

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：37502

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24501259

研究課題名(和文) 展示・収蔵施設における有機酸等の空気汚染物質の調査と除去剤の開発

研究課題名(英文) The research of the air pollution caused by the organic acids in the museums and the development of the removal sheets

研究代表者

渡辺 智恵美 (WATANABE, Chiemi)

別府大学・文学部・教授

研究者番号：40175104

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：博物館等の展示・収蔵施設では、建物や展示ケースの内装材、展示台から放出される有機酸等による空気汚染に起因する資料の劣化が問題となっている。これを解決するためにカキ殻粉末とパルプ材を利用した有機酸等除去シートを開発し、ラボ試験や博物館等での臨床実験によりその効果を確認できた。この除去シートは、効果に持続性があること、簡便に取り扱えること、安全な素材を使用し安価で製作できることを条件とし、予算規模の小さい中・小規模施設でも利用が可能であることを念頭に置いたものである。

研究成果の概要(英文)：So many museums have been suffering for the deterioration of their exhibits caused by air-pollutants such as organic acids emitted from buildings, display cases and display stands. In order to solve this problem, we developed the removal sheets consisting of oyster-shell-powder and pulpwood, and we also examined its effectiveness through the experiments in the laboratories and museums, which was successful. In developing the sheets, it was conditioned that the effects of the sheets should last long, that the sheets should be handled easily and that the sheets should be developed with safe materials and at a low cost. In other words, the removal sheets are designed to be exploited even in the small-middle class museums.

研究分野：保存科学(文化財の保存修復および博物館資料保存)

キーワード：空気汚染物質 有機酸 博物館等の展示・収蔵施設 除去剤 カキ殻粉末 紙素材

1. 研究開始当初の背景

博物館や美術館等の展示・収蔵施設(以下、施設とする)では、建屋や内装材、展示ケースや展示台から発生する酢酸やギ酸等の有機酸やアンモニア(以下、有機酸等とする)が収蔵品の劣化原因になることが知られている。原因として、1970年頃から「新建材」とよばれる材料が多用されるようになったことがあげられる。これを受けて、より良好な保管環境を整備するために空気汚染物質のモニタリングや文化財などの展示物に及ぼす影響に関する調査・研究がなされ、博物館等においてもこれらの問題が周知されるようになってきた。しかし、館内の空気質の改善は大がかりなものが多く(例:空調設備にフィルターを取り付け展示室や収蔵庫の大気から有機酸を除去する)設置費用もかかるため、すべての施設でなされているとは言い難い。ほとんどの施設で、必要に迫られながらも十分な対策が取られていないのが現状である。

また、展覧会毎に展示台を新調することも多く、充分な“枯らし(一定期間放置して空気汚染物質を基準値以下にすること)”期間がないまま使用され、汚染物質を再放出して資料を劣化させる場合も多く見受けられる。

本研究は、平成22年度に愛媛県産官学連携共同研究開発事業助成(研究課題:『美術館向け有機酸除去フィルターの開発』)を受けて、研究協力者である西田典由(愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター・主任研究員)等と共にに行った研究が基盤となっている。

2. 研究の目的

博物館等で推奨されている有機酸等の値は、酢酸: $430 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、アンモニア: $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下とされている¹⁾がこれを超過している場合が多い。この原因として、上述したように大がかりな空気質改善が難しいこと、展示ケースや展示台から酢酸等の有機酸が放出され続けること、などが考えられる。

このような状況をふまえ、効果に持続性があり汎用性があること、簡便に扱えること、低コストで中・小規模施設でも利用しやすいことを条件とした有機酸等の空気汚染物質除去剤を開発することを目的とした。また、文化財や美術工芸品等、貴重な資料を対象とするため、安全な素材を使用すること、安価な材料で製作できることを念頭においた。

あわせて、長期安定性や除去剤の適正量等についても検証し、より有効性のある除去剤の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1)博物館等の空気質の実態調査

中・四国地方、および九州地方内の施設で空気質調査を実施し、現状を把握する。

測定には、検知管法を用い、両測定法間の測定値差について検証する。また、狭小な展示ケース内部など、上記の方法が適用できない小空間での測定方法としてSPME-GC/MS法

を用いた。

(2)除去能力試験および除去剤の試作改良

(1)で実施した調査に基づきラボ実験を行うとともに、除去剤を試作、改良する。

施設で発生する有機酸等による空気汚染について抽出し、実験室レベルでの除去性能試験を実施する。あわせて除去剤の吸着限界とそれを超えた場合の再汚染の有無について確認する。

今回の研究協力者である西田典由らとともに実施した研究²⁾で、紙の主原料であるパルプを主体とした有機酸等除去剤を試作し性能を実験した結果、ばらつきはあるものの有機酸の濃度が低下する例が多く見られた。しかし、除去能力の持続性や長期安定性、低濃度の汚染状況下(有機酸濃度がppbレベル)での有効性、除去剤の適正量等、いくつかの課題が残った。また、展示ケースや収納ケース内で局所的に有機酸等が高濃度になる傾向が認められた³⁾。

今回試作する有機酸等除去剤の基本的な材質構成は、上記によりほぼ確立できているが、さらなる高効率化に向け研究を行う。複数種類を配合する吸着剤の配合比の検討や形状の改良を行う。

(3)博物館等施設での臨床実験

施設に試作改良した有機酸等除去剤を設置し、定期的に測定を行い有機酸等の挙動を調査する。長期的な除去性能や安定性を検証するために、継続的な有機酸等の濃度の経時変化を測定する(半年~1年間程度)。これらの測定結果や担当職員に対する聞き取り調査結果(除去剤の扱い易さや設置方法など)を除去剤の試作にフィードバックする。

4. 研究成果

(1)空気汚染の実態調査

平成24年度は主に博物館等の室内空気汚染の実態について把握するため有機酸・アンモニア濃度の測定を実施し現状を把握した。調査の対象として、新設館(開館前後)から建築後10年以上経過した施設を抽出し、時間経過と空気汚染物質の排出量について比較した。その結果、必ずしも建築年の古い施設の方が汚染物質が少ないとは言えないことが判明した。これは、博物館における空気汚染の問題が周知されるようになってきたことや建築物の材質(コンクリート造か木造か等)が関係している可能性が考えられる。また、展示ケースは汚染濃度が高い場合が多く、とくに展示ケースで木製の資材を用いている場合では製作後10年以上経過していても有機酸濃度が極めて高い場合もみられた。また、施設の担当者に対する聞き取り調査で、「展示ケースや展示台は、博物館建設や展示の際に最終段階で発注される場合が多く、充分な“枯らし”期間をとることができず、有機酸濃度(とくに酢酸)が高いまま使用される実態」や「汚染をモニタリングするためにインジケータを設置しても汚染

量がつかめない」ことなどが確認できた。

これらの実態調査を通して明らかになった問題を解決するために、まず平成 22 年度の研究³⁾で試作した有機酸等除去剤を設置し、新しい除去剤開発のための基礎とした。

(2) 除去剤の試作

博物館等で使用される除去剤は有機酸等の汚染物質を吸着することは当然として、結露しにくいことや除去剤の脱落が起こらないことなど、高い安全性が要求される。また、今回は取扱いが容易で(局所的に使用することもできる)中・小規模の施設でも利用できるように安価であることを前提としている。これらをみたま素材として、日本画の絵の具として利用されているカキ殻粉末(胡粉)、酸化マグネシウム等をパルプ繊維に担持させる方法を採用した。シートマシン抄紙機(熊谷機工業(株)製)により抄紙条件を決定した後、抄紙機(川之江造機(株)製)を用いて抄紙した。施設における臨床実験にも利用できるように大量試作した。カキ殻粉末の添加量を 3%、7%にしたものと無添加(blank)のものを製作し、ラボ実験で性能を評価し、その後各施設で臨床実験を実施した(以下、除去シートと称する)。また、抄紙後に表面積を増やすこと(吸着能力の向上を目的とする)とシートのカール防止のために片段加工を行った(写真 1、2)。3 種類の除去シートの物性評価を行った結果(表 1)、カキ殻粉末を多く含むシートほど強度が低下しているものの、問題がないと判断した。実験にはこれらのうち、配合量 3%と 7%のシートを用いたが、最終的には 7%のシートを採用した。



写真 1 抄紙直後の除去シート



写真 2 片段加工したシート

表 1 除去シートの物性評価

| | | 対照 | 吸着剤 3% | 吸着剤 7% |
|---------------------------------|---|-------|--------|--------|
| 秤量 (g/m ²) | | 108.1 | 100.7 | 101.5 |
| 紙厚 (mm) | | 0.158 | 0.158 | 0.161 |
| 引張強度 (kN/m) | 縦 | 6.76 | 6.17 | 5.06 |
| | 横 | 4.47 | 3.46 | 2.83 |
| 圧縮強度 (N) | 縦 | 179 | 157 | 145 |
| | 横 | 138 | 121 | 109 |
| 破裂強度 (kPa) | | 453 | 425 | 389 |
| 灰分 (%) | | 0.1 | 6.2 | 9.2 |
| 冷水抽出 pH | | 6.2 | 11.0 | 11.2 |
| アカリガ-ブ (CaCO ₃ %) | | 0.1 | 6.6 | 10.4 |

(3) 除去シートの吸着実験と評価

試作した除去シートの吸着能力や問題点を探るためにラボ実験を行うとともに、博物館等での臨床実験に備え、測定方法や注意すべき項目を検討した。

検討の結果、検知管法を用いて汚染物質を定量するとともに狭小空間での分析および成分分析のために SPME-GC/MS 法を用いた。また、除去シートに吸着した有機酸の定量にはイオンクロマト法が最も適していることが判明したため、これを採用した。

ラボ実験

アクリル容器(容積 187.5 L)の中に試作した除去シートを入れ、濃度が 20ppm になるよう酢酸ガスを注入し、検知管法を用いて酢酸濃度の経時変化を分析した。試験結果を図 1 に示す。

実験の結果、試作した除去シートは、面積が広いほど、またカキ殻粉末配合比が高いほど、有機酸除去性能が高いことが確認された。カキ殻粉末の配合比が多いとシートの強度が若干低下するものの、実用には問題ない範囲と思われたため、展示・収蔵施設での試験ではカキ殻粉末の配合比が 7%の除去シートを用いることとした。

また、除去シートの設置後、短時間で濃度が低下する傾向が認められた(図 1)。

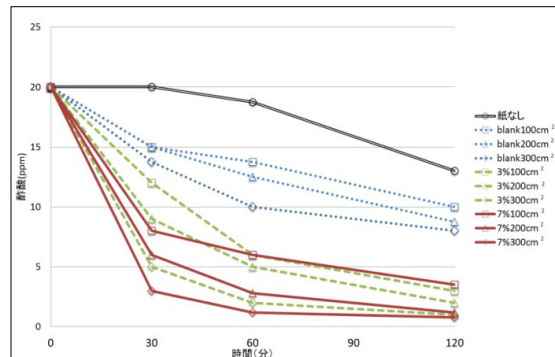


図 1 試作した除去シートの酢酸除去性能

博物館等施設での臨床実験と評価

九州および四国地域に立地する 4 つの展示収蔵施設の展示ケース内に除去シートを設置し、有機酸除去性能を評価した。有機酸

濃度分析には検知管法を用いた。また、除去シートを回収した後、水により吸着した有機酸を抽出してイオンクロマトグラフィー（株）島津製作所）を用いて除去シートが吸着した有機酸量の定量を行った。

有機酸濃度の経時変化の一例を図2に示す。この施設は開館してから日が浅く、全体的に有機酸等の濃度が高めであった。とくに展示ケース内の初期濃度が高い傾向を示していた。図2からも見えるとおり、1回目の除去シート設置後に急激に濃度が低下するが、その後徐々に上昇する傾向が見られた。これは除去シートが有機酸で飽和したことが原因と考えられる。

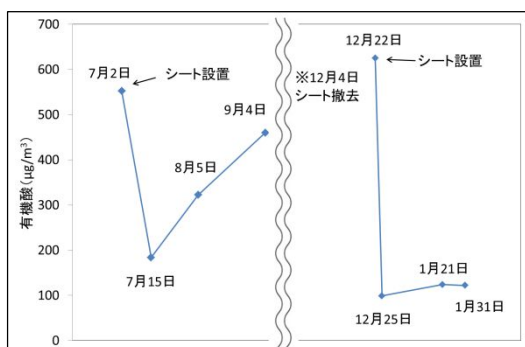


図2 博物館での臨床実験の一例

臨床実験の結果は概ね良好で、6例中1例を除き汚染空気濃度の低下が認められた。ラボ実験と同様に除去シート設置後に濃度が急激に低下する傾向が見られた。低下が認められなかった施設では、展示ケースの構造上、除去シートを十分に設置できなかったことが原因と考えられ、設置量に関してもある程度の量がないと顕著な効果が表れないことが判明した。また長期的に除去シートを設置し、交換を行わなかった施設では、夏期に汚染濃度が若干上昇した。

今回の臨床実験では、吸着能力の限界および除去シートの適正な設置量が確認できなかったことが課題として残った。また、実際の施設では、展示が継続的に行われており、除去シートの設置後に密閉状態を確保できないため（展示ケースの開閉が行われることが多い）、測定条件が一定でないこともあった。このほか、除去シートの効果的な設置方法についても検討する必要がある。今回は床置きと壁掛けを採用したが、どちらがより効果があるのか検証できなかった。

使用済み除去シートの吸着量

博物館等施設に設置した除去シートを回収し、試料として5gを採取して離解した後濾過、濾過液中の酢酸およびギ酸をイオンクロマトグラフにより定量した。その結果、有機酸を相当量吸着していることが確認された。イオンクロマトグラフの結果から計算すると、吸着シート1m²で酢酸約1g、ギ酸約250mgを吸着したことになる。大気中の有機酸濃度から考えるとわかには信じがたいほどの量であり、さらなる検討が必要と思われる。

<参考文献等>

- 1) 佐野千絵他：『博物館資料保存論』みみずく舎（2010年）
- 2) 『美術館向け有機酸除去フィルターの開発』（平成22年度愛媛県産官学連携共同研究開発事業助成 研究代表者：西田典由）
- 3) 西田典由・渡辺智恵美「大気中の有機酸・アンモニアの除去法に関する研究(1)」文化財保存修復学会第33回大会研究発表要旨集 p182-183（2011年）

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計2件)

渡辺智恵美 西田典由 國武哲則

文化財保存修復学会

「大気中の有機酸・アンモニアの除去法に関する研究-除去シートの試作と実証実験-」平成27年6月27日～28日 京都工芸繊維大学

西田典由 國武哲則 渡辺智恵美

日本文化財科学会

「紙素材を用いた大気中の有機酸・アンモニアの除去法に関する研究」平成25年7月5日～6日 奈良教育大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡辺 智恵美 (WATANABE, Chiemi)

別府大学・文学部・教授

研究者番号：40175104

(2) 研究協力者

西田 典由 (NISHIDA, Noriyoshi)