

国立国会図書館における
平成 21 年度の大量脱酸性化処理試行に関する結果報告

平成 22 年 12 月

国立国会図書館収集書誌部

はしがき

19世紀半ば以降に発行された本のページが茶色に変化し、ぼろぼろになって崩れていく、いわゆる「酸性紙問題」は我が国でも1980年代に入り、紙資料を扱う図書館員・文書館員等の中で深刻な問題として認識されるようになった。納本図書館である国立国会図書館は、国内で刊行される出版物を国の文化的遺産として、可能な限り長く、良い状態で保存する責務を負っている。酸性紙問題は看過することができない問題であり、これまでに様々な取組を行ってきた。平成21(2009)年度には国内で実用化されている大量脱酸性化処理の二つの処理方法を試行し、その有効性、安全性等について調査した。本報告書は、その結果を取りまとめたものである。

大量脱酸性化処理については、それが実用化され始めた1990年代以降、特に国外において多くの調査が行われており、その結果は多数の文献で紹介されている。その多くが特定の複数の処理方法について比較評価したものである。今回の調査では、それらの先行事例を参考にして調査を行った。

本報告書が大量脱酸性化処理に関心を持つ関係各位の参考となれば幸いである。

平成22年12月

国立国会図書館収集書誌部資料保存課

目次

はしがき	1
1 酸性紙の劣化と保存対策	2
2 大量脱酸性化処理方法について	2
3 国立国会図書館における取組	5
4 平成21年度の大量脱酸性化処理の試行について	6
5 調査結果	10
6 まとめ	15
別紙(1)	
別紙(2)	

1 酸性紙の劣化と保存対策

19世紀以降に紙が大量生産されるようになると、安価なインクのにじみ止め処理として、ロジン（松やに）と硫酸ばん土（主成分は硫酸アルミニウム）による処理が普及する。製紙過程で添加された硫酸ばん土が原因となり、pHの低い酸性の紙が作られ、結果として酸性紙の劣化問題¹が生じている。

酸性紙により作られた資料の劣化は、日本より酸性紙を早くから使用していた欧米でより深刻である。1982年に米国のエール大学図書館が行った蔵書の劣化調査では、所蔵資料のうち約30%が劣化して使用できない状態にあった。国内刊行資料の場合、1985年に国立国会図書館（以下「当館」という。）が行った調査では、1870年以降に刊行された所蔵資料のうち1940～50年代刊行のものに劣化が著しい傾向があった。これは、紙の酸性度に加えて、太平洋戦争前後の物資不足のため、原料に低品質のパルプが使われたことが原因と推測される。欧米では、機械パルプ²の使用が普及した19世紀後半に刊行された資料の劣化が著しい傾向にある。

蔵書の劣化状況が把握されるようになった1980年代以降、各国の図書館では、酸性紙資料の劣化の問題に対して、主として以下の三つの保存対策を行ってきた。

第一に、これ以上、酸性紙の資料を増やさないために、今後作られる資料への中性紙の使用を推進する。

第二に、既にある酸性紙でできた資料の劣化を抑制するために、脱酸性化処理技術の開発・導入を推進する。脱酸性化処理とは、紙の中の酸をアルカリ物質により中和する処理のことをいう。劣化により失われた紙の強度を回復するのではなく、将来の劣化を抑制する方法である。したがって、劣化が進行しておらず、ある一定の強度が保たれている資料に対して行うことが、より効果のある予防的対策となる。手作業により一点一点行う方法と機械による大量処理がある。機械による方法は、大量脱酸性化処理(Mass deacidification)という。

第三に、既に劣化が進み、取扱いも難しいような資料はメディア変換して、資料そのものの保存ではなく、資料の内容を代替物で保存し利用に供する。

以上の三つの対策に加えて、酸性紙であるか否かに関わらず、紙資料を良い状態で長期に保存するには、適切な環境において保管することが不可欠な要件である。

2 大量脱酸性化処理方法について

¹ 酸性紙の劣化は主として、硫酸ばん土に由来する酸が触媒となって加水分解がおこり、紙を構成するセルロースが切れるためと考えられてきた。しかし、それだけでなく、セルロースの酸化分解、光による劣化、熱分解、湿度変化および酸による繊維内結合の促進などによるとの指摘がある。また、劣化が問題となっている酸性紙では、強い酸性であることに加え、原料に低品質のパルプが使われていたことも急激な劣化の要因とされる。

² 木材を機械的に細かく砕いて、紙の原料となるパルプを作ったもの。不純物を多く含む。

1980年代前後から、図書館等が所蔵する大量の酸性紙資料を機械で効率的に処理することを目的として、本格的に大量脱酸性化処理の技術開発が行われるようになった。現在は複数の処理方法が実用化段階に入っており、各国の図書館においても、資料保存対策の一環として実施されている。

現在、世界で実用化されている代表的な大量脱酸性化処理を表 2 に示す。このうち、国内で実用化されているブックキーパー法 (Bookkeeper、以下「BK 法」という。) 及び乾式アンモニア・酸化エチレン法 (Dry Ammonia Ethylene Oxide Process、以下「DAE 法」という。) について以下に説明する。

(1) BK 法³

BK 法は、米国のプリザベーション・テクノロジーズ社が開発した方法で、国内では平成 20 (2008) 年から操業を開始した (本社は米国にあり、平成 4 (1992) 年から操業開始)。処理は、不活性な非水溶液中に酸化マグネシウム (1 μm 以下の微粒子) を分散させた処理液を用いて行う。この処理液に資料を浸した後、液体を気化させるとアルカリ物質である酸化マグネシウムの粒子だけが紙繊維の間に残留する。前処理や後処理は不要で、資料を専用の器具に固定するか、又はカセットに収納した後、処理液の入ったトリーターと呼ばれる機械に入れて処理する。

資料の状態や形状に合わせて垂直型トリーター (資料を垂直に固定して扇状に広がるように工夫した器具を円筒形の容器の中に挿入し処理液に浸す。) と水平型トリーター (垂直型トリーターに固定できない一枚物等を専用のカセットに収納し機械へ水平にセットして処理液に浸す。) を使い分ける。垂直型トリーターの場合、1 回の脱酸性化処理に要する時間は 2 時間で、30×20 cm 以内の図書の場合は一度に 18 冊の処理が可能である。

品質管理のために、処理資料に一定の割合 (10%) でテスト紙 (中性のコットンペーパー) を挿入して処理前後の pH 及びアルカリ残留量を測定している。

処理に不向きとされる資料は、ぜい弱な資料 (処理による破損のおそれがあるため)、塗工紙 (コート紙) (脱酸性化の処理剤が定着しないため)、大型資料 (専用の器具に固定又はカセットに収納できないため)、一枚物 (折り畳まれていると脱酸性化の処理剤が十分浸透しないため)、シアノタイプ・ジアゾタイプ感光紙⁴ (変色のおそれがあるため) 等である。写真は処理しても問題はないが効果もないとされている。詳細は別紙 (1) を参照のこと。

³ 岡田曠吉、横島文夫「紙の酸性劣化と脱酸性化技術—大量脱酸による現物資料の予防的保存」『アーカイブズ』28, 2007.4, pp55-61. <<http://www.archives.go.jp/about/publication/archives/028.html>> (last access 2010.12.8 「以下同じ」); 「ブックキーパー大量脱酸システム Mass Deacidification for Libraries and Archives 2007」株式会社プリザベーション・テクノロジーズ・ジャパン作成パンフレット。

⁴ 本稿では複写方法の違いにより、いわゆる青図や青写真と呼ばれる感光紙に鉄化合物を使用したものを「シアノタイプ感光紙」、いわゆる青焼きと呼ばれる感光紙にジアゾ化合物を使用したものを「ジアゾタイプ感光紙」と呼称した。

(2) DAE 法⁵

DAE 法は、国内で研究・開発され、平成 11（1999）年から本格的に操業を開始した。処理は、紙の内部までアンモニアガスを行き渡らせた後、酸化エチレンガスを導入すると、反応により、酸を中和するアルカリ物質としてエタノールアミン類が紙の内部に生成される。

脱酸性化処理そのものに要する時間は 48 時間である。この他に前処理として資料中の水分をできるだけ除去するための真空処理、後処理として残留ガス除去作業を行う必要がある。資料の搬出から納品までの所要日数は約 45 日である。資料の搬出入用も兼ねるプラスチックコンテナ（W485×L327×H306mm）に入れた後、コンテナごとチェンバー（処理庫）へ入れて処理を行う。チェンバー当たりの 1 回の処理量はコンテナ 72 ケース、重量では 2,000kg までとされている。

品質管理のために、処理ごとにテストブック（酸性上質紙）をチェンバーに入れて、処理前後の pH 及びトリエタノールアミンの生成量を測定している。

処理に不向きとされる資料は、塩基性染料による着色が施された紙（変色のおそれがあるため）、シアノタイプ・ジアゾタイプ感光紙（劣化のおそれがあるため）、皮革類（一部変色、ひび割れするものがあるため）、写真（退色のおそれがあるため）等である。また、若干不向きとされるものとして上更紙・新聞紙・仙花紙（黄変が目立つ傾向があるため）、トレーシングペーパー（シワが出るおそれがあるため）、袋に入った資料（白色度低下のおそれがあるため）がある。詳細は別紙（2）を参照のこと。

表 2 代表的な大量脱酸性化処理方法

処理方法	方法	処理剤	処理会社、主要な実施機関等
ビュッケブルグ法 (BCP 法)	水溶液を用いた液相処理。機械による一枚物資料の処理。インクのにじみ止め及びメチルセルロースによる強化処理も同時に行う。	炭酸水素マグネシウム	処理会社：ネーション社 実施機関：ローワーザクセン州立公文書館
BK 法 (ブックキーパー法)	非水溶液を用いた液相処理 (分散液型)	酸化マグネシウム	処理会社：ブリザバージョン・テクノロジーズ社 実施機関：米国議会図書館、オランダ国立図書館、アジア経済研究所図書館、さいたま市立大宮図書館

⁵ 須藤猛彦「酸性紙の大量脱酸性処理 乾式アンモニア・酸化エチレン法<DAE 法>の実用化とその評価について」『アーカイブズ』29, 2007.7, pp.51-54. <<http://www.archives.go.jp/about/publication/archives/029.html>>; 「DAE 法による紙資料の大量脱酸性処理」日本ファイリング株式会社作成パンフレット。

CSC Book Saver 法	非水溶液を用いた液相処理 (液体型)	炭酸化ジプロピオン酸マ グネシウム	処理会社：Conservación de Sustratos Celulosicos S.L. (スペイン)、PAL 社 (ド イツ) 実施機関：ドイツ国立図書館
DAE 法 (乾式アンモニア・酸 化エチレン法)	気相処理	アンモニアガス、酸化エチ レンガス	処理会社：日本ファイリング株式会社 実施機関：東京都立中央図書館、読売新聞 社
ペーパーセーブ法 (バツテル法)	非水溶液を用いた液相処理 (液体型)	マグネシウムエトキシド、 チタニウムエトキシド	処理会社：バツテル研究所 (ドイツ)、 ZfB 社 (ドイツ)、Nitrochemie 社 (スイ ス) 実施機関：ドイツ国立図書館、スイス国立 図書館

3 国立国会図書館における取組

当館では、酸性紙資料の保存対策として、これまでに、酸性紙資料の劣化状況調査⁶、酸性紙問題についてのシンポジウムの開催、中性紙使用率調査、中性紙普及のためのパンフレットの作成・配布、マイクロ化・デジタル化によるメディア変換等を行ってきた。この中で、昭和61(1986)年から開始した中性紙使用率調査では、当館が1年間に受け入れた国内刊行の新刊資料(図書、逐次刊行物)を対象として、無作為抽出により中性紙の使用状況を調べてきた。当初、中性紙の使用率は50%以下だったが、第19回(2007年)の調査では95%を超えるまでになり⁷、新たに刊行される資料の大部分が中性紙で作られるようになっていることがわかった。

大量脱酸性化処理に関しては、平成10(1998)年度及び平成11(1999)年度に当館所蔵の複本図書4,315冊を対象にDAE法による試行を行った。処理後の図書はpHの上昇とアルカリ物質の残留⁸から脱酸性化処理による中和効果が認められたが、一方で、紙の黄変や異臭の発生が指摘された。このため、平成15(2003)年度に処理済資料の安全性と処理の有効性に関する委託調査を行った⁹。調査から、処理済資料の安全性に問題がないことと、

⁶ 寺村由比子「国立国会図書館における資料の劣化状況-調査報告. シンポジウムの記録: 紙の劣化と図書館の保存」『図書館研究シリーズ』No.24, 1984, pp.165-176.

⁷ 「民間出版物の中性紙使用率95%に-第19回新刊資料中性紙使用率調査結果報告」『国立国会図書館月報』No.568, 2008.7, pp.20-26. <<http://www.ndl.go.jp/jp/publication/geppo/pdf/geppo0807.pdf>>

⁸ 脱酸性化処理においては、紙中の酸を中和することに加えて、将来的な酸による紙の劣化を防ぐために紙にアルカリ物質を残留させる。なお、この残留させたアルカリ物質(アルカリリザーブ又はアルカリバッファーという。)の量を測定したものをアルカリ残留量といい、ISO規格による測定では、紙の重さ当たりのアルカリ物質の量(モル、mol)で示す。この他にアルカリ物質の量を炭酸カルシウム(CaCO₃)の質量相当に置き換えて重量比で示す形式もある。アルカリ残留量0.2mol/kgがCaCO₃換算で1%に相当する。

⁹ 「国立国会図書館で実施した大量脱酸処理の試行に関する委託調査結果について」『ネットワーク資料保存』Vol.74, 2004.11, pp.9-10. <<http://www.ndl.go.jp/aboutus/pdf/dae.pdf>>

異臭の原因物質がアセトアルデヒドであると推定された。

その後、平成 17 (2005) 年度及び平成 18 (2006) 年度に当館所蔵の国内刊行図書の劣化調査¹⁰を行い、大量脱酸性化処理が有効と思われる酸性紙資料数の概数を算出した。

4 平成 21 年度の大量脱酸性化処理の試行について

(1) 試行の目的と内容

3 に述べたとおり、当館は、平成 10 (1998) 年度及び平成 11 (1999) 年度に、当時日本でただひとつ、実用化されていた DAE 法による試行を行った。その後、平成 20 (2008) 年に入り国内で BK 法が操業を開始したことを受けて、当館所蔵資料への大量脱酸性化処理の適用の検討に資することを目的に、平成 21 (2009) 年度に BK 法及び改善された DAE 法の試行を行うこととした。

試行の内容は、当館所蔵の国内刊行物の複本資料を対象に、BK 法及び DAE 法による大量脱酸性化処理を施し、処理済資料に対して、当館職員による状態の確認及び外部調査機関による大量脱酸性化処理の有効性調査と処理済資料の安全性調査を行った。有効性調査は国立大学法人東京農工大学に、安全性調査は株式会社住化分析センターに委託した。

(2) 処理内容

処理委託先及び委託内容等を表 4-1 に、処理資料内訳を表 4-2 に示す。処理資料は、中性紙チェックペン及び上質・中質紙チェックペン（いずれも株式会社日研化学研究所製）を用いて、あらかじめ本文紙の pH と種類を調査した。加えて、当館所蔵の複本資料からは、処理会社からあらかじめ処理に不向きと指摘されている資料を除いて委託した。所蔵資料のほかに、処理の効果や副作用を観察するため、テスト用資料（所蔵資料ではなく、破壊試験が可能なもの）を用意し、図書や新聞、地図、処理に不向きな資料等、様々なタイプの資料を含めた。

表 4-1 処理委託先及び処理内容等

	BK 法	DAE 法
処理会社	株式会社プリザーベーション・テクノロジー・ジャパン	日本ファイリング株式会社
処理施設の所在地	埼玉県さいたま市	茨城県常総市
委託数量	162 冊	4 ケース (160 冊) ¹¹
委託期間	平成 21 年 9 月 4 日～10 日	平成 21 年 8 月 5 日～9 月 11 日

¹⁰ 『国立国会図書館所蔵和図書（1950～1999 年刊）の劣化調査報告』（図書館調査研究レポート；no.8）2008, 55p. < <http://current.ndl.go.jp/report/no8> >

¹¹ 受注はプラスチックコンテナ単位で行われ、1 ケースあたり A5 判で約 40 冊入る。

委託内容 (共通)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 書架から資料を取出し、搬出入用ケースに詰める ・ 処理施設への資料搬出 ・ 脱酸性化处理 ・ 処理施設からの資料搬入 ・ 搬出入用ケースから資料を取出し、書架への排架 ・ 処理成績書の提出
--------------	---

表 4-2 処理資料内訳

		BK 法	DAE 法
当館所蔵の複本資料	1950～80 年代刊行和図書	116 冊	117 冊
	国会会議録	6 冊	6 冊
テスト用資料（図書、雑誌、新聞、地図（ジアゾタイプ感光紙）、コート紙、中性紙、トレーシングペーパー、和装本、革装本、合冊製本資料、保存箱入り資料、標示ラベル、タトルテープ、付箋紙、ボールペンや蛍光ペンによる書き込み）		40 冊	37 冊
合計		162 冊	160 冊

(3) 調査項目

調査項目一覧を表 4-3 に示す。検討にあたっては、米国議会図書館の大量脱酸性化处理仕様書¹²及び英国 INFOSAVE プロジェクト¹³での調査項目を参考とした。調査は、処理済資料及び未処理資料を比較して行った。内容は、以下のとおりである。なお、有効性調査及び処理済資料の安全性調査の詳細は「[大量脱酸性化处理の有効性調査－経年図書に対する脱酸性化处理の効果に関する調査－報告書](#)」¹⁴及び「[大量脱酸性化处理済資料の安全性に関する調査－報告書](#)」¹⁵を参照のこと。

① 処理済資料の状態確認及び各種材料への影響調査

処理済資料の状態を確認するために、職員が視覚、触覚により、極端な変色や変形、紙質の変化等の有無を調査した。また、各種材料への影響については、テスト用資料を用い

¹² *Library of Congress: technical specifications for mass deacidification*, 2004, 115p. <<http://www.loc.gov/preserv/MassDeacidification.pdf>>

¹³ *INFOSAVE project report: saving our national written heritage from the threat of acid deterioration*, The Council for Museums, Archives and Libraries, 2003, 56p. <<http://www.bl.uk/blpac/pdf/infosave.pdf>>

¹⁴ 岡山隆之（東京農工大学）『大量脱酸性化处理の有効性調査－経年図書に対する脱酸性化处理の効果に関する調査－報告書』2010, 119p. <http://www.ndl.go.jp/jp/aboutus/data/deacid_h21_rep2.pdf>

¹⁵ 住化分析センター『大量脱酸性化处理済資料の安全性に関する調査－報告書』2010, 47p. <http://www.ndl.go.jp/jp/aboutus/data/deacid_h21_rep3.pdf>

て、未処理及び処理済資料の状態を職員が視覚、触覚により比較した。

② 複写及びデジタル化への影響

任意の処理済資料（国会会議録）により、資料利用に対する影響を検証するため、複写及びデジタル化を試みた。

③ 色差測定

脱酸性化処理による色変化を調査するため、携帯用分光色差計（ビック・ガードナー社製スペクトロ・ガイドスフェアグロス CD-6834）を用いて、同一資料の表紙及び本文紙の同一箇所の色を処理前後に測定し、処理前と処理後の色差を求めた。

④ 変色・手触り・臭いの評価

先行調査において、BK 法及び DAE 法の副作用として変色、手触りの変化、異臭の指摘¹⁶がある。これらの指摘を調査するために、処理済資料を用いて、職員 34 名による変色・手触り・臭いの 3 項目について評価を行った。評価は、任意の 14 冊（BK 法 7 冊、DAE 法 7 冊）について行い、項目ごとに、資料一点ずつを未処理の同一タイトルの複本資料と比較した際の違いの程度を 4 段階（①ない、②少しある、③かなりある、④非常にある）で評価した。その後、違いがあるとした場合、その違いが閲覧時を想定してどの程度気になるかを 6 段階（①気にならない、②ほとんど気にならない、③あまり気にならない、④少し気になる、⑤かなり気になる、⑥非常に気になる）で評価する方法をとった。

⑤ 有効性調査

BK 法及び DAE 法の大量脱酸性化処理としての有効性を調査した。調査は処理済のテスト用資料及び同一タイトルの未処理資料の本文紙を用いて行った。本文紙に加速劣化処理（ISO 規格に準拠した乾式法、湿式法、密封法の 3 条件）による人工劣化を施した後、劣化度評価のために各種測定を行った。測定項目は、紙の坪量¹⁷、色（ISO 白色度及び L*a*b* 値による色調）、強度（引裂強さ¹⁸、耐折強さ¹⁹、アコースティック・エミッション法²⁰による劣化度の測定）、pH²¹（冷水抽出法による値（以下「pH（冷水抽出法）」という。）及び

¹⁶ *INFOSAVE project report: saving our national written heritage from the threat of acid deterioration*, The Council for Museums, Archives and Libraries, 2003, 56p. <<http://www.bl.uk/blpac/pdf/infosave.pdf>>; 清水基子、雨谷 逸枝「東京都立図書館で大量脱酸処理実施」『ネットワーク資料保存』Vol.67, 2002.5, pp.8-9.

¹⁷ 坪量（つぼりょう）。単位面積当たりの質量。

¹⁸ 引裂強さ（ひきさきつよさ）。切れ目を入れた一枚の紙又は板紙を引裂き続けるのに要する平均の力。

¹⁹ 耐折強さ（たいせつつよさ）。試験片を一定の張力条件の下で往復折り曲げたとき、破断するに要した耐折回数で表す。

²⁰ アコースティック・エミッションとは材料に外力をかけたときに生じる変形、あるいは破壊に伴って音波が発生する現象を言い、この現象を利用して行う検査法をアコースティック・エミッション法と言う。

²¹ 紙の pH を測定する方法としては、紙全体の pH を測る方法と表面に出ている部分のみを測る方法があ

表面 pH 測定法による値（以下「表面 pH」という。）、アルカリ残留量であり、測定結果から大量脱酸性化処理としての有効性を総合的に検討した。

⑥ 処理済資料の安全性調査

BK 法及び DAE 法の処理済資料の安全性を調査した。調査は、処理済のテスト用資料及び同一タイトルの未処理資料を用いて行った。資料から発生した揮発性ガス類のうち、処理済資料から有意に検出された物質の安全性を検討した。検討は、有意に検出された物質の書庫内計算濃度と米国産業衛生専門家会議（American Conference of Governmental Industrial Hygienists : ACGIH）による作業環境における化学物質許容濃度値（以下「ACGIH 許容濃度」という。）等との比較及び検出された物質の安全性情報データをもとに行った。また、使用された脱酸性化処理剤の安全性を確認した。処理済資料の臭気指数²²を測定し、処理済資料の臭気の原因となる揮発性ガス類を調査した。

表 4-3 調査項目一覧

	調査項目	対象資料	調査者	分析・試験期間
1	処理済資料の状態確認及び各種材料への影響調査	当館所蔵の複本資料及びテスト用資料	当館職員	平成 21 年 10 月 22 日～26 日
2	複写及びデジタル化への影響	当館所蔵の複本資料	当館職員	平成 21 年 11 月 20 日～平成 22 年 1 月 5 日
3	色差測定	当館所蔵の複本資料	当館職員	処理前：平成 21 年 7 月 10 日 処理後：平成 21 年 10 月 26 日 (測定場所：東京芸術大学大学院美術研究科保存科学研究室)
4	変色・手触り・臭いの評価	当館所蔵の複本資料	当館職員	平成 21 年 10 月 14 日～15 日
5	有効性調査	テスト用資料	国立大学法人東京農工大学（同大学院共	平成 21 年 10 月 13 日～平成 22 年 3 月 19 日

る。今回の有効性調査では、紙全体の pH を測る方法として、JISP8133 に準じた冷水抽出法を、紙の表面 pH を測る方法として JAPAN TAPPI T529 に準じた表面 pH 測定法を採用した。

²² 臭気指数とは、悪臭防止法に定められたもので、悪臭苦情に対応するため、人間の嗅覚を用いて臭いの程度を数値化したもの。環境省が臭気指数を日常の臭いの強さを目安として表したものでは、25：線香やしょうゆ、20：花火をしている時やトイレの芳香剤、10：梅の花、となる。

			生科学技術研究院環境資源共生科学部門 教授岡山隆之)	
6	処理済資料の安全性調査	テスト用資料	株式会社 住化分析センター	平成 22 年 1 月 28 日～ 2 月 20 日

(4) 有識者からの意見聴取及び実施機関視察

平成 20 (2008) 年度及び平成 21 (2009) 年度に計 5 回の意見聴取会を開催し、以下の有識者から脱酸性化処理の試行の内容及び評価方法等について参考意見を聴取した。

稲葉 政満 (国立大学法人東京芸術大学大学院美術研究科文化財保存専攻保存科学研究室教授)

岡山 隆之 (国立大学法人東京農工大学大学院共生科学技術研究院環境資源共生科学部門教授)

園田 直子 (大学共同利用機関法人人間文化研究機構国立民族学博物館文化資源研究センター教授)

加えて、BK 法及び DAE 法による処理を実施している独立行政法人日本貿易振興機構アジア経済研究所図書館、DAE 法による処理を実施している東京都立中央図書館を見学した。

5 調査結果

(1) BK 法

① 処理会社による結果報告

処理会社提出の処理成績書によると、処理後のテスト紙の pH は 10.5、アルカリ残留量は 0.34mol/kg (CaCO₃ 換算で 1.7%) であった。処理会社の成績基準は、紙の組成により異なるが、pH は 7.0～10.0、アルカリ残留量は 0.3mol/kg (CaCO₃ 換算で 1.5%) であり、処理結果は基準を満たしていた。

処理済資料の納品の際、処理により本文紙が破損したテスト用資料 2 冊について、破損報告が提出されたが、いずれも委託前に本文紙がぜい弱であることを確認していた資料であった。

② 当館による調査結果

(ア) 処理済資料の状態及び各種材料への影響調査

- 無線綴じ資料でノド部が割れそうになっているものが 2 冊あった。
- 合冊製本資料で構造が少し歪んだものがあった。
- 本文紙が破損したものが 2 冊あった (上記 5(1)①で破損報告が提出されたもの)。
- コート紙のように表面が滑らかな資料でノド部や表紙に脱酸性化処理剤である酸化マ

グネシウムの粉がたまっているものがあった。

- 和装本、革装本、合冊製本で、資料によっては、表紙や本文紙のノド部や製本の溝等に粉が薄く残っていた。
- テスト用資料（図書、雑誌）を半裁し、半分を脱酸性化処理して、未処理及び処理済資料を比較したところ、処理による変化は、観察されなかった。
- 標示ラベル（請求記号ラベル等）、タトルテープ（不正帯出防止用磁気テープ）、付箋紙、ボールペンや蛍光ペンによる書き込みには、処理による変化は観察されなかった。

以上の点が、本調査に用いられた資料の範囲では観察された。

(イ) 複写及びデジタル化への影響

処理済の国会会議録の任意のページを用いて複写及びデジタル化を行った。いずれも問題なく作業ができ、未処理の複本資料と比較しても遜色がない成果物が得られた。

(ウ) 色差測定

BK法処理前後の色差（ ΔE^*ab ）は、測定した9冊中6冊の表紙又は本文紙において3.0以上の差（人の視覚では、変色していると認識する範囲）があった。色差の最大値は表紙で8.28、本文紙で5.56であり、別の色と認識されるほどの大きな色変化ではなかった。

(エ) 変色・手触り・臭いの評価

- 変色については、80%の評価者が違いが「ない」と評価し、閲覧時を想定した場合にその変色が気になるかどうかという質問に対しては、全評価者が「気にならない」から「少し気になる」の間で評価した。
- 手触りの粉っぽさについては、全評価者の78%が違いが「ない」又は「少しある」と評価した。閲覧時を想定した場合にその粉っぽさが気になるかどうかという質問に対しては、「気にならない」34%、「ほとんど気にならない」25%、「あまり気にならない」15%、「少し気になる」15%という結果になり、「気にならない」から「少し気になる」の間で評価した者が約90%を占めた。
- 臭いについては、80%の評価者が違いが「ない」と評価し、閲覧時を想定した場合にその臭いが気になるかどうかという質問に対しては、「気にならない」から「少し気になる」の間で評価した者が99%以上を占めた。

(オ) 有効性調査

- BK法処理済の資料は、未処理資料と比較して、加速劣化処理による紙の引裂強さ、耐折強さ及び白色度の低下を抑制する効果が認められた。
- アコースティック・エミッション法による劣化度測定では、処理済資料16冊中6冊の

資料において劣化抑制効果が確認された。

- 脱酸性化処理直後の pH（冷水抽出法）は、7~9.5 までの上昇が確認され、加速劣化処理後も比較的高い値を維持していた。ただし、脱酸性化処理後の計測では、処理した紙の外表面の表面 pH が上昇しているにもかかわらず、処理した紙を厚さ方向に引裂いた紙内部の表面 pH は低い状態に維持されていることが確認された。
- 脱酸性化処理直後のアルカリ残留量は、最大 0.26mol/kg が定量された。測定した 15 冊中 8 冊の資料において 0.05mol/kg（CaCO₃ 換算で 0.25%）以上になったことが確認された。
- 同一処理資料中における試験サンプル間又は測定箇所間の pH 及びアルカリ残留量において測定値の差が比較的大きい場合があり、処理によって紙に定着したアルカリ物質の分布が均一でないことが推測された。
- 上質紙や中質紙等、紙の種類によって劣化抑制効果が異なる場合があった。ジアゾタイプ感光紙に対する劣化抑制効果が認められた一方、コート紙に対する効果はほとんどなかった。
- 加速劣化処理方法によって劣化抑制効果が異なる場合があった。
- 調査範囲では、刊行年による劣化度の差異は認められなかった。

以上のことから、課題はあるものの、一定の劣化抑制効果を示しており、BK 法の大量脱酸性化処理としての有効性が確認された。

(カ) 処理済資料の安全性調査

- BK 法処理済資料から発生した揮発性ガス類のうち、未処理資料より有意に増加していた物質は、1-メトキシ-2-プロパノール、2-n-ブトキシエタノールであった。両物質の書庫内計算濃度²³と ACGIH の許容濃度を比較したところ、両物質とも非常に低い値であり、作業環境上健康に影響を及ぼす濃度ではないと推定された。
- BK 法で用いられる処理剤のうち、パーフルオロヘプタンは検出されなかった。酸化マグネシウムは、ページ表面に付着していることが確認されたが、図書閲覧等の通常の取扱いでは特に有害性はないと推定された。
- 処理済資料からの発生ガスの臭気指数は、未処理資料 22、BK 法処理済資料 11 となり、処理による減少が認められた。揮発成分分析結果も未処理資料より少ない値を示し、臭気指数減少につながったことが推定された。

以上のことから、本調査結果では、処理済資料には有害性はないと結論づけられた。

²³ 各物質の資料 1 冊あたりの検出量をもとに書庫内濃度を算出した。想定書庫は国立国会図書館東京本館本館書庫 1 層分(容積想定 45m×45m×2m×0.8)とし、この中に 5,000 冊の処理済資料が排架してあると仮定した場合の書庫内発生量である。

(2) DAE 法

① 処理会社による結果報告

処理会社提出の処理成績書によると、テストブックの pH は処理前 3.97 が処理後 8.51 に上昇し、アルカリ残留物質であるトリエタノールアミン含有量は 1.38%（資料に対する重量比）であった。処理会社の成績基準は、pH は 8.0～10.0、トリエタノールアミン含有量は 0.9%であり、処理結果は基準を満たしていた。

処理済資料の納品の際、当館所蔵の複本資料のうち、処理により表紙が変色又は変質したものがそれぞれ 1 冊ずつ確認され、処理会社から破損報告が提出された。

② 当館による調査結果

(ア) 処理済資料の状態確認及び各種材料への影響調査

- 無線綴じ資料でノド部が割れそうになっているものが 1 冊あった。
- 表紙が変色又は変質したものがそれぞれ 1 冊ずつ確認された（上記 5(2)①で破損報告が提出されたもの）。表紙の変色は処理会社の報告書によると、表紙に使われた銀箔が酸と作用して黒色化したのが原因と推定された。この資料と接触していた 2 冊の資料の表紙には汚れが付着していた。もう一冊はベロア素材の表紙が変質したもので、原因を特定できなかった（処理会社では、こうした予期せぬ結果を含めた留意事項一覧表を維持・管理しており、注意を要する資料については脱酸性化処理の対象外とするのが望ましい、ということである）。
- テスト用資料（図書、雑誌）を半裁し、半分を脱酸性化処理して、未処理及び処理済資料を比較したところ、多くの資料の本文紙に処理による変色が観察された。色刷りの表紙では、表紙の色によって、変色が観察されたものがあった。
- 中性紙製の保存箱に入れた資料は、保存箱の内側及び中に収納した資料に変色があった。
- 和装本、革装本、合冊製本、標示ラベル、タトルテープ、付箋紙、ボールペンや蛍光ペンによる書き込みには、処理による変化は観察されなかった。

以上の点が、本調査に用いられた資料の範囲では観察された。

(イ) 複写及びデジタル化への影響

処理済の国会会議録の任意のページを用いて複写及びデジタル化を行った。いずれも問題なく作業ができ、未処理の複本資料と比較しても遜色がない成果物が得られた。

(ウ) 色差測定

DAE 法処理前後の色差 (ΔE^*ab) は、測定した 8 冊中すべての表紙又は本文紙で 3.0 以

上の差（人の目の感じ方だと、変色していると認識する範囲）があった。うち半数の 4 冊は、表紙及び本文紙の両方で 3.0 以上の色差があった。色差の最大値は表紙で 10.01、本文紙で 9.09 であり、別の色と認識されるほどの大きな色変化ではなかった。

(エ) 変色・手触り・臭いの評価

- 変色については、「ない」又は「少しある」と評価した者が合わせて 80%以上になる資料があった一方、「ない」又は「少しある」と評価した者が合わせて 15%にとどまる資料があった。閲覧時を想定した場合にその変色が気になるかどうかという質問に対しては、「気にならない」から「少し気になる」の間で評価した者が、資料により、85%から 100%に分かれた。
- 手触りの粉っぽさについては、全評価者の 90%以上が違いが「ない」又は「少しある」と評価した。閲覧時を想定した場合にその粉っぽさが気になるかどうかという質問に対しては、「気にならない」から「少し気になる」の間で評価した者が 95%から 100%を占めた。
- 臭いについては、どの資料も約 80%の評価者が「ない」又は「少しある」と評価した。閲覧時を想定した場合にその臭いが気になるかどうかという質問に対しては、「気にならない」から「少し気になる」の間で評価した者が、資料により、88%から 100%に分かれた。

(オ) 有効性調査

- DAE 法処理済の資料において、未処理資料と比較して、加速劣化処理による引裂強さ、耐折強さ及び白色度の低下を抑制する効果が認められた。
- アコースティック・エミッション法による劣化度測定では、処理済資料 15 冊中 7 冊で劣化抑制効果が確認された。
- 脱酸性化処理直後の pH（冷水抽出法）は、7~8.5 までの上昇が確認され、加速劣化処理後も比較的高い値を維持していた。
- 脱酸性化処理直後のアルカリ残留量は、0.07~0.22mol/kg が定量され、処理済資料すべてで 0.05mol/kg（CaCO₃換算で 0.25%）以上になったことが確認された。
- 脱酸性化処理直後は、耐折強さの低下及び黄色化（ISO 白色度の低下及び b*値の上昇）が確認された。耐折強さについては、加速劣化処理時間の増加とともに未処理紙と同等レベルの値あるいはそれを上回る値となり、黄色化については多くが未処理紙と同等レベルの値を維持するようになった。
- 上質紙や中質紙等、紙の種類によって劣化抑制効果が異なる場合があった。また、ジアゾタイプ感光紙に対する劣化抑制効果が認められた一方、コート紙に対する効果はほとんどなかった。
- 加速劣化処理方法によって劣化抑制効果が異なる場合があった。

- 調査範囲では、刊行年による劣化度の差異は認められなかった。

以上のことから、課題はあるものの、一定の劣化抑制効果を示しており、DAE法の大量脱酸性化処理としての有効性が確認された。

(カ) 処理済資料の安全性調査

- DAE法処理済資料から発生した揮発性ガス類のうち、未処理資料より有意に増加していた物質は、エチレングリコール、2-n-ブトキシエタノール、アセトアルデヒド、アンモニアであった。これらの物質の書庫内計算濃度とACGIHの許容濃度を比較したところ、いずれの物質も非常に低い値であり、作業環境上健康に影響を及ぼす濃度ではないと推定された。
- DAE法で用いられる処理剤のうち、人体に有害とされる酸化エチレンは検出されなかった。
- 処理済資料からの発生ガスの臭気指数は、未処理資料22、DAE法処理済資料25であった。揮発成分分析結果から、アセトアルデヒドが臭いの原因の一つと推定された。

以上のことから、本調査結果では、処理済資料には有害性はないと結論づけられた。

6 まとめ

今回の試行調査から、BK法及びDAE法、いずれの方法も脱酸性化処理としては有効であり、処理済資料の安全性にも問題がないことが確認された。

一方で、処理済資料の状態確認および有効性調査からは、個別の課題があることも確認された。これらの課題には、変色や粉っぽさのように処理方法の特質上やむを得ないもの、特殊素材を用いた表紙等の著しい変色・変質やぜい弱な本文紙の破損のように図書館と処理会社の運用により回避できるものがあった。

それぞれの処理方法に特徴があり、処理の特質上、資料の種類による向き不向きがある。加えて、機械で一括処理するという大量脱酸性化処理の特徴をふまえて、資料に合った処理方法を選択することが重要と考える。しかし、いかに慎重に選択をしたとしても、処理したい資料に使用されているすべての材料を事前に特定することは実際にはほぼ不可能である以上、場合によっては望ましくない影響が出ることもあり得る。そのリスクを減らすためには、一つの手段として、両処理方法とも10年以上運用実績がある（海外での実績も含める。）ので、これまで蓄積された情報を基に事前選別をより慎重に行うことが考えられる。

米国の保存・アクセス委員会の報告書「大量脱酸性化処理の選択において技術的に考慮

すべき事柄」²⁴では、当館で調査した事項以外に脱酸性化処理を検討する際に考慮すべき事柄として、処理の品質管理²⁵、作業者の安全性、環境に対する影響、処理単位当たりのコスト、資料のセキュリティ、資料搬出入上の資料の取り扱い方、委託業者の長期にわたる業績の安定性などを挙げている。これらは大量脱酸性化処理の実施を検討するにあたっては、重要な観点である。

脱酸性化処理は、紙の劣化を遅らせることはできても、既に失われた紙の強度を回復することはできない²⁶。したがって、既に劣化が進み、強度を失った資料については、脱酸性化処理は不向きである。脱酸性化処理に合わせて紙の強度を上げる方法が模索されているが、この分野においても技術的な進展が望まれる。

また大量脱酸性化処理の評価に関しても、例えば、アルカリ物質の残留量については専門家の中で意見が分かれている面もあり、議論の行方を見守りたい。

今後、当館としては、大量脱酸性化処理技術の推移を注視しつつ、酸性紙対策としての大量脱酸性化処理の実施について検討を続けていきたい。

最後に、文末ではあるが、今回の試行調査実施から報告書のまとめに至るまで貴重なアドバイスをいただいた稲葉、岡山、園田各教授、職員による処理済資料の変色・手触り・臭いの評価についてアドバイスをいただいた神宮英夫教授（金沢工業大学情報学部心理情報学科）、見学をさせていただいた独立行政法人日本貿易振興機構アジア経済研究所図書館及び東京都立中央図書館、情報を提供していただいた株式会社プリザーベーション・テクノロジー・ジャパン及び日本ファイリング株式会社に謝意を表したい。

²⁴ Sparks, P.G., *Technical considerations in choosing mass deacidification processes*, CLIR Reports pub 8, Commission on Preservation & Access. 1990, 22p. <<http://www.clir.org/pubs/reports/sparks/sparks.html>>

²⁵ 東京都立中央図書館では処理会社の品質管理とは別に、独自に酸性のテスト紙を挟み、処理後に中性紙チェックペンで確認している。米国議会図書館では、処理単位の10%の図書にテスト紙をはさんで、処理後にアルカリ残留量を図書館と処理会社の両方でチェックしている。さらに、1週間に1冊の割合でテストブックを入れ、処理会社において脱酸性化処理が適切に行われているかをチェックしている。テスト紙とテストブックは毎週図書館に返却される。

²⁶ ビュッケブルグ法はメチルセルロースによる強化処理も同時に行うが、一枚物を対象としている。

別紙（1）

BK 処理に不向きな資料

株式会社プリザベーション・テクノロジーズ・ジャパン説明資料（2010年11月）※から抜粋

大量処理に適さない、あるいは脱酸処理を必要としない図書

- ① 劣化資料・脆弱資料：ブックキーパー大量脱酸処理では、脆弱な製本構造、あるいは脆弱な紙質の図書でも、劣化状態に応じた最良の処理方法を選択することで安全に処理することができます。しかし、処理前に、図書の構造や紙質を補強するために、ごく簡単な補修処置をお勧めする場合があります。
- ② 塗工紙（コート紙）：塗工紙の場合、アルカリ性物質が紙の表面に充填されている場合が多く、どのような脱酸技術でも、その優先順位は高いものではありません。また、ブックキーパーでは酸化マグネシウムの微粒子を脱酸剤として使用するため、紙の表面がコートされている場合は粒子が紙の繊維に浸透せず、効果は非塗工紙の場合より低くなります。しかしながら、ブックキーパー脱酸処理によって塗工紙が劣化することはなく、塗工紙の表面に残留した脱酸剤は、資料を返却する前に丁寧に拭き取ります。
- ③ 大型資料（一枚物）：ブックキーパーでは新聞サイズの毎葉資料や製本資料でも、安全に大量脱酸処理することができます。また、もっと大きな、あるいは特殊な形態の図書を処理する場合には専用のホルダーを製作して対応します。しかし、装置に入らない地図などの大型資料の場合は、ブックキーパー・ハンドスプレー・システムを用いて少量脱酸処理します。
- ④ 青図、青焼き、湿式コピー、こんにやく版など：インクや染料の中には、脱酸処理による pH の上昇に敏感なものがあります。ブックキーパー脱酸処理は、そのような材質に損傷を与えたり、インクを溶かしたりするようなことはありませんが、pH の上昇に伴って色材が変色する場合があります。例えば、こんにやく版をブックキーパーで脱酸処理すると、処理後にインクの色は僅かに退色します。このような変色が容認できるかは、所蔵者の判断によるものです。

※2008年10月22日付株式会社プリザベーション・テクノロジーズ・ジャパン説明資料を2010年11月に同社が修正したものです。

別紙（２）

DAE 処理の際に考慮すべき資料及び不向きな資料

日本ファイリング株式会社「DAE 法技術資料－各種材料に対する処理の影響について－」第 3 版、
2003 年 1 月から抜すい

DAE 処理が及ぼす図書・文書等の材料評価

判定	材 料		評 価 内 容
	大分類	小 分 類	
若干問題があるが適する	紙	上更紙	寿命延長効果 2～2.5 倍とやや低い
		新聞紙	寿命延長効果約 2 倍とやや低い ※黄変あり
		仙花紙	※寿命延長効果約 2～2.5 倍とやや低い 黄変あり
		トレーシングペーパー	少しシワが出る
		グラシン紙	少しシワが出る。黄色味を帯びる
	プラスチックシート	アセテート	少しシワが出る
		塩化ビニール	若干収縮。温度のためと思われる
	その他	袋に入れた資料	白色度低下の可能性あり
		表紙にニス塗布した資料(昭和 20～40 年までに発刊された光沢のある表紙)	表面が軟粘化し、他資料に接着する可能性あり (表紙に不織布をあて、処理用コンテナにタテに収納すれば問題はない)
	不適	紙	塩基性資料による着色
ジアゾ紙			
シアノタイプ(青写真)			
モノクロ写真印画紙			表面が軟粘化、印画紙の黄変あり
カラー写真印画紙			表面が軟粘化、褪色する
感熱紙			文字が消滅する
感圧紙(ノーカーボン紙)			※文字が消滅する
皮革類		天然皮革類	※種類により硬化・ひび割れするものがある
		人工皮革類	※種類により硬化・ひび割れするものがある
インク等		塩基性染料	変色・脱色しやすい
		万年筆用インク	※種類により褪色・変色するものがある
		ボールペン	※種類により褪色・変色するものがある
		こんにやく版印刷	文字が消滅する

評価は東京農工大学セルロース工学研究室において行った研究結果である。

(※印のみ日本ファイリング(株)が独自に行った評価)