

紙に関わる分析技術

1 「紙の街」四国中央市の紹介

筆者らの所属する四国中央市は愛媛県の最東端に位置しており、人口8万5千人（2020年6月現在）と10万に満たない市であるが、経済産業省の工業統計調査「パルプ・紙・紙加工品製造業」の製造品出荷額等において15年連続で全国1位である。製紙関連企業が密集し、出荷額の9割が紙に関するものであり、まさしく紙産業のメッカとなっている。

2 紙産業にかかわる産官学連携拠点

紙は日常生活になくてはならない基幹材料である。紙の機能の重要な要素については、それぞれの機能の英語の頭文字を取って6Wと称し「書く（write）：記録する」、「包む（wrap）：包装する」、「拭く（wipe）：拭き取る、吸い取る」、「着る（wear）：化繊紙」、「働く（work）：高機能紙、外部刺激に応答する」、「感性に作用する（wits）：芸術・美術性、温かみなどを感じとれる」がある^{1)~3)}。近年、紙産業界においては、情報通信技術の向上、海外製品の台頭などにより、これまで大量生産・消費されてきた情報、印刷用紙の構造的な需要の減少に直面している。一方、マイクロプラスチック海洋汚染に端を発するプラスチック代替の潮流もあり、生分解性に優れた紙製品の利活用が進められている。

愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター（以後、県紙センターと略）は1940年4月愛媛県工業試験場の分場として旧川之江市に設置された。2003年に川之江市妻鳥町の現在地に移転、2008年に紙産業技術センターとして現在に至る。実験抄紙機を含む製紙関連機器および分析装置を有する全国でも数少ない紙関連公設試の一つである。紙関連企業等への支援は、県紙センターの主要な業務の一つである。支援の内容は、各種分析や試作、情報提供など多岐に渡り、外部からの利用件数は5千件以上/年に達する。

この県紙センターと同一敷地内に愛媛大学紙産業イノベーションセンターが2014年に設立された。愛媛大学は産業集積地に複数の研究者を常駐させる地域密着型センター群を設置するなど、地域発の産官学連携研究推進を積極的に進めている。この紙産業イノベーションセンターの設立に先んじて、2010年に大学院農学研究科に紙産業特別コース（現バイオマス資源学コース）が設立され、さらに2016年には、新学部として創設された社会共創学部、産業イノベーション学科の紙産業コースが発足するなど、紙産業界の経営や研究の中核を担う人材育成を目標として紙産業教育が展開されている。

3 紙の分析

3.1 繊維鑑定

「この紙はどのような繊維で作られているのか知りたい」、「製品に混入した紙片はどこから来たのか推測したい」と言った相談は多い。しかし、ほとんどの紙は植物繊維のみを主成分としているため、各種の紙を赤外分光分析など一般的な分析機器により分析してもセルロースのスペクトルが得られるだけであり^{*1}、種類を区別する

ことはほとんどできない。そこで、光学顕微鏡を用いて目視により繊維鑑定を行う方法が一般的である。古文書などの場合は試料を破壊できないためそのまま観察するしかないが、一般的には紙を離解（繊維をほぐす）した上で染色を行って観察する。染色液は何種類か存在するが⁴⁾、県紙センターでは伝統的にSelleger染色液を用いている。図1に主な紙原料をSelleger染色してから顕微鏡（株式会社ニコン ECLIPSE LV100ND、10倍対物レンズ）観察した例を示す。針葉樹パルプは、繊維幅が広く繊維長が長いことに加え、染色により赤紫色を呈するが、広葉樹パルプは、繊維幅が狭く繊維長が短く、染色により青紫色を呈する。また、伝統的和紙原料である楮（こうぞ）や三椏（みつまた）は、非常に繊維長が長いことが確認できる。実際には紙は単一原料のみから形成されているとは限らず、複数の繊維が混在することが多く、それらを見分ける必要がある。また、劣化が進行したり、紙に染色が施されていたりすると、繊維外観が標準的なものから大きく逸脱する場合もある。繊維鑑定は職人芸的な側面を強く有しており、長い経験が必要であると言える。県紙センターでは定期的に勉強会を開いており技術の維持・継承に努めている。

3.2 異物分析

県紙センターに持ち込まれる相談の中で最も多いのは異物分析である。ひとたび異物が発生すると、場合によっては全商品回収のような大きな問題となりえる。そのため、異物が何か・どこで混入したのか・誰に責任があるのかを解明するための分析業務は非常に重要である。そのため、県紙センターには異物分析で利用される基礎的な分析機器が一通りそろっている⁶⁾。

なお、異物分析の特徴として、以下の3点が挙げられる。

A. 短時間で何らかの回答を出す必要がある。

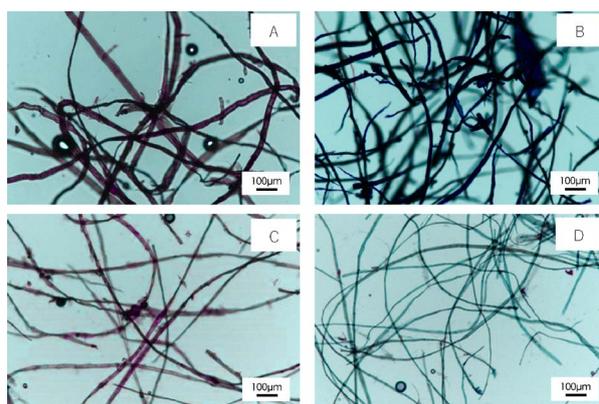


図1 主な紙原料繊維の顕微鏡写真（明視野像）

A：針葉樹パルプ；B：広葉樹パルプ；C：楮（こうぞ）；D：三椏（みつまた）

*1 紙の製法によってはリグニンやヘミセルロースなども比較的多く含まれる場合があるが、どちらにしても一般的な分析機器のみで繊維の判別を行うことは非常に困難である。Py-GC×GCなど特殊な分析装置を用いて、植物の二次代謝物に着目して植物種に特有のパターンを見出そうとする研究が行われている⁵⁾。

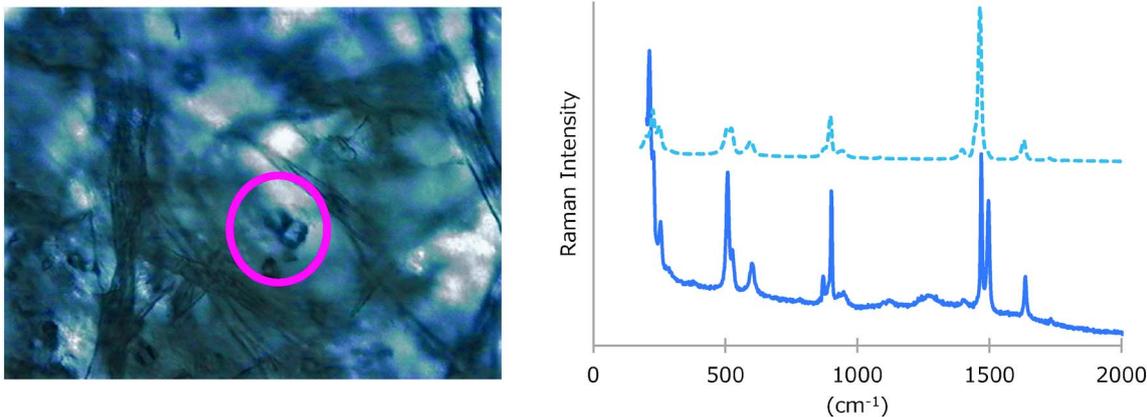


図2 墨はじき部分の顕微鏡写真（左）および結晶部のラマンスペクトル（右）

紙は光の透過率が悪く、明瞭な透過顕微鏡像を得ることが難しいが、○で囲んだ部分などに結晶のような物体が確認された。ここに785 nm レーザーを照射することでラマンスペクトルを得た。実線が本試料、点線はシュウ酸カルシウム一水和物のスペクトル（RRUFF HP より引用⁷⁾）。

B. 分析装置の操作法・結果解釈法等を、相談者に分かりやすく説明する必要がある。県紙センターの場合、異物分析は「相談者自らが行うもの」として対応している。しかし、相談者が初めから独力で分析できることはまずありえない。慣れるまでは（慣れてきても難易度が高い分析については）、職員が操作説明等を行う。

C. 異物が何か確定させる必要はない場合も多い。1万円の損害のために1万円の分析費用を支払っても意味がないし、異物は相談者の責任ではないと分かればそれで十分だということも多い。分析を止める決断も重要である。

異物分析にもいろいろな方法があるが、一般的な流れとしては以下ようになる。

① 異物発生条件をできるだけ詳しく説明してもらうことが重要である。また、異物を変質なく持参してもらう必要がある。微小な異物を粘着テープに貼り付けて持ち込まれることがよくあるが、これでは粘着物が異物に転写されてしまい正確な分析ができないことがある。もし異物の候補物があればそれも持参するよう依頼する。相談者と綿密なコミュニケーションを取ることが、分析そのものより重要であるとすら言える。

② まずは各種顕微鏡で外観を観察する。例えば異物がカビや毛髪であれば、この段階で分かることが多い。そうでなくても、観察により異物がどのような物か「当たり」を付けることが重要である。また、異物が製品のどこに存在しているのか（表面なのか内部なのか、内部であれば具体的にどの程度内部なのか）も重要な手がかりとなるため、各種顕微鏡に加えレントゲンやX線CTも併用することがある。

③ ②により、異物が有機物らしいと判断されれば赤外分光分析を、異物が無機物らしいと判断されれば蛍光X線分析を、それぞれ行うのが第一選択となる。

④ ③でも分からない場合は、有機物であれば顕微ラマン分光や熱分解GC/MS、無機物であればX線回折やSEM-EDSなどに進む場合が多い。異物は無機・有機が混在している場合もあり、複数の機器を併用することも多い。

実際の異物分析の例として、「和紙の墨はじき」の原因分析を示す。和紙に筆で文字を書くと、墨をはじいてうまく字が書けない部分ができるという不良が発生した。墨をはじく部分に何かが付着していることが想定されるため、実体顕微鏡観察・赤外分光分析・各種呈色試験を行ったが、いずれも異常はなかった^(※2)。次に生物

顕微鏡観察を行ったところ、墨はじき部分に小さな結晶状の物体が分布していることが確認されたため、顕微レーザーラマン分光分析（ナノフォトン[®]Raman touch, 785 nm レーザー, 20倍対物レンズ）により分析した（図2）。その結果、この物体はシュウ酸カルシウム（CaO_x）結晶であることが確認された。また、マッピングにより、CaO_xが墨をはじく部分に沿って分布していることも確認された。CaO_xは植物に含まれるいわゆる「アク」であり、除去しきれなかったアクが紙に混入し、その部分が墨をはじくようになったことが推定された。

4 おわりに

これまでに、紙の分析にかかわる流れについて説明した。他にも、製紙現場では日常的に物性分析（機械的強度、平滑性、白色度など）が行われている。これらについては、日本産業規格（JIS）や紙パルプ技術協会（TAPPI）等の定めるところであり、今回は紙面の都合上割愛した。また、紙は均一素材ではなく、紙内での繊維や薬品の分布が品質や物性に強く影響する。すなわち、紙層や空隙等のサンプルの局所構造を維持した試料調製（断面調製のための切削、剥離法）が重要である。この紙の試料調製法については、また紙面を改めて紹介したい。

文 献

- 1) 小林良生：紙バ技協誌, **39**, 527, (1985).
- 2) 小林良生：繊維学会誌, **46**, 202, (1990).
- 3) 前田秀一：日本画像学会誌, **43**, 289, (2004).
- 4) 紙パルプ技術協会：“紙パルプ製造技術シリーズ⑨ 紙パルプの試験法” pp. 216-220 (1995).
- 5) B. Han, M. Inaba, M. Sabiler: *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **127**, 150 (2017).
- 6) 愛媛県産業技術研究所紙産業技術センターウェブサイト, <https://paper.iri.pref.ehime.jp/>.
- 7) RRUFF ホームページ, <https://rruff.info/>.

愛媛大学社会連携推進機構 藪谷智規
愛媛県産業技術研究所
(現所属：愛媛県原子力センター) 西田典由

※2 墨をはじくということで油やシリコンなどの付着が疑われたため、赤外分光分析を行った。また、デンプン（紙に添加する場合がある）や微生物フロックなどの影響も考えられるため、ヨウ素デンプン反応やニンヒドリン反応による呈色試験なども実施したが、いずれも正常部との差は見られなかった。