

令和 2 年 5 月 30 日現在

機関番号：12606

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02012

研究課題名(和文) 雁皮紙および三椏紙の超長寿命化のためのヘミセルロースの役割の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the role of hemicellulose for the ultra-long life of gampi paper and mitsumata paper

研究代表者

稲葉 政満 (INABA, Masamitsu)

東京藝術大学・大学院美術研究科・教授

研究者番号：50135183

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：強いアルカリである苛性ソーダ(水酸化ナトリウム)で煮熟して製造した雁皮紙および三椏紙は、ソーダ灰(炭酸ナトリウム)で煮熟して製造したものよりも、硫酸鉄溶液処理後の湿熱劣化処理により鉄イオンの影響を大きく受け、酸化度は増加し、諸物性値も大きく低下した。その際にヘミセルロースの主成分であるキシラン量も低下しているが、キシランが楮紙の時のように、雁皮紙および三椏紙の保存性に寄与しているかどうかは本研究では明かにできなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

強いアルカリである苛性ソーダ(水酸化ナトリウム)で煮熟して製造した雁皮紙および三椏紙は、ソーダ灰(炭酸ナトリウム)で煮熟して製造したものよりも、硫酸鉄溶液処理後の湿熱劣化処理により鉄イオンの影響を大きく受け、酸化度は増加し、諸物性値も大きく低下した。その際にヘミセルロースの主成分であるキシラン量も低下しているが、キシランが楮紙の時のように、雁皮紙および三椏紙の保存性に寄与しているかどうかは本研究では明かにできなかった。

研究成果の概要(英文)：Gampi paper and Mitsumata paper made using a strong alkali, caustic soda (sodium hydroxide), are deteriorated more by the moist heat ageing after ferrous sulfate solution treatment than those made using a mild alkali, soda ash (sodium carbonate). Since the former samples were greatly affected by iron ions, these were increased the degree of oxidation and decrease the physical properties significantly. At that time, the amount of xylan, which is the main component of hemicellulose, also decreased, but it was not clear in this study whether or not xylan contributed to the preservative properties of gampi paper and mitsumata paper.

研究分野：文化財保存学 保存科学

キーワード：雁皮 三椏 和紙 ヘミセルロース

## 1. 研究開始当初の背景

保存性の観点からは無視されてきたヘミセルロースが紙の保存性にどのように寄与し、あるいはしないのかを、雁皮および三極紙を例として取り上げる。これは、西洋紙に比べてヘミセルロース含有量が高い和紙の保存性の理由の一つとなる可能性がある。これは文化財の保存により安心して用いる雁皮紙および三極紙の供給に結びつき、直接の文化財の基材としてだけでなく、修理材料としてもその価値が高まり、このような製品を作り出す、和紙産業の発展に寄与できる。また、紙の保存性に関するパラダイムの変換を迫るものとなる。

## 2. 研究の目的

和紙は文化財の基底材として、また修復材料としても用いられ、高い保存性が求められる。保存性を追求していく上で、劣化要因について研究することは不可欠である。紙の主な劣化要因として、酸加水分解と酸化がある。酸加水分解では、酸により分子鎖が切断され重合度が低下する。酸化では、カルボニル基やカルボキシル基が導入され、紙の主要成分であるセルロースやヘミセルロースが劣化する。この酸化反応は、遷移金属イオンが触媒となって反応が促進され、身近な例としてインク焼けや緑青焼けがある。インク焼けでは鉄イオンが、緑青焼けでは銅イオンが触媒となって反応が進み、紙の劣化を引き起こす。本研究では、雁皮紙及び三極紙の保存性について、鉄イオンによる酸化劣化に焦点を当て、煮熟剤の影響を明らかにしていくことを目的とした。

## 3. 研究の方法

### 3.1 試料

【抄紙】 高知県立紙産業技術センターにおいて、雁皮紙及び三極紙を作製した。煮熟剤として、弱いアルカリのソーダ灰(炭酸ナトリウム)、または強いアルカリの苛性ソーダ(水酸化ナトリウム)を用いた。

【酸化及び酸加水分解】 鉄イオンによる酸化劣化の影響を見るため、試験紙を  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸第一鉄水溶液(以下、硫酸鉄)に含浸させた試料を作製した。この試料では、硫酸鉄が酸性のため酸加水分解も起こる。そこで酸加水分解のみの影響を見るため、 $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硫酸水溶液に含浸させた試料も作製し、これらを同じ初期 pH 条件とすることにより、酸化劣化の影響を検討することとした。

### 3.2 湿熱劣化及び評価

試料を 80 °C、65 %rh の環境下で、0~12 週間湿熱劣化処理した。湿熱劣化に伴う、pH・色・物理強度・重合度・酸化度・中性糖量の変化により、保存性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 雁皮紙の湿熱劣化処理

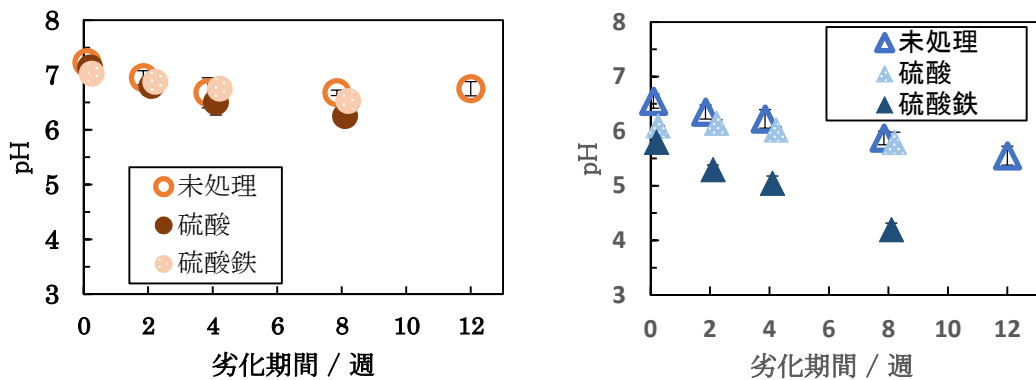
#### (A) pH

ソーダ灰煮熟では、湿熱劣化に伴い pH は緩やかに低下し、処理の差はあまりみられていない(図 1 (A))。一方、苛性ソーダ煮熟では硫酸鉄処理で著しく低下した(図1 (B))。この試料では、鉄イオンを触媒とした酸化反応によりカルボキシル基が生成し、遊離した水素イオンにより酸加水分解が促進され、より pH が低下したと考えられる。

#### (B) 物理強度

湿熱劣化による耐折強さの変化を ISO 耐折回数で表した(図 2)。ソーダ灰煮熟では、劣化期間 4 週までは処理の差があまり見られなかったが、劣化期間 8 週では硫酸鉄処理で強度の低下が見られた。一方苛性ソーダ煮熟では、劣化期間 2 週目以降、硫酸鉄処理の試料で強度の低下が見られ、8 週で

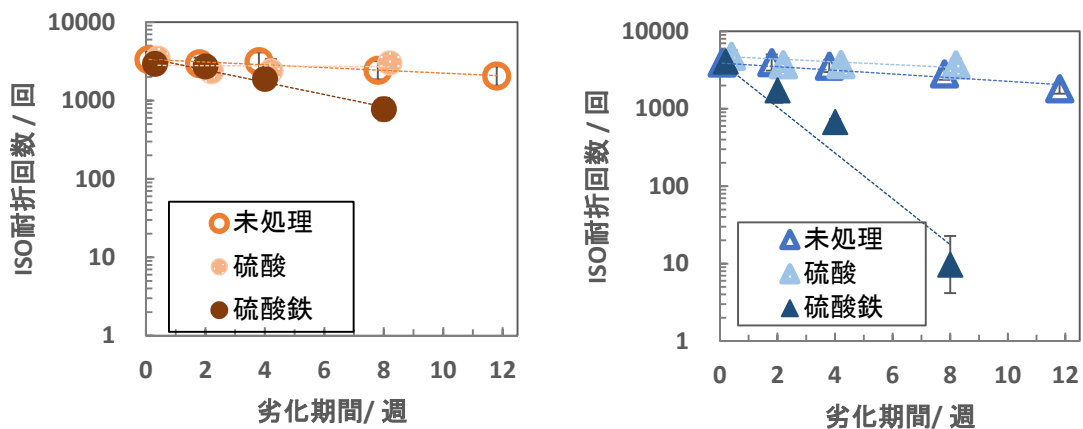
は ISO 耐折回数が 10 回となり、強度が著しく低下した。



(A) ソーダ灰煮熟試料

(B) 苛性ソーダ煮熟試料

図1 湿熱劣化処理による雁皮紙の pH 変化



(A) ソーダ灰煮熟試料

(B) 苛性ソーダ煮熟試料

図2 湿熱劣化処理による雁皮紙の耐折強さ変化

### (C) 粘度平均重合度及び酸化度

未処理試料の重合度は苛性ソーダ煮熟の方がソーダ灰煮熟よりも大きかった(表 1)。これは次節で述べるように苛性ソーダ煮熟ではパルプ中のヘミセルロースがより多く流出するために、低分子量成分が減少して粘度平均重合度が相対的に大きくなったためである。

湿熱劣化にともない重合度は低下した。紙の重合度は、700 前後になると強度の低下に影響するとされている。硫酸鉄処理のソーダ灰煮熟では重合度が 1000 以上あるのに対し、苛性ソーダ煮熟では 700 を下回った。また、セルロースの酸化の程度を表す酸化度は、未処理及び硫酸処理で小さく、硫酸鉄処理で大きな値となった。特に苛性ソーダ煮熟の値が大きい。これは鉄イオンにより酸化反応が促進されたことを示す。

表 1 湿熱劣化による粘度平均重合度、酸化度、中性糖量の変化

煮熟剤	処理	粘度平均 重合度	酸化度	中性糖量 (対グルカン モル比)			
				アラビナン	マンナン	ガラクトタン	キシラン
ソーダ 灰	未処理 0 週	1520	0.1	0.007	0.009	0.018	0.330
	未処理 4 週	1470	0.2	0.006	0.009	0.017	0.323
	硫酸 4 週	1360	-0.1	0.006	0.009	0.016	0.309
	硫酸鉄 4 週	1020	1.6	0.006	0.009	0.017	0.313
苛性 ソーダ	未処理 0 週	1770	0.1	0.004	0.002	0.010	0.337
	未処理 4 週	1620	0.4	0.003	0.002	0.008	0.334
	硫酸 4 週	1450	-0.1	0.003	0.002	0.009	0.313
	硫酸鉄 4 週	690	3.8	0.003	0.002	0.008	0.251

#### (D) 中性糖

雁皮紙のヘミセルロースを構成する中性糖は、主成分としてキシラン、副成分としてマンナン、アラビナン、ガラクトタンなどである。分析結果(表 1)は、グルカンに対する各中性糖量を示す。マンナン、アラビナン、ガラクトタンは苛性ソーダ煮熟により含有量が減少した。一方キシランは、未処理及び硫酸処理では煮熟剤による違いはあまり見られないが、硫酸鉄処理では苛性ソーダ煮熟により含有量が大きく減少した。

#### (2) 三極紙の湿熱劣化

三極紙に関しても雁皮紙とほぼ同様な劣化挙動を示した。

#### (3) おわりに

強いアルカリである苛性ソーダ(水酸化ナトリウム)で煮熟して製造した雁皮紙および三極紙は、ソーダ灰(炭酸ナトリウム)で煮熟して製造したものよりも、硫酸鉄溶液処理後の湿熱劣化処理により鉄イオンの影響を大きく受け、酸化度は増加し、諸物性値も大きく低下した。その際にヘミセルロースの主成分であるキシラン量も低下しているが、キシランが楮紙の時のように、雁皮紙および三極紙の保存性に寄与しているかどうかは本研究では明かにできなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岩田直美、貴田啓子、関 正純、稲葉 政満
2. 発表標題 雁皮紙の酸化劣化に及ぼす煮熟剤の影響
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第22回春期研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大原 啓子 (貴田啓子)  (OHARA Keiko)  (20634918)	東京藝術大学・大学院美術研究科・助手   (12606)	
研究分担者	勝亦 京子  (KATSUMATA Kyoko)  (70313319)	東京藝術大学・大学院美術研究科・講師   (12606)	
研究協力者	関 正純  (SEKI Masazumi)		
研究協力者	有吉 正明  (ARIYOSHI Masaaki)		

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	岩田 直美  (IWATA Naomi)		
研究協力者	曹 智健  (CAO Zhijian)		