

天然有機材料に塩害はあるか

江前 敏晴, 大井 洋

筑波大学生命環境科学研究科

概要 洪水や津波によって水害被災した紙文書類や紙文化財は、カビの繁殖によって腐敗すればその重要な情報は読めなくなりその価値を喪失する。この問題に対して、現在ではペーパータオルによる早期吸水及び真空凍結という2種類の乾燥による対処を行うが、乾燥作業に入るまでの間にカビの繁殖を防ぐことを目的として、これらの方法を補完する「塩水保存法」を既に我々のグループは新しく提案した。紙を塩水に浸漬するという簡便な処置でカビの繁殖を防ぐ緊急保存法である。カビの繁殖を防ぐ効果は既に明らかにしたが、記録を残す材料としての紙の特性が損なわれる懸念がある。これを払拭するための検討を行った。

潮解性のある塩を含む人工海水に紙を浸漬後乾燥させたとき残存する塩量が多いほど強度は低下したが、**Fig. 1**に示すように、標準条件の測定雰囲気相対湿度 50%で潮解性のない NaCl の水溶液に浸漬した場合は、真水への浸漬を経た試料よりも強度が大きくなった。結晶塩が繊維と化学結合するとは考えにくく、水中ではセルロース繊維と Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- などのイオンに由来する浸透圧が関係している可能性がある。繊維が吸水して体積を増す現象は膨潤と呼ばれる。膨潤した繊維から遠心脱水によりほとんどの自由水を除いた時に繊維が吸着により保持している水の量(保水度)を **Fig. 2** に示した。繊維壁にはイオンが入り込めないナノポア(微小孔)があり、周囲にある濃度の高い塩水相がナノポアから水を引っぱり出そうとするためナノポア内の水が減ることで繊維壁の膨潤が抑えられるためと考えられた。膨潤が少ないことは、繊維形状の変化が少なく繊維間結合が切れにくいことを意味し、塩水は真水に比べ紙の保存に優れた環境である、と言える。

文化財の保存修復において、その処置が成分、状態、機能等の現状を維持することは重要である。紙の機能を決定する重要な3種類の代表的成分の変化をコピー用紙について調べた。水の浸透性を制御するサイズ剤 AKD は塩水浸漬を経ても流失がないことをガスクロマトグラフィによって明らかにした。白色度及び不透明度を向上させる炭酸カルシウムも、灰分の変化がないことから流失は認められなかった。同じく水浸透性を制御するために塗布されるデンプンは半分程度に減少することが分かったが、既に水害被災を前提としている保存法では問題とはならず、総じて有機材料としての紙に塩害はないことが結論できた。

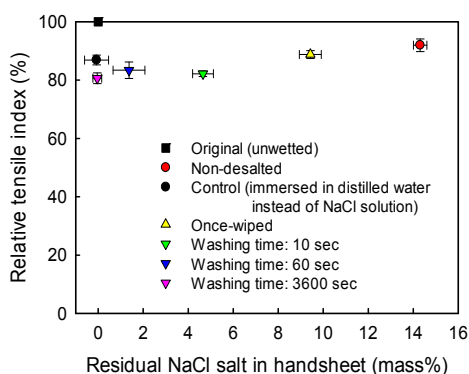


Fig. 1. Influence of residual NaCl on tensile index of laboratory sheet measured at 50% RH

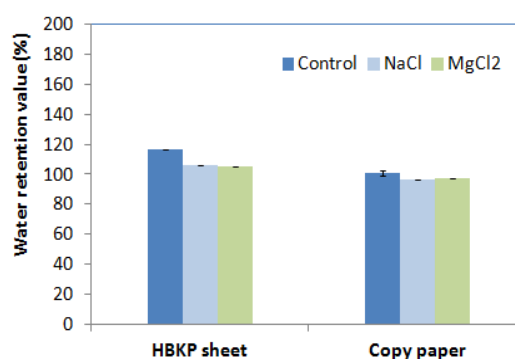


Fig. 2. Influence of NaCl and MgCl_2 salts on fibre swelling tested with HBKP handsheet and Copy paper

1. 研究目的

洪水や津波によって水害被災した紙書類や紙文化財は、カビの繁殖によって腐敗すればその重要な情報は読めなくなり、その価値を喪失してしまう。この問題に対して、現在ではペーパータオルによる早期吸水乾燥及び真空凍結乾燥という乾燥による2つの代表的な対処法があるが、これらを補完する第3の方法として、乾燥作業に入るまでの間カビの繁殖を防ぐことを目的とした塩水保存法を既に我々のグループでは提案した¹⁾。紙を塩水に浸漬するという簡便な処置でカビの繁殖を防ぐ緊急保存法である。東日本大震災直後の被災文化財レスキュー事業情報共有・研究会において、この方法の研究結果を一部発表する機会が得られ、関係者にも徐々に認知されてきた。そして、塩濃度 3.5%以上の NaCl 水溶液または人工海水に紙を浸漬することでほとんどのカビの繁殖を防ぐことができ、水で洗浄するだけで効果的に脱塩できること、紙に NaCl や海水塩が多少残存しても過度な強度低下は引き起こさないことなどを既に明らかにした。

潮解性のある塩を含む人工海水に紙を浸漬後乾燥させたとき残存する塩量が多いと強度低下が大きくなったが、**Fig. 1** に示すように潮解性のない塩化ナトリウム溶液への浸漬では、真水に浸漬した試料よりも逆に強度が高くなる現象が生じた。塩化ナトリウム溶液から取り出した試料を水で洗浄した(洗浄時間 10, 60, 3,600 秒)場合は、時間が長くなるにつれて残存塩量が減少したが、強度も減少し、3,600 秒洗浄では真水への浸漬試料と同程度となり、これは予想に反する結果であった。塩の結晶化が繊維間の結

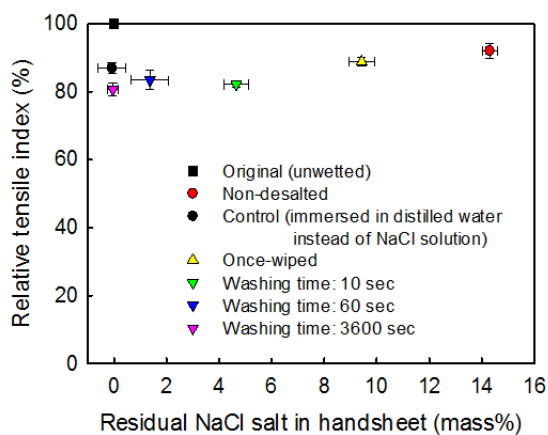


Fig. 1. Influence of residual NaCl on tensile index of laboratory sheet measured at 50% RH

合を補強したと仮定することもできるが、通常紙の製造において、無機添加物(炭酸カルシウムなど)により紙の強度が低下することを考えれば、他の何らかのメカニズムの存在が示唆される。浸透圧に起因した浸漬中の繊維膨潤の抑制と繊維間水素結合の維持などのような化学的な要因がたぶんに含まれていると考えられる。このメカニズムを突き詰めれば、紙や木質系材料は、塩害というよりむしろ化学的な塩水保存の効用を示すことに繋がる。このような塩水の効用を明らかにし、塩水保存処置法を一層認知させることが本研究の目的である。

2. 研究方法

コピーやデジタル印刷に用いられる用紙(以下、コピー用紙)を NaCl や $MgCl_2$ の水溶液に浸漬することにより引張指数は減少したが、広葉樹漂白クラフトパルプから調製した手すき紙では引張指数の減少はそれほど大きくなかった。紙に残存する塩は、その潮解性により紙の含水率を増加させ、その結果紙の質量も増加する傾向があった。コピー用紙の引張指数は塩を除去することによって回復したが、手すき紙の引張指数は脱塩量の増加とともに減少した。塩の結晶化と繊維間細孔への分布状態も紙力に影響を与える要因であると考えられる。コピー用紙と広葉樹晒クラフトパルプ(HBKP)シートにおける強度回復の違いを明らかにするため、繊維の膨潤挙動と、デンプン、炭酸カルシウムなどのコピー用紙に含まれる添加物の挙動(残存するのか溶出するのかなど)に焦点を当てて調べた。

2. 1 試料及び方法

2. 1. 1 紙試料及び塩水浸漬手順

試料として、市販コピー用紙(紀州製紙製 Fine PPC A4 判, 坪量 60 g/m^2 , 以下“コピー用紙”)を用いた。内添強サイズ紙で、デンプンのサイズプレスが施されている。また、5,000 回 PFI ミルで叩解した広葉樹漂白クラフトパルプシート(以下、“HBKP シート”)から ISO 5270:2012 に従って試験用手すき紙を調製し、これも試験に供した。

塩水浸漬や強度試験などは、**Fig. 2** に示す流れに従って行った。コピー用紙は NaCl 及び $MgCl_2$ の 3.5%水溶液に浸漬したあと、残存する塩は水で洗浄して取り除いた。Original(未浸漬)及びcontrol(真水に浸漬)、non-desalted(洗浄なし)、rinsed(洗浄あり)のそれぞれの履歴を経た乾燥した紙の特性を比較した。

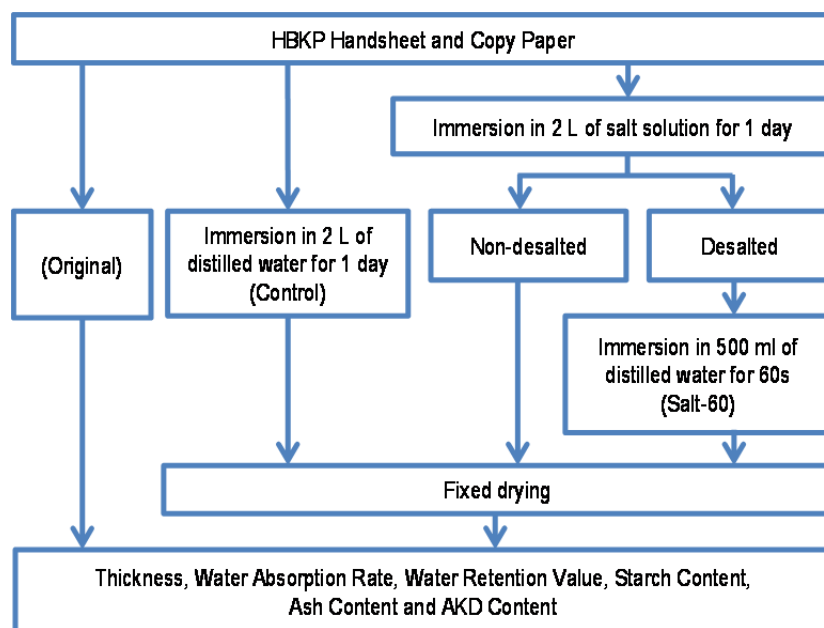


Fig. 2. Experimental flow of salting and desalting processes for Copy paper

2. 1. 2 吸水速度 (WAR)

吸水速度は自動走査吸液計 (ASA, 熊谷理機工業) を使って測定した。塩水浸漬履歴をもつコピー用紙と HBKP シートの吸水量の経時変化を記録した。吸水速度は吸水体積時間変化曲線の測定開始後 10~20 秒間の直線部分の傾きとした。この値は、紙のサイズ度と密接な関係がある。

2. 1. 3 保水度 (WRV)

塩水に浸漬した際の繊維の膨潤挙動を評価するため、保水度を次の手順で調べた。コピー用紙と HBKP シートを水に漬けて解繊し、塩の水溶液の濃度が 3.5% となるように塩の粉末を加えて溶解した。保水度の測定は、ISO 23714:2007 に従い、3,000G の遠心力がかかるようにした。フルイの部分はガラスフィルタを利用し、遠心機の容器に収納できるアタッチメントを介して取り付けた。

2. 1. 4 デンプン量と灰分量

NaCl 水溶液に浸漬したコピー用紙に残存するデンプンと灰分量は、それぞれ TAPPI 419 om-09 and ISO 1762:2001 に従って測定した。灰分測定の際の燃焼温度は 525°C とした。

2. 1. 5 AKD (サイズ剤)

サイズ剤は紙の吸水性を制御する薬品である。AKD (アルキルケテンダイマー) は代表的なサイズ剤の 1 つであり、一般の印刷用紙やコピー用紙にも添加されている。

塩水の浸漬により AKD が流出すればコピー用紙はティッシュペーパーのような吸水性の高い紙になり、使用、保存する記録媒体としての機能は低下することを意味する。ここでは塩水浸漬前後のコピー用紙に含まれる AKD の定量分析を行った。熱分解ガスクロマトグラフ/質量分析計 (島津製作所製 Py-GC/MS: GCMS-QP5050A) を使用した。校正曲線の算出には AKD 水分散液 (ハリマ化成製 AK-720) を希釈し、2 mm×4 mm の大きさに採取したろ紙 (アドバンテック製 No.2) に直接滴下し、n-エイコサン (C₂₀H₄₂) を内部標準としてさらに滴下して測定した。コピー用紙の試料も同じ大きさに採取し、n-エイコサンを同量加えて測定した。試料の熱分解温度を 500°C、検出温度を 280°C とした。GC/MS では、インジェクション温度及び初期カラム温度をそれぞれ 250°C、150°C とし、カラムは 5°C/min の速度で 300°C まで昇温した。測定時間は 50 分とした。

3. 研究の結果と考察

3. 1 繊維の膨潤に与える塩水の影響

繊維の塩水に対する挙動の相違は繊維壁内のナノポアと浸透圧の関係に依存するであろう。その場合はイオン種には依存しないが、コロイドの電気二重層の厚さは取り巻くイオンの価数に影響されるので、Na⁺ と Ca²⁺ では異なる影響を示すかもしれない。塩が歩留り/凝集システムに

影響することは知られており、CaCl₂及びNaClを繊維懸濁液に添加し、繊維凝集応答性を調べたところ、高濃度のCaCl₂水溶液ほど共存添加剤の歩留りが低下したが、NaClはその影響が小さかった²⁾。

塩水中の繊維の膨潤度は保水度 (Water retention value=WRV)として測定した。Fig. 3 に示すようにコピー用紙を解繊して得たパルプは HBKP シートを解繊したパルプより小さかった。コピー用紙はサイズ剤の存在により水が繊維の細部にまで到達することができないことと、製造工程における叩解と乾燥の繰り返しがナノポアを潰してしまい水が入り込める空隙量が減ってしまっていることがその理由ではないかと推測された。

3. 2 塩水浸漬を経た紙のサイズ度

浸漬後に紙試料の厚さは増加する傾向を示したが、繊維ネットワークの弛緩と変形によるものと考えられた。

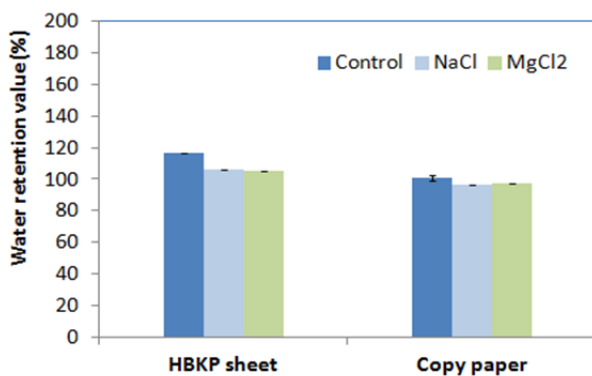


Fig. 3. Influence of NaCl and MgCl₂ salts on the fibre swelling for HBKP sheet and Copy paper

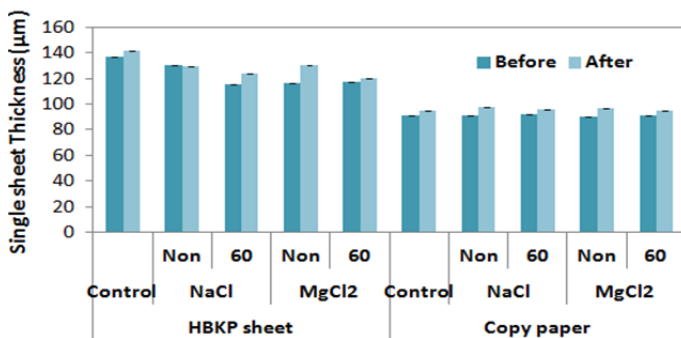


Fig. 4. Influence of NaCl and MgCl₂ salts on the thickness of saltwater immersed Copy paper

Fig. 4 に示すように、コピー用紙の厚さの変化の有意な差は真水浸漬と塩水浸漬の間には見られなかったが、HBKP シートの未加工の繊維に対しては有意な差が見られた。MgCl₂が残存する HBKP シート(MgCl₂ 60) と残存しないもの(MgCl₂ Non)の差は非常に大きかった。繊維ネットワークの弛緩、すなわち繊維間に大きな間隙ができて嵩が増すことは吸水速度の変化を示唆する。

Fig. 5 は、サイズ度(水の浸透抵抗度)測定の代替として紙の吸水速度(WAR)を測定した結果を示す。給水ヘッドが紙に接触した瞬間から数秒間経過して流れが安定してから(10~20 秒)の傾き(µL/s)を吸水速度と定義した。吸水速度が大きいことはサイズ度が低いことに対応している。

Fig. 6 は HBKP シートとコピー用紙の吸水速度が真水又は塩水への浸漬を経ることによりどのように変化したかを示す。HBKP シートでは全く AKD を含有していないため浸漬により切断した繊維間結合は乾燥中に元の通りには復元せず、厚さが増加したことは既に述べた通りだが、これは繊維間の空隙が広がったことを意味する。毛管モデルを考えれば毛管半径が大きくなったため、毛管浸透の原理により吸水速度が増加した、と説明できる。塩水浸漬を経た試料では真水に浸漬した場合より概して吸水速度は上がったが、塩の結晶が水に濡れやすいためではないかと考えられる。コピー用紙の場合も同様の傾向を示したが、真水への浸漬(Control)を経た試料の吸水速度は未浸漬試料(Original)に比べ吸水速度がはるかに大きくなった。

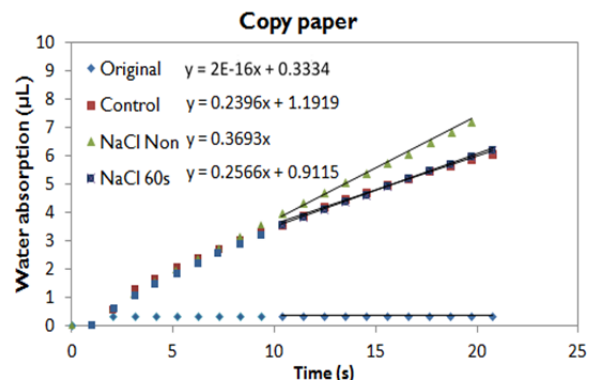


Fig. 5. Absorbed water volume recorded with time

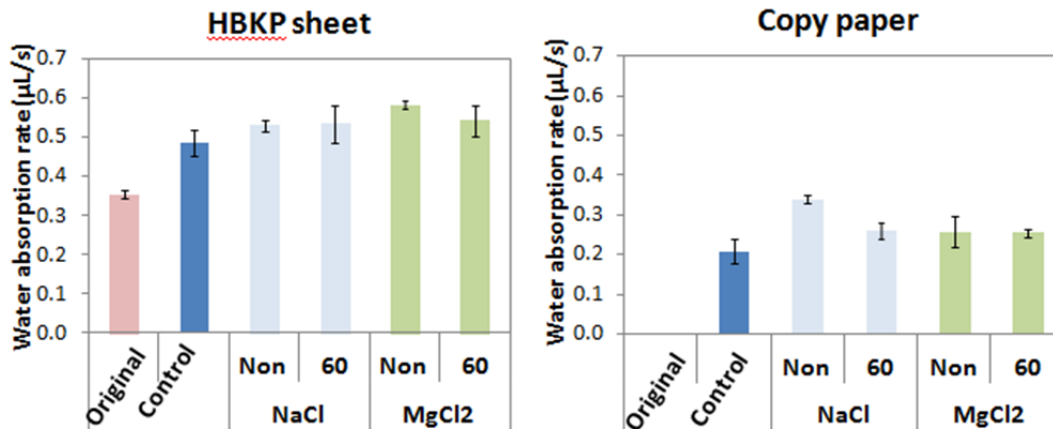


Fig. 6. Water absorption rate of salt water immersed HBKP sheet and Copy paper

3.3 デンプンと填料の流失

前述の、真水へ浸漬したコピー用紙のサイズ度が大きく低下した理由としてサイズプレスで塗布されたデンプンが除去されたためと考えられる。Fig. 7 に示されるように、真水への浸漬 (Control) によりデンプンが除去されることがわかった。塩水の浸漬を経て 60 秒間の洗浄を行った試料 (NaCl 60) でさらに顕著に見られた。NaCl 60 の方が多くのデンプンが除去されたか、塩の結晶が水に濡れやすいためと考えられる。

水はデンプンを溶解するか、あるいは剥離して分散させる作用があるが、塩水中のイオンはそれを促進する作用があるようである。結果的に、塩水浸漬を経たコピー用紙の方が真水浸漬を経たコピー用紙より吸水速度が大きく、換言すればサイズ度は低下したと言える。紙資料の保存という意味では、本来その材料を構成している物質の一部及び特性が失われることになるため、塩水保存法の欠点であることになる。

浸漬後も残存する填料の量は灰分として測定し評価した。このコピー用紙に含まれる填料は主に炭酸カルシウムであり、Fig. 8 に示されるように、元のコピー用紙 (Original) との比較から真水及び NaCl 水溶液に浸漬する間に流失することはないと言える。

3.4 AKD の定量

コピー用紙に含まれる AKD の定量を行い、浸漬の前後で比較した。Fig. 9 上は一定量の製品 AKD エマルジョンを秤量してろ紙に吸収させ測定に供したときの熱分解ガスクロマトグラムである。35 分と 39 分付近に現れた2つ

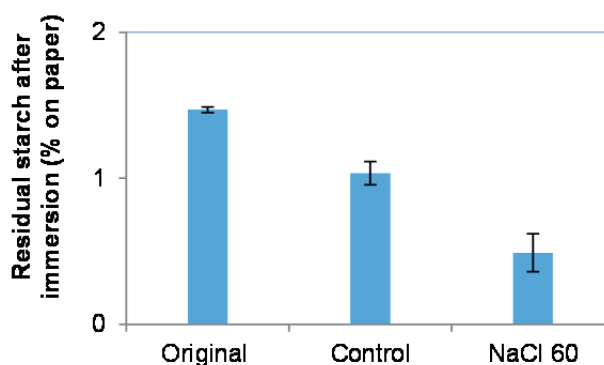


Fig. 7. Starch loss of Copy paper by immersion

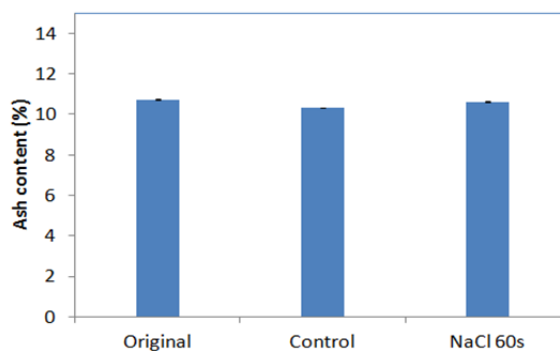


Fig. 8. Ash content of solution immersed papers

のピークが AKD に対応する。この3つのピークの合計面積と、13 分付近に現れる内部標準である n-エイコサン のピーク面積との比率により AKD 含有量を決定することにした。水及び NaCl 水溶液に浸漬したコピー用紙のクロマトグラムを同図の中と下に示す。それぞれの AKD 含有量をこの方法に従って決定した。

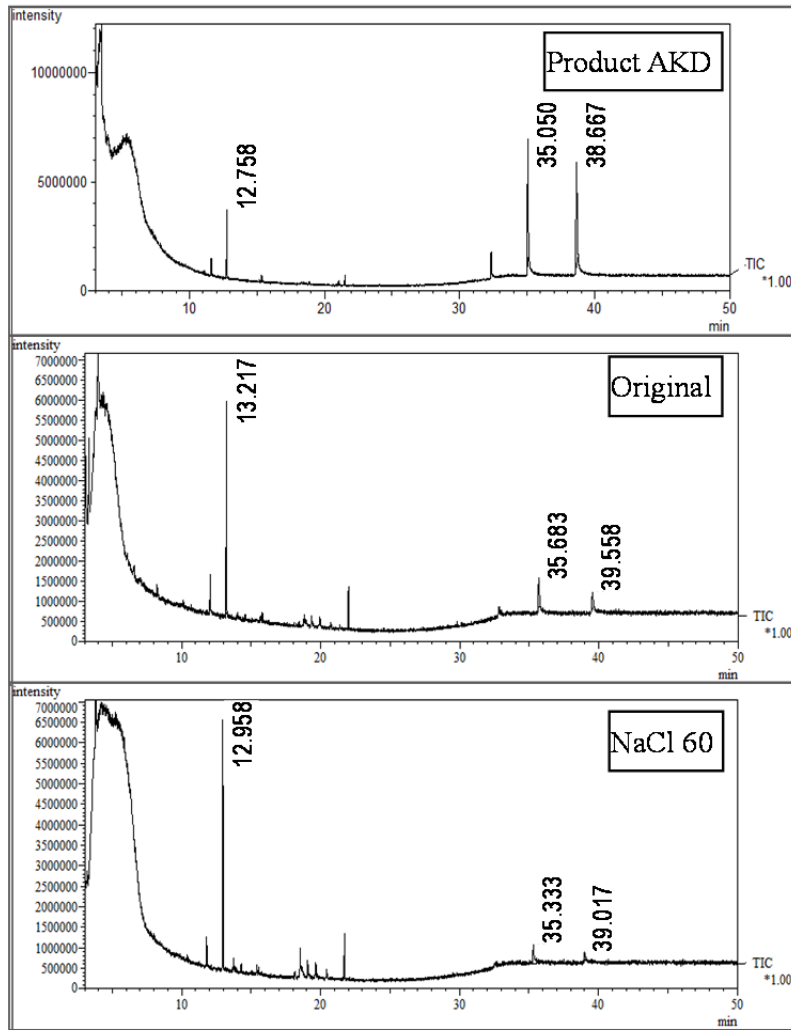


Fig. 9. GC Pyrogram of reference AKD, Original Copy paper and NaCl solution-immersed Copy paper

Fig. 10 は、塩水にコピー用紙を浸漬しても AKD 含有量は未浸漬のコピー用紙と同程度であり、AKD は浸漬により溶出しないことを示している。塩水保存法によって AKD の流失はないことがわかった。真水及び塩水への浸漬を経ると明らかにコピー用紙のサイズ度の低下(吸水速度の増加)が起こるが、それはサイズ剤の流失のためではなく、おそらくは浸漬中に起こる繊維間結合の切断と乾燥過程における異なる部位同士の再結合によって親水性表面が露出したためであり、またそれによって AKD が再分布したことによると考えられる。

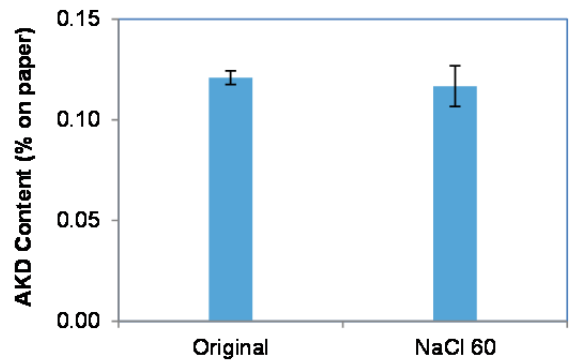


Fig. 10. Retained AKD of salt immersed Copy paper

4. 結論と今後の課題

塩水保存法において、塩が与える影響はコピー用紙と HBKP シートでは異なっていたが、それはおもにその紙がサイズ剤(AKD など)及びデンプン含有するかどうか

による。水によるサイズ紙(コピー用紙など)の繊維の膨潤性は、取り込んだ塩とは無関係に HBKP よりも低かった。おそらくは内添のサイズ剤である AKD の溶出が浸漬中に全く起こらず残留していることに起因することが考えられた。

また、真水と比較し、塩水による繊維の膨潤は少なかったが、繊維壁のナノポアに入り込めない塩のイオンが生成する浸透圧によりポア内の水が引き抜かれようとするため繊維の膨潤が抑えられることが推測された。紙の表面サイズ剤としてのデンプンは真水に浸漬するよりも塩水浸漬の方が多く溶出した。その結果、コピー用紙では塩水浸漬の方がサイズ度の低下が大きかった。しかし、塩水保存法によって繊維の次に主要な成分である填料が流失することは全くなかった。

以上の結果から塩水保存法は、デンプンが溶出すること以外は、成分の流失は認められなかった。いずれにしろ、塩水保存法は水害被災した紙を想定した方法であるため、デンプンの流失は塩水保存以前に起きてしまうので実質的には問題とはならず、塩水保存法を適用するに当たり、有機材料としての紙に塩害はないと結論付けられる。

今後の課題として、水による洗浄を行わずに脱塩する方法を検討する。 $MgCl_2$ 及び $CaCl_2$ がエタノール可溶であることから塩水保存を行った紙を乾燥させた後、エタノールに浸漬することにより除去が可能であるはずである。エタノール浸漬では紙の強度を変化させないことがわかっている。同じく $MgCl_2$ 及び $CaCl_2$ を潮解性のない水不溶炭酸

化物に変えることを試みる。この不溶塩化は、洗浄等による塩の除去工程を必要としないばかりではなく、紙が弱アルカリ性になるため、保存性が向上する。塩水保存処置法をさらに進展させるために有用な技術となるはずである。

謝 辞

AKD 含有量の定量に当たり、ガスクロマトグラフによる測定でお世話になりました筑波大学生命環境系生物材料化学分野の中川明子准教授に謝意を表します。

引用文献

1. Higashijima K., Hori, C., Igarashi, K., Enomae, T., Isogai, A., First aid for flood-damaged paper using saltwater: The inhibiting effect of saltwater on mould growth, *Studies in Conservation*, 57, 3, 164-171(2012).
2. T. Linstrom, G. Glad-Normark, Strategies for improving the retention/formation relationship during papermaking: Part 1. A Heteroflocculation Approach, *STFI-Packforsk*, 96, 2005.

Does Salt Damage Natural Organic Materials ?

Toshiharu Enomae, Hiroshi Oi

Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

Summary

Flood or tsunami-damaged paper documents and cultural properties will lose the value if molds grow on them and spoil the important information. Two major solutions to cope with this problem are based on the drying method including water absorption with paper towels and vacuum freeze drying. However, it will take time to start the drying process practically in devastated areas. Therefore, we proposed the saltwater immersion method as a supplemental first-aid to prevent mold growth until the drying methods become ready to be applied. Although this new method was found to be effective in preventing mold growth, there still was unsolved anxiety that paper properties required for a recording material might be lost and this research examined those possible adverse effects.

The strength of paper immersed in artificial seawater and dried decreased with the increasing amount of residual salt with deliquescence. However, the strength of paper immersed in a solution of NaCl that does not have deliquescence measured at 50% RH was greater than that immersed in pure water as shown in **Fig. 1**. Salt crystals are not considered to be bonded with fibers chemically and osmotic pressure due to ions such as Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Cl^- is possible to interact with cellulosic fibers. The phenomenon of volume increase of fibers due to water absorption is called “swelling”. Water retention values (WRV) as a measure of the amount of water retained by swollen fibers after centrifuge to remove free water are shown in **Fig. 2**. Fiber walls have nano-pores that exclude ions and the surrounding saltwater phase pulls water out of them, thus leading to reduction in the amount of water inside the nano-pores and a low degree of swelling. This finding implies that saltwater reduces fiber swelling and thus keeps paper strength by preventing inter-fiber bonding from breakage by water. Therefore, salter water is considered to provide a better environment to preserve paper than pure water.

In conservation and restoration of cultural properties, efforts to maintain the present condition in terms of components, state, and functions should be respected. The retention of 3 main components other than pulp fibers were examined with copy paper. AKD, a sizing agent for control of water penetration, was confirmed not to be lost during saltwater immersion by gas chromatography. Calcium carbonate, a filler to improve brightness and opacity of paper, was not lost as shown by the result of unchanged ash content after incineration. Although only starch that are regularly applied on printing paper surfaces also for water penetration control was dissolved in saltwater to half the amount before immersion, this dissolution is not a serious problem because paper documents to be treated are assumed to have been flood-damaged with some of the starch already lost. In conclusion, from the viewpoint of component loss, there is no salt damage to paper as a material consisting of natural organic polymers.

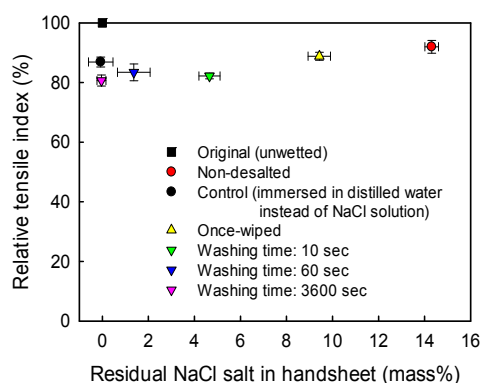


Fig. 1. Influence of residual NaCl on tensile index of laboratory sheet measured at 50% RH

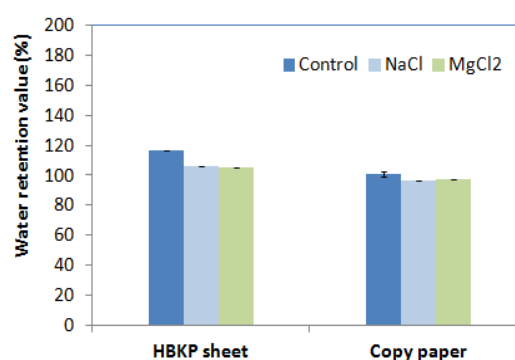


Fig. 2. Influence of NaCl and MgCl₂ salts on fibre swelling tested with HBKP handsheet and Copy paper