

## 〔報文〕 二酸化炭素処理・酸化エチレン処理が ジアゾタイプ複写物に及ぼす影響

加藤 雅人・木川 りか・坪倉 早智子・中山 俊介

### 1. はじめに

京都府や山口県などで行政文書が一括で重要文化財に指定されたことから分かるように、近年、文書類の史的価値が見直されてきた<sup>1)</sup>。これらの文書類の材料的な特徴の一つとして、様々な紙に、様々な材料で印刷・筆記されている点が挙げられる。この特徴は、保存・修復という観点からは問題点となりうるため、早急に検討を行い、対応策を考案・提示していく必要性が持ち上がった。そこで、文書類の保存修復に関して、様々な検討が始まった<sup>2~8)</sup>。その様な検討の中では、もっとも基本的な、用語の再確認、検討も行われた。文書類の中には、様々な複写物が含まれる。その中に青図、青写真、青焼きという図面に多く使用される複写物がある。これらの言葉が一般に使われる場合、青色の図面といった程度の内容で使用されることがあり、シアノタイプ、ジアゾタイプなどの区別がされないことも多い。つまり、名前の誤用や誤認により、その資料に適さない保存・修復処置法が用いられる可能性がある。そこで我々は、ジアゾタイプ、シアノタイプと明確に区別することを推奨している<sup>8)</sup>。

一方、文書類を適切に保管・活用する上では防虫、防カビ、殺虫、殺カビといった処理が必要になる。文書類は量が多いため、全ての資料を個別に処理することは、時間的にも費用的にも困難である。そこで、一括で処理を行うことが可能であるガス燻蒸処理<sup>9)</sup>が行われることもよく見受けられる。近年では二酸化炭素処理、窒素処理など、化学薬品を使用しないノンケミカルな処理<sup>10)</sup>も普及しつつある。ただし、殺虫についてはノンケミカル処理が適用できるが、殺カビについては殺菌効力のある酸化エチレンなどによる処理が必要な場合も想定される。

本研究では、一般に青図と呼ばれる、図面に多く見られる複写物に関して、二酸化炭素処理および酸化エチレン処理の影響を検討した。処理直後の図面の強度、pH、色について検討を行った。さらに、実際の現場で、「青図に酸化エチレン処理を行うと臭いがする」との声があったため、臭気の発生について官能試験で確認を行った。今回は、現在のところ比較的、実際の試料を得ることが容易であるジアゾタイプを中心に検討を行ったが、シアノタイプに関しても試料を作製し簡単な評価を行った。

### 2. 方法

#### 2-1. 試料

測定対象としたジアゾタイプ複写物は、2003年に実際の建築に使用された図面で、特に環境制御することなしに事務所で保管されていたものを用いた。

シアノタイプの試料は以下の手順で作製した。ケント紙にクエン酸鉄(Ⅲ)アンモニウム(褐色)( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 、昭和化学・日本、昭和1級)とフェリシアン化カリウム( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、国産化学・日本、試験研究用)の混合溶液を塗布し、乾燥後、感光させた。約10分間の水洗後、酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、関東化学、鹿1級)で定着し、その後、さらに約10分間水洗して乾燥した。

## 2-2. ガス処理

ジアゾタイプは図面各葉を4枚に切り分けた（写真1：口絵参照，表1）。およそA4大の試料をそれぞれの処理に供した。

二酸化炭素処理はガスバリアー性袋（エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂／直鎖状低密度ポリエチレン製）に試料を収納し，ガス混合器で二酸化炭素濃度60%に調整したガスを投入して密閉封入した。加湿をする場合は，水中にガスを気泡状に噴出することで約80% RHにした。ガス封入後は25℃，55-60% RHの恒温恒湿室に静置した。処理後は1週間かけて十分にガス抜きを行った。

酸化エチレン処理は，ガラスデシケータに試料を収納して行った。ガス化したエキヒュームS（酸化エチレン・HFC134a混合剤）を初期投薬200g/m<sup>3</sup>になるように投薬し，25℃，55-60% RHの恒温恒湿室に静置した。経時的に測定し，酸化エチレン濃度が1 vol-%未満になった場合には追加投薬を行った。処理後は1週間かけて十分にガス抜きを行った。

未処理試料（blank）は，封筒に入れて25℃，55-60% RHの恒温恒湿室で保管した。

ガス処理が完了した後は，全ての試料を処理別にそれぞれ封筒に入れ，23℃，50% RHの暗所において測定まで保管した。

行ったガス処理の条件および本論文における表記名を表1に示す。

表1 ガス処理条件

表記	供試ガス	処理条件
blank	—	未処理
CO <sub>2</sub>	二酸化炭素	二酸化炭素 60 vol-%、加湿なし、2週間
moist CO <sub>2</sub>	二酸化炭素	二酸化炭素 60 vol-%、加湿あり、2週間
EO	エキヒュームS	酸化エチレン 1 vol-%以上で保持、48時間

## 2-3. 分析・測定

試料の画像（写真1）はフラットベッドスキャナ（セイコーエプソン，ES-10000G）を使用して取得した。

測色はx-rite社製il Pro測定器およびil Share（ソフトウェア）を使用した。測色箇所は，無地部分，即ちジアゾタイプであれば本来は白色部分であるが，実際には薄青色の部分で測定した。1枚の図面から切り分けてそれぞれの処理を起こった試料について，各5カ所で測定を行い，CIE-Labで評価した。色差はblankとの差 $\Delta E$ を求めた。図面は3枚用意し，それぞれ図面1，図面2，図面3とした。

図面，書類のジアゾタイプ資料は，実際の使用に際して，折りたたまれた状態から広げて使用し，また折って保管することから，物理強度は耐折試験<sup>11)</sup>で評価した。3枚の図面（それぞれ図面4，図面5，図面6）から切り分けたそれぞれの処理を行った試料に関して，それ

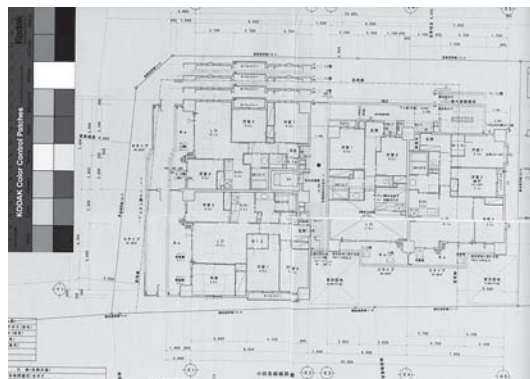


写真1： ガス処理後の資料

右上：blank，右下：CO<sub>2</sub>

左上：moist CO<sub>2</sub>，左下：EO

ぞれ10試験片で測定を行い、耐折回数の平均値を求めた。測定は、試料を23℃、65% RHの恒温恒湿室内で一晩調湿し、そのまま恒温恒湿室内で行った。

臭気に関しては、JIS Z9080を参考に官能評価を行った<sup>12)</sup>。20歳代から50歳代の男女29人を対象に、それぞれの試料20枚を入れた封筒を嗅いだ後に5段階評価で回答を得た。各評価は「臭わない」=0点、「何か臭う気がする」=0.5点、「臭う」=1点、「強く臭う」=2点、「とても強く臭う」=3点として集計を行った。

紙の表面pHは、pHメータ(堀場製作所、D-52)に平板電極(堀場製作所、6261-10C)を取り付けて測定を行った<sup>13)</sup>。イオン交換水を試料に1滴滴下し、数値が安定したところを読み取った。それぞれの試料・ガス処理毎1枚につき3カ所で測定して平均を算出した。

### 3. 結果

#### 3-1. ガス処理によるジアゾタイプの色への影響

酸化エチレン処理を行った試料は目視で色の差異が確認できる(写真1)。

測色結果を図1~4に示す。L\*、a\*、b\*ともに、図面が異なっても類似した傾向となった。

図4から分かるように、酸化エチレン処理では、色差が1を超えており、比較的大きく色が変化した。酸化エチレン処理することにより明度が増加し(図1)、赤味が減少し(図2)、黄味が増加した(図3)。これは目視での評価と一致する。

二酸化炭素処理に関しても目視ではほとんど区別がつかないが、若干色が変化していることが確認できた。特に処理時に加湿を行った場合には、a\*、b\*ともに減少して(それぞれ図2、図3)彩度が低下するとともに、L\*が減少(図1)つまり明度が低下したことが分かった。これは色が濃くなっていることを意味する。

紙に関しては、酸化エチレン処理した和紙が、湿潤加熱処理を行うと未処理の試料よりも変色度合が大きくなるとの報告<sup>14)</sup>がある。今回、本研究で用いた図面試料と全く同じ紙を入手することが不可能であったので、紙自体の変化は測定していない。そのため、これらの色変化が、有色物質であるアゾ化合物の変化によるものか、紙の変化によるものかの区別はできなかった。

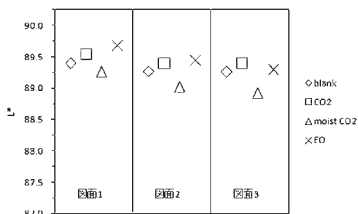


図1 ガス処理がジアゾタイプの試料の色(L値)に及ぼす影響

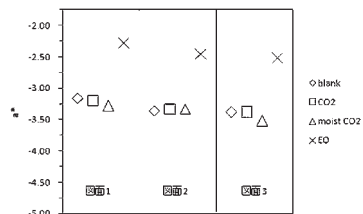


図2 ガス処理がジアゾタイプの色(a値)に及ぼす影響

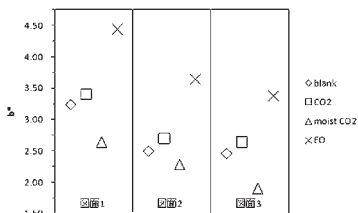


図3 ガス処理がジアゾタイプの色(b値)に及ぼす影響

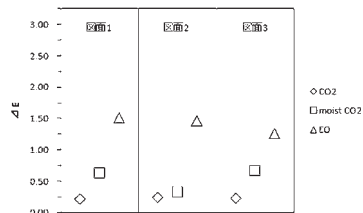


図4 ガス処理がジアゾタイプの色(blankとの色差ΔE)に及ぼす影響

### 3-2. ガス処理によるジアゾタイプの強度への影響

図5から分かるように、図面4～6各葉で傾向が異なる。また、それぞれの試料・ガス処理に対する耐折回数の標準偏差は7から15で、すべての測定値に対する標準偏差は12である。FLORIAN<sup>15)</sup>は酸化エチレン処理によるセルロース材料の強度向上の可能性を取り上げたが、試料をガス処理し数週間後に測定した場合においては、ガス処理の違いによる耐折回数の有意な差がなく、ガス処理による耐折強度への影響はないと考えられる。

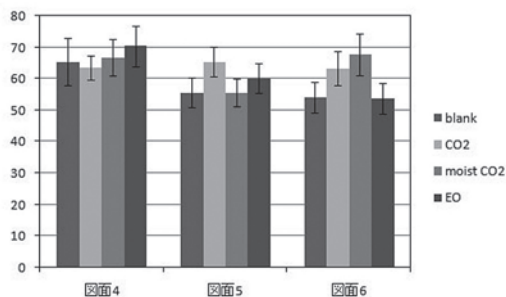


図5 ガス処理がジアゾタイプの耐折回数に及ぼす影響

### 3-3. ガス処理によるジアゾタイプからの臭気の発生

図6に臭気に関する官能試験を行った結果を示す。

ジアゾタイプを臭化メチル・酸化エチレン混合剤、あるいは酸化エチレン処理することにより臭いが発生するとの声が現場であった<sup>16, 17)</sup>。今回の官能試験においても臭気の発生が確認できた。多くの被験者が「酸化エチレン処理試料が一番臭いがする」と答え、集計結果でも一番強く臭う結果となった。人によっては酸化エチレン処理試料と二酸化炭素処理試料で同等、あるいはさらにまれに二酸化炭素処理の方が強く臭うと答えたが、酸化エチレン処理試料が未処理試料より臭わないと答えた被験者は居なかった。

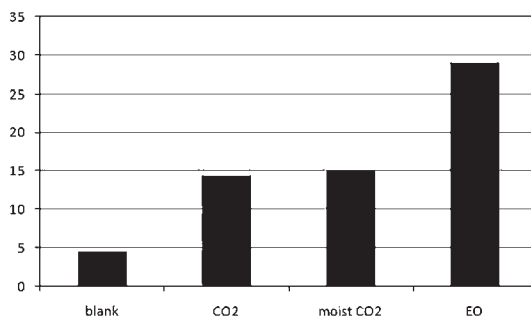


図6 ガス処理によるジアゾタイプの臭気の発生

酸化エチレン処理を行った場合の臭気の原因物質としては、残存した酸化エチレンと酸化エチレンが他の物質と反応生成物の可能性が挙げられる。しかし、本実験では十分なガス抜きをしており、また、被験者に取材したところ、臭いの種類としては卵臭、硫黄臭などの回答が得られたことから、酸化エチレンの残存ではなく新たな物質の生成が示唆された。新井ら<sup>16)</sup>は、臭化メチル・酸化エチレン混合剤処理では、ジアゾタイプにメルカプタンなどが生成することを確認し、メルカプタンの硫黄成分の由来としては感光材料中のチオ尿素を挙げている。本実験の結果から、酸化エチレンのみの処理でも同様にメルカプタンなどの臭気成分が発生することが分かった。

また、二酸化炭素処理を行った場合にも、酸化エチレン処理ほどではないが臭いがするという結果が得られた。二酸化炭素は無臭であるので、二酸化炭素処理により何らかの化学反応が起き、その結果として何らかの臭気成分が生成したと考えられる。

### 3-4. ガス処理によるジアゾタイプのpHへの影響

全ての試料でpHが5未満となった(図7)。

紙の表面pHは水を使用して測定する。そのため、実際には水が空気中の二酸化炭素を吸収して二酸化炭素水溶液となっており、酸性物質の有無にかかわらず、pH5からpH6程度を示

す。この事実を踏まえて上で、未処理の試料においても pH が 4.7 程度であることから、試料は元々酸性であったと言える。

未処理試料と比較して、二酸化炭素処理を行うことによる pH への影響がほぼないことが明らかになった。一般に紙は重量で 5～9% 程度の水を保持しているが、そもそも空気中で十分な量の二酸化炭素と接触しているため、二酸化炭素処理を行ったからと言って、特に二酸化炭素が水に溶けて酸性化することはないようである。

一方、酸化エチレン処理を行った場合には、未処理試料よりも pH が若干上昇し中性に近かった。佐野ら<sup>13)</sup>によれば酸化エチレン処理により元々中性-弱アルカリ性である和紙の pH は若干低下するが、本研究では試料とした図面は洋紙であり、しかも、経年劣化して酸性化していたことから、異なる結果となったと考えられる。

### 3-5. ガス処理によるシアノタイプへの影響

シアノタイプでは臭気の発生は確認できなかった。

ジアゾタイプと同様、シアノタイプでも酸化エチレン処理による pH の増加が見られた (図 8)。シアノタイプはアルカリ性下では青色を呈する物質 (プルシアンブルー) が別の物質に変化することが知られている<sup>18)</sup>。また、臭化メチル・酸化エチレン混合剤で青焼き図面を処理したところ白くなったとの報告もある<sup>17)</sup>。しかし、今回の実験では、目視で確認した限り試料の変色はなかった<sup>19)</sup>。試料の pH は上昇したものの、pH が 6 未満であり、影響がなかったと考えられる。今回測定した結果では、酸性域にある試料のみの分析となったために明言することはできないが、元々の試料の pH が中性付近にあり今回と同様にガス処理によって pH が上昇した場合、アルカリ性になる可能性が否定できないことから、シアノタイプの処理には注意をする必要がある。この件に関しては今後検討を行う必要がある。

シアノタイプを加湿条件下で二酸化炭素処理を行うと pH が上昇するが、この原因は不明である。

## 4. まとめ

二酸化炭素処理、酸化エチレン処理ともに、処理後、数週間では、ジアゾタイプの物理強度に影響はなかった。

酸化エチレン処理を行った場合、ジアゾタイプは目視で確認できる程度に変色した。しかも、変色の方向性としては、色が薄くつまり図面が不明瞭になる方向への変化であった。二酸化炭素処理した場合にも若干の色変化があった。

酸化エチレン処理を行うことにより、ジアゾタイプはほとんどの人間が感じる程度の臭気を発生することが確認できた。また、二酸化炭素処理によっても若干の臭気が発生した。

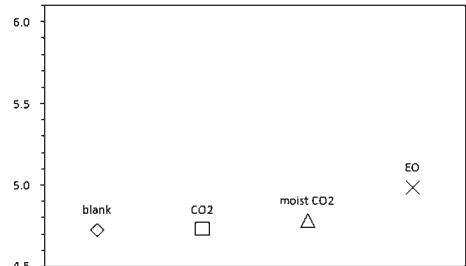


図 7 ガス処理によるジアゾタイプの pH の変化

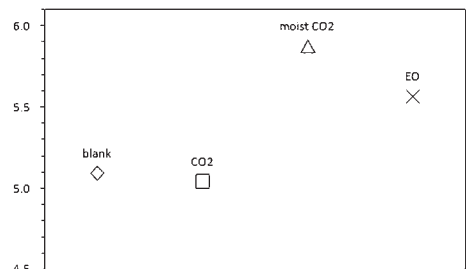


図 8 ガス処理によるシアノタイプの pH の変化

注 本研究で用意したシアノ試料は手作りで準備をしたために発色に斑が多く、測色しても検討に値する数値は得られなかった。

実際に使用され経年した図面では、いずれのガス処理においても、ジアゾタイプの pH がより低下することはなかった。

色の変化、pH の変化、臭いの変化から、ジアゾタイプを酸化エチレン処理することにより、何らかの化学変化がおきていることが示唆された。

今回の実験では、ガス処理後それほど時間がたっていないため、長期的な保存への影響は知ることができない。ただし、物理強度の低下がなく、色の変化は起こるものの図面の判読が困難になることはなかったことから、虫の発生などにより緊急で処理を行い、その後、近い時期にデジタル化、フィルム化を行うという時には、二酸化炭素あるいは酸化エチレン処理は有効である。

目視観察する限りでは、ガス処理によるシアノタイプの色の変化はなかった。ただし、一連の実験で、ガス処理により pH が若干上昇する場合があることが確認できたことから、シアノタイプはアルカリ性下での不可逆な変色が知られているので、注意が必要な場合があるかもしれない。

#### 謝辞

ジアゾタイプは株式会社ピー・アイ・エー高橋秀行氏よりご提供いただきました。また試料の準備に際しては、豊田明美氏にお世話になりました。試料のガス処理は日本液炭株式会社二俣賢氏にご協力いただきました。記して感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 京都府総合資料館歴史資料課編：「京都府行政文書を中心とした近代行政文書についての史料学的研究」2005-2007年度科学研究費補助金基盤研究 (B) 研究成果報告書, (2008)
- 2) 財団法人元興寺文化財研究所：国立公文書館所蔵資料保存対策マニュアル, 国立公文書館 (2002)
- 3) 地主智彦：文化財としての行政文書の保存修理試論 ～重要文化財京都府行政文書を素材として～, 京都府行政文書を中心とした近代行政文書についての史料学的研究, 2005-2007年度科学研究費補助金基盤研究 (B) 研究成果報告書, 195-212 (2008)
- 4) 稲葉政満：行政文書の保存科学, 京都府行政文書を中心とした近代行政文書についての史料学的研究, 2005-2007年度科学研究費補助金基盤研究 (B) 研究成果報告書, 215-219 (2008)
- 5) 川野邊渉：文化財としての近現代資料の保存修復, 京都府行政文書を中心とした近代行政文書についての史料学的研究, 2005-2007年度科学研究費補助金基盤研究 (B) 研究成果報告書, 220-226 (2008)
- 6) 金山正子：近代行政文書の保存と修復 - 利用しながら保存するために -, 京都府行政文書を中心とした近代行政文書についての史料学的研究, 2005-2007年度科学研究費補助金基盤研究 (B) 研究成果報告書, 280-291 (2008)
- 7) 田中淳一郎：近代行政文書の修復事例, 京都府行政文書を中心とした近代行政文書についての史料学的研究, 2005-2007年度科学研究費補助金基盤研究 (B) 研究成果報告書, 292-298 (2008)
- 8) 加藤雅人, 坪倉早智子：複写物の保存と修復について, 京都府行政文書を中心とした近代行政文書についての史料学的研究, 2005-2007年度科学研究費補助金基盤研究 (B) 研究成果報告書, 299-306 (2008)
- 9) John E. DAWSON: Solving Museum Insect Problems: Chemical Control, Technical Bulletin 15,

- Canadian Conservation Institute (2000)
- 10) 木川りか, 宮澤淑子, 山野勝次, 三浦定俊, 後出秀聡, 木村広, 富田文四郎: 低酸素濃度および二酸化炭素による殺虫法—日本の文化財虫害についての実用的処理条件の策定—, 文化財保存修復学会誌, 45, 73-86 (2001)
  - 11) JIS P 8115「紙及びパルプ—耐折強さ試験方法— MIT 試験機法」
  - 12) JIS Z 9080「官能評価分析—方法」
  - 13) JAPAN TAPPI 紙パルプ試験方法 No.49-1 「紙及び板紙—表面 pH 法—第1部: ガラス電極法」
  - 14) 佐野千絵, 吉田和成, 宮澤淑子, 三浦定俊: 燻蒸剤・忌避剤などが和紙の酸性度と色彩に及ぼす影響, 保存科学, 43, 35-42 (2004)
  - 15) Mary-Lou E. FLORIAN: Ethylene Oxide Fumigation: A literature Review of the Problems and Interactions with Materials and Substances in Artifacts, A Guide to Museum Pest Control, Foundation of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works and the Association of Systematic Collections, 151-158 (1988)
  - 16) 新井英夫, 宮地宏幸, 井上市郎, 飯泉寛二, 石井滯: 燻蒸処理後の臭気成分について (第一報) 文書館などにおけるジアゾ感光紙の臭気発生要因, 第10回古文化財科学研究会 講演要旨, 13 (1988)
  - 17) 木川りか, 佐野千絵, 石崎武志: 「殺虫/殺菌処理, 防虫剤などについての緊急アンケート」調査結果について, 保存科学, 48, 233-240 (2009)
  - 18) Mike WARE: A blueprint for conserving cyanotypes, Topics in Photographic Preservation volume 10, American Institute for Conservation of Historic and Artistic Art Works, Photographic Materials Group, 1-17 (2003)

キーワード: 青図 (blueprint); ジアゾタイプ (diazotype); シアノタイプ (cyanotype); 燻蒸 (fumigation); 二酸化炭素 (carbon dioxide); 酸化エチレン (ethylene oxide)

# Influences of Fumigation with Carbon Dioxide or Ethylene Oxide on a Diazotype

Masato KATO, Rika KIGAWA, Sachiko TSUBOKURA  
and Shunsuke NAKAYAMA

Recently, the value of modern documents as cultural properties has been accepted. However, there are problems in the conservation, preservation and restoration of modern documents because of the variety of materials used for them. Therefore, we should consider of methods for their conservation, preservation and restoration.

In this study, we focused on the influences of fumigation on diazotypes which have been used often for engineering drawings. After samples were fumed with carbon dioxide or ethylene oxide, various examinations were carried out.

There is little influence of fumigation with carbon dioxide or ethylene oxide on the folding endurance of diazotypes.

Fumigation with ethylene oxide changed the color of diazotype as much as one can recognize by visual observation. However, change of the color of diazotype by treatment with carbon dioxide with moisture was not recognized visually although colorimetry shows that color became darker. Fumigation of diazotypes with carbon dioxide or ethylene oxide caused a smell like that of mercaptan. Surface pH of diazotypes increased by fumigation.

Neither an ethylene oxide treatment nor a carbon dioxide treatment had little influence on the color and smell of cyanotype. On the other hand, pH increased by ethylene oxide treatment or carbon dioxide treatment.