

東京藝術大学博士学位論文

竹紙の保存性に及ぼす煮熟方法の影響

The effect of cooking method on permanence of
traditional handmade Chinese bamboo paper

大学院美術研究科
文化財保存学専攻
保存科学研究領域
文化財測定学講座

鍾 佳榮

CHUNG, Chia-Jung

学籍番号 1315942

2018/04

主査 稲葉政満 教授—文化財測定学
副査 桐野文良 教授—美術工藝材料学
副査 塚田全彦 准教授—美術工藝材料学
副査 木島隆康 教授—保存修復油画

目 次

第 1 章 緒論	6
1-1 竹紙の歴史	6
1-2 竹繊維の特徴	6
1-3 竹紙の製造	9
1-4 竹紙の分類と産地	10
1-5 江西省鉛山における竹紙製造法	14
1-6 文化財としての竹紙	15
1-7 補修用竹紙	15
1-8 竹紙の保存性	16
1-9 本研究の目的	17
1-10 論文の構成	17
引用文献	18
第 2 章 醃酵済粗竹繊維の煮熟剤の違いによる物性及び耐久性	
2-1 緒言	19
2-2 実験	19
2-2-1 竹繊維試料	19
2-2-2 煮熟	19
2-2-3 手漉き竹紙試験片の作成	20
2-2-4 ドウサ液塗布と湿熱劣化処理	20
2-2-5 物性測定	20
2-2-5-1 色	
2-2-5-2 pH	
2-2-5-3 灰分及び無機成分	
2-2-5-4 機械強度	
2-2-6 化学分析	21

2-2-6-1	リグニン	
2-2-6-2	中性糖組成	
2-2-6-3	セルロースの重合度	
2-3	結果と考察	23
2-3-1	煮熟及び抄紙した竹紙の地合	23
2-3-2	初期物性	25
(a)	pH	
(b)	色	
(c)	耐折強さ	
(d)	引裂強さ	
(e)	セルロースの重合度	
2-3-3	灰分及び無機成分	30
2-3-4	リグニン	34
2-3-5	中性糖組成	35
2-3-6	湿熱劣化処理による物性変化	38
(a)	pH 変化	
(b)	色変化	
(c)	耐折強さの変化	
(d)	引裂強さの変化	
(e)	セルロースの重合度変化	
(f)	中性糖組成の変化	
2-4	結論	49
	引用文献	50
第 3 章	醗酵段階の異なる粗竹繊維からの竹紙の物性	
3-1	緒言	51
3-2	実験	51
3-2-1	試料	51
3-2-2	煮熟	51

3-2-3 抄紙.....	51
3-2-4 ドウサ液塗布による pH 変化.....	52
3-2-5 灰分.....	52
3-2-6 機械強度.....	52
3-2-7 セルロースの重合度.....	52
3-2-8 中性糖組成.....	52
3-2-9 リグニン.....	52
3-3 結果と考察.....	53
3-3-1 煮熟速度.....	53
3-3-2 機械強度.....	54
(a) 耐折強さ	
(b) 引裂強さ	
3-3-3 セルロースの重合度.....	56
3-3-4 中性糖組成.....	57
3-3-5 ドウサ液塗布による pH 変化.....	59
3-3-6 灰分.....	60
3-3-7 リグニン.....	61
3-4 結論.....	62
引用文献.....	63
第 4 章 総括	
4-1 研究目的.....	64
4-2 煮熟剤の違いが竹紙の性状に及ぼす影響.....	64
4-3 発酵工程の違いによる影響.....	65
4-4 まとめ.....	65
4-5 本研究の保存科学的意義.....	65

謝 辞.....	67
研究業績一覧.....	68
付 録.....	69
付録 1. 予備煮熟実験.....	69
付録 2. クラーソンリグニン法とアセチルブロミド法の比較.....	70
付録 3. 中性糖組成.....	75
付録 4. 重合度測定.....	77
付録 5. pH測定法.....	78

第 1 章 緒論

1-1 竹紙の歴史

中国の製紙技術史家の潘吉星(PAN JI XING)¹⁾によれば、中国における竹紙の記述として最も早いものは唐朝の李肇(LI ZHAO)の「国史補」巻下にある「紙は...韶(しょう)の竹牋(ちくせん)がある」であり、竹紙は 9 世紀から 10 世紀にかけて出現した。すぐに裂けてしまうようであった紙質は北宋時代になると改良され、樹皮紙を凌駕するような品質のものも現れ、発展する。南方産の竹の種類は多く、供給量が大きいため中国南方で竹紙の製造は栄えた²⁾。

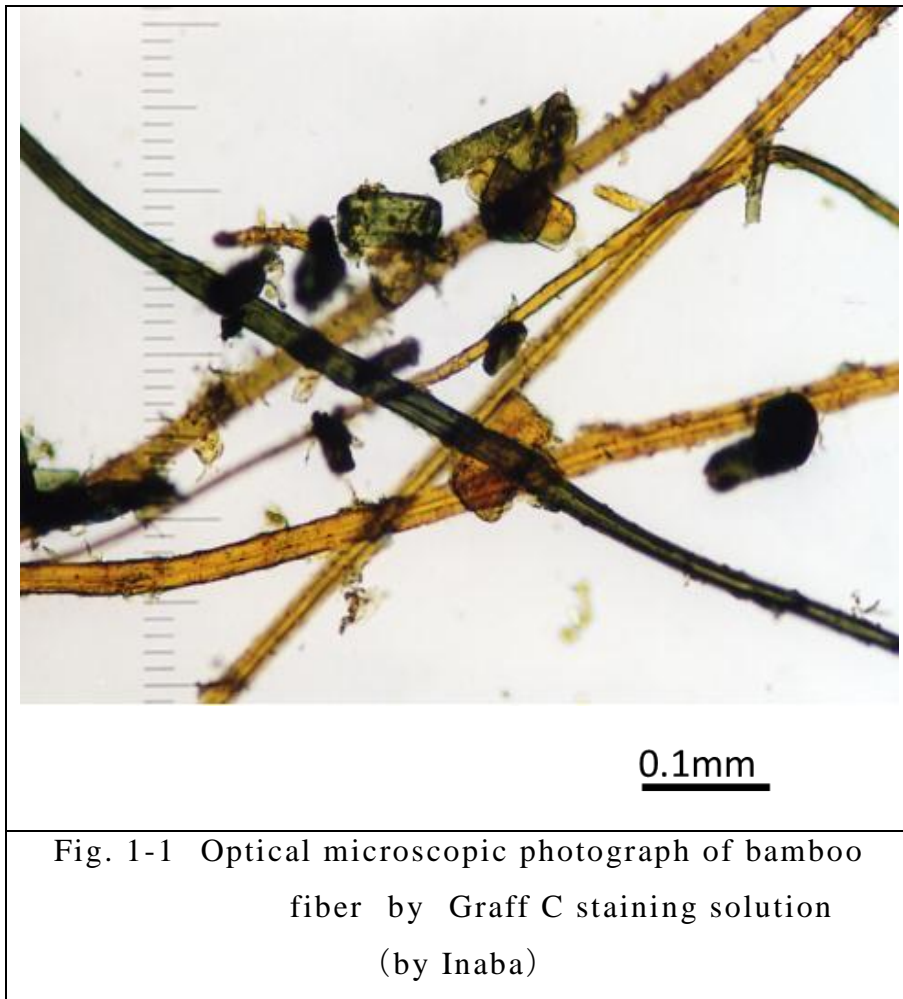
竹紙は南宋の時代になり、品質がさらに高まったことは明らかで、《嘉泰(1201-1204)会稽誌》は竹紙について、「ただ書に巧みな人だけがこれを喜ぶ。すべらかさ、これがその一。墨色を発する、これがその二。筆先に良い、これがその三。巻いたり伸ばしたり、長期間たっても、墨はまったく変わらない、これがその四。紙魚は食わない、これがその五」と五つの優れている点を述べている。このようにして宋元時代には徐々に麻紙と藤紙から竹紙が主流となっていった²⁾。

製紙術が中国で発明された際、原料は主に麻、楮、桑皮などの韌皮繊維を用いた。北宋の時に経済の発展や印刷術の普及が盛んになり、紙は原料不足となり、経済的に大量供給ができる竹紙が出現した。最初は竹紙の品質は皮紙に及ばなかったが、明朝以降は技術革新によって改善されていった。最初の製紙技術書は宋應星による「天工開物」(1637)の出版であり、ここでは竹紙の製造法が記述されている。そこでは石灰液浸漬発酵処理、蒸し、煮熟などの工程作業手順、いわゆる熟料法が明記されている。明や清以降現在に至るまで中国における紙質文化財の材料種類の統計によれば、最もよく使われている紙は約半分を占めている竹紙である³⁾。

1-2 竹繊維の特徴

竹繊維の顕微鏡写真を Fig. 1-1 に示す。竹繊維は繊維の内腔がはっきり見え、各種の異形細胞を多く含むことが特徴である。各種製紙用繊維の平均長と平均幅を Fig. 1-2 に示す。竹などの禾本科植物の繊維は幅が狭く、より表面がフラットな紙を作るのに適している。このフラットな紙面は宋版として竹紙が印刷用紙に愛用さ

れた理由である。また、竹繊維はイネやコムギの繊維に比べ平均繊維長がほぼ倍となっており、その分、強い紙を製造できる⁴⁾。



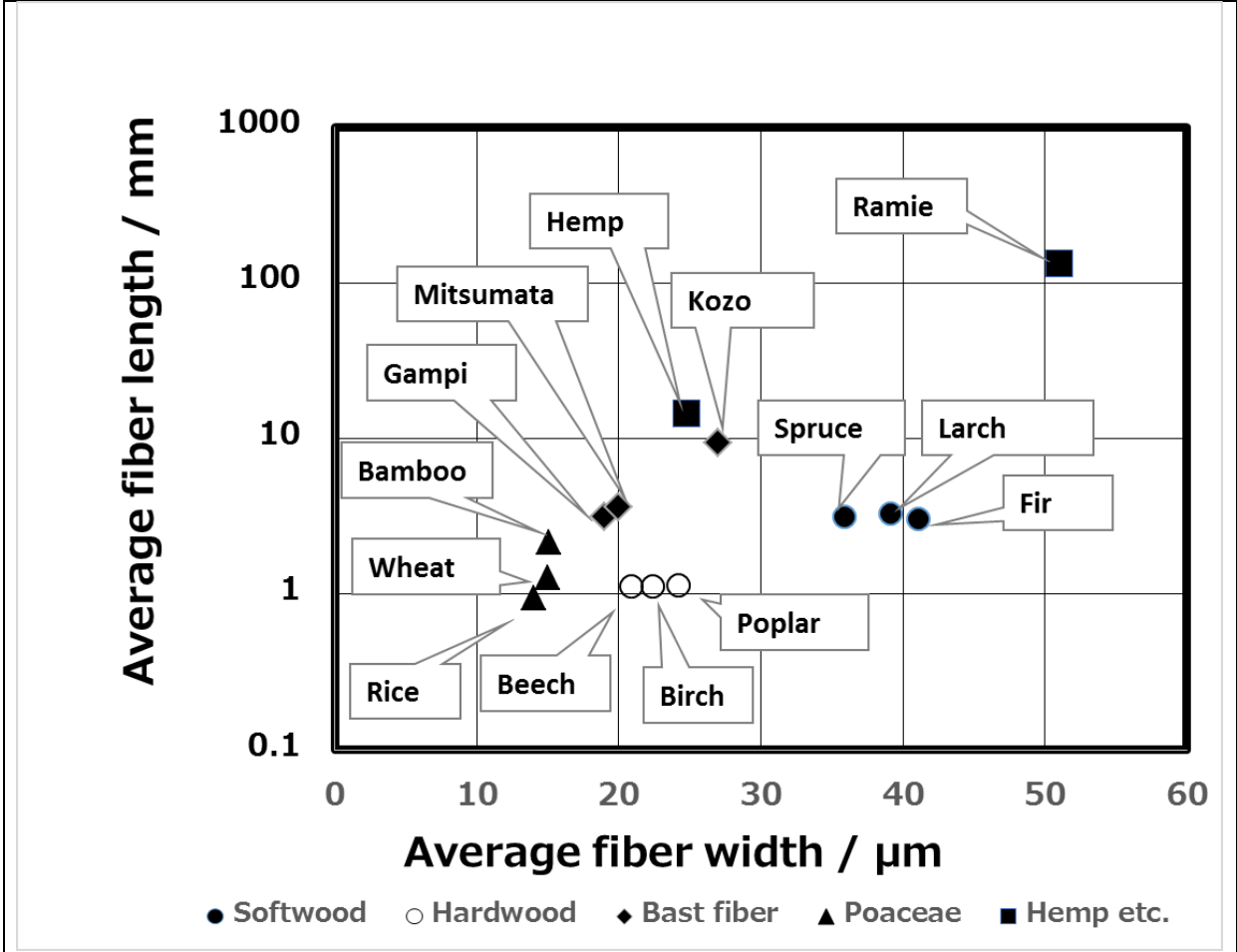


Fig. 1-2 Average length and width of fibres for paper manufacture

薛ら⁵⁾は中国湖南や西南地域産の竹 8 種について化学成分と繊維形態を分析している。産地や生育状況による変異は大きい、代表的な化学成分を Table 1-1 に引用する。針葉樹と比較するとホロセルロース含量が高く、リグニン含量は少なく、ペントサン含量は広葉樹とほぼ同じである。灰分は主には材表面や節に多く存在し、その主要成分は二酸化ケイ素 (SiO₂) である。二酸化ケイ素は 2%のアルカリ液で常温処理して除去できる。

Table 1-1 Chemical composition for 8 kinds of bamboo³⁾

Chinese	Scientific name	Ash	Cold water extracts	Hot water extracts	1% NaOH extracts	Benzen-alcohol extracts	Pentosan	Lignin	Holocellulose
大龍竹	<i>Dendrocalamus</i>	2.60	5.50	6.96	21.90	8.12	15.61	24.57	70.12
毛竹	<i>Phylloschys edulis A. &c. Riv</i>	1.29	8.56	10.80	27.90	3.08	14.52	23.91	48.96
西鳳竹	<i>SinoCalamus Fayinosus Keng et keng .t.</i>	1.74	3.44	4.52	22.65	1.80	19.60	25.12	69.13
撐緑竹	<i>Phylloschys nigra var henonis</i>	2.61	4.26	5.43	22.73	1.73	20.08	23.75	65.93
綿竹	<i>S.distegius Keng & Keng f.</i>	2.54	3.22	4.81	24.72	1.82	19.56	25.23	72.68
釣魚竹	<i>SinoCalamus affinis (Rendle) McClure</i>	2.38	5.92	8.08	25.32	2.05	18.12	24.19	62.63
枝天慈	<i>Bambusa Pervariabilis McClure</i>	1.95	4.66	5.92	22.71	1.92	18.87	26.06	64.69
黄竹	<i>Arundinaria muriei Gamble</i>	2.82	3.12	4.97	26.75	3.12	18.66	21.85	70.68
									(%)

1-3 竹紙の製造

竹紙の製造には「生料法(せいりょうほう)」と「熟料法(じゅくりょうほう)」がある。前者は原料を長時間石灰に漬けて発酵させ、煮熟せず抄紙する。熟料法は原料を石灰に漬けて発酵させた後、煮熟して抄紙する。煮熟剤(しゃじゅくざい)には石灰(水酸化カルシウム、Ca(OH)₂)、木灰、ソーダ灰(炭酸ナトリウム、Na₂CO₃)、苛性ソーダ(水酸化ナトリウム、NaOH)が用いられる⁶⁾。

竹紙の製造法に関する最も古い記述は西暦 1637 (明朝崇禎 10)年に出版された宋応星(SONG YING XING)の「天工開物」⁷⁾である。次いで西暦 1886 (明治 19)年に井上陳政が中国現地を調査してまとめた「清国製紙法」⁸⁾がある。現在の各地の製造法に関しては李曉岑(LI XIAO CEN)と朱霞(ZHU XIA)の「雲南少数民族手工造紙」(1999)⁹⁾、Elaine Koretsky の「Killing Green」(2009)¹⁰⁾、陳剛の「中国手工竹紙製作技芸」(2014)⁶⁾などがある。これらによれば竹紙の製造法は産地毎に大きく異なっているが、ソーダ灰煮熟法は主要手漉き竹紙産地の福建、江西、湖南、四川などの省で広く採用されている。一方、石灰煮熟法は浙江省で比較的多く用いられている²⁾。

1-4 竹紙の分類と産地

中国の竹紙は製造法や外観から以下の5種類に大別できる¹¹⁾。

- ① 表芯紙：生料紙で黄色、褐色の大変厚くて粗い竹紙である。宗教用の火紙（祈りのために燃やす紙）、火付け用紙などとして使われる。火紙は燃やした時の灰が白いことが重要で、紙中に多量の CaCO_3 を含んでいる必要がある。
- ② 毛辺紙：一般に煮熟を行わない生料紙で、値段が安く書道練習紙に最も多く使われる。
- ③ 元書紙：熟料紙に属するが、肌の粗い黄色い紙。現在では書道練習用紙として多く使われる。
- ④ 貢川紙：熟料紙である。昔は天日漂白しなかったが、現在では化学漂白することが多く、化学漂白したものは「粉貢川紙」と呼ばれる。書写、印刷用紙に使われる。
- ⑤ 連史紙：原料を数回煮熟し、天日或いは化学漂白処理して作る。熟料法の高級な白い竹紙で書写や印刷用紙に使われる。

江西省は盛んに竹を生産でき、明朝以降中国手漉き紙の主要産地となった。1918年の統計によると竹紙の最盛期の年産額は800万銀元で、中国国内手漉き紙総産額の1/5を占めて首位であった。1954年の統計によると、江西省全省の従業員は4.4万人、生産量1.93万トン、生産額1130万元。江西省手漉き紙の産地分布は広く、全省82県のうち53県で手漉き紙をつくっていた。主要産地は鉛山、泰和、石城などで、著名な産品は鉛山の連史紙、泰和の毛辺紙、石城の重紙、瑞金の玉扣紙などある。鉛山は竹紙の名産地として「天工開物」にも記載されている。

連史紙は江西・福建二省で若竹で製する漂白文化用紙。書写、線装本古籍の印刷、書画の表装用に供し、紙質は精細柔軟、均等に薄く、潔白な色で久しく変質しない。現在は古籍や碑帖の複製印刷、通信箋と扇面などに用い、また毛筆書写用紙としても比較的よく、紙質がやや厚くて潔白な連史紙を「海月紙」という。連史紙の主産地は江西省鉛山と福建省連城などである。連城に産する連史紙には「大連紙」、「粉連紙」などの名称があり、何れも輸出品である²⁾。

代表的竹紙産地での製造法と商品の種別を表 1-2 に示す。

Table 1-2 Manufacturing places, methods and usages of bamboo paper
in China (中国主な竹紙の産地、製造法、用途)¹¹⁾

Place		Item	Raw material	Method	Purpose
Zhejiang 浙江	Fuyang 富陽	yuan shu zhi 元書紙	mao bamboo 毛竹	hot digestion 熟料法	calligraphy, hell bank note 書道、火紙
	Wenzhou 温州	pin Zhi 屏紙	bamboo 竹	cold digestion 生料法	hell bank note, general usage 火紙、 生活用紙
Fujian 福建	Liancheng 連城	lian shi zhi 連史紙	mao bamboo 毛竹	hot digestion 熟料法	calligraphy, writing 書道、書写
		xuan zhi 宣紙	bamboo, kozo 竹、楮など	hot digestion 熟料法	painting 書画
		mao bian zhi 毛辺紙*	mao bamboo 毛竹	cold digestion 生料法	writing 書写
	Changting 長汀	mao bian zhi 毛辺紙	mao bamboo 毛竹	cold digestion 生料法	writing, hell bank note 書写、火紙
	Guangze 光沢	lian shi zhi 連史紙*	mao bamboo 毛竹	hot digestion 熟料法	writing, printin 書写、印刷
Jiangxi 江西	Yienshan 鉛山	mao bian zhi 毛辺紙	mao bamboo, rice straw 毛竹、稻	cold digestion 生料法	hell bank note 火紙
		lian shi zhi 連史紙	mao bamboo 毛竹	hot digestion 熟料法	writing, printin 書写、印刷
		biao shin zhi 表芯紙	bamboo 竹	cold digestion 生料法	ignition 火付け紙
	Tongu 銅鼓	biao shin zhi 表芯紙	bamboo 竹	cold digestion 生料法	hell bank note, firecracker 火紙、爆竹用 紙
	Yongfong 永豊	mao bian zhi 毛辺紙	bamboo 竹	cold digestion 生料法	writing, printin 書写、印刷

Place		Item	Raw material	Method	Purpose
Sichuan 四川	Jiajan 夾江	Daqian paper 大千書 画紙	bamboo,hemp, kozo 竹、麻、楮	hot digestion 熟料法	writing, printing 書写、印刷
		xuan zhi 宣紙	bamboo 竹	hot digestion 熟料法	painting 書画
		duei fan 对方	bamboo 白夾竹	hot digestion 熟料法	painting 書画
Yunnan 雲南	Tengchong 騰冲	xuan zhi 宣紙*	bark, rice straw, bamboo 柳構、稻、竹	hot digestion 熟料法	painting 書画
	Heqing 鶴慶	dui zhi 土紙	mangosteen, bitter bamboo 山竹、苦竹	cold digestion 生料法	hell bank note, writing 火紙
	Lufeng 禄豊	dui zhi 土紙	fernleaf hedge bamboo 鳳尾竹	cold digestion 生料法	hell bank note 火紙
	Wenshan 文山	dui zhi 土紙	bamboo 竹	cold digestion 生料法	hell bank note 火紙
	Zhenyuan 鎮沅	mayan zhi 麻洋紙	bamboo,bark 樺竹、樹皮	cold digestion 生料法	hell bank note, package 火紙、包装紙
Guizhou 貴州	Guiyang 貴陽	qian zhi 錢紙	henon bamboo 釣魚竹	cold digestion 生料法	hell bank note 火紙
	Huangping 黄平	du zhi 土紙	bamboo 竹	cold digestion 生料法	hell bank note 火紙
Guangxi 広西	Bingyang 賓陽	du zhi 土紙	bamboo 竹	cold digestion 生料法	hell bank note, general usage 火紙、生活用 紙
Guang dong 広東	Sihui 四会	huizhi 会紙	bamboo 竹	cold digestion 生料法	hell bank note 火紙
Shaanxi 陝西	Zhenba 鎮巴	maobian zhi 毛辺紙*	bamboo 竹	cold digestion 生料法	hell bank note 火紙

* : Production is been stopped. 近年生産を停止した品目

1-5 江西省鉛山における竹紙製造法

本研究で用いた粗竹繊維の供給元である中国江西省の鉛山を復旦大学教授の陳剛の案内で訪ね、その製造法を調査した。

鉛山では主に文化財用紙である連史紙を漉いている。文化財用の竹紙としての品質を高めるため天日漂白を用いた熟料紙である。

A. 竹の伐採

- ① 伐採は一般的に旧暦五月ころ、もっばら若竹を選ぶ
- ② 水洗
- ③ 天日干し(乾燥)

B. 発酵処理

- ① 水発酵(約 3 ヶ月間、野原で積み上げて水を散布)
- ② 石灰発酵浸漬 1 回目(約 15 日間、発酵池中)
- ③ 水洗
- ④ 天日干し(乾燥)
- ⑤ 石灰発酵浸漬 2 回目(約 1 カ月間、発酵池中)
- ⑥ 蒸し
- ⑦ 水洗
- ⑧ 石灰液散布
- ⑨ 天日干し(乾燥)

C. 煮熟作業

- ① 煮熟(建造された石鍋、直径約 2m × 深さ約 3m)
- ② 水洗
- ③ 天日干し(乾燥)
- ④ 天日漂白(必須、約 1~2 ヶ月間)
- ⑤ 蒸し
- ⑥ 天日漂白(選択、約 1~2 ヶ月間)

D. 抄紙及び乾燥

- ① 叩解
- ② 抄紙及び乾燥

1-6 文化財としての竹紙

日本では竹紙に描かれた作品や書跡が中国から伝来しただけでなく、竹紙そのものも高級な素材として輸入され用いられてきた。代表的な例として、狩野探幽が襖絵¹²⁾を、伊藤若冲が紙本墨画である『鯉鯉図』を描いている。後者は製紙工程において入念な下処理が行われていたことが伺われる上質な竹紙であるとのことである¹³⁾。

1-7 補修用竹紙

紙本文化財の修理を行う装幀師である佐味義之は中国で現在製造されている竹紙は文化財として受け継がれてきた竹紙に較べてその質が低く、さらに漂白剤などの化学薬品が使用されるなどして、文化財修理に用いる材料としての保存性を心配している¹⁴⁾。1799年にアメリカのテナント(Tenant)が漂白粉を発明してから、漂白粉でパルプを漂白するのが機械製紙の主要な方法となっているが、清末民初以来、中国の手漉き紙生産でも、漂白粉使用して生産周期を短縮しているが、その不当な使用によって繊維が酸化分解し、貯蔵或いは使用中に紙が黄色化し、一部の高級紙の耐久性を失わせている²⁾。

日本では、京都の三宅賢三が良好な品質の竹紙を製造しているが、その製造法は個人の知識と技術に留まっている。高知県立紙産業技術センターの有吉正明は国宝装幀師連盟に所属する装幀師との共同研究¹⁴⁾として、「天工開物」を参考に文化財修復用の竹紙の製造実験を行っている。使用する竹の種類や採取した竹を加工する際の切断サイズや節の除去の有無、緑色の外皮の除去のタイミング、さらに自然発酵させる際の水漬け、石灰漬けの有無、煮熟方法、煮熟後の自然発酵の方法などさまざまな要素について検討している。しかし、石灰液中での発酵処理は難しく、また、大変な悪臭を伴うこともあり、この試みは成功していない。

1-8 竹紙の保存性

有吉¹⁵⁾は製造した竹紙3種と中国産の竹紙「白蓮(はくれん)」についてチューブ法により加速劣化試験(100℃, 120 時間)を行っている。試作した竹紙の1種は保存性が良かったが、残り2種と白蓮の保存性には問題があったと報告している。陳剛と蘇俊傑¹⁶⁾は中国竹紙6種(老連史紙(ろうれんしし)、新連史紙(しんれんしし)、毛辺紙(もうべんし)、小元書紙(しょうげんしよし)、精品元書紙(せいひんげんしよし)、浄皮宣紙(じょうひせんし))の保存性について乾熱劣化処理(105℃, 40 日間)により検討している。保存性は薬品で漂白した新連史紙、浄皮宣紙よりも、天日漂白の老連史紙の方が良かったと報告している。Khine Khine Win と岡山隆之は酸性の竹紙の大量脱酸性処理による延命効果についてチューブ法(100℃, 7 週間)により検討している。脱酸性処理により耐折強さやゼロスパン引張り強さの劣化は抑えられるが、引裂強さは対照である広葉樹パルプ紙に比較して大きく劣化したと報告している¹⁷⁾。謝謹誠(XIE JIN CHENG)¹⁸⁾は、陳剛が現地調査した際に収集した中国福建省産の生料法による4種類の竹紙(連城毛辺紙(れんじょうもうべんし)、長汀毛辺紙(ちょうていもうべんし)、長汀玉扣紙(ちょうていぎよくこうし)、将楽毛辺紙(しょうらくもうべんし))について湿熱劣化処理(80℃, 65%rh)した研究を行っている。用いた竹紙の灰分量は0.42%~0.83%と低く、アルカリ性を示す無機元素の分量が少なく、ドウサ塗布によるpHの低下が大きかった。リグニン含有量は10.1%~11.8%であり、ドウサ未塗布試料ではリグニン含有量の高い生料竹紙の方が変色速度が高かった。中村麻里¹⁹⁾は日本産竹紙として京都府の三宅賢三が作製した二種類の竹紙(仮に黄色および白色とした)、高知県紙産業技術センター作製の竹紙、これと比較する目的で同センターが中国から輸入した竹パルプより作製した中国原料紙と、市販の中国産竹紙2種(毛辺紙と白連紙)を試料としてこれらの保存性を謝と同様の方法により比較した。白連紙は酸に対する緩衝作用が比較的大きく、ドウサ塗布によるpHの低下は7.2から6.4と小さいが、逆に三宅の竹紙(白色)はpHの低下が6.3から4.2と大きい。これはアルカリ性の無機成分が少なく、酸に対する緩衝作用が小さいためである。リグニン量は毛辺紙が生料法のため12.2%と高く、三宅の竹紙(黄色)が6.0%でその他

は 3.0 から 1.0%であった。ただし、全体としては熟料法で作成した竹紙では日本産と中国産で大きな保存性の違いはないとしている。

1-9 本研究の目的

筆者らは中国で製造される竹紙を文化財修理用として保存性が高いものに回復することが、長期的視点から重要と考えている。それは、煮熟前処理としての石灰液中での発酵処理が難しく、この伝統が残っている産地での煮熟方法の改良によることの方が、日本ですべて作成するよりも容易でまた持続性があるからである。そこで、本研究では中国江西省の鉛山県漿源村で発酵処理して製造した竹の粗繊維を入手して、煮熟方法の違いあるいは発酵処理段階の違いによる竹紙の保存性について研究を行い、より保存性の高い竹紙の製造方法を提案することを研究目的とした。

1-10 論文の構成

第 1 章では「竹紙の歴史」、「竹紙の特徴」、「竹紙の製造法」、「竹紙の分類と産地」、「鉛山での製造法」、「文化財としての竹紙」、「補修用竹紙」、「竹紙の保存性」について述べ、最後に本研究の目的を記した。

第 2 章では、文化財用竹紙に関して中国江西省鉛山の現地にある伝統的な工房から入手した石灰発酵浸漬処理 2 回済の粗竹繊維を用いて、3 種の異なる煮熟剤により製造した竹紙の保存性を検討した。

第 3 章では、発酵段階の異なる粗竹繊維から製造した竹紙の保存性について検討した。第 4 章では以上の各章を総括する。

引用文献

- 1) 潘吉星著・佐藤武敏訳：中国製紙技術史 平凡社 132 (1980)
- 2) 王詩文著・久米康生訳：中国伝統手工紙事典抄訳 樹火記念紙基金会(1999)(和紙文化研究会 2004)
- 3) 陳 剛：档案与古籍修復用竹紙的現状与問題 档案学研究(1) 80-84 (2012)
- 4) 稲葉政満：和紙の保存性第 33 回文化財の保存及び修復に関する国際研究集会「日本絵画の修復 一先端と伝統一」報告書 J115-J131 東京国立文化財研究所 (2011) The durability of washi, E-105-E129
- 5) XUE Chong-yun, Wen-ming, NIE Yi : Study on the material character and performance of eight kinds of bamboo China pulp and paper industry(17) vol 30 83-87 (2009)
- 6) 陳 剛：中国手工竹紙製作技芸 科学出版社 (2014)
- 7) 宋応星著・藪内清訳注：天工開物 平凡社 (1969)
- 8) 井上陳政：清国製紙法抄本 東京紙博物館蔵 (1952)
- 9) 李曉岑ら著・久米康生訳：雲南少数民族手工造紙 雲南美術出版社 (1999)(和紙文化研究会 2002)
- 10) Elaine Koretsky: Killing Green - An Account of Hand Papermaking in China- Legacy Press (2009)
- 11) 陳 剛：中国竹紙製造の現状について 和紙文化研究(16) 82-83 (2008)
- 12) 有吉正明：中国の竹紙製造工房調査報告 高知県立紙産業技術センター報告 (17) 58-59 (2012)
- 13) 宇高健太郎：墨の概要及び伊藤若冲紙本墨画の使用材料について 第 21 回和紙文化講演会 16-23 (東京 2013)
- 14) 坂田墨珠堂(佐味義之発表)：竹紙—古来製法の実践と補修用竹紙抄造の考察— 日本美術品の保存修復と装幀技術 その四 118-125 (2009)
- 15) 有吉正明：文化財補修用竹紙製造法の確立 高知県立紙産業技術センター報告 (19) 53-59 (2013)
- 16) 陳 剛・蘇俊傑：中国竹紙の保存性—劣化による物理的性質の変化— 文化財保存修復学会誌 (54) 22-29 (2009)
- 17) Khine Khine Win, Takayuki Okayama : Degradation Differences between Papers made from Bamboo fibers and Wood fibers Sen'I Gakkaishi (67) 257-260 (2011)
- 18) 謝謹誠：中国産生料竹紙の湿熱劣化による保存性の評価 東京藝術大学修士論文 (2010)
- 19) 中村麻里：竹紙の保存性—日本産紙と中国産紙の比較— 東京藝術大学修士論文 (2009)

第 2 章 醗酵済粗竹繊維の煮熟剤の違いによる物性及び耐久性

2-1 緒言

伝統的な手漉き竹紙の製造は緒論で言及したように発酵過程が複雑で、しかも紙を出来るまで時間が大変かかる。原料としては約 1 年程度成長した竹を使い、伐採してから数日そのまま風乾させ、野原或いは竹林の広場で積み上げて 3 ヶ月間も水をかけ続けて水発酵させる（技術伝承や保護を受けている鉛山の例）。

その後、石灰液浸漬発酵処理を 2 回繰り返す、この処置に計 2 ヶ月前後を要する。本章では中国の鉛山で石灰液浸漬発酵処理 2 回済みの粗竹繊維を入手し、煮熟剤の違いによる竹紙の物性、耐久性に与える影響について明らかにすることとした。

2-2 実験

2-2-1 竹繊維試料

中国江西省鉛山含珠実業有限公司の工房によって孟宗竹 (*Phyllostachys pubescens*) を水浸漬発酵工程 1 回、石灰液浸漬発酵工程 2 回、蒸し工程 1 回処理した粗竹繊維を実験に供した。石灰液浸漬発酵処理は 1 回目が約 15 日間程度で、2 回目が約 1 ヶ月間行なったとのことである。

2-2-2 煮熟

少量の試料を用いた予備実験の結果を基に煮熟時間を決めた（付録 1 参照）。ステンレス製 35 L フタ付き寸胴鍋に 13.4 L（液比 50）の 1wt% のアルカリ水溶液水酸化ナトリウム（NaOH、以下苛性ソーダ）、炭酸ナトリウム（Na₂CO₃、以下ソーダ灰）、水酸化カルシウム（Ca(OH)₂、以下石灰）各 134 g を入れ、これに風乾粗竹繊維 269 g を加えフタをしたまま煮沸した。1 時間毎に 2~3 回攪拌した。煮熟時間は苛性ソーダで 3 時間、ソーダ灰は 5.5 時間と 23 時間、石灰は 43 時間と 217 時間とした。なお、石灰の 217 時間煮熟の場合は、108 時間後に石灰液を同量の新しいものと交換した。

煮熟後、パルプは 83 メッシュの篩上で、洗液の pH が中性から弱アルカリ性範囲（pH 約 7.5~8.5）まで水洗した。

2-2-3 手漉き竹紙試験片の作成

抄紙前日に絶乾重量として 30 g の湿潤パルプにパルプ濃度 10%となるように水を加えた。5 種のパルプを PFI ミルで叩解（5000 回）し、TAPPI の手漉きマシンを用いて坪量 90 g/m² の手漉き竹紙試験片を抄紙した（JIS P8222：1998）。各試験片は濾紙（Advantec No.2）2 枚の間に挟み、ロータリードライヤー（KRK 社 DR-200）で加熱乾燥した。

合計でおおよそ 500 枚抄紙し、この中からそれぞれ重量の近いものを 360 枚抽出して実験用試料とした。

2-2-4 ドウサ液塗布と湿熱劣化処理

竹紙試料にドウサ（低濃度： 膠 0.7 wt% + 明礬 0.35 wt%、及び高濃度： 膠 2 wt% + 明礬 1 wt%）を刷毛で均一なるように試験片の両面に塗布した。ドウサ塗布量は、塗布前後で秤量し確認した。その後、ドウサ未塗布試料も含めて 80 °C、65 %rh で 8 週間湿熱劣化処理した。

2-2-5 物性測定

竹紙の物性として色、pH、灰分及び無機成分、機械強度を調べた。

2-2-5-1 色

試験片の色彩値は、10 枚重ねた濾紙（Advantec No.2）の上に試験片を一枚置いて各試験片の 3 箇所を BYK Gardner 製 Spectro Guide Sphere Type（d/8）型を用いて測定し、光源 D65、観察視野 10°の条件で L^* 、 a^* 、 b^* 値（CIE1976）を求め、それぞれ平均した。劣化前後の色差は ΔE^*_{ab} として求めた。

2-2-5-2 pH

各試験片より 5 mm×15 mm を切り取り、pH メーター（堀場製作所製 twin pH B-212）の測定部に置き、室温下、ピペットで 5 滴（約 0.14 mL）の蒸

留水を滴下し、10分経過後の値を読み取った（詳細は付録5を参照）。3回の測定値を平均して試験紙のpHとした。

2-2-5-3 灰分及び無機成分

灰分の測定は紙、板紙及びパルプー灰分試験方法－525℃燃焼法（JIS P8251: 2003）に従い、絶乾試料約1gを用いて、磁器るつぼ中約280℃で炭化させたのち、525℃で3hr保持して炭化させて求めた。なお、灰化が十分であることを確かめるため、525℃でさらに2hr焼いて重量変化が生じないことを確認した。各試料について2回測定し、平均値を各試料の灰分量とした。

灰分中の無機成分分析は走査型電子顕微鏡（SEM、日立製作所製、SU-8020）とエネルギー分散型X線検出器（EDX XMAX型、堀場製作所製、検出器面積80mm²）を用いて、加速電圧15kV、倍率2000倍、スペクトル収集時間30秒で行った。

2-2-5-4 機械強度

引裂強さ（JIS P 8116: 2000）は東洋精機製 Elmendorf SA 引裂強度試験機（フルスケール2000N）を用いて各3枚の試験片で10回の測定を行なった。

耐折強さ（JIS P 8115: 2001）は東洋精機製 MIT - DA 耐折強度試験機を用いて荷重4.9N（500gf）で各10点測定し、ISO耐折回数（耐折回数の対数を平均し、これを自然数に戻して算出）を求めた。

2-2-6 化学分析

化学性質としてリグニン、中性糖、セルロース重合度を調べた。

2-2-6-1 リグニン（アセチルブロミド（AcBr）法）

試料をハサミで千切りし、65メッシュ通過分を55℃で一晩乾燥した。試料約10mgを精秤して19mmφ×150mmの栓付試験管に入れ、2.5mLの25%臭化アセチル試薬を加えて70℃オープン中で、10分毎に振り混

ぜながら 30 分間加熱した。その後、水で冷却した。別途 50 mL のメスフラスコに 2.25 mL の 2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液と 12.5 mL の氷酢酸を入れておき、これに先の試料液を少量の氷酢酸を用いて定量的に移した。次に 0.25 mL の 7.5 mol/L 塩化ヒドロキシルアミン溶液を加えて振り混ぜ、冷却しながら標線まで氷酢酸で希釈した。波長 280 nm における溶液の吸光度を測定し、下式によりリグニン量 (%) を算出した。

なお、竹リグニンの吸光度係数は $30.0 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ を用いた¹⁾。

$$L = [V (A_s - A_b) / (a \cdot W)] \times 100$$

V : 溶液容量 (L)

A_s : 試料液の吸光度

A_b : ブランクの吸光度

a : 吸光度係数 ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

W : 試料重量 (g)

2-2-6-2 中性糖組成

竹繊維及び竹紙の中性糖組成の分析は試料約 50 mg を用いてアルジトールアセテート法により行なった。詳細な方法は付録 3 に記す。

2-2-6-3 セルロースの重合度

セルロースの重合度はセルロース希薄溶液—極限粘度数測定方法—銅エチレンジアミン (CED) 法 (JIS P8215: 1998) により行なった。ただし、試料そのままでは溶解しないため亜塩素酸ナトリウムにより 3 回脱リグニン処理²⁾ を行った試料約 20 mg を精秤し、実験に供した。

セルロースの固有粘度 $[\eta]$ は一点の溶液濃度における値から JIS 法により求めた。この固有粘度 $[\eta]$ より Mark-Houwink - 桜田の式により $K = 1.33$ と $\alpha = 0.905$ の値³⁾ を用いて重合度を算出した。

$$[\eta] = K \cdot (DP)^\alpha$$

2-3 結果と考察

2-3-1 煮熟及び抄紙した竹紙の地合

石灰液浸漬発酵処理を2回行なった粗竹繊維を3種の煮熟剤による煮熟速度を Fig. 2-1 に示す。苛性ソーダは3時間で71.4% (S71と表記)、ソーダ灰では5.5時間で88.3% (C88)、石灰では43時間で94.3% (L94) となった。抄紙した竹紙をライトボックスに載せて地合(シート全体の繊維分布の均一性)を見たのが Fig. 2-2 である。色合いは石灰煮の紙が苛性ソーダ煮とソーダ灰煮より黄色味を帯びている(今回の試料は全て未漂白である)。ソーダ灰煮 C88 と石灰煮 L94 は煮えが悪く結束繊維が残り、特に表面に小さな粒状の凹凸が生じ、地合が悪い。

そこで、ソーダ灰と石灰では煮熟時間を延長し、ソーダ灰で81.8% (C82)、石灰では90.4% (収率の確認のみ)と84.2% (L84) のパルプを得た。煮熟速度は苛性ソーダが一番早く、ソーダ灰がそれにつき、そして石灰の順である。

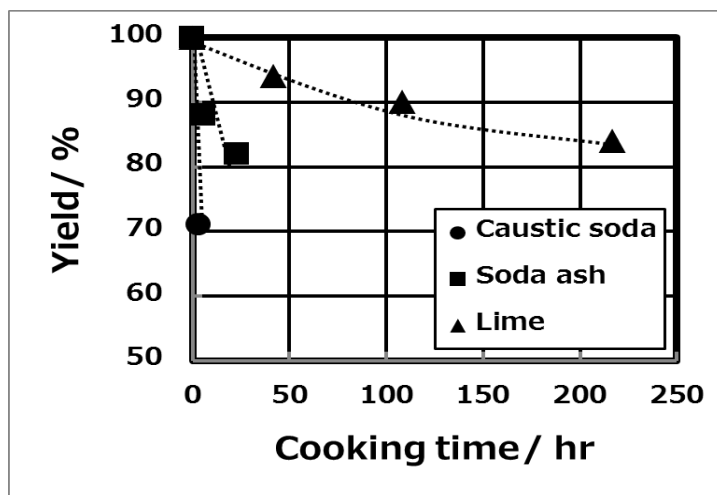


Fig. 2-1 Cooking rate of rough fiber by different alkali agents



S71 (NaOH 71%) 40 mm



C88 (Na₂CO₃ 88%) 40 mm



C82 (Na₂CO₃ 82%) 40 mm



L94 (Ca(OH)₂ 94%) 40 mm



L84 (Ca(OH)₂ 84%) 40 mm

Fig. 2-2 Transmittance view of handmade 5 bamboo original papers*

*Original paper : fresh bamboo sheet without acidic *Dosa* coating and ageing

2-3-2 初期物性

(a) pH

塗布したドウサ中の明礬量に対する竹紙の初期 pH（強制劣化前の pH）を Fig. 2-3 に示す。ドウサ未塗布では pH 8.7~9.2、酸性サイズである高濃度ドウサを塗布しても pH 7.9~8.3 であり、ドウサ塗布量が増すに従ってほぼ同様に pH が低下するが、濃いドウサを塗布した試料でも pH 7.9 以上のアルカリ性のままである。稲葉らは 4 種のアルカリで煮熟して作製した楮紙の劣化について調べ、全ての煮熟剤で得られた紙の pH は 7 であり、ドウサ塗布すると木灰煮とソーダ灰煮では pH の低下は少ないが、苛性ソーダでの煮熟と石灰での煮熟では pH が大きく低下し、これは苛性ソーダや石灰はパルプの水洗時に流出しやすく、アルカリバッファとして繊維中に残留しにくいためと報告している。この結果は今回の結果とは矛盾するが、この点については 2-3-3 灰分及び無機成分で議論する。

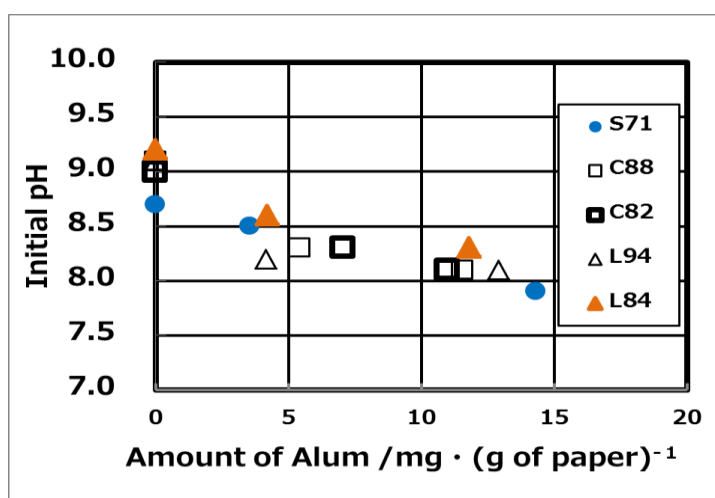


Fig. 2-3 Effect of dosa sizing on pH of original paper

(b) 色

劣化前の竹紙試験片の色彩値 ($L^*a^*b^*$) を Fig. 2-4 に示す。石灰煮の試料 (L94、L84) は L^* 値 (白色度) が他の 3 枚よりやや小さく、 b^* 値 (黄色度) も高い。苛性ソーダ煮とソーダ灰煮の試験片はほぼ同じ色彩である。

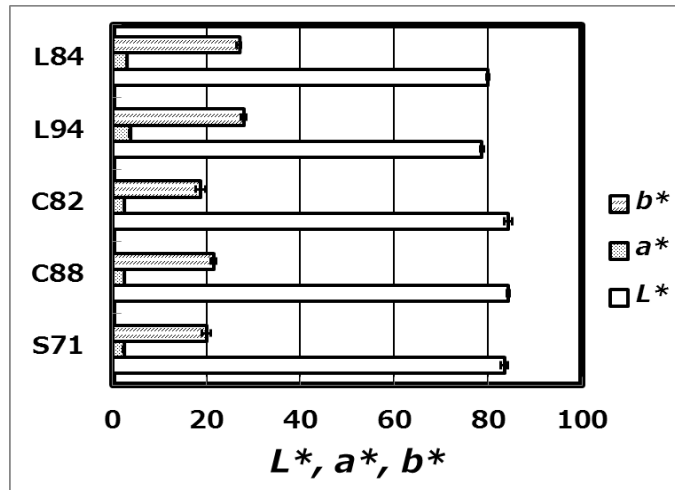


Fig. 2-4 Original color of 5 original paper

(c) 耐折強さ

ISO 耐折強さを比較したのが Fig. 2-5 である。苛性ソーダ煮の S71 とソーダ灰煮 (C88) はほぼ同じ耐折強さを示すが、石灰煮 (L94 及び L84) は低い値である。ソーダ灰煮と石灰煮では煮熟時間が長くなると耐折強さは低下する。特に石灰煮の L84 は著しく弱くなり、今回用いた 4.9 N (500 gf) の条件では測定できず、荷重 0.98 N (100 gf) の弱い条件でも 10 回程度の値であり、以降この試料の耐折強さ試験は行なわなかった。

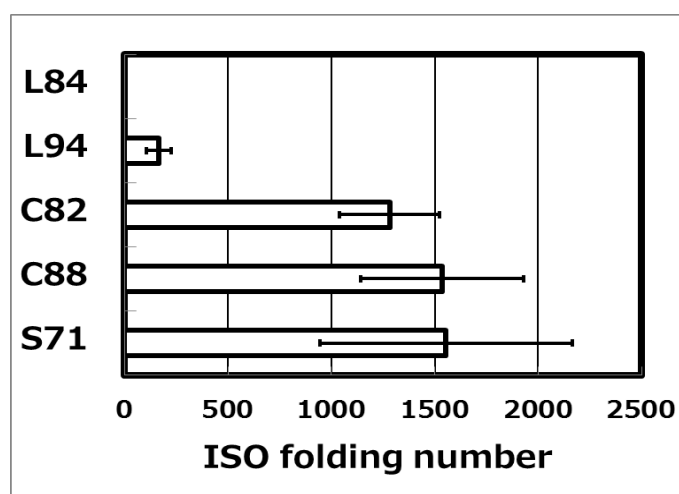


Fig. 2-5 ISO folding number of original paper (4.9N)

(d) 引裂強さ

比引裂強さを比較したのが Fig. 2-6 である。苛性ソーダ煮 (S71) とソーダ灰煮 (C88 及び C82) の場合は $100 \text{ Nm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 前後であるが、石灰煮 (L94 及び L84) の場合は耐折強さの結果と同様にこれより低い値を示した。これは長時間加熱したため、繊維が傷んでいるためである。

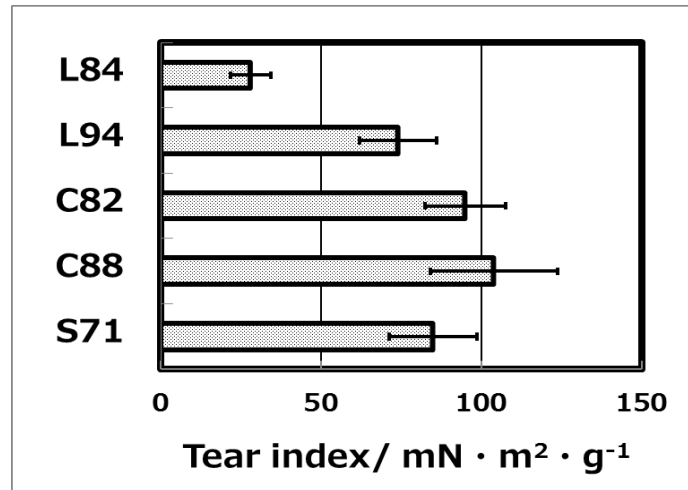
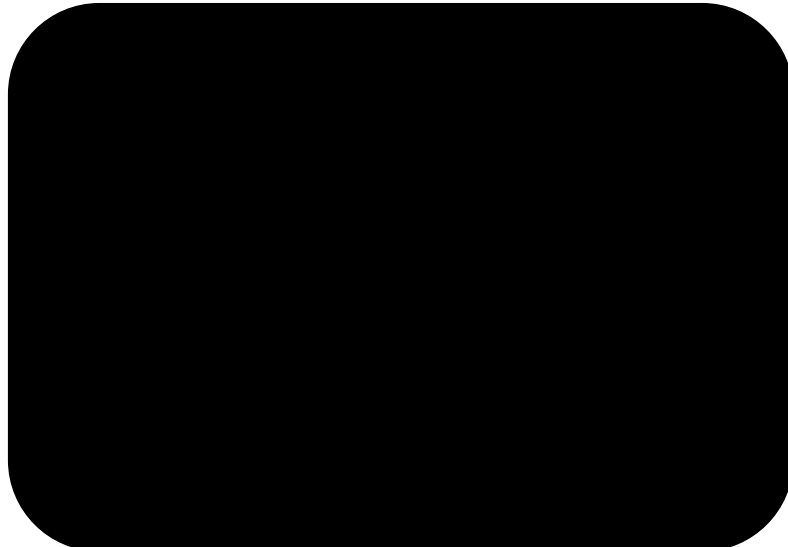


Fig. 2-6 Tear index of original paper

(e) セルロースの重合度 (DP)

[Redacted]



[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

2-3-3 灰分及び無機成分

[Redacted text block containing multiple lines of blacked-out content]

[REDACTED]

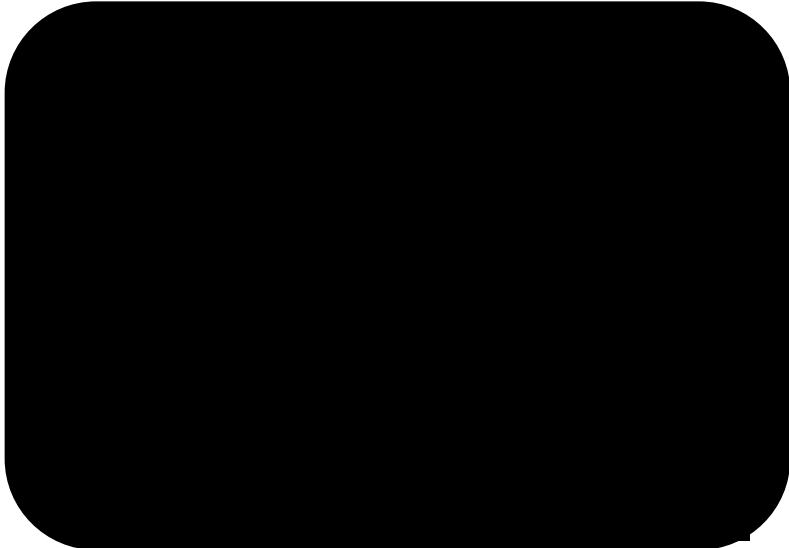
[REDACTED]

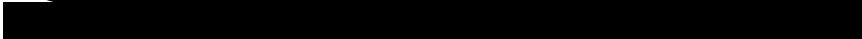
[REDACTED]

[REDACTED]

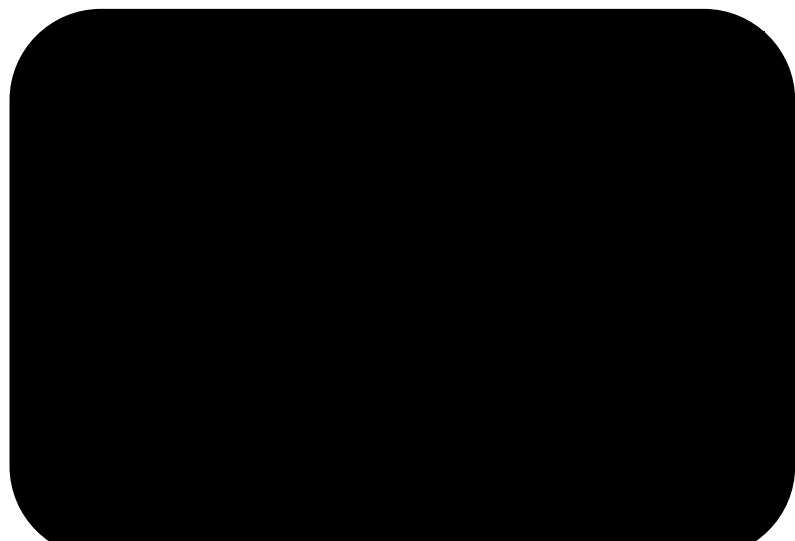
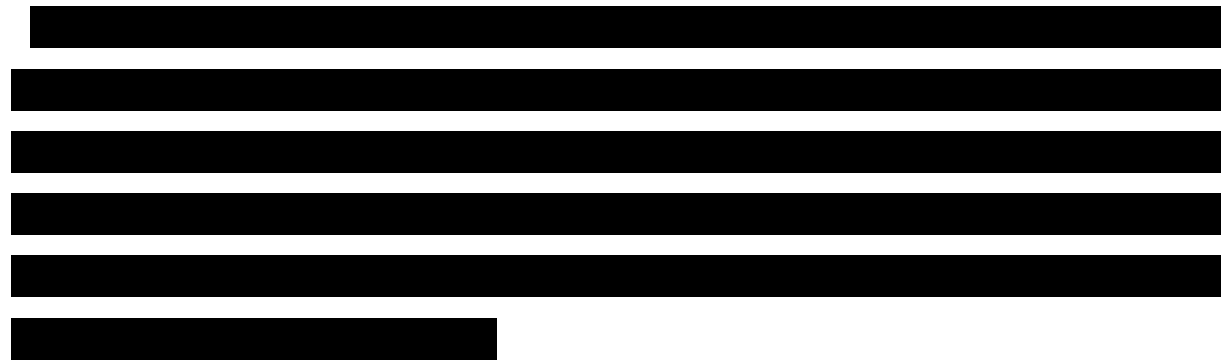
[REDACTED]

[REDACTED]





2-3-4 リグニン



2-3-5 中性糖組成

[Redacted text block]

[Redacted text block]

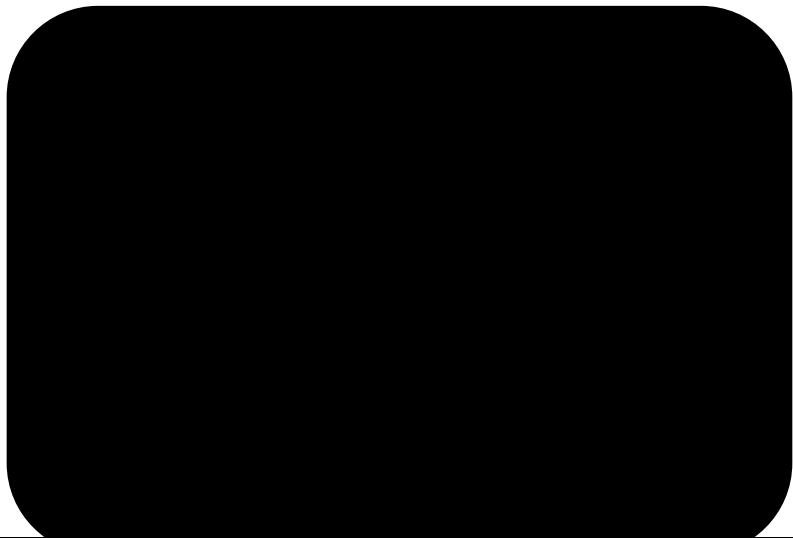
[Redacted text line]

[Redacted text block]

[Redacted text line]

[Redacted text block]

[Redacted text block]



[Redacted text line]

[Redacted text block]



2-3-6 湿熱劣化処理による物性変化

(a) pH 変化

湿熱劣化 (80℃、65%rh) 処理による 5 種の試験片の pH 変化を Fig. 2-16 に示す。初期 pH が約 9.1 と高かった C88、C82、L94、L84 のドウサ未塗布試料では一週間の湿熱劣化で pH 8.6~8.8 へと低下したが、以後はすべての試料において pH 8.6 程度でほぼ一定値を示した。また、ドウサ塗布試料の pH は未塗布よりも低いですが、8 週間の湿熱劣化処理による pH の低下はほとんど認められず、全ての試料でほぼ pH8 以上を保っている。なお、S71 でドウサ塗布試料の初期 pH が 7.9 を示し、その後 8.1 以上で推移しているが、これはドウサの塗布ムラなどが原因と考えられる。

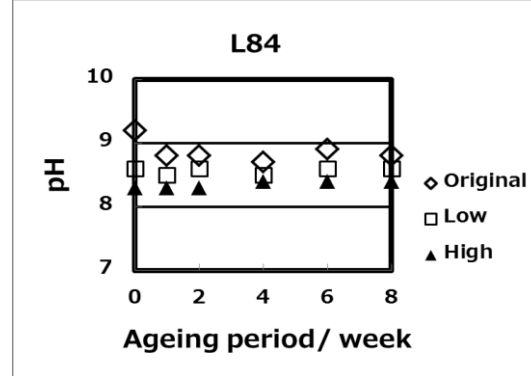
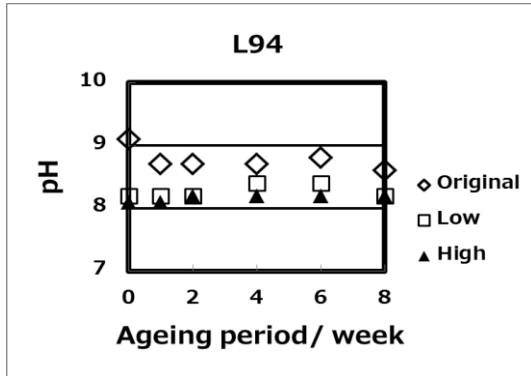
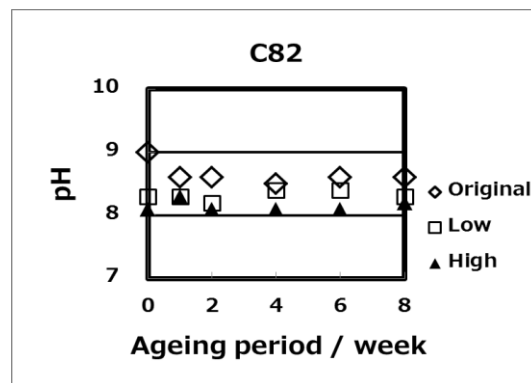
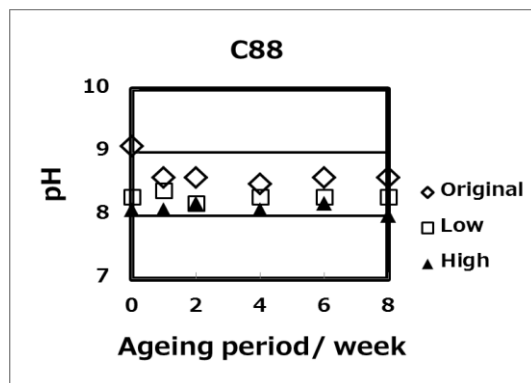
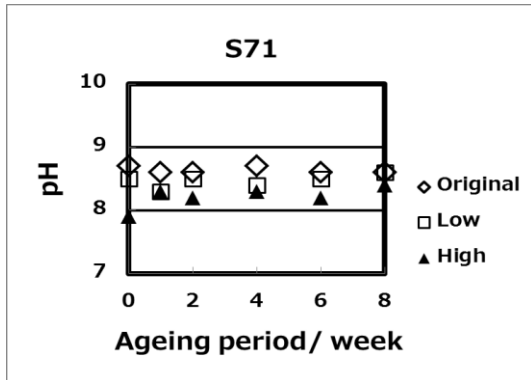


Fig. 2-16 pH of paper after moist heat ageing

Note : Low (Normal conc. dosa solution), High (High conc. dosa solution)

(b) 色変化

8週間湿熱劣化させた試験片 (Fig. 2-17) は L^* 値が低下し、 a^* 値と b^* 値は増加した。ただし、L94 と L84 の b^* 値はその変化が少ない或いは低下した。これはこの試料が他の試料よりも元々の b^* 値が高い (Fig. 2-4) ためと考えられる。

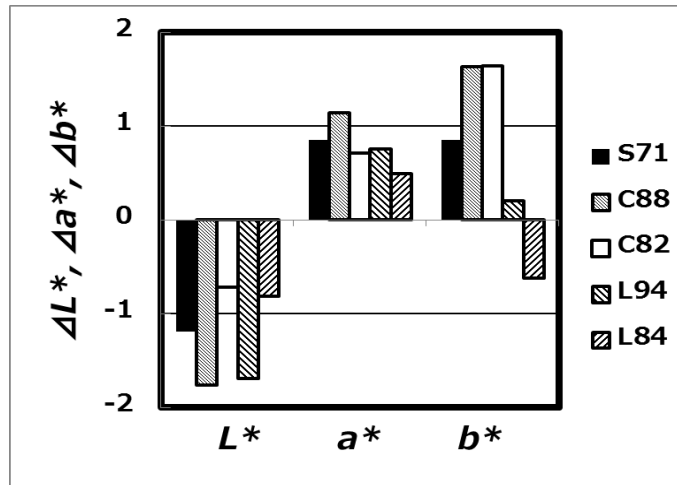


Fig. 2-17 Color differences between original and aged paper

湿熱劣化による紙の色差 (ΔE^*ab) 変化を Fig. 2-18 に示す。色変化 (ΔE^*ab) は酸素の拡散律速などで支配されている⁴⁾と仮定し、本論文でも劣化期間の平方根に対してプロットした。

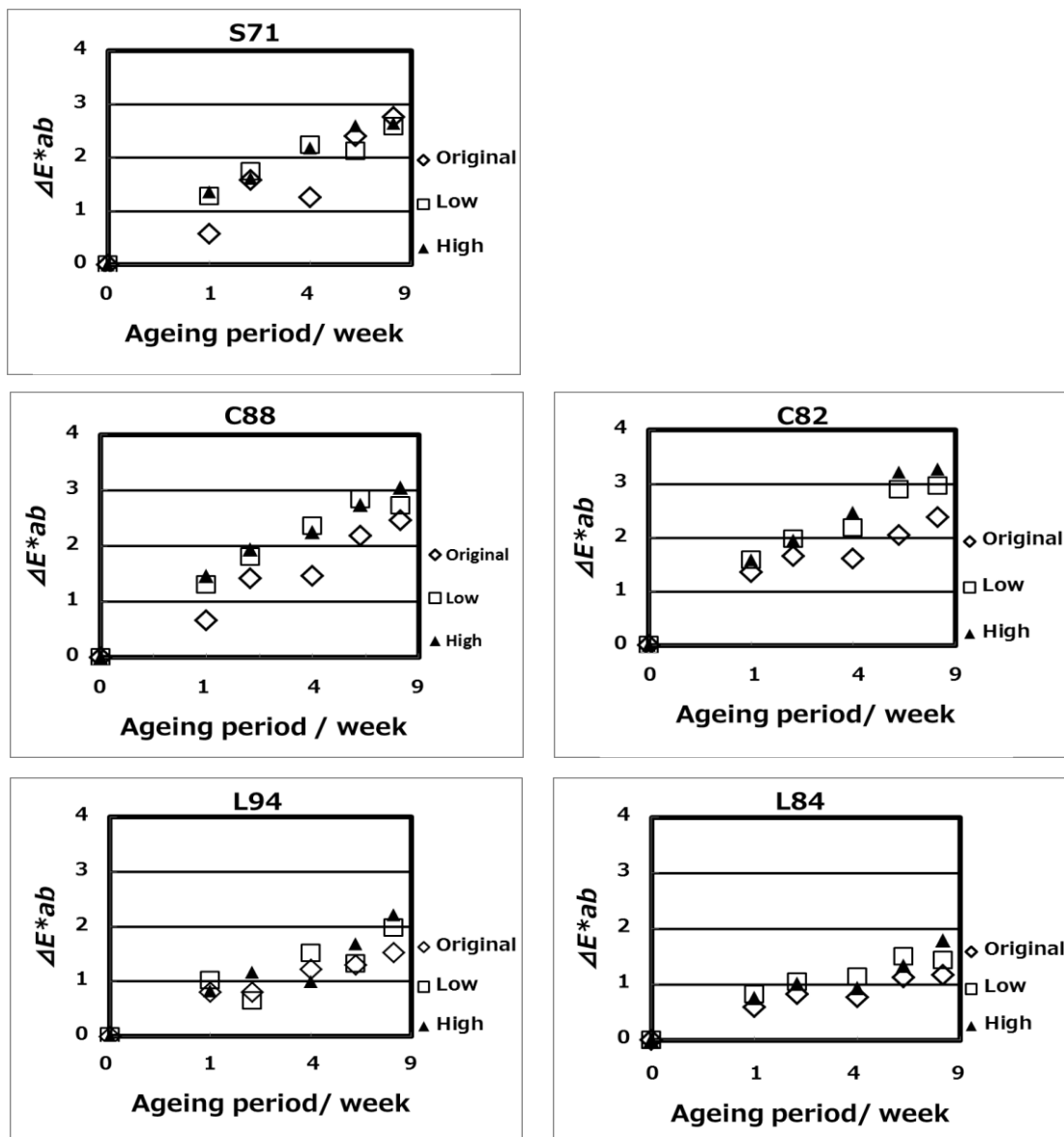


Fig. 2-18 Discoloration of paper after moist heat ageing

Note : Low (Normal conc. dosa solution), High (High conc. dosa solution)

今回の試料でも変色はこれらのグラフ上でほぼ直線を示すので、
 $\Delta E^*ab = Kt^{1/2}$ の式より各試料の色差変化の傾きを変色速度 (K) とし、初期 pH に対する値を示したのが Fig. 2-19 である。本竹紙試料は全てアルカリ性であるにも関わらず pH の低下とともに変色速度は大きくなっている。この原因は不明である。なお、苛性ソーダ煮熟及びソーダ灰煮熟の試料はほぼ同じ変色速度を示しているが、石灰煮熟試料のそれはこれらよりも低かった。これは石灰煮の L94、L84 で元々の b*値が高く (Fig. 2-4)、最初から他の竹紙より黄色味を帯びており、湿熱劣化による変色は少なくなったと考えられる。

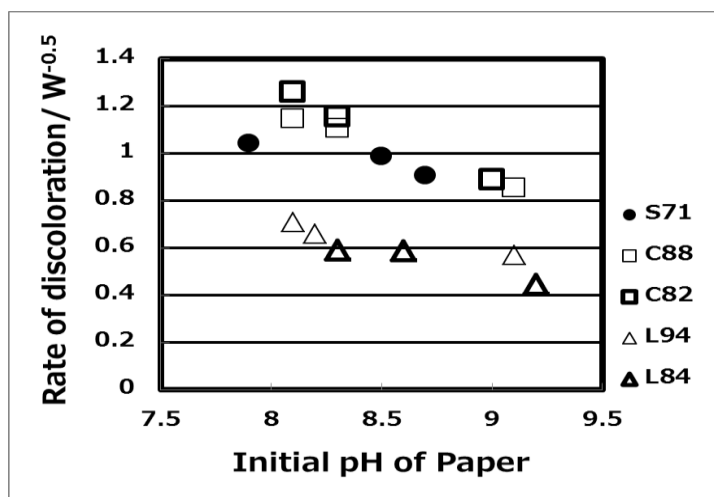


Fig. 2-19 Relationship between rate of discoloration and initial pH of paper

(c) 耐折強さの変化

湿熱劣化処理による ISO 耐折強さの変化を Fig. 2-20 に示す。

いずれも湿熱劣化処理による耐折強さの低下は僅かである。酸性ドウサ液の低濃度ないし高濃度塗布でも劣化は認められなかった。

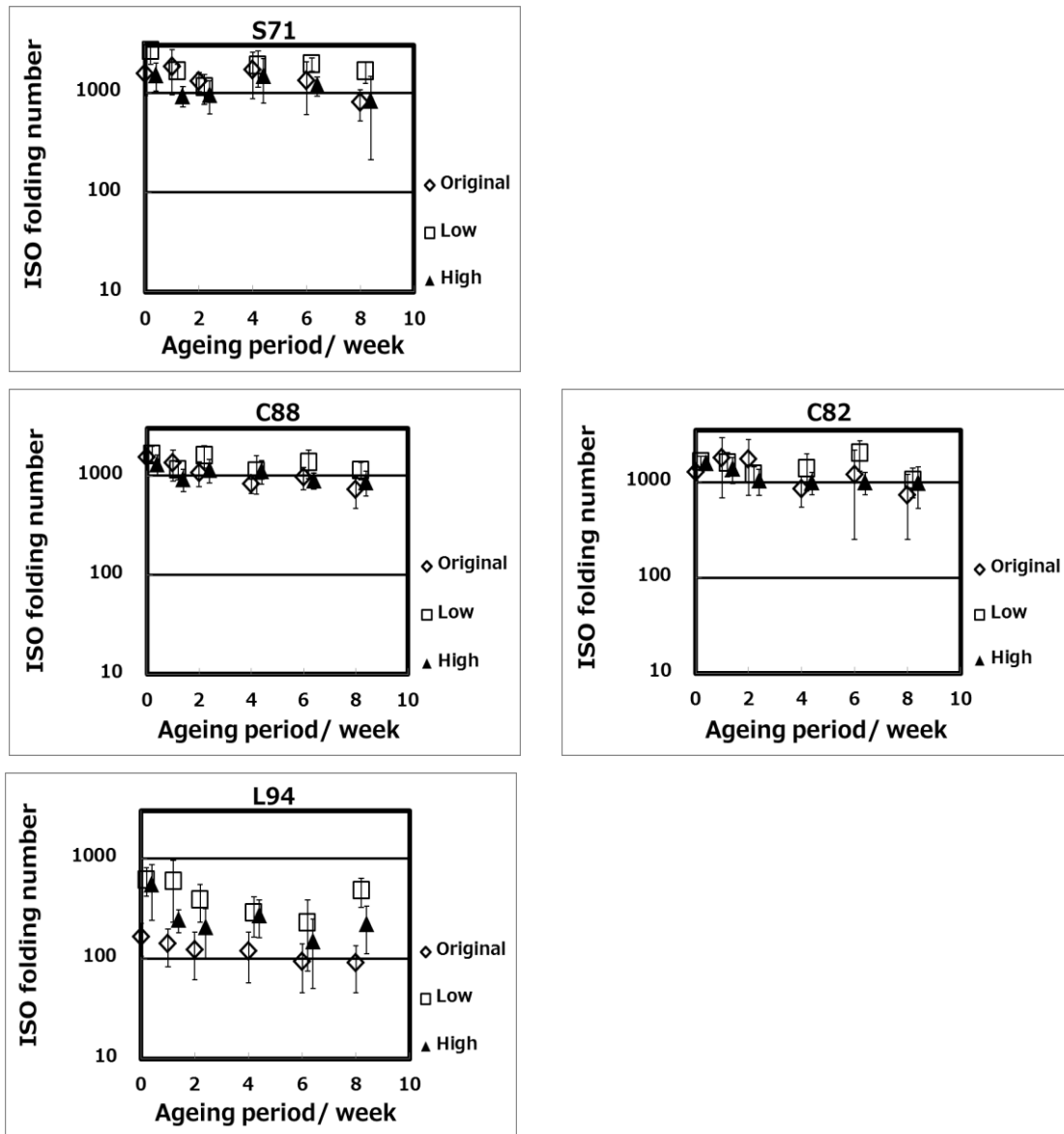


Fig. 2-20 Changes in ISO folding number after moist heat ageing

Note : Low (Normal conc. dosa solution), High (High conc. dosa solution)

これらの劣化速度を相互に比較するため $Y = K \cdot \exp^{-Xt}$ (X : 劣化速度定数) の指数近似式に従い、劣化速度定数⁷⁾を求めた。さらに初期強度の影響

を打ち消すために劣化速度定数を初期強度で除して劣化速度指標

(Degradation rate indicator) ⁷⁾を求めて、竹紙試験片の初期 pH と比較したのが Fig. 2-21 である。耐折強さの劣化速度指標は石灰煮の L94 のドウサ未塗布が大きく、他の試料間での差は小さい。

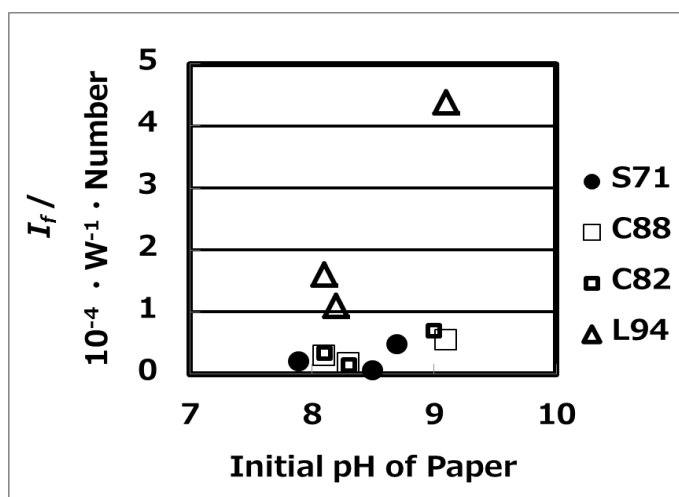


Fig. 2-21 Relationship between degradation rate indicator of folding number (I_f) and initial pH of paper

(d) 引裂強さの変化

湿熱劣化による比引裂強さの変化を Fig. 2-22 に示す。8 週間の湿熱劣化処理では高濃度のドウサを塗布した試験片でも比引裂強さの低下はわずかである。

他の試料と比較するためにその変化を指数近似して劣化速度定数を求めた。劣化速度定数は初期強度が高いと高くなるため、さらにこれを初期強度で除して劣化速度指標を求めて、各試験紙の初期 pH に対してプロットしたのが Fig. 2-23 である。石灰煮試料の劣化速度指標は他の試料よりも少し大きいようにも見えるが、比引裂強さの劣化速度指標の場合にはバラツキが大きく、はっきりとした差は認められない。これは今回の湿熱劣化処理による比引裂強さの低下が小さいためと考えられる。

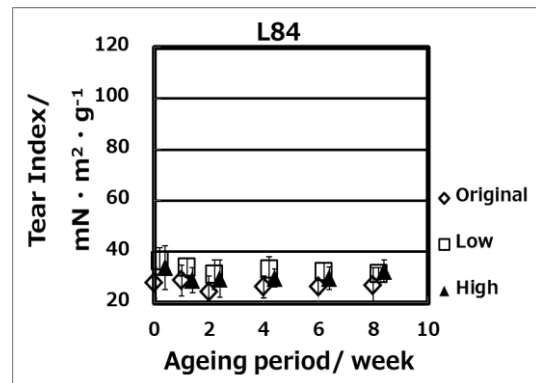
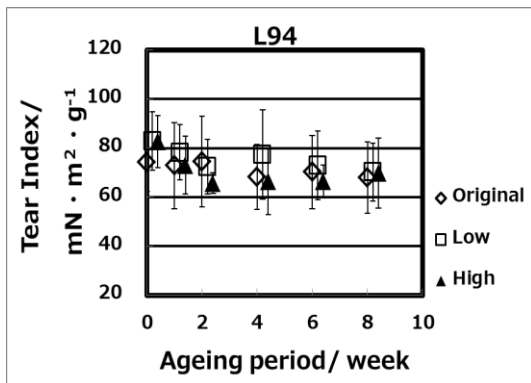
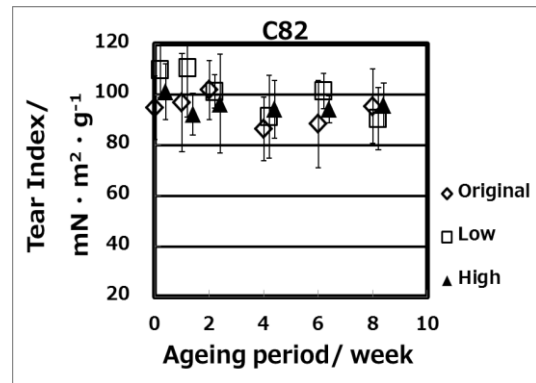
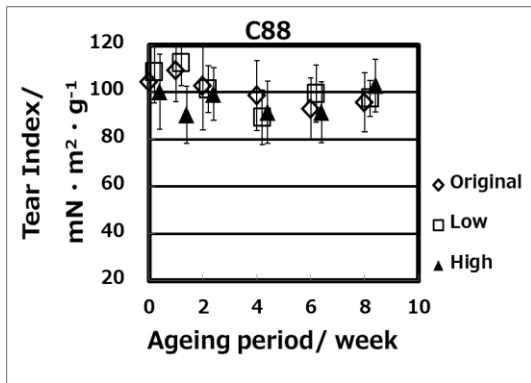
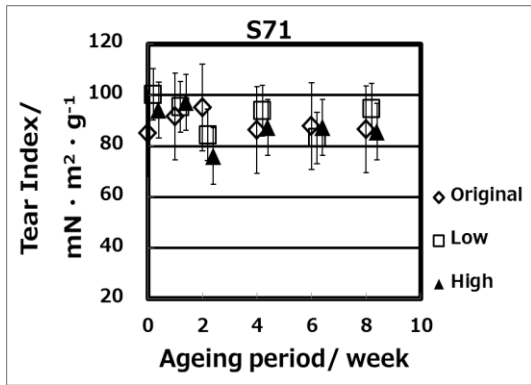


Fig. 2-22 Changes in tear index after moist heat ageing

Note : Low (Normal conc. dosa solution), High (High conc. dosa solution)

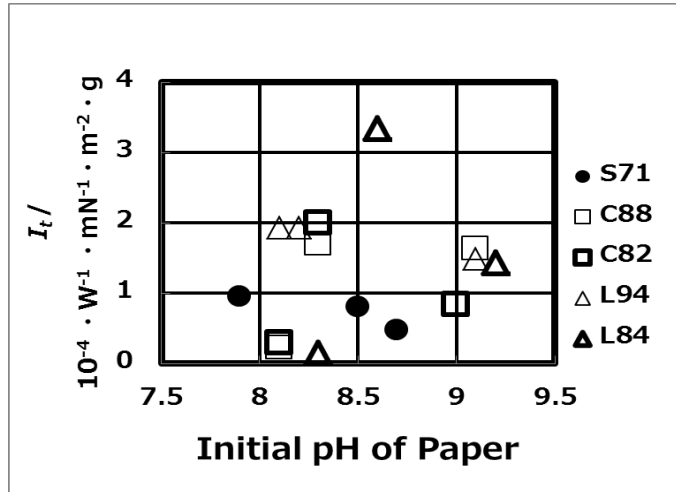
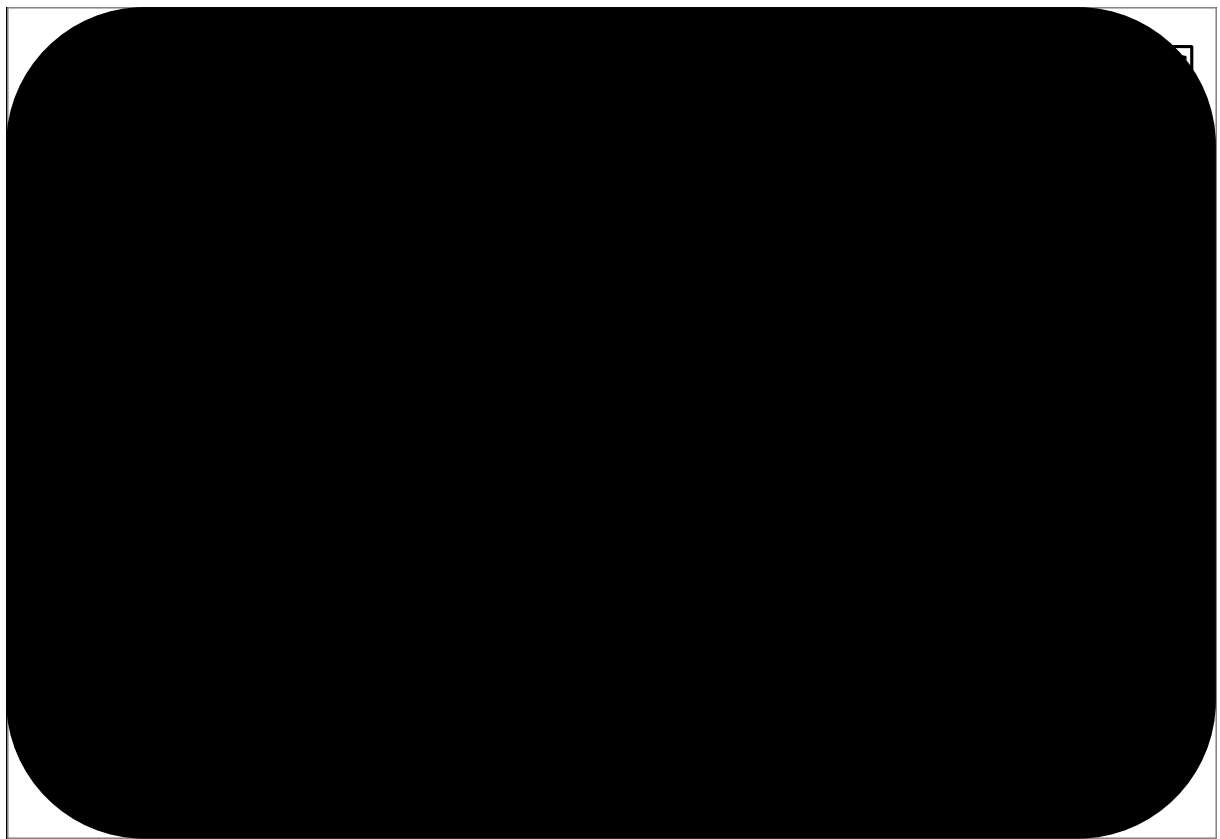


Fig. 2-23 Relationship between degradation rate indicator of tear strength (I_t) and initial pH of paper

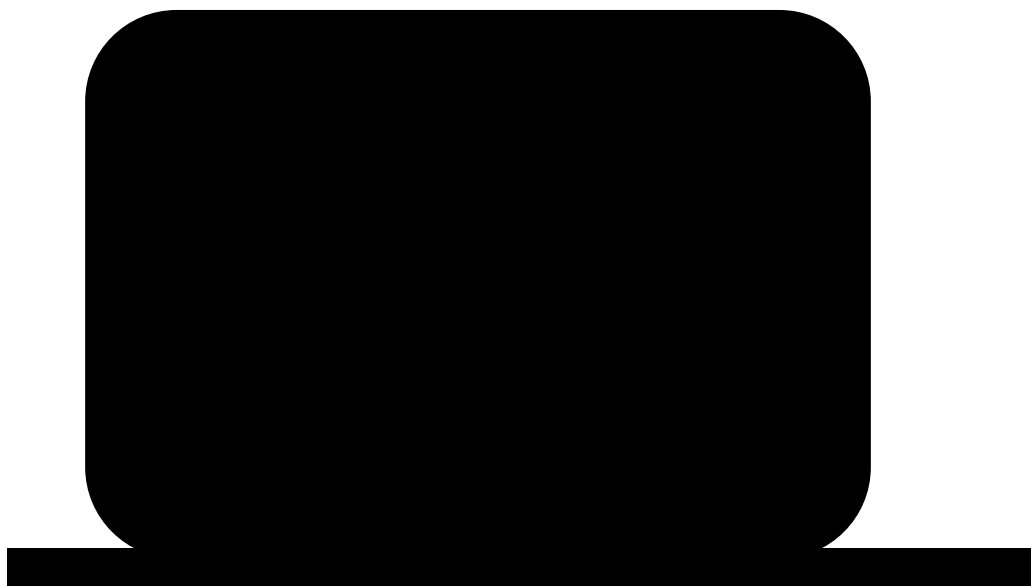
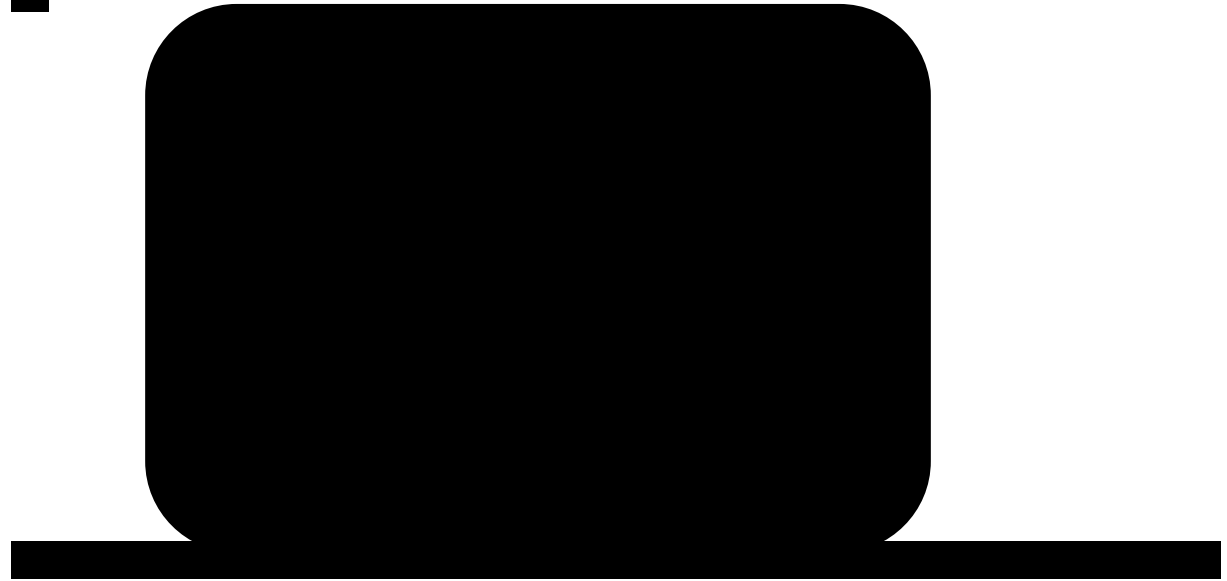
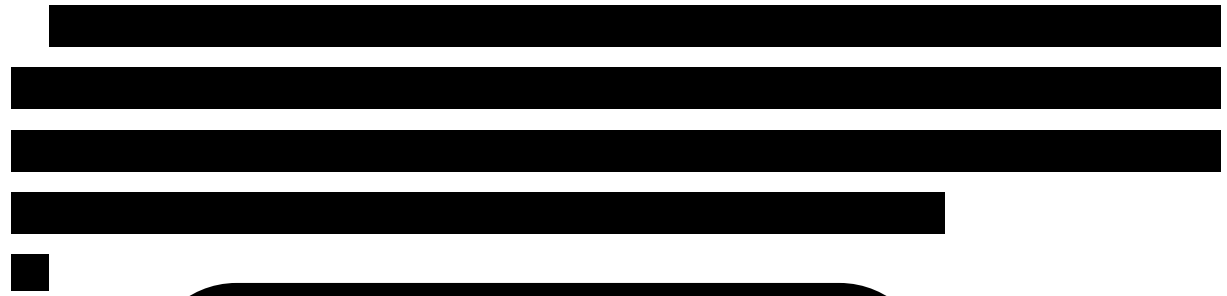
(e) セルロースの重合度変化

[Redacted text block]



[Redacted text block]

(f) 中性糖組成の変化



引用文献

- 1) Eiichi Maekawa, Taizo Ichikawa, Testuo Koshijima : An evaluation of the acid-soluble lignin determination in analysis of lignin by the sulfuric acid method, *Journal of wood chemistry and technology*, 9(4), 549-567 (1989)
- 2) 安田征市 : 木材分析 木材化学実験書 II 化学編、中外産業調査会、155-156 (1985)
- 3) Whitmore, P.M., Bogaard J. : Determination of the cellulose scission route in the hydrolytic and oxidative degradation of paper, *Restaurator* (15) 26-45 (1994)
- 4) Masamitsu Inaba, Gang Chen, Tanya T. Uyeda, Kyoko Saito Katsumata, Akinori Okawa : The effect of cooking agents on the permanence of Washi(Part II) (23) *Restaurator* 133-144 (2002)
- 5) Tanya T. Uyeda, Kyoko Saito, Masamitsu Inaba, Akinori Okawa : The effect of cooking agents on Japanese paper, *Restaurator* (20) 119-125 (1999)
- 6) 斎藤勝裕 : 反応速度論 三共出版 156-159 (1999)
- 7) 李壇・稲葉政満 : 経年劣化紙資料の加速劣化試験－懸垂法により求めた初期物性値と常温での劣化速度指標－ 紙パルプ技術協会誌 68 (2) 191-204 (2014)

第3章 醗酵段階の異なる粗竹繊維からの竹紙の物性

3-1 緒言

[Redacted text]

3-2 実験

3-2-1 試料

[Redacted text]

3-2-2 煮熟

ステンレス製 5 L フタ付き鍋に 3 L (液比約 50) の 1 wt% のアルカリ水溶液 (苛性ソーダ或いはソーダ灰、30 g) を入れ、これに風乾粗竹繊維 60 g を加えて煮沸した。煮熟中は約 1 時間毎に 2~3 回攪拌した。煮熟時間を苛性ソーダ煮では 50 分、ソーダ灰煮で 420 分と一定にした。煮熟後、パルプは 83 メッシュの篩上で、洗液の pH が弱アルカリ性 (約 pH8.0~8.9) を示すまで水洗した。

3-2-3 抄紙

抄紙前日に絶乾重量 40 g の湿潤パルプにパルプ濃度 10 % となるように水を加えた。パルプを PFI ミルで 5000 回 (ソーダ灰煮と苛性ソーダ煮) と 7000 回 (苛性ソーダ煮のみ) 叩解し、TAPPI の手漉きマシンを用いて

坪量 90 g/m² の手漉き竹紙試験片を作製した (JIS P8222 : 1998)。湿紙は濾紙 (Advantec No.2) 2 枚の間に挟み、ロータリードライヤー (KRK 社 DR-200) で加熱乾燥した。

3-2-4 ドウサ液塗布による pH 変化

ドウサ液の低濃度 (膠 0.7 wt% + 明礬 0.35 wt%) 及び高濃度 (膠 2 wt% + 明礬 1 wt%) を刷毛で均一なるように試験片の両面に塗布した。一晩自然乾燥し、この試料から 3 点切り取って pH 測定した。(2-2-5-2 参照)

3-2-5 灰分

灰分含有量は前章 (2-2-5-3) と同様に測定した。

3-2-6 機械強度

引裂強さ (JIS P 8116: 2000) は東洋精機製 Elmendorf SA 引裂強度試験機 (フルスケール 2000 N) により 2 枚の試験片を引裂いた。10 回測定した。

耐折強さ (JIS P 8115: 2001) は東洋精機製 MIT - DA 耐折強度試験機を用いて荷重 4.9 N (500 gf) で 10 点測定し、ISO 耐折回数を求めた。

3-2-7 セルロースの重合度

銅エチレンジアミンを用いた粘度法により求めた。(詳細は 2-2-6-3 を参照)

3-2-8 中性糖組成

アルジトールアセテート法により測定した。(詳細は 2-2-6-2 を参照)。

3-2-9 リグニン

アセチルブロミド (AcBr) 法により測定した。(詳細は 2-2-6-1 を参照)

3-3 結果と考察

3-3-1 煮熟速度

[Redacted text block]

[Redacted section header]

[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]
[Redacted]	[Redacted]			[Redacted]		
[Redacted]	[Redacted]			[Redacted]		
[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]
[Redacted] [Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]
[Redacted] [Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]	[Redacted]

[Redacted text block]

3-3-2 機械強度

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]



(b) 引裂強さ

[Redacted text block]



3-3-3 セルロースの重合度

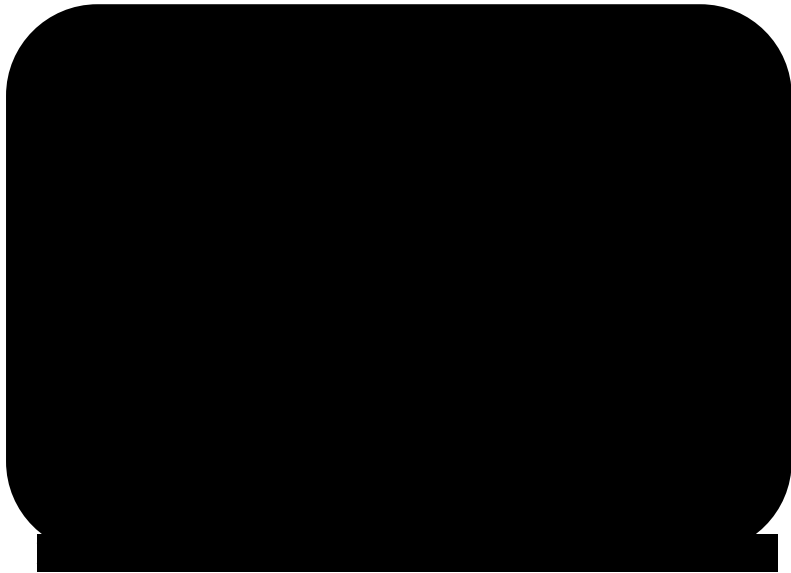
[Redacted text block]



[Redacted text line]

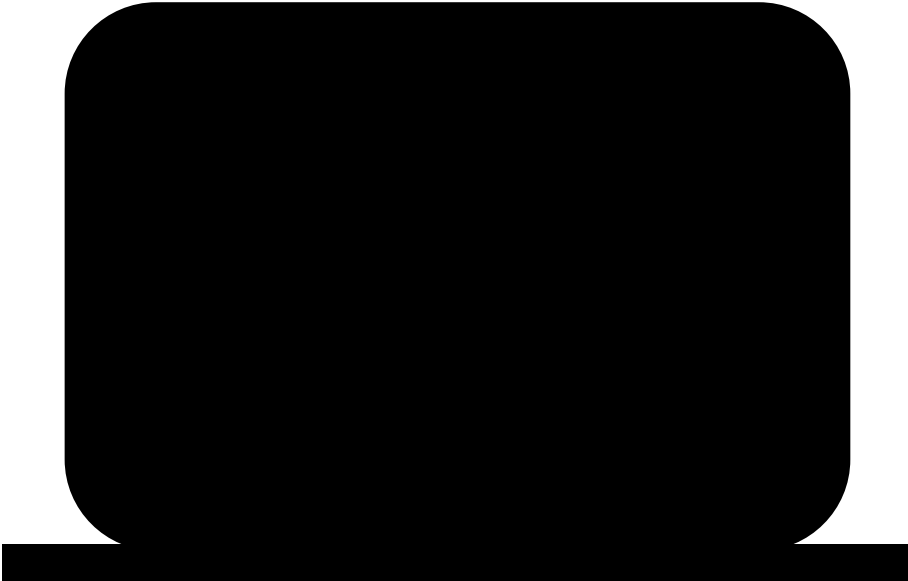
3-3-4 中性糖組成

[Redacted text block]



[Redacted text block]

[Redacted text block consisting of five horizontal bars]

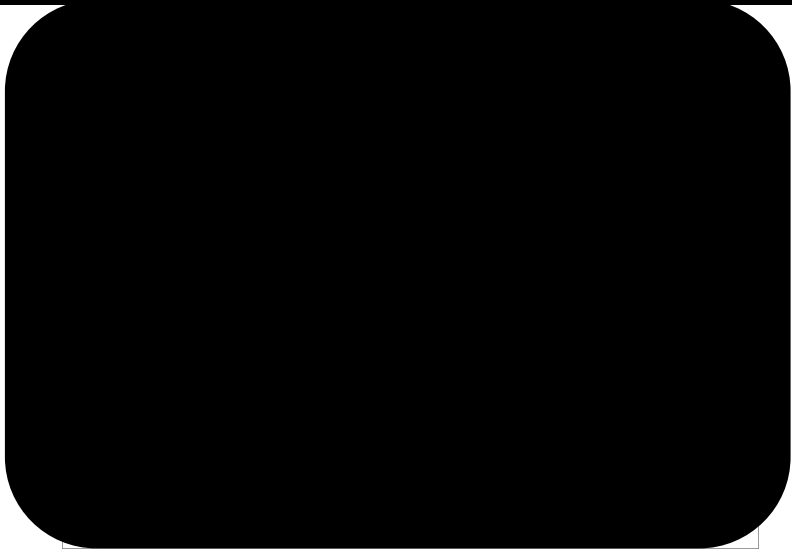


3-3-5 ドウサ液塗布による pH 変化

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]



[Redacted text block]

3-3-6 灰分

[REDACTED]



3-3-7 リグニン

[Redacted text block consisting of five horizontal bars]



3-4 結論

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

引用文献

- 1) Masamitsu Inaba, Gang Chen, Tanya T. Uyeda, Kyoko Saito Katsumata, Akinori Okawa :
The effect of cooking agents on the permanence of Washi(Part II) Restaurator(23) 133-144
(2002)
- 2)吉野勇：“良い紙は上手な叩解から” 紙の科学. 門屋卓・角祐一郎・
吉野勇編，中外産業調査会， p.133-149（1989）

第4章 総括

4-1 研究目的

竹紙は中国唐代から漉かれたとみられ、薄いわりに丈夫、平滑で、発墨性や滲み効果も良い。そのため、中国の書画、書籍に用いられている紙に占める竹紙の割合は大きい。日本においても中国との交流により仏典書画などの形、或いはこれらの素材として竹紙が招来されている。これらの文化財の保存修復には当時の竹紙と同等な良質の竹紙が望まれているが、中国で現在製造されている竹紙はその質が低いと言われている。さらに現代では漂白などに化学薬品などが使用されることもあり、文化財修理に用いる材料としての保存性も心配されている。よってその品質の改善が望まれている。そこで、保存性のより良好な竹紙を作成するために、中国で発酵処理した粗竹繊維に対して、煮熟方法あるいは発酵段階の違いによる影響を明かにし、よりよい製造法を提言することを、本研究の目的とした。

4-2 煮熟剤の違いが竹紙の性状に及ぼす影響

伝統的な手漉き竹紙の製造過程は複雑で時間を要するため、中国の鉛山において竹を①水浸漬発酵、②石灰液浸漬発酵（1回目）、③石灰液浸漬発酵（2回目）して調製された粗竹繊維を入手した。この粗竹繊維を用いて、苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）、ソーダ灰（炭酸ナトリウム）および石灰（水酸化カルシウム）の3種の煮熟剤の違いにより製造した竹紙の物性や耐久性を検討した。煮熟速度は苛性ソーダ>ソーダ灰>石灰の順であった。叩解後抄紙したところ、ソーダ灰88%（C88）と石灰94%（以下L94）では結束繊維が残り、地合（シート中の繊維分布の均一性）が悪かったため、煮熟時間を延ばし、ソーダ灰82%（C82）および石灰84%（L84）も抄紙した。長時間煮熟した石灰84%（L84）ではセルロースの重合度、紙の耐折強さや引裂強さも大きく低下していた。抄紙した竹紙の初期pHは8.7~9.2と高く、高濃度のドウサを塗布してもpHは7.9以上を保っていた。そのため、湿熱劣化処理によるセルロースの重合度や紙の強度低下は小さいものであった。この高いpHの安定性は石灰液中での浸漬発酵処理時に繊維中に石灰が浸透し、紙中に残留しているためである。

4-3 発酵工程の違いによる影響

煮熟剤としては石灰より苛性ソーダやソーダ灰の方が適している。現在の2段階の石灰液浸漬発酵処理は繊維中に多量の石灰が保持される処理であり、竹紙に独特の性状を付与する。

4-5 本研究の保存科学的意義

本研究では、保存修復用の竹紙の生産方法としては、石灰液浸漬発酵処理は必要であるが、現状の方法よりも処理段階を減らす方が良い竹紙を製造できることを明らかにした。これは、石灰液中での浸漬発酵処理を行わない現代の竹紙製造法に対する伝統

的な竹紙製造法の優位性を裏付け、またコスト的な問題も改善できるので、今後の良質な竹紙の安定供給の道を開き、ひいては多くの竹紙文化財の保存に寄与すると考える。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始ご指導いただきました東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻保存科学研究室の稲葉政満教授に厚くお礼申し上げます。また、本論文をまとめるにあたり、ご指導いただきました保存修復油画研究室の木島隆康教授、保存科学研究室の桐野文良教授、塚田全彦准教授、勝亦京子非常勤講師に厚くお礼申し上げます。本研究は中国復旦大学文物與博物館学系の陳剛教授との共同研究であり、先生のご指導及びご協力に深く感謝致します。さらに本研究を進めるにあたり、抄紙作業や分析実験にご協力頂きました東京大学大学院農学生命科学研究科の製紙科学研究室の磯貝明教授及び木村実先生、木材化学研究室の松本雄二教授そして両研究室の皆様、また日常적으로ご配慮いただいた保存科学研究室の皆様にも深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、2014年度文部科学省の留学生奨励助成、及び2015年～2017年公益財団法人神林留学生奨学会奨学金を受領致しました。多大なご支援に対して深謝致します。

中国江西省鉛山にある含珠実業会社の鄢中華様、石礼雄様には本研究に用いた粗竹繊維試料をご提供頂きましたことに感謝致します。

最後に、二人とも若くして亡くなった父 鍾炳清と母 楊雪娥へ感謝し、両親の冥福を祈ります。

研究業績一覧

論文発表

1. 鍾佳榮、稲葉政満、陳剛：煮熟剤による竹紙の物性への影響
紙パルプ技術協会誌、72(1)、85-100（2018）

学会発表

1. 鍾佳榮、稲葉政満、陳剛
竹紙の耐久性－煮熟剤の紙の物性への影響－
第37回文化財保存修復学会（2015年6月、京都）
2. Chia Jung CHUNG, Masamitsu INABA, Gang CHEN
The Durability of Bamboo Paper – Ash content cooked by different agents – The 44th Annual AIC Meeting (May. 2016, Montreal)
3. Chia Jung CHUNG, Kyoko Saito KATSUMATA, Gang CHEN,
Masamitsu INABA
The Durability of Bamboo Paper – The analysis for neutral sugar and degree of polymerization –
The 18th Triennial Meeting of the International Council of Museums Committee for Conservation (Sep. 2017, Copenhagen)
4. 鍾佳榮、稲葉政満、陳剛、勝亦京子
発酵段階の異なる粗竹繊維からの竹紙の物性
マテリアルライフ学会 第22回春季研究発表会（2018年2月、横浜）

付 録

付録 1. 予備煮熟実験

煮熟条件を決定するために発酵済みの竹繊維を水酸化ナトリウム (NaOH、以後苛性ソーダ)、炭酸ナトリウム (Na₂CO₃、以後ソーダ灰)、水酸化カルシウム (Ca(OH)₂、以後石灰) の 3 種のアルカリ水溶液で煮熟した。セパラブルの 2L のニロフラスコを用い、冷却管をつけて水分の蒸発を防ぎ、攪拌器で攪拌した。煮熟は加熱し続けることが基本だが、本研究においては安全上の問題から、長時間煮熟する場合には昼間約 8 時間煮熟し、夜間は放置し、加熱時間の合計を煮熟時間とした。

予備実験では実験時間の短縮のために全ての試料において 1 回目の煮熟が終わった時点で全量を取り出して篩で洗浄し、半分取り出して残り半分のパルプに改めて同一濃度の薬剤溶液を同一液比 (よって第一回目の半量) となるように加えて長時間の煮熟とした。

Table A-1 Cooking condition and pulp yield

Description	NaOH #1	NaOH #2	Na ₂ CO ₃ #1	Na ₂ CO ₃ #2	Ca(OH) ₂ #1	Ca(OH) ₂ #2
Sample(g)	20	10	20	10	20	10
Agent(g)	10	+5	10	+5	10	+5
Water(mL)	1000	+500	1000	+500	1000	+500
Cooking time (hr)	6	12	6	12	18	36
Yield(%)	73.2	69.7	80.3	81.6	83.3	77.7

Note: All kinds of cooking agents were replaced by fresh new agent for #2 sample of second stage cooking of rough bamboo fiber

付録 2. クラーソンリグニン法とアセチルブロミド法の比較

リグニンは木材繊維と非木材繊維両方に主成分の一つとして存在する。リグニンの測定方法はいくつかあるが、ここでは伝統的に用いられるクラーソンリグニン (KL) 法及び微量で測定できるアセチルブロミド (AcBr) 法を竹繊維や竹紙に適用し、比較検討した。

2-1 72%の硫酸溶液によるクラーソンリグニン法 (Klason Lignin)

絶乾試料約 0.5 g を精秤し、100 mL のビーカーに入れ、10 mL の 72% 硫酸溶液を入れ、攪拌しながら室温で 4 hr 放置した。500 mL の三角フラスコへ移し、蒸留水 383 mL を加へ、約 3 % の溶液にし、オートクレーブを用いて 121°C で 30 min 間加熱した。放冷後、ガラスフィルター P16 で吸引ろ過し、沈澱を蒸留水で 3 回ほど洗浄した。ガラスフィルターは 105°C のオーブン中で、一晚乾燥し、重量を測った。クラーソンリグニン (KL) 量 (%) は下式により算出した¹⁾。

$$KL = (W/S) \times 100$$

W : KL の重量 (g)

S : 試料の絶乾重量 (g)

酸可溶性リグニン (Acid Soluble Lignin) の定量は KL の定量の際のろ液を 240 nm における紫外線 (UV) の吸光度が 0.3~0.7 の範囲になるように希釈して、240 nm の吸光度を測定した。分析装置は島津製作所の UV/VIS 2450 である。酸可溶性リグニン (AL) の量は下式により算出した。

$$AL = DV[(As-Ab)/aW]$$

D : 希釈倍率

V : ろ液容量 (L)

¹⁾ 中野準三：リグニンの化学 ユニ広報株式会社 50・51 (1979)

A_s : 試料液の吸光度

A_b : ブランクの吸光度

a : 吸光度係数 ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$)

W : 試料重量 (g)

ここで竹紙リグニンの吸光係数 (240nm) は Maekawa ら²⁾の値 $30.0 L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ を用いた。総リグニン量はクラースンリグニン量と酸可溶性リグニン量の和である。

可溶性リグニン (AL) の紫外線吸光スペクトルを Fig.A-1 に示す。フルフラールのUV吸収はリグニンのそれと似ているが (付録 Fig. A-2 に示す)、280 nm の吸収に比べて 240 nm では 1/5 以下となっていることから、先行研究の文献値を用いてより干渉の少ない 240 nm の吸光度を用いることとした。

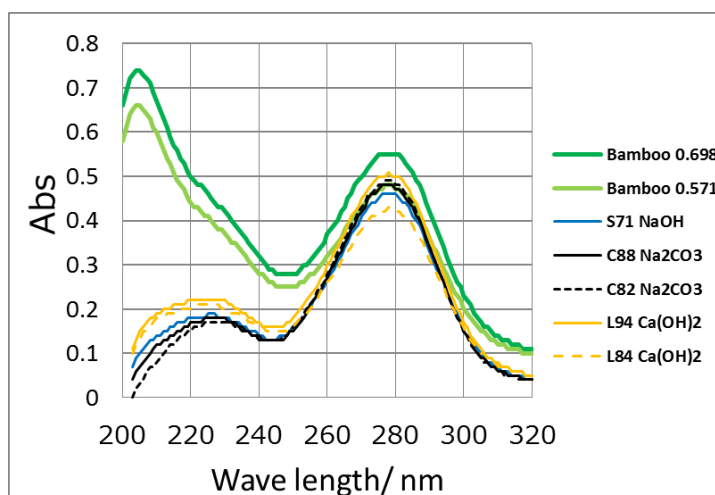


Fig. A-1 UV absorbance of acid soluble lignin for rough fiber and paper

²⁾ Eiichi Maekawa, Taizo Ichizawa, Testuo Koshijima: An evaluation of the acid-soluble lignin determination in analyses of lignin by the sulfuric acid method Journal of wood chemistry and technology 9(4) 549-567 (1989)

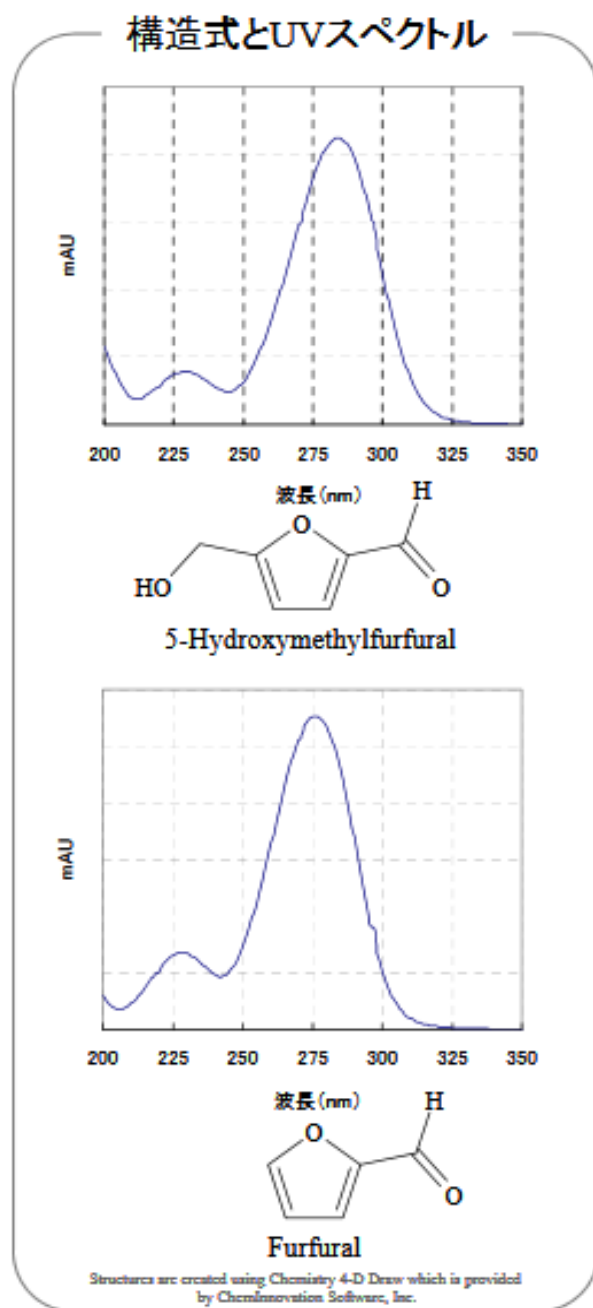


Fig. A-2 UV absorbance of furfural related compounds³⁾

硫酸法の結果を Fig. A-3 に示す。なお、不溶性 KL の灰分無機成分分析の結果により Ca 元素は 3.0 % (付録 Table A-2 を参照) と元の繊維中の 93.3 % (本文 Table 2-1 を

³⁾ GL サイエンス
(www.gls.co.jp/technique/app/detail.php?data_number=LT070)

参照) よりも低くなっていた。これは大部分の CaCO_3 が 72% の硫酸溶液に溶解したためと考えられる。しかし、灰分量としては 2.0% あり、不溶性リグニン量への灰分量の影響は小さい。

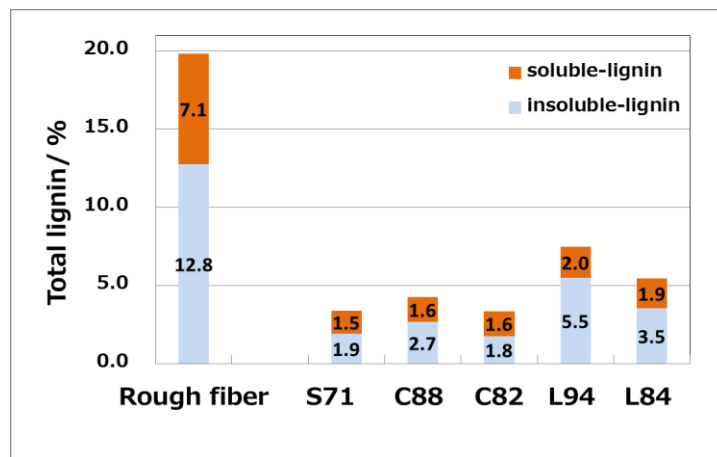


Fig. A-3 Total lignin for rough fiber and paper

Table A-2 Ash analysis for insoluble Klason lignin of rough bamboo fiber

	KL of Fiber
Ca	3.0
Mg	0.9
S	5.2
Si	57.0
P	3.9
Al	23.3
Na	2.5
K	12.4
Fe	3.4
Conditions : Mass%	
	Average
	$\sigma = 0 \sim 10.2$

2-2 アセチルブロミド (AcBr) 法との比較

アセチルブロミド法は試料を AcBr 溶液に溶かしてリグニンの紫外線吸収から定量する⁴⁾。一方、硫酸法は糖を加水分解して溶解し、リグニンを不溶性残渣として定量する。但し、硫酸法では一部のリグニンはこの処理で溶解し、濾液に残るので、アセチルブロミド法と同様にその紫外線吸収量から酸可溶性リグニン (AL) として定量する。本来、この不溶性と可溶性のリグニンを合わせた総リグニン量はアセチルブロミド法による値と等しくなるべきものだが、ヘミセルロースのペントサン (五炭糖) を酸性中で煮沸するとフルフラールが生成し、フルフラールは Fig. A-2 に示すように吸収を有しており、これが酸可溶性リグニン量として加わってしまい、アセチルブロミド法より高い値を示す。ここで、S71 で両者の差が少ないのは苛性ソーダ煮ではより多くのキシランが溶出してしまう (Fig. 2-13 参照) ためであり、同様にキシランが溶出する石灰 L94 で離れているのは灰分量が多いためである。よって竹紙中のリグニンの測定にはアセチルブロミド法の方が適している。

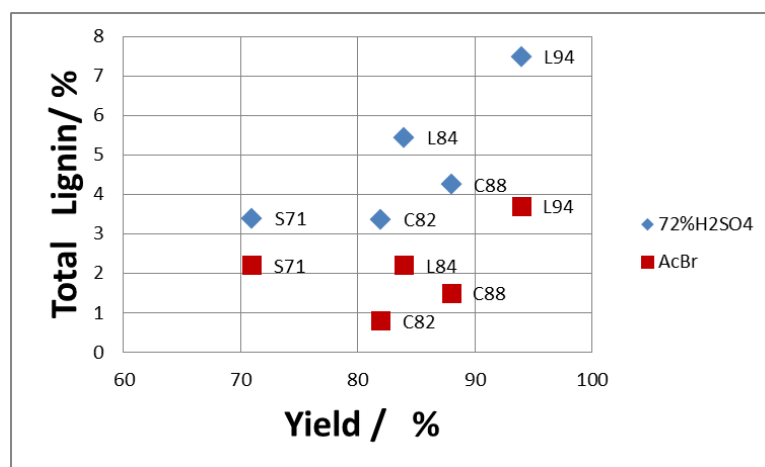


Fig. A-3 Comparison of KL and AcBr lignin to the yield of pulp for rough fiber and paper

4) 中野準三：リグニンの化学 ユニ広報株式会社 54-55 (1979)

付録 3. 中性糖組成

竹繊維及び竹紙の中性糖の測定はアルジトールアセテート法⁵⁾を用いて行なった。試料をハサミで千切りし、65 メッシュ通過分を 40℃の小型真空乾燥機中で五酸化リンを吸湿剤として用い、一晚乾燥した。試料約 50 mg を精秤して 100 mL のビーカーに入れ、2 mL の 72% 硫酸溶液を加えて室温で約 30 分毎に攪拌しながら計 4 時間加水分解した。500 mL の三角フラスコへ移し、蒸留水 56 mL を加えて約 3% 溶液にし、オートクレーブを用いて 121℃で 60 min 加熱して加水分解した。放冷した試料液に 1.0 mg/mL イノシトール溶液 10 mL を入れ、攪拌して静置してから上澄み液約 10 mL を 100 mL のビーカーに採取し、飽和及び約 10 倍希釈した水酸化バリウム溶液を用いて pH 試験紙で弱酸性の pH6 まで中和した。生成した硫酸バリウムの沈澱を遠心分離機で除去した。その上澄み液を 200 mL ナスフラスコに移し、約 16 mg の NaBH₄ を加えて 1.5 時間還元した。過剰の NaBH₄ を分解させるために、水素ガスの発生がなくなるまで酢酸を滴下した。この試料液をロータリエバポレーターを用いて 50℃以下でシロップ状に濃縮した。少量のメタノールを加えて溶解し再度エバポレーターで 3 回繰り返し濃縮した。3 回目の時に 20 mL のナスフラスコにメタノールで完全に移した。デシケータに入れ、常温で一晩乾燥した。3 mL の無水酢酸を加えて栓をし、120℃のオーブン中 3 時間処理してアセチル化した。これを島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-2100Plus を用いて以下の条件で分析した。

カラム： GL TC-17 Capillary (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm)
分析時間： 30 min
検出器： Flame Ionization Detector (FID)
設定温度： 注入口 200℃
 オーブン 200℃
 FID 検出器 200℃
注入： 注入口圧力 180 kPa

⁵⁾ 篠田善彦・稲葉政満：木材成分の化学 木材科学実験書 II 化学編 中外産業調査会 187-190 (1985)

注入量 1 μ l

手動注入方式

スプリット比 60

キャリアガス： He

付録 4. 重合度測定

重合度はセルロース希薄溶液－極限粘度数測定方法－銅エチレンジアミン（CED）法（JIS P8215: 1998）によって測定した。

竹繊維と竹紙の試料それぞれ 0.7 g をミキサーで水と混ぜて解繊し、ガラスフィルター（P100）で吸引ろ過した。

粗竹繊維と竹紙はリグニン含有量が多く溶解しにくいいため、脱リグニン前処理を亜塩素酸塩法によって行った。試料約 0.7 g と蒸留水 75 mL を 500 mL 三角フラスコに入れ、亜塩素酸ナトリウム 0.25 g と酢酸 0.1 mL を加えて 70 °C~80 °C の湯浴中で 1 時間加熱。同量の亜塩素酸ナトリウム及び酢酸を 1 時間毎に 2 回追加し、合計 3 時間反応させ、最後にガラスフィルター（P100）で吸引ろ過し、洗浄した。

CED 溶液（メーカー名：GFS Chemicals）中でのセルロースの解重合を防ぐため、試料をボラン-*tert*-ブチルアミン錯体水溶液 0.2 mol/L, 30 mL を用いて室温で 1 時間還元処理した。ガラスフィルター（P100）でろ過し、試料を 50 mL ビーカーに移し、蒸留水を入れ、過剰のボラン-*tert*-ブチルアミン錯体を分解するよう気泡がなくなるまで酢酸を滴下した。次にガラスフィルター（P100）で繰り返し 3 回ほどろ過、水洗し、アセトンで水を置換した。

前処理した試料を 50°C のオーブン中で一晩乾燥し、30 分放冷してから試料約 20 mg を精秤し、50 ml 三角フラスコに蒸留水 15 mL、60°C の恒温水槽中で 30 分程度振とうして分散させた。この溶液に 15 mL の 1 mol/L CED 溶液を加え、30 秒ほどアルゴンガスで空気を置換し、再び 60°C の恒温水槽中で 60 分程度振とうして溶解させた。

溶解の具合を確認し、問題なければ 10 ml の CED 希薄溶液を取り、粘度計（キャノンフェンスケ型）に入れ、温度 25.00 ± 0.01 °C で粘度測定を行なった。3 回の流下時間を平均した。

付録 5. pH 測定法

各試験片より 5 mm×15 mm を切り取り、pH メーター（堀場製作所製 twin pH B-212）の測定部に置き、室温下、ピペットで 5 滴（約 0.14 mL）の蒸留水を滴下し、1 分間毎に値を読み取って合計 20 分間測定した。

結果を Table A-2 と Fig. A-4 に示す。酸性の C85W5H では 2 分で pH 値が平衡に達しているが、アルカリ性の試験片では平衡に達するまで 10 分から 16 分を要している。そのため、16 分以上たってから読み取るのが望ましいが、10 分以降の変化は少ないので、10 分後の値を読み取ることにした。

Table A-2 pH test result for distilled water and 4 papers

Time/ min	Distilled water	C85W50	C89L150	C90L250	C85W5H
1	6.3	6.4	7.1	8.1	4.6
2	5.8	6.4	7.3	8.4	4.8
3	5.4	6.5	7.4	8.5	4.8
4	5.3	6.5	7.6	8.7	4.8
5	5.3	6.6	7.7	8.7	4.8
6	5.3	6.7	7.8	8.8	4.8
7	5.3	6.7	7.9	8.8	4.8
8	5.3	6.7	8.0	8.8	4.8
9	5.3	6.7	8.1	8.9	4.8
10	5.3	6.8	8.1	8.9	4.8
11	5.3	6.8	8.2	8.9	4.8
12	5.3	6.8	8.2	8.8	4.8
13	5.3	6.8	8.2	8.8	4.8
14	5.3	6.8	8.3	8.8	4.8
15	5.4	6.8	8.3	8.8	4.8
16	5.4	6.9	8.3	8.8	4.8
17	5.4	6.9	8.3	8.8	4.8
18	5.4	6.9	8.3	8.7	4.8
19	5.4	6.9	8.3	8.7	4.8
20	5.4	6.9	8.3	8.7	4.8

Note: C85W50, C89L150, C90L250 are original papers,
 C84W5H was coated by a high concentration dosa solution before test.
 Shaded area stands for reaches to a equilibrium state.

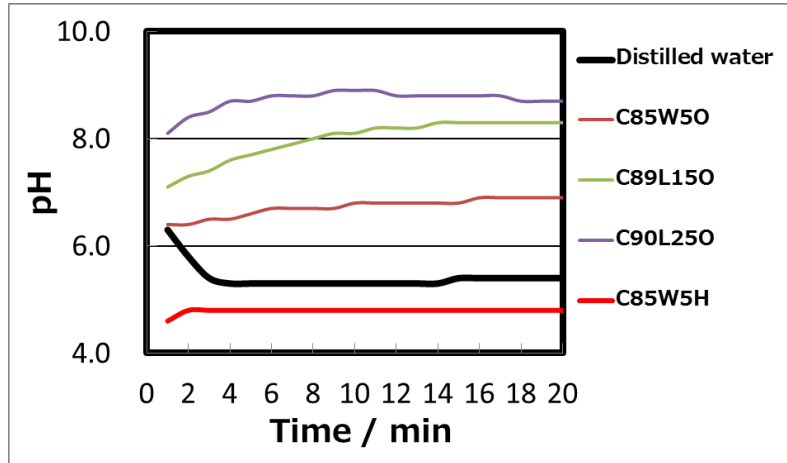


Fig. A-4 pH test result for distilled water and 4 papers