

〔報告〕 水あるいは人工海水で浸漬した紙の水分特性の相違 —津波被害を想定して—

林 美木子・佐藤 嘉則・木川 りか・佐野 千絵

1. はじめに

近い将来に南海トラフによる東南海地震が発生することは不可避であると言われ、来るべき被害に備えることは急務の課題である。東日本大震災においても微生物による劣化や汚染で資料が貼り付いたりシミが生じて資料の価値が損なわれるケースは少なくなかった。微生物の繁殖には、資料中の水分特性が大きく関与している。したがって被災資料を救済する上で、紙質の違いや塩濃度増加に伴い紙試料の水分特性がどのように変化するかという知見はきわめて重要である。

2004年12月に発生したスマトラ沖巨大地震や2011年3月に発生した東日本大震災においては未曾有の巨大地震と大津波に襲われた。スマトラ沖巨大地震による大津波では、水没してから3ヶ月程度常温（温度約35度、相対湿度約83%）で放置されていたにもかかわらず、カビがほとんど生育しておらず、シミや固着などの大きな問題もなく修復元されたという報告がある¹⁾。その後、東鳴らの研究で塩水によるカビの生育抑制効果について指摘され、塩濃度の増加によってカビの生育抑制効果が上がることが報告された²⁾。

本研究においては、紙の水ポテンシャルの値を調べることで、微生物が基物（紙試料）から水を吸収し生育しやすいかどうかを調べることができるのではないかと考えた。水ポテンシャルは基物の水分保持力を定量化した数値であり、植物の生育を考える場合や土壌物理学の分野で多用されている。ある系の中に水分があっても、動くことができないほどに強い力で保持されている水分もあり、単に水分量を測定するだけではなぜカビが生育したのか、あるいは生育しないのかを理解するには不十分である。すなわち水分量が等しいが、水のエネルギー状態が大きく異なることがあり、同じ水として扱うことができないのである。実際の土中に存在する水は、きわめて複雑な土の間隙構造中に存在し、その状態は土中水のポテンシャルという概念で表されている³⁾。水ポテンシャルとは水に対する土壌（基物）の総吸引力を圧力単位で表したものである。水の流れはポテンシャルの高いところから低いところへ移動することから、水ポテンシャルの値は水の移動しやすさを示しているが、吸引力は水を引き付ける力でポテンシャルとしては低い値にあたり、そのため水ポテンシャルは負の値で表す。すなわち、水ポテンシャルの値が小さいほど（絶対値が大きいほど）乾燥が進んでいることを示し、強く水を引っ張ることができることを意味する³⁾。

実際の津波被害においても、水ポテンシャルの絶対値が小さいほど微生物が基物から水を吸収するのに必要とされる圧力は小さくなり、より微生物が生育しやすい水分環境となると考えた。そこで津波など海水による被災文化財や行政文書を想定し、紙試料を水あるいは人工海水で浸漬させ、それらの試料について水ポテンシャルの測定を行い、比較検討を行った。その結果、水と人工海水による違い、さらに紙の種類による違いなど微生物の生育しやすさと関連するデータが得られたのでここに報告する。

2. 実験方法

行政文書を想定して、市販の上質紙（マルチコピーペーパー高白色，上質紙，プラス株式会社ジョインテックスカンパニー），市販のコピー用紙（リサイクルペーパー100，古紙パルプ配合率100%，大王製紙株式会社），吸水性に優れているろ紙（定性ろ紙 No. 2：JIS P3801 ろ紙（化学分析用）に規定される2種に相当，ADVANTEC）と新聞紙の4種類の紙を用いた。それぞれの紙の密度と坪量は JIS P8118：1998および JIS P8124：1998に準拠して測定と算出をおこなった。原材料はいずれも木材パルプである。わかった範囲の情報を表1に示す。

表1 紙試料の坪量と密度

	坪量 (g/m ²)	密度 (g/cm ³)	その他
上質紙	68.3	0.75	塗工無
コピー用紙	67.3	0.70	開封時水分5.4%，塗工無
ろ紙	49.1	0.17	
新聞紙	42.7	0.60	印刷有

4種類の紙試料を，測定器のサイズ制限の関係から直径約3.5cmの大きさの円形に裁断した。紙の種類が同じ試料については質量が等しくなるようにし，蒸留水(以降，水と略称する)あるいは人工海水に浸漬させた。人工海水はジェックス株式会社プレミアムソルトを，用法の説明通りに水1Lに対して36gの割合で溶かして使用した。また，東鳴らの報告²⁾にある濃度にあわせて人工海水の濃度を変え，水1Lに対して33g，30g，20gの割合で溶かした溶液を作り試験に供した。

人工海水や標準海水の入手が難しい場合に代用される可能性のあるものは，海水の主成分である塩化ナトリウムと考えられる。そのため，塩化ナトリウム(和光純薬，特級)のみで3.6%，3.3%，3.0%，2.0%水溶液を作り，同様の試験を比較として行った。この塩濃度は東鳴らの報告²⁾で使用された濃度である。

浸漬時間による違いを検討するために，ろ紙以外の3種類の紙については，3時間あるいは24時間浸漬させた。ろ紙については30秒間浸漬させた。測定する試料の枚数は1枚で行った。

水ポテンシャルの測定装置は，Decagon社 WP4 Dewpoint Potential Meterを使用した。この装置は，内径3.5cmの試料チャンバーに試料を一様に詰めて，その上空の空間の相対湿度から水ポテンシャルを換算する装置である。浸漬させた紙試料を測定する前にガラスシャーレに置き余分な水分を除いてから測定を行った。測定は試料が乾燥し，徐々に水分量が減少していく過程で行い，その時点での質量と水ポテンシャルを測定し，乾燥による測定限界(-80.0 MPa)となるまで測定を行った。すなわち，人工海水で浸漬させた紙試料については，徐々に表面からの水の蒸発に伴い，塩濃度が濃くなる過程を追ったことになる。

この装置の特徴としては，水ポテンシャルの絶対値の大きな試料ほど読み取りまでの時間がかかることである。一方，水ポテンシャルの小さな試料は，チャンバーに入れた直後の値のばらつきはあるが，平衡値に達するまでの時間は比較的短い。

同じ種類の紙試料においては，水と人工海水で浸漬した試料の質量は以下の式となる。紙試料が乾燥していく過程で水の質量 (m_2) のみを変数となる。

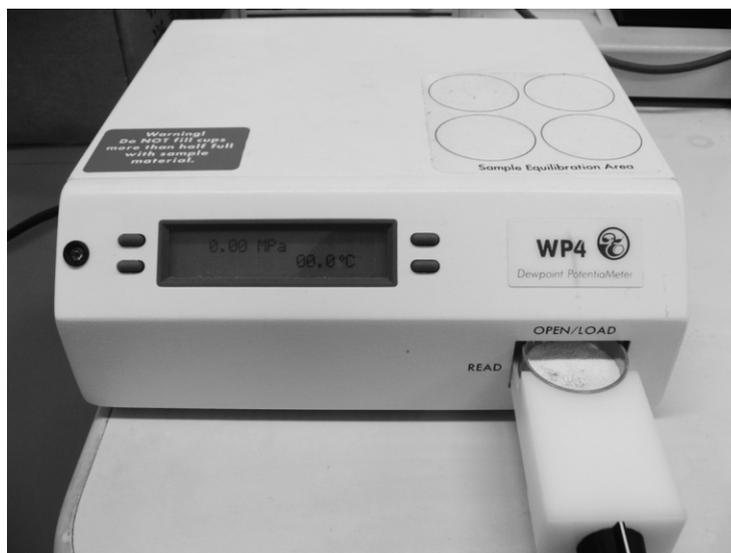


図1 水ポテンシャル測定装置（装置：Decagon 社 WP4 Dewpoint Potential Meter）

$$M_0 = m_1 + m_2$$

$$M_{s0} = m_1 + m_2 + m_s$$

M_0 ：水で浸漬した試料のある時点での試験片質量 (g)

M_{s0} ：人工海水で浸漬した試料のある時点での試験片質量 (g)

m_1 ：絶乾質量 (g)

m_2 ：水の質量 (g)

m_s ：塩の質量 (g)

試料における水分（式1）については次の式によって算出した。

$$W_{H_2O} = \frac{m_2}{M_0 \text{ または } M_{s0}} \quad (\text{式1})$$

W_{H_2O} ：水分 (%)

3. 結果および考察

3-1. ろ紙の水分と水ポテンシャル—水と人工海水，浸漬時間による相違

浸漬時間30秒の水あるいは人工海水に浸漬したろ紙の水ポテンシャルと水分の関係を図2に示す。ろ紙については30秒，1時間，16時間浸漬した直後の水ポテンシャルの値はほぼ同じであった。縦軸の水ポテンシャルは本来負の値をとるが，ここでは紙の吸引力が強い（水分保持力が大きい）場合に値が大きくなると理解が容易になると考え，絶対値でプロットした。白抜きのマークは塩水につけたもの，黒塗りのマークは水につけた試料の測定結果である。ろ紙の場合，浸漬時間30秒と1時間また12時間でも相違は見られなかったので図2では30秒のデータをプロットした。

水で浸漬させた試料は水分が約30%を超えると水ポテンシャルの絶対値は1.0MPa よりも小さい値になり，基物の水分保持力が小さくなり，水分40%以上においては絶対値が0.1を下回り

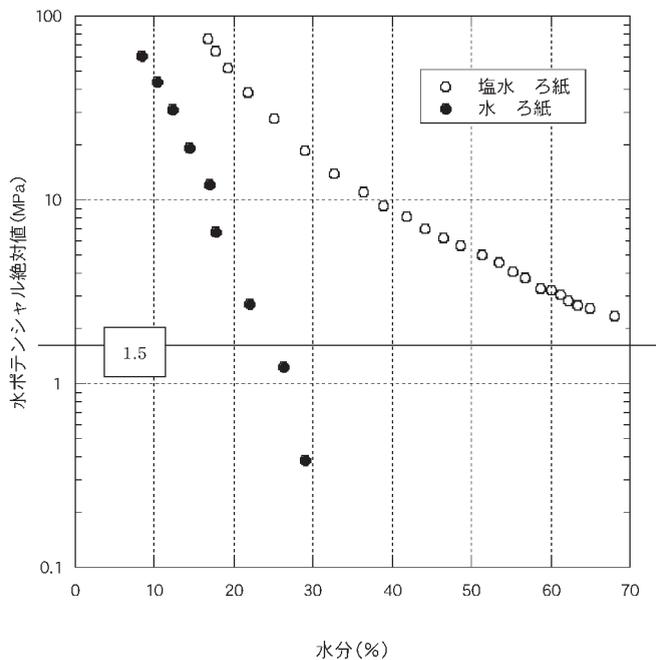


図2 ろ紙の水分および水/塩水による水ポテンシャル（絶対値）の相違

計測不能となった。

一方、人工海水に浸漬した試料については水分が高い場合にも、水ポテンシャルの絶対値は約2.0MPa程度を保っていることがわかる。

土壌細菌の多くは一般的に水ポテンシャルの絶対値が0.01～0.03MPaで盛んに増殖し、1.5MPaで増殖が停止するとされる⁴⁾。図2と図3のY軸において、水ポテンシャルの絶対値0.1以下は示していないが、土壌細菌が盛んに増殖する値をとったのは水で浸漬させた試料のみである。さらに人工海水で浸漬させた試料においては土壌細菌の多くは増殖できない値であることがわかる。

一方、一般に土壌細菌に比べ土壌菌類（カビ）の方が乾燥に強く、カビの方が成長最適水ポテンシャルの幅が広がるので、カビについては詳細にどの種が生育しやすいのか検討する必要がある。

同じ水分における水ポテンシャルの絶対値は人工海水で浸漬させた試料の方が大きいため、微生物がより利用しにくい水の状態であることがわかる。すなわち、人工海水で浸漬させた試料の方が水で浸漬させた試料に比べて、細菌と菌類を含め微生物の繁殖抑制効果があるのは、塩の存在により保水性に違いが生じているためだと考えられる。

この現象は古くから知られている事実であり、これを利用した食品保存法の一例が、塩漬けによる防腐処置である。表2に海水中の主要化学成分の濃度⁵⁾について、表3にいくつかのイオンの水和エンタルピーを示す⁶⁾。表2にあるとおり、海水中にはナトリウムイオン等が含まれ、これらのイオンは水和によって安定化されている。すなわち、強く水を配位した状態にあり、水の蒸発を妨げるとともに、紙に吸われた状態にあっては微生物に対して水を利用しにくくしていると考えられる。

ナトリウムイオンに比べてマグネシウムイオンの水和エンタルピーは絶対値が約5倍大きい

が、海水中のナトリウムイオン量に比べてマグネシウムイオン量は約1/10であり、水ポテンシャルの絶対値を大きくし、微生物の繁殖抑制により有効に寄与しているのは海水中のナトリウムイオンと推測される。

表2 海水中の主要化学成分の濃度⁵⁾

イオン	濃度 g/kg	イオン	濃度 g/kg
Na ⁺	10.65	Cl ⁻	18.98
K ⁺	0.38	Br ⁻	0.065
Mg ²⁺	1.27	SO ₄ ²⁻	2.65
Ca ²⁺	0.40	HCO ₃ ⁻	0.14

表3 いくつかのイオンの水和エンタルピー (kJmol⁻¹)⁶⁾

H ⁺	-1091				
Li ⁺	-519	Be ²⁺	-2494	F ⁻	-515
Na ⁺	-406	Mg ²⁺	-1921	Cl ⁻	-381
K ⁺	-322	Ca ²⁺	-1577	Br ⁻	-347
Rb ⁺	-293	Sr ²⁺	-1443	I ⁻	-305
Cs ⁺	-264	Ba ²⁺	-1305		

3-2. ろ紙の水分と水ポテンシャル—人工海水と塩化ナトリウムの濃度による変化

人工海水および塩化ナトリウムの濃度を変化させた場合、浸漬直後の水分を最も多く含んだ状態での水ポテンシャルの数値を表4に示す。また参考として付した模擬海水は、試薬の塩化ナトリウム28.50g, 塩化マグネシウム6水塩10.32g, 塩化カルシウム2水塩1.47gを蒸留水に溶かして1kgにしたもので、海水の4つの主成分のうち硫酸マグネシウム7水塩を欠いている。硫酸イオンの水和熱は小さく、水ポテンシャルには大きな影響を与えないと考えられるが、海水の成分組成とは異なるので参考に示した。

表4 濃度による水ポテンシャル(絶対値)の変化

溶液\濃度	3.6%	3.3%	3.0%	2.0%
人工海水	2.34	1.53	1.38	0.83
塩化ナトリウム水溶液	—	2.29	1.97	1.14
参考：模擬海水	2.14	—	—	—

—：未試行

人工海水では、3.3%より薄い濃度では水ポテンシャルの値が1.5を下回り、土壤細菌の繁殖が始まる状態となることがわかった。一方、試薬の塩化ナトリウムから作った水溶液では、人工海水より水ポテンシャルの値は同じ濃度では高くなり、3.0~2.0%の濃度の間のどこかで水

ポテンシャルの値が1.5を下回ることがわかった。表2によると、の海水中の主要成分のうちカチオン量の総和は12.7gしかなく、試薬から塩化ナトリウム水溶液を作る場合には、表2のカチオン量の総和と比較して多量のカチオンを使用しているためと推測される。

被災試料についた泥を落とすなど、一時的に試薬の塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、すぐに乾燥処置が取れないような場合には、3%濃度で使用することで微生物被害を低減できる可能性があることがわかった。

3-3. 紙の種類による相違—浸漬時間と水ポテンシャル

コピー用紙、上質紙、新聞紙を人工海水に3時間あるいは24時間浸漬した試料の水ポテンシャルを測定し、その値がどのように変化するか比較検討した。水分に対する水ポテンシャルの絶対値を図3に示す。黒塗りマークは浸漬時間3時間、白抜きマークは浸漬時間24時間の結果である。

浸漬時間について検討すると、3時間浸漬した試料よりも24時間浸漬した試料の方が、水ポテンシャルの絶対値は小さくなった。すなわち、長時間浸漬すると水ポテンシャルの絶対値は小さくなり、微生物が繁殖しやすくなる可能性が出てくることがわかった。

しかし一方、このデータは浸漬時間が3時間では不足していたことを示唆するデータとも考えられる。今回用いたコピー用紙、上質紙ともに非塗工紙ではあるが、浸漬当初を見ていると水に濡れにくい様子が見られた。おそらくサイジングの影響と推察される。また、今回用いた新聞紙は印刷済みの市販されたもので、印刷されていない未加工の新聞紙ではない。そのため、ろ紙とは異なる水濡れ挙動となったと推測される。それに加えて、疎水性であるリグニンを多量に含むことも影響していると推測されるが、今後のさらなる検討が必要と考えている。いず

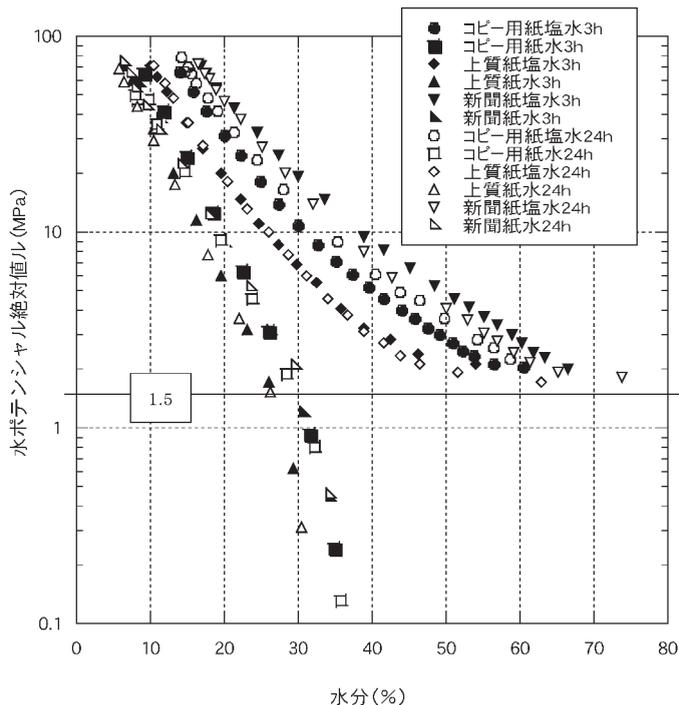


図3 浸漬時間と紙質による水ポテンシャル（絶対値）の相違

れにせよ、短時間の浸水で、水が中まで入っていない状態の方が水ポテンシャルの絶対値は大きくなり、微生物繁殖の恐れが少なくなることがわかった。被災資料は少しでも早く救出することが重要だと思われる。

24時間の浸漬でも中心までしっかりと濡れているかどうか、今後、浸漬時間を延長して確認する必要がある。また印刷されていない新聞紙を使って、再試験する予定である。

4. まとめ

今回使用した4種の紙試料では、水に比べて人工海水に浸漬した場合に水ポテンシャルの絶対値が大きく、水に浸漬した紙試料比べて微生物が増殖しにくいことが明らかになった。しかし同時に、カビの方が生育最適水ポテンシャルの幅が広がるので、カビについては詳細にどの種が生育しやすいのか検討する必要があることがわかった。

同じ種類の紙試料においては、3時間浸漬した試料と24時間浸漬した試料で差が出た。これは、試料の中心部まで水分が浸透していないことによる影響が考えられるので、今後浸漬時間を増やしどの程度の時間で飽和状態になるのかを検討し、紙の種類ごとにどの程度水ポテンシャルに差があるのか検討する予定である。

いずれにしても津波で被災した行政文書を救出する場合、一刻でも早く救出することが微生物の増殖を抑えることができるということに結びつくということは明らかになった。

また今後は、紙質についての情報や表面状態の相違、帳簿などのように多数枚の紙が綴られた資料での水分ポテンシャル、標準海水を使用しての試行、浸漬時間を増やして紙の中心まで濡れているか確認するなどデータを蓄積し、被災紙試料の救出の緊急度や、津波で被災した試料の微生物劣化を抑制するためにはどのような保管環境に置くべきか判断するための紙試料における水分の基準、この基準から導き出せる収蔵環境の相対湿度の数値目標の設定するための基礎データの獲得を目指していきたい。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、東京文化財研究所文化遺産国際協力センター、加藤雅人主任研究員に助言をいただきましたことをここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 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
- 2) Higashijima, K., Hori, C., Igarashi, K., Enomae, T., Isogai, A.: First aid for flood-damaged paper using saltwater: The inhibiting effect of saltwater on mold growth, *Studies in Conservation*, 57(3), 164-171 (2012)
- 3) William A. Jury, Robert Horton: "Soil Physics," 2004, John-Wiley & Sons, Inc.
- 4) 堀越孝雄，二井一禎編著：『土壌微生物生態学』，(2003)，朝倉書店
- 5) コットン・ウィルキンソン著，中原勝儼訳：3 配位子と錯体『無機化学』上(原著第4版) pp. 63 (1993) 培風館
- 6) 『化学大辞典』，(1989) 東京化学同人

キーワード：水ポテンシャル (water potential)；被災文化財 (damaged cultural properties)；水分特性 (water characteristics)；紙試料 (paper sample)

Difference in Water Characteristics of Paper Immersed in Water or Artificial Seawater in Assumption of Tsunami Damage

Mikiko HAYASHI, Yoshinori SATO, Rika KIGAWA and Chie SANŌ

Since earthquake originating in the Nankai Trough is said to be inevitable in Japan, preparing for damages caused by a possible earthquake is an urgent issue. There were many cases in which the value of documents was impaired by biodegradation, such as adhesion of and stains on documents, as a result of the Great East Japan Earthquake on March 11, 2011. Since water characteristics in documents are heavily involved in the development of microorganisms, it is extremely important to know how to change water characteristics of paper and degrees of salinity when documents damaged by tsunami are salvaged.

Unheard-of massive disaster occurred in the Sumatra-Andaman Earthquake in December 2004 and the Great East Japan Earthquake in March 2011 and the tsunami that followed both. But it has been reported that there was little mold growth although cultural properties and documents were put under a condition of high temperature and high relative humidity such as 35°C and 83%r.h. for almost three months after the Sumatra-Andaman Earthquake.

In this study, it was considered that measuring water potential of paper immersed in water or artificial seawater could reveal the ease for microorganisms to absorb water. In actual tsunami damage, the smaller the absolute value of water potential, the less pressure for microorganisms to absorb water from a substrate. Therefore, microorganisms can grow easily under such a condition. Assuming cultural properties and administrative documents damaged by seawater such as tsunami, paper samples were moistened with water or artificial seawater and water potential was measured to compare and analyze the difference. Data related with the ease of growth for microorganisms, such as kinds of paper and types of artificial seawater, are reported.