

〔報告〕 湿熱処理による紙資料への影響

小野寺 裕子・貴田 啓子*・佐藤 嘉則

1. はじめに

近年は気候変動による気温上昇に伴い、台風や豪雨などの自然災害が激甚化・頻発化し、長期的に増加していく傾向にあり、文化財等が被災する潜在的なリスクは高まっている。強大な台風や豪雨により文化財等が水損した場合、短い時間でカビ被害が進行するため、緊急的な冷凍保管や乾燥処理が必要となる。特に紙資料については、これまでの災害などで大きな被害を受けており、有効な対策方法の検討が進められている。紙資料のカビ被害を防ぐための乾燥方法には、送風乾燥¹⁾、真空凍結乾燥^{2,3)}、エア・ストリーム乾燥法⁴⁾、スクウェルチ・ドライティング法^{5,6)}などがある。しかし、これらいずれの方法でもすでに発生したカビを滅菌することはできないため、乾燥後にガス燻蒸処理によって滅菌を行った後で、カビ払いなどのクリーニング作業が実施されている。近年、燻蒸ガスのひとつであるエキヒューム S が販売停止を迎えるなど、ガス燻蒸を取り巻く状況が大きく変化しており⁷⁾、カビ被害のある被災資料の殺菌処理方法についても解決すべき課題がある。

そこで筆者らは、水損した紙資料の殺菌処理法の一つとして、湿熱殺菌処理について検討を進めている。これはカビなどの微生物を死滅させる方法に、高温加熱処理として热水や蒸気で加熱する湿熱殺菌⁸⁾があり、湿り気のある状態下で熱によって微生物を死滅させるものである⁹⁾。高温加熱処理には他に乾熱殺菌もあり、乾燥した熱風によって微生物を死滅させる方法である。しかし、乾熱では乾燥した空气中で加熱するため比熱は小さく熱伝導性は湿潤状態より低い状況になる。そのため湿熱殺菌より高温条件（160℃～180℃、2時間程度）で行う必要があり、紙資料の殺菌処理に適応できる条件ではない。一方、湿熱殺菌については、高島らの報告⁸⁾によると、数種のカビを用いた試験において60℃で30分から60分の処理で、有意な殺カビ効果があるとされている。また、佐藤ら¹⁰⁾は、2011年東北地方太平洋沖地震による津波被害を受けた水損紙資料から分離した13株のカビを用いて、菌糸体および胞子の湿熱処理を50℃、60℃の試験区で行っている。その結果、50℃、120分では十分な殺菌効果は得られなかつたが、60℃、90分ではすべての菌株で菌糸体も胞子も滅菌されたことを報告している。この湿熱殺菌処理を実際の水損紙資料に適用することを想定した場合、紙の物理化学的性質に与える影響の評価は必須である。そこで本研究では、滅菌が達成し得る湿熱処理条件下で、紙の物性の変化について評価を行うことを目的とした。

2. 試験

2-1. 試料作製

2種類の紙を用いて、5つ目綴じの冊子を作製した（図1）。紙は、重合度の高い純粋なセルロースのろ紙（角形No.1、Whatman）、と和紙の機械漉き楮紙、坪量28.9 g/m²（那須楮、鹿敷製紙株式会社）を使用した。抄紙方向が異なる紙をそれぞれ10枚ずつ23 cm × 28 cmに裁断し、

* 東京藝術大学大学院

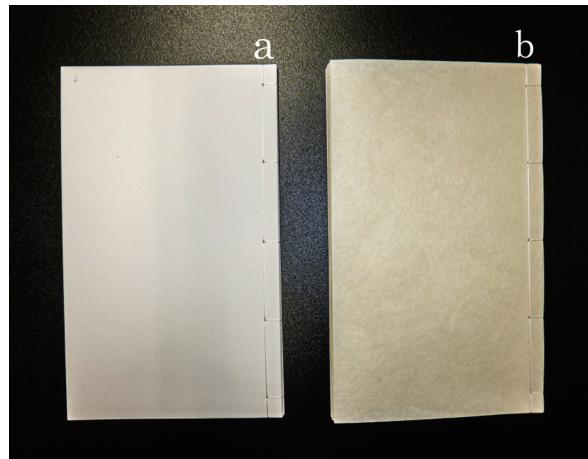


図1 ろ紙（a）と楮紙（b）で作製した5つ目綴じの冊子

中央で折り込み、絹糸で綴じて冊子を作製した。

これらの冊子を純水に48時間以上浸漬して水切り後、以下の記号で示す各処理を行った。なお、純水に浸漬せずそのままの状態の冊子を未処理（CL）とした。各処理の条件を表1に示す。

MHS-1（湿熱処理+風乾）：冊子をチャック付きポリエチレン袋（ユニパックI-4、株式会社生産日本社、以下ポリ袋と省略）に入れチャックを閉じて密閉し、60°C、100% RHに設定した恒温恒湿槽内で120分の湿熱処理を行った。処理後、恒温恒湿槽の設定を23°C、50% RHに設定し温度が下がった後（約30分後）に冊子をポリ袋から取り出し、恒温恒湿槽内で48時間以上静置する条件で処理を行った。

AD（無処理+風乾）：23°C、50% RHに設定した恒温恒湿槽内に冊子の背をクリップで留めて吊るし、48時間以上静置する条件で処理を行った。

FD（無処理+真空凍結乾燥法）：冊子を-30°Cに24時間以上置き凍結させた後、真空凍結乾燥機（FZ-6CS・棚式乾燥チャンバBTD、ラブコンコ社）を使用し、棚温度設定-30°C、ろ紙は312時間、楮紙は268時間の条件で処理を行った。

ASD（無処理+エア・ストリーム乾燥法）：冊子をポリエスチル紙、ろ紙、コルゲートボードで挟んで重ね、上から重石（約4 kg）をのせた後、コルゲートボードの穴に向けてサーチュレーターで48時間通風を行う条件で処理を行った。なお、ASDの処理中の環境は、ろ紙は $25.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 、 $20.1\% \pm 2.7\%$ 、楮紙は $28.9^{\circ}\text{C} \pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 、 $55.6\% \pm 1.9\%$ の室内環境であった。

表1 各処理の条件

処理記号	湿熱処理	乾燥方法
MHS-1	60°C、120分	風乾
AD	無処理	風乾
FD	無処理	真空凍結乾燥法
ASD	無処理	エア・ストリーム乾燥法
SD	無処理	スクウェルチ・ドライニング法
CL	無処理	無処理
MHS-X	MHS-1の処理を X 回繰り返し処理	

SD（無処理+スクウェルチ・ドライイング法）：冊子をポリエステル紙と新聞紙（朝刊1日分）でくるみ、ハイガスバリア性の袋（XL-55、富士インパルス販売株式会社）に入れて脱気封なし、ろ紙は18回、楮紙は7回新聞紙を交換する条件で処理を行った。なお、SDの処理中の環境は、ろ紙は $25.2^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ 、 $30.9\% \pm 9.8\%$ 、楮紙は $26.6^{\circ}\text{C} \pm 1.4^{\circ}\text{C}$ 、 $35.8\% \pm 7.8\%$ の室内環境であった。

MHS-2～MHS-5、MHS-10：MHS-1の処理後、再び48時間純水に冊子を浸漬し、MHS-1の処理を2～5回および10回繰り返したものを、それぞれMHS-2～MHS-5およびMHS-10とした。

なお、各処理区において乾燥までに要する時間は、予備試験において同一試料での重量変化、乾燥処理後の冊子の重量が、純水に浸漬前の重量と等しくなることを確認した結果をもとに設定した。

2-2. 引張強さ

各処理を行った冊子から、幅15 mm、つかみ具間160 mmの試験片を裁断し、JIS P8113：2006に従い、引張強さの試験に供した。引張強さは、卓上形精密万能試験機（オートグラフAGS-Xシリーズ、株式会社島津製作所）を使用して、 23°C 、50% RHの試験環境で行い、ロードセル100 N、引張速度20 mm/minの条件で行った。なお、試験片は冊子の表裏2枚ずつを除き、紙面中央から無作為に採取した。各試料の引張強さは、試験片10点の平均値とした。

2-3. 色差測定

各処理を行った冊子から、ろ紙は2枚目、楮紙は5枚目の紙面から無作為に3点を測定した。色彩色差計（TCR-200、TIME Group）を使用し、測定径は8 mmφ、光源はD65、光学系は8/d、 10° 視野、正反射光処理はSCIを用いて測色した。3点の平均値を未処理の試料との色差 ΔE^*
 $= ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{0.5}$ として算出した。

2-4. pH

各処理を行った冊子から、ろ紙は2枚目、楮紙は5枚目の紙面から無作為に採取して、10 mm × 10 mmの試験片を裁断し、pHの試験に供した。pH測定には、卓上型pHメータ（LAQUA F-72、HORIBA）を使用した。2 mL容マイクロチューブに試験片をそれぞれろ紙は2枚、楮紙は6枚入れ1,000 μL の純水に浸漬して、 25°C で1時間静置した後、1 mol/LのKClを20 μL 加えた条件で測定した。各試料で3回の平均値をpHとした。

3. 結果および考察

3-1. 湿熱処理の試料

MHS-1の処理区で湿熱処理を恒温恒湿槽内で行った様子と槽内に設置したデータロガー（HOBO ProV2 U23-001、Onset社）の温湿度変化を図2に示す。温度が完全に 60°C に到達した30分後を開始点とし、その後 60°C を120分間維持した。湿熱処理の相対湿度の設定値は100%でしたが、実際の槽内の相対湿度の平均値は94.2%であった。ただし、浸漬した冊子は、十分に水分を含み湿熱処理中はポリ袋で密閉していたため、袋内の相対湿度はほぼ100%であったと考えられる。冊子の重量の変化は、ろ紙は純水への浸漬前が112.3 g、浸漬後が351.1 g、全処理終了後が113.0 gとなり、楮紙は純水への浸漬前が37.7 g、浸漬後が178.5 g、全処理終了後が38.2 gであった。

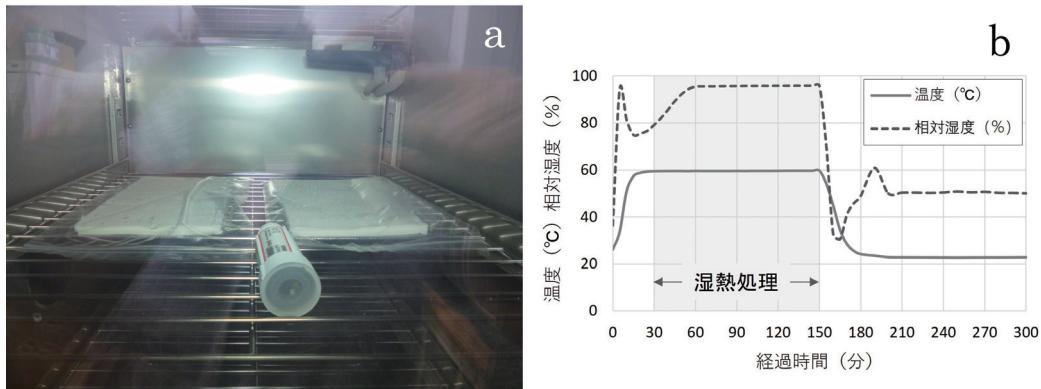


図2 MHS-1処理における恒温恒湿槽内の状況（a）と温湿度の推移（b）

3-2. 引張強さ

各処理の試料の引張強さを測定し、得られた値から試料の坪量で除した比引張強さの結果を図3、4に示す。MHS-1とADの違いは湿熱処理の有無だが、両者の比強度の変化はろ紙と楮紙とともに抄紙方向・直交方向のいずれにおいてもほとんど差異は生じなかった（図3、4）。この結果から、1回の湿熱処理では引張強さに与える影響はほとんどないと考えられる。一方、乾燥方法の比較では、AD、ASD、SDにおいて大きな差異は認められなかつたが、FDの強度には低下が認められ、特にろ紙に対しては大きく強度が低下することが明らかとなった（図3）。次に湿熱処理の繰り返しについては、MHS-2以降のMHS-10までは、処理を重ねるごとに緩やかに強度が低下する傾向がみられた（図3、4）。ただし、この繰り返し処理は、湿熱処理の影響だけでなく、純水への浸漬と湿潤乾燥の繰り返しの影響も大きいと考えられる。

3-3. 色差測定

各処理の試料の色を測定し、未処理からの変色を示す色差 ΔE^* を図5に示す。湿熱処理の有無で比較すると、ろ紙のMHS-1はADよりも大きな値となったが（図5a）、楮紙はADの方が大きな値となった（図5b）。乾燥方法の比較でのろ紙はAD、FD、ASD、SDでは大きな違

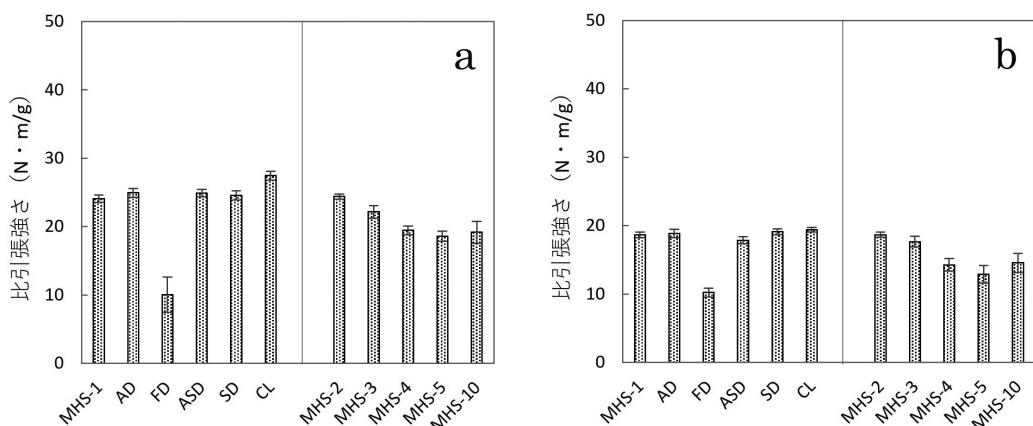


図3 ろ紙の各処理における抄紙方向（a）と直交方向（b）の比引張強さ

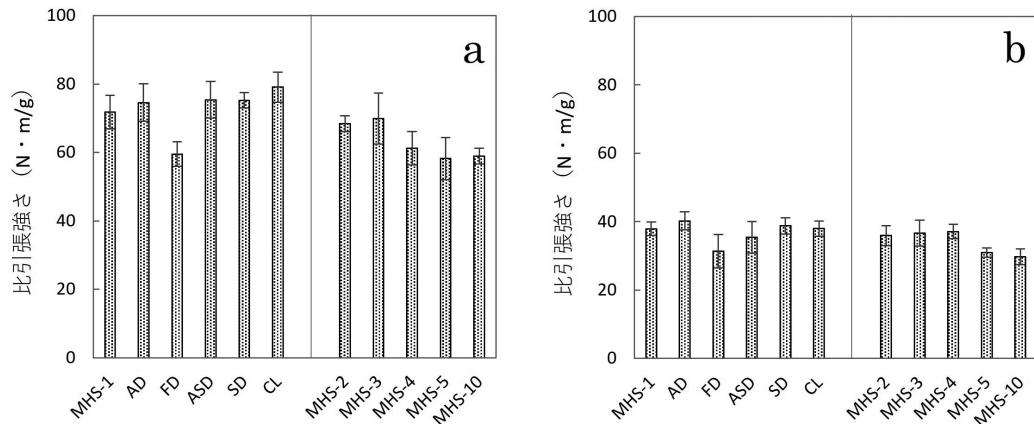


図4 楢紙の各処理における抄紙方向（a）と直交方向（b）の比引張強さ

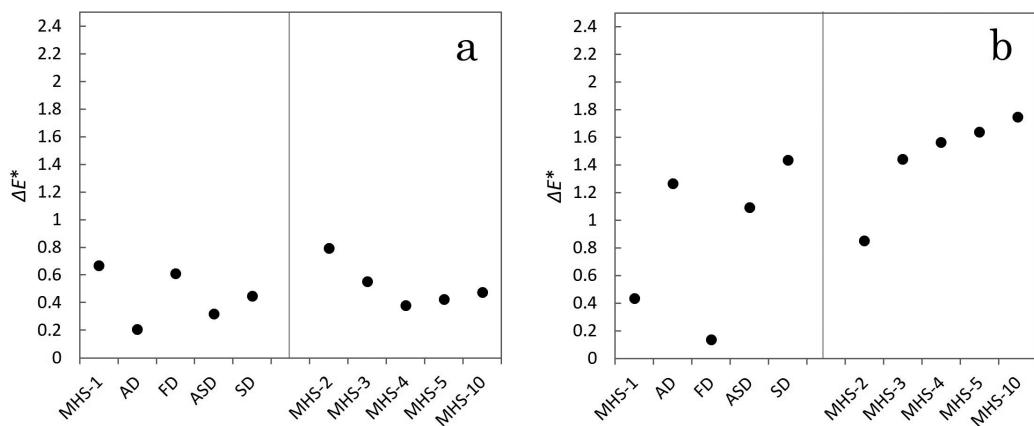


図5 各処理におけるろ紙（a）と楮紙（b）の色差

いはみられず（図5a）、また楮紙のFDの値は小さいものとなったが、AD、ASD、SDでは大きな違いはみられなかった（図5b）。いずれの処理でも、ろ紙は ΔE^* は1以下で（図5a）変化は認められなかった。一方、楮紙はMHS-2以降のMHS-10まで湿熱処理を繰り返すごとに数値が上がる傾向がみられたが、 ΔE^* は1.8以下であった（図5b）。色差の許容¹¹⁾については ΔE^* が2.5以内で、離間して判定した場合に、ほぼ同一と認めることがあるとしている。楮紙はろ紙と比べると数値が高い傾向にはあるが、大きな変化はないと考えられた。

3-4. pH

各処理の試料のpHを図6に示す。湿熱処理の有無で比較すると、ろ紙のMHS-1はADよりpHが低いが、未処理CLとの差はほとんどなかった（図6a）。楮紙のMHS-1はADよりpHが高く、さらにCLよりも高い傾向がみられた（図6b）。乾燥方法の比較では、ろ紙のpHはAD、FD、ASD、SDでは大きな差はみられず（図6a）、また楮紙のFDのpHは僅かに高くなつたが、AD、ASD、SDでは大きな違いはみられなかった（図6b）。いずれの処理でもろ紙はpH 6付近でCLのpHと差がほとんどなかったが、MHS-4以降のMHS-10までの湿熱処理を

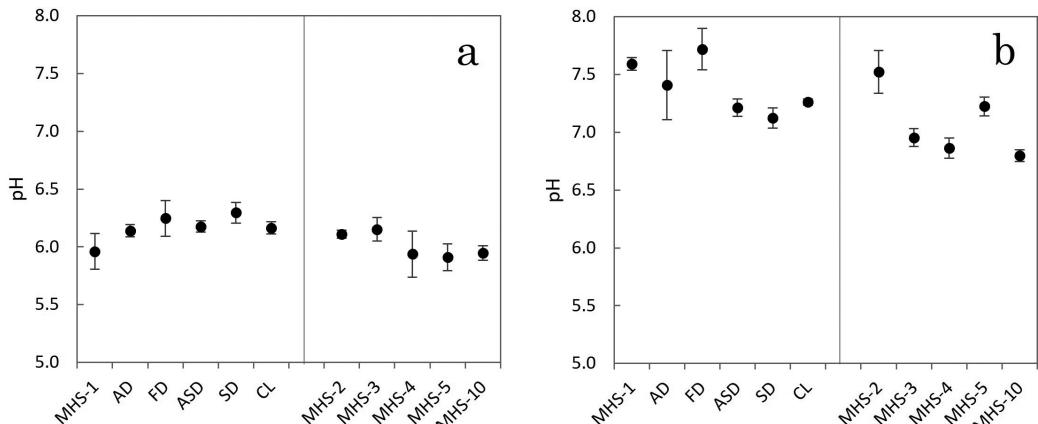


図6 各処理におけるろ紙(a)と楮紙(b)のpH

繰り返すことによって僅かにpHが下がる傾向がみられた(図6a)。楮紙は製造の工程で消石灰などのアルカリ溶液で煮熟されているため、紙中に残留したアルカリにより¹²⁾pH 7.2付近を示したと考えられる。ろ紙と同じく湿熱処理を繰り返すことによって僅かにpHが下がる傾向がみられた(図6b)。

4. おわりに

本研究では、湿熱処理によってカビの減菌効果が得られる条件(60°C、90分)をもとに、処理条件として60°Cで120分を設定し、この処理を行った場合の紙の物性の変化について評価した。ろ紙と楮紙で冊子を作製し、湿熱処理と各種乾燥法を行った試料で引張試験、色差測定、pH測定を行ったところ、湿熱処理を1回加えたことによる試料の変化はろ紙、楮紙とともに大きくはなかった。しかし湿熱処理を繰り返した試料は、引張強さ、pHは緩やかに数値が低下し、色差は緩やかに数値が上がる傾向がみられた。ただし、これは湿熱処理の影響だけでなく、純水への浸漬と湿潤乾燥の繰り返しの影響も大きいと考えられる。

乾燥方法に関しては、真空凍結乾燥を行った試料は大きく比強度が低下した。芳賀ら¹³⁾は、上質紙を用いて真空凍結乾燥での1回の処理で急激に試料状態が変化することに対し、繰り返し行った風乾は回数を重ねごとに緩やかに変化したことを確認している。今回の結果も同様の傾向を示し、冷凍あるいは真空凍結乾燥法が与える影響が湿熱処理の有無よりも大きいと考えられた。また、尾関ら¹⁴⁾は楮紙などを用いて、80°C、80% RHで最大200時間処理を行う高温高湿条件や湿潤乾燥繰り返しの条件での紙質の変化について報告している。それによると和紙は熱的に安定であり高温での老化速度は遅いとし、湿潤乾燥を繰り返した場合の紙力の低下を認めている。また、稻葉¹⁵⁾は、過乾燥と湿潤状態を繰り返すと紙は角質化が起こり劣化するとして述べている。

本試験での湿熱処理における最大の処理時間は、積算して20時間程度であった。繰り返し湿熱処理を重ねた場合の試料の緩やかな変化は、熱による影響ではなく湿潤乾燥を繰り返したことによる影響であると考えられ、60°C、100% RHで120分の処理条件で1回だけ湿熱処理を行う場合は、紙資料への影響は極めて少ないと考える。ただし、本試験は劣化状態の異なる紙資料などで評価していない。処理後に加速劣化させた紙の劣化を評価するなど実用化に向けては、さらなる基礎情報の集積は必須である。また今回は水損資料を想定して冊子を純水に浸漬

した後、恒温恒湿機を60°C、100% RHに設定して湿熱処理を行ったが、ポリ袋に密閉するなど処理する資料が十分に湿潤状態を保つことができれば、湿度調整をしなくても60°Cを維持できるインキュベーターなどで湿熱処理を行うことも可能である。

災害などにより紙資料が水損し、カビ被害が起こるリスクが高まる中で、ガス燻蒸剤エキヒューム S の販売が終了となるため、代替殺菌法が模索されている。今回の結果をもとに処理条件を最適化し、実際に水損した紙資料でカビが生えている資料等を用いて湿熱処理を行い、実践的な試験結果を積み上げて、社会実装に向けたさらなる検証を行っていく必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり各種の実験操作において、東京文化財研究所保存科学研究センターの轟丈瑠氏より有益なご助言をいただきました。記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 青木睦：大量水損被害アーカイブズの救助システムと保存処置技術、平成18年7月豪雨災害における水損被害公文書対応報告書、90-110 (2010)
- 2) 増田勝彦：水害を受けた図書・文書の真空凍結乾燥—和紙を綴じた図書一、保存科学、31、1-8 (1992)
- 3) 今津節生：被災文書の真空凍結乾燥、修復、4、36-39 (1997)
- 4) エバ・グルック、ゲルハルト・バーニック、エルнст・ベッカー、ミハイル・キューネル、(蜂谷伊代 訳) エア・ストリーム乾燥法—大量の湿った紙媒体を早く、平らに乾燥する、<https://www.hozon.co.jp/cms/wp-content/uploads/Air-Stream-Drying-of-Paper-in-Japanese.pdf> (2024年11月22日参照)
- 5) 小野寺裕子、佐藤嘉則、谷村博美、佐野千絵、古田嶋智子、林美木子、木川りか：津波等で被災した文書等の救済法としてのスクウェルチ・ドライティング法の検討、保存科学、51、135-155 (2012)
- 6) 小野寺裕子、古田嶋智子、佐藤嘉則、稲葉政満、木川りか：津波等で被災した文書等の救済法としてのスクウェルチ・ドライティング法の検討—処理後の塩分残留量について一、保存科学、53、225-231 (2014)
- 7) 佐藤嘉則：ポスト・エキヒューム S を見据えた資料の生物被害対策、ネットワーク資料保存、163、1-3 (2024)
- 8) 高島浩介、村松芳多子：文化財にみる有害カビ—有害カビの制御一、文化財の虫菌害、64、4-12 (2012)
- 9) 中村宗弘：湿熱滅菌に関する話題、医療機器学、86(3)、311-314 (2016)
- 10) 佐藤嘉則、岡部迪子、轟丈瑠：水損紙資料から分離されたカビの湿熱処理による殺菌評価、第45回文化財保存修復学会要旨集、200-201 (2023)
- 11) 日本色彩学会編：新編色彩科学ハンドブック第3版、591-593 (2011)
- 12) 稲葉政満：素材としての紙の問題について—おもに化学的側面から一、計測と制御、28(8)、656-661 (1989)
- 13) 芳賀文絵、建石徹：真空凍結乾燥における乾湿繰り返しと乾燥温度による紙資料状態の変化について、保存科学、62、129-141 (2023)
- 14) 尾関昌幸、大江礼三郎、三浦定俊：紙の劣化速度に関する検討、紙パルプ技術協会誌、39(2)、

233-242 (1985)

15) 稲葉政満：図書館・文書館における環境管理、21-25 (2001)

キーワード：湿熱処理 (moist heat sterilization)；紙 (paper)；引張強度 (tensile strength test)；色差測定 (colorimetry)；pH 測定 (pH test)；湿潤乾燥繰り返し (repeated wetting and drying)

The Impacts of Moist Heat Sterilization on Paper

ONODERA Yuko, KIDA Keiko* and SATO Yoshinori

Moist heat sterilization is a method in which microorganisms are killed by heat in moist conditions. Treatment at high temperature and high humidity has a sterilizing effect, but there are concerns about its impacts on paper. The present study examined changes in the state of paper caused by moist heat sterilization for 120 minutes at 60°C and 100%RH. Booklets were prepared from filter paper and *kozo* paper, and the samples subjected to moist heat sterilization and various drying methods were analyzed using tensile strength tests, colorimetry, and pH tests. Air drying, vacuum freeze drying, air stream drying, and squelch drying were examined as drying methods.

As a result, the change in specific strength of the paper treated with moist heat sterilization or air drying was not large. However, when moist heat sterilization was repeated on paper, its specific strength declined gradually. In addition, repeated moist heat sterilization tended to increase the paper's color difference and reduce the pH. It is known that paper deteriorates by repeated wetting and drying. The results of this study show that repeated wetting and drying, rather than treatment with high temperature and high humidity, could have caused changes in the paper. Thus, the impact of one moist heat sterilization given for 120 minutes at 60°C and 100%RH was small.

*Graduate School of Conservation, Tokyo University of the Arts