

ジェランガムゲルを用いた水洗困難資料に対する 安定化処理方法の構築に向けて

畑中梨菜

Toward the Construction of a Stabilization Treatment Method Using Gellan Gum Gel for
Difficult-to-Wash Materials

Rina HATANAKA

岩手県立博物館 020-0102 盛岡市上田字松屋敷 34 Iwate Prefectural Museum, Ueda Matsuyashi-
ki34, Morioka City, 020-0102, Japan

Abstract

A method for stabilizing materials that are typically difficult to wash with water was explored, with a focus on using gellan gum gel as the cleaning method, a material that is popular in Europe and the United States of America. First, the discoloration and desalting effect of various inks after a gellan gum treatment were investigated. The discoloration of an aqueous dye was observed in all the simulated samples. To minimize the discoloration, it is necessary to consider the combination of each process conditions. In the desalting study, a significant reduction in residual chlorine was observed in most of the samples, indicating that gellan gum gel sheets are effective at desalting. Next, the resulting residue derived from the gellan gum gel was analyzed. Deposits derived from the gellan gum were confirmed in three of the seven points treated with gellan gum, confirming that residues may remain on the sample surface. However, the quantity of deposits in each sample was smaller and the deposits were less widespread than in the prior experimental examples.

1 はじめに

東北地方太平洋沖地震およびその後襲来した大津波によって、多くの文化財が海水損した。陸前高田市立博物館をはじめとする諸施設から救出された膨大な数の紙製資料は、岩手県立博物館（以下「当館」と記す。）に搬入された。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）と、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壤中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（木戸脇ほか 2012）。

当館ではこれまで、そうした被災資料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、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、安定化処理

方法の確立とその実践に当たってきた（木戸脇ほか 2012）。しかし、それらの安定化処理方法は水洗可能な資料に対するものに限られ、水洗が困難である資料に対する安定化処理方法は未だ確立に至っていない。

水洗困難な資料とは、例えば水溶性のインクによる書き込みがあるもの、染料系のもので色を付けた色紙や印刷物などが挙げられる。現在行われている安定化処理では、資料を淡水へ浸漬させることにより塩分を除去し、また、中性洗剤による洗浄を行うことにより、資料中に含まれると想定される魚類等を由来としたタンパク質などの除去を試みている。そうした従来通りの安定化処理方法では、水洗困難な資料に対して、書き込み文字の消失やインク類の色落ち等を引き起こし、資料のもつ様々な情報が消失してしまう可能性が高いと言える。

そこで、欧米を中心に普及しているジェランガムゲルによる洗浄方法（以下「ジェランガム処理」と記す）を用いて、水洗困難な資料の安定化処理方法を検討した。ジェランガムは、発酵によって得られる天然の多

糖類を分離・精製して生産した硬質ゲル材料（註1）で、必要最小限の水分量で汚れ等を水と共にゲルに吸着する効果がある。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、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。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（註2）が使用される。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り扱い性がよい、離漿（註3）率が低いことから処理対象物への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（貴田ほか 2018）。被災資料においても、水彩画など水洗困難な文化財に対する脱塩処理に用いられたが（米倉・西原 2017, 2018）、ジェランガム粉末や、ゲル化の強固のために添加するカルシウム塩由来などの、ジェランガムゲルを構成する成分が残留する危険性が指摘されており（貴田ほか 2018）、この問題については検討する必要がある。また、水溶性インク類の色落ち等を最低限に抑えながら、脱塩効果を得られる有効な処理条件の検討も必要とされた。

ジェランガムゲルシートの作製方法においても、より作業の効率化を図るための検討が必要である。これまでは、鍋を用いて加熱する方法でゲルシートを作製していたが、鍋の場合、攪拌しながら20分以上加熱し続けなければならず、手間や時間を要していた。また、攪拌の方法や熱量の調整が作業者によって都度異なってしまうことで、泡やダマ、加熱にムラがあり、一定の均質な状態のゲルシートを作製することが難しいなどの問題点があげられる。このことから、作業時間の短縮と、均質な状態のゲルシートの作製を目的として、電子レンジを用いた作製方法の検討を行うものとした。

以上の課題をふまえ、本実験では、簡易に短時間で、均質な状態のゲルシートを作製するため、電子レンジを用いた作製方法の確立を目指した。次に、人工海水に浸漬し乾燥させ、複数のインク類を用いて書き込みを施した模擬試料を作製し、ジェランガム処理を実施、処理実験の前後に試料中の塩素濃度測定を行った。これにより、ジェランガム処理によるインク類の色落ち

の確認と、試料中の塩分がどの程度除去されるか評価し、同時に、どのような条件で処理すべきか選択するため、処理条件の検討を行った。また、ジェランガムゲル由来の残留物の有無を確認することを目的に、いくつかの分析を行った。これらの結果を比較検討し、ジェランガム処理による水洗困難資料の安定化処理方法の構築を目指すことを、本実験の目的とした。

2 実験

2-1 ジェランガムゲルシートの作製実験

最初に、ジェランガムゲルシートの作製工程について、材料の溶解手順と電子レンジで加熱する場合の最適条件を実験・調査した。

ジェランガムゲルを用いた洋紙作品の処置には、資料の種類や状態によって1~4%の間の濃度で使用されることが多い（米倉・西原 2017, 2018）。本実験は、濃度以外の条件の検討を主眼とするため、すべて濃度2%（精製水500 ml、ジェランガム10 g、酢酸カルシウム0.2 g、約234×175 mm）のゲルシートを作製し、使用した。

まず、ゲルシート作製工程の第一段階であるジェランガム溶液の溶解・攪拌方法について検討した。はじめに、精製水にジェランガム粉末を少量ずつ添加し、ある程度攪拌した溶液に、酢酸カルシウムの粉末もしくは水溶液にしたものを添加する方法や、先に酢酸カルシウム水溶液を作製し、そこにジェランガム粉末を少量ずつ添加、溶解させていく方法を実施した。その後、酢酸カルシウム水溶液にジェランガム粉末を全量一度に添加、攪拌する方法も実施し、溶解の度合いを比較した。

第二段階である加熱工程については、電子レンジによる適当な熱量や加熱時間を具体的に示した先行研究がない。よって、その揭示を目的として検討を行った。使用機器の仕様を以下に示した。

装置	: Panasonic 製 NE-711G
電源	: 100V (50 Hz 専用)
消費電力	: 1260W
高周波出力	: 900W
発振周波数	: 2450 MHz

当初は、500 ml のビーカーひとつで加熱したが、沸騰が始まると吹きこぼれの心配があり、沸騰直後に加熱を止めねばならず、何度も繰り返し加熱を行って

も、泡やダマが残ってしまう状態であった。そのため、500 ml を半量のおよそ 250 ml ずつに分け、2つのビーカーを同時に加熱することで、長時間沸騰させる方法を実施した。熱量については、700W で統一した。

また、大きな資料のジェランガム処理が必要となった場合、資料の大きさに合わせてゲルシートの寸法が大きくなる分、500 ml の少ない容量で作製すると、厚みが不十分で割れやすいことや扱いづらいことなどが考えられた。このことから、精製水 1 L、ジェランガム 20 g、酢酸カルシウム 0.4 g（濃度 2%）の場合でも、同様の作製方法で問題がないか確認する目的で、一度作製を試みた。長時間沸騰させ続ける必要があるため、1 L を 250 ml ずつ 4つのビーカーに分け、同時に加熱した。

2-2 処理条件の検討

はじめに、2-1 で試験的に作製したゲルシートを使用し、処理条件を設定するための予備実験を行った。基本的な処理工程は、以下の 1)~3) の通りである。その上で、5つの処理条件（表 1）について検討を行った。

- 1) 作製したゲルシートの平滑な面を上にして置き、その上に試料の画面側を上にしてのせ、全体をしっかりと密着させる。
※試料に不織布等の養生を施す場合は、ゲルシートと試料の間に不織布を挟む。
- 2) その上に、平滑な面を下にして別のゲルシートをのせ、その状態で 10 分置く。
- 3) 対象物は水分が入り脆弱になっているため、注意深くゲルから試料を剥がし、乾かす。

その上で、脱塩効率と資料保護の観点から 5つの処理条件（条件 A~E）を設定し、その詳細を検討した。以下、その内容を述べていく。

貴田ほか（2018）によれば、作製したゲルシートをイオン交換水に 24 時間浸漬後、表面の洗浄を行ってから処置に使用した試料では、洗浄していないゲルシートを使用した試料に比べて、ゲル由来のカリウム、カルシウムおよび酢酸イオン等の残留物の検出が大きく減少したとされている。また、加速劣化試験の結果からも、表面洗浄を行ったゲルシートでは、洗浄を行っていないゲルシートに比べて、紙の pH 変化、変色、物理強度の低下において、影響のないことが確認されている。このことから、本実験においてもゲルシート

の表面洗浄を実施することにした。以上から、条件 A「ゲルシートの表面洗浄」の比較条件は、イオン交換水に 24 時間浸漬して洗浄 / イオン交換水で表面を洗浄 / 洗浄しない の 3つとした。

洗浄を行ったゲルシートを処理に使用する場合には、インク類の色落ち等を最低限に抑えるため、ゲルシート表面の水分を出来る限り除去してから処理に用いる必要がある。その際に、どのような素材で水分除去を行うべきか選択するため、いくつかの不織布を用いて水分除去の比較検討を行った。条件 B「洗浄後のゲルシート表面の水分除去に使用する不織布」の比較条件は、ポリエステル紙 / レーヨン紙 / サンモア紙（註 4）の 3つとした。

資料本体が弱く取り扱いに不安があるなどの場合には、資料表面の養生が必要であると考えられる。また、養生によってゲル由来の残留物の付着や、インク類の色落ち等を抑えられる可能性も考えられるため、処理条件に含めて検討する必要がある。残留物の付着についてはすぐに判断できるものではないため、予備実験においては、不織布による試料に対する水分の入りの違い、またそれによる色落ち等の違いを比較し、養生する場合の最適な不織布を選択するための検討を行った。条件 C「試料表面の養生に使用する不織布」の比較条件は、ポリエステル紙 / レーヨン紙 / サンモア紙 / 養生しない の 4つとした。

条件 D「ゲルシートの試料への接触箇所」、および条件 E「処理時間」の 2つの条件については、すべて同一の条件で処理実験を行った。条件 D「ゲルシートの位置」については、試料上下をゲルシートで挟む条件で実施した。条件 E「処理時間」については、実際の作業で想定されるゲルによる湿り処置時間は最大 10 分と述べられていることから（貴田ほか 2018）、本実験でもこれを採用した。

以上から、処理条件を設定するための予備実験における比較条件は、条件 A「ゲルシートの表面洗浄」、条件 B「洗浄後のゲルシート表面の水分除去に使用する不織布」、条件 C「試料表面の養生に使用する不織布」とした。その一覧を表 1 にまとめた。

表 1 予備実験で設定した処理条件一覧

条件A「ゲルシートの表面洗浄」	① イオン交換水に24時間浸漬して洗浄 ② イオン交換水で表面を洗浄 ③ 洗浄しない
条件B「洗浄後のゲルシート表面の水分除去に使用する不織布」	① ポリエステル紙 ② レーヨン紙 ③ サンモア紙
条件C「試料表面の養生に使用する不織布」	① ポリエステル紙 ② レーヨン紙 ③ サンモア紙 ④ 養生なし
条件D「ゲルシートの試料への接触箇所」	試料上下を挟む
条件E「処理時間」	10分

次に、予備実験の結果を元に処理条件の再設定を行った。

条件 A「ゲルシートの表面洗浄」については、イオン交換水に24時間浸漬して洗浄 / イオン交換水で表面を洗浄 / 洗浄しない の3つを比較検討したが、24時間の浸漬洗浄について問題点がみられた。24時間後、浸漬していたコンテナから取り出したゲルシート表面に、多量の凹凸がみられた場合があったのである（写真1）。シートは処理に使用する平滑な面を上にして浸漬していること、コンテナに接触するような状態ではなかったため、長時間浸漬することによるゲルシート表面の溶解が考えられた。

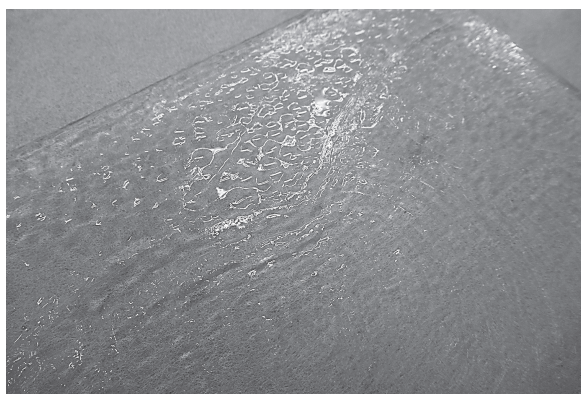


写真1 ゲルシートの表面

イオン交換水に24時間浸漬後、多量の凹凸がみられるゲルシートの表面

また、表面が溶解してしまったとみられるゲルシートを使用した処理実験では、模擬試料表面に広範囲なゲルの付着がみられた（写真2）。これは目視でもわかる程の付着であった。

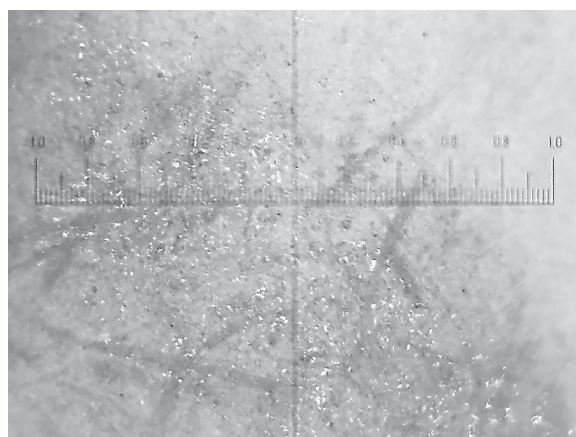


写真2 処理後試料の表面

ジェランガムゲルの付着した試料表面をマイクロスコップで拡大観察したもの

水分も多く含んだためか、水性インクの色落ちやにじみも大きくみられた。以上から、24時間の浸漬によってシート表面の溶解が起こった場合、試料表面にゲルが付着する危険性、インク類の色落ち等が大きくなる危険性が高いことがわかった。そのため、再設定した処理条件から、24時間の浸漬洗浄は除外した。しかし、残留物による危険性を回避する意味で浸漬洗浄は有効と考えられるため、シートの作製方法や、洗浄方法の改善点を模索して、今後さらに検討していくべき点であるといえる。以上から、条件 A「ゲルシートの表面洗浄」の比較条件は、イオン交換水で表面を洗浄 / 洗浄しない の2つに再設定した。表面を洗浄する場合についてはさらに変更点を加え、最初に洗浄を行う際、シート表面への洗浄による衝撃を最低限に抑えるため、イオン交換水を溜めたコンテナ内でやさしく揺する、かるく表面を流す方法とした。また、一度処理に使用したシートを続けて使用する場合、2回目以降の洗浄は、シートに吸着した塩分や汚れを少しでも排出させるため、5分間の短時間浸漬を行い、洗浄するものとした。

条件 B「洗浄後のゲルシート表面の水分除去に使用する不織布」については、ポリエステル紙 / レーヨン紙 / サンモア紙 の3つを比較検討したが、予備実験の結果、レーヨン紙のみを用いることとし、他の2種を除外した。ポリエステル紙は、水分をよく通すため、水分除去の効果は低く、また、ポリエステル紙を何枚か重ねてゲルシート表面を拭き取るようにして水分の除去を試みたところ、ポリエステル紙のシワがゲルシート表面に痕になってついてしまう問題点もあげら

れた。逆にサンモア紙は厚みがあるためか水分の吸収が若干小さく、水分除去の効果が低いと言えた。一方レーヨン紙は、ポリエステル紙よりも少し厚みがあるためかシワが少なく、ある程度水分を吸収し保持できた。再実験の際には、なるべくゲルシート表面への傷がつかないように無理に拭き取ることはせず、ゲルシート表面へレーヨン紙を載せたあとはかるく押さえる方法にし、何度かレーヨン紙を交換することで水分除去を促すようにした。

条件C「試料表面の養生に使用する不織布」の比較条件は、ポリエステル紙/レーヨン紙/サンモア紙/養生しないの4つとしたが、予備実験の結果、ポリエステル紙/養生しないの2つとした。前述の通り、レーヨン紙とサンモア紙は、ゲルシートの水分が通りやすく、試料に対して不均一に湿りが入り、脱塩効果が低くなることが考えられたため、除外した。しかしポリエステル紙の場合には、水分をよく通す分、インク類の色落ち等が大きく見られた。また、養生しない場合は、ポリエステル紙よりも試料全体にしっかりと水分が通り均一的であったが、その分インクの色落ちとにじみは特に大きかった。色落ち等を最低限に抑えながらも、脱塩効果の得られる方法について、養生の有無によってどのくらい違いがみられるのか、再度比較検討を行うものとした。よって、条件Cについては、「試料表面の養生の有無」に変更した。

条件D「ゲルシートの試料への接触箇所」については、再実験において新たに条件を追加し、試料上下を挟む/試料下部のみ の2つを比較することとした。単純に、試料下部のみにゲルシートを接触させる場合の方が、ゲル由来の残留物の付着、インク類の色落ち等の危険性が低いことを考え、その上で、上下を挟む場合との、脱塩効果およびインク類の色落ち等の違いを、再度比較検討した。

条件E「処理時間」についても、再実験において新たな条件設定をした。続けて10分間処置することをやめ、一回の処理を最大5分間に止めることとした。試料がジェランゴムゲルに密着し続ける時間を短くすることで、インク類の色落ちやにじみ等を抑えられる可能性があると考えたためである。5分間を2回および3回繰り返し、処理を行う方法に変更し、5分×2回=合計10分間/5分×3回=合計15分間の2つの条件を新たに設定した。

表2 予備実験の結果再設定した処理条件一覧

条件A「ゲルシートの表面洗浄」	① イオン交換水で表面を洗浄 ② 洗浄しない
条件B「洗浄後のゲルシート表面の水分除去に使用する不織布」	レーヨン紙
条件C「試料表面の養生の有無」	① ポリエステル紙 ② 養生なし
条件D「ゲルシートの試料への接触箇所」	① 試料上下を挟む ② 試料下部のみ
条件E「処理時間」	① 5分×2回=10分 ② 5分×3回=15分

予備実験の結果を元に、再設定した処理条件の一覧を、表2に示した。次節の2-3および2-4の処理実験で再度比較検討を行い、最終的な処理条件の決定を試みた。

2-3 インク類の色落ちと脱塩効果実験

和紙(本石州紙(註5)3匁~3.5匁)を、縦16cm×横10.5cmにカットし、16枚準備した。それらをおよそ1日半、人工海水(註6)に浸漬、その後十分に自然乾燥させた。乾燥した紙に、水溶性インクやスタンプ等数種類(写真3)を用いていくつか書き込みをし、模擬試料を作製した。



写真3 模擬試料の作製
書き込みに使用したインクやスタンプ等

作製した模擬試料は、蛍光X線法(XRF)によって塩素濃度(Cl)の数値を測定した。測定装置および測定条件を以下に示した。

- 測定装置 : Rigaku 製 EDXL 300-CPR
- 管球 : Pd
- 電圧 : 50kV
- 雰囲気 : ヘリウム (He)
- 分析範囲 : 塩素 (Cl)
- X線検出器 : エネルギー分散型 (EDX)

定量分析法 散乱線 FP 法

処理工程は、以下の手順で実施した。

- 1) ゲルシートをイオン交換水に浸漬させ、かるく表面を流す程度に洗浄した。(写真3)
※ゲルシートを「洗浄しない」場合は、そのまま使用した。
- 2) 洗浄後、レーヨン紙を用いてかるく押しあてるようにし、ゲルシート表面の水分を除去した。
- 3) ゲルシートは平滑な面を上にして置き、試料の画面側を上にしてのせ、全体をしっかりと密着させた。
※試料表面に「養生をする」場合は、ポリエステル紙をゲルシートの上に置き、試料をのせた。
- 4) 上下をゲルシートで挟む場合は、もう一つのゲルシートを、平滑な面が試料に接するようにしてのせた。(写真4)
- 5) 試料(上下で挟む場合ゲルシート)の上にポリエステル紙をのせてからアクリル板(縦30cm×横37.5cm 約400g)をのせ、重石(約1kg×2個)をかけ密着させ、5分間置いた。(写真5, 6)
- 6) 5分後、重石とアクリル板をはずし、ゲルシートから慎重に試料をはがして、自然乾燥させた。
- 7) ゲルシートは、同一試料の処理に限り、2回目以降の処理に再利用した。ゲルシートを「洗浄する」場合は、ゲルシートをイオン交換水に5分間浸漬させ、洗浄した。
※ゲルシートを「洗浄しない」場合は、そのまま使用した。
- 8) 浸漬後、レーヨン紙を用いてかるく押しあてるようにし、ゲルシート表面の水分を除去した。
- 9) ゲルシートの乾燥を防ぐため、次の処理までの間は、アクリル板の上にポリエステル紙等の不織布を敷き、そこにゲルシートを載せ、ゲルシート上面にビニール等をかぶせた。
- 10) 3)~9)の工程を繰り返し、2回目、3回目の処理を実施した。

処理後、模擬試料を目視観察し、各種インク類の色落ちやにじみを確認した。また、処理後の模擬試料は蛍光X線法(XRF)で塩素濃度(Cl)を測定し、処理前との比較を行った。



写真4 ジェランガム処理
イオン交換水に浸漬しシートを洗浄した

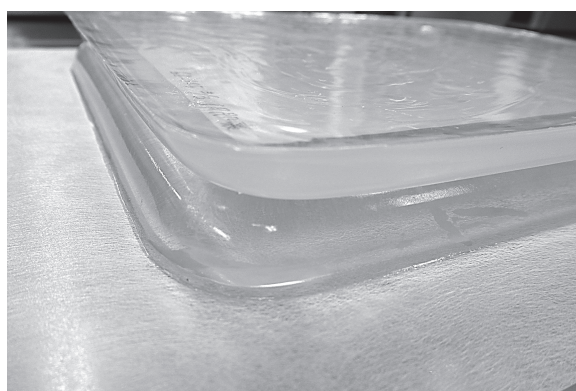


写真5 ジェランガム処理
シートの平滑な面が試料に接するようにした



写真6 ジェランガム処理
かるく重しをかけ密着させた

2-4 ジェランガム残留調査

東日本大震災にて海水損した書画の旧裏打ち紙を模擬試料として使用し、6点の試料を作製した。加えて、付着物の有無が目視しやすい試料として、黒い模造紙を1点準備し、これを「追加試料」とした。これら7試料をすべてジェランガム処理した後、Academic and Creative Laboratory 株式会社分析センターにて、

ジェランガム由来の残留物の有無と、残留塩素の分析を実施した。比較対象として未処理試料1点、ゲルシート作製に使用した材料および完成品のゲルシートも分析に使用した。

ジェランガム由来の残留物の分析は、赤外分光法（IR）と電子線マイクロアナライザー（EPMA / EDS）による面分析、残留塩素の分析は、蛍光 X 線法（XRF）にて実施した。

①赤外分光法（IR）によるジェランガム残留分析

ゲルシートによる処理を施した試料について、赤外分光法（IR）によるジェランガム残留有無の調査を実施した。ゲルシートによる処理を施した試料の調査範囲について表面観察を実施し、ジェランガム由来と推定される灰白色を呈する付着物を赤外分光装置に供した。また、ジェランガム試薬についても同様の方法で測定し、それぞれ得られた測定結果（IR スペクトル）を比較して、調査資料における当該化合物残留の有無を解析した。なお、バックグラウンドの確認として、ジェランガム処理をしていない資料についても同様に測定を実施した。赤外分光法は、物質（主に有機物）が赤外線を吸収する特徴を利用した分析手法である。吸収される赤外線は物質を構成する官能基（原子団）の種類によって異なるため、本法によって得られた測定結果（IR スペクトル）は構成成分特有のものとなる。

このため、IR スペクトルを解析する事によって試料の構成成分に関する情報が得られる。また、各試料の IR スペクトルを比較する事によってそれらの構成成分が同一成分であるか、異なる成分であるかを調査する事ができる。測定装置および測定条件を以下に示した。

測定装置	: アジレントテクノロジー製 Cary660 / 610 型
測定範囲	: 4000 ~ 700 cm ⁻¹
測定方法	: 赤外顕微鏡による ATR 法

②電子線マイクロアナライザー（EPMA / EDS）による面分析

真空中で物質に電子線を照射すると構成元素の種類に固有の特性 X 線が発生する。本法は得られた特性 X 線の強度を測定することによって、構成元素の種類と含有比を分析する。測定装置および測定条件を以下に示した。

装置	: 日本電子製 JMS-6010 LA 型
加速電圧	: 20kV
分析範囲	: ⁵ B ~ ⁹² U
X線分光器	: エネルギー分散型（EDS）
前処理	: 金蒸着（スパッタコート）

③蛍光 X 線法（XRF）による残留塩素分析

ジェランガム処理後試料をハサミで 10 mm 角に細断し、その試料片を蛍光 X 線装置に入れて、試料中の塩素の分析を実施した。また、バックグラウンドの確認として、ジェランガム処理をしていない未処理試料についても同様に測定を実施した。蛍光 X 線法は、一次 X 線のエネルギーを測定することにより元素の定性分析を行い、その強度により定量分析する手法である。測定装置および測定条件を以下に示した。

測定装置	: 島津製作所製 EDX-720
管球	: Rh
電圧	: 50kV
雰囲気	: 真空
分析範囲	: 塩素（Cl）
X線検出器	: エネルギー分散型（EDS）
定量分析法	: 検量線法

①～③で得られた分析結果は、次節3-4で詳述する。

3 結果と考察

3-1 作製方法の確立

ジェランガムを水溶液化する工程において、イオン交換水にジェランガム粉末を添加した場合、均等に溶解せず、小さなかたまりが多量に出来てしまった。そこで、イオン交換水に酢酸カルシウムを溶解させ、酢酸カルシウム水溶液を作製してから、ジェランガム粉末を添加する方法を試みた結果、酢酸カルシウムとジェランガムが反応し、より均等に溶解が進むことがわかった。また、加熱工程では、500 ml の溶液をおよそ 250 ml ずつに分け、2つのビーカーを同時に加熱する方法を試みた結果、吹きこぼれを心配せず、長時間加熱し続けることが可能となり、結果、泡やダマの残らない透明な状態の液体を作製することができた（写真7・8）。時間としては、沸騰してから3～4分間の加熱でこの状態になることを確認した。



写真7 ジェランガム水溶液の作製

500mlのジェランガム2%水溶液を電子レンジで9分程加熱した溶液。吹きこぼれの心配があり、沸騰1分ほどで加熱を止め、再加熱を繰り返したため、沸騰状態は断続的であった。泡やダマが多く残った。

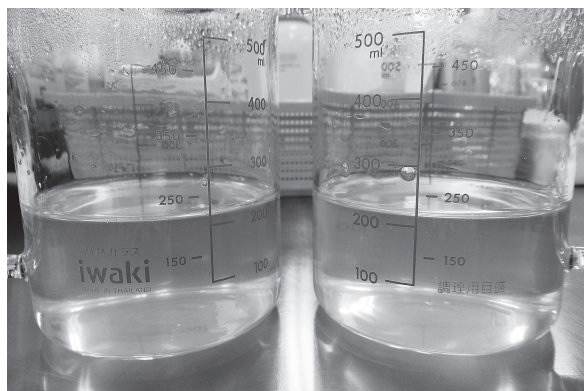


写真8 ジェランガム水溶液の作製

500mlのジェランガム2%水溶液をおよそ250mlずつに分け、電子レンジで9分30秒加熱したもの（うち沸騰時間は3～4分）。ダマや泡などが消え、透明な状態となった。



写真9 ジェランガム水溶液の作製

酢酸Ca水溶液にジェランガム粉末を全量添加、攪拌した溶液の状態。ほぼ溶解した。

ジェランガム粉末の添加方法については、これまでの鍋での作製方法を参考にした結果有効と判断された方法、すなわち少量ずつ複数回に分けて添加することが、酢酸カルシウム水溶液にジェランガム粉末を添加する場合でも有効と考えていた。しかし、少量ずつ添加するにつれて徐々に反応が鈍くなっていき、小さなかたまりがいくつも残る結果となった。一度かたまりになってしまうと、粉末を添加した都度かたまりを潰して溶解しようとしても溶解しきれない上に、その作業に大幅な時間を要する。8～9分程加熱（3～4分の沸騰）することで透明な液体状になるが、加熱前に溶解が進んでいれば、加熱時間の短縮にもなると考えた。そこで、酢酸カルシウム水溶液にジェランガムを添加する方法について再検討を行い、ジェランガム粉末を一度に全量添加して攪拌する方法を実施したところ、少量・複数回添加に比べて溶けムラが少なく、一度でほぼかたまりのない状態まで溶解させることに成功した（写真9）。

電子レンジによる加熱時間も、6分半頃から泡が消え透明な状態になり始めていたため、7分半～8分程度で加熱を止めたところ、十分に透明な状態の溶液を作製することができた。

一方で、加熱工程では作製量の面で課題が確認された。精製水1L、ジェランガム20g、酢酸カルシウム0.4g（濃度2%）で作製を試みたシートは、4つのビーカーそれぞれの加熱具合にムラが生じ、反応の差が出てしまうことがわかった。庫内の置き場所を少しずつ変えて加熱を続けたところ、18分30秒ほど加熱を行って泡やダマがほぼ無い透明な状態になった。今回は、500mlのビーカー4つを用いて作製を試みたことにより、加熱ムラが生じたことを踏まえて、1Lのビーカー2つを用いることを考えたが、個々の容器サイズが大きくなるため、容器が2つであっても加熱ムラが起こる可能性が考えられた。実際に1Lの容器を用いての作製実験を実施してみる必要がある。また、例えば2回に分けて加熱しても、時間差でバットに入れた場合は個々に凝固してしまうことになり、均一なシートを作製することができない。電子レンジを2つ使用し、同時に作製する等の対応が必要である。これらについては今後の課題としたい。

以上から、電子レンジを用いたジェランガムゲルシート（濃度2%）の作製方法は以下の通りとする。ただし、精製水500ml、ジェランガム10g、酢酸Ca

ルシウム 0.2 g の場合とする。

- 1) 精製水 500 ml に酢酸カルシウム 0.2 g を溶かし、酢酸カルシウム水溶液を作製する。
- 2) 容量 500 ml のビーカーを 2 つ準備し、酢酸カルシウム水溶液 500 ml を半量の 250 ml ずつ分け入れる。
- 3) 250 ml の水溶液に対してジェランガム粉末を 5 g ずつ、各ビーカーに全量添加し、一気に攪拌して溶解させる。
- 4) 電子レンジに、3) を 2 つ並べて入れ、出力 700W で 7 分半程度加熱する。
 ※沸騰状態を長く維持するため、加熱容器の容量に余裕のある状態で加熱する。
 ※泡やダマのない透明な溶液になるまで加熱する。
 不十分な場合は、様子を見ながら 30 秒毎の短時間で追加加熱する。
- 5) 加熱後はステンレスバットに素早く流し入れ、室温で自然冷却させ、凝固するまで置く。

- 6) 凝固したら、バットから割れないよう慎重に取り外す。
 ※処理の際は、バット底面側の平滑な面を使用すること。

3-2 インク類の色落ちと脱塩効果実験結果

はじめに、インク類の色落ちの結果について述べる。試料別の水性染料インクの色落ち・にじみの目視による観察結果と、蛍光X線分析による残留塩素濃度測定の結果は、表3に示した。

すべての処理条件において、水性染料のインク類(ぺんてる社製 サインペン S520-BD 赤色, Pelikan 社製万年筆 P457Twist 青色)の色落ちとにじみが見られた。これらについては、ジェランガムゲルシートが含む程度の水分量でも、色落ちやにじみが起こってしまうことがわかった。色落ちやにじみの程度に違いが見られた場合もあったため、インクの種類によっても差があるといえる。赤色顔料(上羽絵惣絵具 棒絵具へちま朱)や油性顔料インク(シヤチハタ社製 スタン

表3 水性染料インクの色落ち・にじみの目視観察結果と試料表面の残留塩素濃度測定結果

試料名	試料の養生	ゲルシート	処理工程		目視による処理後の状態観察			試料表面の残留塩素 (ppm)		減少率 (%)
			表面洗浄	ジェランガム処理合計時間	色落ち・にじみ	色落ちしたインクの種類	ゲルの付着	処理前	処理後	
1-1	なし	試料下部のみ	なし	10分	色落ち	赤サインペン* 青カラーインク**	なし	32000	346	98.9
1-2	なし	試料下部のみ	あり	10分	色落ち	赤サインペン 青カラーインク	なし	31500	441	98.6
2-1	ポリエステル紙	試料下部のみ	なし	10分	色落ち にじみ 色分離	赤サインペン 青カラーインク	なし	30500	2340	92.3
2-2	ポリエステル紙	試料下部のみ	あり	10分	色落ち にじみ 色分離	赤サインペン 青カラーインク	なし	21000	1390	93.4
3-1	なし	試料下部のみ	なし	15分	色落ち 文字消失 (小)	赤サインペン 青カラーインク	なし	22800	167	99.3
3-2	なし	試料下部のみ	あり	15分	色落ち 文字消失 (中)	赤サインペン 青カラーインク	なし	27700	208	99.2
4-1	ポリエステル紙	試料下部のみ	なし	15分	色落ち にじみ 色分離	赤サインペン 青カラーインク	なし	20500	6860	66.5
4-2	ポリエステル紙	試料下部のみ	あり	15分	色落ち にじみ (大) 色分離	赤サインペン 青カラーインク	なし	32800	1200	96.3
5-1	なし	試料上下を挟む	なし	10分	色落ち 文字消失 (小)	赤サインペン 青カラーインク	なし	31500	253	99.2
5-2	なし	試料上下を挟む	あり	10分	色落ち 文字消失 (中)	赤サインペン 青カラーインク	なし	30900	261	99.2
6-1	ポリエステル紙	試料上下を挟む	なし	10分	色落ち にじみ 色分離	赤サインペン 青カラーインク	なし	35100	266	99.2
6-2	ポリエステル紙	試料上下を挟む	あり	10分	色落ち にじみ (中) 色分離 (大)	赤サインペン 青カラーインク	なし	29000	310	98.9
7-1	なし	試料上下を挟む	なし	15分	色落ち 文字消失 (大)	赤サインペン 青カラーインク	なし	23900	126	99.5
7-2	なし	試料上下を挟む	あり	15分	色落ち 文字消失 (大)	赤サインペン 青カラーインク	なし	24900	84.6	99.7
8-1	ポリエステル紙	試料上下を挟む	なし	15分	色落ち にじみ 色分離	赤サインペン 青カラーインク	なし	27200	394	98.6
8-2	ポリエステル紙	試料上下を挟む	あり	15分	色落ち にじみ (大) 色分離 文字消失 (中)	赤サインペン 青カラーインク	なし	24700	186	99.2

*赤サインペン：ぺんてる社製 サインペンS520-BD

**青カラーインク：Pelikan社製 万年筆P457Twist 青色

ブ HGN-1-B 藍色) については、どの処理条件においても色落ちやにじみが見られなかったため、顔料系に対しては問題がないことがわかった。以下、2-2で示した処理条件別に結果をみていく。

条件 A「ゲルシートの表面洗浄」では、洗浄した場合、色落ちやにじみの程度が若干大きかったが、洗浄の有無による差よりも、他の処理条件による影響が大きいと考えられる。洗浄をしても色落ち等の程度に大きな影響が見られないとすれば、残留物による危険性を回避する意味で洗浄は有効と考えられるため、処理条件 A は「表面を洗浄する」を推奨する。

条件 C「試料表面の養生の有無」では、養生の有無で処理後のインクの状態に違いが見られた。養生をしていない場合では、ゲルシートの水分が直接試料に入ることによって、色落ちやにじみがより大きくなることが確認された(写真 10・11)。一方、ポリエステル紙で養生した場合、文字の輪郭がにじみ、読み取りが困難になったことが確認されたが、インクの色はある程度残っており、養生をすることで色落ちを抑えられることが確認できた(写真 12・13)。その他の条件下においても、文字の輪郭がにじむことによって読み取りが困難なものが多く見られたが、いずれも養生をしていない資料に比べ、色落ちを抑えられていた。色落ち等を最低限に抑えること、残留物による危険性を回避できる可能性があることを考え、処理条件 C は「養生する」を推奨する。しかし、処理条件の組み合わせやインクの種類によっては、養生した場合ににじみにより文字の読み取りが困難になるものもあるため、注意が必要である。条件 D「ゲルシートの試料への接触箇所」については、「試料下部のみ」よりも「試料上下を挟む」のほうが、色落ちやにじみが大きくなることがわかった(写真 14)。あまり差が見られなかった条件下の試料もあるが、養生の有無や処理時間など、他の処理条件による影響も大きいと考えられるため、処理条件の選択に注意したい。色落ち等を最低限に抑えること、残留物による危険性を回避できる可能性があることを考え、処理条件 D は「試料下部のみ」を推奨する。

条件 E「処理時間」については、「10分」よりも「15分」のほうが色落ちやにじみの程度が大きくなることがわかった(写真 11・13・14)。あまり差が見られなかった条件下の試料もあるが、他の処理条件が同じでも、処理時間が「15分」の場合にさらに色落ちしたものも多く見られた。このことから、5分という短時

間の処理を繰り返す方法であっても、ゲルシートに接触している時間が増えるにつれて、色落ち等文字情報の消失が起きてしまう危険性が高くなるといえる。よって、色落ち等を抑える目的での処理条件 E は「10分」を推奨する。

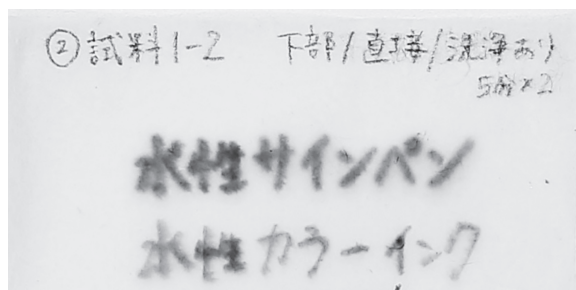


写真 10 試料 1-2
A 洗浄あり, C 養生なし, D 試料下部, E 10分

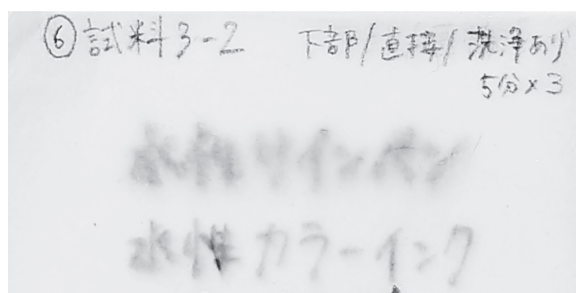


写真 11 試料 3-2
A 洗浄あり, C 養生なし, D 試料下部, E 15分

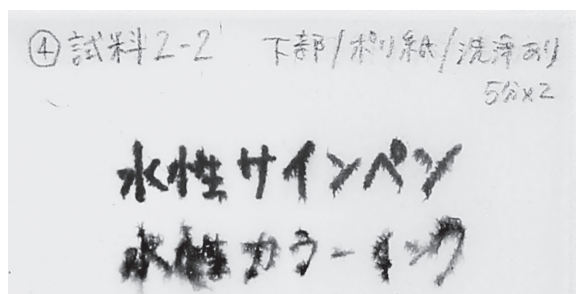


写真 12 試料 2-2
A 洗浄あり, C ポリエステル紙, D 試料下部, E 10分

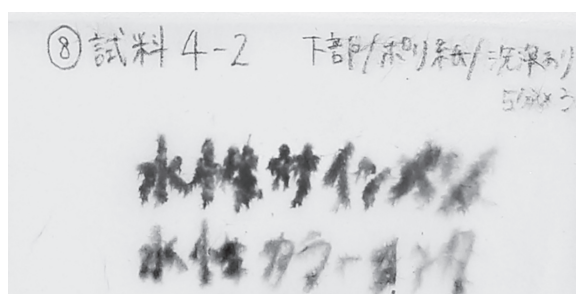


写真 13 試料 4-2
A 洗浄あり, C ポリエステル紙, D 試料下部, E 15分

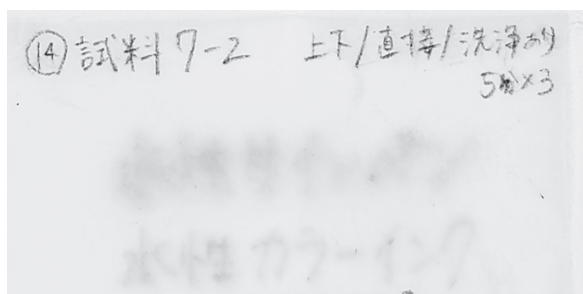


写真 14 試料 7-2

A 洗浄あり, C 養生なし, D 試料上下, E 15分

次に、脱塩効果実験の結果について述べる。

一番脱塩効果の高かったものは、「養生なし、試料上下を挟む、15分」の条件下で実施した試料 7-1, 7-2 で、逆に低かったのは「ポリエステル紙養生、試料下部のみ」の条件下による試料 2-1, 2-2 と 4-1, 4-2 であった。しかし、この 4 試料以外はいずれも減少率 98% 以上と高い脱塩効果が見られたため、ジェランガムゲルシートによる脱塩処理は有効であることがわかった。

2-2 で示した処理条件別に結果をみると、条件 A 「ゲルシートの表面洗浄」、条件 C 「試料表面の養生の有無」、条件 D 「ゲルシートの試料への接触箇所」、条件 E 「処理時間」のいずれにおいても、処理条件ごとに比較をした場合には、条件の違いによる脱塩効果の大きな差は見られなかった。しかし、冒頭で述べたように、「試料下部のみ」で試料表面を「ポリエステル紙養生」した条件下の試料 2-1, 2-2 と 4-1, 4-2 については、脱塩効果が低いという結果になった。一方、同じく試料表面を「ポリエステル紙養生」していても、ゲルシートで「試料上下を挟む」条件下の試料 6-1, 6-2 と 8-1, 8-2 については、減少率 98% 以上の高い脱塩効果が見られた。条件 D 「ゲルシートの試料への接触箇所」の条件のみで比較した場合、脱塩効果の大きな差は見られなかったが、条件 C 「試料表面の養生の有無」も関わる場合には、条件 D 「ゲルシートの試料への接触箇所」の脱塩効果に大きな差が出る事が確認された。このことから、各処理条件の組み合わせ次第で、脱塩効果の得られる条件が変わることがわかった。

3-3 有効な処理条件および処理方法の選択

3-2 の結果から、ジェランガム処理をするにあたっての有効な処理条件および処理方法の検討を行った。本実験における最優先的は、水洗困難な資料の書き

込み文字の消失やインク類の色落ち等、資料のもつ様々な情報を失うことのない安定化処理方法の構築を目指すことである。そのため、その点を最優先事項とした場合の処理条件は、以下の通りとする。

条件 A 「ゲルシートの表面洗浄」…イオン交換水で表面洗浄

条件 C 「試料表面の養生の有無」…ポリエステル紙で養生

条件 D 「ゲルシートの試料への接触箇所」…試料下部のみ

条件 E 「処理時間」…10分 (5分×2回)

これらは資料表面の保護、ゲル由来の物質が残留する可能性を回避することも含めた、さまざまな側面の安全性を重視した処理条件と言える。しかし場合によっては、ポリエステル紙で養生することによって、色落ちを抑えられてもにじみが激しく、文字情報の読み取りが困難になる場合もある。シートの接触箇所が試料下部のみ、処理時間が 10 分であることによって、色落ちを抑えられていると言えるが、十分に注意する。

一方、脱塩効果を得る目的を優先した場合には、

条件 C 「試料表面の養生の有無」…養生なし

条件 D 「ゲルシートの試料への接触箇所」…試料上下を挟む

条件 E 「処理時間」…15分 (5分×3回)

の条件下ということになるが、いずれも色落ちを抑える・ゲル由来の残留物を回避することを最優先の目的とした場合と逆相関の関係にある。各処理条件の組み合わせ次第で、水溶性インク類の色落ちやにじみ、脱塩効果の結果が変わることから、処理対象資料ごとに、資料の状態や優先すべき事項を明確にし、ジェランガム処理を行う必要がある。本実験における優先事項別処理条件の一覧を、表 4 に示した。

表 4 本実験における優先事項別処理条件の一覧

処理条件	優先事項		
	色落ち・にじみを最低限に抑える	ゲル由来残留物の危険性の回避	高い脱塩効果を得る
A ゲルシートの表面洗浄	—	イオン交換水で洗浄	—
C 資料表面の養生の有無	ポリエステル紙	ポリエステル紙	なし
D ゲルシートの資料への接触箇所	資料下部のみ	資料下部のみ	資料上下で挟む
E 処理時間	10分	10分	15分

3-4 ジェランガム残留調査結果

「未処理試料 10-58」と、「追加試料」を含めたジェランガム処理後試料7点を調査対象とし、まず、ジェランガムゲルシートの接触面をそれぞれ拡大観察した。付着物の有無における分析対象の選定とその一覧を表5に示した。

「未処理試料 10-58」の表面には不定形で光沢のある付着物が複数存在しており、ジェランガム処理後試料である「10-58」と「20-74」にも、類似物質の付着が複数確認された。

ジェランガム処理後試料「16-70」と「33-87」、「追加試料」には、「未処理試料 10-58」に見られた付着物とは異なる、薄片状で光沢のある付着物がそれぞれ一つずつ存在していた。

一方、ジェランガム処理後試料「8-51・1/3」および「32-86」では、両面いずれも、付着物の存在は確認されなかった。

こうした観察結果から、ジェランガム処理後試料「10-58」と「20-74」に存在していた不定形で光沢のある付着物は、未処理の用紙に元来から付着していた微生物の可能性が高いと判断でき、今回の分析では対象外とした。したがって、ジェランガム処理後試料「16-70」と「33-87」、「追加試料」については付着物を、それ以外の試料については紙本体（本紙）を分析対象とした。

次に、各分析結果について述べていく。

①赤外分光法（IR）によるジェランガム残留調査結果

「未処理試料 10-58」、ジェランガム処理後試料7点、および「ジェランガムゲルシート」について、赤外分光法（IR）による異同識別調査を実施し、処理後試料におけるジェランガムの付着の有無を確認した。これらの結果を表6に示した。

各試料のIRスペクトルを対比した結果、ジェランガム処理後試料「16-70」、「33-87」、「追加試料」の各付着物のIRスペクトルに見られる赤外吸収の波数領域やスペクトル形状は、「ジェランガムゲルシート」と良好に一致していた。これより、各付着物と「ジェランガムゲルシート」は同一の成分と考えられた。よって、この3試料には、ジェランガムが付着していると判断された。

一方、「未処理試料 10-58」およびジェランガム処理後試料「8-51・1/3」、「10-58」、「20-74」、「32-86」は、「ジェランガムゲルシート」とスペクトル形状が異なっていた。これより、各試料と「ジェランガムゲルシート」は異なる成分と考えられた。

よって、この5試料には、ジェランガムは付着していないと判断された。

表5 分析対象試料の処理条件、および付着物の有無における分析対象の選定とその一覧

試料名	ジェルシート 表面洗浄	試料の養生	処理時間 (合計)	ジェルシート 接触面	付着物の有無		分析対象
未処理 10-58	—	—	—	—	あり (光沢物)	付着物形状 類似A	本紙
8-51・1/3	なし	なし	10分	裏面	なし		本紙
10-58	なし	なし	10分	裏面	あり (光沢物)	付着物形状 類似A	本紙
16-70	なし	なし	15分	裏面	あり (光沢物)	付着物形状 類似B	付着物
ジェラン ガム処理 20-74	なし	なし	15分	裏面	あり (光沢物)	付着物形状 類似A	本紙
32-86	なし	なし	10分	両面	なし		本紙
33-87	なし	なし	10分	両面	あり (光沢物)	付着物形状 類似B	付着物
追加試料	なし	なし	10分	裏面	あり (光沢物)	付着物形状 類似B	付着物

表6 ジェランガムの付着有無と付着物存在領域の主要構成元素の分析結果および残留塩素濃度測定結果

試料名	ジェルシート 接触面	付着物の有無	付着物形状 類似A	分析対象	ジェランガムの 付着有無	主要構成元素	微量元素	残留塩素 (mg/g)	≒ppm	
未処理	10-58	—	あり (光沢物)	付着物形状 類似A	本紙	なし	炭素 (C) 酸素 (O)	アルミニウム (Al)	0.31	310
ジェラン ガム処理	8-51・1/3	裏面	—	—	本紙	なし	炭素 (C) 酸素 (O)	ケイ素 (Si) アルミニウム (Al) マグネシウム (Mg) カリウム (K)	0.23	230
	10-58	裏面	あり (光沢物)	付着物形状 類似A	本紙	なし	炭素 (C) 酸素 (O)	アルミニウム (Al)	0.27	270
	16-70	裏面	あり (光沢物)	付着物形状 類似B	付着物	あり	炭素 (C) 酸素 (O)	カリウム (K) カルシウム (Ca) ナトリウム (Na) アルミニウム (Al) マグネシウム (Mg) ケイ素 (Si)	0.16	160
	20-74	裏面	あり (光沢物)	付着物形状 類似A	本紙	なし	炭素 (C) 酸素 (O)	アルミニウム (Al)	0.2	200
	32-86	両面	—	—	本紙	なし	炭素 (C) 酸素 (O)	—	0.17	170
	33-87	両面	あり (光沢物)	付着物形状 類似B	付着物	あり	炭素 (C) 酸素 (O)	カリウム (K) ケイ素 (Si) カルシウム (Ca) アルミニウム (Al) マグネシウム (Mg) ナトリウム (Na)	0.23	230
	追加試料	裏面	あり (光沢物)	付着物形状 類似B	付着物	あり	炭素 (C) 酸素 (O)	カリウム (K) カルシウム (Ca) ナトリウム (Na) アルミニウム (Al)	0.22	220

②電子線マイクロアナライザー (EPMA / EDS) による面分析

「未処理試料 10-58」, ジェランガム処理後試料 7 点, および「追加試料」について, 電子線マイクロアナライザー (EPMA / EDS) による面分析を実施した。なお, IR 分析においてジェランガムの付着が認められたジェランガム処理後試料「16-70」, 「33-87」, 「追加試料」については付着物が存在する領域を, それ以外の試料については紙本体を分析対象とした。これらの結果を表 6 に示した。

注目したいのは, ジェランガムが付着していた処理後試料「16-70」, 「33-87」, 「追加試料」から, 微量元素としてカルシウム, カリウムが検出された点である。また, 面分析結果において, 各試料から検出された元素のうち, カルシウムとカリウムの存在領域は, 付着物の存在していた領域と整合していた(図 1・2)。ジェランガムジェルシートの原料として酢酸カルシウムが使用されることから, 検出されたカルシウムは酢酸カルシウムに由来すると考えられた。

一方, 「未処理試料 10-58」およびジェランガム処理後試料「8-51・1/3」, 「10-58」, 「20-74」, 「32-86」からは, カルシウムが検出されなかった。また, 面分析の結果において, 各試料の検出元素は均一に分布しており, これは洋紙本体と微小付着物の構成元素のみが検出されていることを示唆するものといえる。

③蛍光 X 線法 (XRF) による塩素の分析

「未処理試料 10-58」, ジェランガム処理後試料 7 点, および「追加試料」について, 試料本体に含まれる塩素の分析を実施した。結果は, 表 6 に 1 g あたりに含まれる量 (mg) で示した。また, 3-2 の結果と比較しやすいよう, 概算で ppm に変換した。

時間的な制約から, 処理前の残留塩素濃度の測定が実施できなかったため, 処理前後の比較ができた試料は同番号試料の「10-58」のみであるが, いずれの試料においても, 300 ppm 以下の低い数値であった。「未処理試料 10-58」とジェランガム処理後試料「10-58」を比較すると, 結果に大きな差異は認められなかったが, これについては, 分析対象試料として使用した書画の旧裏打ち紙に対して, ある程度の処置が施されていたことによるものと言える。分析対象試料に使用した旧裏打ち紙は, 被災した書画に対して本格的な脱塩処理等を施すために解体を行った際, 本紙から取り外した裏打ち紙であるが, 解体前のレスキュー直後の救済処置において, 画面・裏面のドライクリーニング, 水洗, TBZ (註 7) 0.1% の塗布, エタノール水 (50% : 50%) の噴霧等が実施されていた。試料ごとに実施した処置内容は少しずつ異なるため, ひとつの試料に対して先述したすべての処置を実施したわけではないが, いずれの試料も, 裏打ち紙を取り外す前に何らかの処置が施されているため, 分析対象試料である旧裏

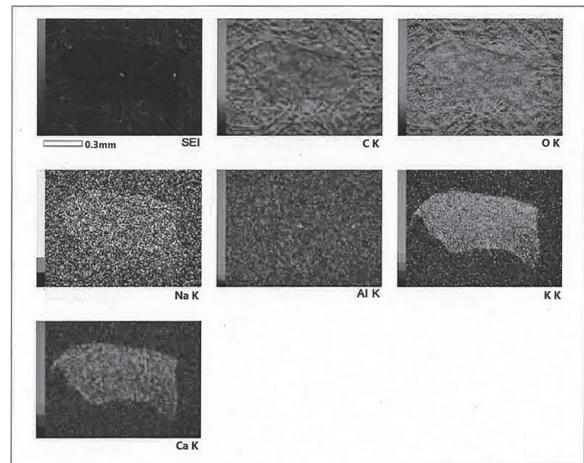
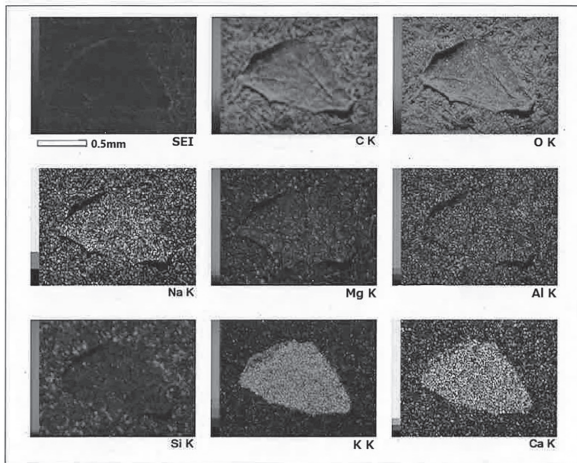
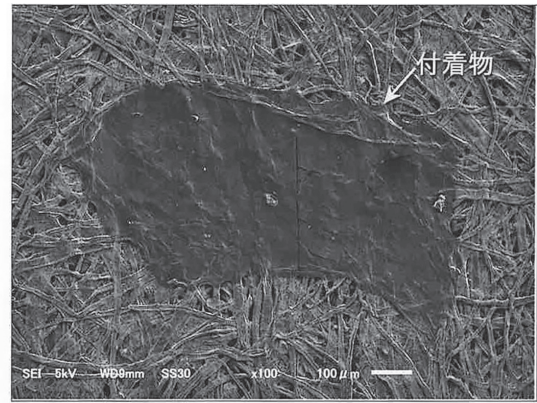
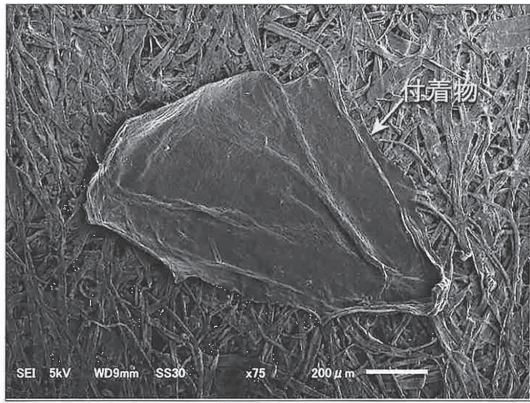


図1 ジェランガム処理後試料「33-87」の二次電子画像

図2 ジェランガム処理後試料「追加試料」の二次電子画像

打ち紙については、ジェランガム処理前の残留塩素濃度がすでに十分低い数値であったことが考えられる。そのため、分析対象試料においては、ジェランガム処理後であっても大幅な塩分濃度の減少が見られなかったといえる。

以上から、ジェランガム処理を行った7点の試料のうち3点にジェランガム由来の付着物が検出され、処理後資料にジェランガムを構成する糖分が残留する可能性のあることが改めて確認された。しかし、過去のジェランガム処理実験および、本実験初期段階に作製したジェランガムゲルシートでの処理実験における、目視でも確認できるほどの多量かつ広範囲の付着（写真2）は無く、7点すべてに付着が認められたわけではなかった。また、付着物は各試料につき1~3mm範囲で微量であり、広範囲にわたるものではなかったことから、安定したジェランガムゲルシートの作製という課題については、少なからず進展が認められたといえる。

また、処理条件の違いとジェランガム由来の付着物が生じる事象との間に差は認められなかった。時間的

な制約から、養生の有無および洗浄の有無による比較は実施できなかったが、ゲルシートの資料への接触箇所と処理時間の違いが、付着物の発生に影響することは本実験では確認されなかった。付着物が認められた試料を比較しても、処理条件による共通点は見られず、相関性は認められなかった。

4 まとめ

ジェランガムゲルシートの作製については、ジェランガム溶液の溶解・攪拌方法の見直しと電子レンジによる加熱方法の導入によって、処理対象物へのゲルシート構成成分付着を低減させることに成功した。より均一な状態のゲルシートを作製する方法の確立に近づいたものといえる。また、電子レンジによる加熱方法の導入は、既存の鍋による加熱と比べて、作製時間の短縮や作業工程の簡易化を図ることにもつながった。しかし、本実験で作製したものよりも大きなゲルシートを同様の方法で作製するためには、加熱ムラの解消など、作製方法の模索をしていかなければならない。

ジェランガム処理での水溶性インク類の色落ちについては、サインペンや万年筆の水溶性染料は色落ちやにじみがすべての試料で見られたことから、ジェランガムゲルシートが含む程度の水分量でも、水性染料は色落ちしてしまうことがわかった。脱塩効果については、ほとんどの試料で残留塩素の大幅な減少が確認されたことから、ジェランガムゲルシートによる脱塩処理は有効であるといえる。しかし、脱塩を図ることを優先した場合には、水性染料の色落ちやにじみを抑える・ゲル由来の残留物を避ける・資料表面の保護など、さまざまな面の安全性を優先した処理条件とは基本的に逆相関の関係にあるといえる。各処理条件の組み合わせ次第で、水性染料の色落ちやにじみ、脱塩効果の結果に差が生じることから、処理対象資料ごとに、資料の状態や優先すべき事項を明確にし、ジェランガム処理を行う必要がある。

ジェランガム処理による残留物の有無については、各試料につき1~3mm範囲で微量であるが、処理を行った7点の試料のうち3点にジェランガム由来の付着物が検出され、処理後試料にジェランガムを構成する糖分が残留する可能性のあることが改めて確認された。なお、本実験では、付着物確認資料と処理条件との間に相関性は認められなかった。今後さらに多くの試料の実験・分析結果が求められる。

以上、ジェランガムゲルを用いた水洗困難資料の安定化処理方法について、より安全で効率的なゲルシート作製の提示と、ジェランガム処理によって生じる問題の明確化が図れたものと考えられる。

謝辞

本調査を実施するにあたり、NPO文化財保存支援機構 文化財修理技術者の鈴木晴彦様から、被災書画の旧裏打ち紙の処置内容に関する情報提供にご協力いただきました。心より感謝を申し上げます。

註

- 1) グルコースなどを栄養源にスフィンゴモナス・エロディア (*Pseudomonas elodea*) という水草などから採取される微生物を培養することで製造される。発酵により産出した多糖類を分離・精製してジェランガムが作られる。直鎖状で、4つの糖分子の繰り返し構造を持つ。その構成は、グルコース、グルクロン酸、グルコースとラムノースの反復ユニットで構成されている。

- 2) アルカリ処理によりアシル基含有を下げたLA (Low Acyl) ジェランガム (脱アシルジェランガム) のこと。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) もある。LA ジェランガムはカルシウムなど反応して透明性の高い固いゲルを形成し、耐熱性に応用されている。
- 3) ゲルが内部の液体を放出して体積を減少し収縮して、液が分離し、滲みだしてくる現象のこと。離液ともいう。はじめは、ゲル表面に小液滴として現れる。
- 4) パルプとポリプロピレン主体の湿式不織布のこと。縦と横の強度差が少なく、長い熱接着繊維を用いることにより水に濡れても破れない特性を持つ。
- 5) 原料：楮100%、重量：11.3g~13g、煮熟剤：ソーダ灰、乾燥法：木板 (天日乾燥)、(株)マスマス東京 島根県の西部、石見地方で製造される和紙。紙質は強靱でありながら肌触りは柔らかく、現在では、文化財修理、書道や賞状の用紙など様々な用途に用いられる。
- 6) シーウォーター (観賞魚用水質調整用品：塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、硫酸マグネシウム、チオ硫酸ナトリウム) を使用。(株)ジェックス 1Lに対して36gの割合で溶かす。本実験では、8L:288gに4紙ずつ、およそ1日半浸漬して模擬試料の作製を行った。
- 7) チアベンダゾール。殺菌剤、防腐剤の一種。殺菌剤や食品添加物、木材防腐剤として用いられる。アメリカのメルク社が開発。

引用文献

- 貴田啓子・堀まなみ・大場詩野子・吉田嶋智子・池田和彦・犬塚将英・早川典子 (2018) [報告] ジェランガムゲル処置による紙資料への影響。保存科学 57: 123-131.
- 木戸脇直・原田祐参・日時和哉・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 (2012) 海水損古文書の脱塩方法について。岩手県立博物館研究報告 29: 21-32.
- 米倉乙世・西原紀恵 (2017) 水溶性描画材料で洋紙に描かれた作品の安定化処理。大津波被災文化財保存修復連携プロジェクト 平成29年度 第1回ワークショッププレジメ、pp 24-26.
- 米倉乙世・西原紀恵 (2018) 水溶性描画材料で洋紙に描かれた作品の安定化処理。大津波被災文化財保存修復連携プロジェクト 平成30年度 第1回ワークショッププレジメ、pp 11-12.

要 旨

欧米を中心に普及しているジェランガムゲルを用いる洗浄方法を中心に、水洗困難な資料の安定化処理方法を検討した。はじめに、ジェランガム処理による各種インク類の色落ちと脱塩効果について検討を行った。その結果、すべての模擬試料で水性染料の色落ちが確認された。色落ちを最低限に抑えるために、各処理条件の組み合わせに注意する必要がある。脱塩効果に関しては、ほとんどの試料で残留塩素の大幅な減少が確認されたことから、ジェランガムゲルシートによる脱塩処理は有効であることがわかった。次に、ジェランガムゲル由来の残留物を調査するため、分析を実施した。その結果、ジェランガム処理を行った7点のうち3点にジェランガム由来の付着物が確認され、試料表面に残留する可能性のあることが改めて確認された。しかし、付着物は過去の実験例に比べ、各試料につき微量であり広範囲にわたるものではなかった。

キーワード：ジェランガム，安定化処理，脱塩，水洗困難，水性染料