

酸性紙の中和について

(第1報) ジエチル亜鉛法の追試

新井 英夫・森 八郎

1. はじめに

わが国で、酸性紙を用いた書籍の保存問題に世間の注意を喚起したのは、金谷博雄氏(昭和57年)であった¹⁾。しかし、わが国での紙の酸性劣化の紹介は、長倉美恵子氏が G. R. Williams 氏の "Preservation of Deteriorating Books" を昭和42年に「老朽化する図書保存対策」として訳出したときに記載したのがもっとも早いものといわれている²⁾。昭和59年前期の段階で、長倉氏の紹介から17年、金谷氏の警鐘から1.5年を経過していたが、酸性紙の保存処理方法を具体化する動きはないように見受けられた。

筆者らは、書籍・古文書等のむしかび害保存対策にガスを用いる燻蒸法を採用しているので³⁾、かねてより酸性紙の中和は非水脱酸処理 (non-aqueous deacidification)、すなわち気体で処理するのがもっとも有効な方法と考えていた。筆者の1人新井は、昭和59年7~8月に訪米する機会があり⁴⁾、渡米前の調査で、気体による酸性紙の中和は、米国議会図書館の開発したジエチル亜鉛法が、もっとも具体性のある方法と考えられた。そこで、米国議会図書館保存研究部部長 (Director for Preservation Research Service, Library of Congress, U. S. A.) の Dr. Peter G. SPARKS 氏を訪れ、わが国の酸性紙の現状を話して、ジエチル亜鉛法をわが国で実施する可能性について尋ねたところ、快諾を得ることができた。そして、担当者の Dr. Robert E. McCOMB 氏に紹介され、ジエチル亜鉛による処理方法等の具体的な説明を直接受けることができた。

帰国後、米国議会図書館にジエチル亜鉛を供給している Stauffer Chemical Co.との合弁会社、東洋ストウファー・ケミカル、と連絡をとりジエチル亜鉛による酸性紙中和法の追試を行って、わが国における本方法の実用化の可能性を探ることにした。

本報では、これまでに実施した予備実験について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試試料

酸性紙と言われている紙は、製紙工程でバンド(硫酸アルミニウム)を加えた洋紙を指している。したがって、酸性紙中和の実験は、この種の紙を供試して実施すべきであるが、筆者らはまず酸性紙中和の実験条件を定めなければならないので、本実験は新聞紙および新聞用紙(国更紙)を供試試料とした。

新聞用紙は、硫酸アルミニウムを含有していないが、製法上リグニンを多量に含むために、やはり酸性を示す紙である。実験条件が確定した後に、本来の酸性紙さらに酸性紙を用いた書籍または雑誌について、順次実験を展開する予定である。



図一 ジエチル亜鉛 (DEZ)
200 ml 入容器

2.2 ジエチル亜鉛 (Diethyl zinc, 以後 DEZ と略記する)

米国議会図書館保存研究部に DEZ を供給しているのは、米国 Stauffer Chemical Co. の Texas Alkyl Division であった。東洋ストウファ・ケミカルが米国 Stauffer Chemical Co. と東洋曹達工業 K. K. との合弁会社として昭和40年7月にわが国に設立されていた。筆者らは、DEZ を同社から 200 ml 入手した (図一1)。DEZ の性状をつぎに記載した。

- (1) 分子式: $(C_2H_5)_2Zn$
- (2) 分子量: 123.39
- (3) 純度: 99.9998%以上 (Zn として)
- (4) 外観: 無色透明な液体
- (5) 密度: 1.198 g/ml (30°C)
- (6) 融点: -30°C

(7) 蒸気圧:	温度 (°C)	蒸気圧 (mm Hg)
	0.0	3.6
	60	91
	117.6	760

(8) 溶解性: ヘキサン, ヘプタン等の脂肪族飽和炭化水素, トルエン, キシレン等の芳香族炭化水素に任意の割合で溶解する。

(9) 反応性:

- ① 空気中で容易に酸化される。多量に漏洩した場合は、自然発火性がある。
- ② 水とは激しく反応し、発火する場合がある。
- ③ AsH_3 , PH_3 , 直鎖エーテル, チオエーテルとは、比較的不安定な錯体を形成するが、第三級アミン, 環状エーテルとは安定な錯体を形成する。
- ④ 活性水素を有するアルコール類, 酸類等とは、激しく反応する。

(10) 貯蔵安定性: 不活性気体 (N_2 , Ar 等) 中, 室温で保存する場合は、安定である。

2.3 ジエチル亜鉛法の概略^{5~8)}

酸性紙の DEZ による中和法は、つぎの工程で実施されている。すなわち、

- (1) 試料は、46~60°C に加温した真空乾燥装置に入れ、0.1~0.25 Torr に一定時間保って、紙の水分を 0.3% 程度にまで乾燥する。
- (2) DEZ を気化して、真空乾燥装置内に 20 Torr 加え、12~72時間保つ。
- (3) 残留している DEZ を分解するために、過剰のメチルアルコールを加え、30分循環させる。
- (4) 二酸化炭素を導入して常圧にする。
- (5) 減圧後、窒素ガスと置換して開放する。

以上の操作で脱酸処理される。これらの操作を実行するには、各工程が確実に実行できることを、実験的に裏付けておかなければならない。

2.4 減圧処理時間と紙の含有水分の関係

DEZ 法の工程は、紙の含有する 5~8% の水分を 0.3% 程度にまで真空ポンプで減圧乾燥す

ることから始まる。真空度で0.1~0.25 Torr, 24時間排気すると, その目的が達せられるという。

筆者らは, 供試試料として水分約7.3%を含有する157~160gの新聞用紙(国更紙をA5判, 厚さ約8mmとした試料)を50°Cに加熱した真空乾燥装置内に入れ, 油回転真空ポンプで減圧にし, 24, 48, 72時間ごとに試料の重量を秤量して紙の乾燥度を求めた。なお, 実験に用いた2台の真空ポンプは, 油回転ポンプで, 真空到達度が 7.5×10^{-4} Torrと 10^{-4} Torr, 回転数が600 R. P. M.と450 R. P. M., 排気量はいずれも100 l/minであった。

上述の実験条件で48~72時間排気すると, 真空度は0.4~0.5 Torrで一定となり, このときの水分は2.8~3.0%となった(表一)。24時間排気では水分が3.6~4.0%計測された。紙の含有水分は, 前述の性能の真空ポンプで0.3%にまで乾燥するのは無理であった。しかし, 本実験により72時間排気すれば, 0.4 Torr, 2.8% H₂Oにまで紙を乾燥できたのでこの範囲で実験を行うことにした。

表一 減圧処理時間と紙の含有水分の関係

減圧時間 ⁽¹⁾ (hrs)	真空度 (Torr)	水分 ⁽²⁾ (%)
0	760	7.3
24	0.9	3.6~4.0
48	0.5	3.0
72	0.4	2.8

(1) 21.5 l 容 真空乾燥装置, 50°C

(2) 新聞用紙 157.1 g (国更紙, A5判)
中心部を赤外線水分計で計測

2.5 酸性紙の DEZ 処理工程

筆者らは, 本実験における酸性紙の DEZ 処理を, つぎの工程で実施することにした。
すなわち,

- (1) 真空乾燥装置を50°Cに加熱し, 試料とするA5判(150gで厚さ9~12mm)の新聞紙を秤量し, ブックエンドで装置内に立てて置き, 真空ポンプで24~96時間排気して減圧乾燥する。
- (2) 真空度が0.4 Torr前後に達したら, DEZを50~80°Cで気化して所定量を真空乾燥装置内に導入し, 50°Cで24~72時間処理する。
- (3) メチルアルコールを60°Cの湯せんで加熱して気化し, DEZの2倍量の気化したメチルアルコールを装置内に導入し, 50°Cに3時間保って残留するDEZを分解する。
- (4) つぎに二酸化炭素を加えて常圧とし, 50°Cに3時間保つ。
- (5) 減圧後, 窒素ガスで常圧にしてから開放し, 酸性紙のDEZ処理を完了する。
- (6) 開放したら, 試料の厚みの中央部紙片にpH指示薬0.1%クロルフェノールレッドを塗布して中和の程度を判定し, さらに同上の別の紙片の中心部を切りとり, pH, ZnO値等を測定する。

2.6 pH 測定方法と中和の判定法

- (1) pH 測定方法 冷水抽出法 (JIS P 8133-1976)

試験片約1gを秤量し, これに蒸留水20mlを加えてホモジナイザーで処理した後, これを100ml容ビーカーに移す。つぎに蒸留水50mlをさらに加え, よく攪拌して約1時間室温に保つ。その後さらに攪拌してからpHメーターで測定した。

- (2) 中和度の判定法

紙の酸性度および中和度の視覚的な判定は, 指示薬を塗布する方法を用いた。すなわち, 指示薬はクロルフェノールレッド0.1gをエチルアルコール20mlに溶解した後, 蒸

溜水を加えて全量を 100 ml に調製した。DEZ 処理した紙の試料は、主として中心部位の数枚を抜きとり、紙の全面に指示薬を刷毛で塗布し、指示薬の変色で中和度を判定した。なお、クロルフェノール レッドは、酸性域で黄色、塩基性域で赤色となり、変色 pH 域は 5.0~6.6 である。本実験では、pH 6.4 以上で赤紫色を呈した。

2.7 ZnO (酸化亜鉛) の測定法⁶⁾ および水分測定

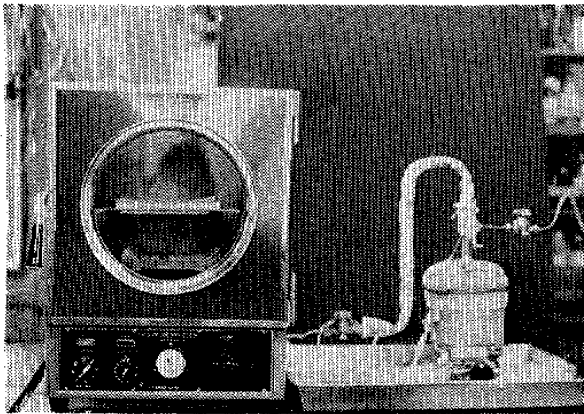
試験片 0.5 g を秤量し、30 ml の蒸溜水を加えてホモジナイザーで処理後、20 ml の蒸溜水で洗いながら全量を 100 ml 容ビーカーに移した。この液をマグネチックスターラーで攪拌しつつ pH を読み、0.1 N 塩酸を pH 3.0 またはそれ以下になるまでビュレットから加えた。対照として、50 ml の蒸溜水に同量の 0.1 N 塩酸を加えた。この両液はゆるやかに 1 分間煮沸して CO₂ を追い出し、室温にまで冷却してから、0.1 N 水酸化ナトリウム液で pH 5.5 になるまで逆滴定した。

酸化亜鉛の含有量は、次式から計算した。

$$\text{ZnO \%} = \frac{\{\text{対照のNaOH 量(ml)} - \text{試料の NaOH 量 (ml)}\} \times 0.1 \text{ NNaOH} \times F \times 4.069}{\text{試料重量 (g)}}$$

DEZ 処理後の試料の水分は、試験片約 2.5 g を切りとり、赤外線水分計で測定した。

3. 結 果



図一2 ジェチル亜鉛法による酸性紙中和の実験

DEZ の取り扱い法に習熟し、酸性紙の DEZ 処理工程ならびに実験方法を確定したので、新聞紙を供試試料とし、DEZ による酸性紙の中和法について下記の実験を行った (図一2)。

3.1 減圧処理時間と DEZ 導入量の検討

DEZ 法による酸性紙の中和は、紙の含有水分量 (乾燥度) と DEZ 導入量によって影響を受ける。そこで、24, 48, 72, 96 時間減圧処理した後、DEZ の導入量を種々に変え、試料の新聞紙を DEZ で 72 時間処理した。酸性紙の中和の効果を、pH 指

表一2 減圧処理時間と DEZ 導入量の関係

試料重量 ⁽¹⁾ (g)	減圧時間 (hrs)	DEZ 処理 時間 ⁽³⁾ (hrs)	DEZ (g) 試料 (g) × 100 (%)	DEZ 処理 後		指示薬判 定 ⁽²⁾
				ZnO (%)	pH	
156.0	24	72	4.23	—	5.6	×
155.6	48	72	4.24	1.17	7.5	○
384.0	72	72	3.39	1.05	6.7	○
321.0	72	72	4.36	1.05	7.1	○
214.3	72	72	5.13	1.20	7.3	○
245.8	96	72	2.44	0.81	6.0	×

(1) 試料：新聞紙，A 5 判：水分 8.0%，pH 5.3

(2) 指示薬判定：0.1% クロルフェノール レッド液，○印…赤紫色，×印…黄色

(3) DEZ 処理時間は一定とした。

示薬による判定, pH および ZnO 含有量で表—2に示した。

これより減圧処理が48時間以上で, DEZ 導入量が試料重量に対して 3.39% 以上のとき, 供試したA 5判の新聞紙は中心部まで中和されていた。しかし, 減圧処理が24時間の場合は DEZ 導入量が4.23%であっても, また減圧処理が96時間でも DEZ 導入量が2.44%のときは, 試料が完全に中和されていなかった。これは, きわめて示唆に富む結果であった。

3.2 減圧処理時間と DEZ 処理時間の検討

前述の実験により, 新聞紙の中和は, DEZ を試料重量の3.39%以上必要とすることが判明した。そこで, 今回は, 供試試料のA 5判新聞紙を 150 g 前後 (厚さ 9~12 mm) に統一し, かつ DEZ を試料重量の 4.0% 前後導入するという一定条件下で, 減圧処理24, 48, 72時間と DEZ 処理 24, 48, 72時間を組合せて実験した。そして, 供試したA 5判, 厚さ 9~12 mm の新聞紙が, 中心部まで完全に中和できる DEZ 処理条件を求めて表—3に示した。

その結果, 減圧処理24時間のとき, 供試した新聞紙は中心部まで中和できなかった。これは, 減圧処理が24時間では, 紙の含有水分が 4.0% 前後残存しているところに原因があるかもしれない。減圧処理が48時間以上では, すべての供試試料が完全に中和された。一方, DEZ 処理時間については, pH 測定値が, 減圧処理48時間で pH 7.05→7.1→7.3 と DEZ 処理時間が長くなるにつれ, わずかに pH 値が増加した。減圧処理72時間では, 例外を除いて DEZ 処理時間の長短にかかわらず pH 7.4~7.6 を示した。

表—3 減圧処理時間と DEZ 処理時間の検討

試料重量 ⁽¹⁾ (g)	減圧時間 (hrs)	DEZ 処理 時間 (hrs)	DEZ (g) 試料 (g) ×100 ⁽³⁾ (%)	DEZ 処理後		指示薬判 定 ⁽²⁾
				ZnO (%)	pH	
156.0	24	24	4.23	—	5.4	×
162.0	24	24	4.07	—	5.0	×
170.8	24	48	3.86	—	5.6	×
157.2	24	48	4.20	—	5.8	×
156.0	24	72	4.23	—	5.6	×
168.1	24	72	3.93	—	5.2	×
153.9	48	24	4.29	1.19	7.2	○
157.8	48	24	4.18	1.10	6.9	○
158.5	48	48	4.16	2.40	7.4	○
167.7	48	48	3.93	1.44	6.8	○
155.6	48	72	4.24	1.17	7.5	○
154.9	48	72	4.26	1.14	7.1	○
157.5	72	24	4.19	1.42	7.5	○
157.5	72	24	4.19	1.01	7.5	○
162.7	72	48	4.06	1.11	8.2	○
159.3	72	48	4.14	1.86	7.6	○
156.7	72	72	4.21	1.97	7.5	○
145.7	72	72	4.52	1.71	7.4	○

(1) 試料: 新聞紙A 5判, 水分8.0%, pH 5.3

(2) pH 指示薬判定: 0.1%クロロフェノール レッド液, ○印…赤紫色, ×印…黄色

(3) 試料の厚さと DEZ 導入量をほぼ一定とした。

紙に付着した ZnO の測定値は、減圧処理48時間のときややばらつきがあったが、減圧処理72時間のときは、ZnO 含有量が1.21→1.48→1.84%と DEZ 処理時間が長くなるにつれ増加する傾向を示した。本実験では、減圧処理および DEZ 処理のいずれもが72時間のとき、ZnO 値は1.71%と1.97%ともっとも高い値を示していた。

4. 考 察

酸性紙の保存問題に、世間の注意が向けられて3年を経過した。わが国には、この種の研究を実施している機関がなく、いたずらに手をこまねいて時が過ぎている。筆者らは、書籍・古文書等の生物劣化防除には、ガスを用いた燻蒸法が有効と考え、これを実践しているので、書籍の酸性劣化は、何らかの気体で中和すべきではないかと考えてきた。その方法としては、米国議会図書館保存研究部の開発した DEZ による酸性紙中和法が、現在もっとも有効と考えてこれを追試した。

その結果、筆者らの今回の実験条件では、真空乾燥装置を 50°C に加温し、これに新聞紙を入れて、減圧処理72時間、DEZ は試料重量の4.0%前後を導入、DEZ 処理72時間で、試料は完全に中和できることが判明した。また、中和後に残留している過剰の DEZ は、本報告の工程で安全に処理できたので、今後は本来の酸性紙を用いた実験で、中和の処理条件を検討する予定である。

DEZ は、空気や水と激しく反応するので、取り扱いを十分に注意しなければならない。したがって、DEZ による酸性紙の中和法は、十分に訓練された人が、万全の設備を調べて、はじめて安全に操作し得る方法である。計画は、慎重を期さなければならない。しかし、DEZ 法は、酸性紙の非水脱酸処理法としてきわめて優れた方法なので、本方法の実用化が期待されることである。本研究により、DEZ 法を実施するには、なお装置等に改善すべき問題のあることも明らかになったので、これらの問題を解決しながら実現に向けて努力したいと考えている。

おわりに、本研究は、液化炭酸 K. K. 開発部部长井上市郎氏ならびに同部主任宮地宏幸、石木田欽也両氏の協力を得て実施したもので、ここに深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) 金谷博雄編訳、本を残す一用紙の酸性問題資料集、かなや工房、1982年12月
- 2) 長倉美恵子訳、老朽化する図書の保存対策、現代の図書館、5 (3), pp. 133—144, 164 (1967): Gordon R. Williams, Preservation of Deteriorating Books, Library Journal, 91 (1~2), January 1 & 15 (1966).
- 3) 森八郎・新井英夫他、書籍・古文書等のむし・かび害保存の知識、(財)文化財虫害研究所、pp. 1—24, pp. 49—92 (1983, 7)
- 4) 新井英夫、第6回国際生物劣化シンポジウムへの参加、鹿島美術財団年報 第2号、pp. 176—183 (1984)
- 5) J. C. Williams and G. B. Kelly, Jr., Method of Deacidifying Paper, United States Patent, No. 3,969,549, July 13, 1976.
- 6) G. B. Kelly, Jr. and J. C. Williams, Mass Deacidification with Diethyl Zinc, Large-Scale Trials, AIC preprint, pp. 81—92 (1978)
- 7) G. B. Kelly, Jr., Non-Aqueous Deacidification: Treatment en masse and for the Small Workshop., The Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts, Cambridge, pp. 126—130 (1980)
- 8) R. E. McComb, 私信, 1984年8月

On the Protection of Papers
from Acid Deterioration by Neutralization
(Part 1) Preliminary experiments on diethyl zinc method

Hideo ARAI and Hachiro MORI

Attention was called in a publication by H. Kanaya in 1982 to the deterioration of books caused by acidifying of papers. Since very little scientific research has been made in Japan on the conservation of books, methods of protecting papers from acid deterioration have not yet been found. The present authors have been studying fumigation as a method of controlling deterioration of books, archives and cultural properties caused by insects and fungi. On the basis of their experience, they considered that the neutralizing of acid papers should be done by the gaseous method rather than the liquid method. They received information on diethyl zinc (hereafter referred to as DEZ) method directly from Drs. Peter G. Sparks and Robert E. McComb of the Preservation Research Service, Library of Congress, U. S. A.. They began preliminary experiments on neutralizing acid papers by DEZ method in November, 1984.

Test samples of newspapers 148×210 mm in size and 9—12 mm thick were found to be deacidified completely to the core, when they were set in a vacuum chamber warmed to 50°C and operated according to the following process: the chamber was evacuated for 72 hours; DEZ equal to about 4.0% of the weight of the test papers was put into the chamber and kept for 72 hours; after the neutralization of acid papers, the excess DEZ was destroyed with an evaporated methanol twice the volume of DEZ and kept for three hours at 50°C; then the chamber was brought back to normal pressure with carbon dioxide and kept for three hours at 50°C; after the chamber was evacuated again and filled with nitrogen gas, all of the neutralizing process were completed. It was confirmed that the acid papers were safely neutralized by this process.