

## 水害被災した紙文化財の海水を利用した緊急保存処置法の開発

江前 敏晴<sup>1</sup>, 東嶋 健太<sup>1</sup>, 坂本 勇<sup>2</sup>

<sup>1</sup>東京大学大学院農学生命科学研究科, <sup>2</sup>駿河台大学

**概要【緒言】** 地球温暖化による気象変動の影響を受け、梅雨時の集中豪雨による水害が近年多発している。古文書や行政文書、写真等が水害被災を受けると、カビが繁殖し、乾燥の際に紙どうしの固着が発生し、文化的価値や産業・行政記録が喪失する。このような水災被災した重要な文書類に対処するため、凍結を行ってカビ繁殖を抑えた後に、固着を防ぐために真空凍結乾燥を行う方法が文化財を対象とした標準法として採用されている。しかし、大規模で高価な冷凍装置が必要であり、乾燥工程にすぐに移れない場合には長期にわたる冷凍保管も必要となり、大量の被災物が発生する場合は現実的な方法とは言い難い。これを補完する方法として、水害被災した紙を海水に浸漬するだけでカビの繁殖と紙の固着を一時的に防ぐ新しい保存法を本研究では提案した。

**【実験、結果及び考察】** 塩水によるカビ繁殖抑制効果を確認するために、液体培地 (Wood培地) に人工海水の塩と微結晶セルロースを添加し、紙の主成分であるセルロースを基質とする糸状菌 *Trichoderma reesei* の成長量を測定したところ、塩濃度 3.2% 以上では繁殖が認められなかった。この濃度は一般的な海水とほぼ同じであり、海水をそのまま使っても腐敗を防止する効果があることを示唆する。また、海水に含まれる個別の塩、NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub> 又はCaCl<sub>2</sub> を使用した塩水でも菌繁殖抑制効果が確かめられ、災害時には食塩も利用できることが分かった。*T. reesei* の他、紙の代表的な腐朽菌として、*Aspergillus terreus* 及び塩耐性の *Aureobasidium pullulans* を用い、コピー用紙を基質とし、人工海水塩を添加したWood培地で菌培養試験を行った。いずれの菌も塩濃度の増加とともに菌の繁殖が抑制された。前2者の菌は塩濃度3.5%で、目視では成長が認められなかったが、SEM画像では *A. terreus* の菌糸が細く、孢子嚢は小さくなっており成長が阻害されていた。孢子の細胞分裂によって繁殖する *A. pullulans* は塩濃度 3.5% 黒色の斑点が目視で観察されたものの、SEM画像では孢子数が明らかに少なかった。セルローススポンジを基質とする試験からは、塩濃度 3.5% 以上で空气中に存在する多種の菌の繁殖をほぼ抑制できることが分かった。

塩が残存する紙の強度を、はっ水性のない試験用手すき紙を使って調べた。淡水に浸漬して乾燥した場合に比べ、14%の塩が残存する(元の紙の質量に対し)場合は引張強度が18%低下したが、7%残存では10%の低下であり、紙として十分取り扱える程度の損傷と考えられる。

**【今後の課題】** 東日本大震災後の被災文化財レスキュー事業における情報共有・研究会で、初期対応処置法の1つとしてこの方法を発表し、被災地で実際に使われる可能性もあり、マニュアルも作成した。

### 1. はじめに

地球温暖化による気象変動の影響を受け、梅雨時の集中豪雨や津波による水害が近年多発している<sup>1,2)</sup>。水害被災した紙の重大な問題は、カビの繁殖と紙どうしの固着である。梅雨時に発生しやすい洪水では、河川の氾濫とともにタンパク質の豊富な生活廃水が混ざり、カビにとって繁

殖しやすい条件が揃う。また、紙に含まれる添加剤のうち接着剤成分であるデンブレンやニカワが紙の表面で一部溶出し、これが原因で固着が起きる。特に現代の印刷物資料を構成する塗工紙では表面の塗工層にラテックスと呼ばれる乳状の接着剤が使われていること、それが乾燥後も界面活性剤を含んでいるために長時間の浸水のうち接着

性を再度発現すること、さらに塗工紙は表面が平滑なため、紙同士の接触面積が増えることが要因になっていると考えられる。ただし、固着は大気中で自然乾燥するときに行進する現象であり、水に濡れたままの状態では接着力は発生しない。水に濡れたままの状態でのみ進行するカビの繁殖とは異なり、対処を過って引き起こすミスであるという点で被害発生の形態は異なっている。どちらの被害であっても、紙資料に書かれた記録や記述を解読することが不可能になったり、悪臭の発生で所有者が保管を続けようとする気力をなくしたりすることで、このような水損資料が廃棄されてしまうことが問題である。

このような水災被害に対処する方法として最も一般的なものは、ペーパータオルのような吸水紙を使って少しずつ吸水させて乾かす方法である。作業者がたくさんいれば手作業で順次行えばよいが、多大な労力を必要とする欠点はある。吸水紙を何度か取り替えることになるので固着は発生しにくい。

現在、紙資料に前述のような重大な被害が広がらないようにする最も優れた方法として受け入れられているのは真空凍結乾燥法である。この方法は、まず最初に凍結することでカビの繁殖を完全に抑え、次に氷から液体の水を経ずに直接水蒸気に昇華させる真空凍結乾燥を行うことで、水の蒸発過程で起きる紙表面同士の強力な接近と極性の大きい有機物同士の水素結合の発生を防ぐことで固着を抑えるという優れた方法である。被害防止効果が高く有用ではあるものの現実的な問題も残されている。真空凍結乾燥法は乾燥工程に入る前に濡れた紙の凍結を行うための大規模な冷凍装置が必要であり、乾燥工程にすぐに移すことができない場合には長期にわたる冷凍保管も必要になる。またそのような設備は高価であるため各博物館等に常設するには莫大な予算が必要でいつ使うかわからないのでは維持費用を計上することも難しい。さらに直接の被災地においてはそのような装置も故障してしまうであろうし、電気の供給も止まってしまうであろう。したがって利用できる装置はごく限られた場所に置くしかなく、水損した紙資料の運搬が必要になる。以上の点から、被災時には現実的な方法とは言い難い。

2004年12月にインドネシアのスマトラ島沖地震による大津波で、アチェ地区の土地台帳16トンが水没した。住民の土地所有権を保証する重要な被災文書は、大半が濡れ

たまま熱帯で2ヶ月以上放置されたにもかかわらず、カビがほとんど繁殖せず、洗浄・冷凍の処置と最後の乾燥処理だけで、その97%が変形や固着もなく復元された<sup>3)</sup>。この現象は「アラーの奇跡」と地元で報道されたが、この奇跡的な復元の理由として、海水が微生物繁殖を抑えられる塩濃度であったこと、土地台帳が非塗工紙であったため固着しなかったこと、および塩が紙に含まれる糊状水溶性成分の溶解を防ぐ効用があったことが予測される。この事実がきっかけとなり、海水などの塩水によって、水害被災した紙文化財を緊急保存する方法が開発できるのではないかと考え、本研究を始めた。

凍結乾燥法は、実際に適用するに当たっては問題が多いためそれを補完する方法として、水害被災した紙を海水に漬けるという簡便な処置を提案している。カビの繁殖と紙の固着を一時的に防ぐ新しい保存法を確立し、世界に向けて提案することを目指している。

本報告では、塩水によるカビ繁殖抑制効果と、塩が残存した紙の物性について報告する。

## 2. 実験

### 2.1 塩濃度の測定

2010年9月に採取したインドネシア・スマトラ島沖アチェ地区の海水と、規定された標準濃度に調製した人工海水(Daigo SP, 和光純薬工業, **Table 1**)の塩濃度を屈折率計(MASTER-S/MillM, (株)アタゴ)および自動温度補正付き電導度計(YK-31SA, Lutron Electronic Enterprise Co., Ltd.)で測定した。標準濃度の人工海水は、表1の約36 gの塩を1,000 mlの蒸留水に溶かして調製した。海水の塩濃度は結晶水を含まない塩の質量についての濃度を意味する。

### 2.2 塩濃度を変化させた液体培地中での *Trichoderma reesei* 繁殖試験

1.6 gの炭素源である微結晶セルロース(フナコシ)、人工海水塩の添加量を変えて塩濃度を調整した80 mlのWood培地<sup>4)</sup>(液体の合成培地)に、強力なセルロース分解菌である *Trichoderma reesei* (*T. reesei*)の胞子を培地1 Lあたり  $1.0 \times 10^9$  個接種し、37°C、回転数  $150 \text{ min}^{-1}$  で9日間振とう培養した。*T. reesei* が代謝時に分泌する黄色のペプチド系抗生物質による培地の色の変化から、吸光度測定により菌の成長量を調べた。このとき純水を対照とし

**Table 1.** Components of artificial seawater per 1 L

Kind of salts	Amount (mg)
NaCl	20,747
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	9,474
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1,326
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,505
KCl	597
NaHCO <sub>3</sub>	171
KBr	85
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	34
SrCl <sub>2</sub>	12
NaF	3
LiCl	1
Others	0.1042
Total	35,955

た。また、人工海水塩の代わりに NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub> または CaCl<sub>2</sub> を添加して塩濃度を变化させた培地でも、同様の試験を行った。本試験では試料および培地は滅菌処理した。

### 2.3 紙を基質とした菌繁殖試験

人工海水塩の添加量で塩濃度を变化させた 30 ml の Wood 培地をシャーレ内に調製し、一般的な市販のコピー用紙 (Fine PPC paper, 北越紀州製紙) を 4×4 cm<sup>2</sup> の大きさに採取した紙試料を入れた。 *T. reesei*、紙の代表的な腐朽菌である *Aspergillus terreus* (*A. terreus*)<sup>5)</sup>、または塩耐性菌である *Aureobasidium pullulans* (*A. pullulans*) の胞子を培地 1 L あたり 1.0×10<sup>9</sup> 個接種し、25°C の恒温槽に 7 日間入れた。培養後の外観の写真を撮影し、紙試料を取り出して自然乾燥させ、紙表面の SEM 観察を行った。本試験では試料および培地は滅菌処理した。

### 2.4 空気中の多様な菌での繁殖試験

乾燥状態のセルローススポンジ (CA107-4W, 東レ) を切り取った 4×4 cm<sup>2</sup> 試料 (約 2.5 g) をシャーレに入れ、人工海水塩による塩濃度が 0、2、3、3.5、4、5% の 65 ml の Wood 培地をそれぞれ上から注ぎ 24 日間、23°C、50% RH に保持した。本試験で用いたセルローススポンジはパルプ、亜麻、綿などの天然繊維から製造され、防カビ剤の含まれていない乾燥プレス品である。1 日ごとに約 10 ml 蒸発したので、毎日脱イオン水を蒸発分だけ足した。本試験

では試料と培地の滅菌処理はしなかった。

### 2.5 塩が残存する手すき紙の強度試験

広葉樹クラフトパルプから調製した添加剤なしの試験用手すき紙を、標準濃度の人工海水または蒸留水に浸漬した。一定期間浸漬した後に、穴の開いたプラスチックフィルム上に試料を乗せて水中から取り出し、その上からろ紙を置いて 10 秒間放置し吸水した。この処理を 0~2 回行った。その後乾燥プレートに張りつけて、23°C、50% RH でリング乾燥 (緊張乾燥) させた。浸漬時間 1 日とし、ろ紙での吸水回数を変える (0, 1, 2 回) ことによって紙に残存する塩の量を変えた試料と、ろ紙での吸水回数を 1 回とし、浸漬時間を変えた (1 時間, 1, 7, 30 日) 試料の強度試験を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 アチェ地区の海水と標準人工海水の塩濃度

標準人工海水の塩濃度は、屈折率計で 2.9~3.0%、電導度計で 3.03% であった。人工海水塩の組成から、結晶水を除いて計算した標準人工海水の塩濃度は、3.0% であり、正しく測定された。

アチェ地区の海水の塩濃度は、屈折率計で 3.2~3.3%、電導度計で 3.32% であった。アチェ地区の海水の塩濃度は、標準人工海水の塩濃度よりも高いことが分かった。海水の塩濃度は採取地点により一様ではなく、3.1% から 3.8% とばらつきがあるが、塩分の構成成分についてはほぼ一定である<sup>6)</sup>。したがって、異なる地点の海水でも、塩濃度を調整すれば、同様のカビ繁殖抑制効果が得られる。

### 3.2 *Trichoderma reesei* が繁殖限界となる塩濃度

*T. reesei* は成長すると白いコロニー (菌糸の集まり) が観察され、その後培地は代謝物により黄変した。培養 9 日後の写真を Fig. 1 に示す。液体培地の上澄み液の吸光度スペクトルを Fig. 2 に示す。黄色の濃度は菌の成長量に対応すると考え、372 nm 付近に吸光度のピークが見られた。各塩濃度に対する 372 nm における吸光度の変化を、Fig. 3 に示す。*T. reesei* は人工海水の塩濃度 3.0% 以下で繁殖したが、塩濃度 3.2% 以上で繁殖しなかった。

人工海水塩の代わりに NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub> または CaCl<sub>2</sub> を添加して塩濃度を变化させた培地で試験した結果も Fig. 3 に示す。これらの塩においても人工海水塩と同様の菌繁

殖抑制効果が確かめられた。この結果より、海水の代わりとしてNaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>またはCaCl<sub>2</sub>の塩水を用いても、水害被災した紙を救出する保存塩水として利用できる可能性があることが分かった。これは家庭にある食塩が有効に使用できることを意味する。

塩には防腐効果があり、長年食料の保存に用いられてきた。その防腐効果は浸透圧によって、細菌の細胞内の水分が取られ成長が阻害されるためとされる。浸透圧は溶質の種類によらず溶液のモル濃度によって決まる。Fig. 3の横軸の塩濃度を、塩水のモル浸透圧濃度(Osm/L)に置き換えてグラフ化したのが、Fig. 4である。人工海水塩、NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub>またはCaCl<sub>2</sub>はすべて液体培地中で溶解したので、塩はすべてイオン化されたとしてモル浸透

圧濃度を計算した。372 nm における吸光度がほぼ 0 となるモル浸透圧濃度は、塩の種類によって 0.8-1.03 (Osm/L) と多少ばらついたため、塩による *T. reesei* の繁殖抑制効果は浸透圧効果以外の要因の存在が示唆された。その要因の1つとしては各塩による菌の細胞膜での生理作用の違いが挙げられる。

### 3.3 紙上でのカビ繁殖抑制効果の目視とSEM観察

コピー用紙を基質として用いた培養 7 日後の試料写真を Fig. 5 に示す。塩濃度が高くなると、菌の繁殖が抑制される傾向が見られた。塩濃度 0% の培地に、*T. reesei*、*A. terreus* または *A. pullulans* を接種した紙は、菌の繁殖によって黒や黄色に変化した。一方、塩濃度 3.5% の培地に、*T. reesei* および *A. terreus* を接種した紙は目視では菌の繁

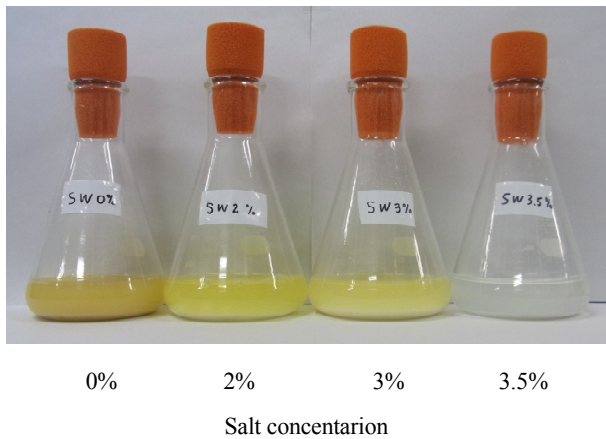


Fig. 1. Photographs of the *T. reesei* culture in media including artificial seawater at indicated concentrations after 9 days

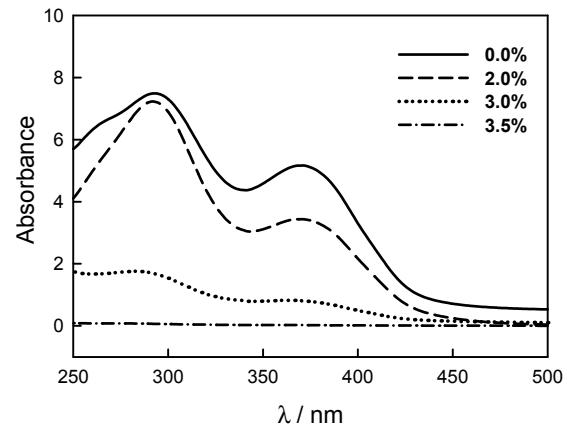


Fig. 2. Absorbance spectra of supernatants of *T. reesei* culture media

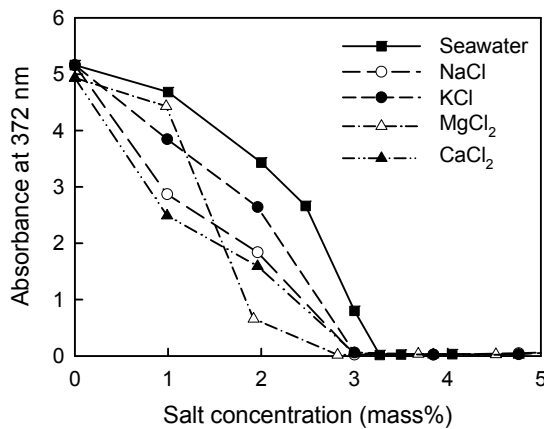


Fig. 3. Fungus growth amount at different salt concentrations (mass %) of various salts

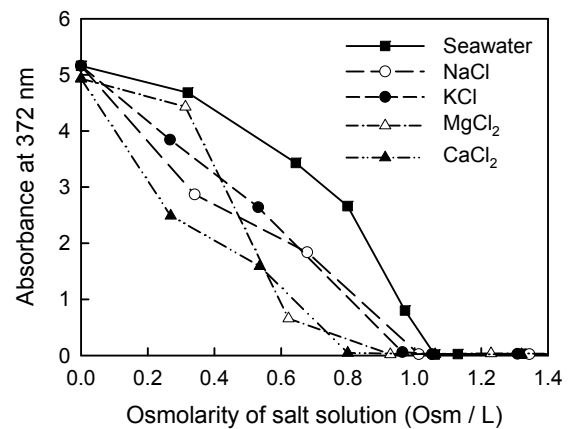


Fig. 4. Fungus growth amount at osmolarities (Osm/L) of various salt solutions

殖が観察されず、塩耐性の菌である *A. pullulans* を接種した紙だけは少し表面が黒くなっているのが観察された。

未処理の紙試料と塩濃度 0 および 3.5% の培地に各菌種を接種した紙試料の SEM 画像を Fig. 6 に示す。

*T. reesei* において、塩濃度 0% の試料では糸状の菌糸が繊維の上にあるのが観察されたが、塩濃度 3.5% の試料では菌糸が観察されず胞子のみ観察された。

*A. terreus* において、塩濃度 0 および 3.5% の試料ではともに菌糸と胞子嚢が観察された。塩濃度 3.5% の紙試料では、目視でカビが確認できなかったが (Fig. 5)、SEM 画像によりマイクロレベルでカビの菌糸が存在することが分かった。しかし塩濃度 3.5% の試料で観察された菌糸と胞子嚢は塩濃度 0% の試料で観察されたものよりそれぞれ細く、小さくなっているのが分かった。これは *A. terreus* の成長が阻害されたものと考えられる。

*A. pullulans* において、塩濃度 0 および 3.5% の試料で

はともに菌が観察された。しかし塩濃度 3.5% の試料で観察された菌は細胞分裂ができていないものが多く、数が少なかった。これは塩耐性の *A. pullulans* の成長が阻害されたものと考えられる。

本試験から、塩濃度の増加に伴って *T. reesei*、*A. terreus* および *A. pullulans* の繁殖抑制効果が確認された。本試験で使用した培地の栄養成分は菌には非常に好適なもので、接種したカビの胞子の濃度は自然界の条件と比べるとかなり高いため、実際に水害被災した紙に 3.5% 濃度の塩水をかけると、カビの繁殖抑制には高い効果があるものと考えられる。

### 3. 4 空気中の多様な菌での繁殖抑制効果

セルローススポンジは吸水性に優れ、人工海水塩の添加量で塩濃度を变化させた Wood 培地が試料に均一に浸み込み、膨潤した。試験開始 9 日後に、塩濃度 0% および 2% の試料において直径 1 cm の黒い斑点のコロニー

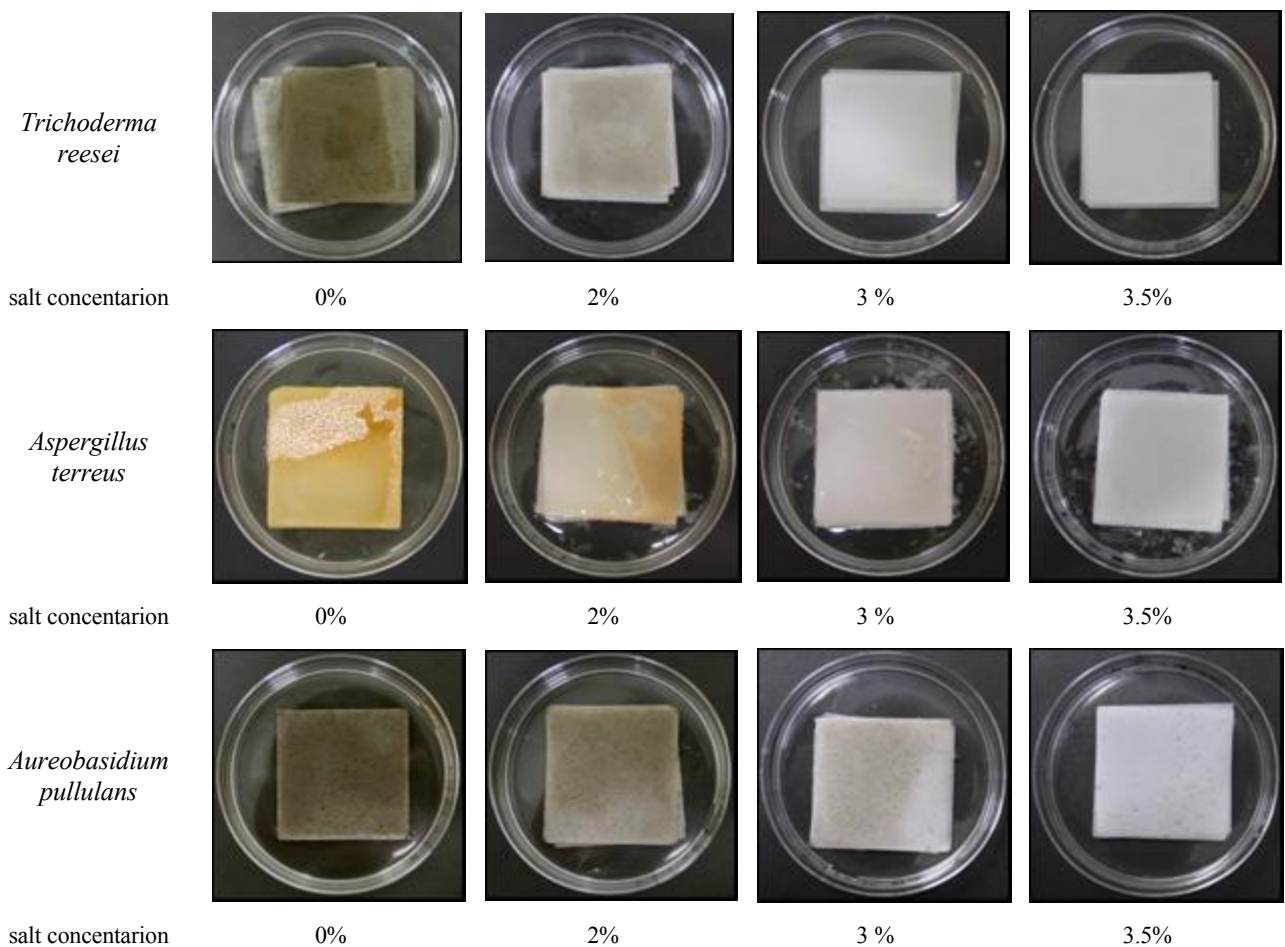
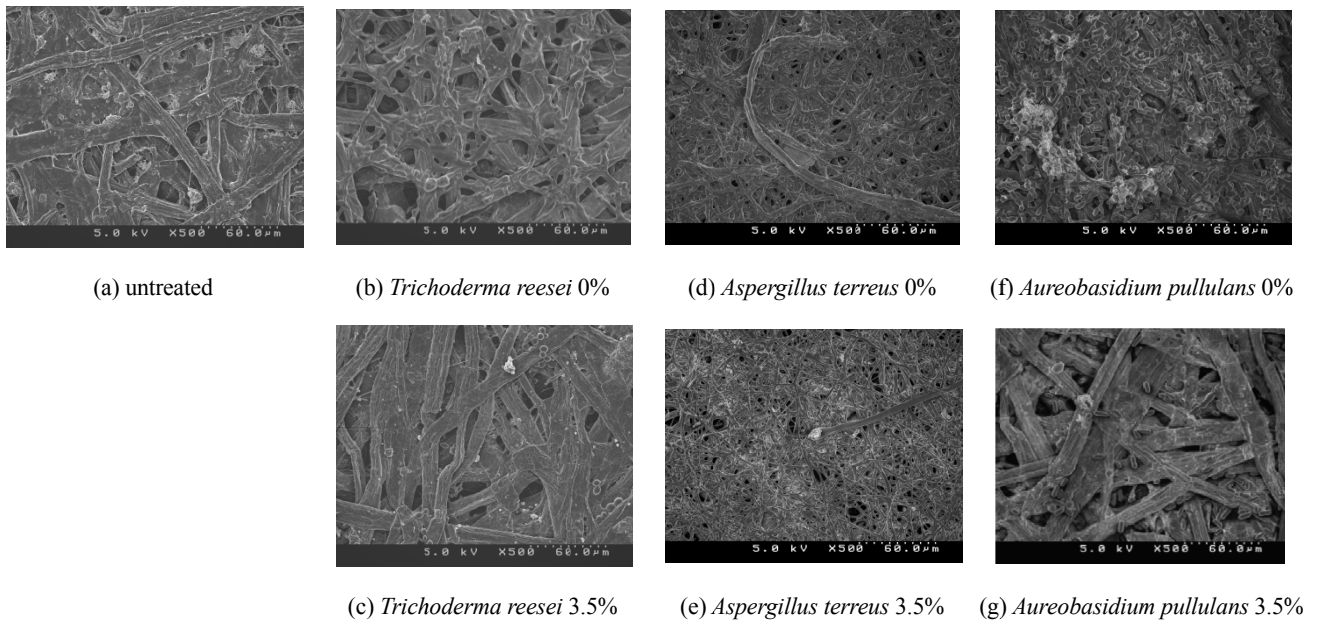
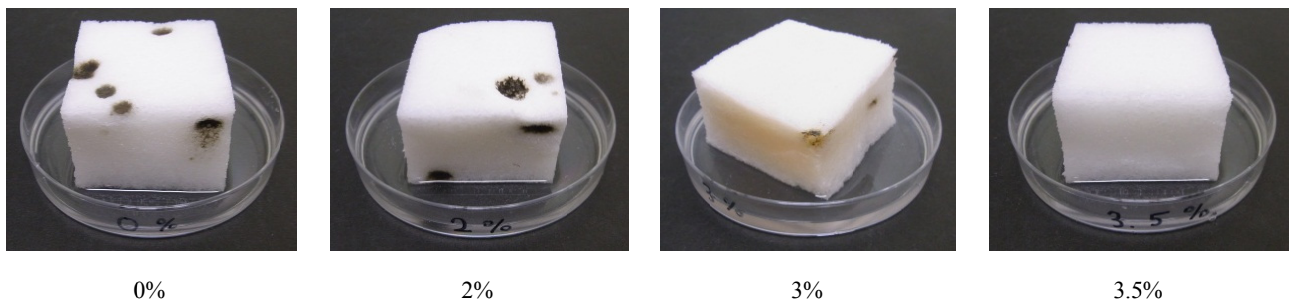


Fig. 5. Photographs of copy paper samples in petri dishes at varied salt concentrations in 7 days after inoculation of fungi





**Fig. 6.** SEM images of copy paper of untreated (a), and fungi-inoculated (b)-(g) copy paper at 0 and 3.5% salt concentration



**Fig. 7.** The optical images of cellulose sponge samples after 24 days

が観察できた。24日後の試料の外観写真を **Fig. 7** に示す。塩濃度 0% および 2% の試料には黒い斑点のコロニーが観察でき、塩濃度 3% の試料には表面に黄ばみが観察でき、どれも異臭があった。一方、塩濃度 3.5% 以上の試料ではカビの繁殖は見られなかった。このことから、塩濃度 3.5% 上で空气中に存在する多種の菌の繁殖が抑えられることが分かった。

### 3.5 残存塩による手すき紙の強度変化

試験用手すき紙を人工海水または蒸留水に1日浸漬し、ろ紙での吸水回数を変えることによって紙に残存する塩の量を変えた試料の比引張強さを **Fig. 8** に示す。蒸留水に浸してろ紙で1回吸水した試料では、未浸漬試料と比較して比引張強さが 10% 減少した。海水に浸してろ紙で吸水しなかった試料では、残存塩が約  $1.1 \text{ g/m}^2$  (浸漬前の

ろ紙の 14%) あり、蒸留水に浸してろ紙で1回吸水した試料(洪水被害を受けて淡水に浸漬後、乾燥させた紙のモデル)と比較して、比引張強さが 18% 減少した。この程度の強度低下は、紙の取り扱い方にもよるが深刻な損傷にはならないであろう。海水に浸してろ紙で1、2回吸水した試料では、海水に浸してろ紙で吸水しなかった試料と比較して、残存塩が半分程度以下になり、比引張強さに低下がやや抑えられた。

ろ紙での吸水回数を1回とし、浸漬時間を変えた試料の比引張強さを **Fig. 9** に示す。海水に浸漬した試料は浸漬時間の増加によって比引張強さがやや減少した。また海水に浸漬した試料の方が、蒸留水に浸した試料よりも比引張強さが減少した。

本試験では一般の紙に添加されているサイズ剤を添加

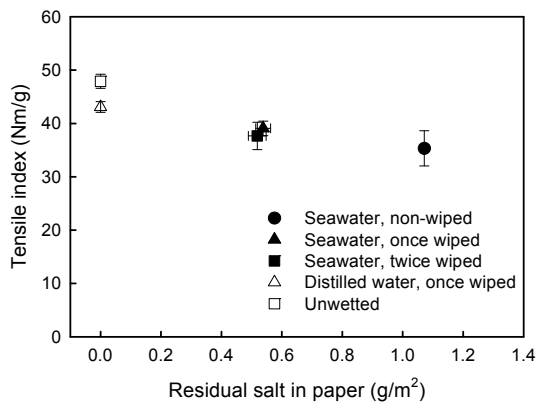


Fig. 8. Influences of residual salt amount on tensile index

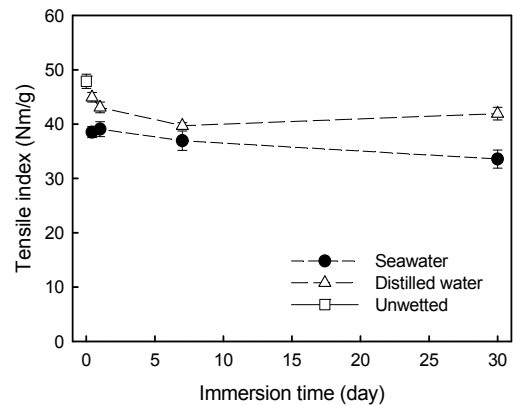


Fig. 9. Influences of immersion time on tensile index

していない試験用手すき紙を使用した、サイズ性も考慮して調べる必要がある。また文化財においては長期間保存されるため、残存塩が紙の劣化に与える影響についてさらなる研究が求められる。

#### 4. まとめ

*T. reesei* は塩濃度 3.2% 以上で繁殖しなかった。この塩濃度はアチエの海水の塩濃度とほぼ同じであった。また、人工海水塩ではなく NaCl、KCl、MgCl<sub>2</sub> または CaCl<sub>2</sub> を使用した塩水でも菌繁殖抑制効果が確かめられ、災害時には海水の他に家庭にある食塩も利用できることが分かった。コピー用紙を基質とした菌培養試験から、耐塩性の菌 *A. pullulans* においても塩濃度の増加によって菌の繁殖が抑制され、SEM 画像から菌糸や孢子囊の成長が阻害されていたのが確認できた。セルローススポンジを用いた試験から、塩濃度 3.5% 以上で空气中に存在する多種の菌の繁殖をほぼ抑制できることが分かった。塩が残存する無サイズの試験用手すき紙の強度はやや低下したが、紙として十分取り扱える程度の損傷と考えられる。サイズ剤を添加した紙に残存する塩の量や、それが紙の劣化に与える影響などの試験を今後予定している。水害被災した紙を塩水により早期救出する技術の確立に向けて、紙の固着、イオン交換膜などを用いた脱塩処理および効果的な乾燥方法などのさらなる研究が必要である。

#### 5. 実用化に向けて

今後必要となる研究及び実用化に向けた対策をまとめる。研究/調査は大きく分けて次の3つが必要になると思わ

れる。[1]残存塩が紙の特性に及ぼす影響、[2]簡易脱塩技術の開発、[3]実際の紙文化財(実際には行政文書や書籍など)を使った試行、の3つである。このうち、[1]と[3]について説明する。

##### [1]残存塩が紙の特性に及ぼす影響

###### ①残存塩量の定量法

定性的な測定は、蛍光 X 線分析により元素分析を行い、微量元素を含む全元素の定量は、ICP (誘導結合プラズマ発光分光分析) を行う。参照用の標準試料は既に購入済みである。

###### ②塩の結晶・粒子が存在する位置(繊維構造との関係)

塩が繊維のどこで結晶化して存在するのかは、繊維に対するダメージを評価したり、脱塩法を設計したりする上で重要な情報となる。透過型電子顕微鏡を使って存在位置を観察するとともに、それが繊維自体の強度(ゼロスパン引張強度を測定)とどう関係するのかを考える。

###### ③吸湿挙動

海水に含まれる塩の一部が潮解性を示すことが知られており、人工海水塩の約 20% を占める塩化マグネシウムは湿度 33% 以上で無限に(不飽和溶液になるまで)吸湿する。これがベタつきの原因となるが、食塩(塩化ナトリウム)ではこれが 75% となる。潮解性のどこが紙にとってダメージとなるのかも併せて検討する。

###### ④加速劣化試験における劣化挙動

塩が残存したまま放置される場合を想定して、その紙を長期保存する場合にどのような影響を及ぼすのかを高温・高湿の環境において加速劣化試験を行い、どのように強度の劣化、酸性化、退色が進行するかを測定する。

### ⑤乾燥方法と残存塩除去の難易との関係

塩水を含む紙を大気中で乾燥させると、膨潤して緩んでいた繊維内部(ルーメン)や繊維壁の中に入り込んでいた塩のイオンが固体として析出しながら繊維が収縮するので乾燥状態での脱塩は極めて難しくなる。凍結乾燥では、繊維壁が緩んだ状態で乾燥する。乾燥方法は、次の脱塩法と関連させて検討を行う。

### ⑥カビ(菌糸)の分析

長期間塩水に保管した紙には、塩水への浸漬前に発生したカビが成長したか、成長したカビの種類は何かを、少量の菌体試料から DNA 分析する独自の手法を用いて解析する。

#### [2]簡易脱塩技術の開発

[3]実際の紙文化財(実際には行政文書や書籍など)を使った試行

この方法を実用化するに当たり、手順の指示が必要になる。東日本大震災後に結成された被災文化財レスキュー事業における情報共有・研究会「被災文化財救済の初期対応の選択肢を広げるー生物劣化を極力抑え、かつ後の修復に備えるために」が5月10日(火)東京文化財研究所において開催され、江前敏晴と東嶋健太は「紙文書類のカビ抑制に与える塩水の効果について」の招待講演を行った。東日本大震災で津波により被災した文化財のカビの繁殖を防ぐための初期対応処置法の1つとして塩水を使う方法を提案した。3.5%以上の塩濃度の人工海水に紙類を浸漬しておけば、ほとんどのカビの成長を抑制する効果がある実験結果を紹介するとともに、塩水法を適用する場合に対象とすべき文書や手順についての案を示した。

研究会のホールでは、いずれも塩水(食塩から調製)と真水それぞれに浸漬した紙、彩色したキャンバス、日本画の巻物が比較展示された。塩水を使用した場合、しっとりした触感と柔らかさがあるものの、カビの繁殖がないこと、絵具部分の剥離が少ないこと、乾燥後の波打ちが少なくなることなど保存にとっては好ましい結果を見ることができた。これらの予備実験は、東京文化財研究所の研究員によって行われた。

研究会後にこの方法を適用するとした場合のマニュアルを以下の通りまとめた。

## 「水害被災した紙の塩水による緊急保存法」マニュアル

### A) 概要

津波や集中豪雨により、海水や雨水、泥を被った紙類を、塩水に浸しておくことで生物劣化を抑制する。すなわち、カビや細菌の繁殖による、汚水由来のタンパク質やパルプ繊維の多糖類の分解、変色及び悪臭の発生を一時的に抑える方法である。

### B) 対象

古文書(生物劣化の進行を止めるための処置をすぐにとれない指定紙文化財を含む)、戸籍や住民票、登記簿、議会議事録などの行政文書、書籍類などで津波被災し、海水に濡れた状態にあるもの(以下、「紙」と表記)。

### C) 必要な資材等

- ①食塩(塩化ナトリウムであるが、その他の微量な塩類の組成は問わない。有機不純物になるべく少ないもの)
- ②真水(水道水など。以下、「水」と表記)
- ③コンテナ(底面が四角形である方がよいが、バケツ、浴槽、丈夫なビニール袋なども可)
- ④吸水及び拭き取り用の紙(キッチンペーパーやろ紙のようなもの。以下、「吸水紙」と表記)
- ⑤ゴム手袋、マスク、安全メガネ

### D) 手順

- ①ゴム手袋、マスク、安全メガネを着用する
- ②水1リットルに対し食塩を約40gの割合で入れてよく攪はんし、塩濃度約3.8%の食塩水(以下、「食塩水」と表記)を調製する。河川水(淡水)で濡れている紙や、既に水で洗浄した紙に使用する場合は、水1リットルに対し食塩約50gの割合(約4.8%)とする。十分量の食塩水を用意し、食塩の粒がなくなり完全に溶解したことを確認してから使用する。
- ③水害被災した紙に泥等の付着物がある場合は、食塩水で洗浄する。破損した紙に直接かけると破壊が進行する場合があるのでコンテナの中で浸漬しながら付着物を除去する方がよい。水で洗浄した場合は、最後に食塩水に十分浸す。
- ④コンテナを清浄にしてから紙を入れ、直接かけないように脇から食塩水を注ぎ入れる。
- ⑤保存期間中は、水が蒸発しないようにシートを被せる。



蒸発した場合は上にキッチンペーパーなどを載せてから食塩水をゆっくりかけて湿らせる。カビは空気との接触面に繁殖しやすいので、紙が食塩水に完全に濡れている状態を保ち、空気に触れないようにしておく。

- ⑥ビニール袋を使用する場合は、水圧に耐えられるよう余剰の食塩水を袋の中に溜めないようにし、掃除機などで吸引して空気を抜いて口を縛る。
- ⑦紙を乾燥できる状況が整ったら、紙を取り出し、吸水紙に挟んで食塩水を吸い取る。水による洗浄と吸水紙による吸水を数回繰り返し、脱塩を行う。

#### 謝 辞

本研究は、公益信託 吉田学記念文化財科学研究助成基金(東嶋健太)の助成も受けたことを申し添える。

#### 引用文献

- 1) Min, S.-K. *et al.*, *Nature* 470, 378-381 (2011).
- 2) Pall, P. *et al.*, *Nature* 470, 382-385 (2011).
- 3) 坂本勇、「インドネシア・アチェ州からの報告と危機管理」、*土地家屋調査誌*、2010; 639(4): 5-11
- 4) Jonathan D. Wood and Paul M. Wood, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1119, 90-96 (1992)
- 5) “Plant Biology for Cultural Heritage Biodeterioration and Conservation” edited by G. Caneva and *et al.*, Los Angeles, p111 (2008)
- 6) Pidwirny, M. (2006). "Physical and Chemical Characteristics of Seawater". *Fundamentals of Physical Geography*, 2nd Edition. <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/8p.html>, Accessed on 2011-05-18.

## Development of Urgent Conservative Treatment by using Seawater for Flood-Damaged Paper Cultural Heritage

Toshiharu Enomae <sup>1</sup>, Kenta Higashijima <sup>1</sup>, Isamu Sakamoto <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, <sup>2</sup> Surugadai University

### Summary

Concentrative heavy rains and the consequent floods have been increasing these days because of abnormal weather phenomena caused by the global warming. Main problems of flood-damaged papers are subsequent fungi growth and cohesion between book pages. To avoid these problems, the freeze-drying method is currently adopted as a standard for paper cultural properties. However, this method requires expensive apparatus and long freezing terms. Therefore, we proposed a new simple method of the salt water immersion.

We focused on salt water effects on preventing fungal growth. Salts in the standard artificial seawater and microcrystalline cellulose were added to a liquid culture (Wood) medium and the amount of growth of *Trichoderma reesei*, a cellulose-metabolizing fungus was measured. At 3.2% or higher salt concentrations, it did not grow at all. This critical concentration is similar to those of general seawater, suggesting that it can be applied for fungi growth prevention. Individual salts contained in seawater such as NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, and CaCl<sub>2</sub> exhibited solely similar tendencies. In addition to *T. reesei*, *Aspergillus terreus* and salt-tolerant *Aureobasidium pullulans*, both of which are fungi that grow typically on paper, were inoculated into a Wood medium with artificial seawater salts and a sheet of copy paper as a substrate. The growth was inhibited more greatly with increased salt concentrations for all the fungi. At 3.5% or higher salt concentrations, the growth was almost completely inhibited, except that *A. pullulans* grew with thin mycelia and small sporangium that were observed by scanning electron microscopy again as a salt effect.

Adverse effects of residual salts in paper on the tensile strength were evaluated. A hydrophilic laboratory handsheet immersed in artificial seawater of 3.0% and dried contained 14% and 7% (when wiped) salts based on the original dry sheet mass. The tensile strength of the salt-containing sheets was lower by about 18% and 10%, respectively than that for the handsheet immersed in distilled water. This strength reduction level as low as 10% is not much serious in handling.

The salt water method was found to be promising for effective conservation of flood-damaged papers. The rescue activity for cultural properties damaged by the Great East Japan Earthquake was organized by the Agency for Cultural Affairs of Japan. We presented the effectiveness of this method as one option of first-aid treatments in the first meeting of the activity. After the meeting, we created an operation manual because this method is potential to be applied practically to paper and documents damaged by the earthquake and tsunami.