

令和元年6月24日現在

機関番号：37502

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K01137

研究課題名(和文) 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-

研究課題名(英文) A research for improvement of the air pollution in the museums-The improvement and evaluation capability for the removal sheets of organic acids-

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：博物館や美術館等で問題となっている有機酸による資料の劣化を軽減すること、安価で利用できることを目的に紙素材とカキ殻を用いた有機酸吸着シートを開発した(基盤研究(C)『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』2012-2014年度)。本研究では、先に開発した有機酸吸着シートの性能評価(吸着量や吸着能力の限界の確認、吸着速度等)と効果的な利用方法、展示中に利用できる展示用品(パネルタイプ)の開発を行い、イオンクロマトグラフィーによる吸着量の測定方法の確立と初期濃度と吸着量の相関関係が確認できた。また設置時に表面積を大きくすることで効果が上がることが確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

文化財を初めとする博物館資料を良好な状態で後世に残すためには、資料の収集・保管のみならず、周辺環境の整備が重要となる。とくに博物館や美術館においては、1970年代以降、新しい建築材料や建物の気密化により、室内の空気汚染物質による資料の劣化が問題となっている。このような状況を改善し、より長く文化財や博物館資料を保存するための一助となる方法として、安全で安価な材料を用いた有機酸吸着シートを開発した。

研究成果の概要(英文)：So many museums have been suffering from the deterioration of their exhibits caused by organic acids. In order to solve this problem, with taking how to reduce the cost into consideration, we developed the removal sheets consisting of the oyster-shell-powder stuck on the paper material (KAKENHI-KIBAN (C) "The research of the air pollution caused by the organic acids in the museums and development of the removal sheets"2012-2014). In this research, we investigated the sheets' ability to remove organic acids and how to use them effectively, and also developed panel-type which can be used during the display of the exhibits. Furthermore, we established how to measure the amount of the organic acids stuck on the sheets by Ion-chromatography, and confirmed that there is a correlation between how dense the organic acids are initially and how much the sheets can remove the organic acids. Also, we verified that the more broadly the sheets are set the more effective they are.

研究分野：文化財の保存修復・保存科学

キーワード：博物館 空気汚染物質 有機酸 有機酸吸着シート 紙素材 カキ殻粉末 展示・収蔵施設

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 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、博物館等、もしくは展示・収蔵施設とする）では、建屋や内装材、展示ケースや展示用品から発生するアンモニアやホルムアルデヒド、有機酸（酢酸、ギ酸）等の空気汚染物質が資料を劣化させる原因となっていることが知られている。この原因として、1970年代頃から「新建材」とよばれる材料が多用されるようになったことや建物の気密性が高ま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、大気中の汚染物質のモニタリング、資料に及ぼす影響に関する調査や研究が実施されており、博物館等でもこれらの問題が周知されるようになってきた。

博物館建設後は建屋や室内、展示ケースなどを一定期間放置して汚染物質の放出量を抑制してから使用する「枯らし」と呼ばれる期間を経るのが一般的であるが、「枯らし」を実施した後も空気汚染物質は発生し続けているのが現状である。とくに展示ケースや展示用品は展覧会に合わせて新調されることも多く、空気汚染物質の濃度を上げる一因にもなっている。このような状況に苦慮している博物館等は多く、対策の重要性は認識していても十分な対策が行えていないのが実情である。

博物館等の空気質の改善には、大掛かりな空調設備や汚染物質除去用品を導入する必要があるが、中・小規模の施設では、予算面から大がかりな空調設備や従来の高価な汚染物質除去用品の導入は難しい状況にあり、安全で低価格で利用できる装置や汚染物質除去用品の開発を望む声が多かった。

### 2. 研究の目的

博物館等で推奨されている空気汚染物質の値は、酢酸： $430 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アンモニア： $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下とされている。しかし、これを大幅に超過している施設が多い。この原因として、前項で述べたように、大がかりな空気質改善が難しいことや展示ケースや展示台から汚染物質が放出され続けることが考えられる。この問題を解決するために、「効果に持続性があり、あわせて汎用性があること」、「取扱いが簡便であること」、「低コストで中・小規模施設でも導入が可能なこと」を条件に空気汚染物質除去剤の開発を目指した。また、安全性に配慮した素材を利用することや安価な材料で製作できることも念頭に置いた。

以上のような状況を踏まえて、科学研究費助成を受けて、展示・収蔵施設の現状調査、空気汚染物質を吸着・除去することができる除去剤の開発、除去剤の博物館等での臨床実験と検証を目的として、調査・研究を実施した（基盤（C）『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』2012-2014年度）。この調査で、博物館等では、とくに展示ケースや展示用品から発生する有機酸が問題となることが判明したため、有機酸の抑制に特化し、紙素材とカキ殻粉末を利用した有機酸吸着・除去シート（以下、吸着シートと略す）を開発した。その際、いくつかの課題が残った。

今回は、前回の研究で課題となった、「吸着シートの吸着能力の限界の確認」、「より効果的な利用方法」、「展示を妨げることなく使用できる汎用性のある展示用品（パネルタイプ等）の開発」を目的として調査・研究を行った。あわせて、従来から行っている博物館等での臨床実験も実験対象施設を増やして継続した。また、吸着シートの性能を評価するために「有機酸吸着量と有効期間」、「有機酸の初期濃度とシートの必要面積の相関」等について実験と検証を行った。

### 3. 研究の方法

#### 1) 展示収蔵施設の大気中の有機酸濃度測定

九州および四国地方を中心に、複数の博物館等で、検知管法による有機酸濃度の測定を行った。測定条件等は以下の通りである。

検知管：光明理化学工業(株)製 No.910 有機酸（酢酸・ギ酸）

エアースンプラ - : 光明理化学工業(株)製 定流量ポンプ S-27

測定方法：DT（ダウタイマー）方式で対象場所に設置し、1時間吸引

有機酸濃度の高い場所では1時間以下で吸着限界を超えるため、15分、30分吸引したものを1時間換算することとした。なお、施設A、B、Cは、2017年度の研究報告書内のA、B、Cと同一である。

#### 2) 除去剤設置後の大気中有機酸濃度の推移

対象となる場所に吸着シートを設置し、有機酸濃度の推移を検知管法により分析した。測定条件は上記に準じる。試験を行った施設および試験の概要を表1に示す。

#### 3) 有機酸吸着量の評価

施設A、B、C、Eについては、2)の試験実施中に、一定期間毎にシートを少量切り取り、吸着シートに含まれる酢酸およびギ酸の量をイオンクロマトグラフにより定量して吸着量の評価を以下の方法で行った。

採取したシートの重量を測定し、超純水100mLまたは250mL（シート重量に応じて選択）を加え、離解機を用いて吸着シートを離解した後、メンブレンフィルターによりろ過した物を試料とした。イオンクロマトグラフの分析条件は以下の通りである。

カラム：Shodex® IC-NI424（4.6mm × 100mm）

溶離液：フタル酸 1mmol/L

流速：1ml/min

カラム温度：35

#### 4) 吸着シートの有機酸吸着性能評価試験（ラボ実験）

100cm<sup>2</sup>または200cm<sup>2</sup>に切り分けた吸着シートを、開口部が2つあるガラスデシケーター（中板直径185mm、全高296mm）に入れ、そこにガステック（株）製校正用ガス調整装置 PD-1B を用いて、0.8ppm または 1.6ppm の酢酸ガスを送り続けた。一定時間毎にシートを回収し、3) と同じ手法で、酢酸およびギ酸の吸着量を評価した。吸着試験の様子を図1に示す。

表1 展示・収蔵施設および試験概要

施設名	施設概要	吸着シートの設置状況
A 展示ケース	約 260m <sup>3</sup> 、エアタイトではないが密閉度は高め 内容物なし	約 40m <sup>2</sup> 、床に敷設
B 展示ケース	約 45m <sup>3</sup> 、エアタイト 展示物は主に紙資料	約 12m <sup>2</sup> 、壁に懸垂設置
C 収蔵庫	木材で目張りした収蔵庫、常時空調あり 各種の収蔵品が木製棚で保管されている	約 20m <sup>2</sup> 、収蔵品の上にかぶせるように敷設、 適宜シート入替
D ロッカー	約 0.8m <sup>3</sup> 、スチール製、貴重書保管用	約 0.45m <sup>2</sup> 、扉内側に懸垂設置
E 展示ケース	約 5m <sup>3</sup> 、エアタイト 展示物は主に民具、木製展示資材を利用	約 1m <sup>2</sup> 、天井に設置
F 展示ケース	約 13m <sup>3</sup> 、エアタイト 内容物なし（展示替え最中）	約 10m <sup>2</sup> 、壁に懸垂設置
G 書庫	○約 800m <sup>3</sup> 、常時空調あり ○収蔵物は文書（洋紙）類	約 75m <sup>2</sup> 、書棚上に敷設

表2 有機酸濃度の初期値



図1 吸着試験風景（ラボ内）

施設名	有機酸濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
A 展示ケース	320
B 展示ケース	700
C 収蔵庫	345
E 展示ケース	800
F 展示ケース	700 以上 (検知管飽和)
G 書庫	395

#### 4. 研究成果

##### 1) 展示収蔵施設の大気中有機酸濃度測定

展示収蔵施設の大気中有機酸濃度測定の結果を表2に示す。先述したとおり、有機酸濃度は $430\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下にすることが望ましいとされるが、それを超過する施設も見られた。

国宝や重要文化財などを展示する際、上記の値を超える有機酸濃度では展示に不向きであり、何らかの対策を取るよう指摘された施設もあったとの聞き取り調査の結果示すように、有機酸対策を必要とする施設はかなり多いといえる。

また、本研究以前に実施した同様の測定で、密閉度が高い展示ケースの内部や木材を建材として多用している施設で有機酸濃度が高い傾向が見られたが、今回もその傾向が認められた。

2) 除去剤設置後の大気中の有機酸濃度および有機酸吸着量の推移

吸着シートを設置した後の大気中の有機酸濃度、および吸着シートが吸着した有機酸(酢酸・ギ酸)吸着量の推移を図2に示す。

施設Aでは、シート設置直後に濃度低下が見られたが、その後は徐々に濃度が上昇した。これは前年度と同様の傾向であった。施設Aの実験場所は大型の展示ケースであり、容積に対するシート面積が小さかったことが主因と推定される。同様の傾向は、施設Cの収蔵庫においても認められた。一方、施設B、E、Fにおいては、シート設置直後に有機酸濃度が低下し、さらにその低濃度が維持される傾向が認められた。これらは、いずれも密閉度が高い展示ケースである。施設B、Eは比較的容積が小さい展示ケースであり、先の研究でも示されているように、容積が小さい場合は、吸着シートがより有効であることが確認できた。一方、施設Fの展示ケースは大型であるが、施設Aに比べても有効であったのは、施設Aに比べて吸着シートを大面積で設置したことと関係があると考えられる。

3) ラボでの吸着シートの有機酸吸着性能評価試験

有機酸(酢酸)の吸着日数と吸着量の相関を図3に示す。

試験開始直後は吸着速度が大きく、時間の経過とともに吸着速度が減少していくことが確認できた。また、吸着シート面積が大きく、酢酸濃度が高いほど、単位面積当たりの酢酸吸着量が大きいことも確認できた。

また、酢酸の濃度が同じであれば、シート面積を増やしても単位面積当たりの酢酸吸着量は変化しないとの予測を立てていたが、予想に反し、シート面積を増やすと単位面積当たりの吸着量が増加する傾向があることが明らかになった。原因は不明だが、実際に展示収蔵施設に吸着シートを設置する場合、可能な限り面積を大きくするほうが高い性能を発揮することを示唆している。

4) 汎用性のある展示用品の開発

4-3)で述べたように、吸着シートの設置面積が広いほど有機酸の減少が大きくなることが確認できたが、展示を妨げることなく吸着シートを設置するのは、現状では難しい面がある。そこで、吸着シートを利用して展示パネルを製作し、効果の有無について実験した。

同量の吸着シートをシートのまま使用した場合と4分割しパネル状にしたものを展示ケースに見立てたデシケータ内に設置し(図4)、有機酸濃度の推移を比較した。その結果、シートそのまま設置したもの比べてやや吸着能力は劣るものの、有機酸を低下させる効果が確認できた(図5)。

大気中濃度は検知管(光明理化学工業910有機酸)により測定した。吸着量は、シートを少量回収し水で離解することで有機酸を抽出し、イオンクロマトグラムでギ酸および酢酸を定量した。

■ 大気中有機酸濃度 (μg/m<sup>3</sup>)  
■ 酢酸吸着量 (mg/g)  
■ ギ酸吸着量 (mg/g)

↓ はシートの交換や追加のイベント

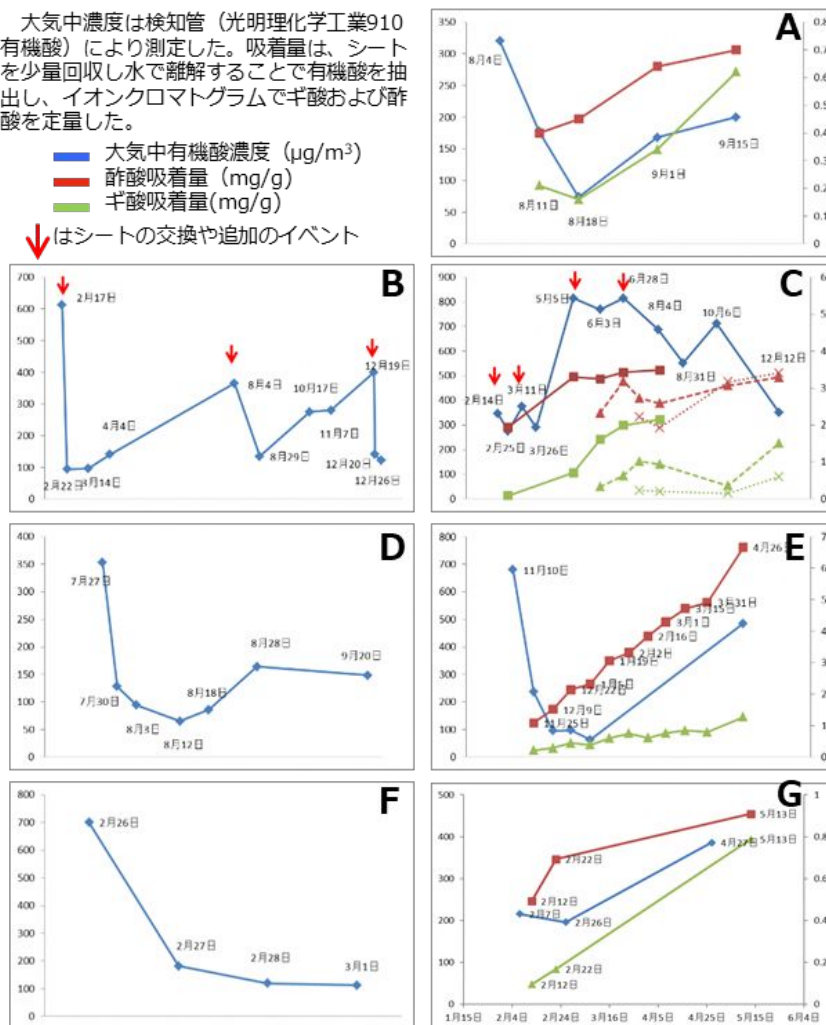


図2 吸着シート設置後の有機酸濃度および吸着量の推移 (有機酸濃度初期値の測定後、後日吸着試験を開始した施設もあるため、表2の初期値とは必ずしも一致しない)

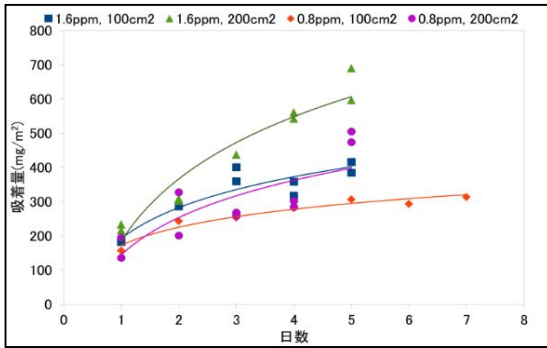


図3 ラボでの酢酸吸着量評価結果



図4 左:シート仕様 右:パネル仕様

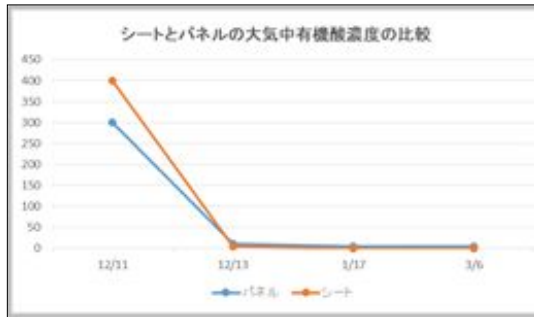


図5 シートとパネルの吸着量の比較



シートを利用した展示台(参考)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文]

「展示・収蔵施設用有機酸除去シートの開発」『紙パルプの技術 67-2』(2015)

西田典由・国武哲則・渡辺智恵美 静岡県紙パルプ技術協会

[学会発表]

紙素材を用いた大気中の有機酸除去法に関する研究 日本文化財科学会第36回大会 (2019) 渡辺智恵美・国武哲則・西田典由

有機酸吸着シートの開発およびガスパーミエーターを用いた吸着性能評価 日本文化財保存修復学会第39回大会(2017) 西田典由・国武哲則・渡辺智恵美

展示ケース内の空気汚染物質の除去に関する研究 東アジア文化遺産保存国際シンポジウム(2015) 渡辺智恵美 西田典由

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 日本文化財科学会第32回大会(2015) 西田典由・国武哲則・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 - 除去シートの試作と実証実験 - 文化財保存修復学会第37回大会(2015) 渡辺智恵美・西田典由・国武哲則・

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

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

主任研究員

研究者番号: 80502898