

〔報告〕 ジェランガムゲル処置による紙資料への影響

貴田 啓子・堀 まなみ*・大場 詩野子・古田嶋 智子**・
池田 和彦*・犬塚 将英・早川 典子

1. 緒言

紙質文化財資料の修復や保存処置において、水による洗浄は、たいへん効果的で重要な手法である。しかし、脆弱な資料は水を与えることにより、物理的なダメージを蒙ることがあり、また彩色材などの資料自体の構成成分が除去されてしまう危険性もある¹⁾。

1980年代中頃、文化財資料の保存修復処置においてヒドロゲルを使用したクリーニング手法が提案され²⁾、その後、多くの研究報告、処置事例がある³⁾。特に油彩画のクリーニング処理では、ワニスや表面汚れの除去に効果的に使用され、その手法は発展してきた。また、ワニスや施された工芸品の洗浄にも用いられている。クリーニングにおけるヒドロゲルの長所は、洗浄剤を資料表面に間接的に施す媒体となりうることや、その浸透時間を延長できることが挙げられる。洗浄剤は、主に各種の有機溶剤であり、その他、酵素やキレート剤などがある。油彩画資料およびその状態に応じたヒドロゲルや洗浄剤の選択、使用方法については、Wolbers らによって確立されてきた⁴⁾。また、その安全性については、有機溶剤、酵素等の残留が調査されてきた。

一方、紙資料に施すヒドロゲルによる洗浄処置は、2003年より ICPAL の Iannuccelli らにより、硬質ヒドロゲルであるジェランガムゲルを使用した洗浄方法について各種の水洗処置と比較検討し、紹介された⁵⁾。カルシウム塩の添加により強固なゲルを形成するジェランガムゲルは、その弾力と硬さにより取扱い性がよい、離漿（りしょう）率が低いことから水の浸透を最低限に抑える、さらにゲルの均質性、透明度、pH の安定性がよいという長所が挙げられ、紙資料の洗浄処置に使用されるようになった。

一般に、ジェランガムは、カラギーナンや寒天など海藻由来のゲル化剤に比べ、耐熱性が高く、強いゲルを形成し、また透明度、耐酸性に優れていることから、増粘安定剤として、各種食品に幅広く利用されるほか、医療用、製薬、美容材料としても注目されている。ジェランガムは、菌体 *Sphingomonas elodea* が炭素源を得て好気性発酵により菌体外に産出する水溶性の天然高分子である⁶⁾。グルコース、グルクロン酸、ラムノースを構成糖とする直鎖のヘテロ多糖類であるが、グルコースのアシル基置換量の多い HA (High Acyl) ジェランガム（ネイティブジェランガム）と、アルカリ処理によりアシル基含有量を下げた LA (Low Acyl) ジェランガム（脱アシルジェランガム）の2種類がある⁷⁾。文化財資料の処置には、硬いゲルを形成し、低温でゲル化するなどの性質をもつ LA ジェランガムが使用される。すでに医療、食品分野に多用されていることから、その安全性が高いとされている。

日本の装幀分野においても、装幀の作業のため、紙に湿りを与える、または洗浄の目的で、ジェランガムゲルの使用を検討している⁸⁾。海外の紙資料保存修復分野において検討されてきたジェランガムゲルは、脆弱な対象物に最小限の水で湿りを与える、時間をかけて湿りを与え

る等、湿り処置における対象物への水分供与に対して繊細なコントロールが可能とされ、また、処置対象物の汚れを、水の毛細管現象によりゲル側に移動させる効果がある^{9, 10)}。一方、その安全性については、ジェランガム由来の多糖類の残留を分析した報告があるが、その他の残留物についての報告はほとんどみられない。そこで、装潢分野にてジェランガムゲルを使用するにあたり、その安全性について、処置対象物におけるジェランガム由来の物質の残留物の確認、およびその影響を検討する必要がある。本研究では、ジェランガムゲルによる湿り処置を施した紙資料を想定した紙の試料を作製し、試料中の残留物の確認および、これを湿熱加速劣化させた紙試料の劣化を評価し、ジェランガムゲルの安全な使用方法を検討することを目的とする。

2. 実験

2-1. 試料作製

紙質文化財資料にジェランガムゲル（以下、ゲルとよぶ）による湿り処置を施すと仮定し、模擬的なゲル処置紙試料を作製した。ゲルによる湿り処置の影響を評価する対照として、ゲルを使用せず、直接的に湿らせた紙試料も作製した。

2-1-1. 模擬的なジェランガムゲル処置紙試料の作製条件

各種の条件にて作製した模擬的なジェランガムゲル処置紙試料の一覧を表1に示す。紙は、標準としてセルロース純度の高いろ紙 (whatman No.1)、および日本の文化財紙資料を想定した和紙の楮紙（那須楮、機械漉き、鹿敷製紙）の2種類を使用した。ゲルを強固にするためカルシウム塩を添加するが、修復処置に用いるジェランガムゲルのカルシウム塩は、酢酸カルシウム添加の報告が多い。本研究では、pHの安定性やカウンターアニオンの性質を考慮し、酢酸カルシウムおよび水酸化カルシウムの2種類を使用した。ゲルによる湿り処置時間は、実際の処置作業で想定される最大時間10分に加え、安全性を評価するため、さらに30分、60分で作製した。一方、ゲルを作製後、表面付着物の影響を回避するため、イオン交換水に24時間浸漬後、

表1 模擬的なジェランガムゲル処置紙試料

試料名	ジェランガムゲル			紙
	カルシウム塩	処置時間(分)	ゲルの洗浄	
W	-	-	-	ろ紙
WH10	Ca(OH) ₂	10	なし	
WH30		30	あり	
WH60			なし	
WH60_w		60	あり	
WA60	Ca(CH ₃ COO) ₂		なし	
WA60_w			あり	
K	-		-	
KH60	Ca(OH) ₂	60	なし	
KH60_w			あり	
KA60	Ca(CH ₃ COO) ₂		なし	
KA60_w			あり	

※ W, K: 対照試料(紙試料に超純水をスポイトにて一定量滴下し湿らせた)

表面の洗浄を行ったゲルにより、湿り処置を施した紙試料も作製し、表面洗浄の効果を検討した。表1の各試料は、紙の種類(W：ろ紙、K：楮紙)、カルシウム塩の種類(A：酢酸カルシウム、H：水酸化カルシウム)、処置時間、ゲルの洗浄の有無(_w：洗浄有り)を示す試料名とした。

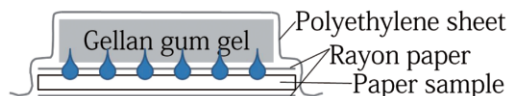
2-1-2. ジェランガムゲルの作製と湿り処置

各種カルシウム塩0.4 g/Lの水溶液にジェランガム粉末(和光, Kelcogel社)1%を加え、攪拌した。ホットプレートにより加熱し90℃以上を5分間保持し、溶解させた。厚みを1cmとしてバットにキャストした。室温にて約1時間放冷しゲル化したジェランガムをジェランガムゲル(以下、ゲルとよぶ)とし、一定の大きさに切り取り、湿り処置に使用した。紙に養生紙(レーヨン紙)を重ね、その上にゲルをのせ、ポリエチレンシートを被せ(図1(a)(b))、これを模擬的なゲルによる湿り処置とした。ゲルの水分により紙試料が湿る様子を図1(c)に示す。ゲルによる湿り処置後、ゲルを取り除き、湿った紙試料を自然乾燥させた。対照試料は、ゲルを使用せず、超純水をスポイトにてろ紙または楮紙に滴下し、直接的に湿らせて作製した。これらの模擬的なゲル処置紙試料を各種分析、または加速劣化試験に供した。

2-2. 実験方法

2-2-1. ジェランガムゲル処置後の残留物調査

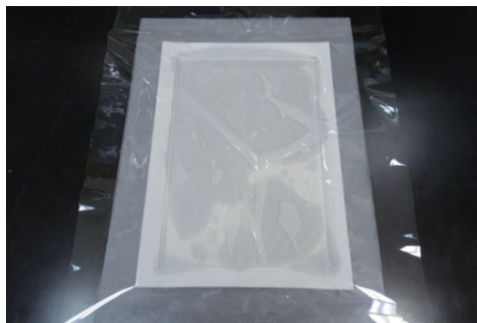
蛍光X線分析法によりゲルによる湿り処置後のろ紙試料について元素分析を行った。測定条件は、装置：SEA5230E(Shoko SII)、測定時間：228秒、真空雰囲気下、照射径： ϕ 1.8mm、励起電圧：15kV、管電流：500 μ Aにて行った。また、ゲル処置したろ紙試料1.5mgを精秤(24時間調湿後)し、超純水に浸漬、超音波で30分間抽出した水溶液をイオンクロマトグラフ分析に供した。装置は、Dionex ICS-5000(ダイオネクス)を使用し、酢酸イオン濃度を測定した。カラムはIonPac[®] AS20(4mm \times 250mm)を使用し、カラム槽温度30℃、溶離液は水酸化カリウム水溶液を使用し、濃度は、グラジェント(0.003mol/L(0-6.0min), 0.003-0.030mol/L(6.0-15min), 0.030-0.040mol/L(15-23min))で行い、流量1.0mL/min,



(a)ゲルによる湿り処置中の紙試料の模式図



(b)紙試料にゲルをのせる



(c)ゲル処置中の紙試料

図1 紙試料にジェランガムゲルによる湿り処置を施す様子

試料導入量25 μL であった。

2-2-2. ジェランガムゲル処置した紙試料の加速劣化試験

ろ紙試料 WH60, WA60, 楮紙試料 KH60, KA60, および上記4種について各々ゲルを洗浄後、使用した4種、対照試料のW, Kについて、ISO5630-3に従い、湿熱加速劣化処理(80°C, 65 %rh, 8週間)を行った。加速劣化処理後の紙試料を各種分析に供した。紙試料のpHは、twin pH B-212 (HORIBA) を使用し、5 mm×7 mmの紙片を200 μL の超純水中に10分間浸漬後の数値を読み取り3点の平均値を紙試料のpHとした。分光測色計CM-2600d (KONICA MINOLTA) を用いて紙試料の色を測定した。測定径は3 mm ϕ , 光源はD65, 光学系はd/8°, 10°視野, 正反射光処理はSCIを用いて測色した。L*a*b*表色系で表示し、変色の程度は $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{0.5}$ の式より算出した。3点の平均値を紙試料の変色の程度 ΔE^* とした。紙の物理強度は、JISP8113:2006に従い、引張強さを測定し、その値より得られる引張エネルギー吸収量(TEA)の値で評価した。装置は、オートグラフAGS-G(SHIMADZU)を使用し、荷重は50 N, 引っ張り速度は10 mm/min.で行い、10点の平均値とした。

3. 結果・考察

3-1. ジェランガムゲルによる処置した紙の残留物

3-1-1. 元素分析

ゲル処置後のろ紙について、残留物の調査のためXRF分析による元素分析を行った。図2にWH30およびWH30_wのXRFスペクトルを示す。WH30では、XRF分析により、カリウム(K), およびカルシウム(Ca)の小さいピークがみられ、これらの元素を微量に検出した。なお、実際の湿り処置における最大処理時間と見込まれる約10分間の処置を施したWH10においても、WH30と同様の元素を検出した。Kについては、ゲル化前のジェランガム粉末試薬からも検出されたため、試薬由来と考える。一方、Caはジェランガムのゲル化を強固にするため添加したカルシウム塩由来のCaであると考えられる。ゲルによる資料への残留物を低減することを目的に、ゲルを作製後に洗浄し、処置に使用したWH30_wでは、これらのピークがみられず、ろ紙中にK, Caが残留しないことがわかった。

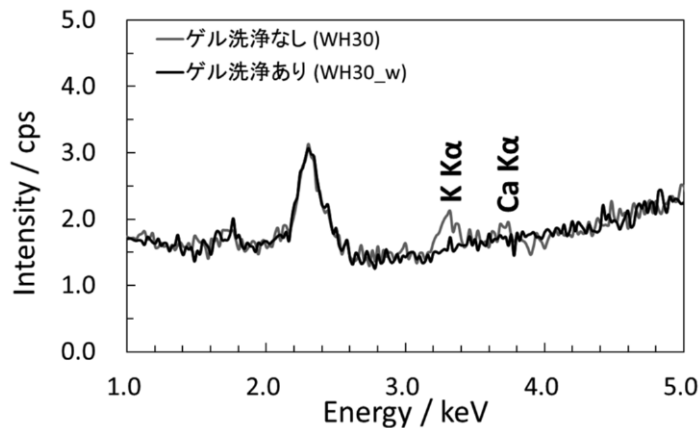


図2 ゲル処置したろ紙のXRFスペクトル

3-1-2. 酢酸イオン量

ジェランガムのゲル化の際に、ゲルの強化を目的にカルシウム源を添加する。WA60, WA60_w, KA60, KA60_w では酢酸カルシウムを添加して作製したゲルを使用した。酢酸カルシウム由来の酢酸イオンの残留を確認するため、ろ紙試料 WA60および WA60_w を超純水にて抽出した水溶液中の酢酸イオンをイオンクロマトグラフィーにより測定した(図3)。WA60では酢酸イオンが多く検出されたが、ゲルを洗浄して使用した WA60_w では、酢酸イオンが大きく減少することを確認した。

3-2. 加速劣化による紙試料の経時変化

各種のゲル処置を施した紙試料について、湿熱加速劣化処理後の物性変化を測定し、ゲル処置による長期的な紙への影響を評価した。

3-2-1. pH

ろ紙および楮紙の試料について、加速劣化における pH の経時変化を図4に示す。図4(a)はろ紙試料の結果を示す。加速劣化前、対照試料では、pH=6.0付近であるが、ゲル処置した試料では pH=6.3~6.8であり、対照試料よりも高い値を示す。水酸化カルシウム及び酢酸カルシウムのいずれの試料も、洗浄ゲルを使用すると若干 pH が下がる傾向がみられた。8週間後、全ての試料について、対照試料と同等または若干高い値であることを確認した。また、図4(b)は楮紙試料の結果を示す。楮紙試料では、水酸化カルシウムの試料で初期の pH が高く、pH=7.4を示したが、その後、4週間、8週間後の pH は対照試料とほぼ同等であることを確認した。

3-2-2. 色

各種の紙試料の色を測定し、加速劣化前の初期値からの変色を示す ΔE^* の経時変化を図5に示す。図5(a)のろ紙試料では、劣化期間4週間で対照のWに比較し、全てのゲル処置試料で、 ΔE^* 値がわずかに大きかった。8週間後、特に水酸化カルシウム添加のゲルを使用した WH60の ΔE^* 値が増加しており、変色が顕著であった。同種のゲルを洗浄後使用した WH60_w では変色は小さくなり、Wに近い値となった。一方、図5(b)の楮紙試料では、対照のKに比較し、全てのゲル処置試料で、わずかに ΔE^* 値が大きかった。また、同種のゲルを洗浄後使用した KH60_w, KA60_w は、未洗浄ゲルを使用した KH60, KA60よりも変色程度は小さくなった。8週間

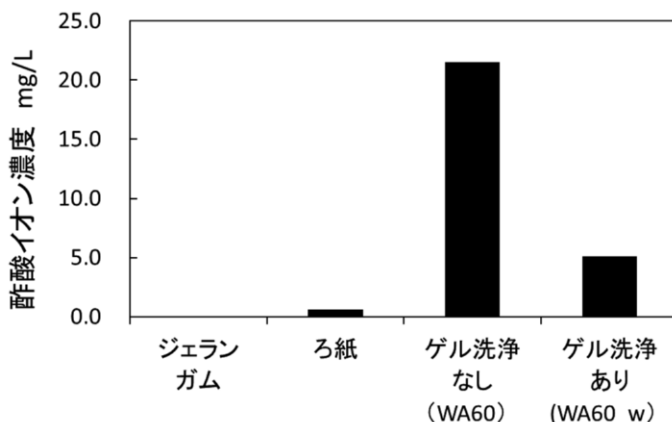


図3 ゲル処置したろ紙試料中の酢酸イオン量

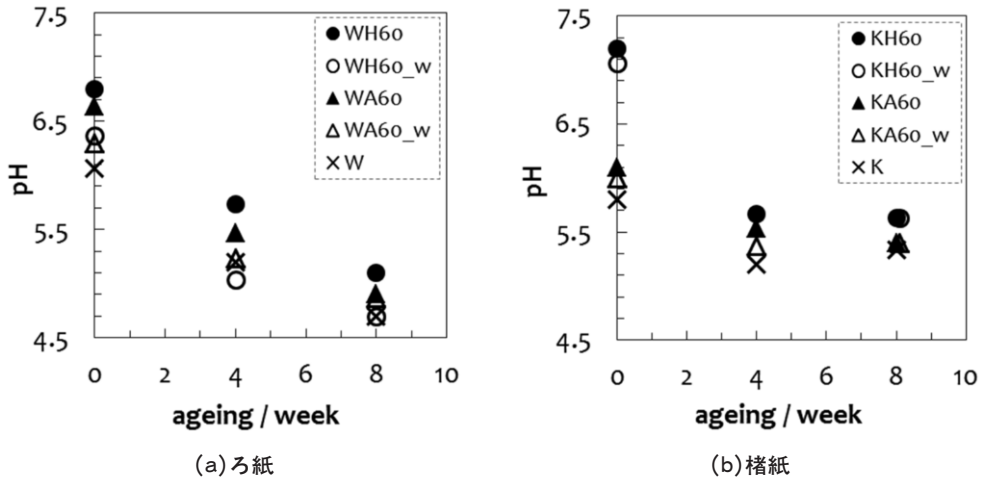


図4 ゲル処置を施した各種紙試料のpH経時変化(80°C, 65%rh)

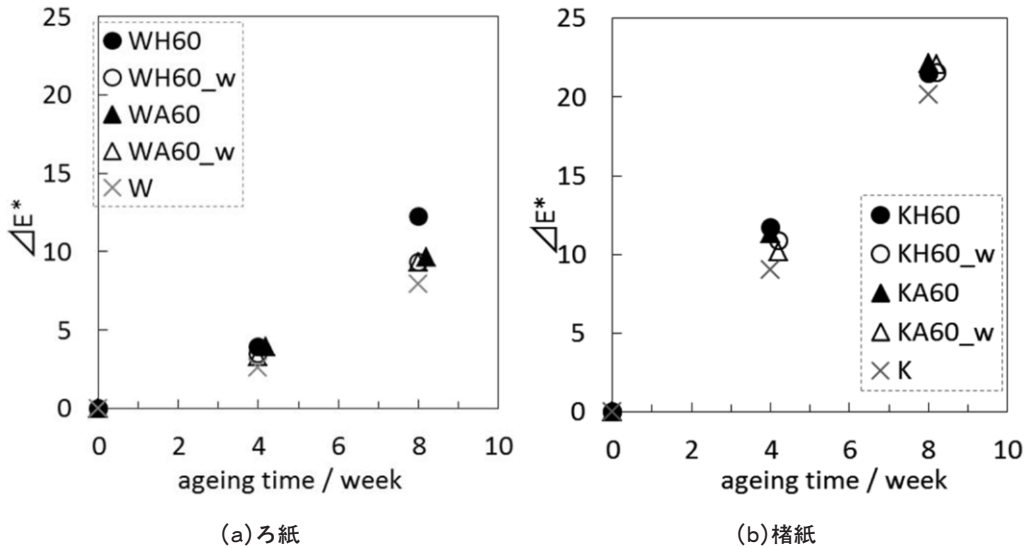


図5 ゲル処置を施した各種紙試料の色変化(80°C, 65%rh)

後では、全てのゲル処置試料において同程度のわずかな変色を確認した。これより、ろ紙および楮紙の紙試料において、洗浄したゲルを用いて処置を行った場合には、対照試料とほぼ同等の変色に抑えられていることを確認した。

3-2-3. 引張強さ

紙試料の物理強度を評価するため、加速劣化した紙試料の引張強さを測定した。引張強さの測定にて得られた値より、試料の坪量などを考慮した比引張エネルギー吸収量 (TEA index) を算出し、その経時変化を初期値からの変化の値として ΔTEA を図6に示した。図6(a)に示すろ紙試料において、劣化期間8週間後、WH60以外のゲル処置を施したろ紙試料において、対照試料Wと同等の引張強さの低下を示した。一方、図6(b)に示す楮紙試料において、劣化期間8

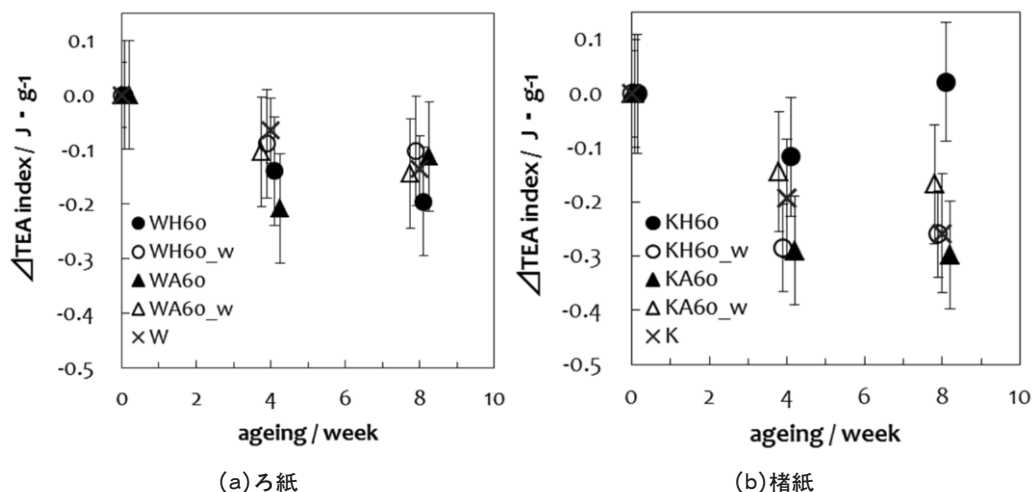


図6 ゲル処置した紙試料の比引張エネルギー吸収量変化 (80°C, 65%rh)

週間後、KA60以外の試料において、Kと同等、またはそれ以下の引張強さの低下を示した。従って、ろ紙、および楮紙の試料において、洗浄したゲルを使用したWH60_wおよびWA60_w、KH60_wおよびKA60_wでは、各々対照試料のWおよびKとほぼ同等またはそれ以下であったため、洗浄したゲルを使用した場合には、紙試料の物理強度の低下に及ぼす影響がほぼないことが示された。

4. 結論

ジェランガムゲル処置後のろ紙試料では、ゲル由来のカリウム、カルシウムおよび酢酸イオンを検出した。また、ろ紙および楮紙においてpHが高いことがわかった。しかし、ゲルを作製後、洗浄して使用した試料では、これらの検出された残留物は大きく減少し、pHは通常値に近づいたことから、ゲルの使用前の洗浄が効果的であることがわかった。さらに、加速劣化試験の結果から、水酸化カルシウム使用のジェランガムゲルでは、ろ紙および楮紙ともにpHが高く、変色が若干大きいことが分かった。また、ろ紙の物理強度の低下にも影響がみられた。一方、楮紙では、酢酸カルシウム使用のジェランガムゲル使用の際に、物理強度の低下がみられた。しかし、ゲルを洗浄して使用すると、加速劣化後の紙のpH変化、変色、物理強度の低下において、対照試料とほぼ同等の値を示し、影響のないことを確認した。

参考文献

- 1) Gerhard Banik, Irene Bruckle, Paper and Water: A Guide for Conservators, pp. 419-436 (2011)
- 2) Wolbers, R., N. Sterman, and C. Stavroudis, Notes for the Workshop on New Methods in the Cleaning of Paintings (Marina del Rey: The Getty Conservation Institute, 1988).
- 3) Dusan Stulik, David Miller, Herant Khanjian, Narayan Khandekar, Richard Wolbers, Janice Carlson, and W. Christian Petersen, Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question, Edited by Valerie Dorge (2004)
- 4) Richard Wolbers, Cleaning Painted Surfaces: Aqueous Methods, Archetype Publications (2002)

- 5) Simonetta Iannuccelli, Silvia Sotgiu: Wet Treatments of Works of Art on Paper with Rigid Gellan Gels, *The Book and Paper Group Annual*, 29, pp.25-39 (2010)
- 6) S. Bhatia, *Microbial Polysaccharides as Advance Nanomaterials, Systems for Drug Delivery*, 29-54 (2016)
- 7) Ishwar B. Bajaj, Shrikant A. Survase, Parag S. Saudagar and Rekha S. Singhal, *Gellan Gum: Fermentative Production, Downstream Processing and Applications*, *Food Technol. Biotechnol.* 45 (4) 341-354 (2007)
- 8) 貴田啓子、堀まなみ、大場詩野子、古田嶋智子、池田和彦、犬塚将英、早川典子：ジェランガムゲル処置した紙の残留物に関する調査、文化財保存修復学会第39回大会要旨集、250-251 (2017)
- 9) Claudia Mazzuca, Laura Micheli, b, Marilena Carbonea, Francesco Basolia, Eleonora Cervellia, Simonetta Iannuccelli, Silvia Sotgiuc, Antonio Palleschia, *Gellan hydrogel as a powerful tool in paper cleaning process: A detailed study*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 416, 205-211 (2014)
- 10) Laura Micheli, Claudia Mazzuca, Eleonora Cervelli, and Antonio Palleschi, *New Strategy for the Cleaning of Paper Artworks: A Smart Combination of Gels and Biosensors*, *Advances in Chemistry*, vol. 2014, 1-10 (2014)

キーワード：ジェランガム (gellan gum)；ゲル (gel)；紙 (paper)；保存修復処置 (conservation treatment)；湿り処置 (wet treatment)

The Impact of Wet Conservation Treatments on Paper Artworks with Gel of Gellan Gum

Keiko KIDA, Manami HORI*, Shinoko OBA, Tomoko KOTAJIMA**, Kazuhiko IKEDA*, Masahide INUZUKA and Noriko HAYAKAWA

In paper artworks conservation, wet cleaning treatments are usually performed to remove substances other than the original one and to release the adhesive substances for reattach treatment. For this it is important and technical to adjust and control the degree of wetness of the paper. Especially in the case of treatment for damaged paper, the risks of historical artifact being damaged by water and the historically important information being lost increase. The rigid hydrogels of gellan gum, which is a natural polysaccharide, can be effectively used to minimize such impact of water on paper. The present study evaluates the analytical study of residues and impact through accelerated ageing on paper samples after wet treatment by means of gellan gum application.

The residues of wet treatment by gel of gellan gum, which are potassium, calcium, and acetic acid ions, could be detected from Whatman paper. The pH of both Whatman paper and *kozo* paper treated with gel tends to be a little higher than that of paper with direct wet treatment. However, when the gel is washed with ultrapure water before gel wet treatment, the residue derived from gellan gum gel is dramatically reduced or not detected. Moreover, pH of the paper treated with washed gel shows almost the same value as paper treated with direct wet treatment as control. It is revealed that washing gel of gellan gum before using it for wet treatment of paper is effective because it does not leave residue derived from the gel. Some kinds of paper samples treated with non-washed gel are influenced in the value of pH, discoloration, and physical strength after hygrothermal ageing. However, when the paper samples are first treated with washed gel their physical characteristics change in the same way as the paper treated with direct water as a control. That is, washing gel is effective in avoiding the negative influence on paper after gel wet treatment.

*SHUGO Co.,Ltd.

**JSPS Research Fellowship for Young Scientists