

海水損古文書の脱塩方法について

木戸脇直・原田祐参・目時和哉・佐々木勝宏・阿部勝則・
齋藤里香・八木勝枝・川向富貴子・赤沼英男

How to Desalinate Old Documents in the Event of Seawater Immersion.
Sunao KIDOWAKI, Yuzan HARADA, Kazuya METOKI, Katsuhiko SASAKI, Katsunori ABE,
Rika SAITO, Katsue YAGI, Fukiko KAWAMUKAI and Hideo AKANUMA

岩手県立博物館 020-0102 盛岡市上田字松屋敷 34. Iwate Prefectural Museum, Morioka 020-0102, Japan.

Abstract

During the massive earthquake and huge tsunami that hit northern Japan on March 11th 2011, the library next to the Rikuzen-Takata City Museum in Rikuzen-Takata City, Iwate Prefecture, Japan, was completely destroyed along with the museum. Approximately 4,000 documents written from 18th to 20th century were recovered and brought to the Iwate Prefectural Museum by the staff of municipal organizations cooperated with Iwate Prefectural Museum.

The rescued objects needed to be safely stabilized because they had been exposed to the flooding seawater. The treatment for desalinating the documents was performed by rinsing them in clear water using an ultrasonic cleaning method. Then they were freeze-dried. Ion chromatograph analysis of the cleaning liquid and fluorescent x-ray and EPMA analysis of the extracted samples from them revealed sufficient desalination when the desalination process was adjusted according to the thickness of the book.

1 はじめに

2011年3月11日の大津波によって海水損した陸前高田市立図書館所管古文書が4月1日~4月3日にレスキューされ、岩手県立博物館に搬入された¹⁾。そのまま放置した場合、乾燥の進行と共に資料の極端な変形(物理学的劣化)が生じる。カビの発生および進行による資料劣化(生物学的劣化)が予想される。海水損した資料には多量の塩分が含まれている。脱塩処理を施すことなく乾燥させた場合、塩分が再び吸湿し資料の腐朽が進む心配がある。塩分に加え、海底に堆積していたヘドロや大津波が資料に到達するまでに巻き込んだ土壌に含まれる様々な物質による資料劣化(化学的劣化)も懸念される²⁾。塩分をはじめとする様々な物質が、これまで嚴重に管理されてきた他の資料、および資料を収蔵・展示する施設そのものに悪影響を及ぼす恐れもある。

レスキューした古文書を長期に渡り安定した状態で保管することを可能にするため、岩手県立博物館では資料が抱える物理学的劣化因子、生物学的劣化因子、および化学的劣化因子を可能な限り取り除くこと(安定化処理)を措置の基本とした。

海水損した資料に含まれる塩分をはじめとする様々な劣化促進物質を、効率的に除去する方法は未確立である。資料洗浄および淡水への浸漬による脱塩を図つ

たとしても、終点の見極めは難しい。本稿では、市販の楮紙を用いて製作した厚さの異なる縦帳を人為的に海水損させ、後述する方法に従って脱塩・洗浄後真空凍結乾燥した。実験に用いた海水および洗浄に使用した水道水、および洗浄液中に含有される陽イオンおよび陰イオンを、イオンクロマトグラフ法で分析し、脱塩回数と脱塩・洗浄液に含有される陽イオンおよび陰イオンの変化を調べた。併せて、製作に使用した楮紙と脱塩・洗浄後真空凍結乾燥した縦帳から抽出した楮紙、および別途海水損させた後直ちに真空凍結乾燥した楮紙をEPMA分析および蛍光X線分析に供し、脱塩・洗浄処理前後に含有されるCl, Na, K, およびMg濃度を比較した。

得られた結果を解析し、古文書の厚さに応じ脱塩・洗浄条件を変えることによって、一定の脱塩効果が得られることを明らかにした。人為的に製作した縦帳とほぼ同じ資料厚の海水損した古文書を、縦帳と同じ方法で脱塩・洗浄処理し、その際に排出された洗浄液をイオンクロマトグラフ法で分析したところ、縦帳とほぼ同じ洗浄効果が得られた。以下に調査結果を報告する。

2 調査資料

市販の楮紙を用い作成した縦帳150丁(厚さ約3.7cm: No.1), 100丁(厚さ約2.3cm: No.2), および50丁(厚

さ約1cm :No.3)を準備し、それぞれを陸前高田市内(海と貝のミュージアム付近)(以下、陸前高田市内という)から採取した海水3ℓに3週間浸漬し、4-2で述べる手順に従い脱塩・洗浄処理した。排出された洗浄液に含有される陰イオンおよび陽イオンを4-3の方法で分析した。また、堅帳の製作に使用した楮紙(No.4)、および堅帳(No.1)を人為的に海水損させ脱塩・洗浄処理し、真空凍結乾燥後採取した楮紙片(No.5)、堅帳とは別に人為的に海水損させた後真空凍結乾燥法で乾燥した楮紙片(No.6)を4-4で述べる方法で分析し、含有される化学成分を調べた。

レスキューした資料は、陸前高田市立図書館に収蔵されていた岩手県指定文化財吉田家文書およびその関連文書、議会関係資料である。吉田家文書は仙台藩政期に大肝入として気仙郡24ヶ村を統括した吉田家に伝わる文書(『定留』)や村絵図、藩主・伊達慶邦の巡行や宿泊に関する記録などから構成される。とりわけ『定留』は1750(寛延3)年から1868(明治元)年までの

118年間に書かれた通達や触れ書きなどが網羅されたもので、嘉永の三閉伊一揆への対応などもうかがい知ることができるなど、資料的価値は高い。

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震の後、押し寄せた大津波によって海水損し、4月1日～4月3日にレスキューが行われるまでの間、3週間以上も図書館内に放置された。岩手県立博物館に搬入された資料のほとんどに多量の土砂が固着し、腐敗臭を放っていた。上記資料群の中から、厚さ約4cmおよび約5cmの『定留』各1冊(No.7, No.8)、レスキューされず廃棄対象資料とされ、陸前高田市立図書館にそのまま放置されていた書籍の中から厚さ0.5cmの和綴本2冊(No.9, No.10)³⁾を選別し、脱塩処理効果確認用古文書とした。劣化状況および含有される塩分濃度は資料ごとに異なる。

3 海水損古文書の安定化処理手順

2011年11月以降岩手県立博物館で実施している古

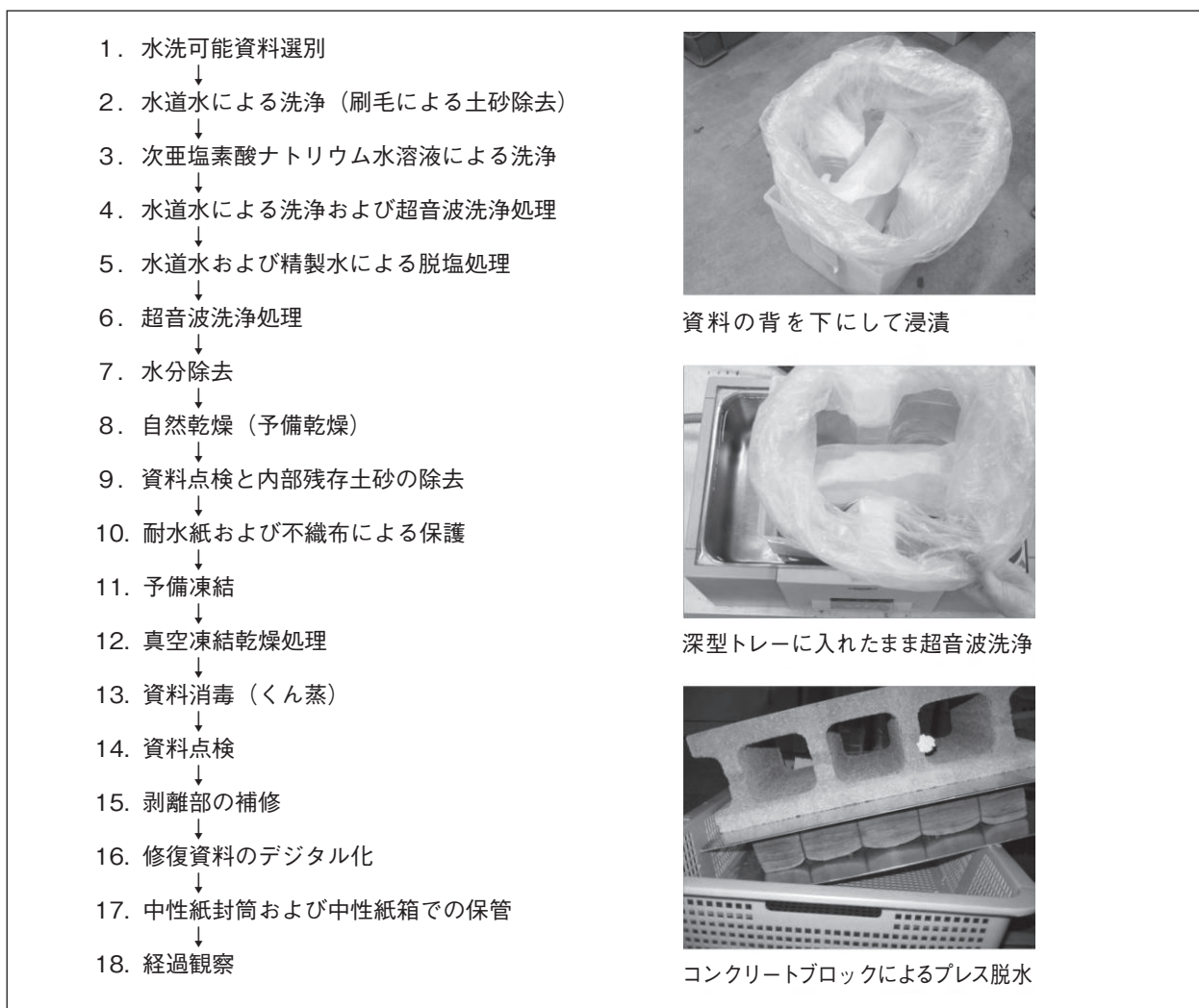


図1 被災古文書安定化処理工程

文書の安定化処理手順は図1に示すとおりである。既述のとおり、安定化処理するうえでの重要なポイントは、資料劣化および資料収蔵環境汚染につながるカビおよび土砂、含有される塩分の効率的除去と、古文書の形態を保持した効率的乾燥にあることはいうまでもない。

固着する土砂の除去は、古文書を水道水に浸漬し刷毛を使用する物理的除去（図1の2）と、超音波洗浄処理による。除菌は次亜塩素酸ナトリウム水溶液（市販されている12%溶液を水道水で400倍に希釈したものを使用）への浸漬（浸漬時間約60分：図1の3）⁴⁾に、脱塩・洗浄処理は水道水および精製水への浸漬と超音波洗浄処理（図1の5）に、乾燥は真空凍結乾燥法（図1の12）による。

古文書中に固着する土砂および含有される塩分量は、古文書の劣化状態および厚さによって異なる。土砂除去の終点については古文書表面の肉眼観察によって概ね可能であるが、脱塩処理終点の見極めは難しい。長時間の水道水および精製水による浸漬は、資料そのものにさらなる損傷を与える心配がある。安定化処理しなければならない資料が約4,000冊に上ることをふまえると、効率的脱塩処理方法の確立が不可欠である。ここでは、4-2で述べる方法による脱塩効果を、脱塩処理の過程で排出される洗浄液中に含まれる塩化物イオン（Cl⁻）濃度、ナトリウムイオン（Na⁺）濃度の測定、および脱塩処理前および処理後の資料そのものに含まれるClおよびNa濃度の測定を通して判定し、併せて古文書の厚さに応じた適切な脱塩処理方法を探ることとした。

海水損した紙を素材とする資料の乾燥方法としては、インドネシアスマトラ沖地震による津波で被災した公文書修復の際に用いられた、真空凍結乾燥法が知られている。本稿でも乾燥処理の手段として真空凍結乾燥法を用いたが、その前段として自然乾燥という新たな工程を設け、洗浄資料乾燥の効率化を図った（図1の8）⁵⁾。

4 実験方法

4-1 実験用縦帳の製作

岩手県花巻市成島和紙工芸館で製造した楮100%を原料とする和紙（2×3尺）を、あらかじめエチルアルコールで洗浄した後、脱脂した刃を装着したカッターナイフで縦30cm、横40cmの大きさに裁断した。裁断した和

紙をさらに半分に折り、一丁（縦30cm、横20cm）とした。このようにして大きさを整えた和紙を重ね、千枚通しで4箇所穴をあけ、タタミ用刺針に直径1mmのポリプロピレン製の紐を通して綴じ、150丁、100丁、および50丁の縦帳（それぞれNo.1、No.2、およびNo.3）を作成した（写真1）。縦帳の製作はポリエチレン製手袋をはめて行った。

4-2 縦帳の脱塩処理

4-1で作成したNo.1～3の縦帳を、陸前高田市内で採水した海水3kgを入れたトレーに3週間浸漬した。海水から取り出した3点の縦帳を不織布でくるんだ後、13kgの水道水が入ったポリプロピレン製深型トレー（縦35cm、横26.5cm、高さ25cm）（図1）の中に、本の背がトレーの底につくようにして入れ浸漬した。No.1については24時間ごとに水道水を5回、No.2およびNo.3については4回交換し、それぞれの残液から100mlを採水し、2回共洗ったポリエチレン製のサンプル瓶に保管した。浸漬処理が終わったNo.1を11kgの水道水が入ったトレーに入れ2回、11kgの精製水が入ったトレーに入れ1回、No.2およびNo.3については11kgの水道水および精製水が入ったトレーに入れ、それぞれ1回超音波洗浄処理した（図1）。超音波洗浄はトレーごと超音波洗浄機（Iuchi US-5）に入れ行い、1回の洗浄時間は10分とした。超音波洗浄処理が終わった試料をドライアイスで予備凍結し、真空乾燥処理した。乾燥した紙面一枚をNo.1の簿冊中央部（75丁前後）から採取し、4-3の表面分析用試料（No.5）とした。これとは別に、4-1で用いた楮紙を縦6.5cm、横6.5cmの大きさに2枚裁断し、一方を陸前高田市内で採水した海水約20gが入った直径9cmのポリスチレン製のシャーレに入れ、6日間浸漬した⁶⁾。浸漬後そのまま真空凍結乾燥し（No.6）、No.1の縦帳から採取した楮紙（No.5）と共に、後述する蛍光X線分析とEPMA分析に、裁断したままの楮紙（No.4）をEPMA分析に供した。

なお、No.1～3を浸漬したトレー内水道水の交換時、およびNo.1～3の超音波洗浄処理終了時に、それぞれの液から取り出した資料をステンレスの板に挟み込み、コンクリートブロックを乗せ、含有水分を可能な限り絞り出した（図1）。絞り出した液を浸漬液または超音波洗浄液に加えた後、分析用試料をサンプリングした。

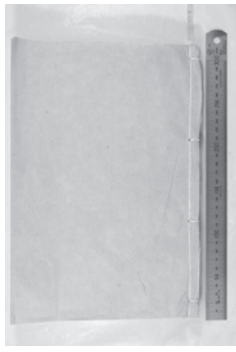


写真 1 資料 No.1 実験用縦帳 (150 丁)

4-3 洗浄液および超音波洗浄処理液の分析

4-2 でサンプリングした各脱塩・洗浄液および陸前高田市にて採水した海水に含まれる陽イオンおよび陰イオンをイオンクロマト法で定性分析した後、塩化物イオン (Cl^-)、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、およびマグネシウムイオン (Mg^{2+}) を定量分析した。分析に用いたイオンクロマトグラフ装置は、地方独立行政法人岩手県工業技術センターに設置されている日本ダイオネクス製 DIONEX ICS-1000 型 (陽イオン分析用) および ICS-2000 型 (陰イオン分析用) である。

分析は JIS K 0102 工場排水試験方法 (2008) および JIS K 0127 イオンクロマトグラフ分析通則 (1992) に準拠し、以下の手順で実施した。

- ① 検液約 25ml を分取し電気伝導率 (EC) を測定。
- ② EC 値を参考に希釈倍率を決め、プッシュボタン式液体用微量体積計 (分注器) と全量フラスコを用いイオン交換水で希釈。
- ③ 希釈検液をアドバンテック社メンブレンフィルター DISMIC-25CS045AN (セルロースアセテート 0.45 μm) でろ過しながら、測定用容器 (体積約 8ml) に移動。
- ④ オートサンプラーにより 1000 μl の検液または標準液をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録。
- ⑤ クロマトグラム上の分析対象イオンに相当するピークについて、ピーク面積を求める。
- ⑥ ブランクについて④および⑤を実施。
- ⑦ あらかじめ作成した検量線から各イオン濃度を算出。

検量線作成は、イオンクロマトグラフィー用陰イオン混合標準液、陽イオン混合標準液、およびナトリウム標準液⁷⁾を希釈して作成し、塩化物イオン (Cl^-)、

ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、マグネシウムイオン (Mg^{2+})、およびカルシウムイオン (Ca^{2+}) を定量した。ブランクにはイオン交換水を用いた。分析条件は以下のとおりである。

(1) 陰イオン成分

使用カラム : ダイオネクス製 IonPac AS18
(内径 4.0mm, 長さ 250mm),
ガードカラム AG18
(内径 4.0mm, 長さ 50mm)
移動相 : 水酸化カリウム溶液
(21-45 mmol/ℓ)

流量 : 1.0 ml/min
試料注入量 : 10 μl
カラム温度 : 30℃
サプレッサ : 電気透析形
検出器 : 電気伝導度検出器 (35℃)
バックグラウンド : 2mS/m 以下

(2) 陽イオン成分

使用カラム : ダイオネクス製 IonPac CS12A
(内径 4.0mm, 長さ 250mm),
ガードカラム CG12A
(内径 4.0mm, 長さ 50mm)
移動相 : メタンスルホン酸溶液
(20 mmol/ℓ)

流量 : 1.0 ml/min
試料注入量 : 25 μl
カラム温度 : 35℃
サプレッサ : 電気透析形
検出器 : 電気伝導度検出器 (35℃)
バックグラウンド : 1mS/m 以下

4-4 採取した紙面の表面分析

4-2 で準備した No.5 および No.6 を蛍光 X 線分析 (RIGAKU ZSX Primus) し、各紙面に含有される化学成分を調べた。No.4, No.5, および No.6 を EPMA 分析 (JEOL JXA-8230) し、各紙面の繊維形状および含有される化学成分の濃度分布を調べた。蛍光 X 線および EPMA の分析条件は以下のとおりである。

(1) EPMA 分析

試料をそれぞれ 5mm 角とし、カーボンコーティングした。3 試料の表面形状を観察し、それぞれに含有される Cl, Na, および K の濃度分布を調べた。測定条件は以下のとおりである。

加速電圧 : 15Kv

30.0 (deg/min) K, Ca, (重元素)

照射電流 : 8 x 10⁻⁸ A

(2) 蛍光 X 線分析

試料をそれぞれ直径 5cm にし、蛍光 X 線分析用ホルダーにセットした。試料の上に直径 30mm の円形窓をもつステンレス製マスクを密着させ、測定した。測定条件は以下のとおりである。

印加電圧電流 : 30kV-80mA (Na, Mg, Cl, Si, P, S, Al, F), 40kV-60mA (K, Ca), 50kV-48mA (重元素)

管球 : ロジウム (Rh)

分光結晶 : RX25 (Na-K α , Mg-K α , F-K α), Ge (Cl-K α , S-K α , P-K α), LiF (200) (K-K α , Ca-K α , 重元素), PET (Si-K α , Al-K α)

検出器 : PC (F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca), SC (重元素)

走査速度 : 10.0 (deg/min) Cl, F, 15.0 (deg/min) Na, Mg, 20.0 (deg/min) Al, Si, P, S,

5 実験結果ならびに考察

5-1 脱塩・洗浄液のイオンクロマトグラフによる分析結果

陸前高田市にて採取した海水に含有される主要イオンのイオンクロマトグラフによる分析の結果, Na⁺, Cl⁻, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, および SO₄²⁻ が検出された (図2)。図3は No.1 浸漬 1 日目脱塩・洗浄液 (100 倍希釈) のイオンクロマトグラムであるが, 上記海水に含有される主要イオンが分析された。表1には脱塩・洗浄液から検出された6主要成分のうち, SO₄²⁻を除く5成分の定量分析値を示した。SO₄²⁻については含有量が微量で, No.2 および No.3 洗浄液のイオンクロマトグラムには未検出のものもあったため, 定量成分から除外した。表1から明らかなように, No.1 ~ 3 のいずれにおいても脱塩・洗浄回数を重ねるに従い, Na⁺, Cl⁻, K⁺, Mg²⁺, および Ca²⁺ の脱塩・洗浄液中の濃度はいずれも減量する。

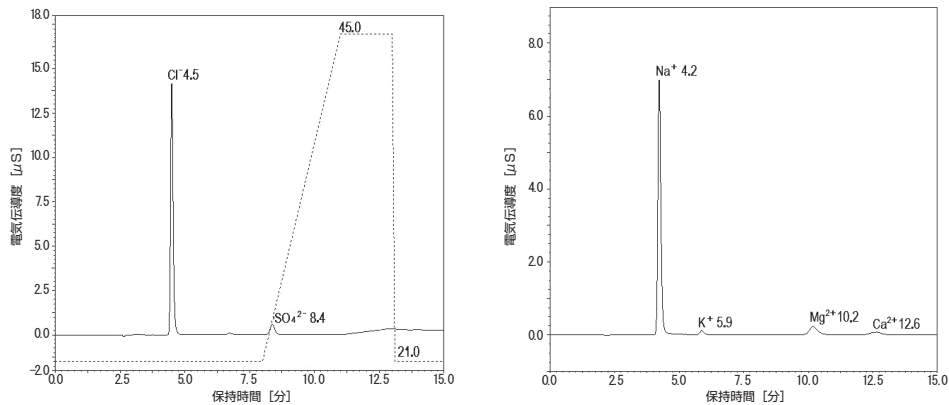


図2 陸前高田市採取海水 (2500 倍希釈) のイオンクロマトグラム
陰イオンクロマトグラム中の破線はグラジエント溶出法による KOH の濃度変化を示す (21-45 mmol/ℓ)。

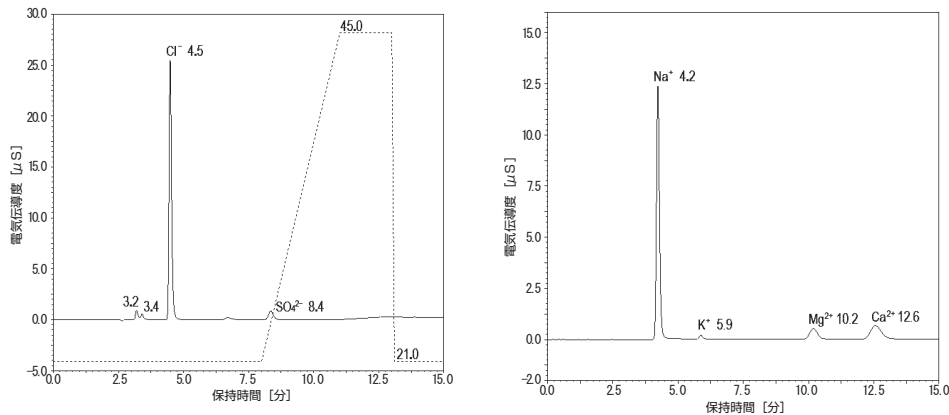


図3 No.1 浸漬 1 日目脱塩・洗浄液 (100 倍希釈) のイオンクロマトグラム
陰イオンクロマトグラム中の破線はグラジエント溶出法による KOH の濃度変化を示す (21-45 mmol/ℓ)。

図4は表1の分析結果と脱塩・洗浄措置の関係をグラフ化したものである。Ca²⁺、Mg²⁺を除く3成分は3資料とも三回目の洗浄で一回目の洗浄液の10%以下の濃度になり、No.1 および No.2 は一回目の超音波洗浄処理で、No.3では4日目の水道水浸漬で、水道水

(表 1Rf2) とほぼ同程度の濃度にまで減量する。Ca²⁺も最終的に精製水による超音波洗浄処理後水道水よりも低いレベルに達するが、他の4成分とは異なりそれまでは水道水よりも高いレベルのまま推移する。

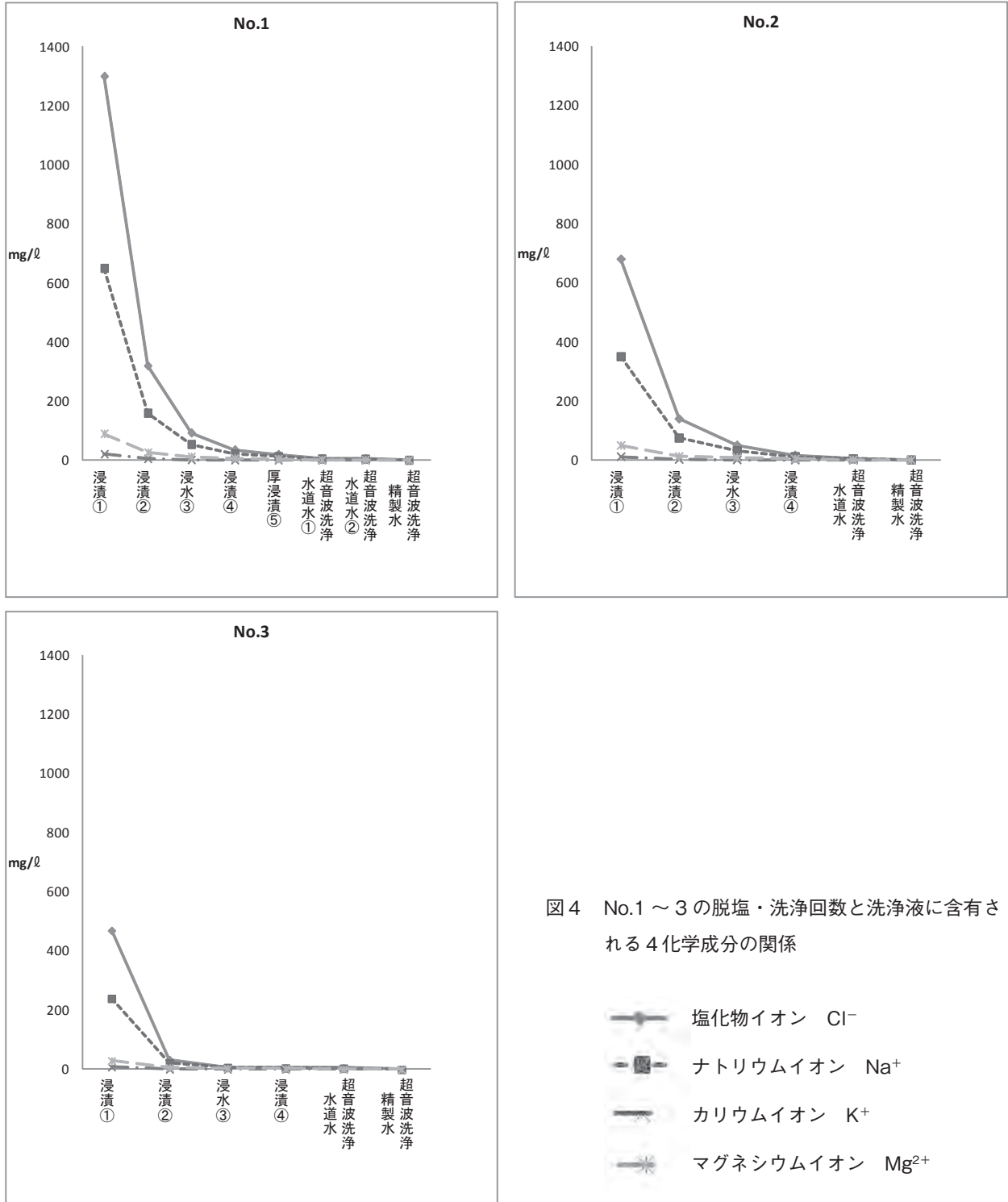


表2はレスキューされた『定留』(No.7・8) および和綴本 (No.9・10) の脱塩・洗浄液中に含有される5成分のイオンクロマトグラフによる定量分析値、図5は表2を図4と同様にしてグラフ化した図である。資料厚の点でNo.7・8はNo.1に、No.9・10はNo.3に近い。

表2および図5から明らかなように、No.7・8の精製水を用いた超音波洗浄機による残液のNa⁺、Cl⁻、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺濃度はNo.1の超音波洗浄機による残液と、No.9・10ではNo.3の超音波洗浄機による残液とほぼ同レベルである。

表1 製作した堅帳 (No.1～3) 脱塩・洗浄液のイオンクロマトグラフ測定結果 (mg/ℓ)

資料番号	資料名	脱塩・洗浄工程	塩化物イオン (Cl ⁻)	ナトリウムイオン (Na ⁺)	カリウムイオン (K ⁺)	マグネシウムイオン (Mg ²⁺)	カルシウムイオン (Ca ²⁺)			
No.1	堅帳150丁 (厚さ 3.7cm)	1日目	1300	650	21	90	110			
		2日目	320	160	5.3	26	53			
		水道水浸漬	3日目	93	54	1.7	12	47		
			4日目	36	22	1	6.4	29		
			5日目	20	13	0.6	4.3	20		
			水道水1回目	6	4.8	0.4	1.4	6.7		
		超音波洗浄	水道水2回目	5.2	4.3	0.4	1.3	5.7		
			精製水	0.7	0.5	n. d.	0.2	1.1		
		No.2	堅帳100丁 (厚さ 2.3cm)	1日目	680	350	12	50	53	
				2日目	140	75	2.7	13	30	
水道水浸漬	3日目			51	32	1	8.7	28		
	4日目			17	12	0.6	4.6	19		
	水道水			5.3	4.5	0.3	1.4	6.1		
	超音波洗浄			精製水	1.2	1	< 0.1	0.5	2.2	
No.3	堅帳50丁 (厚さ 1.0cm)			1日目	470	240	8.2	30	32	
				2日目	33	22	0.9	6	16	
				水道水浸漬	3日目	6.6	6.7	0.4	3.9	17
					4日目	5.1	4.8	0.4	2.8	14
		水道水	4.9		4.2	0.4	1.3	5.4		
		超音波洗浄	精製水		< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.6	
		No.4	製作に使用した楮紙	—	—	—	—	—		
		No.5	洗浄・乾燥処理後 No.1から採取した楮紙	—	—	—	—	—		
		No.6	海水損させた後そのまま乾燥処理した楮紙	—	—	—	—	—		
		Rf1	海水	—	—	20000	10000	330	1200	320
Rf2	水道水	—	—	5.2	4.1	0.4	1.1	4.9		
Rf3	精製水	—	—	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.		

表2 実資料 No.7～10 脱塩・洗浄液のイオンクロマトグラフ測定結果 (mg/ℓ)

資料番号	資料名	脱塩・洗浄工程	塩化物イオン (Cl ⁻)	ナトリウムイオン (Na ⁺)	カリウムイオン (K ⁺)	マグネシウムイオン (Mg ²⁺)	カルシウムイオン (Ca ²⁺)			
No.7	定留 (厚さ 4.0cm)	1日目	850	440	61	65	52			
		水道水浸漬	2日目	180	110	14	19	33		
			3日目	60	39	5	9.1	24		
			4日目	21	15	1.7	4.6	16		
			水道水	6	5.6	0.4	1.3	6.3		
		超音波洗浄	精製水	0.8	0.9	0.1	< 0.1	0.7		
No.8	定留 (厚さ 5.4cm)	1日目	1200	590	76	110	110			
		2日目	340	190	25	34	57			
		水道水浸漬	3日目	160	93	12	19	38		
			4日目	74	40	5.5	7.8	21		
			水道水1回目	33	23	2.1	4.4	12		
			超音波洗浄	水道水2回目	18	14	1.2	2.8	9	
			精製水	6.4	4.7	0.6	0.3	2.1		
		No.9	和綴本 (厚さ約0.5cm)	1日目	370	190	17	20	10	
				水道水浸漬	2日目	11	7.5	0.9	2.2	5.7
					3日目	8	6	0.7	2.6	7.3
4日目	5.7				4.4	0.5	1.5	6.9		
水道水	4.3				4	0.4	1	5		
超音波洗浄	精製水			0.2	0.2	< 0.1	< 0.1	0.8		
No.10	和綴本 (厚さ約0.5cm)	1日目	100	54	11	7.2	16			
		水道水浸漬	2日目	7.3	5.4	0.9	2	8.8		
			3日目	5.3	3.9	0.5	1.6	8.5		
			4日目	4.7	3.7	0.4	0.9	7.5		
			水道水	4.3	3.9	0.3	0.9	5		
		超音波洗浄	精製水	0.9	0.7	0.1	< 0.1	0.8		

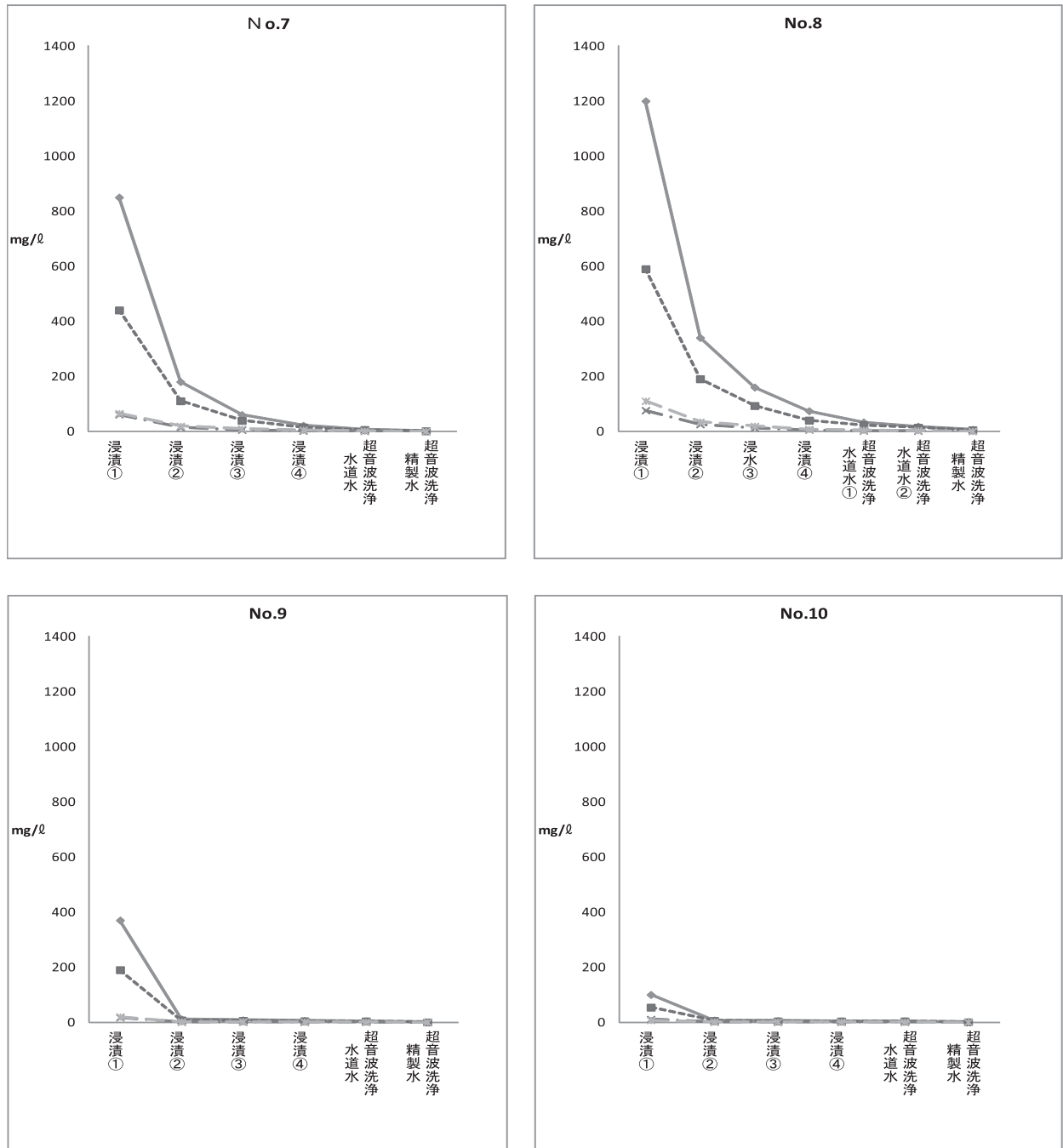






図5 No.7～10の脱塩・洗浄回数液と洗浄液に含有される4化学成分の関係

-  塩化物イオン Cl⁻
-  ナトリウムイオン Na⁺
-  カリウムイオン K⁺
-  マグネシウムイオン Mg²⁺

5-2 堅帳の製作に使用した楮紙の表面分析結果

5-1では海水損資料から脱塩・洗浄液中に溶出される主要イオン成分に着目し議論を進めた。脱塩効果をより確かなものにするためには、脱塩・洗浄前と洗浄後の海水損資料そのものに含有される化学成分を調べる必要がある。

図6は堅帳の製作に使用した楮紙 (No.4), 人為的に海水損させた後真空凍結乾燥法によって強制乾燥したNo.6, および脱塩・洗浄処理を行った後乾燥させたNo.1から採取した楮紙 (No.5) に含有される, Cl, Na, およびK濃度分布のEPMAによる分析結果を示した。No.6には高レベルのCl, Na, およびKが含有さ

れているが, No.5はNo.4とほぼ同レベルにまで低減されている。図7に示すNo.5およびNo.6の蛍光X線分析結果からも同様のことが言える。

5-1および上記分析結果は、文化財にとって有害成分とされている塩化物イオンの除去という点に限定すると、表1・2に示す洗浄処理によって一定の脱塩効果が得られることを示している。厚さ1~3cmの古文書では4日間(24時間浸漬を4回)、厚さ3~5cmでは5日間(24時間浸漬を5回)脱塩・洗浄処理を実施することにより、それぞれの資料中に含有される塩化物イオン濃度を概ね、水道水に含有される塩化物イオン濃度よりも低いレベルまで下げることができる。

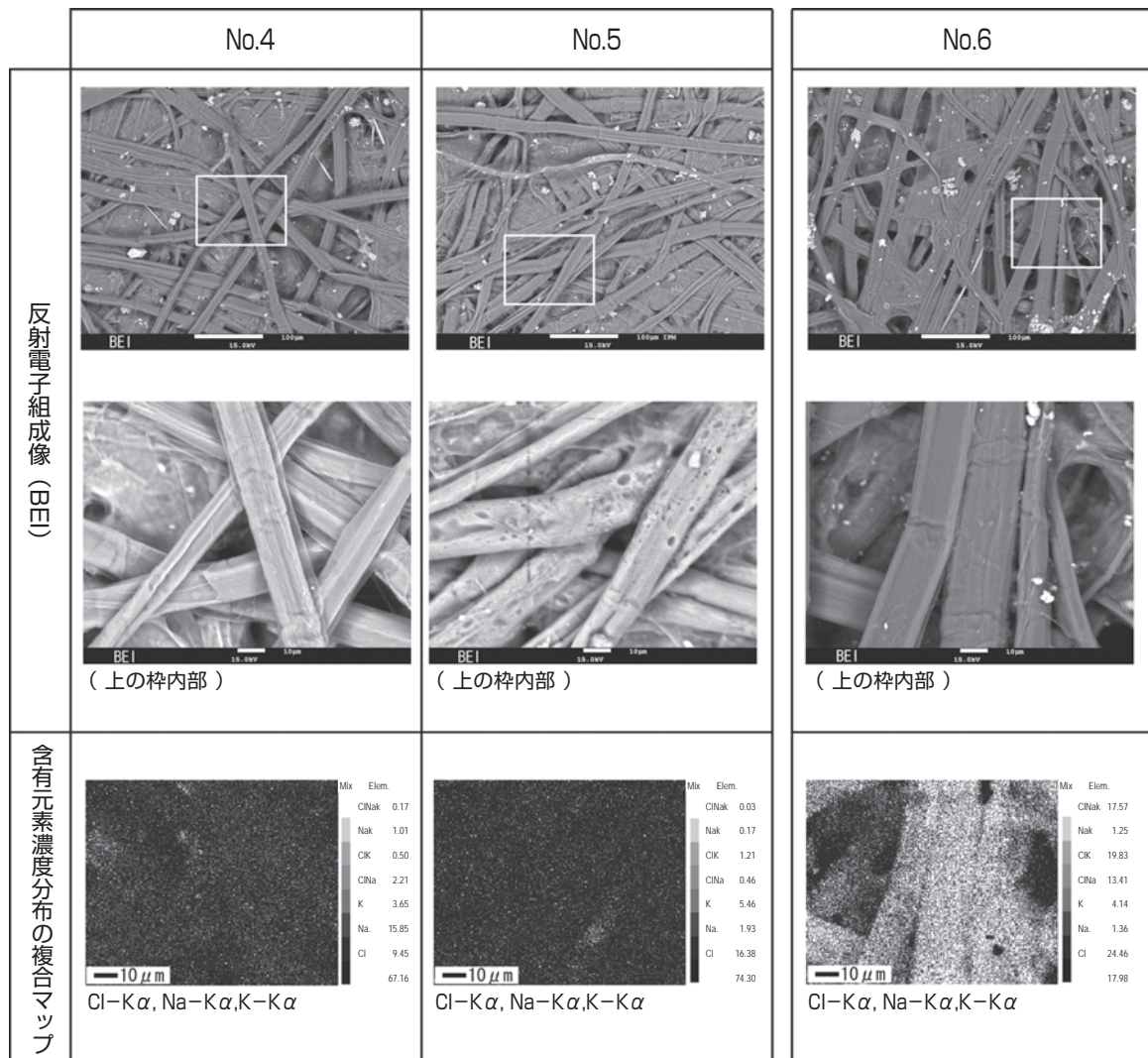


図6 No.4~6に含有される元素濃度分布のEPMAによる分析結果

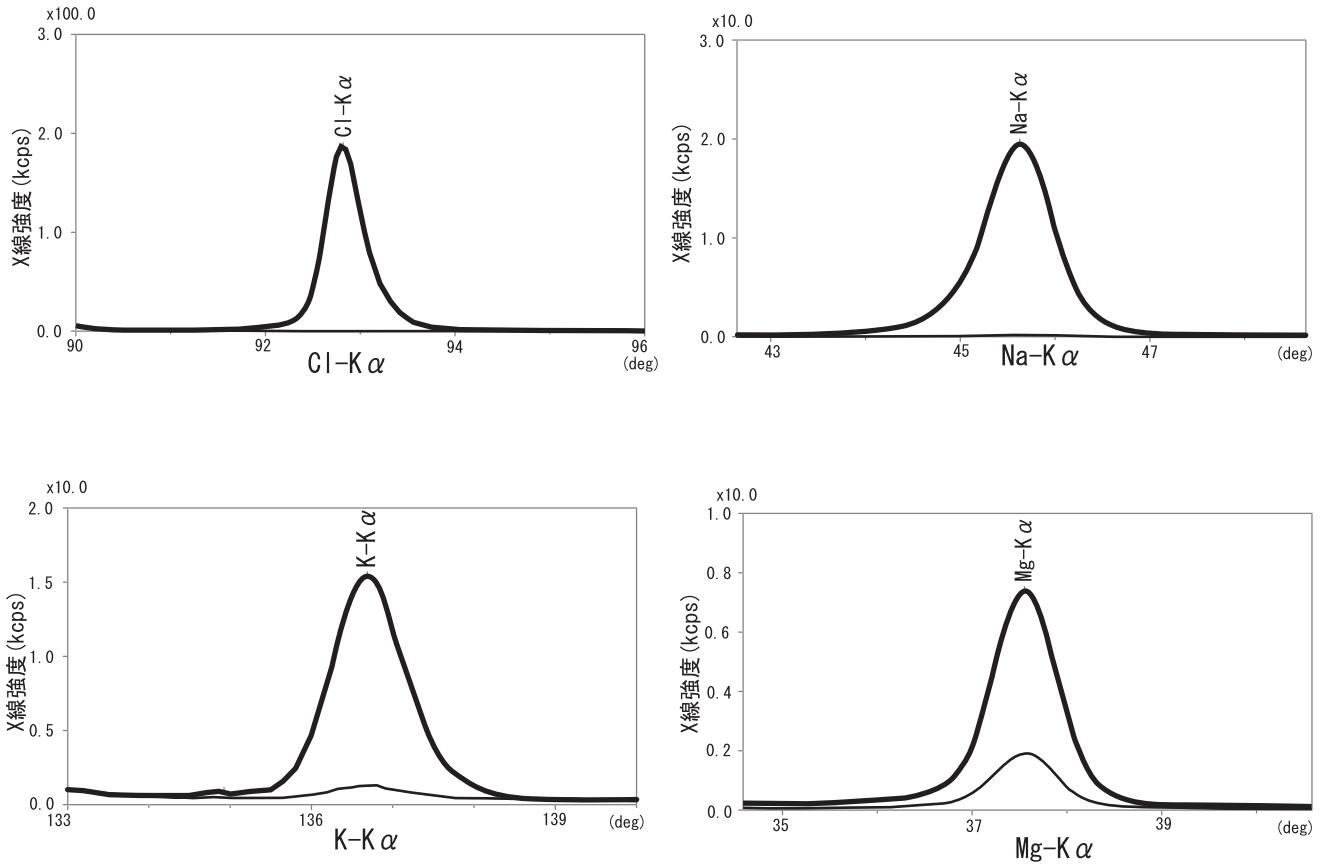


図7 No.5 および No.6 の蛍光 X 線による分析結果
太線 (—) = 海水損後乾燥させた楮紙, 細線 (—) = 脱塩・洗浄した楮紙.

なお, No.5 の繊維表面にはところどころに微細な空隙が観察された. No.4 の繊維表面にはみられないことから, 海水損または海水損後の洗浄によって生じた損傷の可能性がある. 後者の場合脱塩・洗浄法の更なる改良の必要があるが, この点については今後空隙成因の解明を図りながら検討したい.

No.7 の陰イオンクロマトグラム (図8) には, 保持時間 3.2 分付近に微小ピークが確認された. 同様のピークは No.8 および No.1 ~ 3 でも観察されたが, No.9・10 では見られない. 当該ピークは保持時間の点で, 有機酸イオン (酢酸イオン, ギ酸イオン等) と推定され,⁸⁾ 紙製作時または修復時に使用された糊の分解生成物に起因する可能性がある. 上記微小ピークの特定とその成因については, 今後さらなる調査によって解明すべき課題である.

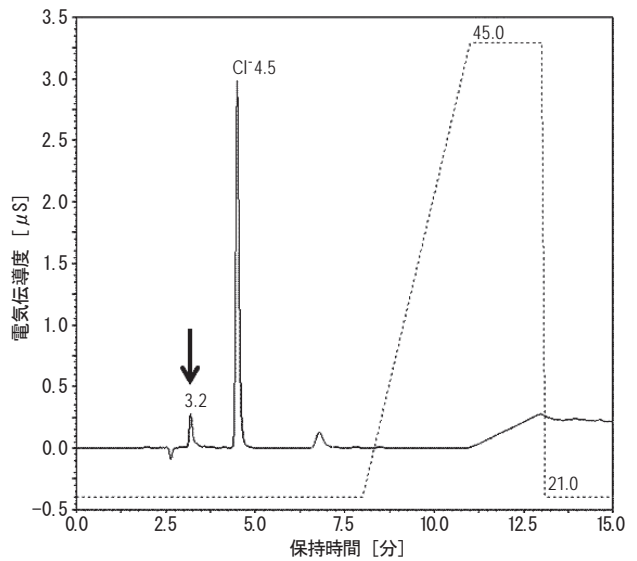


図8 No.7 浸漬 1 日目脱塩・洗浄液 (500 倍希釈) の陰イオンクロマトグラム
矢印は有機酸イオンの可能性があるピーク.

6 まとめ

2011年3月11日の東日本大震災によって海水損した、岩手県陸前高田市立図書館所管古文書の安定化処理法、とりわけその脱塩処理方法について述べてきた。これまでの調査結果をまとめると以下のとおりとなる。

- ① 楮紙を用いて製作した150丁、100丁、および50丁の堅帳を陸前高田市内から採取した海水で3週間海水損させた後、水道水中への浸漬、水道水および精製水を用いた超音波洗浄処理を施すことにより、3資料とも最終の洗浄液に含有される Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の5成分の濃度については、洗浄に使用した水道水中の濃度よりも低レベルにすることができた。実際にレスキューした『定留』および和綴本でも同様の結果が確認された。
- ② 洗浄処理した①の堅帳150丁から摘出した試料と製作に使用した楮紙、および楮紙を別途海水損させ真空凍結乾燥処理した試料をEPMA分析した結果、洗浄後の楮紙に含有されるCl、Na、K濃度は製作に使用された楮紙とほぼ同じレベルまで減少していることが確認された。別途行われた蛍光X線分析においても同様の結果が得られた。
- ③ ①および②に基づけば、厚さ1～3cmの古文書では4日間(24時間浸漬を4回)、3～5cmでは5日間の脱塩・洗浄時間を設け、その後超音波洗浄処理を施すことにより、水道水に含有される塩化物イオン濃度を下回る脱塩効果を見込むことができる。
- ④ No.7・8の『定留』のクロマトグラムには有機酸(ギ酸、酢酸)イオンの存在が推定された。紙の製作またはその後の修復に使用された糊の変質に起因する可能性がある。検出された物質の同定とその除去については今後の課題である。

一連の調査によって、海水損した古文書を水道水に浸漬し、さらに水道水および精製水による超音波洗浄処理を施すことによって、一定の脱塩効果が得られることが確認された。レスキューされた古文書には海底に堆積していたヘドロや、津波が資料に達するまでに巻き込んだ様々な物質が固着している。加えて、古文書の中にはカビが発生し腐朽が相当に進んだ資料もみられる。レスキュー資料の長期にわたる安定的保管を可能にするためには、脱塩に加え、カビやヘドロを

はじめとする様々な固着物質を除去するための対策を講じる必要がある。この点についても今後基礎実験を行い、有効な解決策を見出していきたいと考える。

謝辞

本調査を遂行するに当たり、岩手県工業技術センター環境技術部主任専門研究員小野元氏からは、イオンクロマトグラフ測定のご協力と、データ解析についてご助言をいただいた。またリガク株式会社X線解析事業部WDXグループ大阪分析センター山川俊一郎氏、森川敦史氏からは、蛍光X線分析装置による測定にご協力をいただいた。厚く御礼申し上げる。

註

- 1) 2011年3月30日陸前高田市教育委員会から岩手県一関市博物館に、陸前高田市立図書館特別書庫に収蔵されていた岩手県指定文化財・吉田家文書および関係文書のレスキュー要請があった。4月1日、一関市博物館が陸前高田市関係者と現地で吉田家文書を救出し、一関市博物館に搬出した。その後一関市博物館から岩手県立博物館に、レスキューされた古文書の安定化処理と市立図書館に残っている資料のレスキューが要請された。岩手県教育委員会と協議し、4月2日および3日の両日、岩手県教育委員会、公益財団法人岩手県文化振興事業団埋蔵文化財センター、一関市博物館、陸前高田市および岩手県立博物館の職員により被災古文書の救出が行われた。
- 2) 脱塩処理を施すことなく乾燥した資料が再び湿気を帯び、資料表面にカビが発生するという現象や、海水損した資料が数カ月経過した後も湿ったまま乾かないといった現象が確認されている。
- 3) 2011年6月に、被災した陸前高田市立図書館2階に放置され、廃棄予定とされていた資料群の中から選別した資料である。
- 4) 保存科学の研究者の助言に基づき洗浄可能な資料の除菌を目的として、2011年10月以降本格導入した。
- 5) ポリプロピレン製のカゴに吸水シートを敷き、その上に洗浄後脱水した資料を置き自然乾燥する(図1の8)。資料No.1、2およびNo.4、5を室温24～26℃、相対湿度28～34%の室内に6日間置いたところ、資料No.1で1412g No.2で1093g、

No.7 で 1273g, No.8 で 1688g 減少した.

- 6) 本来は No.1 ~ 3 の海水損後, それぞれの資料からサンプルを摘出すべきであるが, 堅帳の開閉が難しく資料形状を損ねる心配があったため, 今回は堅帳からの試料摘出は見合わせた.
- 7) 使用した試薬は次の通り. 関東化学株式会社 Cat. No. 01856-96 陰イオン混合標準液Ⅳ, 関東化学株式会社 Cat. No. 07197-96 陽イオン混合標準液Ⅱ, 和光純薬工業株式会社 133-1189 陰イオン混合標準液Ⅰ, 関東化学株式会社 Cat. No. 37821-2B ナトリウム標準液.
- 8) 岩手県工業技術センター小野元氏のご教授による.

参考文献

- 坂本勇 (2010) インドネシア・アチェ州からの報告と危機管理. 日本土地家屋調査士会連合会『会報』4月号, pp 5-11.
- 東嶋健太・江前敏晴・五十嵐圭日子・堀千明・磯貝明 (2011) 水害被災した紙文化財の塩水を用いた緊急保存法の開発. 第78回紙パルプ研究発表会講演要旨集, 紙パルプ技術協会.
- 防府市教育委員会, 「版本大般若経」修理指導委員会事務局編 (2011) 『「版本大般若経」保存修理事業報告書: 山口県指定有形文化財』, 東大寺別院周防阿弥陀寺
- 日本工業規格 (JIS) K 0127, イオンクロマトグラフ分析通則 (1992)
- 日本工業規格 (JIS) K 0102, 工場排水試験方法 (2008)

要旨

海水損した岩手県陸前高田市立図書館所蔵古文書の有効な脱塩処理方法について, 市販されている楮紙を用いて製作した堅帳および実際にレスキューされた資料を用いて調査した. 製作した堅帳を陸前高田市内から採水した海水で海水損させ, 脱塩・洗浄処理した際に排出される洗浄液中に含有される陽イオンおよび陰イオンをイオンクロマトグラフで分析した. さらに, 人為的に海水損させた後未洗浄のまま乾燥した楮紙, 海水損後脱塩・洗浄処理し真空凍結乾燥した堅帳から採取した楮紙, および実験用堅帳の製作に使用した楮紙を EPMA および蛍光 X 線分析した. その結果, 古文書の厚さに応じ洗浄条件を変えることによって, 一定の脱塩効果が得られることが確認された. 実験用堅帳とほぼ同じ資料厚の定留および和綴本を, 堅帳と同じ方法で脱塩・洗浄処理した際に排出された洗浄液を堅帳と同様の方法で分析したところ, 堅帳とほぼ同じ脱塩・洗浄効果が得られることを確認できた.

キーワード: 定留, 海水損, 脱塩処理, イオンクロマトグラフ, 表面分析