

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：86305

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K01116

研究課題名（和文）公文書から発生するチオール類の吸着除去シートの開発

研究課題名（英文）Development of adsorption and removal sheets for thiols generated from public documents

研究代表者

西田 典由（NISHIDA, Noriyoshi）

愛媛県産業技術研究所（紙産業技術センター）・技術支援室・主任研究員

研究者番号：80502898

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：各地の公文書館では特有の臭気が問題になっている。臭気原因は、青図から発生するチオール類とされてきた。そこで、本研究では、チオール類を吸着するシートの開発を目的として実施した。複数の公文書館で調査した結果、臭気原因物質はチオール類ではなく、ポリスルフィド類とアルデヒド類であると推定された。また、ポリスルフィド類を吸着する吸着剤の開発に成功した。ただし、吸着剤単独では優れた吸着性を有するものの、シート化すると吸着性能が失われるという問題が残り、改良が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

公文書館書庫における臭気は作業者が連続的に作業をすることが困難なほど強烈なことが多く、保管上問題がある上に、作業環境改善の観点からも必要とされている。本研究により、臭気原因物質がポリスルフィド類とアルデヒド類である可能性が高いことが確認された。また、特に強い臭気物質であるポリスルフィド類の吸着剤を開発することに成功したため、これを応用した製品開発につながることを期待される。

研究成果の概要（英文）：There is a problem of peculiar odor in archives in various places. The cause of the odor has been considered to be thiols generated from blueprints. Therefore, the purpose of this study was to develop a sheet that adsorbs thiols.

As a result of investigations in several archives, the odor-causing substances were estimated to be polysulfides and aldehydes, not thiols. We also succeeded in developing an adsorbent that adsorbs polysulfides. However, although the adsorbent has excellent adsorption properties on its own, it loses its adsorption performance when it is made into sheets, which remains a problem and needs to be improved.

研究分野：文化財科学、分析化学

キーワード：公文書館 臭気 吸着剤 ポリスルフィド類 青図

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年では用いられることがほとんどなくなった青図だが、公文書としての価値は不変であり、各地の公文書館・図書館などで大量に保管されている。ところが、青図を保管しているこれらの施設で、チオール類が原因とされる悪臭が問題となっている^{1)、2)}。悪臭は強烈であり、時には作業者の体調が悪化することもあるほどである。チオール類は、青図に含まれる感光剤と、燻蒸に用いる燻蒸剤が反応して発生しているとされる。現状ではチオール類の発生を防ぐことは不可能で、家庭用の脱臭剤を設置することで臭気の高減を図っているケースが多いが、これらでは広大な書庫をカバーすることは難しく、多くの施設では悪臭に耐えながら作業をしている現状がある。

一方、研究実施者の渡辺・西田は、これまでに美術館等の大気中有機酸を吸着除去するシートの開発を行ってきた³⁾。有機酸吸着剤としてカキ殻粉末が有効であることや、吸着シートを片段ボール状に加工することで表面積を増やしつつシートの強度向上やカール防止が可能であることなどが明らかになった。また、吸着シートのラボおよび現場での性能評価法を確立することができた。また、研究分担者の大橋らは、茶葉を配合した抗菌・消臭紙の開発を行ってきた⁴⁾。これらの研究成果を組み合わせることで、公文書館・図書館などでの臭気を低減することが可能であると考えた。

2. 研究の目的

公文書館等で利用できる臭気除去シートの開発および性能評価を実施することを目的とした。その際、パルプや粘土鉱物など安価な素材を利用することに加え、抄紙機による大量生産を行うことにより、安価な臭気対策シートとすることも目指した。

3. 研究の方法

(1) 公文書館の現状調査

固相抽出-ガスクロマトグラフ質量分析(SPME-GC/MS法)により、公文書館収蔵庫の臭気を定性的に分析した。また、検知管を用いた予備的調査によりアルデヒド類の存在が示唆されたため、DNPH誘導体化-高速液体クロマトグラフ(DNPH-HPLC法)により、アルデヒド類の定性定量を行った。測定は、SPME-GC/MS法は3か所で、DNPH-HPLC法は2か所の公文書館で実施した。分析条件を以下に示す。

SPME-GC/MS法

SPME (Supelco Carboxen/PDMS)、ファイバーを大気中に30分間露出させ臭気吸着
GC(Agilent 7890B)
Injector: 250℃, Splitless, 1ml/min(He)
Column: HP-5ms, 30m×0.25mm×0.25μm
Oven: 40℃ 1min 10℃/min 250℃ 3min
MS(Jeol JMS-Q1500)
m/z : 33-350
filament: 70eV, 20μA
detector: +300V

DNPH-HPLC法

DNPHカートリッジ

Sep-Pak DNPH-Silica Cartridges (700mg)、ポンプで10Lないし25L大気を吸引、ラボでアセトニトリル2mLを用いて抽出しHPLCへ
HPLC(Shimadzu Nexera X2)
Column: Phenomenex Gemini 5μm C18 150×4.60mm
Solvent: H₂O:CH₃CN:Tetrahydrofran=65:30:5
Oven: 40℃
Inject: 10μl
Detector: PDA(272nm)

(2) 臭気除去剤の開発

当初はチオール類の臭気除去剤を開発することを目的としていたが、公文書館の実地調査により、チオール類ではなくポリスルフィド類が臭気的主要な成分であることが示唆された(詳細は後述)。そのため、ポリスルフィド類の臭気除去剤を開発することとなった。除去剤として、セピオライト(楠本化成(株)PANSIL400)に銀・銅など各種金属を担持させたものを選定した。セピオライトを10倍量の硝酸銀または硝酸銅0.1mol/l水溶液に浸漬し、マグネティックスターラーで1時間攪拌した。吸引ろ過によりろ過し、蒸留水で過剰の硝酸銀・硝酸銅を洗い流し、105℃の乾燥機で乾燥させ、乳鉢で粉碎することで、銀・銅担持セピオライトを得た。

(3)臭気除去剤のラボでの性能評価

(2)で得られた臭気除去剤の、ポリスルフィド類の一種であるジメチルジスルフィドの除去性能を評価した。除去剤を1gまたは0.1g採取してシャーレに薄く広げた後、ガラス製密閉容器(67mm×52mm)に入れ、ジメチルジスルフィド飽和蒸気(23℃)を5mL注入した。一定時間毎に密閉容器内の大気200 μ lを採取し、GC-FIDによりジメチルジスルフィド濃度の測定を行った。GC分析条件は以下の通りである。

GC：島津製作所 GC-17A

Inject:220℃, Splitless

Column：HP-QPlot 30m×0.53mm

Oven：220℃, 12min

Detector：FID

(4)臭気除去剤のシート化

これまでの研究で、展示収蔵施設での臭気を除去させるには、除去剤ができるだけ広い面積を覆うように設置するのがよいことが分かっている³⁾。そこで、(2)で作製した臭気除去剤を紙に漉き込むことでシート化を試みた。

(3)より、銀担持セピオライトのジメチルジスルフィド除去性能が優れていたため、銀担持セピオライトを臭気除去剤として採用した。セピオライト18kgに硝酸銀5mmol/Lを50L添加し、十分に攪拌した後、石膏型を用いて泥漿状の銀担持セピオライトの脱水を行い、さらに乾燥機で乾燥させることで、銀担持セピオライトを得た。得られた銀担持セピオライトを、抄紙機(川之江造機(株)傾斜短網)を用いて紙に漉き込むことでシート化した。抄紙の際、そのままでは粒径の小さい銀担持セピオライトが紙の繊維間から脱落するため、カチオン系凝集剤およびアニオン系凝集剤を併用することで歩留まりを向上させた。抄紙条件を表1に示す。また、抄紙の様子および試作した臭気除去シートを図1に示す。

表1 臭気除去シートの抄紙条件

	配合1	配合2
木材パルプ(%)	85	70
銀担持セピオライト(%)	15	30
セラフィックス(カチオン系凝集剤)(%)	3(対固形分比)	
ファイレックス(アニオン系凝集剤)(%)	3(対固形分比)	
WS4024(湿潤紙力増強剤)(%)	4(対固形分比)	
抄紙速度(m/s)	10	
ドライヤー温度(℃)	120	
坪量(g/m ²)	100	



図1 抄紙機によるシート試作および完成品

(5)臭気除去シートの性能評価

(4)で作製した臭気除去シートのジメチルジスルフィド除去性能を評価した。分析方法は、粉末状除去剤に替えて3×3cmにカットした除去シートを入れる以外は、(3)と同様である。

4. 研究成果

(1) 公文書館の現状調査

公文書館職員への聞き取りの結果、「臭気により1時間以上の連続作業が困難な作業も存在し、対策が必要である」というのが、いずれの公文書館でも共通する認識であった。

以下、測定結果について記す。

SPME-GC/MSによる分析結果を図2に示す。公文書館特有の臭気原因物質とされてきたチオール類は全く検出されなかった。一方、ジメチルジスルフィド・ジメチルトリスルフィドなどのポリスルフィド類が検出された。チオール類は大気中で酸化されてポリスルフィド類に変化することが知られている。よって、公文書館特有の臭気物質は、青函から発生したチオール類が大気中で酸化を受けて発生したポリスルフィド類であると推定された。ポリスルフィドは、ニンニクや玉ねぎなどのネギ属植物や、老酒や沢庵漬などある種の発酵食品の、臭気原因物質としても知られている。臭気閾値は非常に低く(ジメチルトリスルフィドの場合、大気中濃度0.17 μ g/L)強烈な悪臭原因物質である⁵⁾。なお、現段階ではポリスルフィド類の定量は実施していない。今後の課題である。また、DNPH-HPLC法によるアルデヒド類定量結果を図3に示す。建築基準法では、ホルムアルデヒド濃度100 μ g/m³・アセトアルデヒド濃度48 μ g/m³が指針値として定められている(プロピオンアルデヒドについては言及なし)。ほぼすべての測定箇所で見積り値を超過していた。特にアセトアルデヒドは指針値の10倍に達する例があった。これは作業員の健康管理の面でも、収蔵品の保管環境の面でも、問題となりえる状況と言える。ホルムアルデヒド発生源としては、建材に利用されている接着剤などが考えられる。一方、アセトアルデヒドは木材から発生する(特にエタノール存在下では大量に発生する)ことが知られており、木材を使っている限りはアセトアルデヒドが発生し続ける可能性がある。

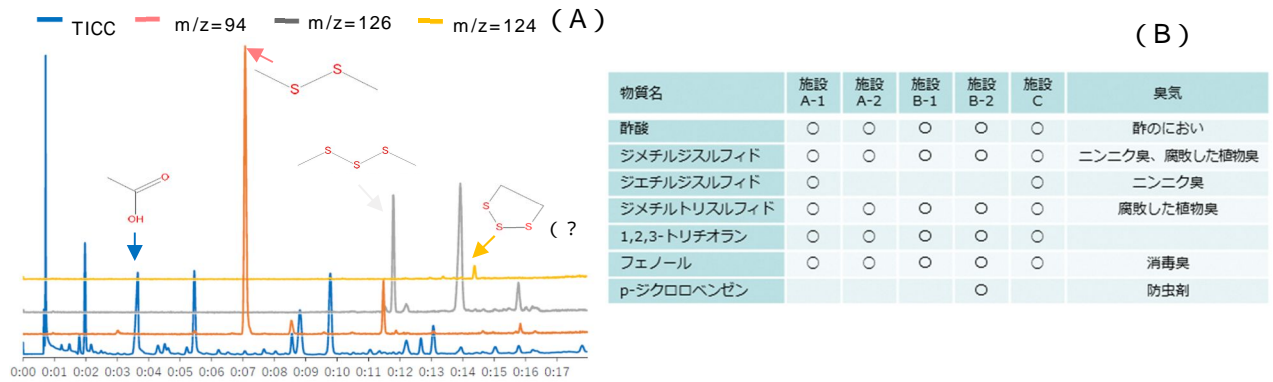


図2 公文書館 A における SPME-GC/MS 分析結果 (A) および検出された臭気成分一覧 (B)

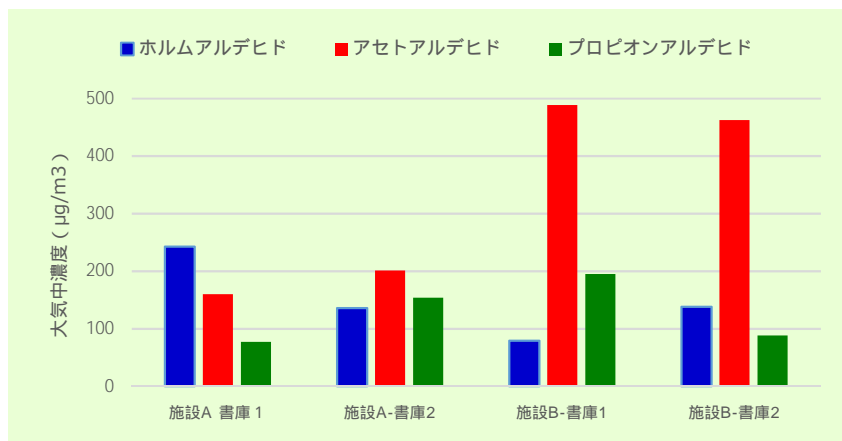


図3 DNPH-HPLC による公文書館大気中アルデヒド類定量結果

(2) 臭気除去剤の開発

銀または銅をセピオライトに担持させた臭気除去剤のジメチルジスルフィド除去性能試験の結果を図4に示す。セピオライト単独でもある程度の除去性能を示すが、銀や銅を担持することにより優れた吸着性能を示した。特に銀担持セピオライトは少量でも除去性能が強かった。そのため、銀担持セピオライトが、ポリスルフィド類除去剤として有効と期待できる。また、セピオライトを浸漬する硝酸銀溶液濃度を変えた結果、5mmol/L程度で飽和することが推定された(データ省略)。

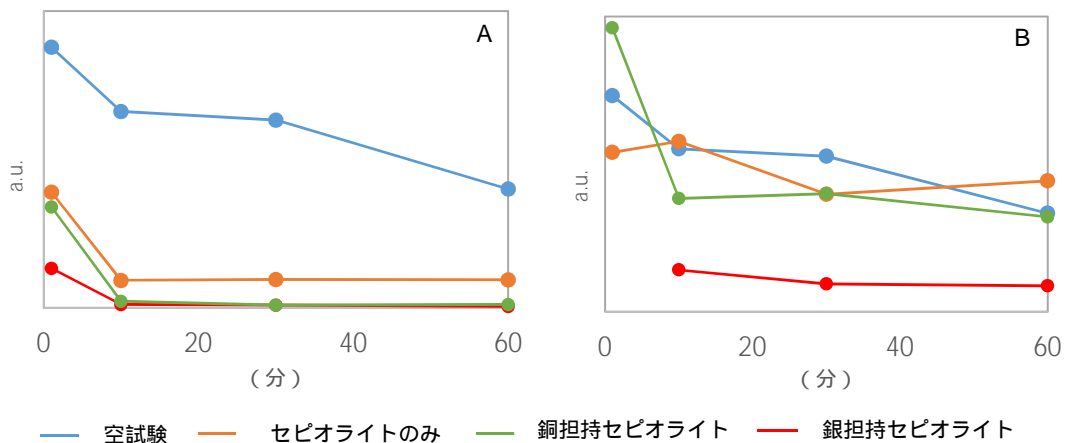


図4 試作した臭気除去剤のジメチルジスルフィド除去性能試験
A: 試料量 1g B: 試料量 0.1g

(3)臭気除去シートの性能評価

試作した臭気除去シート性能評価の結果を図5に示す。除去剤単独では優れたジメチルジスルフィド除去性能を示したが、紙に漉き込んだシートで試験をした結果、除去性能をほとんど示さなかった。除去剤の流出や、光による銀イオンの還元、水道水に含まれる塩化物イオンの影響などが考えられたため、それらの影響を検討するための評価を行ったが、いずれも原因ではないと結論付けられた。シート化するのでなく、除去剤を団粒構造などにした上で、空気清浄機に組み込むなどの対策が考えられる。

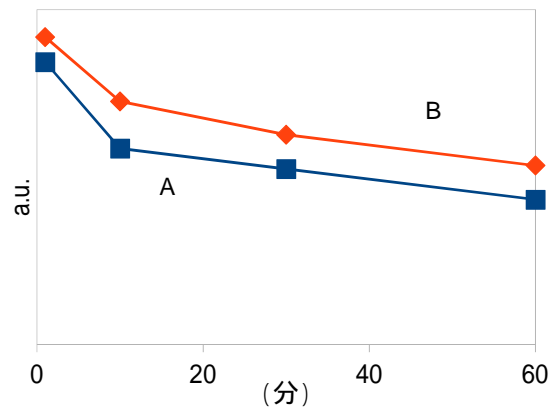


図5 試作した臭気除去シートのジメチルジスルフィド除去性能試験
A: 除去剤配合率 15% B: 除去剤配合率 30%

<引用文献>

- 1) 文書館等の資料くん蒸をめぐる諸問題について、龍野直樹、和歌山県文書館紀要第5号(2000)
- 2) 感光性物質を用いた複写図面・文字資料の現状と保存について、松田他、日本写真学会誌(2004)
- 3) 展示・収蔵施設の大気質改善に関する研究—有機酸等除去剤の改良および性能評価—、渡辺他、科学研究費助成事業研究成果報告書(2019)
- 4) 抗菌・消臭能を有する茶葉配合紙の開発 - 天然素材を利用した鶏舎用資材の開発 - 大橋他、愛媛県産業技術研究所研究報告 No.53(2015)
- 5) 清酒の老香成分ジメチルトリスルフィド(DMTS)の生成に関する研究、磯谷敦子、生物工学会誌 93 (2015)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西田典由、大橋俊平、渡辺智恵美
2. 発表標題 公文書館の臭気原因物質について
3. 学会等名 令和3年度愛媛県産業技術研究所成果発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西田典由、大橋俊平、渡辺智恵美
2. 発表標題 文書館の臭気原因物質について
3. 学会等名 日本文化財科学会第37回大会
4. 発表年 2020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	渡辺 智恵美 (WATANABE Chiemi) (40175104)	別府大学・文学部・教授 (37502)	
研究分担者	大橋 俊平 (OHASHI Syunpei) (40502894)	愛媛県産業技術研究所（紙産業技術センター）・技術支援室・主任研究員 (86305)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------