

保存科学

えのまえ としはる
担当/江前敏晴

大学院博士前期/後期課程 秋学期C
2015年2月6日3, 4限(13:45~16:30) 7A106

保存科学 目次

番号	項目
1	紙の歴史 古代中国~産業革命期
2	紙の製造方法 パルプ化~
3	紙文化財保存科学
4	紙分析科学
5	古文書材料学
6	紙の劣化
7	紙資料の保存環境

一番影響を与えた人

- ▶ あるアメリカのインターネット上の投票で「現在までで自分に一番影響を与えた人」
- ▶ 第二位はイエス・キリスト。
- ▶ 第一位は (A) であった。
- ▶ 当然紙がなければ、出版技術も発達していないし、現在の(比較的)裕福な生活は保障されていなかったであろう

「保存科学」で扱う内容

▶ 記録(記憶)遺産を構成する材料

石、岩(洞窟)、金属、革、木材、布、紙、フィルム(プラスチック)、ディスク(光磁気)、DNA、石英

▶ 紙とは-定義

“植物などの繊維を水に分散させて、すき上げ、薄く平らにして、乾燥させたもの”

“植物繊維その他の繊維をこう(膠)着させて製造したもの。なお、広義には、...合成高分子...、繊維状無機材料...も含む。”(JIS P 0000)

講義の情報

▶ 「保存科学」のホームページ

▶ <http://www.enomae.com/>

→ 講義資料

(講義終了後に配布資料のファイルをアップロード予定)

▶ 江前のメールアドレス

t@enomae.com

紙の起源

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



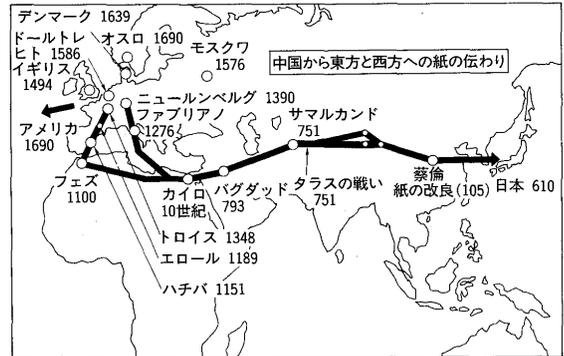
蔡倫

紙の起源

- ▶ 世界最古の紙は古代墳墓で発見され、紀元前179～142年頃(前漢時代)の紙と言われている。
- ▶ 山、水路、道路などが描かれた地図として使われていた。

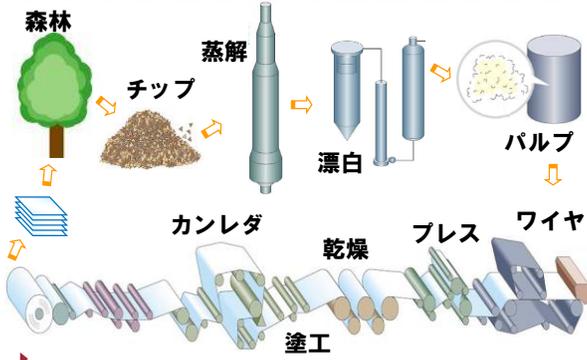


放馬灘(ほうばたん)紙



製紙法の伝播

紙の製造工程概略



製紙技術の変遷-原料

- ▶ **麻(大麻・亜麻)**
 - ▶ 大麻(Cannabis)は古代より中国・日本で布や網の材料。亜麻(Linen)はヨーロッパで使用された。繊維は強靱で処理に手間。
- ▶ **ポロ**
 - ▶ 布のリサイクル。元の原料は麻。絹は産業革命期から。絹は書写材料として紙よりも古い歴史。屑は製紙原料。
- ▶ **その他靱皮繊維(麻も靱皮繊維である)**
 - ▶ コウゾ、ガンピ、ミツマタ



製紙技術の変遷-原料

- ▶ **葉**
 - ▶ Treang treeの葉 Sastra(記録文書)の原料
- ▶ **木材**
 - ▶ 大量供給が可能
- ▶ **ケナフ**
 - ▶ 麻の一種。森林保護のために利用が進められたが、現在では保護効果無し、とする見解。
- ▶ **プラスチック**
 - ▶ ユポ。ポリプロピレンの合成紙。電子ペーパーのベース?



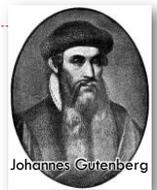
Treang tree



Sastra

印刷技術の起源

- ▶ **グーテンベルグ** (1395年頃～1468年)
- ▶ 1445年頃に印刷機を発明した。
- ▶ 鉛合金の活字
- ▶ アマニオイルを煮詰めた油性インク
- ▶ 農作物用絞り機にヒントを得た木製印刷用プレス機



Johannes Gutenberg



Movable type

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

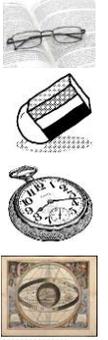
42行聖書を印刷し刊行

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



過去二千年間で最も重要な発明

- ▶ 『米国の作家が、欧米の名だたる自然科学者らに「過去二千年間で最も重要な発明や発見は何か」と問いかけノーベル賞受賞者を含む百人以上がインターネット電子会議室で論争中。
- ▶ 「老眼鏡」「消しゴム」など意表を突く見解も出た。ニューヨークの作家ジョン・ブロックマン氏が主宰する電子会議室「エッジ」が舞台。
- ▶ ノーベル物理学賞を受けた米フィリップ・アンダーソン博士ら大勢が「印刷技術」を挙げた。特権階級が独占していた知識を大衆に広めた功績が評価された。
- ▶ 「個人の感覚頼りだった時の経過を数量化した」という理由で「時計」、「地動説」、「数学」「微積分」のほか、「民主主義」「宗教」も有力。』(朝日新聞1999年2月4日付け朝刊)

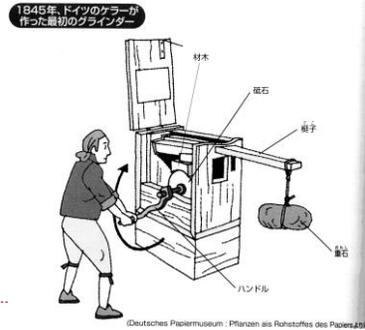


近代製紙産業技術史

1670	ホランダ―ピーターの発明[オランダ]
1719	レオミュールはスズメバチの巣を見て木材から紙ができるはずと学会に提案[フランス]
1798	ルイ・ロベールが長網抄紙機を発明[フランス]
1844	ケラーが碎木パルプを発明[ドイツ]
1851	ワットとバルガスは木材を原料としたソーダパルプを発明
1852	フェルターが碎木機を実用化[ドイツ]
1856	ハーレイは初めて段ボールの特許を取得[イギリス]
1856	ティルマンが垂硫酸パルプ(Ca法)を発明[アメリカ]
1884	ダールがクラフトパルプを発明[スウェーデン]
1950	広葉樹材のパルプ化始まる[日本]
1968	サーモメカニカルパルプ(TMP)を開発[スウェーデン]
1977	キノン添加パルプ蒸解法の発明[日本]

機械パルプー碎木パルプ

- ▶ 碎木(さいぼく)パルプ = GP or SGW ([Stone] Groundwood Pulp)



日本の古い印刷物

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



世界最古の印刷物

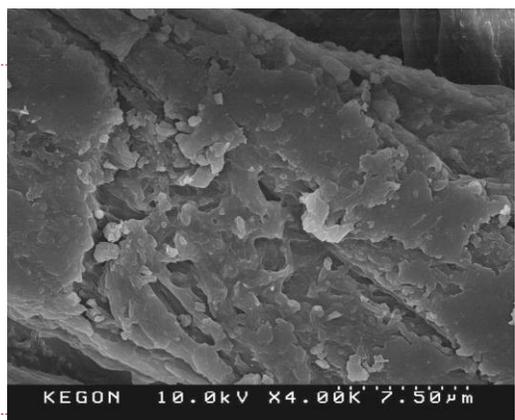
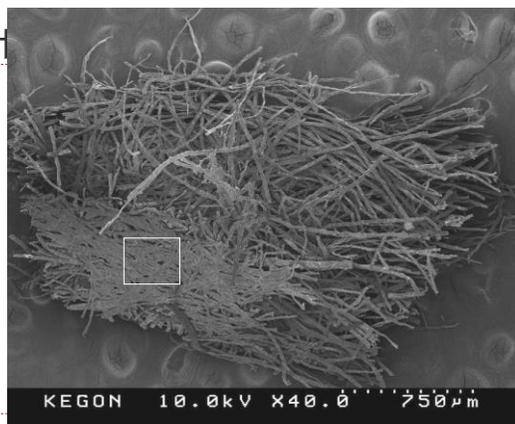
- ▶ 1966年に新羅(韓国)慶州の仏国寺の釈迦塔で見つかった無垢浄光陀羅尼経。釈迦塔創建の751年の印刷とされている。



世界最古の印刷物

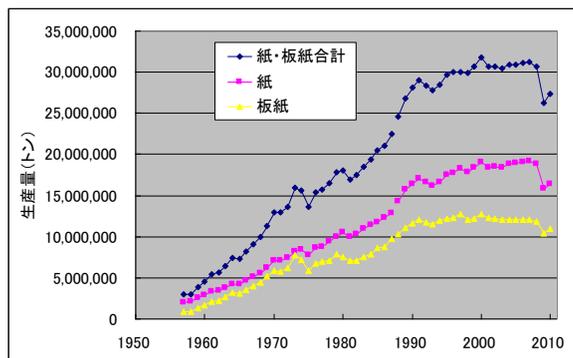
の紙と同時代の紙

▶755年に新羅時代の華嚴経が書かれた紙

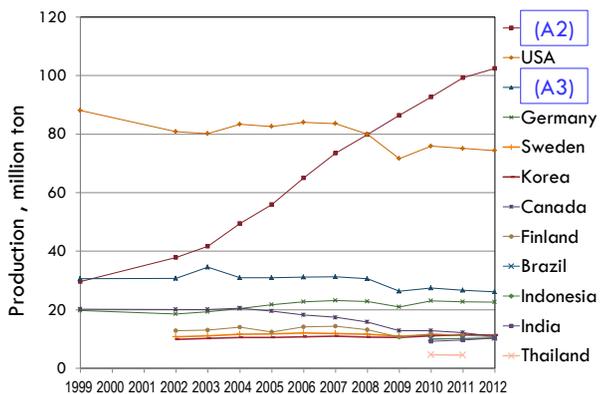


日本の紙・板紙の生産量

(経済産業省紙パルプ統計年報からグラフ化)



Production of paper and paperboard



紙の作り方 ▶ 「木」から作る



木材の組織 - ブナ材の細胞

広葉樹材組織の組成

道管	20%
木繊維	60%
軸方向柔細胞	10%
放射組織	10%

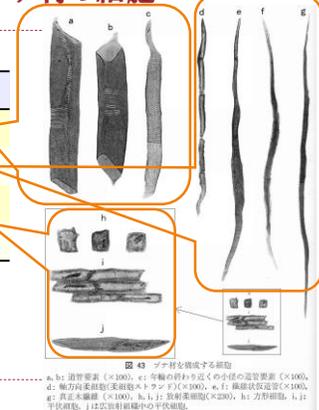
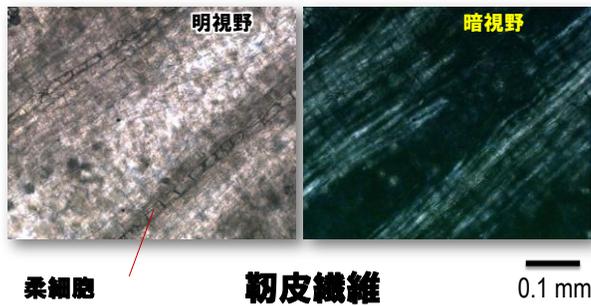
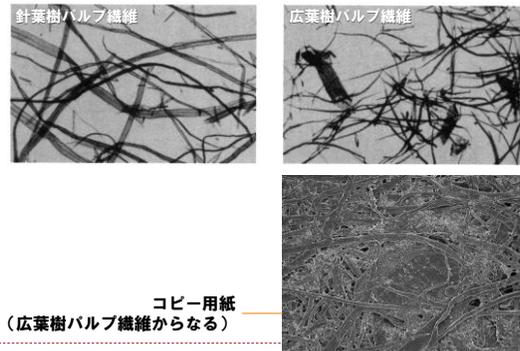


図 43 ブナ材を構成する細胞
 a, b: 道管 (×100), c: 年輪の作りどおり多くの細胞の道管 (×100),
 d: 軸方向柔細胞 (矢印) (×100), e: 放射組織 (×100), f: 放射組織 (×100),
 g: 放射組織 (×100), h, i, j: 放射組織 (×200), h: 放射組織, i, j: 放射組織, j: 放射組織の中心部

軸方向柔細胞



化学パルプ - 樹種による繊維形態の違い

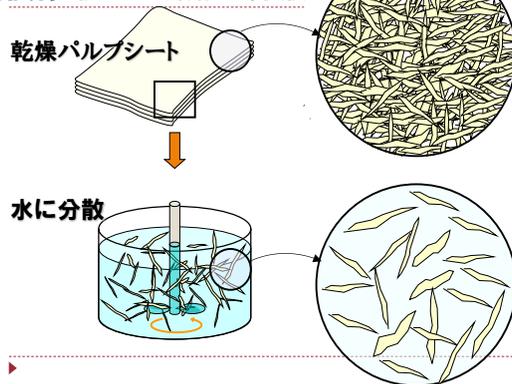


木材の成分 - 主要3成分の比率

化学成分	おおよその比率(%)		広葉樹材		漂白クラフトパルプ
	針葉樹	広葉樹	セルロース	ヘミセルロース	
セルロース	45	45	45%	30%	40%
ヘミセルロース	25	30	30%	20%	10%
リグニン	25	20	20%	5%	2%
その他 テルペン 樹脂酸 脂肪酸 など	2 - 8		その他		5%

クラフト法による広葉樹材 (パルプ) 組成の変化

リ かい 離 解 - 個々の繊維に分散



実験用標準離解機 (disintegrator, defibrator)



- ▶ 約3.4Lの円筒形容器に水に浸漬したパルプを入れ、 3000 min^{-1} (rpm)の回転速度でプロペラを回し解繊する。
- ▶ レーテンシの除去を高温で (Latent=hidden)

パルプの種類	絶乾試料量	水の量	総回転数
化学パルプ	30 g	2.0 L	30,000
機械パルプ	60 g	2.7 L	60,000

古紙とフレッシュパルプ



製紙工程における離解 (パルパー)



製紙工程における離解 (ドラムパルパー)



漂白塔



こうかい 叩解

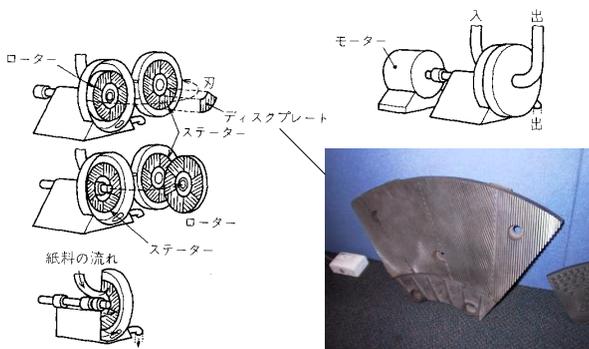
- ▶ 離解の次の工程
- ▶ 叩解とは、水を含む繊維に機械的剪断力を与え、毛羽立たせたり、同心円状の緩みを与えることにより繊維を柔軟にし、乾燥時に生じる繊維間結合を強くする工程。
- ▶ この処理により紙の強度が増す。

リかい こうかい 離解と叩解の違い

- ▶ **離解**は、乾燥パルプシートから**繊維を個々に分離**する処理で、**繊維そのものの性状は変わらない**。
- ▶ **叩解**は、**個々の繊維に対する機械的処理**で、**繊維の性状が変化する**。

叩解装置－リファイナー(リファイニング)

▶ リファイナーで行う(リファイニング)



叩解装置－実験室ではPFIミル

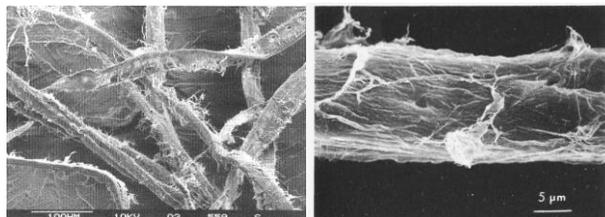


ホランダーピーターの発明(1670) なぎなたピーター(和紙)



叩解－繊維の変化－外部フィブリル化

- { 外部フィブリル化
- { 内部フィブリル化



叩解後に凍結乾燥した針葉樹漂白クラフトパルプ繊維の走査電子顕微鏡写真

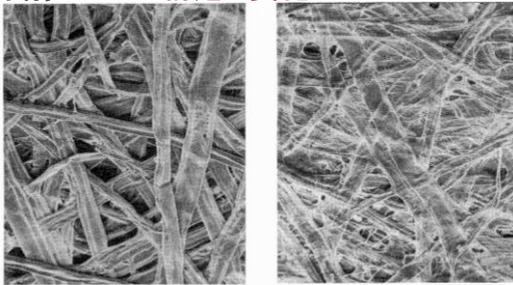
叩解－繊維の変化－内部フィブリル化

- { 外部フィブリル化
- { **内部フィブリル化**
- = 同心円状の緩み (層状の剥離)
- リグニンの溶出した小さな空隙の連結など



叩解による細胞壁の層状の剥離

叩解ーシート構造の変化



(A) Kraft, softwood pulp, unbeaten (B) Kraft, softwood pulp, 50 minutes beating

叩解及び未叩解の針葉樹漂白クラフトパルプシートの表面写真 (SEM)

- 叩解により繊維及びシートはどう変化したか？

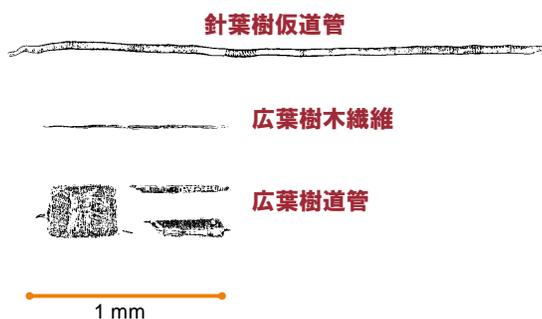
まとめ

- 紙の定義は、“植物などの繊維を (B) に分散させて、すき上げ、薄く平らにして、(C) させたもの”
- 文化財の紙に含まれていそうな繊維原料の種類は何か？ (D)、(E)、(F)、(G)、(H)、(I)
- 紙に含まれる繊維以外の細胞は何か？ (J)、(K) など
- 叩解はなぜ行うか？ 紙の (L) を上げるため

繊維の特性評価

- ろ水性 (水切れのよさ)
- 比表面積
- 繊維長分布
- 染色液による識別
- 繊維粗度
- カール指数

繊維の長さと大きさ

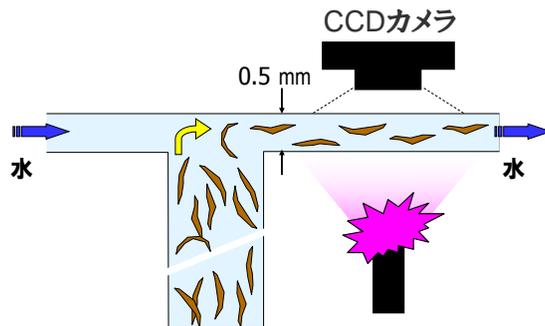


繊維長と幅の分布

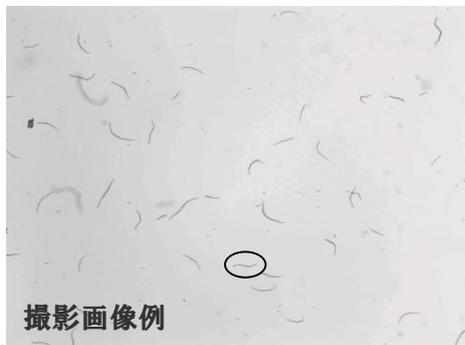


L&W社 Fiber Testerを使用

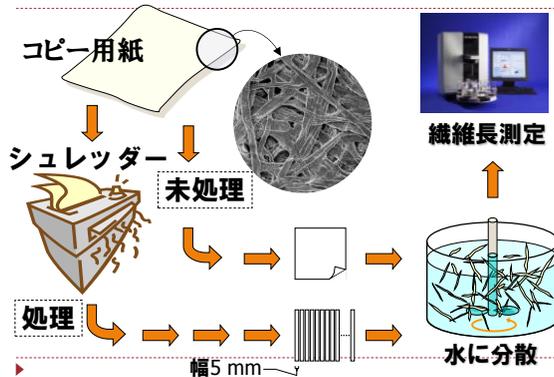
繊維長と幅の分布



繊維長と幅の分布

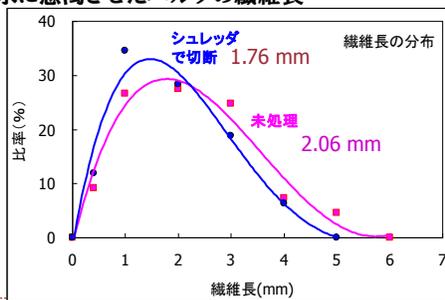


平均繊維長(演習問題)



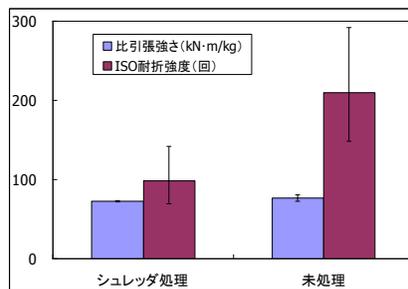
平均繊維長

- シュレッダーを使ったときと使わないときで比較した、水に懸濁させたパルプの繊維長



平均繊維長

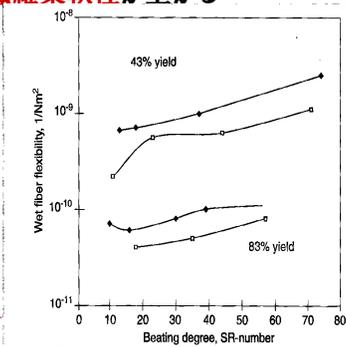
- 繊維の懸濁液から再生紙を調製し、力学的な強度を調べ、シュレッダーによる切断の有無で比較した。



紙の特性に与える叩解の影響

- 叩解により**湿潤繊維柔軟性**が上がる

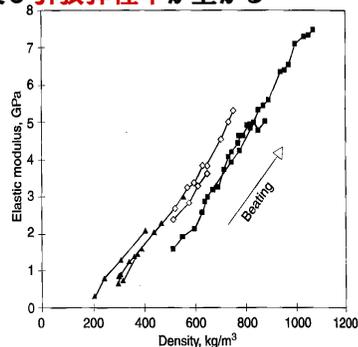
- 湿潤単繊維の曲げこわさを測定しWFFを求める



紙の特性に与える叩解の影響

- 叩解により**密度及び引張弾性率**が上がる

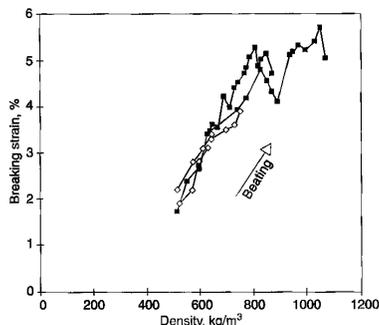
- 他の抄紙条件が同じであれば叩解の程度によらず、密度と弾性率に一定の関係がある。



紙の特性に与える叩解の影響

▶ 叩解により**引張破断伸び**は一定値まで上がる

▶ 叩解が進むと密度とともに**引張破断伸び**も大きくなるが、ある密度に達すると、**引張破断伸び**は一定となる。



試料調成一藥品添加

▶ 紙の品質制御

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

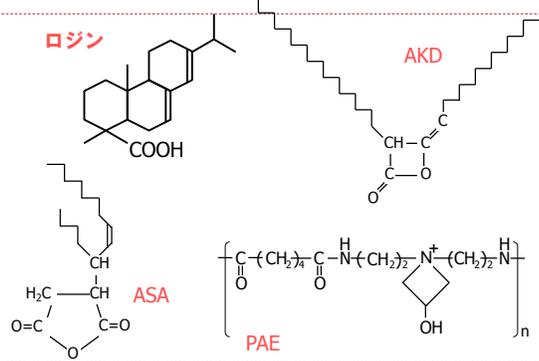
▶ 紙の生産性制御

- ▶ 凝集剤(アラムなど)-微細繊維・填料・サイズ剤の歩留まり向上
- ▶ 防腐剤

薬品-サイズ剤・填料

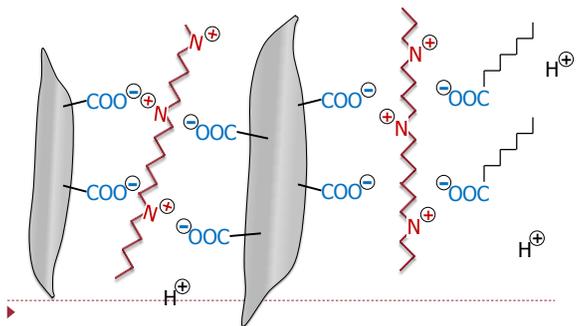
	酸性紙	中性紙	和紙
サイズ剤	ロジン (アビエチン酸)	アルキルケテンダイマー(AKD)、 アルケニル無水コハク酸(ASA)	膠(にかわ・ゼラチン)
歩留まり向上剤(定着剤)	硫酸アルミニウム(アラム)→劣化の原因	カチオン性高分子	明礬(ミョウバン・硫酸カリウムアルミニウム)
填料	クレー、二酸化チタン、タルク等	炭酸カルシウム、二酸化チタン等	泥(クレー)、米粉
抄紙pH	4.5~5.5	7.5~8.5	?

薬品-サイズ剤・填料



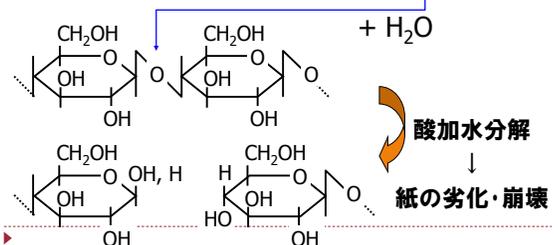
薬品-サイズ剤・填料

▶ 歩留まり向上の役割-サイズ剤の吸着、繊維の凝集



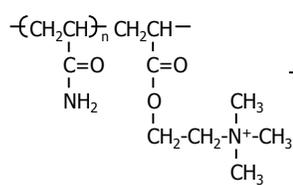
薬品-酸性紙の劣化

硫酸アルミニウム(アラム)→劣化の原因

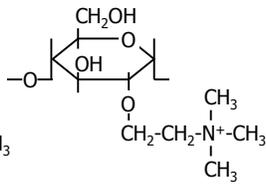


薬品 - サイズ剤・填料(2)

	酸性紙	中性紙	和紙
紙力剤	カチオン性ポリアクリルアミド	カチオン性デンプン	?

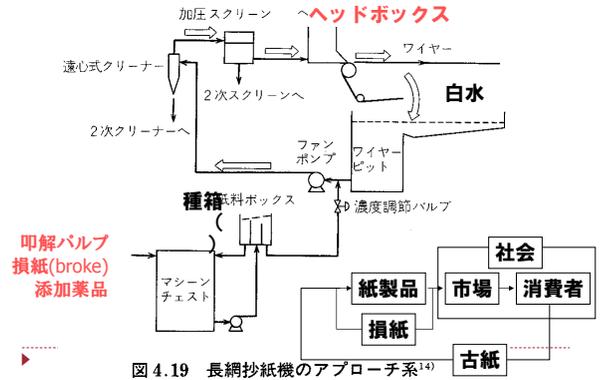


カチオン性ポリアクリルアミド



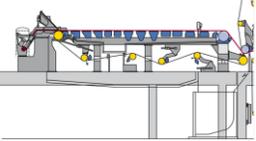
カチオン性デンプン

抄紙 - アプローチパート(セクション)

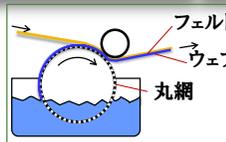


抄紙 - ワイヤーパート

フォードリニアマシン(長網)



ツインワイヤーマシン



シリンダーマシン(丸網)



抄紙 - プレスパート

- ▶ 加圧によってさらに脱水し、密度と湿紙強度を高める工程
- ▶ 乾燥よりプレスによる脱水の方がエネルギー消費が少なくてすむ
- ▶ 湿紙をはさむフェルトに水分を移動させる

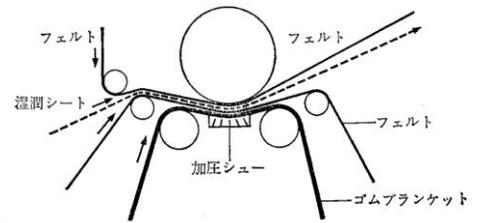


図 72 プレスの一例(エキステンデッドニッププレス)

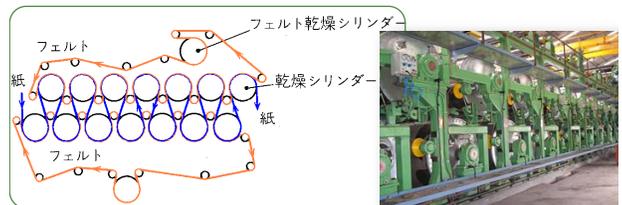
抄紙 - プレスパート



Vietnam Paper Corporation (2014)

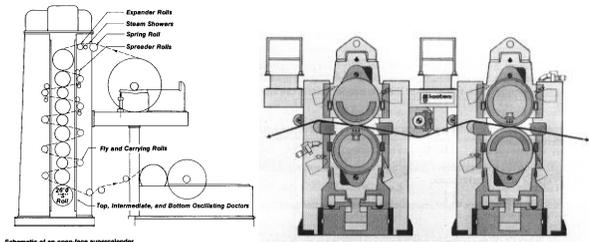
抄紙 - ドライヤパート

- ▶ 加熱して水を蒸発させる工程。
- ▶ 繊維間の自由水が蒸発し、ついで繊維内及びフィブリル間の自由水が蒸発し、水分9%以下では結合水が蒸発。繊維間結合が生成する。
- ▶ 多筒式ドライヤのシリンダにキャンパス(又はフェルト)で押さえつけて乾燥



抄紙－カレンダーリング

- ▶ ロールによる圧縮、摩擦により、密度を上げ、平滑性、光沢を付与する工程



スーパーカレンダー

- ▶ オブマシンで10前後のニップを通す

ソフトカレンダー

- ▶ 左のユニットでは下側が百数十度に加熱するスチールロールで上側が樹脂ロール

抄紙－カレンダーリング



抄紙－カレンダーリングによる紙の変化

- ▶ カレンダーリングによる光沢度と密度の上昇

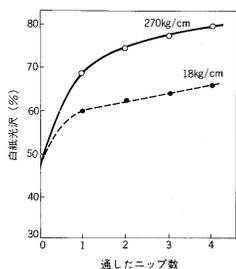


図 5.27 通したニップ数の関数としての白紙光沢の向上(オールSBラテックス系塗工カラー)¹¹⁾

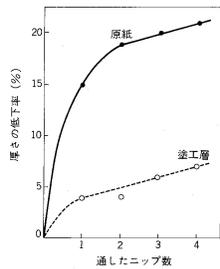
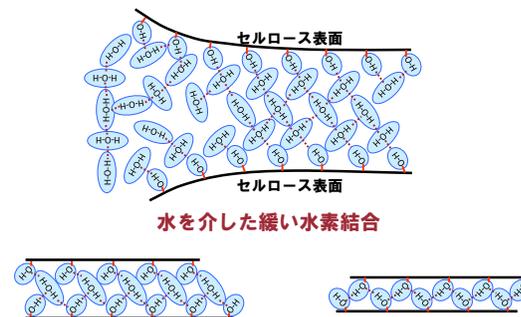


図 5.30 通したニップ数の関数としての塗工層と原紙の圧縮(オールSBラテックス系塗工カラー)¹¹⁾

乾燥工程で生じる繊維間の結合

- ▶ 水の蒸発に伴う繊維間の接近と水素結合生成

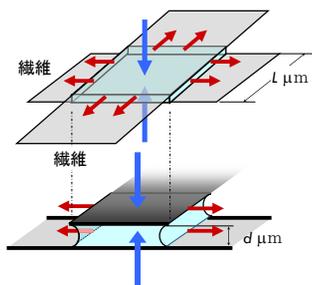


単層の水を介したやや強固な水素結合 直接的な水素結合

乾燥工程で生じる繊維間の結合

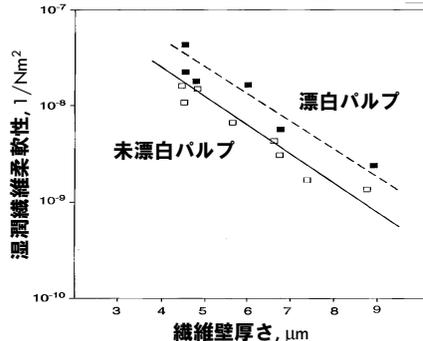
- ▶ 繊維結合の生成に与える水の影響

- リボン状(扁平な)直行する2本の繊維を考える。交点は正方形になり、1辺の長さを l とする。乾燥が進んで繊維間距離が $1\mu\text{m}$ になると、どの程度の収縮応力が働くか?
- このように繊維間で引き合う力をCampbell(キャンベル)効果と呼ぶ。



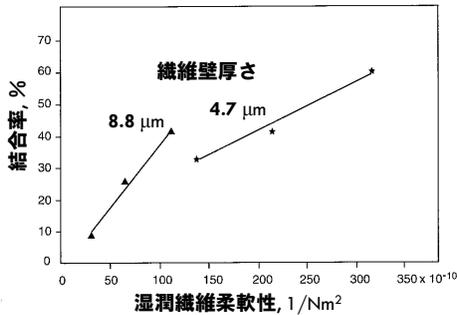
繊維間の結合面積に影響する因子

- ▶ 繊維壁の厚さが湿潤繊維柔軟性に与える影響



繊維間の結合面積に影響する因子

▶ 繊維の柔軟性が相対(繊維間)結合面積RBA (=Relative Bonded Area)に与える効果



抄紙—抄紙工程(広義のワイヤーパート)と水分

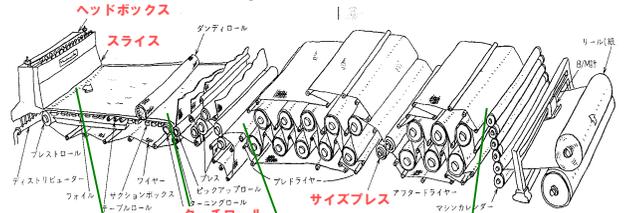


図 20 長網抄紙機のワイヤーパート^{①)}

アプローチ パート	ワイヤー パート	プレス パート	ドライヤー パート	カレンダー パート
パルプ 1%	20%	40%	95%	
水分 99%	80%	60%	5%	

抄紙—サイズプレス

▶ サイジング

- ▶ 内添サイズ (Internal sizing) -パルプ懸濁液に添加
- ▶ 外添 (又は表面) サイズ (External or Surface sizing)

▶ 表面サイジング (サイズプレス)とは

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

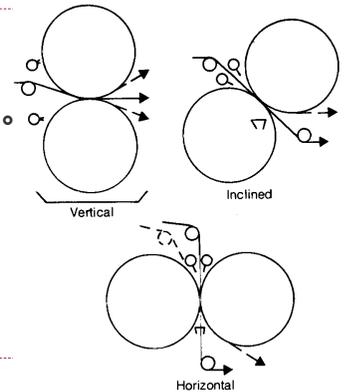
▶ 内添と比較したメリット

- ▶ 歩留まりが100%で、紙抄機の汚れや泡立ちがない。

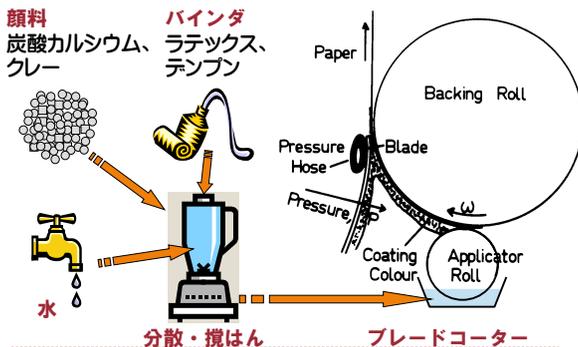
抄紙—サイズプレス

▶ 目的と効果

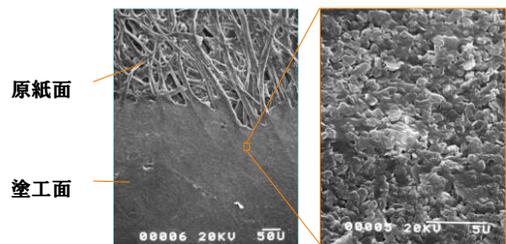
- ▶ オフセット印刷時のピッキング防止。
- ▶ にじみを抑えるインクジェット適性付与。



顔料塗工とは



塗工紙表面-走査型電子顕微鏡写真



- ▶ 平滑性、白色度、不透明度、光沢の向上、液体浸透の制御などを目的とする。

まとめ2

- ▶ 紙に添加される繊維以外の成分とその役割を挙げなさい。

添加剤	役割
サイズ剤	紙に (M) を与える。吸水速度を制御。
(N) 向上剤	繊維やサイズ剤を紙に多く残す。
紙力(増強)剤	紙に強度を与える。乾燥及び (O) 紙力剤。
表面サイズ剤	印刷用紙に (P) を塗布。ピッキング防止。
塗工用顔料	(Q) などを塗工し、白色度が向上。
塗工用接着剤	(P)、デンプンなど

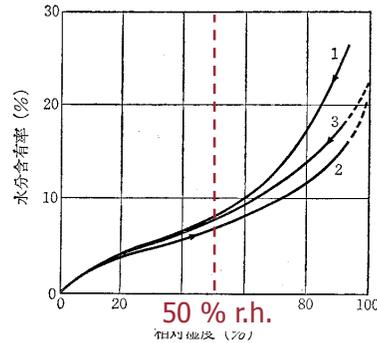
紙の構造を表す基本物性

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

調湿及び試験環境条件

- ▶ **温度23℃ 相対湿度50%**
 - ▶ 紙の物性は温度依存性はほとんどなく、湿度依存性が強い
 - ▶ ただし、温度が10℃以上変わると引張(ひっぱり)強度などに有意な差が現れる。

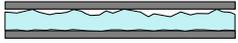
調湿及び試験環境条件



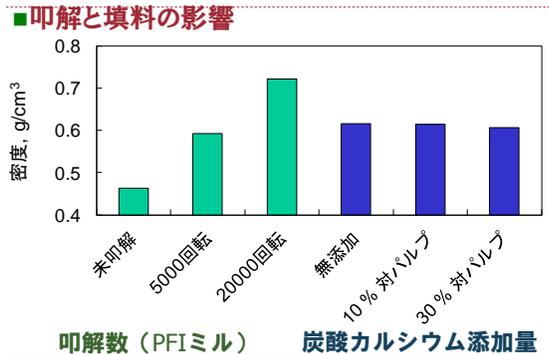
- ▶ ヒステリシス
- ▶ 平衡含水率の1/2まで乾燥させてから吸湿し試験を行う
- ▶ 含水率は結晶化度に影響される

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

紙の構造-基本物性

- ▶ **坪量(g/m²)**
 - ▶ 23℃ 50%RHにおける1m²あたりの質量(g)
 - ▶ 105℃で恒量となるまで乾燥すると絶乾坪量
- ▶ **厚さ**

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

紙の構造-密度に影響する因子

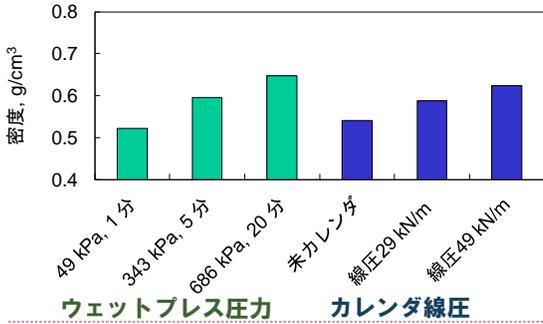


叩解数 (PFIミル)

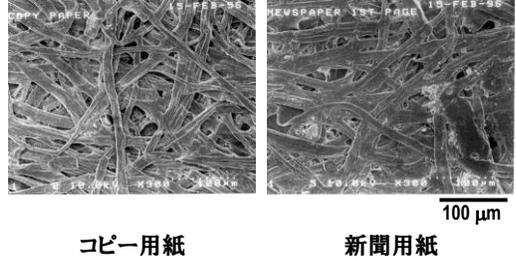
炭酸カルシウム添加量

紙の構造-密度に影響する因子

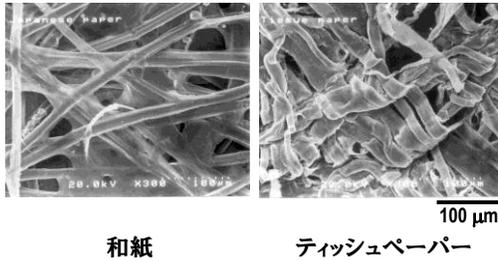
■ ウェットプレスとカレンダーの影響



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真①



紙の構造-走査型電子顕微鏡写真②



紙の構造-平滑性(表面粗さ)

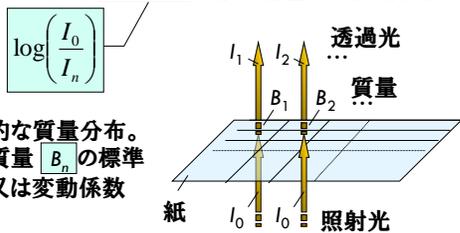
■ 空気漏洩式

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

紙の構造-地合(じあい)

■ 地合

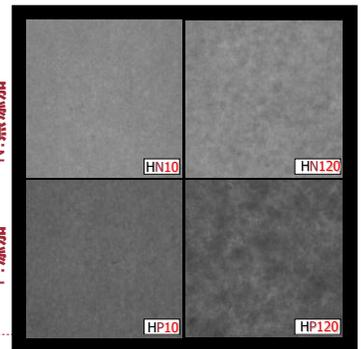
- (定義1) 地合は、白色光を透過させたときに視覚的に感じられるむら。光学濃度の標準偏差又は変動係数



紙の構造-地合(じあい)

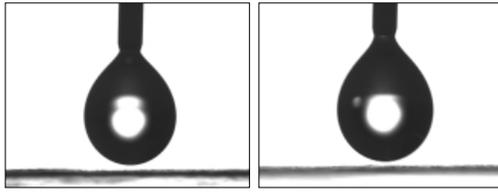
ろ水までの静置時間
10秒 120秒

- 針葉樹漂白クラフトパルプシートのフラットベッドスキャナの透過光像。
- カチオンポリマーの添加、ろ水までの静置時間の延長によって地合が悪くなる。
- カチオンポリマーは繊維の歩留まりを上げる。



紙の表面化学特性-接触角

■羊皮紙と紙の吸水速度の比較

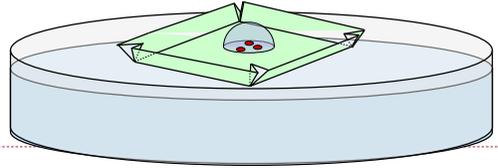


羊皮紙

紙(中質紙)

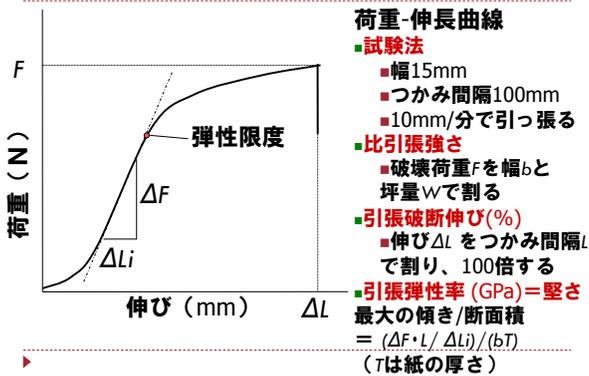
紙のサイズ度-ステキヒトサイズ度

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

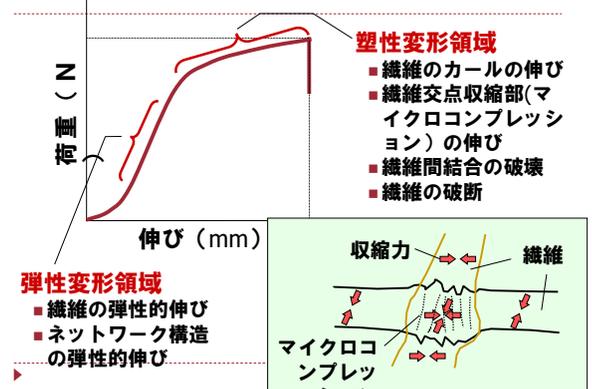


力学特性

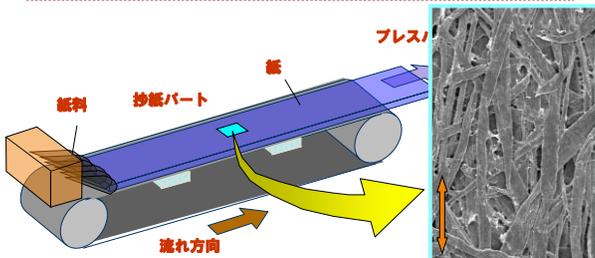
引張強さ



力学特性-引張強さ

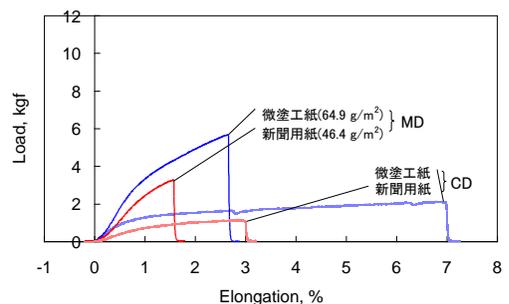


紙の繊維配向とは



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

異方性 引張試験(荷重-変形曲線)

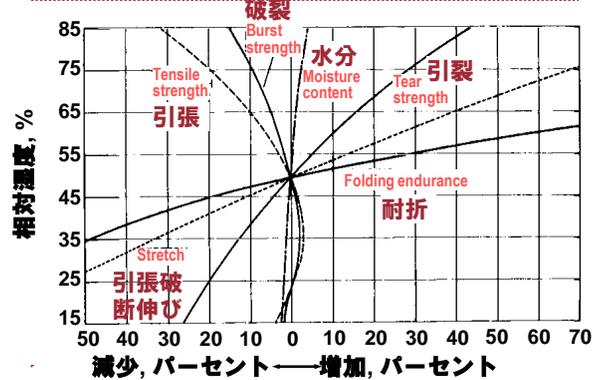


力学特性-耐折強度

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



紙の強度-含水率の影響



3. 紙文化財保存科学

水害被災した印刷用紙の塩水保存と塩の影響

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

背景

✓ 水害被災した紙文書類にカビが繁殖



カビの害

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

✓ 対処法

- 吸い取り紙による吸水と風乾
- 真空凍結乾燥

}.....
すぐに実行困難



⇒ 簡便な処置として、塩水に浸漬しておく緊急保存法を提案

研究のきっかけ(アラーの奇跡)

2004年スマトラ島沖地震による大津波

- ✓ 土地台帳16トンが水没



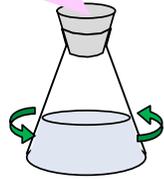
- ✓ 濡れたまま高温高湿の熱帯で、2カ月以上カビが繁殖せず
- ✓ 洗浄・真空凍結乾燥処理で、97%が変形や固着なく復元

⇒ 高い塩濃度によるカビ抑制効果の確認
新しい保存技術へ応用

Trichoderma reesei を用いた定量的な菌繁殖試験

実験

- ・ 微結晶セルロース
- ・ 塩濃度を変化させたWood培地(液体)
人工海水塩、NaCl、KCl、MgCl₂、CaCl₂
- ・ Trichoderma reesei (1.0×10⁹胞子数/L)

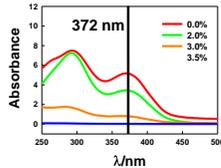


37℃、150 min⁻¹で9日間振とう培養



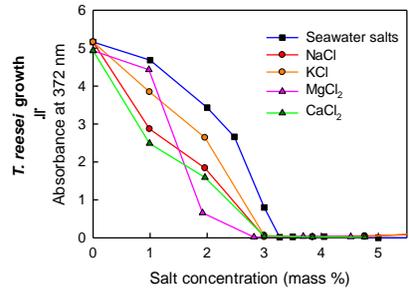
0% 2.0% 3.0% 3.5%
塩濃度

成長時に黄色の代謝物質を分泌
黄色の濃度＝菌の成長量



Trichoderma reesei を用いた定量的な菌繁殖試験

結果



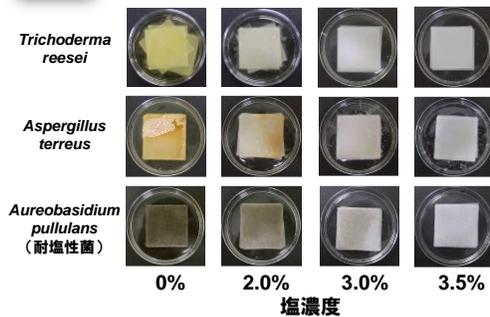
- ✓ Trichoderma reesei は塩濃度3.2%以上で成長抑制
- ✓ 海水の他に、NaCl水溶液が保存塩水として適用可能
- ✓ 菌の繁殖が抑制された理由は、主に塩水の浸透圧効果

紙に生える代表的な3種の好気性菌繁殖試験

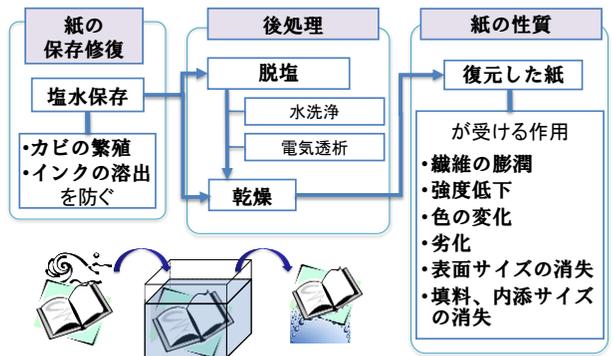
実験

- ・ コピー用紙
 - ・ 人工海水塩で塩濃度を変化させたWood培地(液体)
 - ・ 紙に生える代表的な3種の好気性菌(1.0×10⁹胞子数/L)
- 25℃で7日間培養

結果



塩水保存法が紙の性質に与える影響



材料

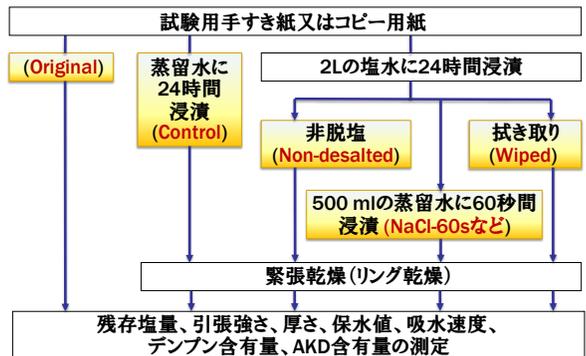
・ 紙試料

- コピー用紙 (サイズ剤、填料、デンプン)
 - ・ 市販の印刷筆記用紙 (Fine PPC, 紀州製紙)
 - ・ A4 判, 70 g/m²
- 試験用手すき紙 (パルプ繊維のみ)
 - ・ 広葉樹漂白クラフトパルプシート
 - ・ PFI ミルで5,000回叩解
 - ・ 60 g/m²

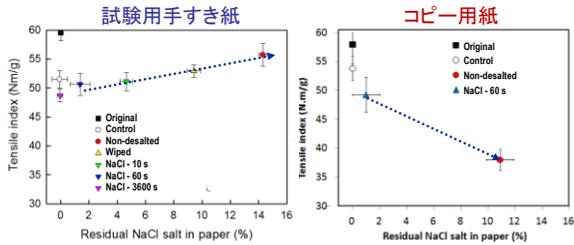
・ 塩溶液

- 3.5% (m/m) NaCl 水溶液

紙試料の塩水保存処理調製手順



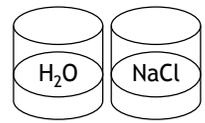
残存塩量が紙の強度に与える影響



試験用すき紙: 残存塩量が多いほど、引張強さは大きい。
コピー用紙: 残存塩は紙の引張強度を低下させた。

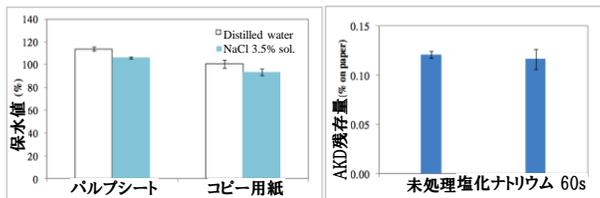
塩水が繊維の膨潤に与える影響

試験用すき紙
コピー用紙



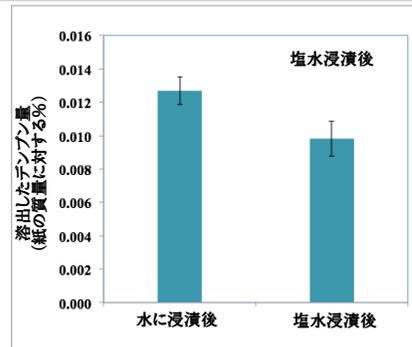
$$\text{保水値} = \frac{\text{保持している水(g)}}{\text{乾燥パルプ繊維(g)}}$$

塩水が繊維の膨潤に与える影響



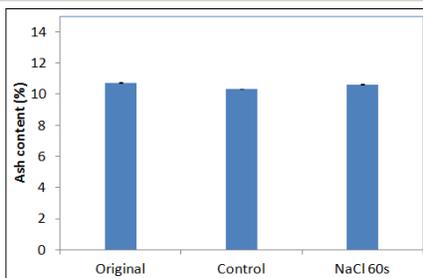
- 塩水による繊維の膨潤性を低下させた。
- コピー用紙は膨潤性が低かった。
- サイズ剤 (AKD) は蒸留水でも塩水でも流出しなかった。

塩水の浸漬がデンプンの流出に与える影響



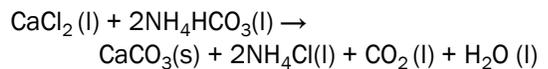
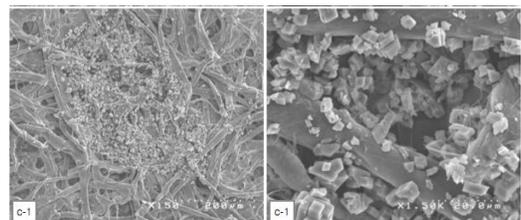
- 淡水より塩水の方がデンプンの溶出は少なかった。

塩水の浸漬が填料の流出に与える影響



- 填料の流出はなかった。

脱塩と炭酸カルシウムの生成



- 炭酸水素アンモニウムの添加で炭酸カルシウム生成

- **繊維の膨潤**
 - 塩水 < 蒸留水
 - 試験用手すき紙 > コピー用紙 (AKD+デンプン)
- **コピー用紙の成分変化**
 - 塩水はデンプンの溶出を抑制する効果
 - 填料、AKDは流失しない
- **塩水浸漬による強度変化**
 - 試験用手すき紙は残存塩が多いと強度大
 - コピー用紙は残存塩が多いと強度小
- **炭酸化による潮解性塩の除去**

4. 紙分析科学

紙文化財の分析方法(非破壊)

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

古文書料紙の繊維の並びが 解き明かすもの

伝統的抄紙技法



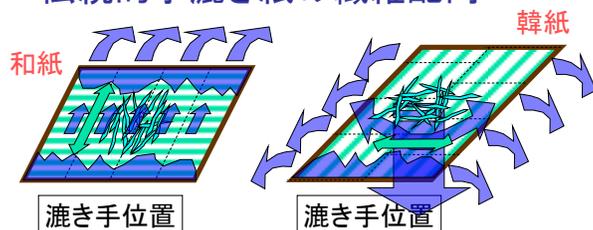
和紙

韓紙

伝統的抄紙技法

- 和紙
 - 韓紙
- の紙漉きの様子

伝統的手漉き紙の繊維配向



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

研究の目的

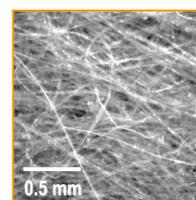
- 繊維配向の度合い(配向度)と角度を求め、和紙及び韓紙の紙漉き工程に由来する特徴を抽出すること。
- 実際の紙文化財で繊維配向を測定し、当時の抄紙技術を推定する。
- 修復紙の選択や設計に必要な情報とすること。
- 史実解釈の一助とすること。

古文書料紙表面の写真撮影



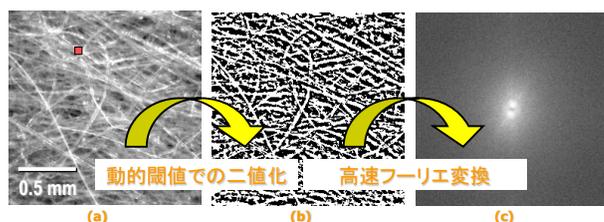
繊維配向を求める手順

- デジタル顕微鏡による紙表面の写真撮影
 - $1.7 \times 1.7 \text{ mm}^2$
- フーリエ変換画像処理
 - 繊維の配向度と配向角度の決定



配向度と配向角度

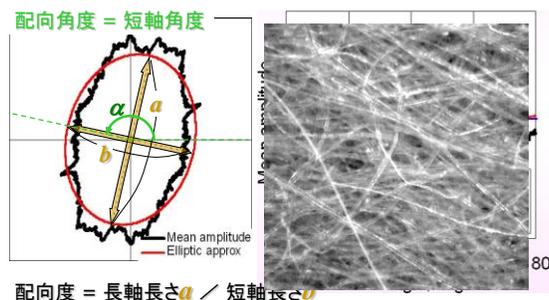
■ 実際の計算例



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

配向角度と配向度

■ 実際の計算例



フーリエ変換画像処理法を応用

実際の色々な紙で表面の顕微鏡写真を撮影し、繊維配向を調べてみた...

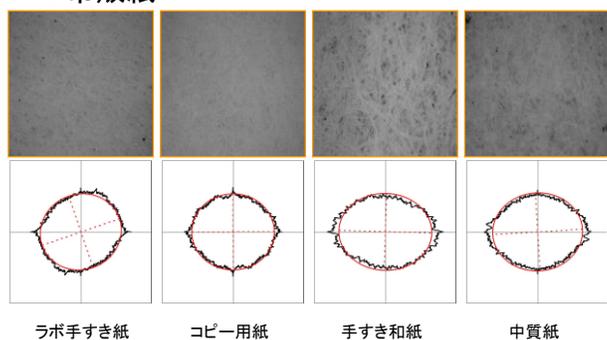
実験 - 試料

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

■ モデル手漉き紙	■ 韓紙	■ 和紙
■ 伝統技術による手すき紙	■ Uiryong-k	■ Yoshi-j
	■ Uiryong-j	
	■ Zangji-k	

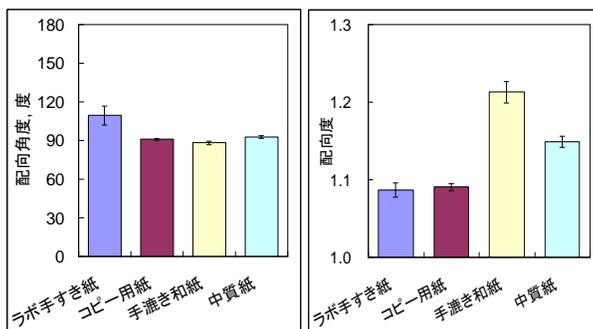
結果と考察

■ 市販紙



結果と考察

■ 市販紙 - 配向角度と配向度

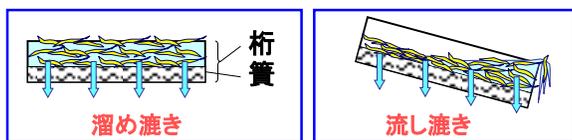


試料 (1)

■ モデル手漉き紙

叩解したコウゾ繊維 / ネリを添加

- 溜め漉き (全層を1度に)
- 流し漉き (1,2層目とも)
- 1層目を流し漉き、2層目を溜め漉き



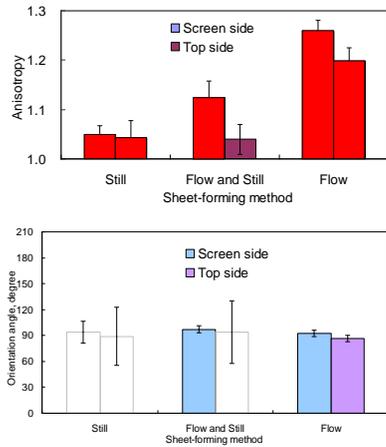
紙表面写真の撮影条件

装置	デジタル顕微鏡DG-2、スカラー(株)
倍率	100倍
画素サイズ	1024×1024
視野サイズ	1.7×1.7 mm ²
画像数	モデル手漉き紙 3種各1枚

表裏各10画像 / 枚



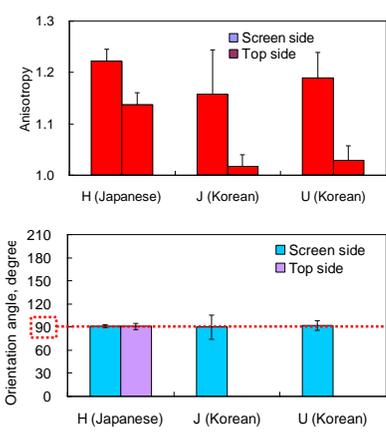
繊維配向測定結果
モデル手漉き紙



結果(1) モデル手漉き紙

- 流れのある側だけ繊維が配向した。
- 配向度は、簀肌面の方が捨水面より必ず大きかった。
⇒ 簀肌面/捨水面の判別が可能

繊維配向測定結果
現代の和紙と韓紙の比較



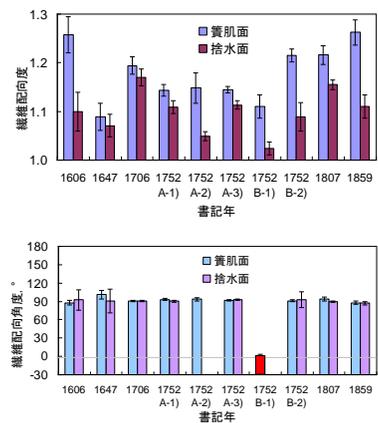
結果 (2) 現代の和紙と韓紙

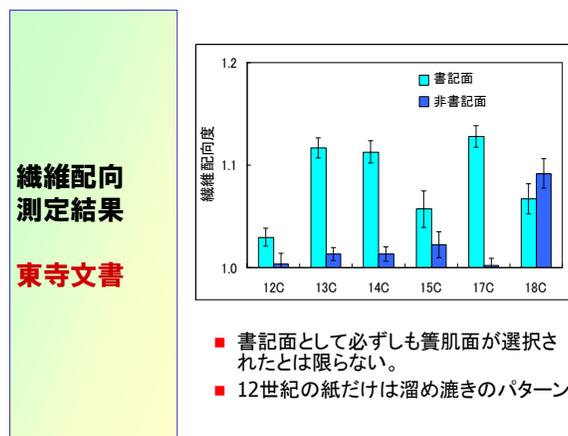
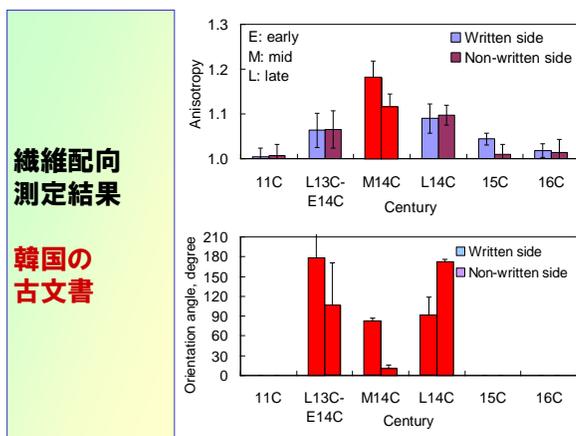
- 和紙は流し漉きの繊維配向パターンを示した。
- 韓紙は流し漉き+溜め漉きの繊維配向パターンを示した。

試料 (3)

- 古文書料紙
 - 島津家文書 (13- 17世紀)
 - 韓国の古文書(11-16世紀) ホアン美術館及び個人所蔵
 - 東寺文書(12-18世紀)
 - 上杉家文書(14-16世紀)
 - 大徳寺文書 (13- 17世紀)

繊維配向測定結果
島津家文書の分析





5. 古文書材料学

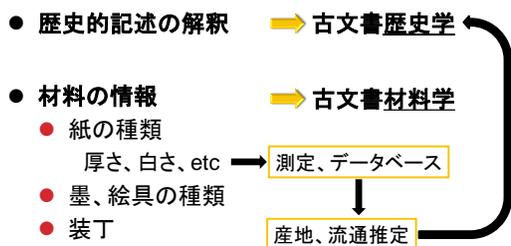
中世古文書に使用された料紙の顕微鏡画像のデータベース化と非繊維含有物の分析

(筑波大学生命科学環境研究科) ○江前敏晴

(法務省法務史料展示室) 佐藤円香

(東京大学史料編纂所) 保立道久、久留島典子、金子拓、高島晶彦、山口悟史

古文書学 — 古文書材料学



古文書材料学のためのデータベース作成

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

和紙の分類(産地による分類)

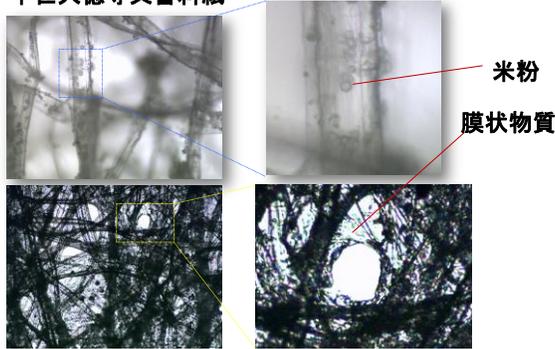
- ・ 越前和紙—福井県越前市(旧今立町)
- ・ 土佐和紙—高知県の町、土佐市
- ・ 美濃紙(みのがみ)—岐阜県美濃市
生漉き(添加剤なし、繊維のみ)
- ・ 名塩紙(なじおがみ)—兵庫県西宮市名塩
泥を添加した紙、間似合い紙
- ・ ...

和紙の分類(含有非繊維物質による分類)

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

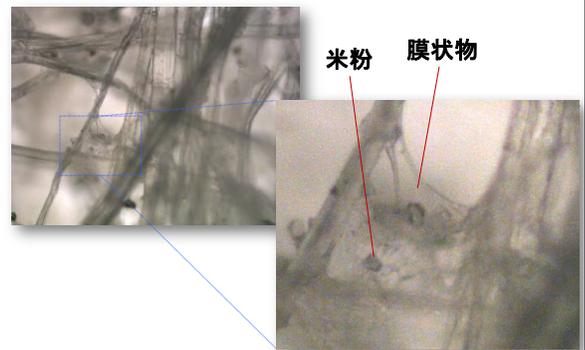
和紙に含まれる非繊維物質

- 中世大徳寺文書料紙



和紙に含まれる非繊維物質

- 中世大徳寺文書料紙



和紙に含まれる非繊維物質 中世大徳寺文書料紙(1)

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

和紙に含まれる非繊維物質 中世大徳寺文書料紙(2)

番号	文書名	デンプン	膜状物	判断紙種	澱粉
366	花山院覚円寄進状	×		引合(中)	×
373	弾正親王<邦省>庁申文	×		糊厚紙	○
476	左衛門尉助行施行状	○		糊厚紙	○
477	信濃国宣	○		糊厚紙	○
481	雑訴決断所障	○		糊厚紙	○
549	足利義晴御内書	○		糊奉書	○
566	勤修寺尹豊書状	○		糊奉書	○
570	佐々木定頼書状	○		糊奉書	○
649	信濃伴野莊并下総葛西御厨相承次第	×		引合	×
650	信濃伴野莊諏訪社神田相伝系図	×		引合(並)	×
734	沙弥善忠<土岐頼康>書状	○		杉原白薄	○
1374	満松寺恵玄安堵状	×		引合(中)	×
1431	尼せうしやう<北畠親子>敷地寄進状	×		引合(並)	×
1798	天孫宗球寄進状	×		引合(箕肌)	×
(中略)					
3058	足利義満安堵御判御教書	×		強杉原	×
3062	入道式部卿宮<久明>令旨	○		糊厚紙	○
3081	土岐満貞寄進状	△	○	?	×部分

和紙に含まれる非繊維物質

● 現代美濃紙の製造工程

和紙製造工程



- 柔細胞
- ネリ
- 米粉
- 填料

協力: 長谷川和紙工房

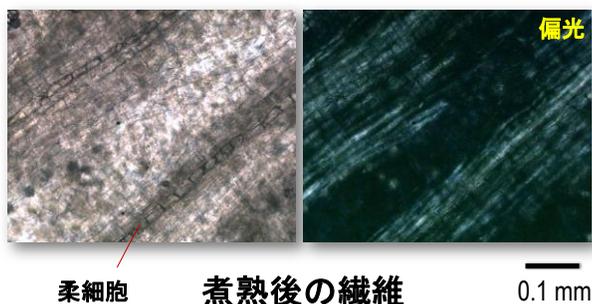
非繊維物質の混入段階

1. 植物生育(生合成)段階
(繊維—セルロース)
柔細胞—デンプン、ヘミセルロース
無機物—シュウ酸カルシウム、シリカ
2. 煮熟工程
木灰—水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム
3. 紙料調成(繊維懸濁液調成)工程
ネリ—ウロン酸
無機物—泥、炭酸カルシウム

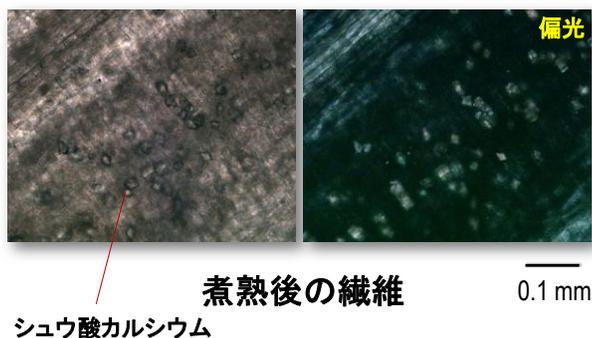
非繊維物質の混入段階

1. 植物生育(生合成)段階
(繊維—セルロース)
柔細胞—デンプン、ヘミセルロース
無機物—シュウ酸カルシウム、シリカ
2. 煮熟工程
木灰—水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム
3. 紙料調成(繊維懸濁液調成)工程
ネリ—ウロン酸
無機物—泥、炭酸カルシウム

柔細胞—デンプン、ヘミセルロース



無機物—シュウ酸カルシウム、シリカ



非繊維物質の混入段階

1. 植物生育(生合成)段階
(繊維—セルロース)
柔細胞—デンプン、ヘミセルロース
無機物—シュウ酸カルシウム、シリカ
2. 煮熟工程
木灰—水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム
3. 紙料調成(繊維懸濁液調成)工程
ネリ—ウロン酸
無機物—泥、炭酸カルシウム

膜状物質は何か？



1. 植物生育(生合成)段階 (繊維—セルロース)

柔細胞—デンプン、ヘミセルロース

無機物—シュウ酸カルシウム、シリカ

2. 煮熟工程

木灰—水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム

3. 紙料調成(繊維懸濁液調成)工程

ネリ—ウロン酸

無機物—泥、炭酸カルシウム

和紙に含まれる非繊維物質

● 現代美濃紙の膜状物質の由来推定

	紙出し無し(柔細胞有り)	紙出し有り(柔細胞無し)
ネリ有り		
ネリ無し		

結論と今後の予定

1. 膜状物は、コウゾ等の皮に含まれる柔細胞が紙打ち工程中に破裂し、乾燥工程でフィルム状になったものと考えられる。
2. 柔細胞がそのまま残っている場合は、細胞核も残っていると考えられDNA分析により、樹種の同定が可能かもしれない。
3. 無機物の元素分析から添加した無機物の産地を同定し、過去の紙製品の取引を推測する。

ご清聴ありがとうございました。