

第6プロジェクト 図書のロバスト性評価法の確立

今年度の研究テーマ： 中性紙が使用されている図書の酸性化

研究の背景

図書の酸性化

図書の酸性化とは、図書に使用されている用紙に含まれる酸性添加剤により、紙の主成分であるセルロースが酸加水分解され、有機酸を生成し、さらに酸性化する現象である。これは紙の強度を低下させる要因であり、進行すると脆弱化により図書が利用できなくなるおそれがある。

図書の本文紙が酸性化する原因物質として広く知られているものに、インクの滲み止め（サイズ剤）の酸性定着助剤である硫酸アルミニウムがある。インクの滲み止め（サイズ剤）となるロジンサイズは、それだけを抄紙時に添加しても紙の中に残らず滲み止めとして機能しないため、定着助剤となる硫酸アルミニウムが19世紀末から使用されるようになった。このような酸性添加剤は、本文紙の繊維を構成するセルロースを酸加水分解して分子鎖を短くするので紙が劣化することになる。この影響について1957年にアメリカの修復家 Barrow, William J. が、1900～1949年に出版された図書を出版年別に10年毎100冊ずつ、合計500冊調査した結果、ページを繰るだけで脆性破壊を起こし閲覧不可能となる図書が多数あることが明らかとなった。これにより図書館界において酸性紙による酸性化は、大きな問題となった。

しかし、図書が酸性化する原因は、硫酸アルミニウムだけではない。自然劣化（経年劣化）でも少しずつ酸性化は進行している。空気中の酸素により紙を構成するセルロース分子の末端が酸化されて有機酸が生じる。また、大気汚染物質による酸性化もある。大気汚染物質には窒素酸化物（NO_x）や硫黄酸化物（SO_x）などがある。これらは、紙中の水分と反応すると亜硝酸や硫酸を生じ、それにより紙が酸性化する。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は、水に溶けると硝酸となり酸加水分解を促進する。

大気汚染の影響に関するこれまでの調査結果

漢籍の部位による pH

2015年に筑波大学附属中央図書館が所蔵する1511～1911年に刊行された104冊の漢籍について、同一漢籍の各部位のpHを測定し傾向を分析した。その結果、本文紙に竹紙と宣紙が使用されている漢籍は、内部にあたる頁の中心部より、外周部の小口の方がpHは低い傾向が見られた。硫酸アルミニウムを含む酸性の木材パルプ紙を使用した漢籍については各部位が全体的に同じpHであった。

図書中の大気汚染物質の含有

漢籍の部位によるpHの測定結果から、硫酸アルミニウムを含まない本文紙を使用した図書の外周部は大気汚染物質の付着によりpHが低下し酸性化が進行したのではないかと推測した。そのため、図書館の廃棄図書、ろ紙、未使用の見本帖に対して、代表的な大気汚染物質に含まれる元素分析を行った。その結果、ろ紙や未使用の見本帖の本文紙からは

Nは検出されず、Sは微量の含有率であったのに対し、図書館の廃棄図書にはNとSが含まれていることがわかった。ここから、図書館の蔵書は大気汚染の影響を受けていると考えた。

研究目的

これまでの調査結果から、図書館の蔵書は大気汚染物質の影響を受け酸性化していると考えられる。そのため、硫酸アルミニウムが含まれておらず、大きな酸性化は起こらないと考えられている中性紙の図書の酸性化の状態を調査して、大気汚染物質の影響による酸性化を明らかにする。

調査方法

筑波大学附属中央図書館の1971年から2010年に刊行された和書の酸性度(pH)を測定した。1971年から2010年までを10年ごと、4つの年代に区切り、それぞれの年代を30冊ずつ合計120冊調査した。pHの測定箇所は、ポスターの写真にある、図書を中央の頁で開いた小口左上の角(図書を開いたとき左頁の天の角の部分)、小口の地、頁の中心部分、喉の中心部分の4ヶ所と、図書を閉じた状態の天の背、天の角、地の背、地の角の4ヶ所である。

調査には、ポスターの写真のpHスティック(メルク社製)を使用した。pHスティックにわずかに蒸留水を含ませ、本文紙に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値を測定した。

結果

刊行年代による酸性紙の図書と中性紙の図書の各部位のpH

日本では、1980年代前半までは図書に酸性紙が使用されていたが、80年代半ば頃から、中性紙が使用されるようになった。そのため、80年代は酸性紙と中性紙の図書が混在している。酸性紙の図書は、図書の内部に酸性物質、有機酸が蓄積されやすいと考えられ、内部の酸性化が進行していた。それに対し、中性紙の図書は、酸性物質が含まれていないため、図書の内部のpHは低下しにくく、外周部は大気汚染物質が付着するため、内部よりもpHが大きく低下したと考えられる。同じ内部でも、外周部に近い部分の小口左上の角と小口の地は、他の内部の部分よりもpHが低下していた。そして外周部は、2006～2010年から2001～2005年にかけて、pHの急激な低下が見られたが、その後の1991～2005年では、pHの低下はほとんど見られなかった。

頁数による図書の酸性化の状態

頁の中心部では、1971～1980年、1981～1990年の酸性紙を使用している図書は頁数が多いほどpHが低い傾向にある。一方、1991年以降の中性紙を使用している図書では、頁数が多いほどpHは高い傾向が見られる。これは、中性紙を使用している図書は酸化により有機酸が生じて中和されるため内部に有機酸を蓄積せず、また頁数が多いほど、内部に大気汚染物質が浸透しないため酸性化は進行しないが、酸性紙を使用している図書では頁数が多いほど有機酸を多く蓄積するためと推測される。一方、1991～2000年、2001～

2010 年の中性紙を使用している図書の小口左上の角は、頁数に関わらず、各年代で概ね同じ値であった。これは、小口左上の角は外周部に近い部位であり、大気汚染物質の影響を受けているため図書の厚さに関係しないと考えられる。

結論

中性紙が使用されている図書は、酸性紙が使用されている図書のように、大きな酸性化は起こらないと考えられてきた。しかし調査の結果から、図書の内部では大きな pH の低下は起こらないが、外周部は直接外気に曝される部分であるため、大気汚染物質が付着し pH が低下することがわかった。

関連論文

Yukiko Mochizuki, Hiroshi Itsumura, Toshiharu Enomae, "Mechanism of acidification that progresses in library collections of books made of alkaline paper", Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material, 41, 3, p.153-172(2020). <https://doi.org/10.1515/res-2020-0008>