

# 水害を受けた図書・文書の真空凍結乾燥

——和紙を綴じた図書——

増 田 勝 彦

## はじめに

昨1991年、書庫内で水に濡れた和書を中心とした蔵書を安全に復旧するための方法について大学図書館から相談を受けた。図書館は当方の指示に従い、濡れた図書をポリ袋にいれ凍結し、後の処置を当研究所に依頼したきた。

近年、酸性紙問題をきっかけとして、図書館、文書館資料の保存に関する関心が高くなるとともに、保存に関する海外の文献や報告書の紹介などが、図書館や文書館の勉強会で取り上げられ、火災に伴う水害から図書館蔵書・文書館史料を安全に回復させるための手段として、予備凍結の後の真空凍結乾燥が評価を受けている<sup>1)</sup>。水害を受けた図書・文書は、とにかく凍結してから対策を相談するのが現在取り得る最良の手段という知識も、保存に興味を持つ者の間では、一般的なものになっている。そのような情勢の中で、事故が起き、当研究所に相談が持ちかけられた<sup>2)</sup>。

本報告では、処置結果について報告すると共に、真空凍結乾燥法について概説して、同法の知識の普及を図り、また、技術以外に検討すべき点として、災害時のように緊急を要する時に、その技術を利用するための非常体制作りを考えようとした。

真空凍結乾燥のような図書や文書の保存にとって新しい技術について適切な知識を得るためにも、文献には書かれていない細かい問題点を明らかにするためにも、実際に図書・文書を処理して、様々な経験を積むことは、無駄ではないと考える。

## 真空凍結乾燥処理

当研究所として、乾燥処置を受け入れたのは、次のような2つの理由からである。

災害や事故によって水に浸かった図書・文書を、とにかく凍結保存するところまでこぎつけた時点で、後ほど触れるように、保存処置を事業として計画しなければならない。しかし、温度や重量の測定によって乾燥が終了したかどうかは誰でも知ることが出来るものの、乾燥速度の目安となる測定値がなければ、ある期間における乾燥能力の算定が出来ず、総費用の見積が出来ない。

また、実状としては、真空凍結乾燥の出来る装置を身近に持つ機関が少ないうえ、有っても重量測定や被乾燥物内部の温度測定装置を備えている設備はそれ以上に少ない。そこで、緊急対策として有効な、手軽に組み立てられる真空装置での乾燥が考えられるが、簡便型では温度計や重量計を取り付ける訳にはいかない。温度計や重量計が無くて、乾燥が終了したかどうかを、乾燥所用時間から知る目安を得たいと思い、凍結乾燥中の重量変化を測定し、図書・文書に含まれた水分の乾燥速度を推定することとした。

品物内部の温度や重量を測定する目的は、タンク内で次第に乾燥が進行して水分が全て昇華してしまえば、品物の温度はタンク内の空間の温度に近づき、重量はある値のまま変化しなくなることから、乾燥の終了が知れるからである(図-1)。

当然の事であるが、当研究所に設置している真空凍結乾燥装置は、出土木材に対する処置法を研究するために設計されたもので、水害図書文書の処置は考えられていない。しかし、原理的にはそのまま利用可能であるので、何等の改造を加える事なく、今回の処置を行った。

### 搬 入

今回乾燥した図書は、当方の指示によって、一冊ずつポリ袋に入れて予備凍結を済ませ、ドライアイスを入れて解凍を防ぎながら魚釣り用アイスボックスに詰めて搬入された。図書館近くに適当な施設がなかったため、凍結は、 $-5^{\circ}\text{C}$ 程度の冷凍保存庫内で行われた。凍結温度が余り低くなかったため、凍結が完了するまでに時間を要したはずで、その間に水性インクはある程度しみ広がったかも知れない。到着時にもまだドライアイスが残っており、図書の解凍は見られなかった。直ちに、所内の冷凍庫 ( $-40^{\circ}\text{C}$ ) に収納し、真空タンクの容量に応じて2-3kgずつ乾燥した。

### 真空凍結乾燥装置

当研究所の真空凍結乾燥タンクは、直径、奥行き共60cmで、釣り下げ式の棚の縦横は40cm、棚上の高さは27cmである。乾燥するにはタンクと棚の寸法上の制限があり、またコールドトラップ容量が2kgなので、それ以上の水分を含んだ物を乾燥する時には、乾燥途中で一度コールドトラップに補足された氷を融解して除去し、再び乾燥を継続する必要がある。

能力データ：真空ポンプ：排気能力，310リットル/分，到達真空度， $10^{-2}\sim 10^{-3}$  mmHg

タンク：到達真空度， $5\times 10^{-2}$  mmHg 以下 1 mmHg=133.322 Pa

秤量計：最大秤量，7.2 kg

コールドトラップ：到達温度， $-50^{\circ}\text{C}$

捕水能力，2 kg

### 予想水分量

乾燥終了日の予測には、予想含水量の計算が必要なので、すでに凍結してしまっている図書の外形寸法と重量から、乾燥すべき水分を予測しようとした。

凍結時重量を  $W_t$  とすれば、

$$W_t = V \times W_v + W \quad V = H \cdot W_i \cdot T \quad T = T_f \times B$$

但し  $W$  は含水量， $W_v$  は乾燥した図書・文書の容積重 (g/ml)，

$V$  は容積  $H$  は図書の縦， $W_i$  は横， $T$  は厚み， $T_f$  は凍結時の厚み

$B$  は乾燥時の厚みと凍結時の厚みの比

$W_v$  および  $B$  は実際に処理をした際の平均値を用いた。

実際に昇華した水分量  $W$  と、凍結時の重量  $W_t$ ，および  $H$ ， $W_i$ ， $T_f$  はそれぞれ乾燥処理後に測定できるので、乾燥回ごとに予測水分量と実際の乾燥水分量の比の平均が1に近くなるように、図書の容積重の値を設定した。乾燥後の計測値から算出した乾燥図書の容積重の平均値 (0.248) よりすこし大きく設定した方 (0.26) が、良い結果を示した。また、水を含んで厚み方向に膨潤したまま凍結しているのだから、容積自体が本来の値より大きくなっているはずなので、凍結時の厚さと乾燥時の厚さの比率の平均を係数  $B$  (0.847) とした。

虫害がひどい図書は、虫食部に氷が詰まっていたり、普通の容積重で水分を予測すると実際より少なくなってしまう。虫害図書の予測水分量は、計算値より2割ほど大きくする必要があ

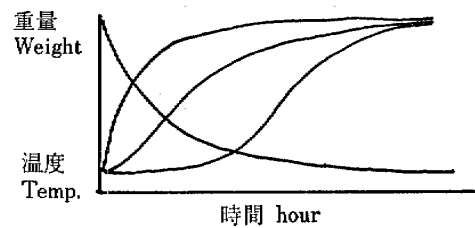


図-1 乾燥に伴う品物内温度上昇と重量減少の曲線模式図

る。また、洋紙で出来た図書は和紙のそれより2倍前後の容積重(0.56)を示した。洋紙図書と和紙図書では、容積重、凍結時厚みの比もそれぞれ異なる。今回の処置で得た値は、凍結時の図書の容積重は、平均0.52、乾燥直後の図書の容積重は、平均0.248、室内放置後の容積重は、平均0.2000であった。ちなみに、真空凍結乾燥された食品の容積重(g/ml)は、生牛肉0.25、ポテトチップ0.27であり、ほぼ和紙の図書と同定度と言える<sup>3)</sup>。

### 乾燥速度

8回の乾燥作業中、最短乾燥時間は73時間、最長乾燥時間は282時間であったが、乾燥速度は室温が寒くなるにしたがって1時間当り16.3gから3.7gへと徐々に低下した。真空凍結乾燥における乾燥速度は、①凍結した水の蒸気圧、②昇華に消費される熱の補充、③内部で昇華した蒸気の移動を邪魔する、すでに乾燥した外側の層が示す抵抗、が考えられる。凍結水の蒸気圧を高め、昇華潜熱を補うには、加熱が必要だが、当研究所の装置には加熱装置がないので、周囲の空気からの伝導熱に頼っている。乾燥期間中の室内温度と乾燥速度の関係を見てみると、温度の影響すなわち熱量の補給が如何に乾燥速度に影響しているかが明らかである(図-2)。乾燥した部分が示す抵抗は、紙の種類によって異なると思われるが、今回の処置では、温度の影響が最も大きかったと言える。

予測水分量を平均乾燥速度で除すると、乾燥に要する時間を算出できる。例えば、凍結時の重量が総重量が2kgで、縦23cm、横15cm、厚さ1.7cmの冊子5冊から算出した容積が $2932.5\text{ cm}^3$ の和紙冊子が含んでいる水分量は、 $2000 - 2932.5 \times 0.26 = 1,237.55\text{ g}$ となり、乾燥速度を1時間当り10gとすると、約124時間が乾燥所用時間となる。

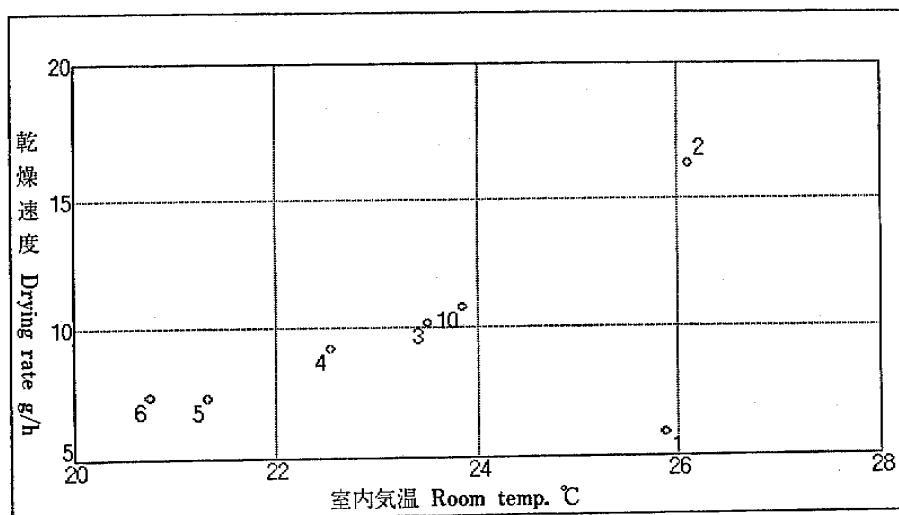


図-2 乾燥速度と室内日平均気温

### 真空凍結乾燥法

真空凍結乾燥法の原理は、水が、圧力4mmHg以下では、固体としての氷あるいは気体としての水蒸気にしかたれない性質を利用している。だから、 $100^{\circ}\text{C}$ に加熱しても氷は溶ける事なく、昇華を効率よく行うことができる。

例えば、ドライアイスは炭酸ガスの固体だが、湯の中に入れても溶けて液体にならずにガスになってしまう。地上の大気圧のもとでは、炭酸ガスは固体あるいは気体しかたれない。液体の炭酸ガスを得るためにはきわめて高い圧力が必要だ。

### コールドトラップの必要性

真空凍結乾燥では、真空タンクの中で、氷から昇華した水蒸気をコールドトラップ（凝結低温面）で再び氷として固定することが必要である。そうしないと、タンク内部の水蒸気圧が高くなって、氷の水蒸気圧と近くなり、表面からの昇華を抑制し、昇華速度がきわめて緩慢なものになってしまう。氷の水蒸気圧とタンク内の水蒸気圧の差を出来るだけ大きく保つ事が、乾燥速度を早める。空気その他の気体は真空ポンプで排出される。仮に、コールドトラップを利用しないとすると、空気と一緒に水蒸気も排出する必要があり、大変効率が悪くなる。例えば、水 1 g の 0.1 mmHg の時の水蒸気容積は約 10,000 l にもなるため、排気速度 310 l/分の当研究所のポンプでは、1 g 程度の水蒸気を排出するのに 32 分を要し、2 kg の水を乾燥するには 1,000 時間を越えることになる。しかも、直接水蒸気を真空ポンプで排気したのでは、0.1 mmHg を保持すること自体が困難になる。タンク内圧力が上昇すると、氷が溶ける恐れが出て来る。

### 加熱の必要性

低圧状態では、 $0^{\circ}\text{C}$  以上の温度でも、水は凍結したままだが水蒸気圧は温度に従って変化する。常圧での  $0^{\circ}\text{C}$  の氷の飽和水蒸気圧は 4.58 mmHg なので、それよりずっと乾燥した低温空気でも蒸気圧の差は少ない。しかし、 $25^{\circ}\text{C}$  に熱せられた氷の水蒸気圧は 23.8 mmHg まで上昇し、コールドトラップの表面温度  $-40^{\circ}\text{C}$  での飽和水蒸気圧 0.097 mmHg との間に約 23.9 mmHg の差が出来て乾燥速度は速まる。

水 1 g が昇華する際には、周囲から約 670 cal の熱量を奪って、被乾燥物の温度は、真空タンク内の真空度と平衡の温度まで降下し、昇華速度は低下してしまう。乾燥時間を短縮するためには、昇華に必要な熱量を補うための加熱が行われる。被乾燥物に影響を与えない範囲内で有効に熱量を補給するかが問題となる。今回使用した装置には加熱装置が無かったため、室温によって乾燥速度が左右された。

### 真空凍結乾燥法の利点

真空凍結乾燥では、被乾燥物の水分は、完全に乾燥されるまでは固体の水である。したがって、自由な液体として図書を濡らすことが無い。真空凍結乾燥の主な利点は、そこから来る。

真空凍結乾燥法によれば完全に元の状態に回復できる、というものではないが、次のような利点が考えられる。

1. 凍結により、水の移動が停止するために、水溶性のインクのニジミを予備凍結の時点で停止できる。
2. 頁の間にしみこんだ水は、固体のまま水蒸気になる（昇華する）ので、すでに軟化した水溶性の紙のコーティング剤による頁同士の接着が妨げられる。
3. 昇華に際して、水の表面張力による紙の変形は、液体の水が蒸発する際の表面張力による変形に比較すれば、極めて少ない（図-4）。

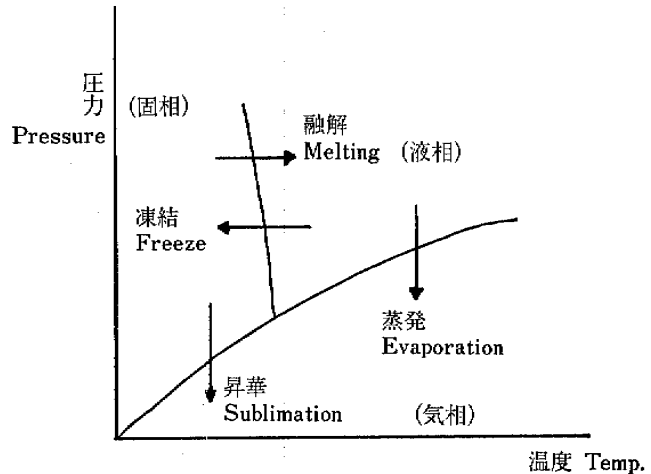


図-3 水の状態図

4. 凍結によって、黴の発生、虫害などが防止できる。
5. 凍結した図書、文書は何年間でもそのまま保存できるので、そのあいだに適切な救助対策を計画することが出来る。
6. 真空乾燥によって、乾燥時間を短縮でも、乾燥中は人手を要しない。従って総コストが低くできる<sup>4)</sup>。

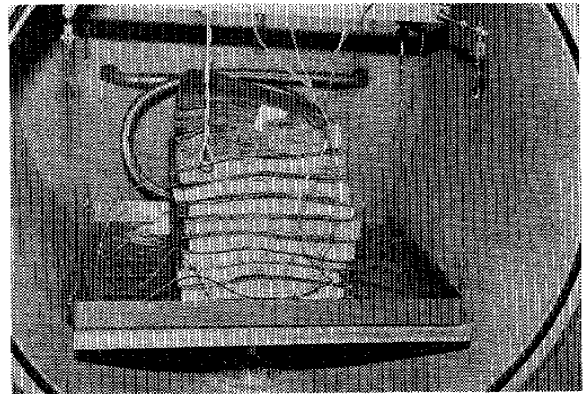


図-4 真空乾燥直後の水害図書

### 真空凍結乾燥の問題点

当然予想される損傷としては、繊維表面に吸着されていた水分子をも除去してしまうために、乾燥直後に導入される室内空気による酸化が促進される可能性が有る。

紙に含まれる水分は、ガス状水分子および凝結した自由水分子の形で存在し、非常に低水分では、ガス状の水分として繊維表面の特定の活性基に吸着しているとされている<sup>5)</sup>。

その水分は表面を保護する役目を果たしているのだが、真空凍結乾燥では、乾燥にしたがって水分が紙の表面に移動する事なく凍結したその位置が昇華してしまうのだから、紙表面はほぼ完全に表面吸着水をも失うこととなる。その結果、真空凍結乾燥された品物の表面は、酸素に対して非常に不安定になる。だから、食品乾燥では、乾燥終了後に、乾燥室素ガスまたは炭酸ガスなどの不活性ガスで、タンク内を常圧に戻し、被乾燥物の組織中の空隙を不活性ガスで置換しておく<sup>6)</sup>。

水溶性のインクが滲まないと書いたが、水溶性の膠（写真の乳剤）澱粉等の層も水で膨潤したまま乾燥される。ということは、乾燥粉末になってしまって、取扱に伴う擦れ等で容易に剝落する危険が大きい。これは、空気中の水分を呼吸するにつれて、自然におさまってくる（図-5）。

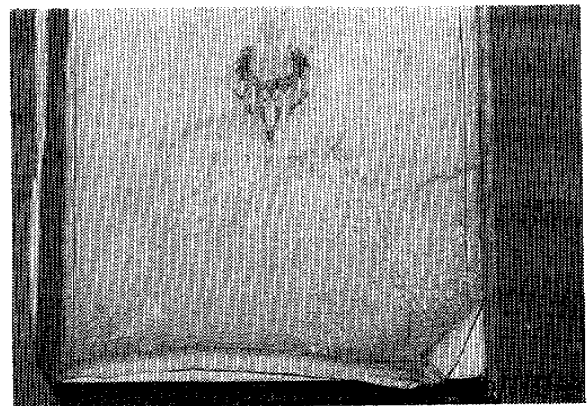


図-5 表紙布の澱粉糊が粉末状に乾燥

### 図書・文書の水害に対する体制作り

1985年にイギリス図書館研究開発局が国内の図書館文書館にアンケートを行ったところ、災害に対する救助計画を策定していた機関は、回答を容せた136機関の内わずか3.3%だけであるにもかかわらず、10年間に755件の事故が起き、その事故の中でも、洪水、漏水、配水管の破損や詰まりによる水害が最も多かったと報告されている<sup>7)</sup>。

事故や災害に対処するには、組織内部の非常体制の整備と災害時の行動を模式図にした、手引書の準備が有効である。そこには、災害が起きたときの、組織内の態勢、連絡すべき外部組織のネットワーク、水害文書救済に必要な資材の購入先リスト、災害時に利用可能な装置を持つ機関のリストなどを記載したい。

今回の処置を行った装置は、前にも述べたように、考古学的出土品の処置を目的としたもの

であるが水害図書文書の乾燥処理にも十分利用可能なので、各地にある埋蔵文化財センターのような組織に設置されている装置を利用できるように普段から体制をつくることが可能である。

非常時に対する体制を作るための参考に、例えば、右図のような作業項目と手順が考えられる。

### あとがき

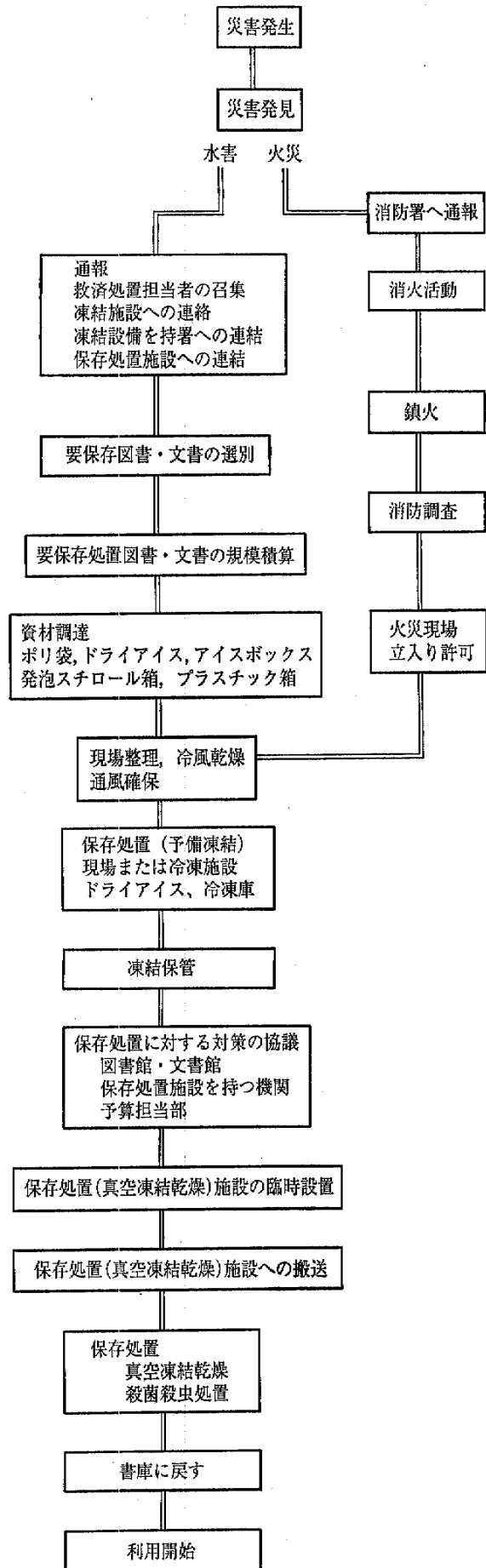
1966年イタリア、フィレンツェが大洪水に見舞われ、多くの貴重図書、文書が泥水とその後の黴による被害を被った当時は、真空凍結乾燥法が知られていなかったもので、1冊ずつ和紙や吸い取り紙を挟み、取り替えながら乾燥した。その作業には多くの人手が必要で、世界各地から修復専門家や学生がボランティアとして救援作業に参加した。

現在では真空凍結乾燥法が知られているので、フィレンツェのように、短期間に大勢の人手を集めることは不要かも知れない。

比較的施設の整備された現在の日本で、図書館、文書館、事務室の隅の書庫などに納められている図書や文書が、洪水時の浸水、火災時の消火用水、水道管や排水管からの漏水などによる水害を受ける可能性は、無いわけではない。図書館の大火災は耳にすることが無いものの、去年の台風ラッシュに、樋が詰まって壁沿いに流れた水が内部に浸入し、その滴が書架の上落ちたりすることが、実際にあったと聞く。さらに、古い配水管の割れ目や継目からの漏水による水害も報告されている<sup>3)</sup>。

文化財を長期間保存し活用するために、より良い物理的、化学的、生物的環境を整備することは、修復とともに最も基本的なことであるが、しかしながら、突然やってくる災害にたいして、対応策を準備しておくことも必要なことである。

イギリスでは、災害時の真空凍結乾燥を



商業的に行うところが出来ていて、日本には馴染みにくいと予想されるが、そのサービス内容は参考になる<sup>9)</sup>。

埋蔵文化財センターなどの真空凍結乾燥装置をそのまま利用することは可能であるが、今後に関係を進める方向としては次のようなものが考えられる。①緊急時に即応できる簡易型乾燥装置の組立部品のリスト準備 ②低コスト大量処理用に常圧凍結乾燥を含めた長期間低運転コストの大型乾燥装置 ③乾燥速度重視の加熱装置を備えた装置 ④乾燥による図書の損傷をできるだけ少なくするための精細制御が可能な乾燥装置開発を進めて、重要資料・美術品などにも応用出来る装置

真空凍結乾燥を行うに当たって、第1修復技術研究室長青木繁夫氏、同研究室犬竹和氏に援助を頂きました。記して謝意を表します。

#### 注と引用文献

- 1) ユネスコランプスタディー報告書  
 “Vacuum freeze-drying, a method used to salvage water-damaged archival and library materials: A RAMP STUDY”, by John M. McCleary, UNESCO, 1987.
- 2) 1968年冬、グリーンランド、ゴタード地域図書館 (Greenland Regional Library in Godthad) で火災があり、多くの書籍が完全に濡れたり湿ったりしたが、気温が低いため自然に凍結した、それらは凍結したままコペンハーゲンに運ばれ、2年間、乾燥方法を検討し決定するまで凍結保存された。Nature, Vol. 234, 1971, p. 430.
- 3) 木村進, 「乾燥食品」, 光琳全書第6, 昭和63年4月, 東京, p. 151.
- 4) 乾燥時間を早くするより、運転経費を低く抑える事を主な目的として、真空凍結乾燥以外に、単純な冷凍庫内での常圧乾燥の試みも行われている。それによると、乾燥時の重量の50%の水を含んだ書籍を紙に包み、 $-25^{\circ}\text{C}$ の商業用冷凍庫内で51週間保管した場合は、含んだ水の81%が失われていた。Paper Conservation News, No. 33, 1985 p. 3.
- 5) 柴崎一雄, 「取着等温線からみた低水分～中間水分食品中の水の挙動」, 「食品の水」, 水産学シリーズ3, 日本水産学会編, 恒星社厚生閣, 東京, 昭和59年4月, pp. 54-56.
- 6) 3)と同じ。
- 7) “Disaster preparedness; Why you should take action” Library Associations Records, Vol. 89, No. 8, August, 1987.
- 8) 近藤紀男, 「冠水した図書の修復」, 名古屋大学附属図書館報 “館燈”, No. 96, 1989.11.15, pp. 857-859, 名古屋。
- 9) 1991年6月の Paper Conservation News No. 58 には、水害文書の乾燥サービスの案内が掲載されている。年間登録料, 150ポンドで、通常乾燥料金の30%割引, 24時間緊急ホットライン, 救助・乾燥専門家の現場への派遣, 凍結輸送の手配, Harwell Laboratory の凍結庫の無料使用, 水害図書文書の特殊乾燥技術の提供, 緊急処置を書いたニュースレターの送付, 非常時の乾燥技術に関する助言と報告書作成などの特典が受けられるとしている。

Report on vacuum-freeze drying of books of  
Japanese handmade-paper

Katsuhiko MASUDA

In order to estimate the drying rate of water-damaged books of Japanese handmade-paper, the author dried 56 books in vacuum-freeze drying method. The drying rate is influenced by (1) water vapor pressure of a frozen surface, (2) latent heat of sublimation, and (3) resistance of dried crust layer against sublimation. (1) and (2) can be improved by heating. The value of (3) depends on the characteristics of the paper used for books. The actual drying rate descended from 10.2 g/h to 3.7 g/h as the room temperature descended. The drying rate of books was about 10 g/h at 20°C. The bulk gravity of books of Japanese handmade-paper varied from 0.13 g/ml to 0.29 g/ml; on the other hand, those of machine-made paper ranged from 0.56 g/ml. The amount of water to be dried can be calculated from the volume of the book when it is frozen and the bulk gravity.

The advantage and disadvantage of vacuum-freeze drying method, the programme for salvage of water-damaged books and archives as well as future improvement of this method are also discussed.