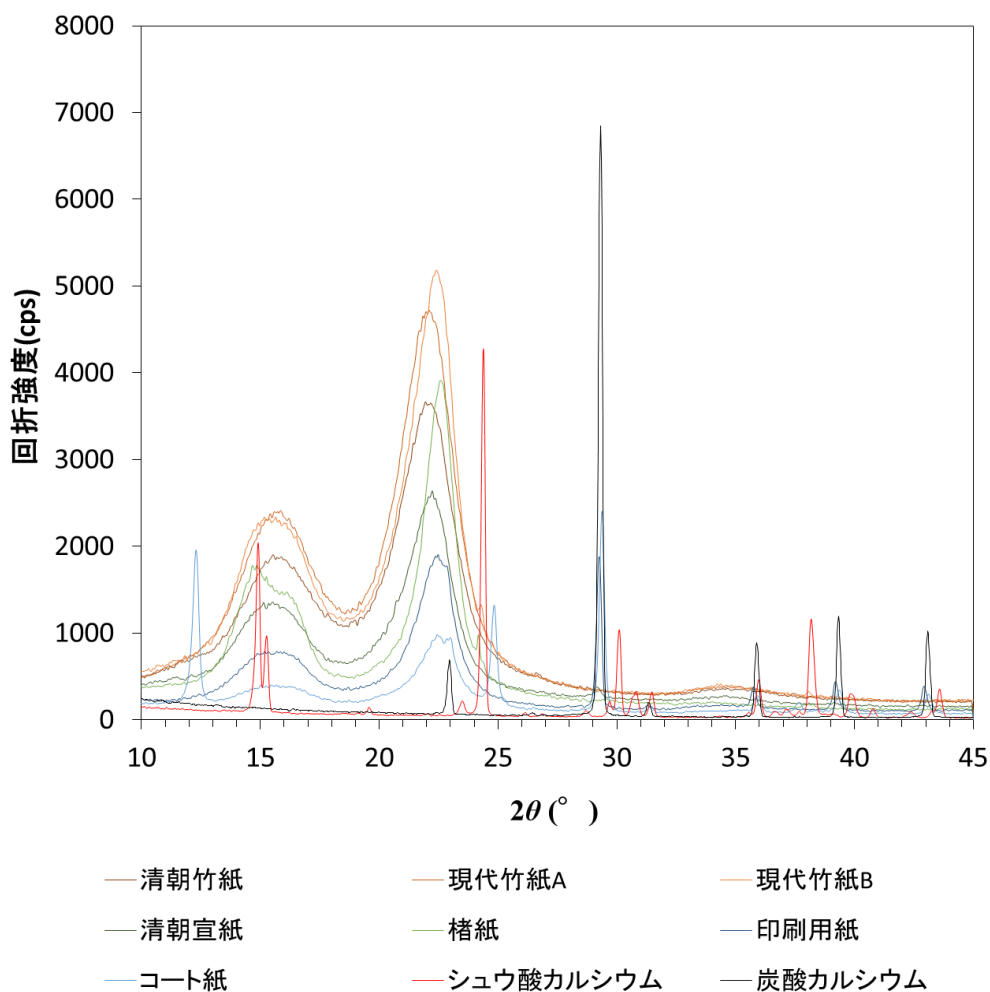


図3-7 各試料とシュウ酸カルシウム、炭酸カルシウムのX線回折パターン

図 3 - 8 に 2θ 角 $13.0\sim 17.0^\circ$ での拡大図を示す。楮紙は $14.6\sim 14.8^\circ$ 付近に若干のピークがあり、シュウ酸カルシウムのピークに一致する。そのため、楮紙にはシュウ酸カルシウムが含まれていると考えられる。

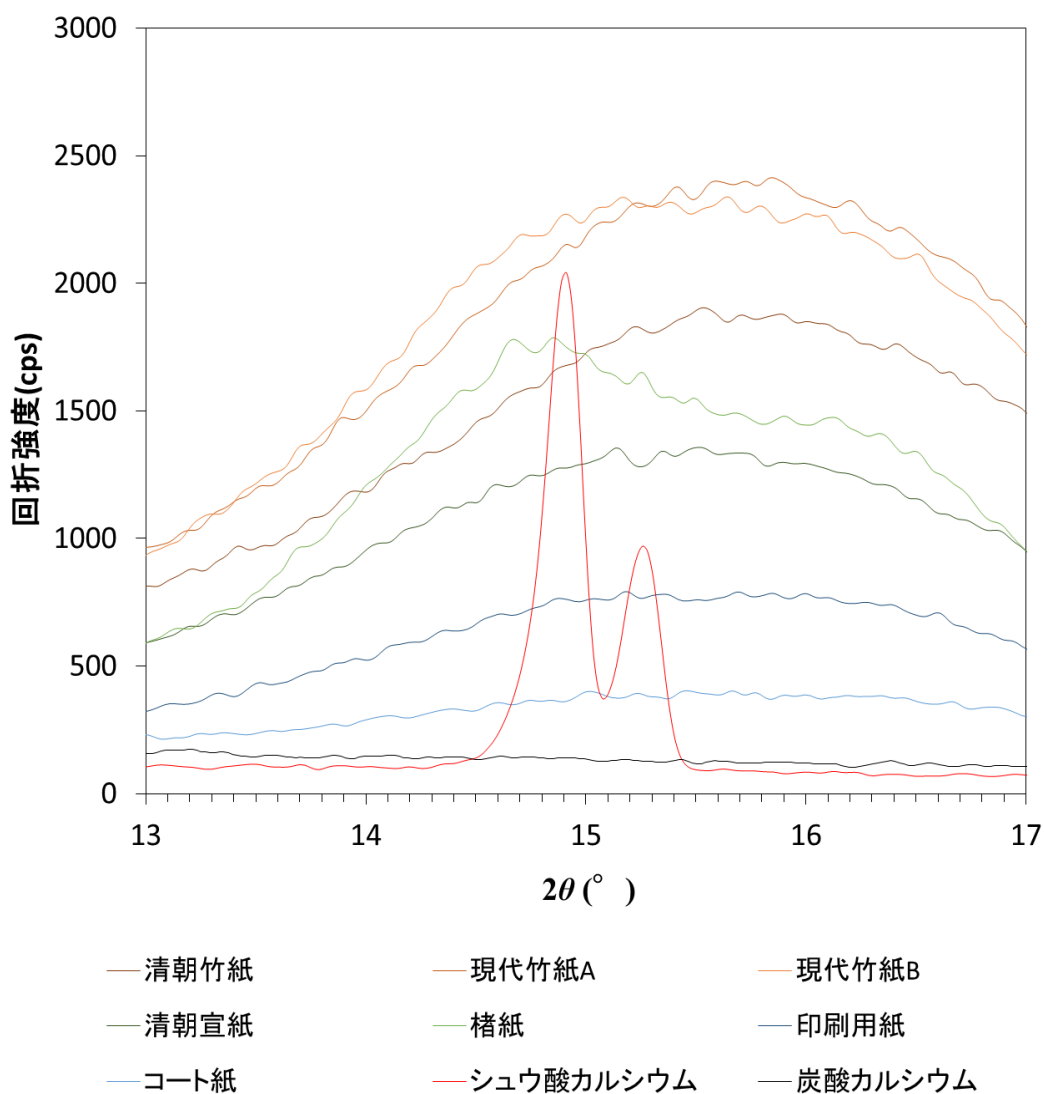


図 3-8 $13.0\sim 17.0^\circ$ の各試料とシュウ酸カルシウム、炭酸カルシウムの X 線回折パターン

図 3 - 9 に 2θ 角 $22.0\sim 26.0^\circ$ での拡大図を示す。 $24.2\sim 24.3^\circ$ のピーク付近に楮紙と現代竹紙 B の若干のピークが確認でき、シュウ酸カルシウムのピークに一致する。このピークから、楮紙と現代竹紙 B に少量のシュウ酸カルシウムが含まれていると考えられる。なお、ピーク角度に若干のずれが見られるが、これは測定の際に回折面（試料表面）の位置をすべての試料で同一にすることが困難であったためである。

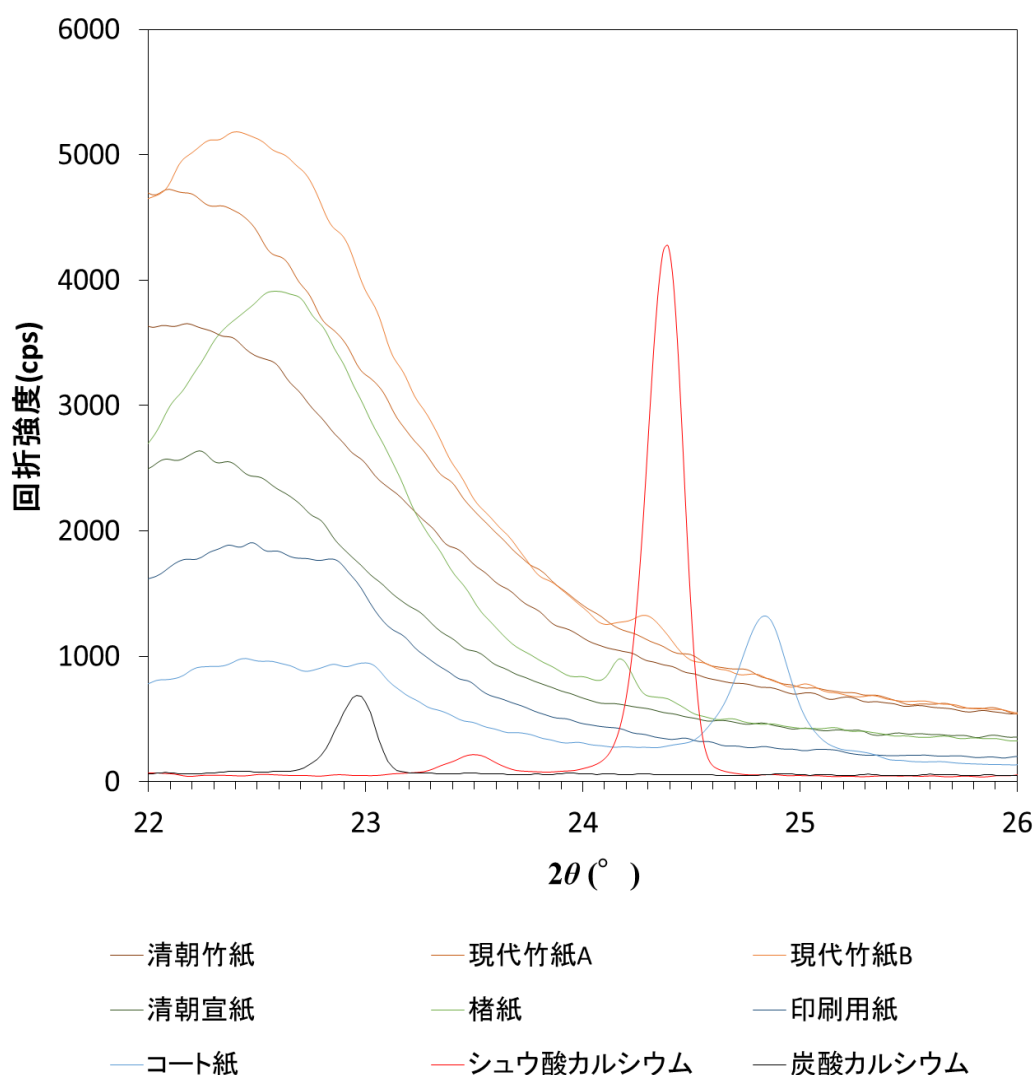


図 3-9 $22.0\sim 26.0^\circ$ の各試料とシュウ酸カルシウム，炭酸カルシウムの X 線回折パターン

図 3 - 10 に 2θ 角 $35.0\sim 40.0^\circ$ での拡大図を示す。シュウ酸カルシウム及び炭酸カルシウム由来の 36.0° 付近のピークがコート紙にも存在するが、コート紙にはその他のシュウ酸カルシウム特有のピークが見られないため、シュウ酸カルシウムは含まれず、このピークは炭酸カルシウム由来であると考えられる。

38.1° 付近には、楮紙と現代竹紙 B の緩いピークが見られる。ここからも、楮紙と現代竹紙 B に少量のシュウ酸カルシウムが含まれていることが確認できた。そして、コート紙と印刷用紙では 35.8° , 39.3° 付近に炭酸カルシウムのピークが見られる。ここから、コート紙と印刷用紙に炭酸カルシウムが含まれていることが確認できた。

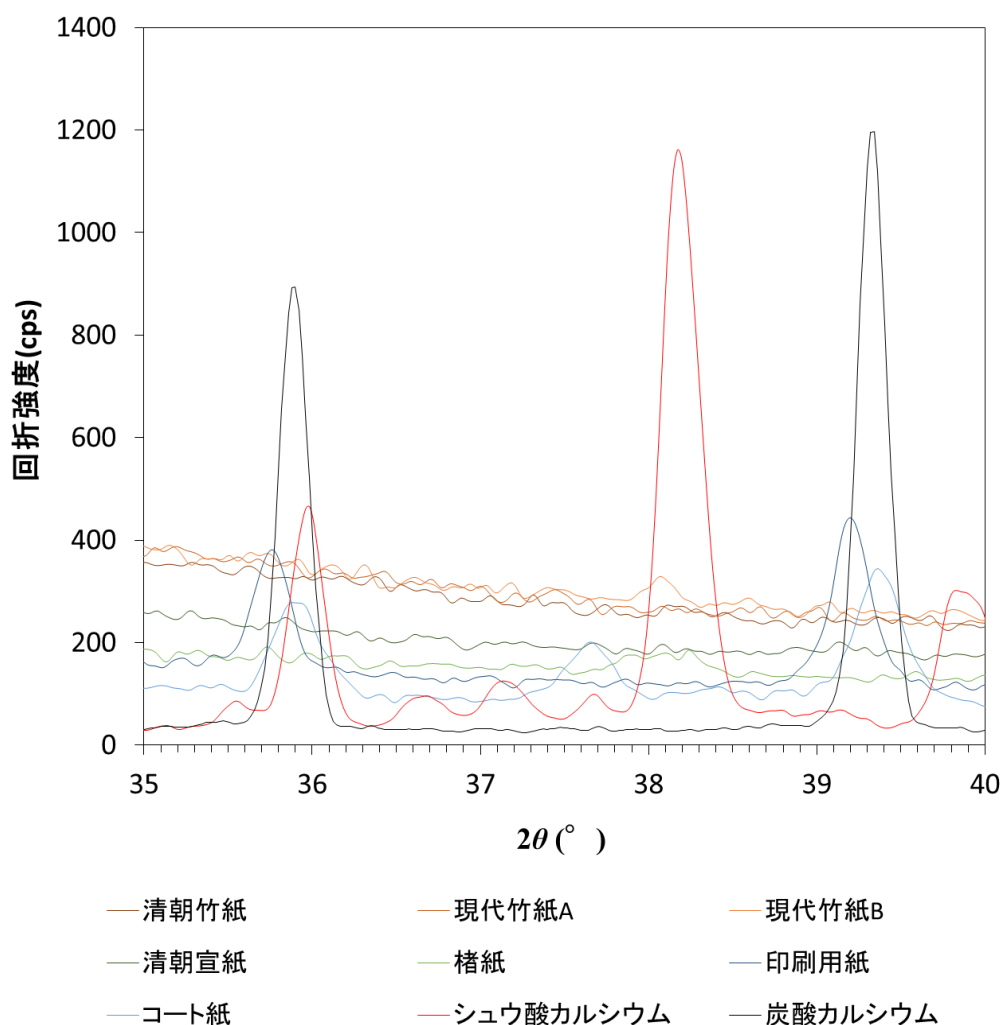


図 3-10 $35.0\sim 40.0^\circ$ の各試料とシュウ酸カルシウム、炭酸カルシウムの X 線回折パターン

図 3 - 11 に 2θ 角 $28.0\sim 32.0^\circ$ での拡大図を示す。 29.4° 付近にピークが現れれば、炭酸カルシウムが含まれていることが示唆される。コート紙，印刷用紙共に 29.4° にピークがあり，炭酸カルシウムのピークと重なっている。このため，コート紙と印刷用紙に炭酸カルシウムが含まれていることを確認した。

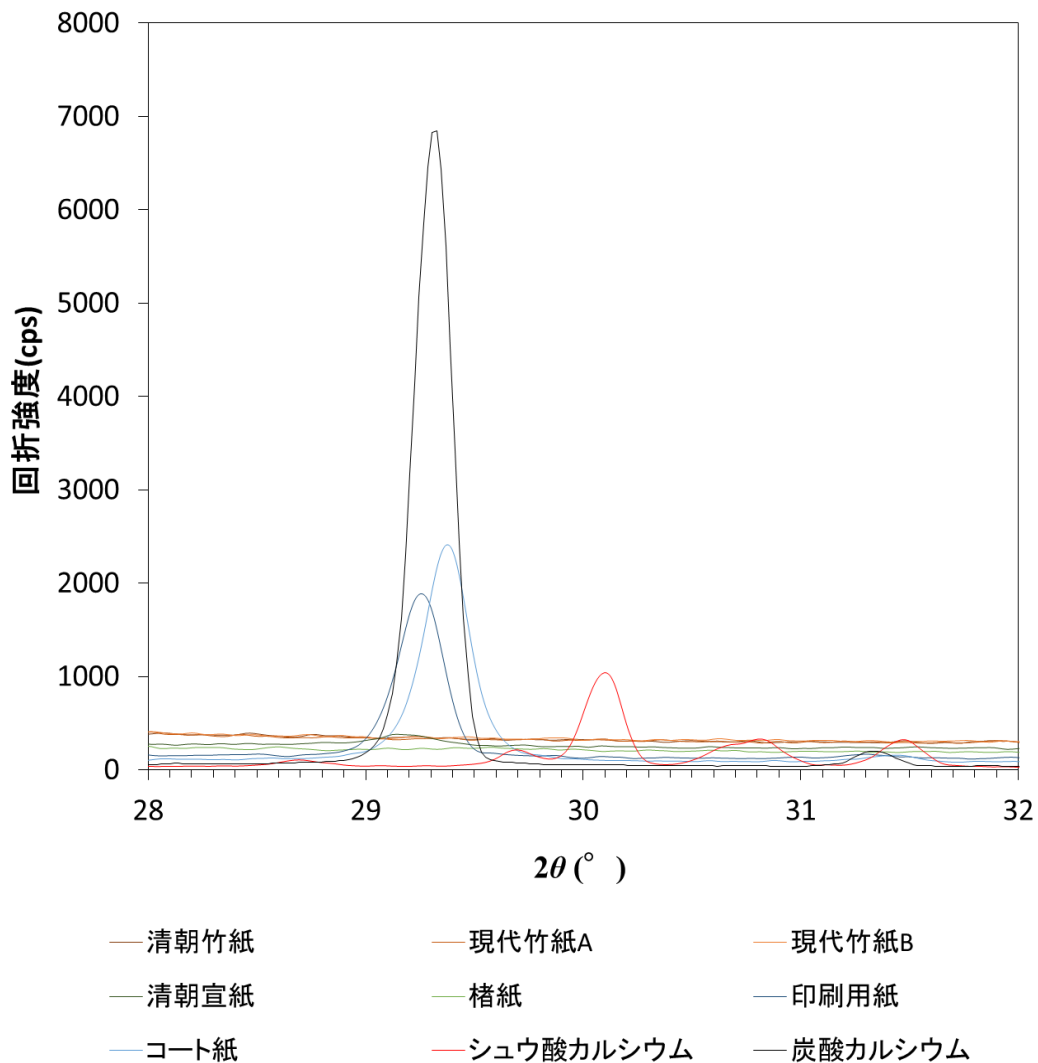


図 3-11 $28.0\sim 32.0^\circ$ の各試料とシウ酸カルシウム，炭酸カルシウムの X 線回折パターン

また、図 3 - 12 に 28.0~30.0° での更なる拡大図を示す。29.4° 付近の炭酸カルシウムのピークと同じ位置に緩やかな清朝宣紙のピークが確認できる。ここから、清朝宣紙にも炭酸カルシウムが含まれていることが確認できた。

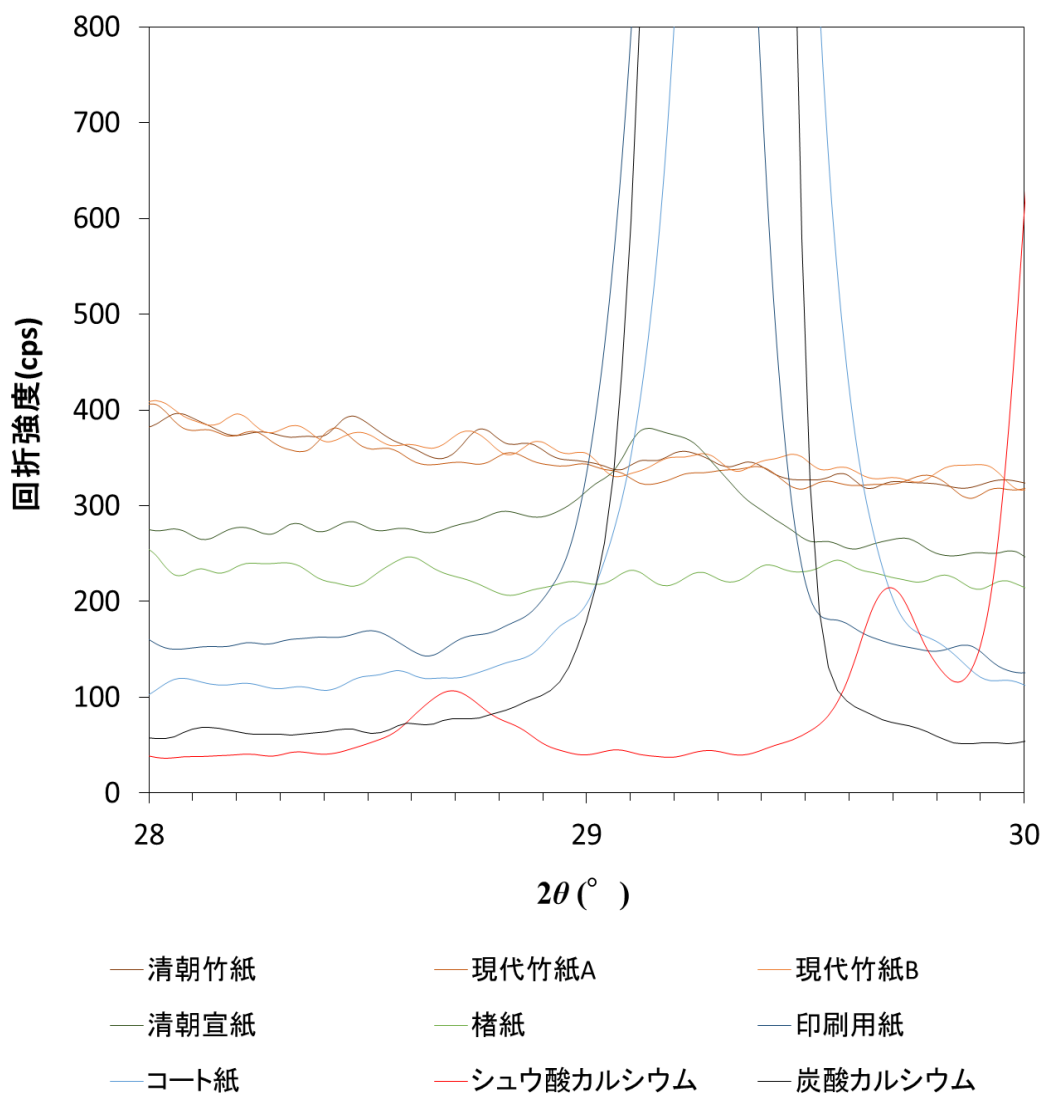


図 3-12 28.0~30.0° の各試料とシュウ酸カルシウム，炭酸カルシウムの X 線回折パターン（拡大図）

以上の X 線回折の結果から、シュウ酸カルシウムは楮紙と現代竹紙 B に少量含まれていることが確認できた。炭酸カルシウムは、コート紙と印刷用紙に多く、清朝宣紙に少量含まれていることが確認できた。この結果は、EPMA から得られた、コート紙と印刷用紙においてカルシウムの濃度が大変高く、次いで楮紙、清朝宣紙の順に高く、竹紙については大変低いという結果と、竹紙以外は合致する。竹紙においては、EPMA でカルシウムが検出された現代竹紙 A と清朝竹紙の両試料とも、X 線回折ではシュウ酸カルシウムのピークも炭酸カルシウムのピークも確認できなかった。しかし現代竹紙 B は、X 線回折パターンからシュウ酸カルシウムが少量含まれていることが確認できた。竹は成長するに従い材質が変化するため、シュウ酸カルシウムの含有量は生年によって異なると考えられる。シュウ酸カルシウムの多寡は原料繊維を採取した際の竹材の生年に依存すると考えられる。

現代竹紙 A と清朝竹紙にカルシウム化合物が含まれているとしても極めて微量である。そのため、熱重量測定を行い、シュウ酸カルシウムと炭酸カルシウムの含有量を測定した。

3.3.3 熱重量測定装置による測定結果

図 3-15 は炭酸カルシウムの熱重量測定の結果である。TG(%) (青色の線) は、試料重量の減少率を示している。DTG (mg/min) (ピンク色の線) は重量の減少速度 (重量減少率の微分値) を示しており、ピークを示す温度付近がその物質の熱分解温度であることを示す。燃焼 (気化反応) がある場合は重量が低下し、その減少率は反応式 (3-1) の各物質の式量の比率で決まる。原子量 $\text{Ca}=40.08$, $\text{C}=12.01$, $\text{O}=16.00$ を基に反応式 (3-1) から熱分解後に残存する酸化カルシウムの重量は、元の炭酸カルシウムの 55.98% であると計算できる。図では、600°C 辺りから 800°C にかけて重量が急激に低下しており、この温度で炭酸カルシウムの熱分解反応 (3-1) が進行することがわかる。800°C 以上の TG 値は、55.60% であり、概ね計算値と一致する。このことを利用し、試料に含まれていた炭酸カルシウムの重量を推定することができる。



図 3-16 はシュウ酸カルシウムの熱重量測定の結果である。120～220℃，400～480℃，600～780℃の辺りに重量の低下がみられる。これは熱分解による以下の反応によるものである。



したがって、各試料において、式 (3-1) の 600℃辺りから 800℃にかけての重量低下が見られた場合は炭酸カルシウムが、120～220℃，400～480℃，600～780℃の辺りに重量低下が見られた場合はシュウ酸カルシウムが含まれている可能性がある。両者が混在する場合、式 (3-1) の反応は式 (3-4) の反応による重量減少を差し引いて、試料に含まれている炭酸カルシウム量を推定する必要がある。

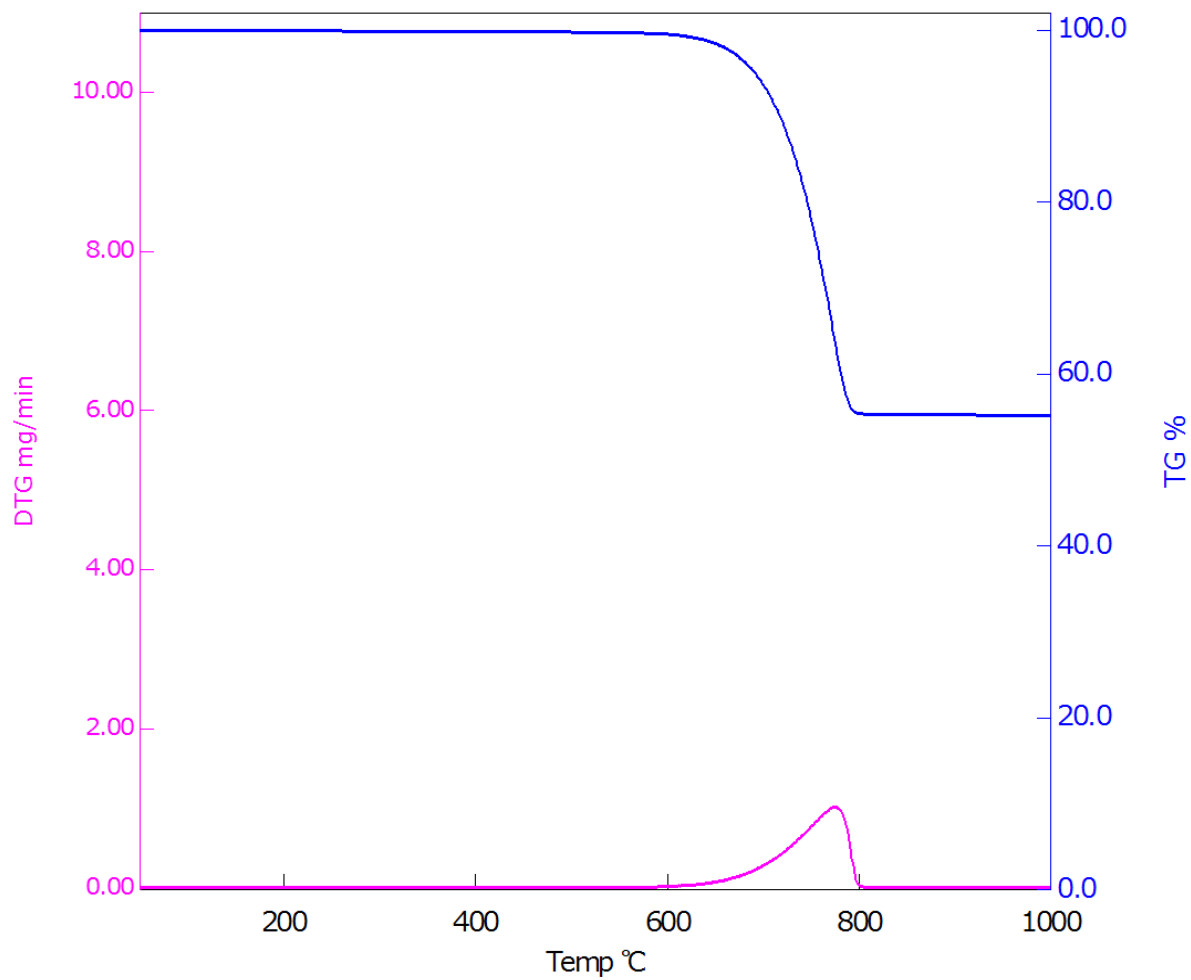


図 3-15 炭酸カルシウムの熱重量測定結果

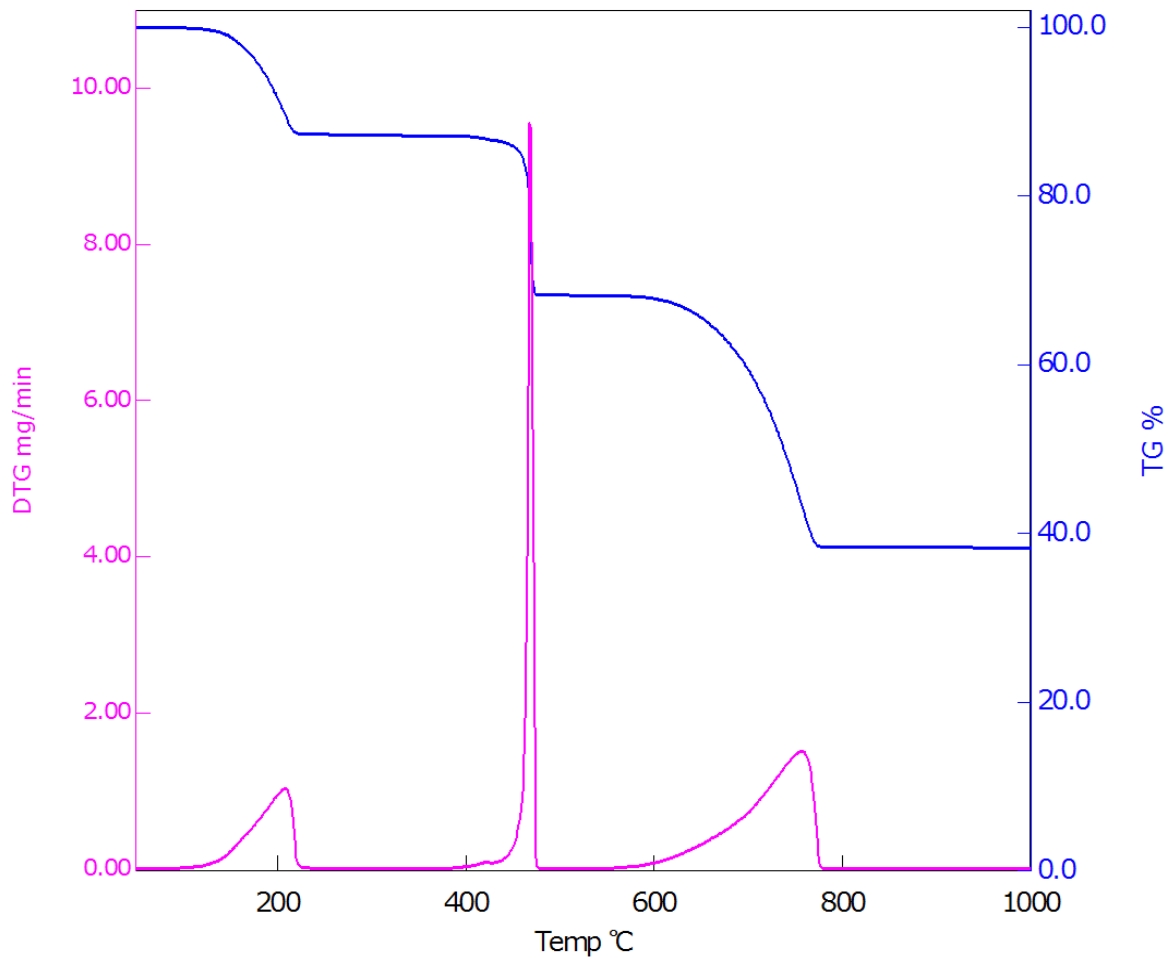


図 3-16 シュウ酸カルシウムの熱重量測定結果

図 3-17~22 には各試料の熱重量測定の結果を示す。どの試料においても、240~350℃のところに、試料重量の減少率を示す TG(%)が大きく減少し、減少の差分を示す DTG (mg/min) に大きなピークが現れている。これは紙の繊維を構成するセルロースの分解を示している。

表 3-4 に 120~220℃, 400~480℃, 600~800℃における各試料の重量の減少率を示す。数値は測定した 2 回の結果の平均値を示している。表 3-5 には、各試料の炭酸カルシウムとシュウ酸カルシウムの含有率を示す。

600~800℃は炭酸カルシウムが、酸化カルシウムと二酸化炭素に分離する式(3-1)の反応の温度である。この温度域において、コート紙は 10.67%, 印刷用紙は 6.41%と他の試料に比べ多く減少している。これについては図 3-17, 18 から減少が確認できる。ここから、それぞれの炭酸カルシウムの含有率はコート紙が 24.3%, 印刷用紙が 14.6%であることがわかる。このため、EPMA と X 線回折の結果と同様に、コート紙と印刷用紙には炭酸カルシウムが多く含まれていることが確認できた。

楮紙, 清朝宣紙, 現代竹紙 A, 清朝竹紙は、600~800℃の温度域において、図 3-19~22 の拡大図からは TG 曲線に乱れがあり、はっきりとした減少は確認できなかった。表 3-4 からは、ほんのわずかな減少を確認したが、これらは 400~480℃において、式(3-3)のシュウ酸カルシウムが炭酸カルシウムと一酸化炭素に分離する反応から生成された炭酸カルシウムと考えられる。そのため、これらの試料には炭酸カルシウムが含まれていないと考えられる。

400~480℃はシュウ酸カルシウムが、炭酸カルシウムと一酸化炭素に分離する式(3-3)の反応の温度である。ここではコート紙, 印刷用紙, 現代竹紙 A, 清朝竹紙が、楮紙と清朝宣紙より多く減少している。コート紙と印刷用紙については、シュウ酸カルシウムのピークと少しずれていることと、コート紙と印刷用紙に添加されている白色度向上やインクのにじみ防止のためのカオリン(カオリナイトを主成分鉱物として含む粘土)もこの温度域で重量減少があるため、この温度域の重量変化はシュウ酸カルシウムによるものではないと考えられる。

現代竹紙 A と清朝竹紙においても、400~480℃の温度域では、楮紙や清朝宣紙に比べ重量減少率が高く、図 3-19~22 から確認できる。前述した通り、400~

480℃では、シュウ酸カルシウムが含まれているとすれば炭酸カルシウムと一酸化炭素に分離するため、ここで炭酸カルシウムが生成されるはずである。炭酸カルシウムが生成されたのであれば、600～800℃の炭酸カルシウムの反応においてそれ相応の減少が見られるはずであるが、この温度域において2つの竹紙とも、ごくわずかな減少しか見られなかった。そのため、竹紙にはシュウ酸カルシウムが多く含まれていないと考えられる。

他に考えられる成分として、竹にはリグニンが多く含まれている。そのため、この温度域における重量減少はリグニンの可能性がある。リグニンの熱分解温度を測定するため、リグニンが18%含まれているサーモメカニカルパルプとリグニンが含まれていない漂白クラフトパルプの熱重量測定を行い、結果を比較した。図3-23には漂白クラフトパルプの熱重量測定の結果を、図3-24にはサーモメカニカルパルプの熱重量測定の結果を示す。併せて、各試料の拡大のグラフも示す。ここから、サーモメカニカルパルプは400～480℃付近で減少しているが、漂白クラフトパルプは減少していないことが確認できる。また、表3-4に示した通り、400～480℃における漂白クラフトパルプとサーモメカニカルパルプの重量の減少率は、リグニンが含まれていない漂白クラフトパルプの減少率が0.23%に対し、リグニンが含まれているサーモメカニカルパルプの減少率は1.52%であった。これらから、リグニンは400～480℃の温度域で熱分解反応することが確認できた。したがって、竹紙の400～480℃の温度域の重量減少量にはシュウ酸カルシウムだけではなく、リグニンも含まれていることがわかった。

そして120～220℃の温度域における減少率からシュウ酸カルシウムの含有率は、現代竹紙Aが2.7%、清朝竹紙が4.1%であることを確認した。

清朝宣紙と楮紙については、表3-4と図3-19～20から、120～220℃、400～480℃ともに少量ではあるが減少が見られた。ここから、シュウ酸カルシウムの含有率は、楮紙が5.4%、清朝宣紙が3.5%であることを確認した。

以上の熱重量測定の結果から、炭酸カルシウムは、X線回折と同様に、コート紙と印刷用紙に多く含まれていることが確認できた。この2つの試料の炭酸カルシウムは、製紙時に添加されたものである。

シュウ酸カルシウムについては、楮紙、清朝宣紙、現代竹紙A、清朝竹紙に少量

含まれていることを確認した。これらのシュウ酸カルシウムは、植物の生体に含まれていたものと考えられる。

そして、熱重量測定からそれぞれのカルシウムの含有率は、コート紙が 24.3% (炭酸カルシウム)、印刷用紙が 14.6% (炭酸カルシウム)、楮紙が 5.4% (シュウ酸カルシウム)、清朝竹紙が 4.1% (シュウ酸カルシウム)、清朝宣紙が 3.5% (シュウ酸カルシウム)、現代竹紙 A が 2.7% (シュウ酸カルシウム) の順に高いことを確認した。

表 3-4 120～220℃, 400～480℃, 600～800℃における各試料の減少率

	120-220℃	400-480℃	600-800℃
現代竹紙 A	0.33	1.47	0.07
楮紙	0.66	0.38	0.60
コート紙	0.27	4.81	10.67
印刷用紙	0.23	1.53	6.41
清朝竹紙	0.51	1.22	0.06
清朝宣紙	0.43	0.38	0.11
漂白クラフトパルプ	0.26	0.23	0.10
サーモメカニカルパルプ	0.72	1.52	0.30

単位 (%)

表 3-5 各試料のカルシウムの含有率

	炭酸カルシウム	シュウ酸カルシウム
コート紙	24.3	—
印刷用紙	14.6	—
楮紙	—	5.4
清朝竹紙	—	4.1
清朝宣紙	—	3.5
現代竹紙 A	—	2.7

単位 (%)

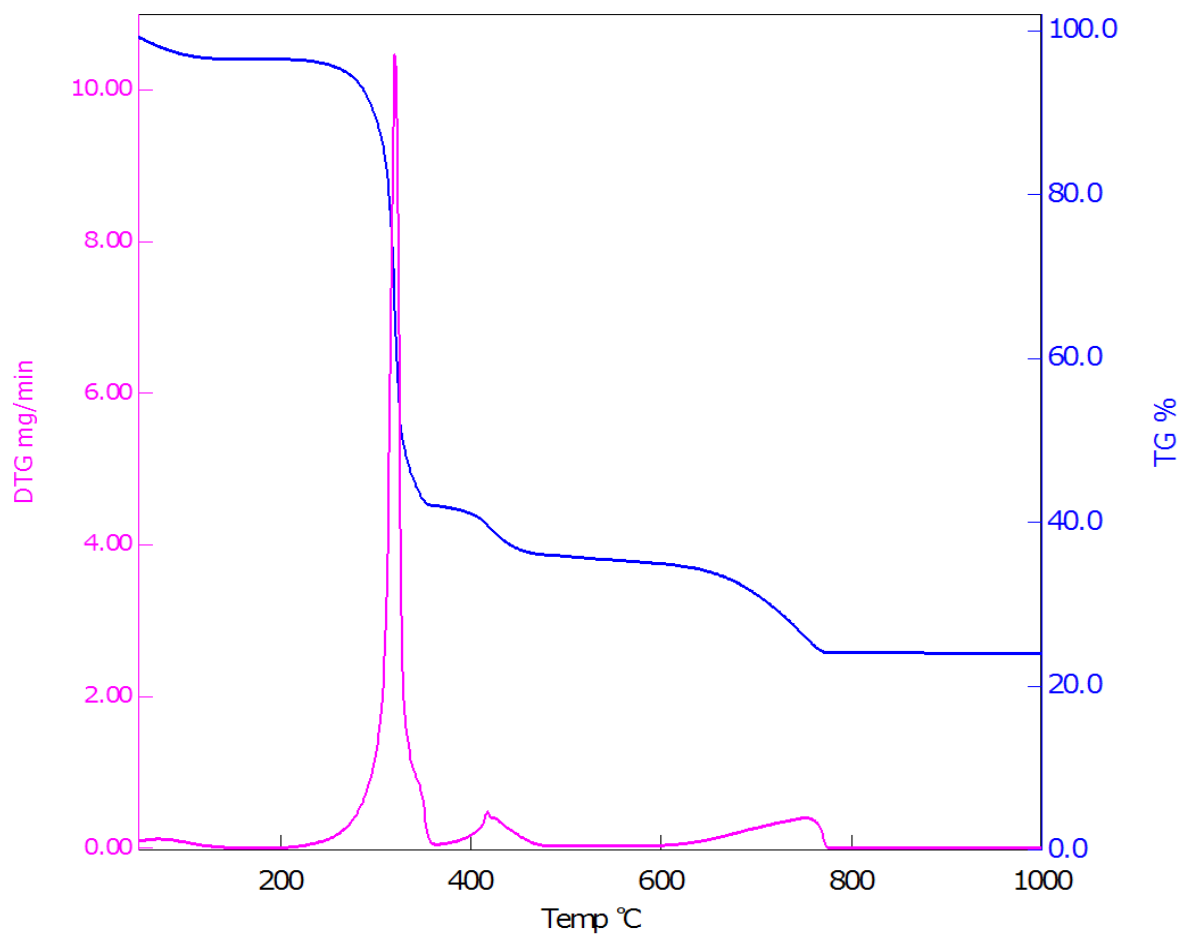


図 3-17 コート紙の熱重量測定結果

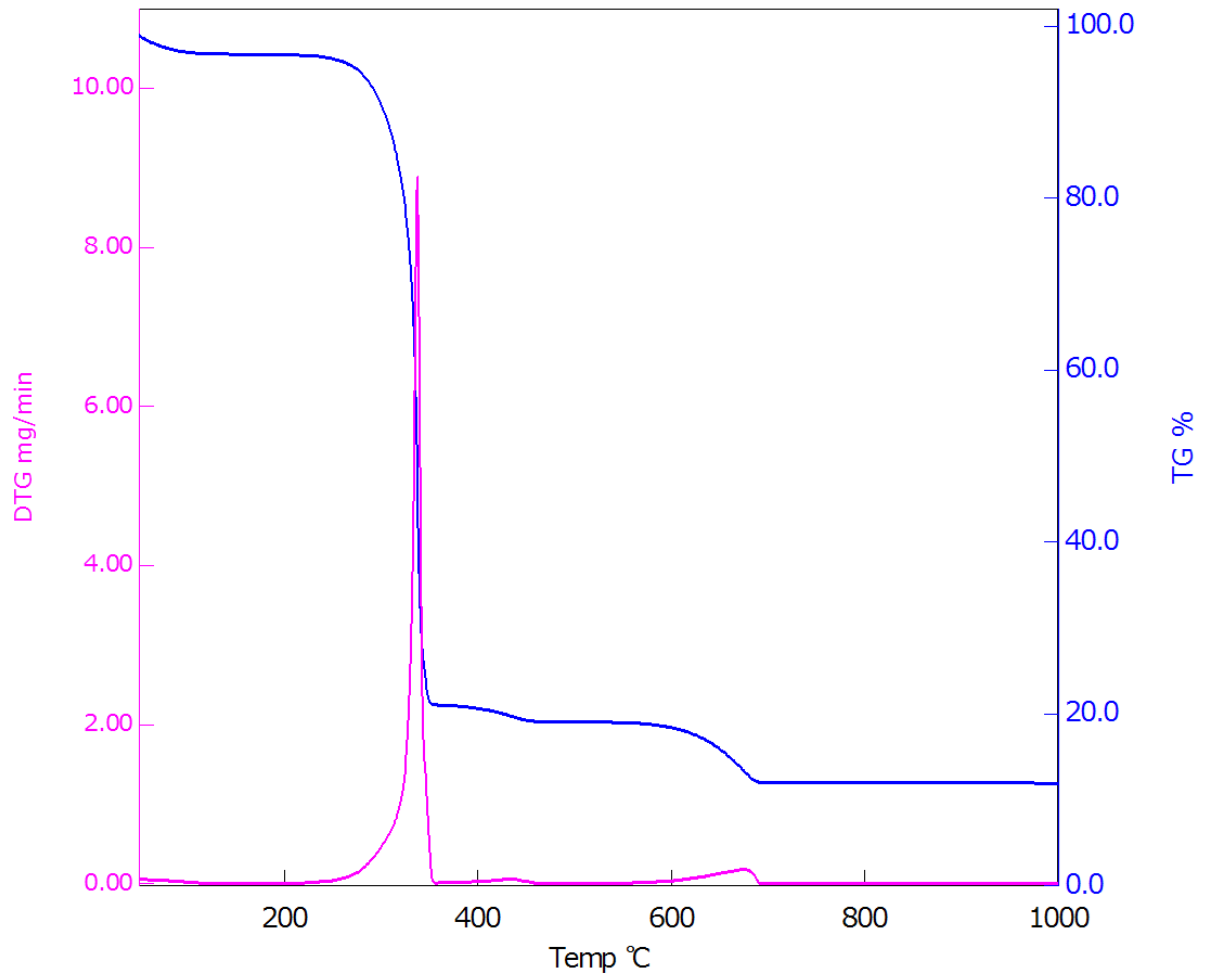


図 3-18 印刷用紙の熱重量測定結果

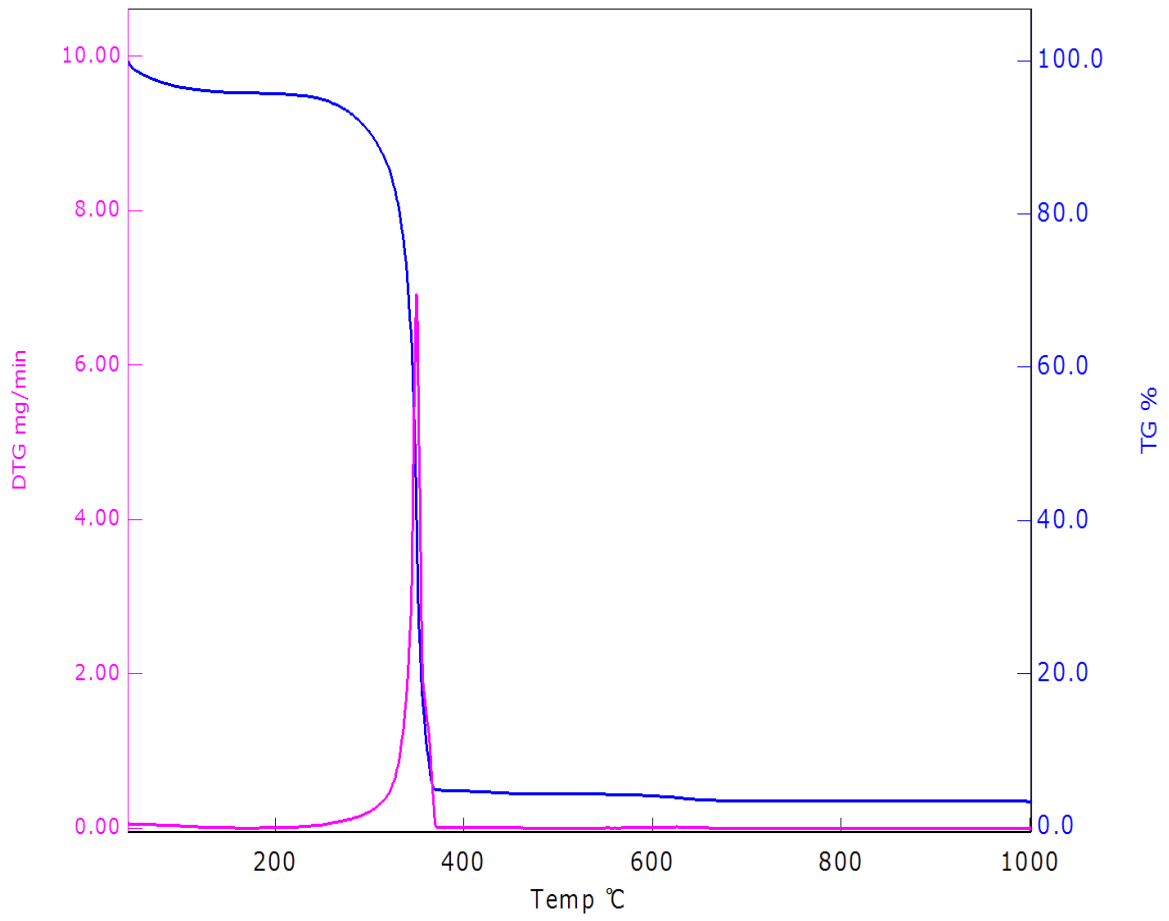


図 3-19-1 楮紙の熱重量測定結果

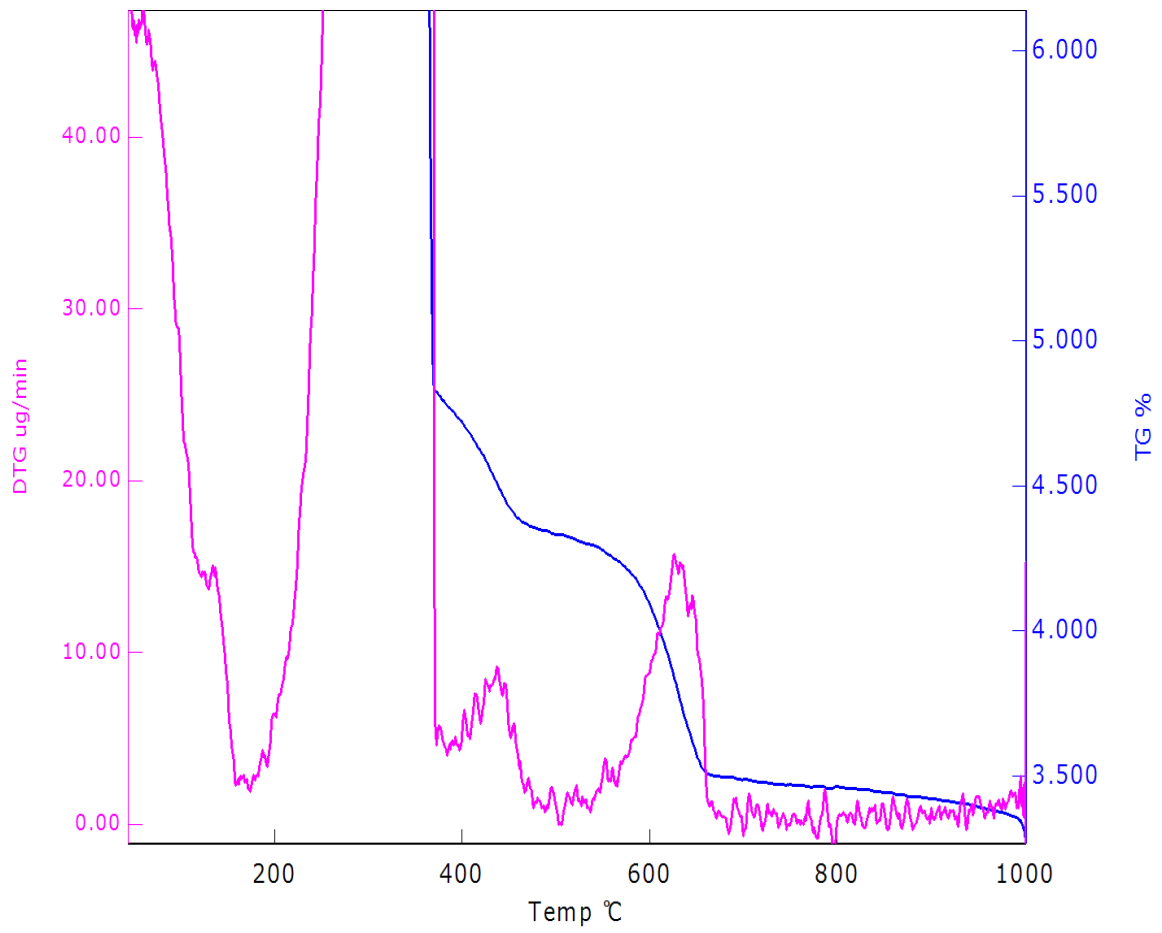


図 3-19-2 楮紙の熱重量測定結果（拡大）

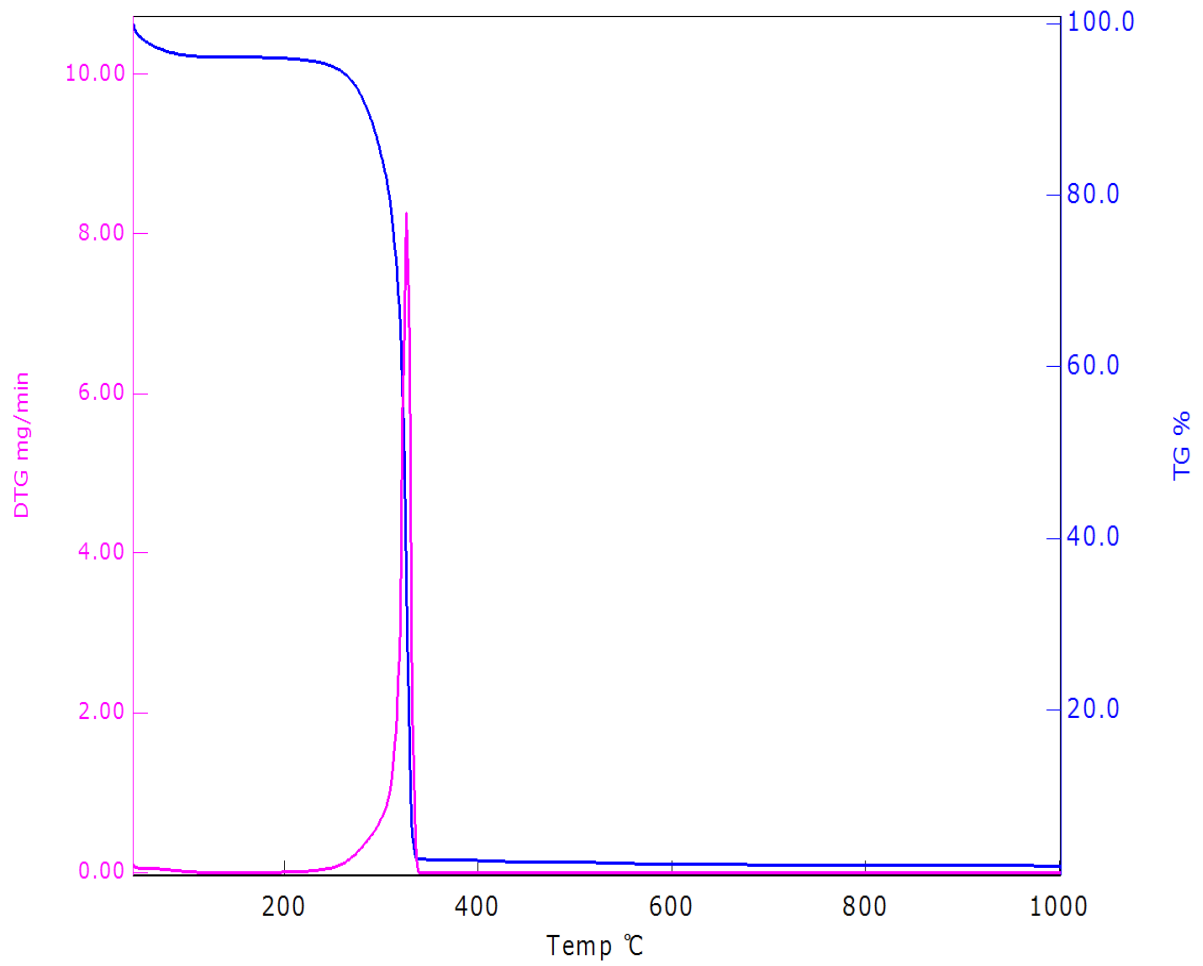


図 3-20-1 清朝の「漢籍」に使用されていた宣紙の熱重量測定結果

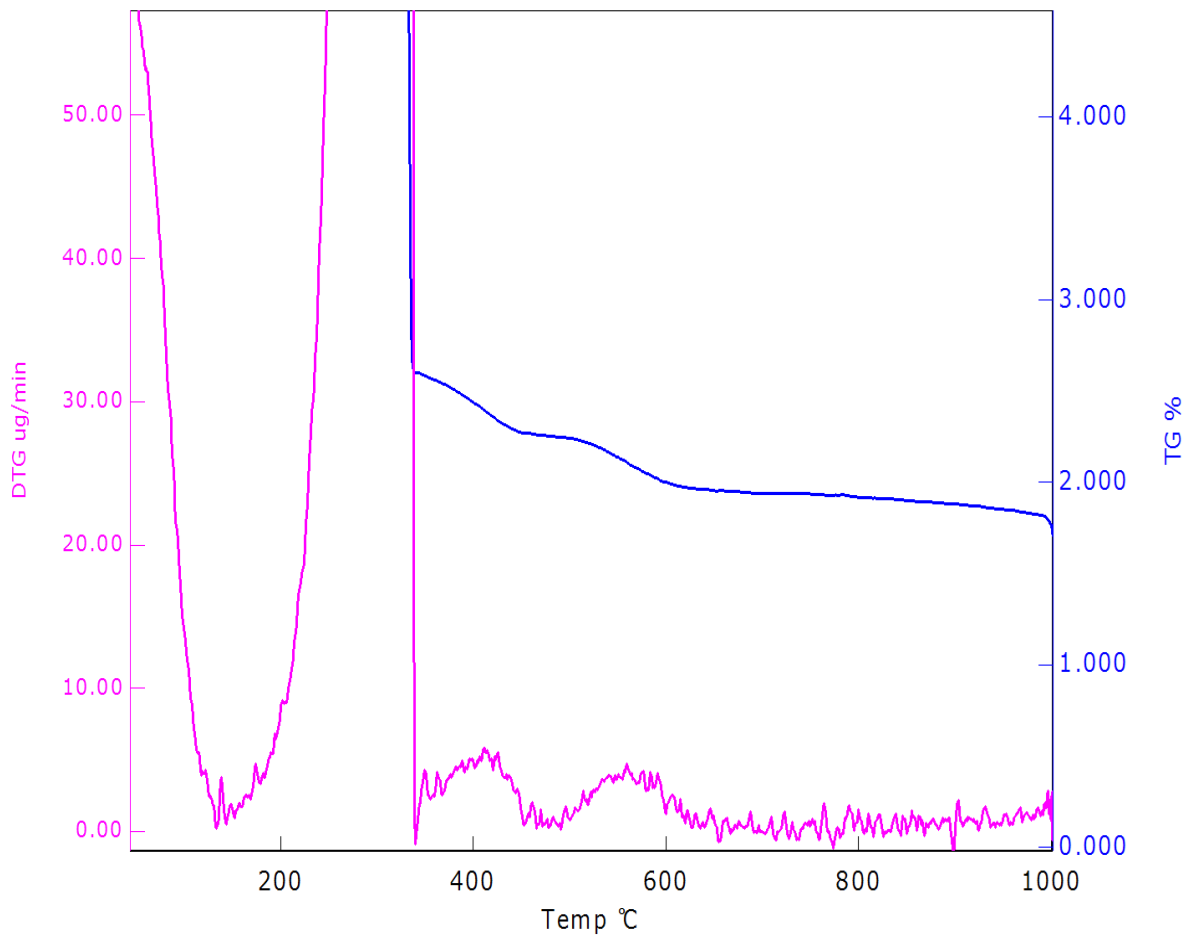


図 3-20-2 清朝の「漢籍」に使用されていた宣紙の熱重量測定結果（拡大）

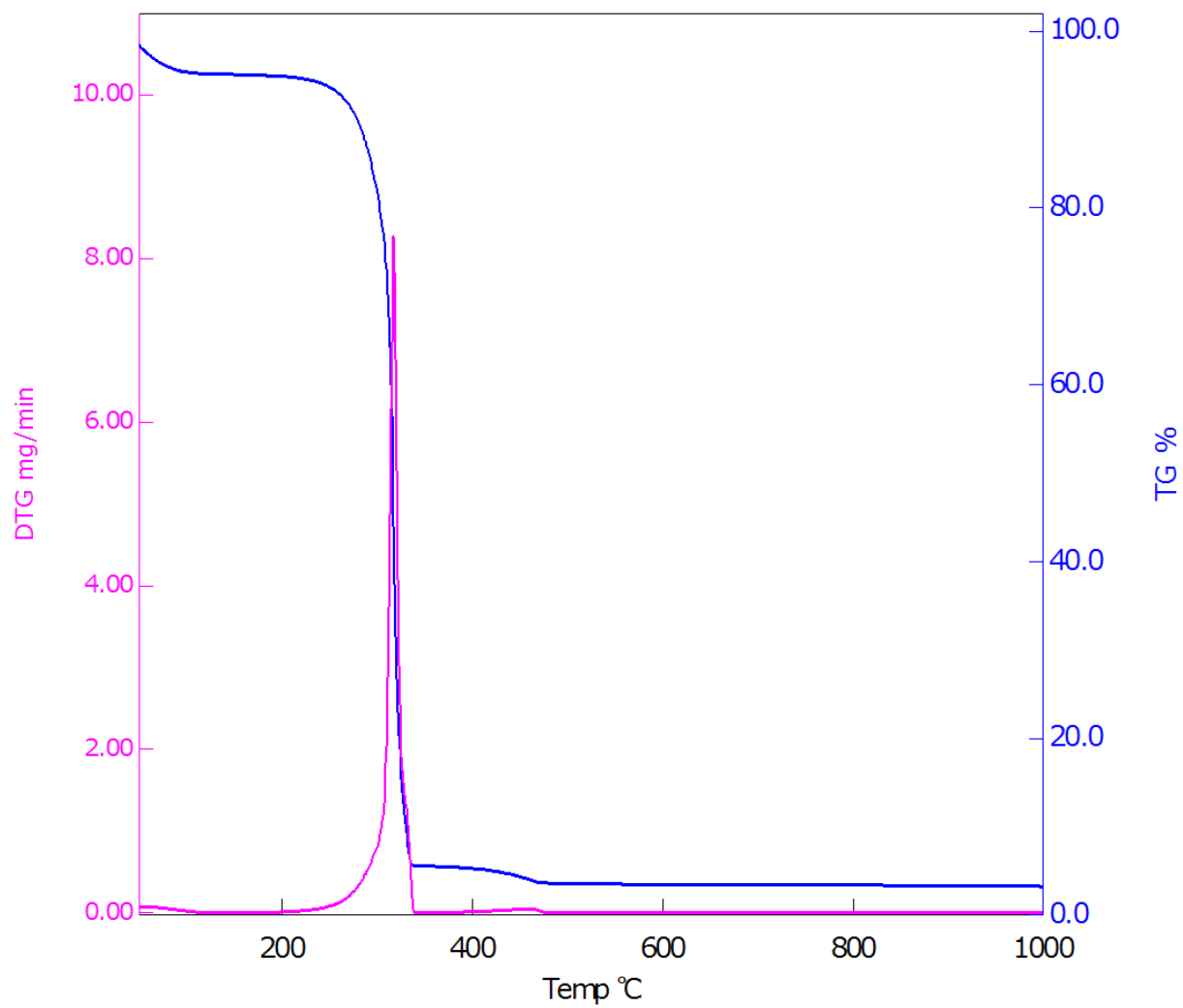


図 3-21-1 清朝の「漢籍」に使用されていた竹紙の熱重量測定結果

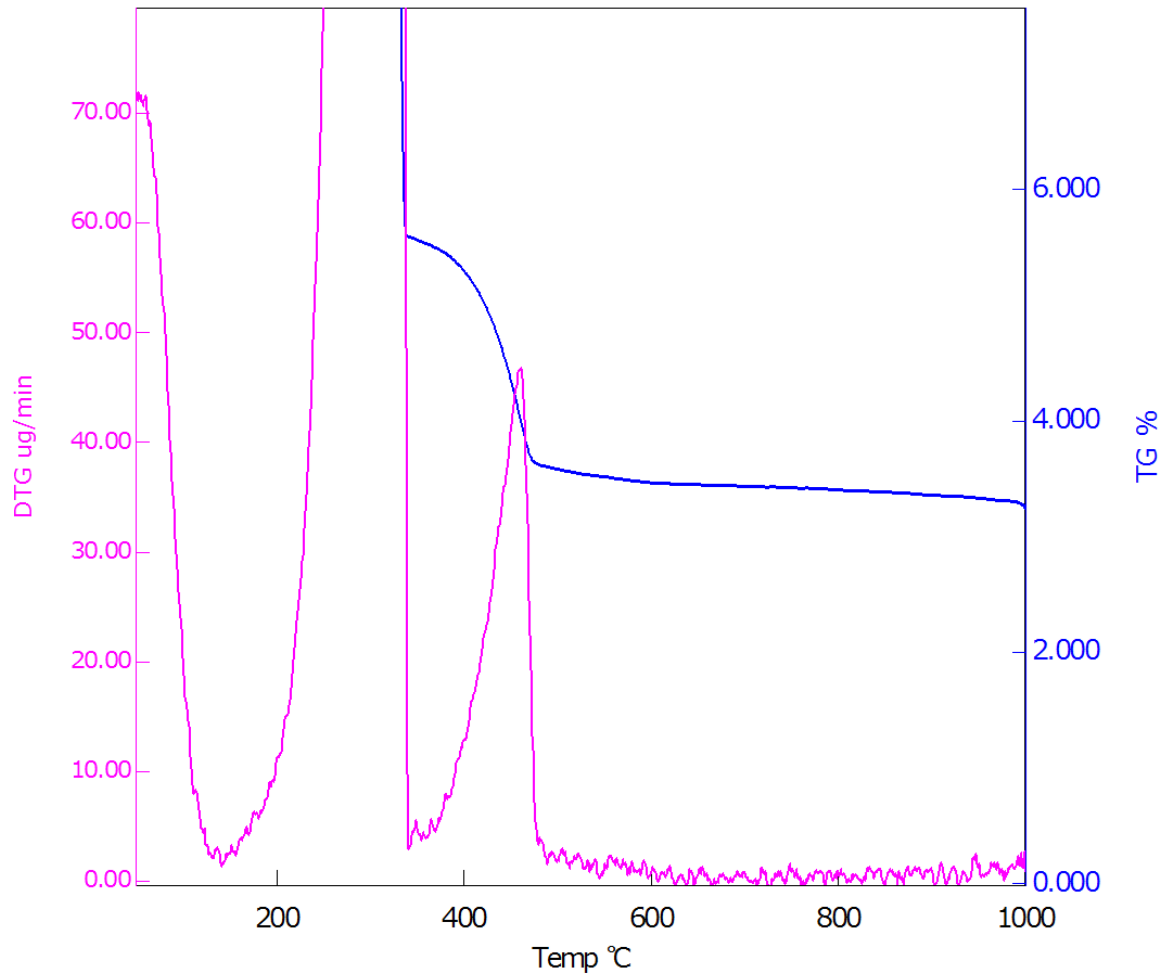


図 3-21-2 清朝の「漢籍」に使用されていた竹紙の熱重量測定結果（拡大）

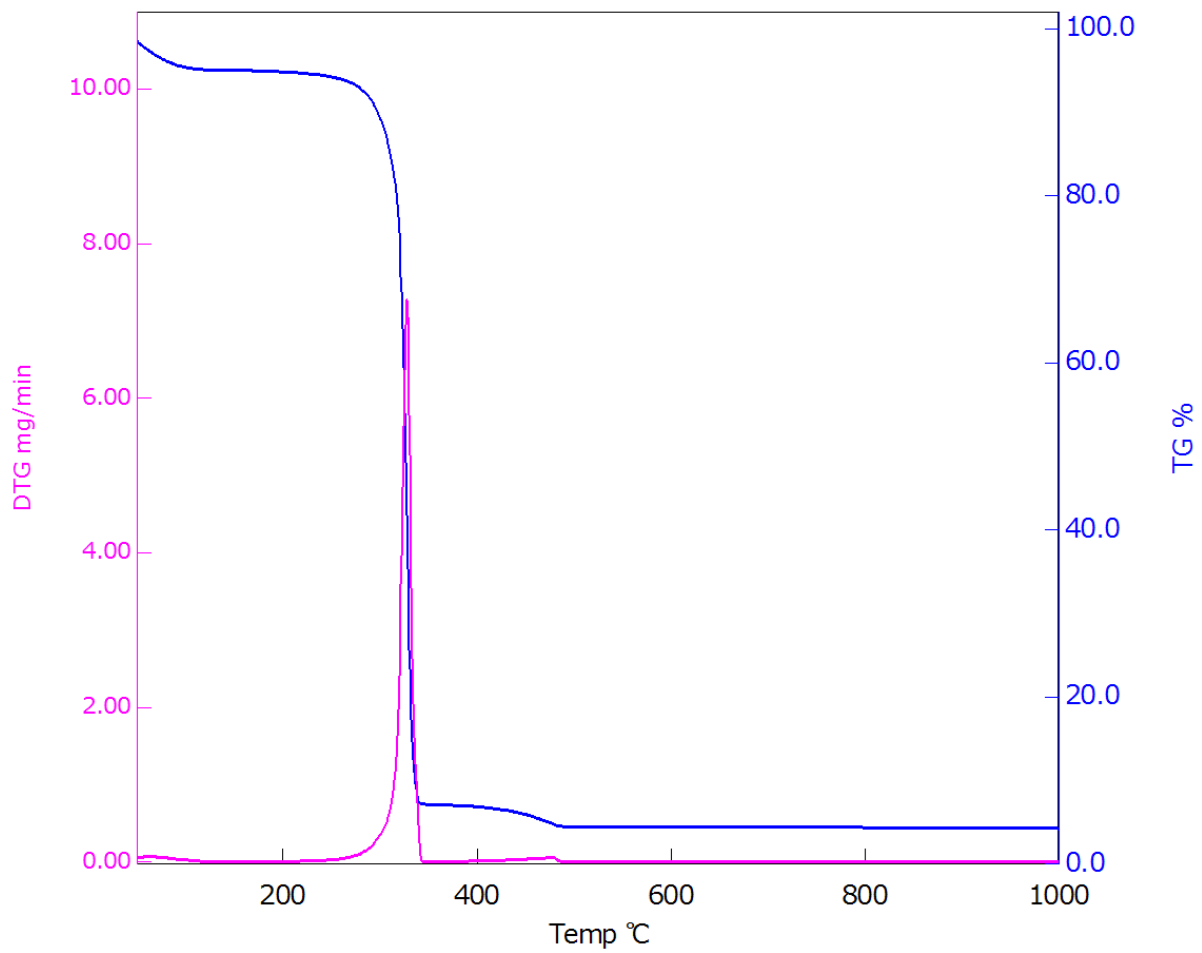


図 3-22-1 現代竹紙 A の熱重量測定結果

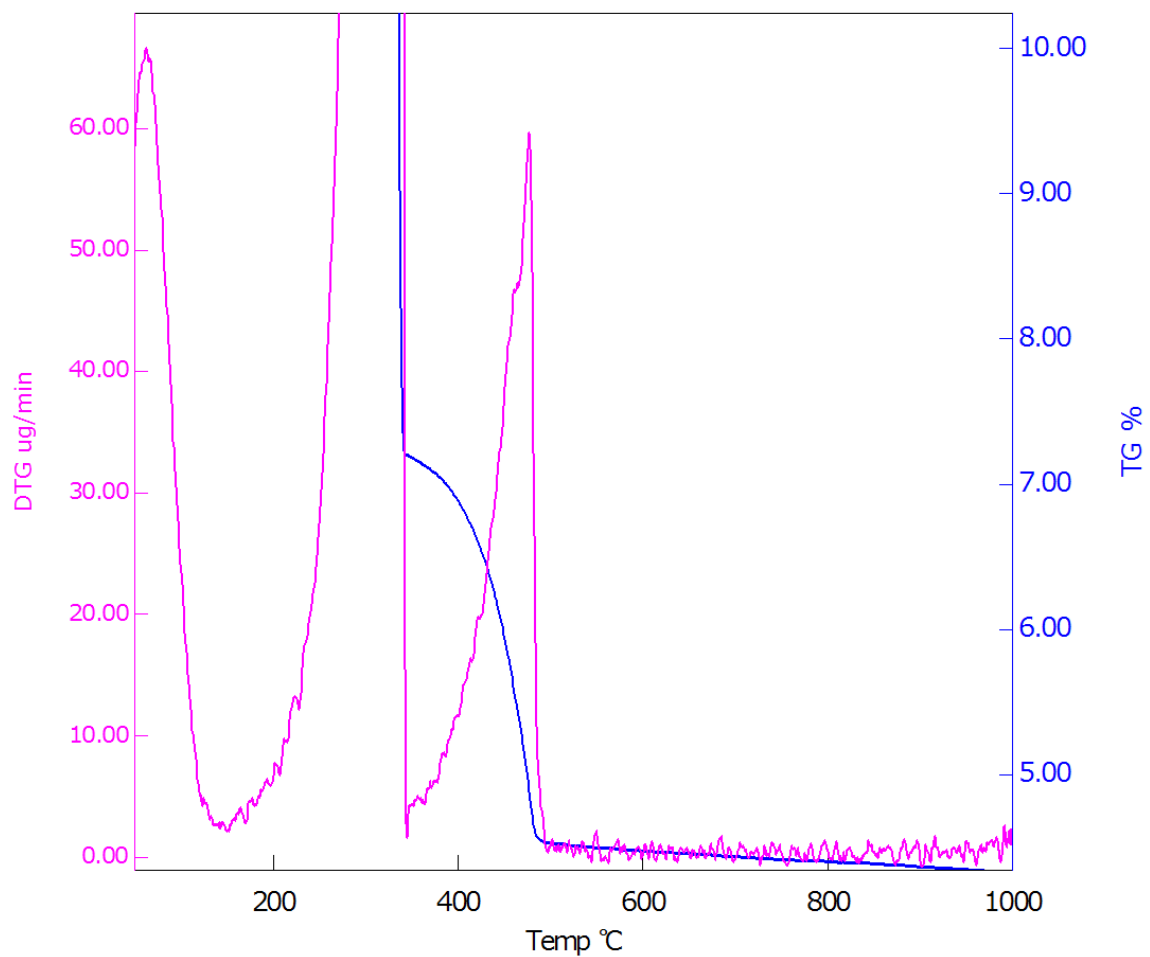


図 3-22-2 現代竹紙 A の熱重量測定結果 (拡大)

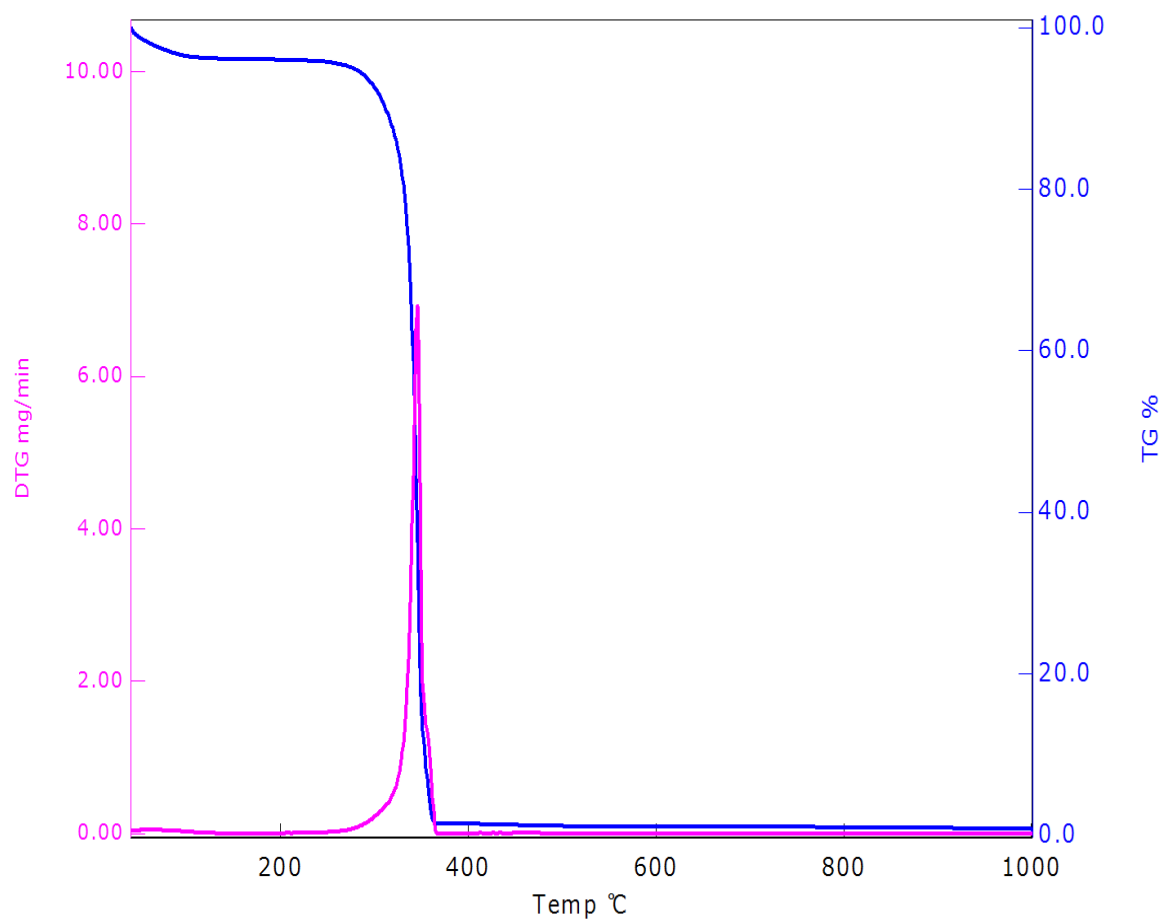


図 3-23-1 漂白クラフトパルプの熱重量測定結果

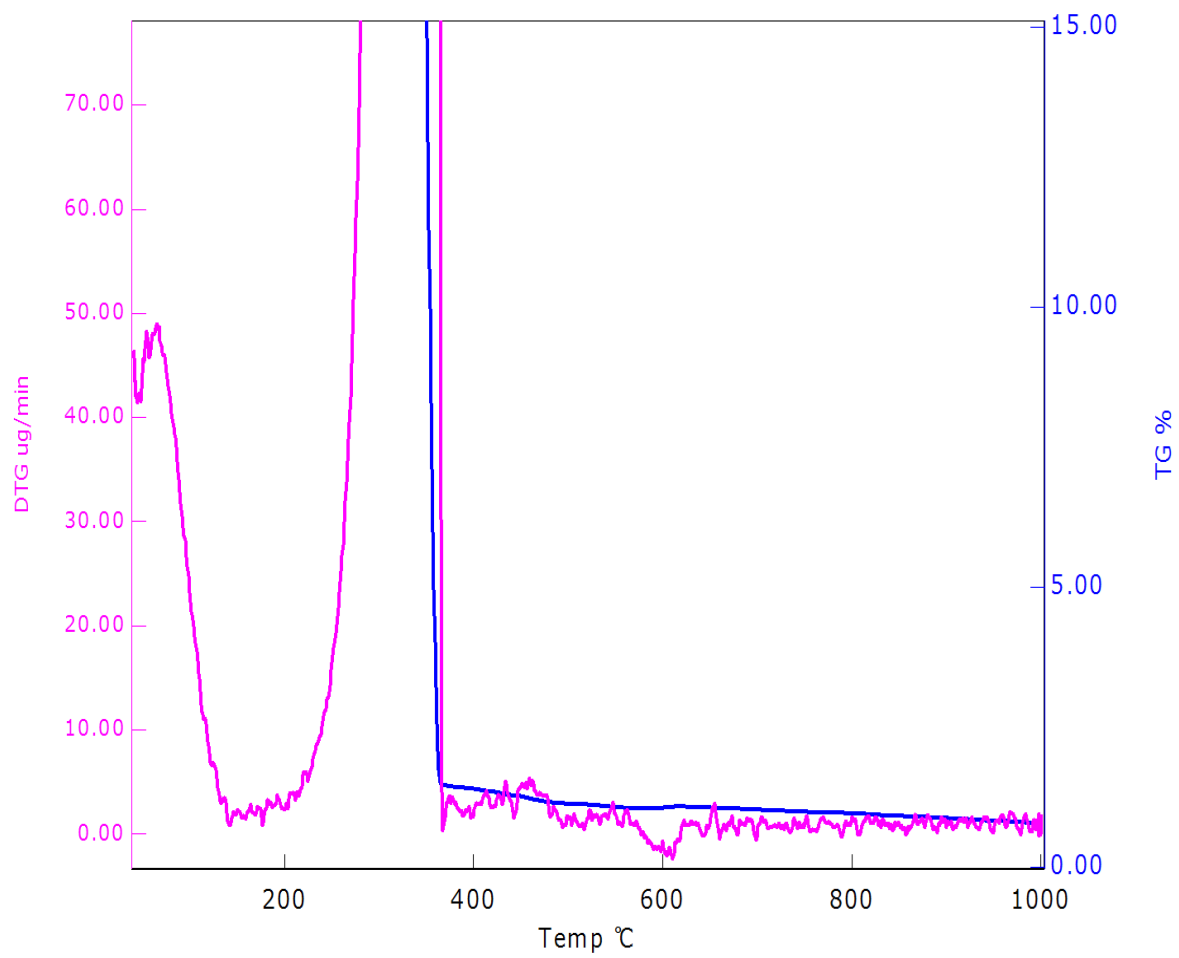


図 3-23-2 漂白クラフトパルプの熱重量測定結果 (拡大)

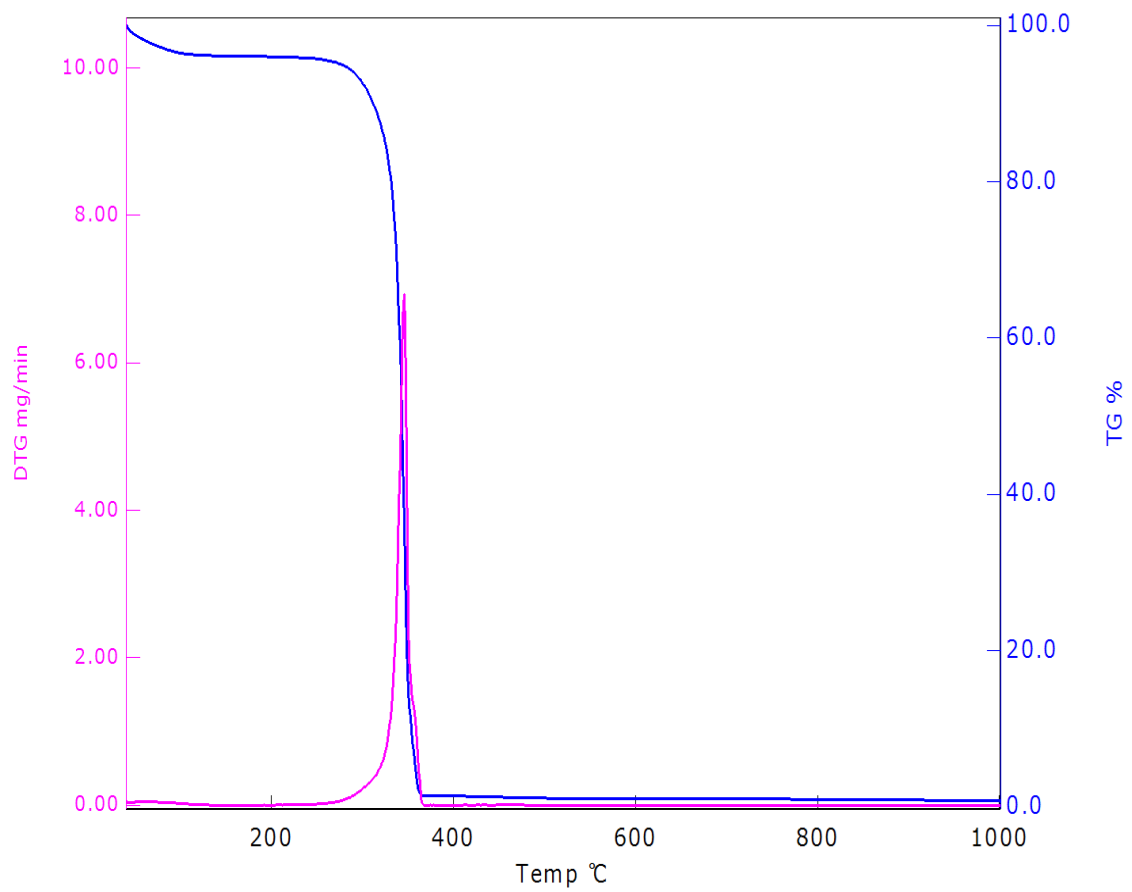


図 3-24-1 サーモメカニカルパルプの熱重量測定結果

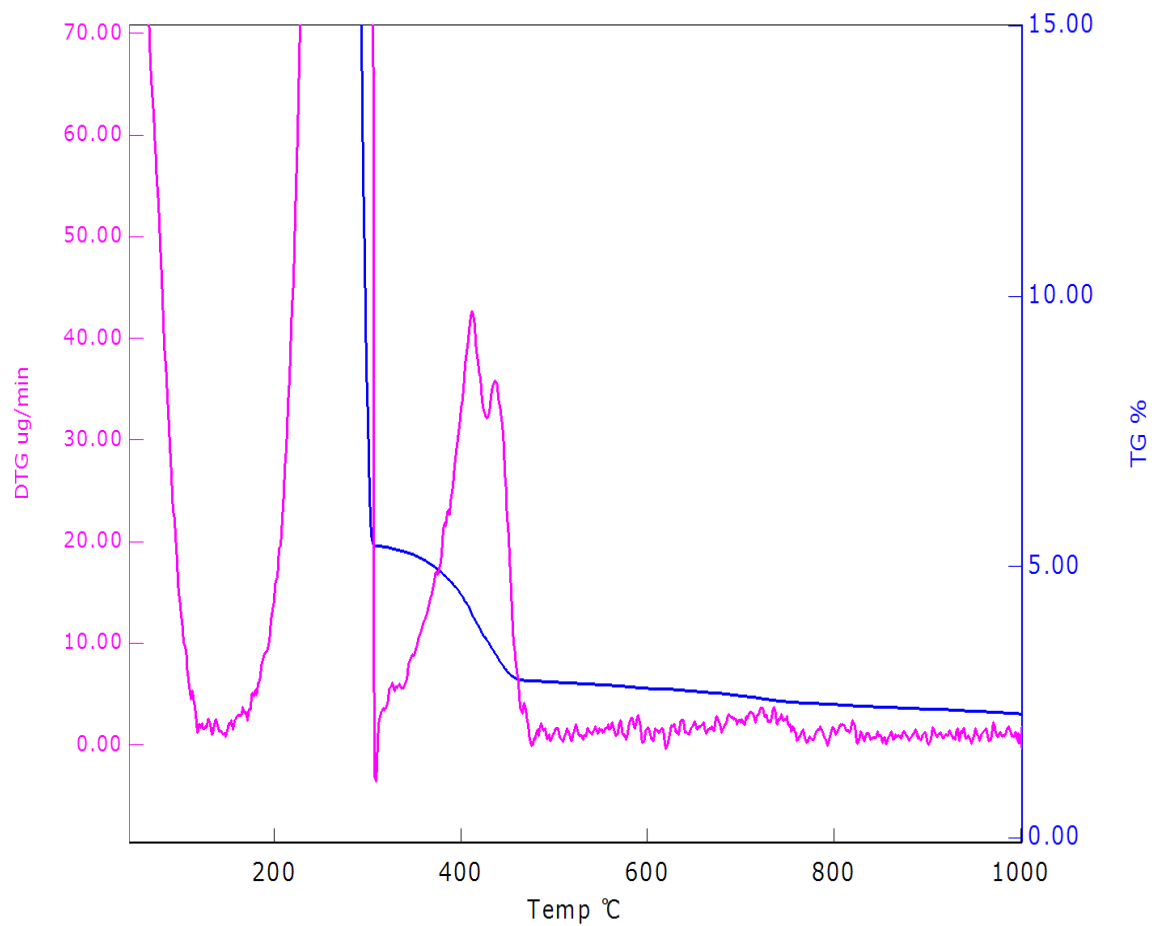


図 3-24-2 サーモメカニカルパルプの熱重量測定結果 (拡大)

3.4 まとめ

竹紙が、自然劣化により他の本文紙より酸性化が進行している原因を、紙の酸性化抑制に効果があるカルシウムの含有量が関係すると考え、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)、X線回折、熱重量測定 of 3つの調査から明らかにすることを試みた。

電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) の調査から明らかとなった各試料に含まれるカルシウムの濃度の相対値は、印刷用紙を 100.0%としたとき、コート紙は 153.5%、楮紙は 17.3%、清朝宣紙は 9.1%であったが、現代竹紙 A と清朝竹紙は約 2.0%と大変少なかった。これより、他の紙に比べ、竹紙はカルシウムの濃度が大変低いことが明らかとなった。

X線回折では、各試料におけるカルシウム化合物の種類別の含有量を調べた。その結果、炭酸カルシウムは、コート紙と印刷用紙に多く、清朝宣紙に少量含まれていることが明らかとなった。シュウ酸カルシウムは、楮紙と現代竹紙 B に少量含まれていることを確認した。

熱重量測定では、各試料における炭酸カルシウムとシュウ酸カルシウムの含有量を測定した。それぞれの含有率は、炭酸カルシウムは、コート紙に 24.3%、印刷用紙に 14.6%、シュウ酸カルシウムは、楮紙に 5.4%、清朝宣紙に 3.5%、現代竹紙 A に 2.7%、清朝竹紙に 4.1%であることを確認した。

以上の 3つの調査の結果から、コート紙と印刷用紙は、他の紙よりカルシウムの濃度が高く、炭酸カルシウムが多く含まれていることがわかったが、市販の洋紙としては一般的な数値と一致した。そして楮紙が、コート紙と印刷用紙に次いでカルシウムの濃度が高く、少量のシュウ酸カルシウムが含まれていることが明らかとなった。清朝宣紙は、EPMA では竹紙より濃度が高いという結果だったが、熱重量測定では、清朝宣紙の含有率が 3.5%であったのに対し、清朝竹紙の含有率は 4.1%で、0.6%低かった。また、X線回折では、炭酸カルシウムが少量含まれていることが確認できたが、熱重量測定では、炭酸カルシウムは確認できなかった。竹紙は、EPMA において最も濃度が低い結果となり、熱重量測定では、現代竹紙 A が最もカルシウムの含有率が低かった。X線回折においては、現代竹紙 A と清朝竹紙は、カルシウム化合物の含有は確認できなかった。現代竹紙 B のみ少量のシュウ

酸カルシウムの含有が確認できた。

今回の X 線回折測定条件では、含有量がわずかな場合は検出できない可能性がある。また、熱重量測定では、試料によりピーク温度に多少のずれが生じるので確定させるためにはさらに測定を繰り返す必要がある。

竹紙においては、3種類の竹紙のうち、現代竹紙 B のみ X 線回折にてシュウ酸カルシウムを確認できた。竹は生年によってシュウ酸カルシウムを蓄える量が異なるため、この結果は、原料繊維による差異と考えられる。

以上の結果から、竹紙は他の紙に比べカルシウムの濃度、含有率が大変低く、ほんのわずかなシュウ酸カルシウムしか含まれていないことが明らかとなった。第2章において、「漢籍」と「和書」の本文紙の pH 値は、「和書」の和紙は pH5.8、「漢籍」の宣紙は pH5.3 であるのに対し、本文紙が竹紙の「漢籍」は pH4.1 に低下していた。これは、竹紙が他の紙に比べ、カルシウムの含有量が少ないことが原因で、そのため、酸性化が抑制されず進行したことが明らかとなった。

また、竹紙の「漢籍」は pH4.1 に低下しているにも関わらず、耐折強さ（官能試験）は全体の 95.9% が良好であると判断された。熱重量測定から、竹紙にリグニンが多く含まれていることを確認した。強度保持に対するリグニンの役割を明らかにした研究報告はないが、リグニンを多く含む紙は、着色を伴うリグニン成分の劣化が先に進行するため、セルロース分子の劣化は抑制され、強度は保持される可能性があるとの報告はある⁵⁾。そのため、竹紙はリグニンが強度保持に関係している可能性もある。

引用, 参考文献

- 1) 稲葉政満, 高木彰子, 山口佳奈, 桐野文良, 木部徹. 挿入法による紙劣化試験—色変化に及ぼす圧力及び湿度の影響—. 文化財保存修復学会誌. 2005, vol. 49, p. 100-107.
- 2) 山口佳奈, 勝亦京子, 桐野文良, 稲葉政満. 挿入法による紙劣化試験(Ⅲ)色変化に及ぼす硫酸アルミニウム成分移行の影響—. 文化財保存修復学会誌. 2007, vol. 52, p. 53-60.
- 3) 日本表面科学会編. 電子プローブ・マイクロアナライザー. 丸善, 1998, 221p., (表面分析技術選書).
- 4) 日本分析機器工業会「X線回折装置の原理と応用」
<http://www.jaima.or.jp/jp/basic/xray/xrd.html> (参照 2015-12-23)
- 5) 園田直子編. 紙と本の保存科学. 岩田書院, 2009, 216p.

4 書籍の酸性化に対する曝書の抑制効果

4.1 本章の背景と目的

先行研究では、強制劣化試験、自然劣化ともに、冊子体の外周部より中心部において pH 値の低下が速いことから、生成された有機酸は、中心部に蓄積され、外周部では揮散しやすいと分析している^{1, 2)}。

曝書は虫払いを行うことだけが目的であると認識されてきたが、曝書により書籍を開き、風を通すことで、年月を経て書籍に蓄積した有機酸を揮散させ、酸性劣化を抑える効果が期待できる。

そのため本章では、書籍の酸性化に対する曝書の抑制効果を検証する。

4.2 調査方法

書籍の酸性化に対する曝書の抑制効果を明らかにするため、2 つの調査を行った。

第一に、曝書の有無をそれぞれ想定した2つの環境により加速劣化試験を行い、その2つの環境による試験結果を比較し、曝書の効果を評価した。

第二に、展示は書籍を開いたまま一定期間置かれることから、書籍を開き、風を通す曝書と同じ効果が見込まれるため、筑波大学附属図書館で行われた特別展と企画展における展示書籍と、展示書籍と同じ叢書や多巻物内の非展示書籍に対し調査を行い、酸性化の状態を比較した。

以上の二つの調査結果を合わせ、書籍の酸性化に対する曝書の抑制効果を検討した。

4.2.1 加速劣化試験における調査手順

4.2.1.1 試料

試料は前章の 3.2.1 と同じ、竹紙（現代竹紙 A）、楮紙、非塗工の印刷用紙、コート紙とした。

4.2.1.2 加湿加熱処理

4種のそれぞれの単一シート試料について、JIS P 8154-3:2008（紙及び板紙加速劣化処理方法 第3部：加湿加熱処理）に規定する80℃、65%RH（相対湿度）の加湿加熱処理を1、2、4、8、及び16週間それぞれ行った。試料が空気に曝される環境の異なる2つの条件を設定した。一方は、曝書の実施を想定し、送風循環式インキュベータ内に試料を吊るして恒常的に試料間に風を通しながら加速劣化させる方法をとった。もう一方は曝書を行わず保管する状況を想定し、80℃、65%RHで1時間調湿した試料を直径35mm、高さ100mmのビンに300mm×100mmの試料を4枚重ね、丸めて封入し加速劣化させる方法をとった。前者を通風試料、後者を封入試料と呼ぶことにする。

写真4-1に加湿加熱処理を行うインキュベータ内部の様子を示す。



写真4-1 加湿加熱処理を行うインキュベータ内部

4.2.1.3 評価方法

曝書の効果に対する評価は、pH 値、色、強度を測定し、曝書の前後での変化を調べ比較した。

4.2.1.3.1 pH 値測定

JIS P 8133-1 (紙、板紙及びパルプ 水抽出液 pH の試験方法 第 1 部：冷水抽出) に準拠して、紙から冷水によって抽出した電解質溶液の pH 値を測定した。絶乾相当量 0.2g の試料をそれぞれ用い、10ml の蒸留水に浸して 1 時間放置した抽出液を pH メータ (堀場製作所製 卓上型 pH・水質分析計 F-74 LAQUA) にて測定した。4 回の平均値をその試料の pH 値とした。

4.2.1.3.2 色測定

色差計 (コニカミノルタセンシング製色彩色差計 CR-400) を用いて、同種の試料 8 枚を重ねて明度 L^* を測定した。

4.2.1.3.3 強度試験

強度試験は、温度 25°C、相対湿度 60%RH の恒温恒湿条件で行った。引張強さは JIS P 8113 : 2006 (紙及び板紙 引張特性の試験方法 第 2 部：定速伸張法) に準拠し、引張試験機 (オリエンテック製卓上型材料試験機 STA-1225) を用いて、スパン 100mm、試験片幅 15mm、引張速度 10mm/min で、各 3 回測定を行った。

ゼロスパン引張試験はスパンが 0 となるように、つかみ具の間隔を極限まで近づけた装置を使った試験で、繊維そのものを掴むので繊維強度を反映すると言われている。JIS P 8227 : 2008 (パルプ 湿潤又は乾燥状態におけるゼロスパン引張強さの試験方法) に準拠し、ゼロスパン引張強さ試験機 (パルマック社製トラブルシュータ) を用いて、試験片幅 20mm で各 3 回測定を行った。

耐折強さとは、JIS P 8115 : 2001 (紙及び板紙 耐折強さ試験方法 MIT 試験機法) において「紙及び板紙の試験片が破断するまでの往復折曲げ回数の常用対数」と定義されている。この試験方法に準拠し、MIT 形耐折強さ試験機 (東洋精機製作所製) を用いて、各 3 回の測定を行った。引張荷重は楮紙、印刷用紙、コート紙は

9.8N (1.0kgf), 竹紙は 6.9N (0.7kgf) とした。

なお、この耐折強さは、第 2 章において行った書籍の状態調査における指先でページ繰り操作を行って判別する「耐折強さ (官能試験)」とは異なる。

4.2.2 展示書籍に対する状態調査の手順

4.2.2.1 調査対象

筑波大学附属中央図書館貴重書展示室で行われた特別展と企画展における展示書籍と、展示書籍と同じ叢書や多巻物の内の非展示書籍を対象として、その状態を比較することにした。

「漢籍」は、平成 25 (2013) 年度の特別展における展示書籍の中に 1 冊あった。その「漢籍」は 8 冊で 1 つの帙に保管されている。展示書籍は、展示により有機酸が揮発し、酸性状態から中性に近い状態になるまで回復させる効果があった可能性がある。その可能性を調べるため、展示書籍に加え、同じ帙内における非展示書籍の第 1 巻と中央の巻の状態を調査した。これらの「漢籍」は、すべて 1892 年に刊行され、本文紙は竹紙でできている。

「和書」は、1656 年から 1910 年に刊行された和装形式の展示書籍の中で、調査可能であったものは、平成 25 (2013) 年度の特別展では 8 冊、平成 26 (2014) 年度の企画展では 6 冊あった。平成 25 (2013) 年度の展示書籍の中に、1 冊で構成されているものは 4 冊あったが、その他は多巻物や叢書など複数冊で構成されているものであった。そのため、複数冊で構成されているものは、展示書籍に加え、同じ帙内の非展示書籍の第 1 巻と中央の巻を調査対象とした。なお、展示書籍が第 1 巻または中央の巻であった書籍は、展示書籍として扱った。調査対象は展示書籍 14 冊、非展示書籍 14 冊、合計 28 冊であった。このなかで本文紙が和紙であるものは 23 冊 (展示書籍 12 冊、非展示書籍 11 冊)、パルプ紙であるものは 5 冊 (展示書籍 2 冊、非展示書籍 3 冊) だった。

平成 25 年度の特別展の日程は、平成 25 (2013) 年 10 月 21 日から 11 月 22 日、平成 26 年度の企画展の日程は、平成 26 (2014) 年 10 月 20 日から 11 月 21 日である。

4.2.2.2 調査項目

調査方法，項目，基準は第2章と同様で，pH値，耐折強さ（官能試験），書口の裂けの状態の調査である。

4.3 調査結果

4.3.1 加湿加熱処理による紙の劣化

4.3.1.1 pH値の変化

図4-1に加湿加熱処理によるpH値の変化を示す。顕著なpH値低下が見られたものは，竹紙とコート紙の封入試料であった。特に竹紙は，初期値がpH7.6であったのに対し，16週目にはpH4.0まで低下した。その他の試料は初期値から16週目にかけてのpH値の低下は1.0に満たなかった。全体に封入紙料は通風試料よりpH値が早く低下する傾向があった。

このことは，pH値の低下，すなわち酸性化の防止に対して曝書が有効であることを示しており，特に竹紙とコート紙において大きな効果が見られた。

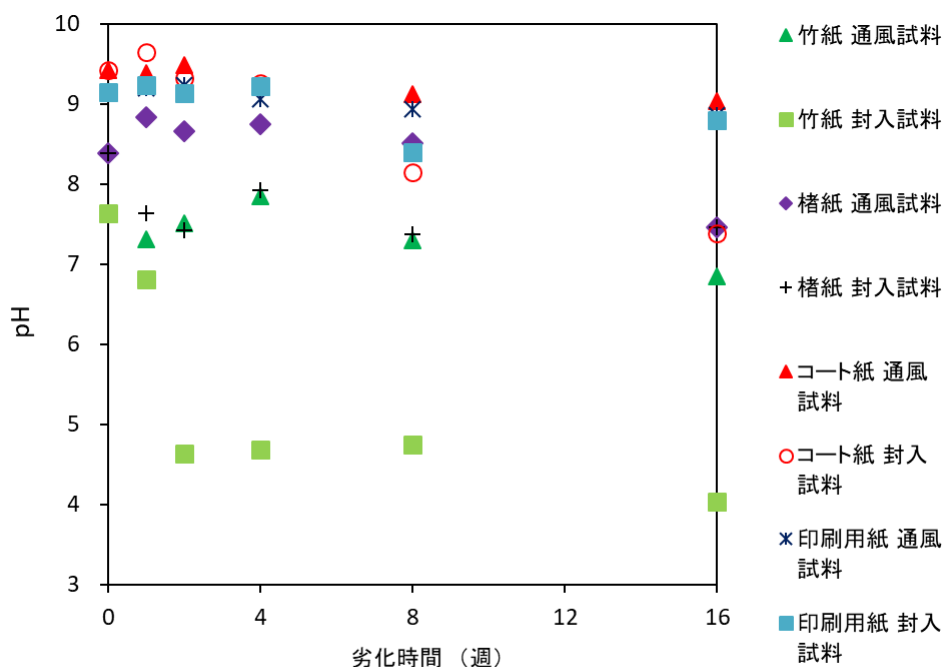


図4-1 加湿加熱処理によるpH値の変化

4.3.1.2 色の変化

図 4-2 に加湿加熱処理による色の変化を示す。楮紙の通風試料を除いては、すべての試料について加湿加熱処理により明度 L^* の低下が見られた。特に竹紙とコート紙の封入試料の低下が大きかった。また印刷用紙は、通風及び封入の両試料の間で劣化速度の違いは見られなかった。

ここから、pH 値同様、明度の低下の防止に対して、曝書は竹紙とコート紙に効果があった。明度の低下は pH 値の低下と連動していることから、何らかの反応で酸性物質により着色が進行するものと推測された。

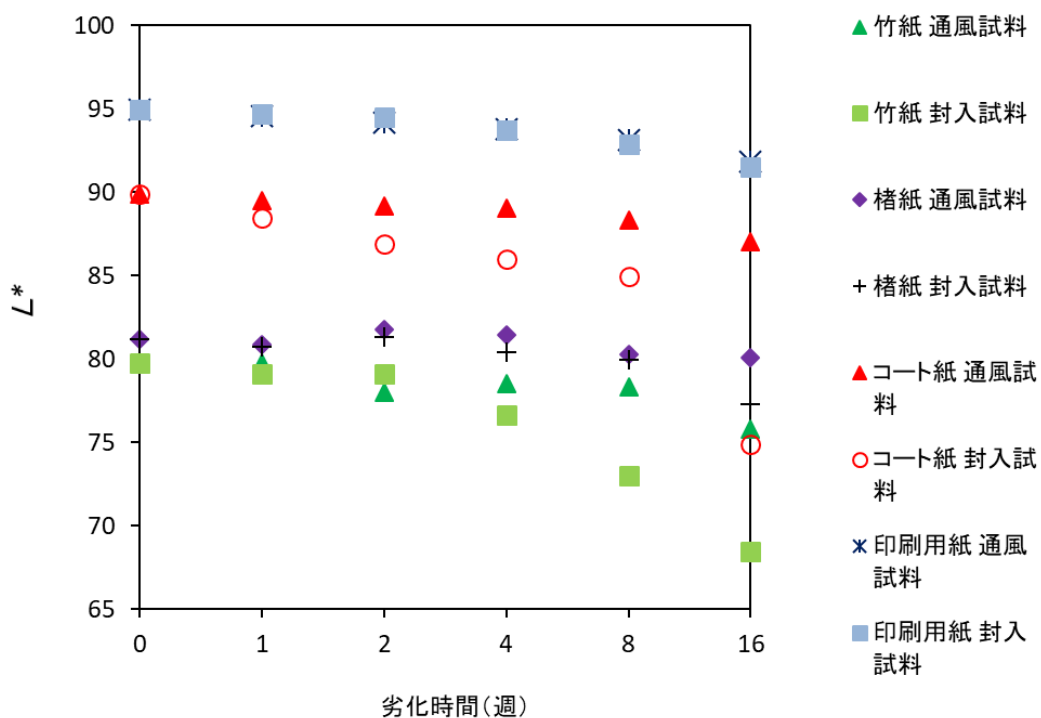


図4-2 加湿加熱処理による色の変化

4.3.1.3 強度変化

4.3.1.3.1 引張強さ

引張試験の結果を図 4-3 に示す。多くの試料で、いったん比引張強さが上昇し、その後低下する傾向が見られた。竹紙の通風試料では、2、4 週目に上昇した後、低下した。竹紙の封入試料の比引張強さは上昇することなく劣化時間とともに大きく低下したが、これは pH 値の変化からもわかるように、急速に劣化が進み、上昇期を経た後、1 週目には既に下降期に入ったと考えられる。コート紙と印刷用紙は多少の変動は見られたが、他の試料に比べ大きな強度の低下は見られなかった。楮紙の通風試料は、4、8 週目に大きく上昇したが、16 週目に低下した。また、楮紙の封入試料の強度は、ばらつきはあるものの 1 週目から 4 週目にかけて上昇し、16 週目には低下に向かっているが、通風試料に比べて推移のパターンが早く表れていることがわかる。

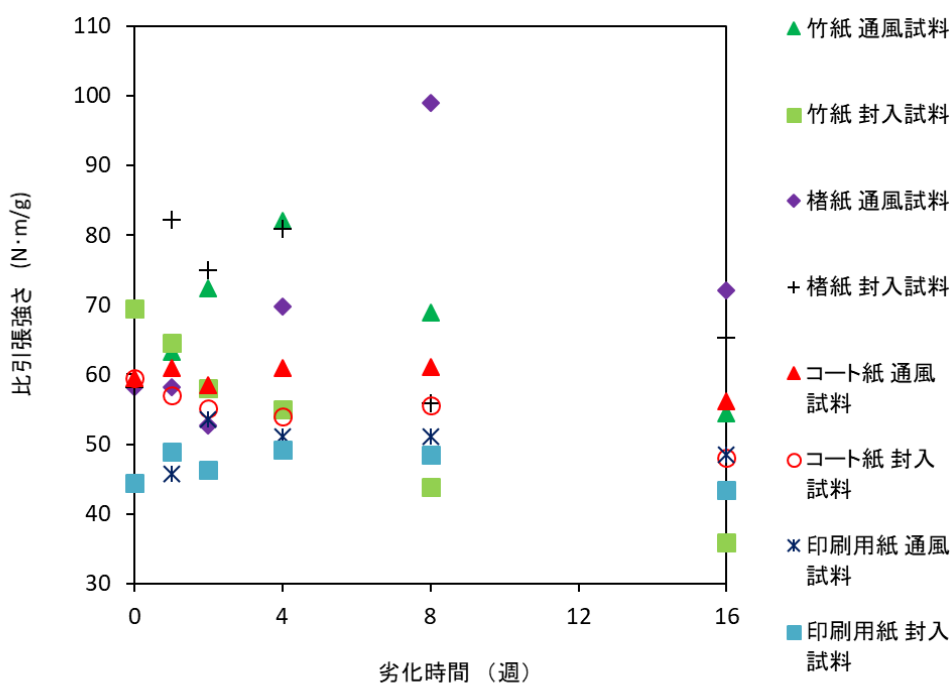


図4-3 加湿加熱処理による引張強さの変化

16 週目では、すべての紙種において通風試料より封入試料の方が強度の低下が見られた。特に竹紙については、通風試料より封入試料の方が大きな強度低下が見られた。これは引張エネルギー吸収量についても同様の傾向が見られた。図 4-4 に結果を示す。

このことから、曝書は強度低下の防止に対して、いかなる紙に対しても効果があると考えられる。

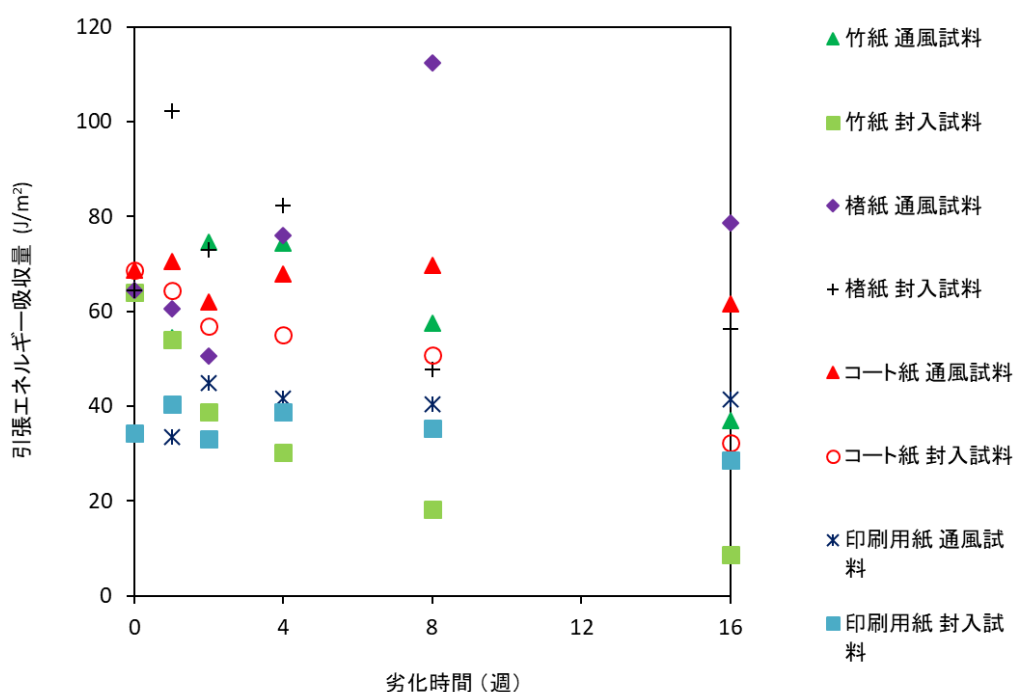


図4-4 加湿加熱処理による引張エネルギー吸収量の変化

4.3.1.3.2 ゼロスパン引張強さ

図 4-5 には比ゼロスパン引張強さの変化を示す。測定値のばらつきが大きい試料もあったので 95%信頼度区間の範囲を明示した。コート紙は、通風試料については変化がなく、封入試料は、8 週目まで変化がなかったが 16 週目に明らかな低下が見られた。印刷用紙も、通風試料については変化がなく、封入試料は 16 週目に多少の低下が見られた。封入試料の両試料を比較すると、図 4-1 でコート紙の方

が早い pH 値の低下を示していることから、コート紙の塗工層特有の成分が繊維の劣化を促進しているものと考えられた。楮紙は、測定値のばらつきがあるものの、通風試料及び封入試料とも概して大きな変化がなかったと言える。竹紙は、通風試料は大きな変化はなかったが、封入試料は 8 週目以降大きく低下した。竹紙の封入試料は pH 値の低下が進みやすく、発生した有機酸が紙に過剰に蓄積されると、比ゼロスパン引張強さ、すなわち繊維強度の低下も強く引き起こされることがわかる。ゼロスパン比引張強さでは、加湿加熱時間とともにいったん上昇するという推移パターンは、総じて、通風試料の方が加湿加熱による低下が見られなかったことから、曝書はどのような種類の紙であっても繊維の強度低下の防止に効果があると考えられた。

図 4-3 の比引張強さで見られたような加湿加熱時間とともにいったん上昇するという推移パターンは、比ゼロスパン引張強さではいずれの試料においても見られなかった。長スパンでの紙の引張強度がいったん上昇する現象は、繊維そのものの強度の上昇に伴うものではないと推測される。

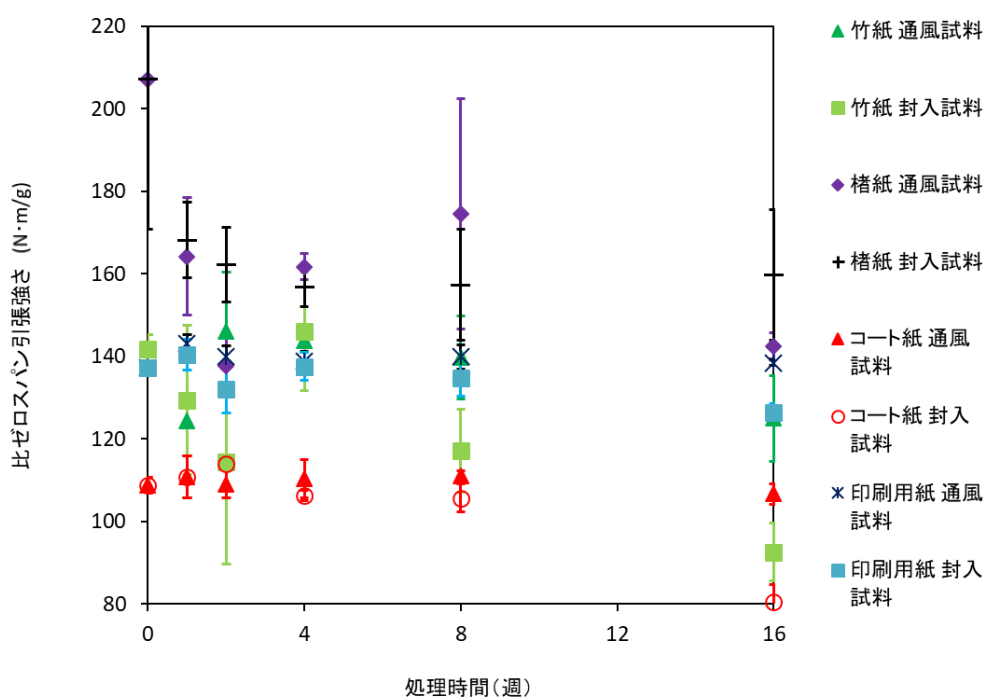


図4-5 加湿加熱処理による比ゼロスパン引張強さの変化

4.3.1.3.3 耐折強さ (MIT)

図 4-6 に耐折強さ (MIT) の変化を示す。竹紙は、通風試料は劣化時間ともないうち緩やかな低下を見せたが、封入試料は 8 週目から低下が顕著となり、16 週目には引張荷重をかけた段階で切断したため、実際には測定ができなかった (そのため、グラフ内に 16 週目のプロットは無い)。楮紙は、通風と封入の両試料ともばらつきがあるものの低下傾向を示し、16 週目には両試料が同程度の値を示したことから両試料での差異は少なかった。コート紙は、大きな変化はなかったが、16 週目に封入試料のみ明らかな低下が見られた。印刷用紙は、通風試料と封入試料の両方とも、加湿加熱処理による大きな低下は見られなかったが、耐折強さ (MIT) は他の紙種より低かった。これらの結果から、曝書は竹紙とコート紙に効果があると考えられるが、特に竹紙において効果が大きかった。

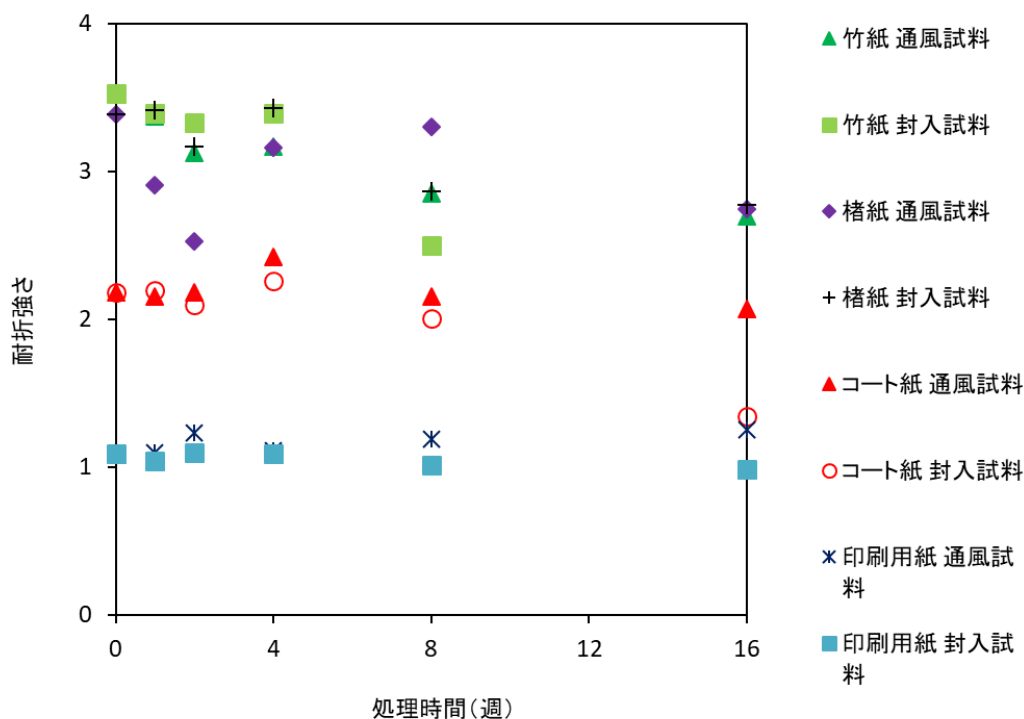


図4-6 加湿加熱処理による耐折強さの変化

4.3.2 展示書籍の酸性化の状態

4.3.2.1 「漢籍」における展示の酸性化抑制効果

表 4-2 に展示書籍と非展示書籍の第 1 巻，中央の巻における pH 値を示す。3 冊とも，1 頁目と中央の頁ともに，外周部の小口の地の部分は pH 値が低く pH3.0 台であった。そして，頁の中央の部分と喉の中央の部分は，1 頁では 2 つの部分は同じ pH 値であるが，中央の頁では，若干頁の中央の部分の方が pH 値は高かった。また，展示されていた頁においては，中央の頁と同程度の pH 値であり，また他巻とも pH 値に大きな差は見られなかった。

耐折強さ（官能試験）は，すべての巻において良好であり，書口においても，すべての巻で裂けていなかった。

このため，竹紙を使用した「漢籍」においては，展示により有機酸が揮発し，酸性状態を回復させる効果は確認できなかった。

表 4-2 「漢籍」の同じ叢書内における展示書籍と非展示書籍の pH 値

		1頁			中央の頁			展示されていた頁		
		小口の地	頁の中央	喉の中央	小口の地	頁の中央	喉の中央	小口の地	頁の中央	喉の中央
展示書籍		3.6	4.2	4.2	3.4	4.3	4.0	3.6	4.3	4.0
非展示書籍	第1巻	3.6	4.5	4.5	3.6	4.4	4.4	-	-	-
	中央の巻	3.9	4.2	4.2	3.6	4.1	3.9	-	-	-

4.3.2.2 「和書」における展示の酸性化抑制効果

竹紙が使用されている「漢籍」では，展示による酸性状態の回復の効果を確認できなかった。そのため，「和書」においても同様に，展示書籍と非展示書籍の状態の比較を行い，展示による酸性状態の回復の効果を分析した。

そして，前述した加速劣化試験の結果との比較を念頭に置き，楮が主原料である和紙の書籍において検討を行った。

表 4-3 に展示書籍と非展示書籍の平均 pH 値を示す。ここでは非展示書籍について，冊数が少ないため，第 1 巻と中央の巻に分けて平均値はとらない。展示書籍と

非展示書籍との比較では、1頁と中央の頁の pH 値の違いはほとんどなかった。また、展示されていた頁においては、同じ展示書籍の他の頁や非展示書籍に比べ、若干 pH 値が高い状態であった。

耐折強さ（官能試験）は、すべての巻において良好であった。書口については展示書籍の1冊のみ裂けているものがあつた。

本文紙に和紙が使用されている「和書」においても、展示による酸性状態の回復の効果は確認できなかった。

表 4-3 「和書」の展示書籍と非展示書籍の平均 pH 値

	1頁			中央の頁			展示されていた頁		
	小口の地	頁の中央	喉の中央	小口の地	頁の中央	喉の中央	小口の地	頁の中央	喉の中央
展示書籍 N=12	5.5(0.6)	6.1(0.3)	5.9(0.3)	5.5(0.6)	6.0(0.4)	5.8(0.5)	5.6(0.7)	6.3(0.4)	6.0(0.4)
非展示書籍 N=11	5.6(0.6)	6.2(0.3)	5.9(0.4)	5.4(0.6)	6.1(0.4)	5.7(0.5)	-	-	-

()内は標準偏差

4.3.3 加速劣化試験と自然劣化の関係

加湿加熱処理は、JIS P 8154-3 : 2008（紙及び板紙 加速劣化処理方法 第3部：加湿加熱処理）の規定に準じ、80℃、65%RH（相対湿度）の加湿加熱処理を1, 2, 4, 8, 及び16週間行った。加湿加熱処理による加速劣化試験において、特に通風試料と比較し封入試料の劣化速度が大きかった竹紙について、この加湿加熱処理がどのような条件の自然劣化に相当するのかを推定するために、pHの低下速度にアレニウスの式³⁾を適用する。ただし、多糖類等の劣化が単純な化学反応ではなく、又自然劣化に湿度変化なども影響するため、推定の精度には限界がある。

アレニウスの式は、1884年にスウェーデンの科学者スヴァンテ・アレニウスが提唱した「ある温度での化学反応の速度」を予測する式である。式は、

$$k = A \exp \{- E / (RT)\} \quad \text{式 (4-1)}$$

さらに，両辺の対数をとって

$$\ln k = \ln A - E / (RT) \quad \text{式 (4-2)}$$

で表わされる。式 (4-1) 及び (4-2) における k は反応速度定数， A は頻度因子（温度に無関係な定数）， E は活性化エネルギー， R は気体定数， T は絶対温度である。

R の気体定数は，科学技術データ委員会（CODATA）推奨値⁴⁾ がアメリカ国立標準技術研究所（NIST）により公表されており，

$$R = 8.3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

である。

T の絶対温度（ K ：ケルビン）は，絶対零度が $-273 \text{ }^\circ\text{C}$ なので

$$T(K) = T(^\circ\text{C}) + 273$$

である。

活性化エネルギーとは，反応の出発物質の基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーを表す。活性化エネルギーは物質によって異なる。そのため，今回調査に使用した竹紙の活性化エネルギーを求める。

図 4-7 は 80°C ， 105°C ， 120°C での処理における pH 値の時間変化である。ここで得られた近似直線からそれぞれの pH 値減少速度の傾き k (pH/h) を求めると， 80°C では 0.00716 ， 105°C では 0.01223 ， 120°C では 0.03032 である。これをもとにアレニウスプロットを描いたものが図 4-8 である。

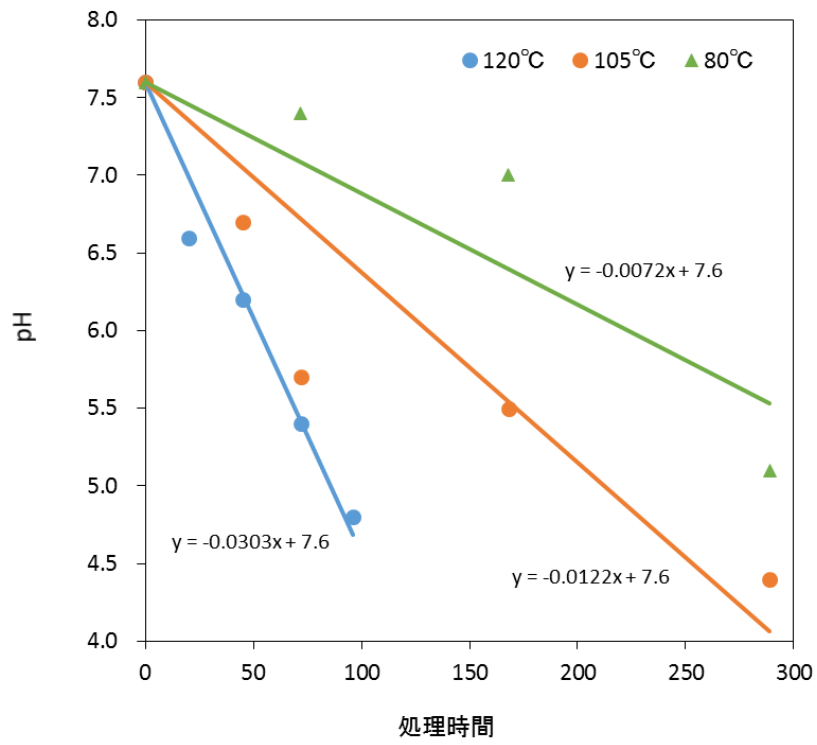


図4-7 80°C, 105°C, 120°CにおけるpH値の経時変化

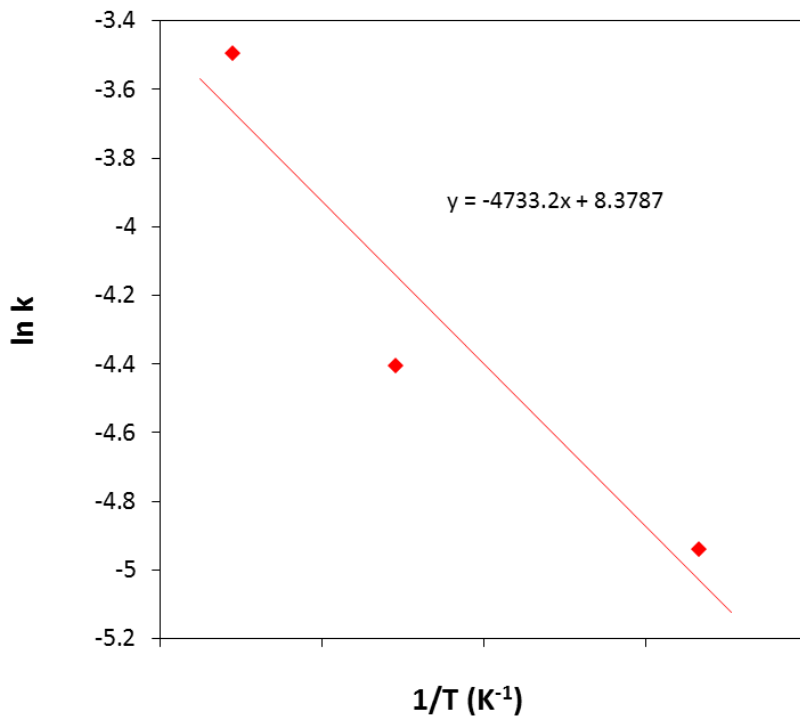


図4-8 アレニウスプロット

ここから、傾き (-E/R) が-4733.25 とわかり、活性化エネルギー (E) が 39354.4 であると計算できる。

これらの数値を使用して反応速度定数を求める。

図書館における書庫の保存環境は概ね温度 18~25°C, 湿度 50~60%RH に設定されている。このため、今回の 80°Cで行った加熱処理が 20°Cで自然劣化した場合と比較した反応速度定数を示す。

$$k_{20} = A \exp[39354.4/8.3144621 \times \{1/(20+273)\}]$$

$$k_{80} = A \exp[39354.4/8.3144621 \times \{1/(80+273)\}]$$

$$k_{80}/k_{20} = 15.57701815$$

つまり、今回の 80°Cでの加湿加熱処理は、20°Cで自然劣化した場合の約 15.6 倍の速さで劣化した結果と言える。加湿加熱処理の時間を自然劣化に換算すると、処理時間 1 週間は 3.9 ヶ月, 2 週間は 7.8 ヶ月, 4 週間は 1.3 年, 8 週間は 2.6 年, 16 週は 5.2 年になる。

竹紙においては、曝書を想定した通風試料と曝書を行わない保存管理を想定した封入試料では劣化速度に大きな差が出た。pH 値については、封入試料は加湿加熱処理を 2 週間加えたところで pH4.0 台に低下した。これは、上述した計算に当てはめるのであれば、曝書を行わない場合、約 8 ヶ月間で pH 値は 4.0 台に低下することになる。このため、竹紙の「漢籍」をほとんど利用せず、点検も行わず、開かないまま保管し続けた場合、速い速度で酸性化が進行していくと推測される。その結果が、第 2 章において、他の紙に比べ、自然劣化により竹紙の酸性化が進行していた結果であると考えられる。

ここから、竹紙が使用されている「漢籍」は、頻繁に曝書を行った方が良いと考えられる。

4.4 まとめ

本章では曝書の効果を、加速劣化試験と展示書籍に対する酸性化の状態調査から検証を行った。

加速劣化試験による曝書の効果の検証においては、pH 値、明度の低下については竹紙とコート紙、耐折強さ (MIT)、ゼロスパン引張強さについては竹紙、コート紙、非塗工印刷用紙、引張強さについては竹紙が、通風試料と比較し封入試料の劣化速度が大きいことが明らかとなった。その中でも特に竹紙においてその傾向が顕著に見られた。このため、曝書は特に竹紙に有効であることが明らかとなった。

そしてこの結果は、第 3 章で検証した「竹紙はカルシウムの含有量が少ないため、酸性化の進行が速い」という結論と一致した。

展示による曝書の効果の検証では、書籍を開いたまま一定期間置く展示は、曝書と同じ効果があると考えられたが、展示された「漢籍」「和書」ともに酸性状態の回復は確認できなかった。

この現象については、第 2 章において明らかとなった、大気汚染物質の影響の可能性も考えられる。

また展示の場合、展示ケース内は和装書庫と同じ環境に保たれているが、閉じられた空間のため、展示ケース外と比べると、空気の循環は良くないと思われる。そのため、有機酸の揮発に大きな効果が出なかったことも原因と推測される。

引用, 参考文献

-
- 1) Shahani, C. J., Hengemihle, F. H., Weberg, N.: The Effect of Fluctuation in Relative Humidity on Library and Archival Materials and their Aging within Contained Microenvironments. In: Proceedings of the Pan-African Conference on Preservation and Conservation of Library and Archival Materials. Nairobi, Kenya, 21-25 June, 1993, IFLA(ALP/PAC/RSCA), p61-70
 - 2) Shahani, C. J.: Accelerated Aging of Paper: Can It Really Foretell the Permanence of Paper? In: Proceeding of the Workshop on the Effects of Aging on Printing and Writing Papers. ASTM Institute for Standards Research, Philadelphia, 1994, p.120-139.
 - 3) 田中一義, 田中庸裕. 物理化学. 丸善, 2010, 600p.
 - 4) “molar gas constant “ <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r> (参照 2015.5.3)

5 「漢籍」の酸性化抑制に対する曝書の処理条件

5.1 本章の背景と目的

第4章で書籍の酸性化に対する曝書の抑制効果を検証した。その結果、曝書の有無を想定した2つの環境により加湿加熱処理を行った加速劣化試験では、曝書の効果が認められ、特に竹紙に対して有効であることが明らかとなった。しかし、曝書と同じ効果を見込んだ展示において、展示書籍と非展示書籍のpH値を比較したところ、両者に違いはなくその効果は確認できなかった。

本章では第4章の結果を受け、「漢籍」の酸性化抑制に対する曝書の効果を再度確認するとともに、その処理条件を明らかにすることを目的とする。

5.2 調査方法

研究目的を達成するための方法として、次の2つの調査を行う。

第一に、加熱処理により劣化させた竹紙の冊子体試料に対し曝書試験を行い、効果を確認し、効果があればその適切な処理条件を明らかにする。

第二に、第一の調査で確認したpH値の回復に必要な曝書時間を参考に、筑波大学附属図書館に所蔵されている実際の「漢籍」に対して曝書を実践し、効果を確認し、効果があればその適切な処理条件を明らかにする。

5.2.1 加熱処理を施した試料に対する曝書試験の手順

5.2.1.1 試料

これまでの調査から、「漢籍」の竹紙が、宣紙、和紙、洋紙に比べ、自然劣化により酸性化が進行していることが明らかとなった。その原因は、他の紙に比べ竹紙は、酸性化抑制作用があるカルシウムが少ないためであることを確認した。そして、曝書の有無を想定した2つの環境で加速劣化試験を行った結果、竹紙において曝書の効果が大きいことを確認した。そのため、竹紙を対象試料として曝書試験を行うこととした。使用した試料は、3.2.1で示した竹紙（現代竹紙A）と同じものを使用し、中央で二つ折りにし、袋綴じの形にしたものを20丁（40枚）重ね綴じ、裁断し縦横各140mmの大きさの冊子体試料にした。

5.2.1.2 加熱処理の手順

25℃, 60%RH の環境の下で 72 時間調湿を行った竹紙の冊子体試料をプラスチック容器に封入し, JIS P 8154-1 : 2008 (紙及び板紙 加速劣化処理方法 第 1 部 : 乾燥加熱処理) に準拠し, 105℃, 72 時間の加熱処理を行った。

5.2.1.3 曝書試験の手順

加熱処理を行った冊子体試料を, ちょうど真ん中にあたる 20 頁と 21 頁の間 (10 丁と 11 丁の間) で開き, 25℃, 60%RH の環境の下, 曝書を行った。

曝書試験では, 次の 3 つの要因の影響を調べた。①曝書時間の長さ, ②加熱処理と曝書の繰り返し周期, ③曝書中の送風の有無である。それぞれの手順は次の通りである。

- ①曝書時間の長さを変えた試験については, 72 時間の加熱処理後の冊子体試料を真ん中の 20 頁と 21 頁の間で開き置き, 曝書を 3, 6, 9, 及び 24 時間無風状態で行った。
- ②加熱処理と曝書の繰り返し周期を変えた試験については, 24 時間の加熱処理と 3 時間の曝書を 1 工程とし, この工程を 3 回繰り返し行った。即ち, 27 時間周期の処理を 3 回行った。加熱処理時間は合計 72 時間, 曝書時間は合計 9 時間となる。これとは別に 72 時間連続の加熱処理後に 9 時間連続の曝書を行った。前者を分割曝書試料, 後者を一括曝書試料と呼ぶ。
- ③曝書中の送風の有無の比較試験は, 72 時間の加熱処理を行った冊子体試料に対して, 開き置いた 20 頁目に風速 2.0~2.5m/s の風を小型の扇風機を使って 3 時間あてた。送風しない場合の風速を測定したところ 0.0m/s であった。それぞれ送風曝書試料及び無風曝書試料と呼ぶ。

5.2.1.4 評価方法

曝書の効果に対する評価は, 第 4 章と同じ方法で pH 値, 色, 強度を測定し, 曝書の時間による変化を比較した。

5.2.2 筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」の曝書試験の手順

5.2.2.1 調査対象

筑波大学附属中央図書館に所蔵されている、調査可能であった4冊の「漢籍」に対し曝書を行った。表5-1に対象試料について示した。そのうち試料A、Bの2冊の本文紙は竹紙である。試料Aは、小口と頁の中央のpH値の差が大きく、大気汚染物質の付着の可能性が大きい試料である。そのため、曝書を行うことにより、pH値の違いによる回復の違いを分析できると考え対象に選定した。試料Bは2つの理由で選定した。一つは、全体的にpH値が低く、すべての頁において小口の地はpH3.6前後、頁の中央はpH4.3前後、喉の中央の部分はpH4.0前後であった。そのため、pH値の回復に時間がかかると考え、実際の「漢籍」に対する送風の効果を分析するため選定した。また、この試料は、平成25(2013)年度の筑波大学附属中央図書館貴重書展示室における特別展にて展示された「漢籍」である。そのため、曝書を行い展示時のpH値を推測したいと考えた。試料Cは本文紙が宣紙である。pH値が宣紙の「漢籍」の平均値に近いと選定した。試料Dは本文紙がパルプ紙である。pH値がパルプ紙の「漢籍」の平均値に近いと選定した。

表 5-1 曝書の対象試料

	原料繊維による 本文紙の種別	刊行年 (元号)	寸法(cm) 縦×横
試料A	竹紙	1847 (道光27)	17.0×11.2
試料B	竹紙	1892 (光緒18)	26.0×14.3
試料C	宣紙	1897 (光緒23)	30.1×18.0
試料D	パルプ紙	1910 (宣統2)	25.7×14.8

5.2.2.2 曝書試験の手順

加熱処理による曝書試験の結果、酸性物質の発散が長く続くことが分かり、曝書時間は24時間でpH7以上に回復することを確認した。しかし、加熱処理により低下したpH値は5.6であったのに対し、第2章で確認した竹紙を使用した「漢籍」の平均pH値は、中央の頁においては、小口の地が4.1、頁の中央が4.8、喉の中央の部分は4.6であり、大きく異なる。pH値が低いほど酸性物質が蓄積されているということであり、それだけ酸性物質の揮発に時間が要すると推測される。また、清朝の「漢籍」の場合、約100～370年以上前に刊行されたものであり、加熱処理を行った冊子体とは保存環境も劣化の度合いも異なる。そのため、実際の「漢籍」に対しては多目に、合計30時間の曝書を行った。試料A、C、Dに対しては、書籍の真ん中にあたる頁を開いたまま無風の状態で30時間曝書した。試料Bに対しては、展示していた頁を開き、24時間は試料Aと同様に無風の状態で曝書した。そして、その後の6時間は扇風機により風速2.0～2.5 m/sの風を当て曝書を行った。曝書開始後3、6、24、27、30時間経過したときに、第2章の状態調査と同じ方法でpH値を測定した。測定箇所は、第2章の状態調査と同じく、小口の地、頁の中央、喉の中央である。また、測定ページは開き置いた頁、第1頁目、開き置いた頁と第1頁の真ん中にあたる頁である。

曝書の実施は、筑波大学附属図書館の中央図書館和装書庫1階で行った。環境は温度22～23℃、湿度58～60%RHであった。曝書の実施場所では風速は確認できなかった。しかし、書庫内は空調設備により送風が行われており、空気の循環はある。

5.3 調査結果

5.3.1 加熱処理を施した試料に対する曝書試験

5.3.1.1 曝書時間の長さの影響

図5-1は曝書時間に対する20頁目と10頁目の竹紙冊子体試料のpH値の変化を示す。20頁目は直接空気に曝された頁で、10頁目は重なった紙の最も内側に位置していた。加熱処理直後で曝書前(図の曝書時間0)の紙のpH値は、20頁目も10頁目も5.7前後であったが、曝書を行う時間が長いほどpH値は高くなった。曝書

時間は 9 時間では十分ではなく、それ以降も酸性物質の発散が長く続くことが分かった。また、直接空気に曝された 20 頁目は 10 頁目よりも常に pH 値が高かった。

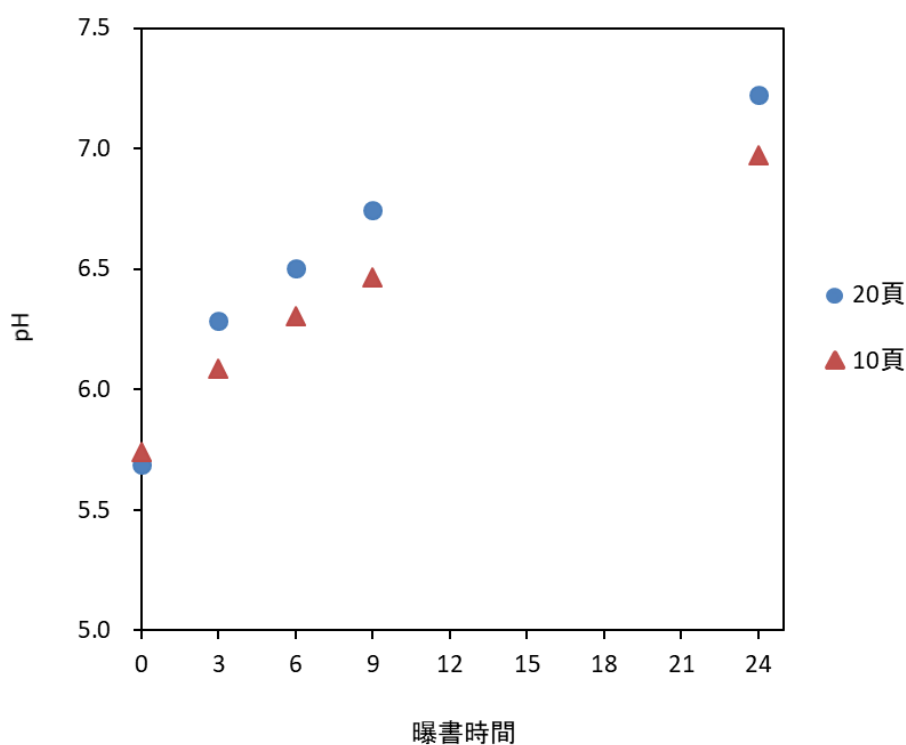


図5-1 曝書時間によるpH値の変化

図 5-2 に曝書時間に対する 20 頁目と 10 頁目の竹紙の耐折強さ (MIT) の変化を示す。加熱処理直後から 24 時間曝書を行うまでの間、曝書時間による差が見られなかった。曝書は、酸性物質の除去には効果はあるが、劣化した繊維の強度を回復させる処理ではないので当然のことと考えられる。また、20 頁目の方が 10 頁目より耐折強さ (MIT) がやや高くなる傾向を示したが、20 頁目の方が pH 値の低下が抑えられたことに起因するものと考えられる。

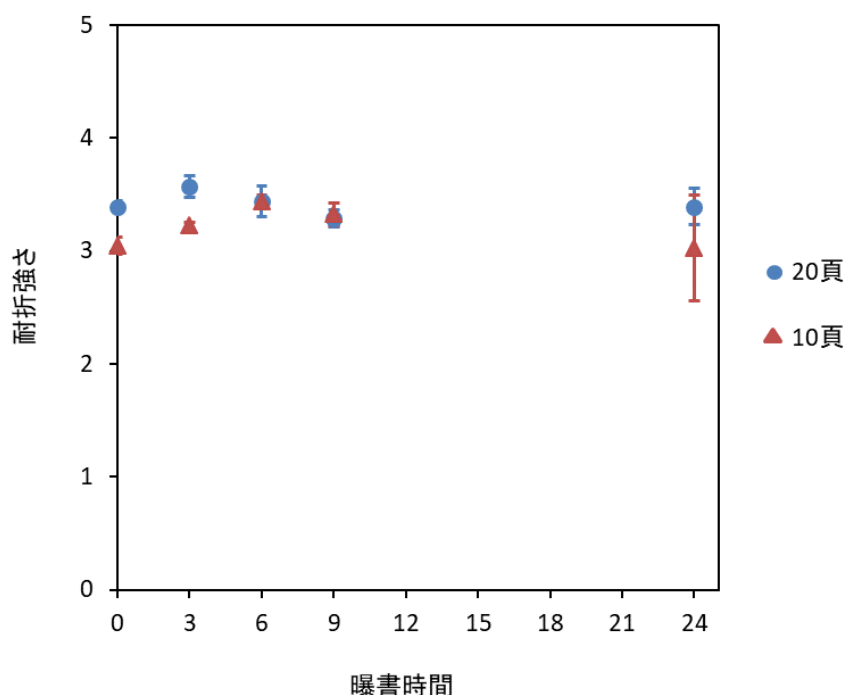


図5-2 曝書時間による耐折強さの変化

5.3.1.2 加熱処理と曝書の繰り返し周期の影響

図 5-3 に 20 頁目及び 10 頁目の pH 値の結果を示す。直接空気に曝された 20 頁目は分割曝書試料の方が、一括曝書試料より pH 値が高く、分割して曝書を行う効果が認められた。しかし 10 頁目については空気に直接触れない紙であるため曝書そのものの効果が低くなるため両者に差は少なかった。この結果は、定期的に曝書を行った方が、曝書作業の頻度を少なくして、一回の曝書時間を長く取るよりも脱酸効果が高いことを示唆する。曝書作業の頻度を下げると、たとえ曝書直後に同程度の高い pH 値にまで回復させることができたとしても、紙は低い pH 値の状態に長く置かれることになるため、劣化が進むと考えられる。

同様に耐折強さ (MIT) の結果を図 5-4 に示す。20 頁目、10 頁目とも、加熱と曝書の周期の違いによる差はほとんど見られなかった。

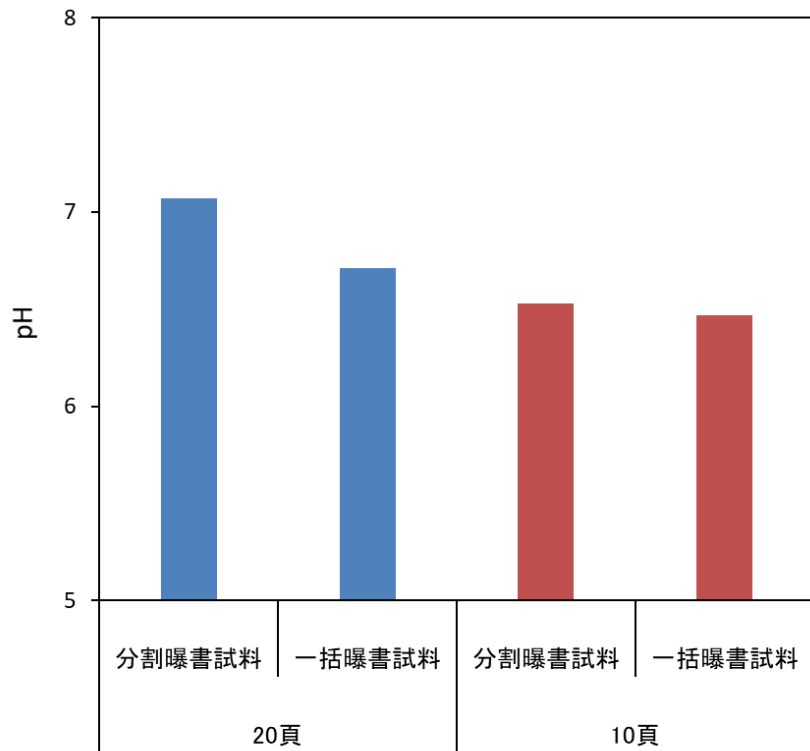


図5-3 加熱処理と曝書の繰り返しによるpH値の変化

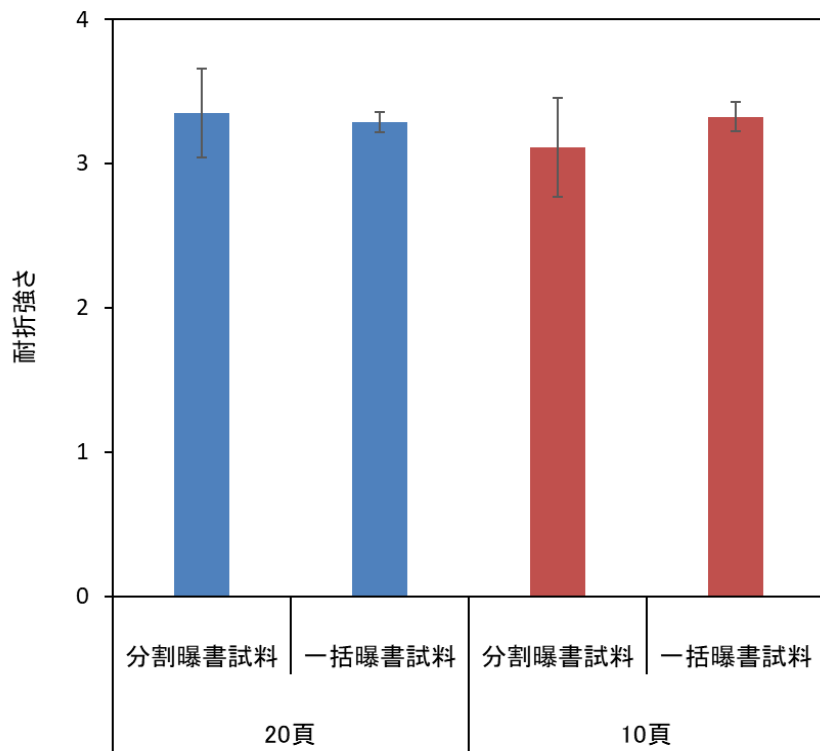


図5-4 加熱処理と曝書の繰り返しによる耐折強さの変化

5.3.1.3 曝書中の送風の影響

図 5-5 に、曝書中に送風した場合と無風状態の場合の、曝書後の pH 値を示す。送風曝書試料の方が無風曝書試料に比べて、20 頁目、10 頁目共に pH 値は高く、送風の効果が認められた。曝書は風通しの良い場所で行った方が、効果が高いことを示唆する。

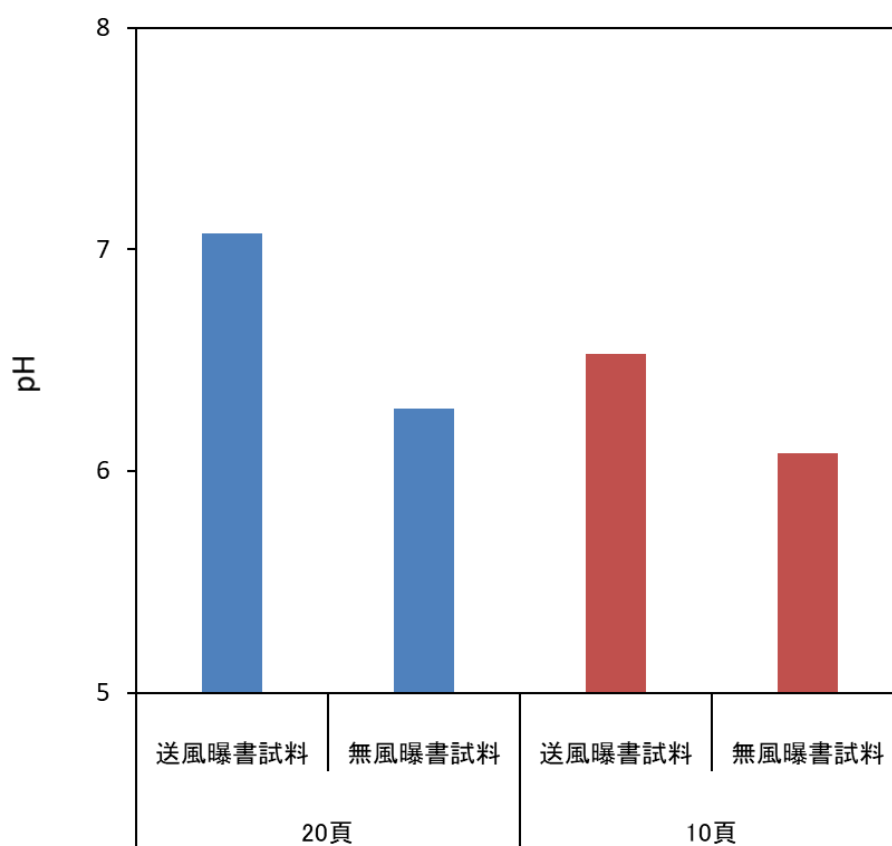


図5-5 曝書中の送風の有無によるpH値の違い

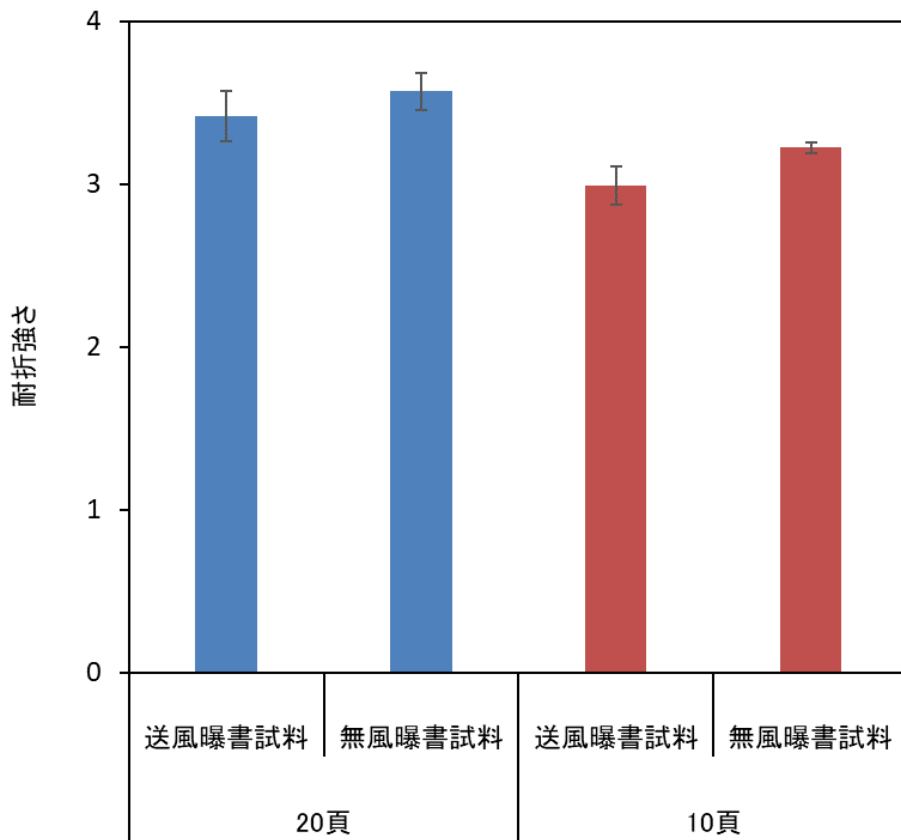


図5-6 曝書中の送風の有無による耐折強さの違い

図 5-6 に送風の有無による耐折強さ (MIT) の比較の結果を示す。20 頁目の紙では無風曝書試料と送風曝書試料の間で、耐折強さ (MIT) に有意な差は認められなかった。10 頁目の紙では無風曝書試料の方がやや大きくなる傾向が見られた。しかし、図 5-2 において曝書そのものが耐折強さ (MIT) に与える影響がなかったことから、ここで見られる差は、強度特性のばらつきに由来するものであり、送風が耐折強さ (MIT) に与える効果はないと考えられる。しかし、無風曝書試料の方が高い耐折強さ (MIT) を示す傾向が見られる理由が実験誤差ではなく、pH 値が低いままであることが耐折強さ (MIT) 測定時に何らかの影響を与えた可能性が否定できないため、ここで用いた無風曝書試料をさらに、2 日間送風曝書し、耐折強さ (MIT) を測定した。このとき pH6.5 となり、図 5-1 に示す 3 時間送風曝書の pH6.1

よりも高くなったので酸性物質はそれ以上に多く揮散したと考えられる。その追加の曝書処理の前後の耐折強さ（MIT）の比較を図 5-7 に示す。追加の曝書処理の前後において、耐折強さ（MIT）は変化しなかった。このことから、耐折強さ（MIT）は、測定の直前に酸性物質の残存量には影響されず、図 5-6 の 10 頁目の紙の送風曝書と無風曝書による耐折強さ（MIT）の差異は、同種の紙であっても製造工程などに起因した強度特性のばらつきに由来するものであり、曝書時間や送風による影響はないと考えられる。

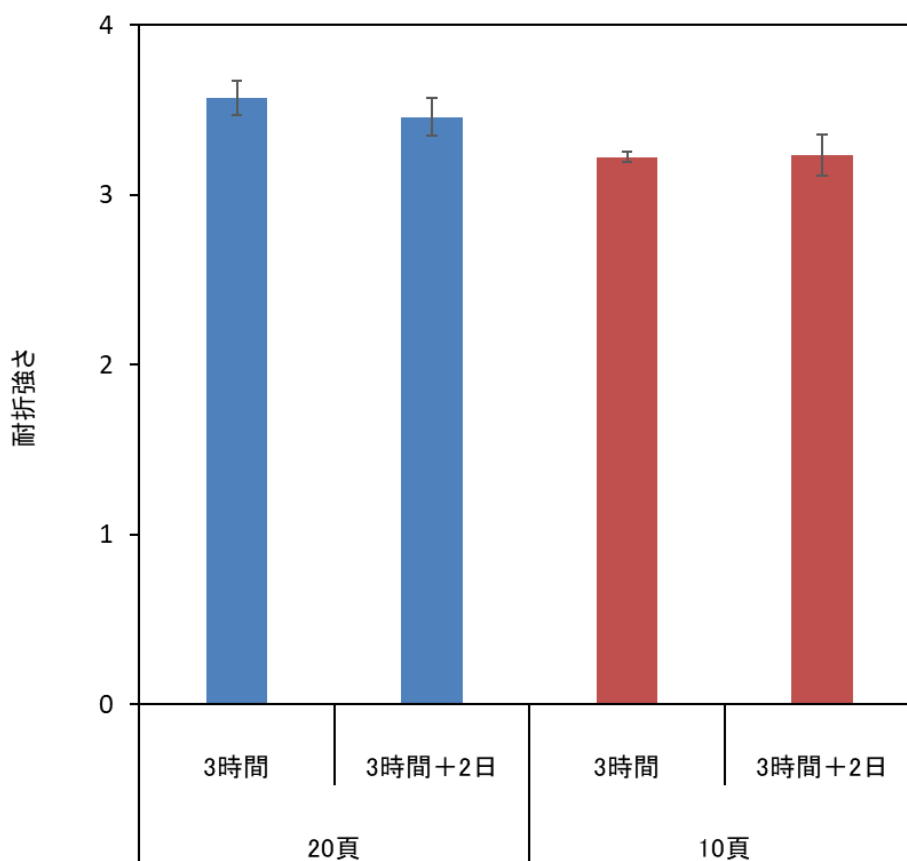


図5-7 同一の紙における曝書時間による耐折強さの違い

5.3.2 筑波大学附属図書館所蔵の「漢籍」に対する曝書試験

5.3.2.1 曝書による竹紙を使用した「漢籍」の pH 値の回復

図 5-8 に試料 A の曝書の結果を示す。曝書前の各部位の pH 値は、小口の地は大気汚染物質の影響のためか、他の部位より pH 値が低く、すべての頁において pH3.0 台であった。特に書籍の構造において内部に当たる中央の頁は、pH 値が最も低く 3.6 だった。そして、喉と頁の中央は、竹紙の平均 pH 値より高く、どの頁においても、喉の中央は pH5.0 前後で、頁の中央は pH5.2~5.4 であった。

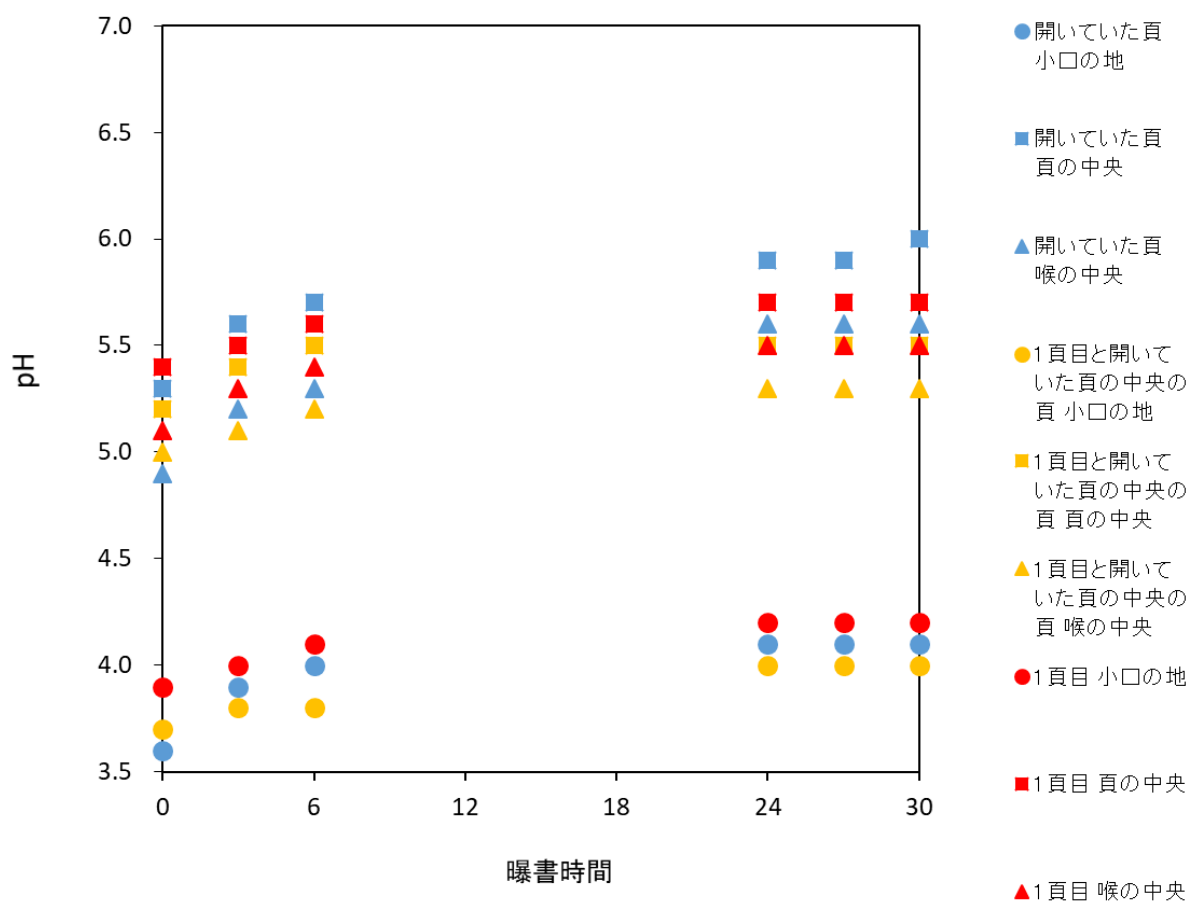


図5-8 試料A 曝書時間によるpH値の変化

曝書を行った結果、加熱処理により劣化させた冊子体を曝書した結果と同様、開いている頁の pH 値の上昇は、他の頁に比べて高かった。他の頁の各部位の pH 値は 0.3~0.4 ほどの上昇であったのに対し、開いていた頁においては、小口の地で 0.5、頁の中央と喉の中央で 0.7 上昇した。やはり、空気に曝されている頁は酸性物質が揮発されやすいことを確認した。

また、部位による pH 値の上昇については、小口の地は他の部位より pH 値が低く pH3.0 台であったため、他の部位より pH 値は上昇しなかった。これは、pH 値が低いほど酸性物質が蓄積されているため、揮発に時間がかかったと考えられる。

曝書時間については、すべての頁の部位において 3 時間目、6 時間目あたりに上昇するが、その後はゆっくり上昇し、24 時間目以降は各部位においてごくわずかに上昇している程度だった。

図 5 - 9 に、加熱処理により劣化させた冊子体と、実物の竹紙の「漢籍」(頁の中央の部分)の曝書時間による pH 値の回復の比較を示す。加熱処理により劣化させた冊子体の中央の頁は、曝書開始前は pH5.6 であったが、24 時間の曝書後、pH7.2 まで上昇した。それに対し、試料 A の実際の「漢籍」における中央の頁の pH 値は、曝書開始前には、頁の中央は pH5.3 であったが、24 時間の曝書後は pH5.9 までしか上昇しなかった。曝書開始前の試料 A の小口の地は pH3.6 であった。頁の中央の pH5.3 に比べ、外周部の小口は 1.7 も pH 値が低い。佐々木ら¹⁾の研究では、外周部である小口から硫酸イオン量が $80 \mu \text{mol/g}$ 検出されたことを報告している。そしてこれを、大気汚染物質の影響と分析している。本研究の第 2 章においても、2 冊の「漢籍」に対して大気汚染物質の濃度を調査した結果、亜硫酸と亜硝酸は検出されなかったが、硝酸は頁の中央より外周部の小口の方が高かった。

このため、この試料 A においても大気汚染物質が付着している可能性が考えられる。大気汚染物質が有機酸より揮発に時間がかかり、加熱処理により劣化させた冊子体よりも試料 A は pH 値が回復しなかったと推測する。

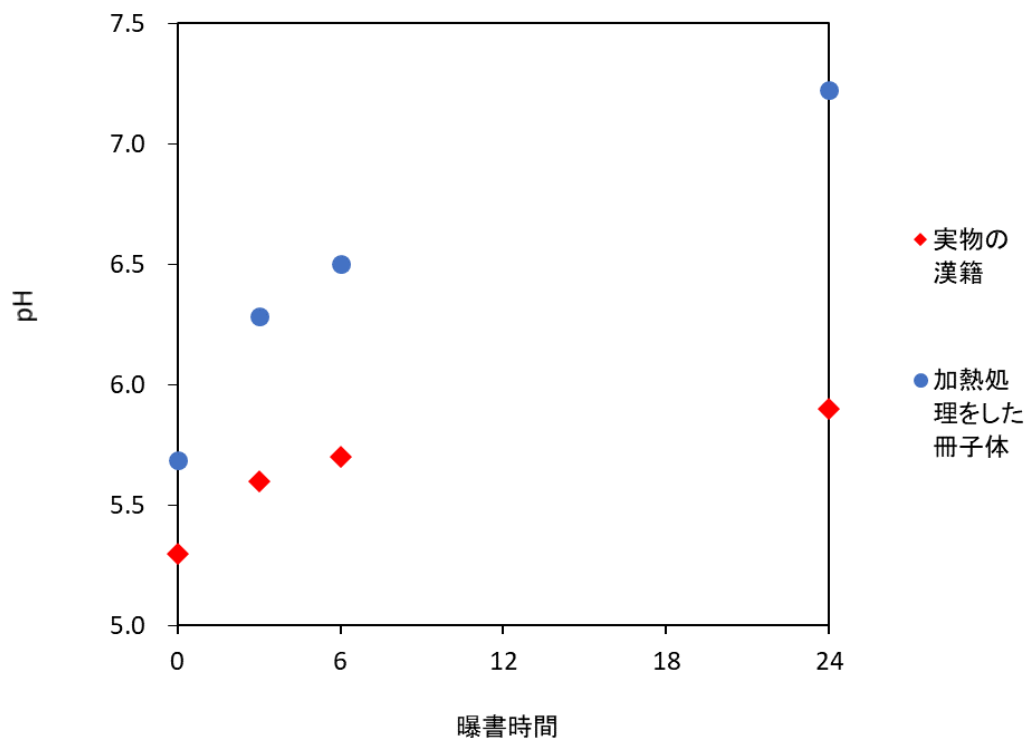


図5-9 加熱処理をした冊子体と実物の漢籍の曝書の結果

5.3.2.2 曝書中の送風による pH 値の回復

図 5 - 10 に試料 B の曝書の結果を示す。試料 B の pH 値の上昇傾向は、試料 A を曝書した結果と同様、開いていた頁の pH 値の上昇が他に比べて高かった。また、曝書時間が 3 時間、6 時間あたりに上昇するが、その後はゆっくりの上昇となった。そして、試料 B は 24 時間目以降の 6 時間は、扇風機を使用し送風を行った。その結果、試料 A については、24 時間以降はほとんど変化が見られなかったが、試料 B はすべての部位において pH 値が上昇した。

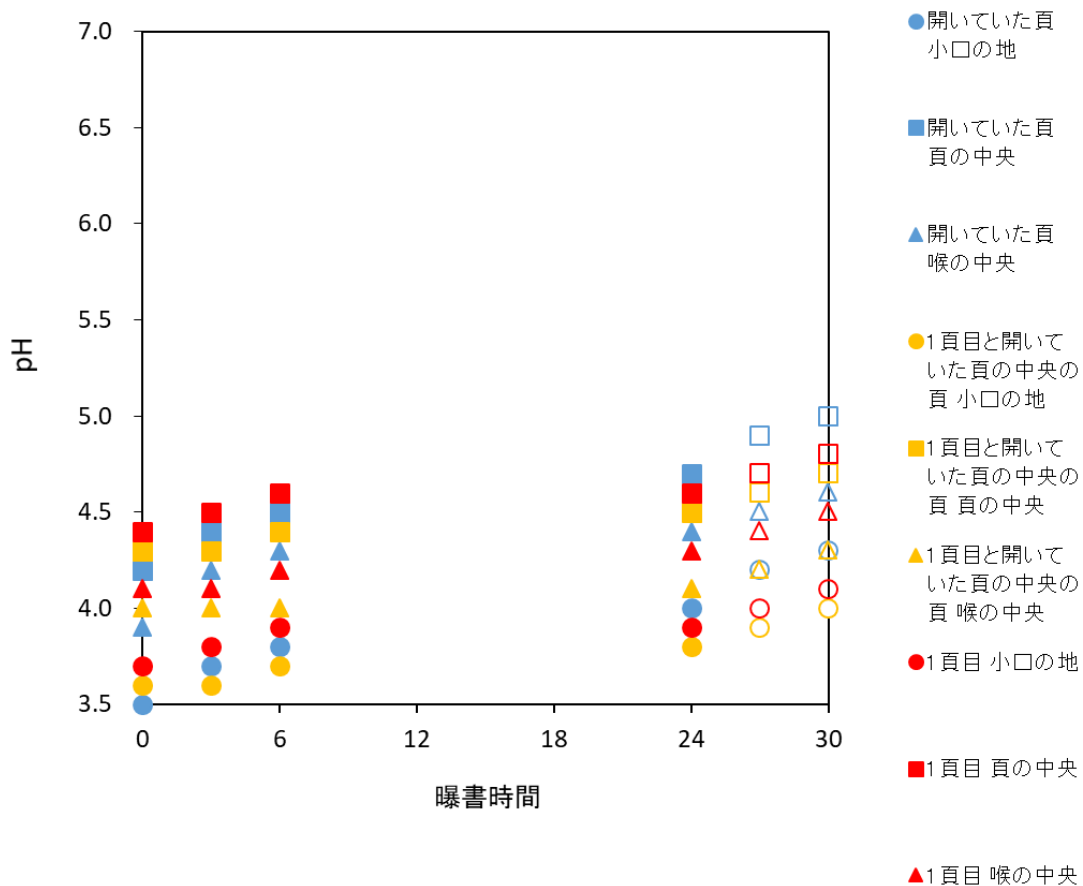


図5-10 試料B 曝書時間によるpH値の変化

(曝書時間 27 時間と 30 時間においては送風を行い、0～24 時間の無風とは条件が異なるため、プロットは白抜きした)

試料 A と試料 B の小口の地は、曝書開始前は同じ pH3.6 だった。24 時間目まで、二つの試料は概ね同じ値で推移した。24 時間後、試料 A は無風のまま曝書を続け、試料 B には送風を施し曝書を行った。その結果、試料 A は 24 時間から 30 時間まで pH 値の上昇は見られず、pH4.1 のままだった。それに対して試料 B は、24 時間目は pH4.0 であったが、27 時間目には pH4.2、30 時間目には pH4.4 と上昇した。

ここから、実物の「漢籍」においても送風は効果があることを確認した。

5.3.2.3 曝書による宣紙を使用した「漢籍」の pH 値の回復

図 5-11 に試料 C の曝書の結果を示す。宣紙は、曝書前の pH 値が高く、中央の頁の小口の地が低い傾向はあったが、すべての部位において 6.0 前後であった。

曝書を行った結果、曝書前の pH 値が竹紙より高かったため、酸性物質の揮発速度は速く、開いていた頁の中央と喉において 0.8 上昇し、小口の地では 0.7 上昇した。他の 2 つの頁においてははすべて 0.4 上昇した。開いていた頁の中央においては、6.9 まで回復し中性の域まで達した。

曝書時間については、竹紙と同様、3 時間目、6 時間目あたりに上昇するが、その後はゆっくり上昇し、24 時間目以降はすべての部位において、ごくわずかに上昇する程度だった。

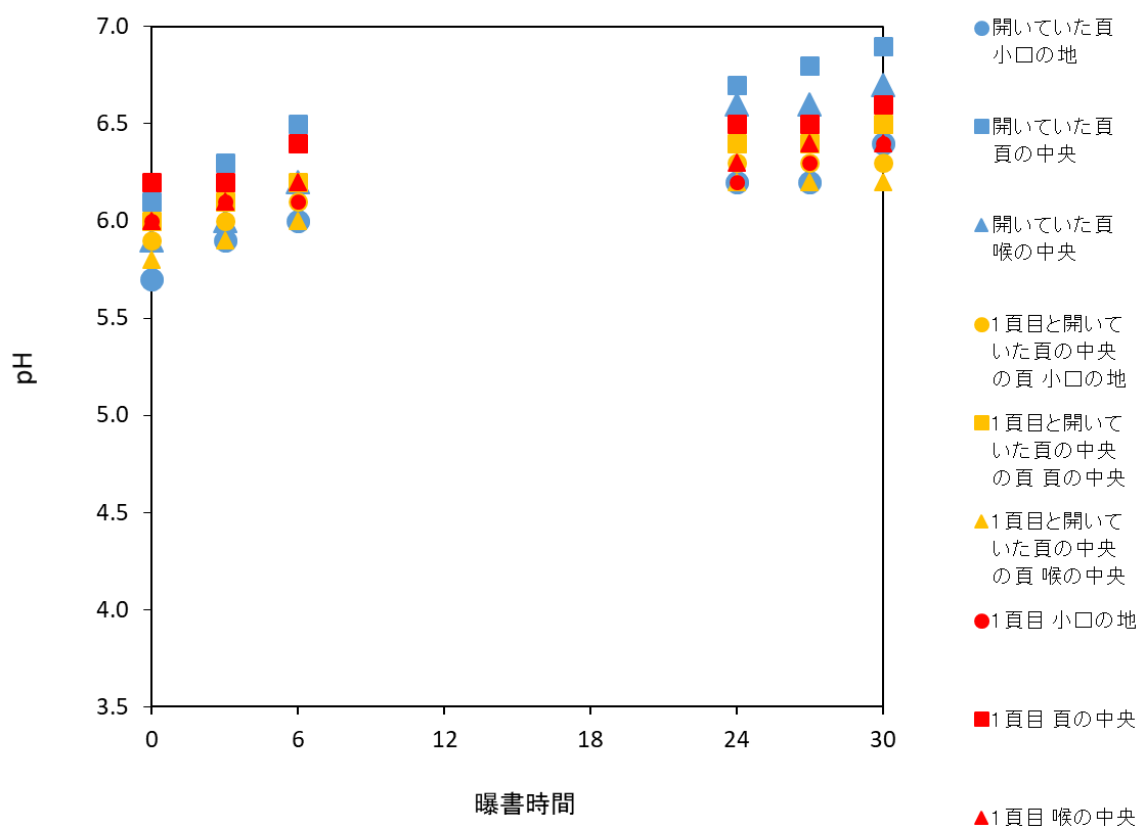


図5-11 試料C 曝書時間によるpH値の変化

5.3.2.4 曝書によるパルプ紙を使用した「漢籍」の pH 値の回復

図 5-12 に試料 D の結果を示す。パルプ紙は、曝書前の pH 値が大変低く、1 頁目の中央の部分が 4.0 だった以外は、すべて 3.0 台だった。そのため、曝書による酸性物質の揮発速度は遅かった。開いていた頁では、すべての部位において 0.5 上昇したが、他の 2 つの頁では、すべての部位において 0.2~0.3 しか上昇しなかった。

曝書時間については、竹紙と宣紙と同様、すべての頁の部位において 3 時間目、6 時間目あたりに上昇するが、その後はゆっくり上昇し、24 時間目以降はごくわずかに上昇する程度だった。

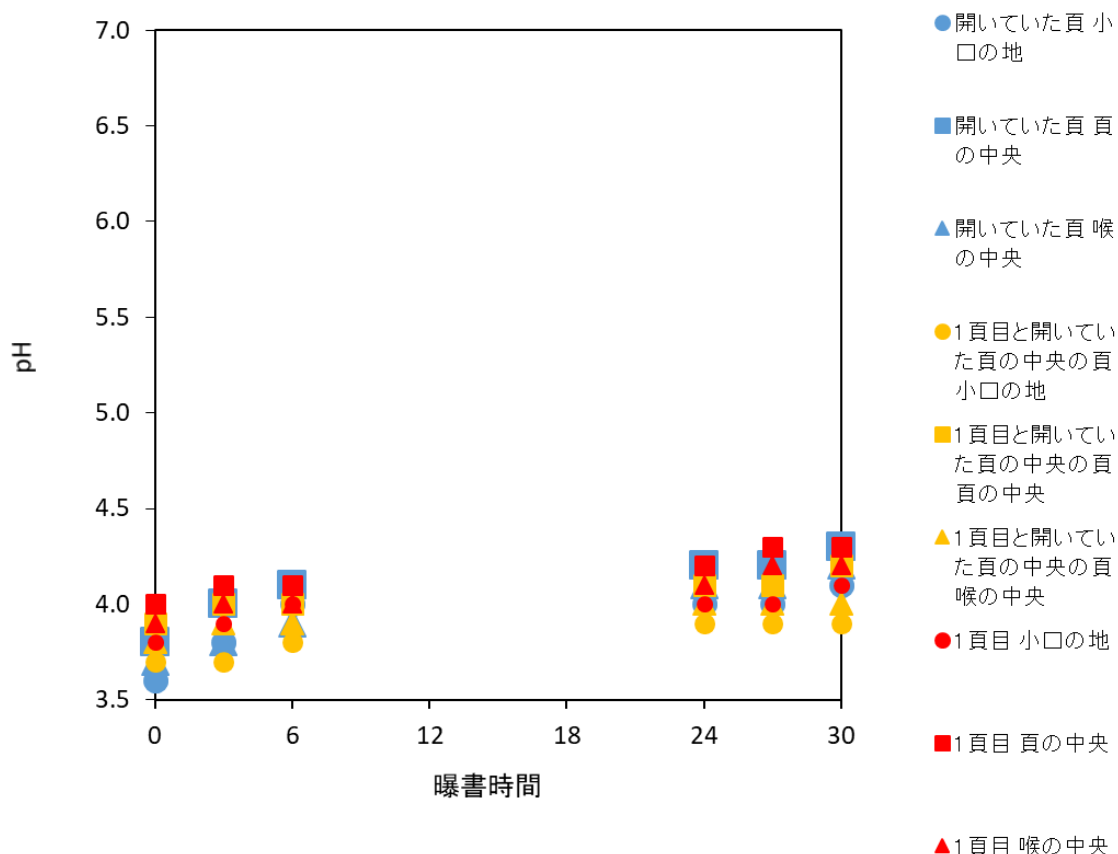


図5-12 試料D 曝書時間によるpH値の変化

5.3.2.5 展示による pH 値の回復効果

試料 B は、平成 25 (2013) 年度の筑波大学附属中央図書館貴重書展示室における特別展にて展示された「漢籍」である。特別展は平成 25 (2013) 年 10 月 21 日から 11 月 22 日までの約 1 ヶ月行われており、その間、試料 B は開き置かれ展示されていた。このため、試料 B は曝書と同じ効果を得ていると考え、第 4 章では、展示されていた「漢籍」と、その「漢籍」と同じ帙内に保管されているが展示されていなかった第 1 巻と中央の巻の状態を調査した。その結果、展示書籍と非展示書籍において pH 値の大きな差は見られず、展示により酸性物質が揮発し、酸性状態を回復させる効果は確認できなかった。そのため、展示書籍の試料 B に対して曝書を実施した。試料 B は各部位すべてにおいて pH 値が 3.0~4.0 台と低かった。無風状態での 24 時間の曝書では、開いている頁は 0.4、1 頁目と、開き置いた頁と 1 頁目の真ん中にあたる中央の頁は、0.3 しか pH 値は上昇しなかった。

前項から、無風状態での曝書では 24 時間以降は、ごくわずかに少しずつ上昇することが明らかとなった。そのため、1 ヶ月間開き置かれ展示されていても、展示ケースという空気が循環しない狭い密閉された空間では、酸性物質はあまり揮発せず、曝書の効果はそれほどなかったのではないかと推測される。

5.4 まとめ

加熱処理を施した竹紙の冊子体に対する曝書試験から、曝書の処理条件は、曝書を行う時間が長いほど pH 値が高くなり、酸性から中性に移行するが、曝書時間は 9 時間では十分ではなく、それ以降も酸性物質の発散が長く続くことがわかった。24 時間の曝書時間においても酸性物質の発散が長く続くことが確認された。そして、耐折強さ (MIT) については、曝書時間による差は見られず、曝書は酸性物質の除去には効果はあるが、劣化した紙の強度を回復させる処理ではないことを確認した。加熱処理と曝書の繰り返し周期による影響は、pH 値の変化から、一括して曝書を行うより分割して曝書を行う方が効果は高く、定期的な曝書の有効性が認められた。また、曝書中に閉じられたままで空気に直接触れない頁に対しては曝書の効果が相対的に低かった。耐折強さ (MIT) からは加熱と曝書の周期の違いは見られなかった。曝書中に冊子に向けて送風を行うことは pH 値

を早く上昇させる効果が認められた。

加熱処理を施した冊子体に対する曝書試験の結果を受け、図書館に所蔵されている実際の「漢籍」に対しては 30 時間の曝書を試みた。その結果、曝書を始めて 6 時間辺りまでは pH 値は上昇するが、その後はゆっくりと上昇していく傾向が見られた。そのため、試料 B の展示されていた「漢籍」に対しては、24 時間の曝書後に 6 時間の送風を施したところ、24 時間時点の pH 値の上昇はほぼ停滞していたが、送風を施してからは再度上昇した。ここから、実際の「漢籍」の曝書においても、送風は効果があることを確認した。

部位により pH 値に差がある試料 A に対する曝書試験では、pH 値が低下している小口は、pH 値が高い他の部位より、pH 値は回復しなかった。この結果について、pH 値が低いほど酸性物質が蓄積されているため、酸性物質の揮発に時間がかかること、大気汚染物質は有機酸よりも揮発に時間がかかることが原因と推測した。

また、第 4 章において、展示書籍における曝書の効果が確認できなかったことは、展示ケース内は狭く密閉された空間のため、酸性物質はあまり揮発せず、曝書の効果はそれほどなかったのではないかと推測した。ここから、曝書中の空気の循環や送風は大変重要であることが明らかとなった。

以上のことから、曝書は「漢籍」に対して酸性物質を揮発させる効果が認められ、曝書を行う処理条件として、第一に、曝書時間は、24 時間以上続けると効果が高いこと、第二に、曝書の実施場所は、換気と風通しのよいところを選び、さらに送風を施せばさらに効果が高まること、第三に、曝書は定期的に行うこと、第四に、空気に直接接触れる頁を多くすること（複数の頁を開き曝書すること）の 4 点が明らかとなった。

引用、参考文献

-
- 1) 佐々木芙由実, 李壇, 稲葉政満. 経年図書の同一頁内および冊子内における硫酸及び有機酸イオン量と pH の分布. 文化財保存修復学会誌. 2013, vol. 57, p. 21-30.

6 結論

本章では、本研究において調査・実験及び分析から明らかになったことを踏まえ、「漢籍」の酸性化を抑制する対策として、曝書を用いる保存方法を検討する。

6.1 本研究のまとめ

本研究では、「漢籍」の酸性化抑制に対して、曝書を用いた保存方法を検討するため、「漢籍」の酸性劣化の状態と問題点を明らかにし、その原因と曝書による解決方法を分析してきた。この目的に対し、第1章では4つの研究課題を設定した。

研究課題1：「漢籍」の本文紙の紙質（繊維原料と添加物など）による酸性劣化状態と大気汚染物質の影響を明らかにする

研究課題2：竹紙の酸性化の要因を明らかにする

研究課題3：「漢籍」の本文紙の酸性化を抑制する曝書の効果を明らかにする

研究課題4：「漢籍」の本文紙の酸性化抑制に対する曝書の最適処理条件を明らかにする

第2章で研究課題1を明らかにした。慶應義塾大学三田メディアセンター、慶應義塾大学附属研究所斯道文庫、筑波大学附属図書館の3つの機関の1911年以前に刊行された「漢籍」に対して、pH値測定、耐折強さ（官能試験）、書口の裂けの状態の調査を行った。

そして、大気汚染物質である硫黄酸化物、窒素酸化物の付着を確認するために、半定量イオン試験紙を用いて、竹紙と宣紙の「漢籍」に対して、亜硫酸、硝酸、亜硝酸濃度を推定した。

第3章で研究課題2を明らかにした。竹紙を使用した「漢籍」の酸性化の要因を検討するため、酸性化を抑制する作用があるカルシウムに着目し、EPMA（電子プローブマイクロアナライザ）、X線回折、熱重量測定を用いて、試料に含まれるカルシウム化合物の種類と含有量の測定を行った。

第4章で研究課題3を明らかにした。曝書の効果を明らかにするため二つの調

査を行った。一つは、書籍に使用される代表的な4つの紙試料に対し、曝書を行った場合と書庫に並べられたままの場合を想定し、空気に曝される状態が異なる2つの環境条件を設定した。すなわち、温度80℃、湿度65%RHの加湿加熱処理をそれぞれ通風状態、及びビンに封入した状態で16週間行い、劣化状態の差を比較し曝書の効果を検証した。もう一つは、書籍を一定期間開き置く展示は、曝書と同じ効果が見込まれると考え、展示書籍と非展示書籍の酸性状態の比較を行った。

第5章では研究課題4を明らかにした。竹紙の酸性化の抑制に対する曝書の最適な処理条件を明らかにするため、二つの調査を行った。一つは、竹紙の冊子体に対して加熱処理を行い、pH値を低下させた後、曝書を行い、pH値上昇効果を検証した。もう一つは、筑波大学附属図書館に所蔵されている「漢籍」に対して曝書を行いpH値の変化を測定し、その効果と処理条件を検証した。

6.1.1 「漢籍」の本文紙の酸性劣化の状態

第2章では、「漢籍」本文紙の酸性劣化の状態を調査した。その結果、pH値は竹紙とパルプ紙で低下していることが明らかとなった。パルプ紙は既往の研究から明らかになっている通り、滲み止めのサイズ剤として添加されるロジンサイズの定着助剤として従来使用されてきた酸性物質である明礬や硫酸アルミニウムによって加速的に酸性化が進んだ結果である。それに対し、竹紙の酸性化は空気中の酸素によって徐々に進んだ自然劣化によるものである。小口の地においては、同じ自然劣化である宣紙、和紙、洋紙のpH値が5.2～5.8であったのに対し、竹紙は4.0～4.1であった。しかし、pH値が低下しているにも関わらず、耐折強さ（官能試験）においては竹紙全体のうち、Good（良好）ではないと判断されたものはわずか4.1%であった。

書籍の部位によるpH値の違いに関しては、「漢籍」の本文紙の竹紙と宣紙、「和書」の本文紙の和紙において、頁の中央に比べ、小口のpH値が低く、酸性化が進行していることが明らかとなった。これは大気汚染物質の影響である可能性があるため、半定量イオン試験紙を用いて、竹紙と宣紙の「漢籍」に対して、亜硫酸、硝酸、亜硝酸濃度を推定した。その結果、亜硫酸と亜硝酸は検出されなかったが、硝酸は宣紙の「漢籍」の小口では25 mg/l、頁の中央部では20 mg/l、竹紙の「漢

籍」の小口では 15 mg/l, 頁の中央部分では 10 mg/l であった。このことから、「漢籍」は大気汚染物質の影響を受けていると考えられる。

以上から、「漢籍」の状態は、竹紙とパルプ紙の本文紙において酸性化が進行していること、「漢籍」は大気汚染の影響を受けていること、竹紙は pH 値が低下し酸性化が進行しているにも関わらず、パルプ紙と比べ耐折強さ（官能試験）は良好であることが明らかとなった。

2005 年に東京大学東洋文化研究所により行われた漢籍の状態調査から、漢籍は pH5.0 未満の本文紙が 55.2%あるにもかかわらず、本文紙の耐折強さ（官能試験）は 78.3% が良好な状態であると報告された。これは、本研究から「漢籍」の中の竹紙の現象であることが明らかとなった。

紙の強度は pH 値と密接な関係があるため、竹紙の現象はこれに反するように見えた。そのため、竹紙の pH 値と強度の関係について、本研究の二つの調査結果から分析した。

第一に、第 2 章の書籍の状態調査において、竹紙の pH 値別の耐折強さ（官能試験）の判別割合を比較した。各 pH 値において Good と判断された割合を比較すると、pH 値が低い pH3.0, 4.0 台は 95%台に対し、pH5.0 台は約 98%, pH6.0 と 7.0 は 100%であり、わずかな差ではあるが pH 値が高くなるに従い、割合が高くなる傾向が見られた。したがって、竹紙においても、pH 値と耐折強さ（官能試験）に相関性が認められた。

第二に、第 4 章の MIT 形耐折強さ試験機による耐折強さ (MIT) の測定において、80℃, 65%RH の加湿加熱処理を施した竹紙と未処理の竹紙の耐折強さを比較した。未処理の竹紙は pH7.6 で、耐折強さ (MIT) は高い強度を示した。しかし、加湿加熱処理を 16 週間加えた結果、竹紙は清朝に刊行された「漢籍」の竹紙と同じ pH4.0 に低下し、耐折強さの測定のため引張荷重 6.9N (0.7kgf) をかけようとした段階で破断し、荷重をはるかに小さくしなければ測定ができないほど強度が低下していた。清朝光緒期刊行の pH4.7 の竹紙を使用した「漢籍」についても同様の調査を行った結果、やはり引張荷重をかけた段階で切断し、測定できなかった。この結果から、竹紙においても紙の強度は pH 値と密接な関係があることを確認した。

竹紙の繊維は、パルプ紙より長い状態で残っているため、パルプ紙と比較して強

度を保っており、書籍の利用の可否を視点とした耐折強さ(官能試験)の判別では、Good と判断されたものが多かったと考えられる。そして前述したように、竹紙にはリグニンが多く含まれているため、強度が保持されている可能性もある。

しかし、二つの分析の結果から、竹紙においても pH 値が低下し酸性化が進行するに従い、紙の強度も低下することを確認した。そのため、竹紙においても pH 値の低下を防ぐ対応が必要であることが明らかとなった。

6.1.2 「漢籍」の本文紙の酸性化抑制に対する曝書の効果

第 4 章では、曝書の効果を明らかにした。曝書の有無を想定してそれぞれ加湿加熱処理を行った結果、特に竹紙において曝書は効果があることが明らかとなった。竹紙は、pH 値、明度の低下、強度のすべてにおいて、曝書を行うことを想定した通風試料と比較し、曝書を行わないことを想定した封入試料の劣化速度が大きかった。この結果は、第 3 章において、竹紙は酸性化を抑制するカルシウムの含有量が他の紙よりも少ないことにより酸性化が進行すると分析した結果を改めて実証したことになる。

そして、第 5 章において、封入加熱処理により劣化させた竹紙の冊子体を曝書した結果、以下の 5 つが明らかとなった。①曝書時間 9 時間程度でも pH 値は大きく上昇したことが確認されたが、それ以降も酸性物質の揮発が長く続くこと、②曝書は酸性物質の除去には効果はあるが、劣化した紙の強度を回復させる処理ではないこと、③曝書を行うまで保管期間を短くして曝書を行うサイクルを短くする方が、保管期間を長くして曝書を一括して行うより効果が高く、定期的な曝書の有効性が認められたこと、④空気に直接触れない紙に対しては曝書の効果が相対的に低かったこと、⑤曝書中に冊子に向けて送風を行うことは pH 値を早く上昇させる効果があること、である。

しかし、筑波大学附属図書館所蔵の実際の「漢籍」に対して曝書を行ったところ、加熱処理により加速劣化させた竹紙の冊子体に比べ pH 値の回復速度は遅く、曝書を始めて 6 時間辺りまでは pH 値は上昇するが、その後はゆっくりと上昇していく傾向が見られ、24 時間で竹紙の冊子体が 5.6 から 7.2 と 1.6 上昇したのに対し、実際の「漢籍」では 24 時間の曝書により開き置いた頁の pH 値は、小口の地が pH3.0

～3.9, その他の部位が pH4.0～5.0 であった竹紙を使用した「漢籍」では小口の地
が 0.5, その他の部位が 0.7 しか上昇しなかった。

また, 送風の効果については, 第 5 章における加熱処理により劣化させた竹紙
の冊子体に対して直接風を当て曝書した結果では, 風を当てない冊子体よりも pH
値の上昇が早くなることを確認した。そして, 実際の「漢籍」に対して行った曝書
試験でも, 送風の効果を確認した。

第 4 章において行った展示書籍における酸性化の調査では, 曝書と同じ効果を見
込んだ展示により, 酸性状態の回復は確認できなかった。これについては, 展示
ケース内は曝書試験を行った和装書庫のように広い空間ではなく, 狭い空間のため
空気の循環が悪く, 有機酸の揮発に大きな効果が出なかったことが原因と推測
した。展示室と和装書庫が同じ環境であるにも関わらず, 和装書庫で行った曝書試
験では pH 値上昇が見られ, 展示ケース内の展示書籍では pH 値上昇が見られな
かった。ここから, 空気の循環や風の有無は, 曝書の効果に大きく影響することが証
明された。

6.1.3 「漢籍」に対する曝書の方法

本研究で明らかとなった事項をまとめ, 「漢籍」の酸性劣化抑制に対する曝書の
最適な方法を提示する。表 6-1 にそれを示す。

表 6-1 「漢籍」の酸性化抑制に対する曝書の方法

対象資料	・竹紙（特に効果が期待できる） ・パルプ紙 ・一ヶ所でも pH5未満の部位があるもの
曝書時間	・24時間以上
実施時期	・pH値が5未満になったとき
実施場所	・空気循環, 風通しが良いところ
効果的方法	・扇風機を使用する ・資料に直接風を当てると尚良い ・複数の頁を開き曝書する

曝書により酸性化抑制に最も効果があり適している資料は、本文紙に竹紙が使用されている「漢籍」である。竹紙が使用されている「漢籍」は、現在の平均 pH 値が、すべての部位において pH4.0 台であったため、曝書による酸性物質の除去が必要である。また、竹紙以外の宣紙とパルプ紙が使用されている「漢籍」についても効果はある。パルプ紙においても平均 pH 値は低くすべての部位において pH4.0 以下であるので、曝書の実施が必要である。

曝書時間は、できるだけ長い時間行う方が良い。筑波大学附属図書館の「漢籍」を曝書した結果、24 時間以降もゆっくりではあるが pH 値は上昇したため、できれば 24 時間以上行うことが望ましい。しかし、曝書時間が長く取れなかったとしても、定期的に頻繁に曝書を行うことは効果があり、一括して曝書を行うより効果が高い。

そして、曝書を行う場所は空気の循環がよい場所で行うことは必須条件であり、扇風機などを使用するのが良い。特に扇風機の風を直接資料に当てることは、酸性物質の除去の効果が高くなる。また、開いている頁は開いていない頁より酸性物質の揮発量が多くなることから、開き置く頁を変えながら曝書すると書籍全体に効果がある。

曝書の実施時期や実施時間は、「漢籍」の酸性状態によりそれぞれ異なる。目安となるものはやはり pH 値といえる。酸性物質が多く蓄積され酸性状態が強くなれば pH 値が低下する。酸性物質は紙の主成分であるセルロースを加水分解し、重合度を低下させるため、繊維や紙の強度を低下させる。そのため、pH 値が低下することは、強度の低下の危険性が高くなることを意味する。

前述したように、本研究において紙の強度に対する調査は、第 2 章の書籍の状態調査における指先でページ繰り操作を行って判別する「耐折強さ（官能試験）」と、第 4 章の MIT 形耐折強さ試験機による「耐折強さ（MIT）」の 2 つを行った。その結果、同じ pH4.0 の竹紙に対し、耐折強さ（官能試験）の結果と、耐折強さ（MIT）では、大きな違いが見られた。図書館員が測定する耐折強さ（官能試験）の調査は、書籍が利用可能（ページ繰りに耐えられるか）であるかを調査することが目的であるため、紙幣や切符のように紙にとって過酷な環境の中で耐性を評価するための MIT 形耐折強さ試験機の測定とは意味が異なるが、図書館員による状態の意識と実

際の劣化状態は大きくかけ離れている。そのため、一ヶ所でも pH5.0 未満の部位がある「漢籍」であれば、曝書を行うことが必要と思われる。

6.2 「漢籍」を所蔵する機関における曝書の実施方法

前項で、「漢籍」の酸性劣化抑制に対する曝書の最適な方法を提示した。本項では、図書館をはじめとした漢籍を所蔵する機関において実際に曝書を行う場合の方法を提示する。表 6-2 にそれを示す。

表 6-2 曝書の実施方法

対象資料	・本文紙の紙種，酸性状態に関わらず，全ての書籍に対して行う
曝書時間	・24時間以上が望ましいが，難しい場合は6時間で良い
実施時期	・毎年行うことが望ましいが，各館の所蔵冊数に応じて計画を立て，できる範囲で実施する。（具体例：毎年全体の2割ずつ5年かけて一巡させる）
実施場所	・空気循環，風通しが良いところ
その他	・実施場所の空気循環を良くするために扇風機を使用する ・複数の頁を開き曝書する

対象資料については、前項では本文紙の紙種別、酸性状態別に曝書の実施を提案した。しかし、調査の知識が少ない図書館員が本文紙の紙種を判別することや pH 値を測定することは難しいため、紙種や酸性状態別に分けず、全ての「漢籍」に対して曝書を行うことを提唱する。現在、酸性化が進行していない書籍であっても、時間とともに酸性物質は蓄積されていく。そのため、全ての書籍に対して曝書を行うことは有効である。

曝書時間については、「漢籍」を開いたまま長時間置くことが可能であれば、24 時間以上行う方が良い。しかし閉館後、館内が無人の状態では書籍を開いたまま置くことが業務規則上できない場合は、6 時間曝書を行えば良いと思われる。筑波大学附属図書館の「漢籍」に対して曝書試験を行った結果、6 時間辺りまで pH 値は上

昇するが、その後はゆっくりと上昇していく傾向が見られた。そのため、就業時間内の6時間だけの曝書でも、効果は得られると考えられる。

曝書の実施時期や頻度については、全ての「漢籍」に対して毎年行うことが望ましいが、労力や実施場所の確保の問題もあるため、各館の所蔵冊数に応じて計画を立て、できる範囲で実施できれば良いと考える。具体例としては、書籍全体の内、毎年2割程度ずつ5年かけて一巡させる方法なども考えられる。

曝書の実施場所は、前項で示した通り、空気の循環や風通しが良い場所で行うことが必須条件である。前項では、扇風機の風を直接資料に当てることは、酸性物質の除去の効果が高くなるため推奨した。しかし、実際に書籍に風を当てることは破損の心配があるため難しいと思われる。そのため、書籍に直接風が当たらないようにして、曝書の実施場所の空気循環を良くするため、室内で扇風機を使用することを提唱する。

そして、業務に余裕があれば、開き置く頁を少しずつ変えながら曝書することが望ましい。

6.3 今後の課題

第2章において「漢籍」の状態調査と半定量イオン試験紙による測定を行った結果、大気汚染物質の付着により、特に書籍の外周部である小口の酸性化が進行していることを確認した。

第5章では曝書試験を行った結果、加熱処理により加速劣化させ、大気汚染物質が付着していない竹紙の冊子体においては、開き置いた頁のpH値は24時間の曝書で、5.6から7.2と1.6も上昇したのに対し、実際の竹紙の「漢籍」では24時間の曝書により開き置いた頁のpH値は、小口の地は3.6から4.1、頁の中央は5.3から6.0、喉の中央は4.9から5.6しか上昇しなかった。

大気汚染物質が多く付着している小口では、酸性化が進行しpH値は他の部位より低下していた。そして、曝書を行った結果、他の部位のpH値は0.7上昇したが、小口の上昇は0.5であり、他の部位より上昇速度が遅かった。この原因は、pH値がより大きく低下している方が、蓄積されている酸性物質の揮発に時間がかかることも考えられるが、大気汚染物質は曝書では揮発させることができない可能性

も考えられる。本調査では、曝書による大気汚染物質の挙動は調査していない。そのため、大気汚染物質が曝書に与える影響については推測にとどめた。

今後の課題としては、曝書による大気汚染物質の挙動を調査した上で、「漢籍」に付着した大気汚染物質の除去に対する曝書の最適な条件を検討すること、もしくは、曝書での大気汚染物質の除去が難しい場合は、他の何らかの方法を検討することが必要である。

謝辞

図書館情報メディア研究科博士後期課程に入り 3 年間、多くの方々にお世話になり、研究、調査に関してご助力いただきましたことを御礼申し上げます。

本研究では化学分野の手法を多く取り入れました。これまで化学実験の経験がない私に実験方法を一から丁寧に指導くださり、そして、研究科を超えて熱心に研究、論文をご指導くださった生命環境系の江前敏晴教授に心より感謝申し上げます。江前教授にご指導いただいたお蔭で、本論文を執筆し、完成させることができました。

逸村裕教授には、大学院生活の多方面でお世話になりました。そして、調査、研究を行うにあたり、ご指導とご協力をいただきました。お蔭で本論文を提出できたことを、心より感謝申し上げます。

水嶋英治教授には、論文の構想からご指導いただきました。水嶋教授のお蔭でこの博士論文に辿り着くことができました。また、論文のご指導だけではなく、アーカイブズに関する実務や授業の構築方法、研究者とは何かを教えていただき、大変実りのある大学院生活となりました。心より感謝申し上げます。

白井哲哉教授には、博士論文とは何かを教えていただきました。その中で研究の方法、博士論文の書き方を厳しく丁寧に指導いただきました。白井教授にご指導いただいたお蔭で本論文を仕上げることができました。心より感謝申し上げます。

松本浩一教授には、漢籍とは何かを教えていただきました。松本教授にご指導いただいたお蔭で、本論文が漢籍をテーマとする論文の体を成すことができました。心より感謝申し上げます。

論文中に使用した韓国語論文についてご紹介、翻訳をしていただき、そして博士論文執筆についてご助言と励ましのお言葉をくださった友人の徐有珍さんに心より感謝申し上げます。

最後に、この研究に導いてくださり、研究に対する姿勢を教えてくださいました慶應義塾大学名誉教授の上田修一先生に心より感謝申し上げます。上田修一先生のお蔭で、新しい世界に出会い、研究の道を見つけることができました。

文献リスト

日本語文献

〈あ〉

- ・有吉正明, 佐味義之. 自然発酵による竹紙の試作. 高知県紙産業技術センター報告. 2007, vol. 12, p. 76-81.
- ・稲葉政満, 高木彰子, 山口佳奈, 桐野文良, 木部徹. 挿入法による紙劣化試験-色変化に及ぼす圧力及び湿度の影響. 文化財保存修復学会誌. 2005, vol. 49, p. 100-107.
- ・稲村徹元. 新出資料による『図書館管理法』原型の考察:「学校書籍館管理一班」未定稿の成立と東京図書館. 参考書誌研究. 1990, vol. 38, p. 1-27.
- ・井上宗雄. 日本古典籍書誌学辞典. 岩波書店, 1999, 720p.
- ・井上美知子, 金山正子, 小村眞理. 紙から抽出される有機酸について. 第29回文化財保存修復学会大会研究発表要旨集, 静岡, 2007年6月16, 17日, 文化財保存修復学会, p138-139.
- ・永青文庫寄託坦堂文庫目録漢籍経部. 斯道文庫論集. 1993, vol. 28, p. 229-344.
- ・大谷歩. 資料の伝統的保存法: 曝書・曝涼を中心に. 國學院大學博物館學紀要. 2010, vol. 35, p. 71-82.
- ・大沼宜規. 明治期における和装・洋装本の比率調査: 帝国図書館蔵書を中心に. 日本出版史料. 2003, no. 8, p. 126-153.

〈か〉

- ・貝原益軒刪補. 貝原好古編録編. 日本歳時記. 八坂書房, 1972, 167p., (生活の古典叢書, 1).
- ・木部徹. 東京大学東洋文化研究所所蔵『漢籍・中国書』の劣化調査と補修(中間報告). アジア古籍保全講演会記録集, 東京大学東洋文化研究所図書室編. 東京大学東洋文化研究所, 2008, p. 145-164.

- ・沓掛伊左吉. 曝書史稿 : 書籍保存の歴史. 二宮山房, 1970, 61p.
- ・栗林久美子, 田崎淳子. アジア貴重古籍保全事業への取り組み : 東京大学東洋文化研究所図書室を例にして. 大学図書館研究. 2007, vol. 80, p. 11-19.
- ・黒板勝美, 國史大系編修會編. 交替式 ; 弘仁式 ; 延喜式. 1937, 1130p., (國史大系, 第 26 卷).
- ・国立国会図書館編. 国立国会図書館三十年史. 資料編, 国立国会図書館, 1980, 661p.
- ・国立国会図書館支部上野図書館編. 帝国図書館年報. 国立国会図書館, 1974, 428p.

〈さ〉

- ・崔寔著 ; 渡部武訳注. 四民月令 : 漢代の歳時と農事. 平凡社, 1987, 239p., (東洋文庫, 467)
- ・佐々木芙由実, 稲葉政満. 経年図書中の紙 : 自然劣化紙における有機酸量と物性の関係. 文化財保存修復学会誌. 2013, vol. 57, p. 12-20.
- ・佐々木芙由実, 李壇, 稲葉政満. 経年図書の同一頁内および冊子内における硫酸及び有機酸イオン量と pH の分布. 文化財保存修復学会誌. 2013, vol. 57, p. 21-30.
- ・島田要, 第 33 回文化財保存修復学会大会研究発表要旨集, 奈良, 2011 年 6 月 4 日, 文化財保存修復学会 P055.
- ・申炳周. 『朝鮮王朝実録』の管理と保存. Koreana. 2008, 15(3), p. 16-21.
- ・鈴木英治. 紙の劣化と資料保存. 日本図書館協会, 1993, 126p., (本を残す, 4).
- ・園田直子編. 紙と本の保存科学. 岩田書院, 2009, 216p.

〈た〉

- ・高田生. 書架と和装書と虫害と. 図書館雑誌. 1927, 3, p. 74-79. 芸艸會編. 図書館研究. 復刻版, 橘会, 1989. 3(2-4)
- ・田中一義, 田中庸裕. 物理化学. 丸善, 2010, 600p.

- ・田中俊郎. リッペンズ・コレクション. 塾. 1984, vol. 125, p. 125
- ・津村正恭. 國書刊行會編輯編. 譚海 : 全 . 國書刊行會, 1917, 554p.

〈な〉

- ・長澤規矩也編著. 図書館学辞典. 三省堂, 1979, 174p.
- ・西村竹間著. 図書館管理法. 日本図書館協会, 1978, 44p., (復刻図書館学古典資料集).
- ・日本図書館協会編. 図書館小識. 日本図書館協会, 1978, 202p., (復刻図書館学古典資料集).
- ・日本図書館協会資料保存委員会編. 資料保存の調査と計画. 日本図書館協会, 2009, 141p.
- ・日本表面科学会編. 電子プローブ・マイクロアナライザー. 丸善, 1998, 221p., (表面分析技術選書).

〈は〉

- ・古野健雄. 図書の日光消毒. 図書館雑誌. 1969, vol. 63, No. 4, p. 24-25.
- ・堀川貴司. 書誌学入門 : 古典籍を見る・知る・読む. 勉誠出版, 2010, 263p.

〈ま〉

- ・文部省編. 図書館管理法. 日本図書館協会, 1978, 132p., (復刻図書館学古典資料集).
- ・文部省編. 図書館管理法. 改訂版, 日本図書館協会, 1978, 124p., (復刻図書館学古典資料集).

〈や〉

- ・山口佳奈, 勝亦京子, 桐野文良, 稲葉政満. 挿入法による紙劣化試験(Ⅲ)色変化に及ぼす硫酸アルミニウム成分移行の影響. 文化財保存修復学会誌. 2007, vol. 52, p. 53-60.

中国語文献

〈C〉

- ・曹之，古代曝书小考. 图书馆论坛，2007. vol 27. no6. p.117-122.
- ・陳康祺著，晉石點校. 郎潜紀聞初筆二筆三筆. 中華書局，1984，385p.，（清代史料筆記叢刊，上）.

〈H〉

- ・胡道静編. 简明古籍辞典. 齐鲁书社，1989，402p.
- ・胡维青，刘晓武，陈少川. 传统藏书保护方法的研究与借鉴. 图书馆杂志，2003，vol. 22. No. 12 p. 32-34.

〈L〉

- ・李希泌，張椒華. 中國古代藏書與近代圖書館史料（春秋至五四前後）. 中華書局，1982. 546p.
- ・林明，古代曝书及得失. 图书馆学刊，2012，vol 35. no4. P.281-284.

〈P〉

- ・潘吉星. 中國造紙技術史稿. 文物出版社，1979，252p.

〈X〉

- ・徐堅編. 初學記. 鼎文書局，1972，（國學名著珍本彙刊，1）.

韓国語文献

〈C〉

- ・朝鮮古書刊行會編. 東文選. 朝鮮古書刊行會，1914，（朝鮮群書大系，6輯）

〈P〉

- ・박대길. 조선시대史庫制度연구. 景仁文化社，2014，319p.

〈S〉

- 신병주. 규장각에서찾은조선의명품들. 도서출판책과함께, 2007, 144p

英語文獻

〈B〉

- Barrow, W. J. Physical strength of non-fiction book papers, 1900-1949. 1957, A preliminary report to Council on Library Resources, Inc.
- Barrow, W. J. Deterioration of book stock, Causes and remedies : two studies on the permanence of book paper. The Virginia State Library, 1959, 70p.

〈L〉

- Lindstrom, Tom. Effects of Ageing on the Mechanical and Optical Properties of Paper. Ageing/ Degradation of Paper : A literature survey. 1989, No. 1 F, p.11-21.

〈S〉

- Shahani, C. J., Hengemihle, F. H., Weberg, N. : The Effect of Fluctuation in Relative Humidity on Library and Archival Materials and their Aging within Contained Microenvironments. In: Proceedings of the Pan-African Conference on Preservation and Conservation of Library and Archival Materials. Nairobi, Kenya, 21-25 June, 1993, IFLA(ALP/PAC/RSCA), p61-70
- Shahani, C. J. : Accelerated Aging of Paper: Can It Really Foretell the Permanence of Paper? In: Proceeding of the Workshop on the Effects of Aging on Printing and Writing Papers. ASTM Institute for Standards Research, Philadelphia, 1994, p.120-139.
- Shahani, C. J., Lee, S. B., Hengemihle, F. H., Harrison, G., Song, P., Seirra, M.L., Ryan, C. C. and Weberg N. : Accelerated Aging of Paper, ASTM' s Paper Aging Research Program, 2002.

その他

- 江別市情報図書館『図書館情報だより』（2012年6月，通巻267号）
[http://www.lib.city.ebetsu.hokkaido.jp/tdayori/edayoripdf/T201206.pdf#search= ‘%E6%9B%9D%E6%9B%B8’](http://www.lib.city.ebetsu.hokkaido.jp/tdayori/edayoripdf/T201206.pdf#search=%E6%9B%9D%E6%9B%B8)
- 慶應義塾図書館．“各種文庫：門野重九郎狂歌文庫”．
<http://www.mita.lib.keio.ac.jp/collection/bunko.html#kadonochokyurokyo kabunko>
- 帝国図書館．帝国図書館一覧．<http://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/897115/8>，
- 帝国図書館．帝国図書館一覧．<http://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/1907912/14>，
- 東京都江戸川区立図書館ホームページ
<https://www.library.city.edogawa.tokyo.jp/toshow/calendar/html/airingbooks.html>
- 日本分析機器工業会「X線回折装置の原理と応用」
<http://www.jaima.or.jp/jp/basic/xray/xrd.html>
- molar gas constant. <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r>

本論文の核となる発表，論文リスト

第 1 章

- ・望月有希子．明治・大正期の図書館における曝書と資料保存の歴史的研究．図書館情報メディア研究．2013，11 巻 2 号，p. 37-49．（査読有り）
- ・望月有希子．明治・大正期の図書館における資料保存．第 61 回日本図書館情報学会研究大会，2013 年 10 月．

第 2 章

- ・望月有希子．原形保存が必要とされる図書館資料の利用と保存：慶應義塾大学所蔵の清朝時代の漢籍を例として．Library and Information Science．2013，No. 70，p. 1-24．（査読有り）
- ・望月有希子．大学図書館における漢籍の劣化状態：慶應義塾大学所蔵の清朝漢籍の状態調査．三田図書館・情報学会研究大会，2010 年 9 月．

第 3 章

- ・望月有希子，江前敏晴．竹紙が酸性化しやすい要因と酸性化を抑制する曝書の効果．第 66 回日本木材学会大会，2016 年 3 月．

第 4 章，第 5 章

- ・望月有希子，江前敏晴．曝書による書籍の保存効果：竹紙を使用した漢籍の保存管理技術の開発．日本印刷学会誌．2015，第 52 巻第 1 号，p. 69-77．（査読有り）
- ・望月有希子，江前敏晴．漢籍の経年酸性化と曝書による非酸性化．日本印刷学会第 134 回研究発表会，2015 年 11 月．