

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2007～2008
課題番号：19500867
研究課題名（和文）
環境汚染物質が炭酸カルシウム系文化財に及ぼす影響とその抑制に関する研究
研究課題名（英文）
Study on control and effect of air pollutants which attack to calcium carbonate.
研究代表者
松井 敏也（MATSUI TOSHIYA）
筑波大学・大学院人間総合科学研究科・准教授
研究者番号：60306074

研究成果の概要：

漆喰や炭酸カルシウム顔料の保存、修復における材質同定方法として顕微鏡観察法を用いて、その原材料である貝殻や石灰岩がもつ特有の形態から、歴史資料に利用された原材料の識別を試みた。劣化している歴史資料を調査するにあたって、それが置かれている環境から受ける影響を調査する必要があることから、大気、環境汚染物質、防カビ・防虫剤に曝された時の炭酸カルシウムの形態および物性の変化を確認した。炭酸カルシウムの原材料にはカキ、ハマグリ、石灰岩の粉末を実験に用いたが、カキは他の貝殻よりも脆いため、環境の影響を受けやすいことが明らかになった。

地方博物館の展示ケースにおいて、吊り下げ式のケミカル除去シートとケミカル除去フィルタ付ファンフィルタユニットによる環境汚染物質の除去試験を行なった。これまで環境改善は経費、規模ともに大がかりであったが、この方法では短期間で濃度が推奨値まで低下し、簡易的で必要なときのみ使用する空間の環境をコンディショニングできることを確認できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：文化保存科学

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：炭酸カルシウム、暴露試験、形態分析、環境汚染物質、環境抑制

1. 研究開始当初の背景

炭酸カルシウムは日本の様々な文化財（顔料、壁画、障壁画、絵画、建築彩色など）に使用されるため、速やかにこれら原材料の構造とキャラクターゼーションの変化を精査する必要があると考えるに至った。本研究は目に見える文化財の損傷が起きてから始めるのでは遅く、その基礎データが今まさに待ち望まれていた。

それと同時に、収蔵施設の環境改善と改修には多大な時間と経費が必要であり、各収蔵庫の劣化要因に応じた環境改善装置の開発を急ぐ必要がある。大多数を占める小規模な美術館・博物館はその収蔵資料が多岐には渡らず、ある材質に特化した文化財を収蔵している場合が多い（例えば浮世絵美術館など）。そのような施設では現在問題視されるすべての劣化促進因子を除去するよりも特定の原因物質だけを除去する方が容易かつ経済的である。我々は劣化促進因子のみを抑制する小型の清浄器装置に着目し、各所蔵施設の問題因子に応じて汚染物質除去フィルターを取り替えるだけで環境の抑制が可能になる小型かつ簡便な清浄機の必要性を持つにいたった。さらに近年、環境汚染物質が与える文化財への影響についての解明が急務となっている博物館の収蔵庫、展示室などの空気環境についての調査する必要があった。そこで、小規模な博物館において館内の収蔵・展示ゾーンの環境改善を目的とし、環境汚染物質を除去する簡易的な方法について検討するに至った。また、その環境下および文化財が置かれるさまざまな環境を想定して、炭酸カルシウムがどのような変化をするのか、形態、物性に着目した調査を行なった。

2. 研究の目的

本研究は炭酸カルシウム系文化財の保存、修復において新たな知見を見出すことを最終目標とし、環境汚染物質などが炭酸カルシウムに与える影響について明らかにすること、さらに環境汚染物質を除去方法として大掛かりな作業を必要としない簡易的な除去方法を提案することを目的としている。これらから得られた知見によって文化財の保存や修復に寄与することで文化財の活用を助けるものである。

具体的には、

(1) 収蔵庫内揮発物質が炭酸カルシウムの微細構造に与える影響

これまでのデータベースを元に、収蔵施設で懸念されるホルムアルデヒドや蟻酸、酢酸などの環境汚染物質が炭酸カルシウム微細構造にどのような変化を与えるのかを調査した。さらに、資料館などの収蔵庫で使われる防虫剤や、古墳石室の壁画に塗布される防(殺)カビ剤などが炭酸カルシウムに与える影響を調査した。

(2) 小規模博物館、美術館収蔵環境と炭酸カルシウムの劣化との因果関係についての基礎データ収集

多様な収蔵品の個々の材質が収蔵施設から受ける影響を調査し、その因果関係を明らかにすることを目的に、特定の文化財に特化した収蔵、展示施設の環境調査と収蔵、展示されている文化財の状態調査を行い、小型清浄機の開発の方向性を得る。

(3) 歴史資料の炭酸カルシウムの分析調査を行い、データベースの構築を行った。

3. 研究の方法

(1) 大気および博物館における環境汚染物

質の多い環境で炭酸カルシウムを曝露し、顕微鏡による形態観察、分光測色計による色彩測定、顕微FT-IR法による同定などの手法により、炭酸カルシウムの形態、物性の変化を確認した。

防虫防黴剤の影響調査に用いる薬剤はパラホルムアルデヒド、ホルマリン、樟脳を用いて1年以上曝露試験を行った。

(2) 環境汚染物質を除去する方法として、吊り下げ式のケミカル除去シートとケミカル除去フィルタ付ファンフィルタユニットによる除去方法を試験した。除去試験は次の順序で行なった。

- ① 現状調査：未設置時の化学物質濃度を測定し、初期濃度とする。
- ② 静置吸着式試験：ケミカル除去シート(図1)を設置し濃度経時変化を測定。
- ③ 強制循環式試験：ケミカル除去フィルタ付ファンフィルタユニット(FFU、図2)を設置稼動し、濃度変化を測定。



図1 除去シート



図2 FFU

(3) 歴史資料調査

発掘により出土した漆喰資料の形態分析と赤外分光分析(FT-IR分析)を行った。

4. 研究成果

(1)

収蔵庫内揮発物質が炭酸カルシウムの微細構造に与える影響を調査するため、環境調査を行った博物館において顔料の曝露試験を開始した。炭酸カルシウム(原材料;カキ、

ハマグリ、石灰岩)、朱、鉛丹、ベンガラ、緑青(粒度は2種類)、群青(粗、細)、鉛白、蜜陀僧の計12試料(10種類)を用いた。試験は2007年10月から開始し、1ヵ月後と3ヵ月後、6ヵ月後の色差測定を行なった。蜜陀僧の変色が認められ、これはプレ実験として行なった曝露試験と同様の結果であった。変色が顕著に認められた蜜陀僧は歴史的に使用の履歴が定かではなく、ここでは研究対象としないこととした。ただし、反応性が高い指示薬として有効であると考えられるので今後も曝露試験には用いるものとした。炭酸カルシウムの変化は光学調査では認められなかった。

酢酸をはじめとする環境汚染物質の濃度が高い環境下では形態および物性に何らかの変化が生じると予想されたが、6ヶ月では変化は見られないことが分かった。今後、6ヶ月以上の長期間の曝露を試み、形態に及ぼす変化を確認する必要がある。また、特別収蔵庫、常設展示室は環境汚染物質の濃度が低いため、曝露した15ヶ月後の試料には変化は見られなかった。

表1 展示ケース内設置試料の色差測定結果

		測色		
		L*	a*	b*
カキ	1ヶ月後	88.76	0.11	1.64
	6ヶ月後	83.43	1.05	1.91
ハマグリ	1ヶ月後	80.68	0.82	6.71
	6ヶ月後	84.61	0.35	6.71
石灰岩	1ヶ月後	87.34	0.01	2.49
	6ヶ月後	90.88	0	2.38
蜜陀僧	1ヶ月後	78.63	-2.32	39.54
	6ヶ月後	61.07	-3.7	24.88

資料館などの収蔵庫で使われる防虫剤や、古墳石室の壁画に塗布される防(殺)カビ剤

などが炭酸カルシウムに与える影響を調査した。PFAに曝露したカキの粒子の表面の葉状構造が確認できなくなり、カキは粒子が薄く脆いことから形態、物性共に変化しやすいことが明らかになった。その他に大きな変化は見られなかった。その結果、カキに特徴的にみられた 966 cm^{-1} のピークが確認できなかった (図3)。

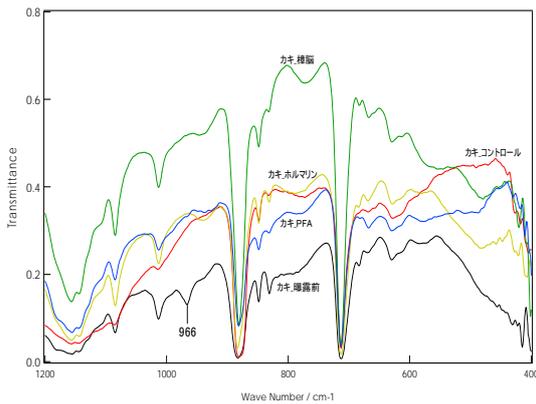


図3 カキの赤外分光スペクトル

(2)

環境汚染物質の多い空間で、ケミカル除去シート（静置吸着式）とケミカル除去フィルタ付ファンフィルタユニット（FFU）（強制循環式）による除去試験を行なった結果、いずれも短期間で濃度が推奨値まで低下した（図4）。これまで環境改善は経費、規模ともに大がかりであったが、この手法は簡易的で必要ときのみ使用する空間の環境をコンデションニングすることを可能にした。

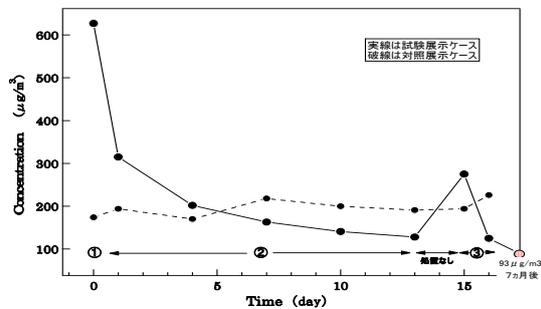


図4 除去試験による酢酸の濃度変化

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〕（計2件）

1) 松井敏也、市川佐織、「仲覚兵衛屋敷跡出土漆喰資料の原材料の同定」『仲覚兵衛屋敷跡』、南九州市教育委員会編、南九州市埋蔵文化財発掘調査報告書（2）、pp114～116、2009 査読無

2) 松井敏也、市川佐織、澤田正昭、松田泰典、成瀬正和：大気曝露による炭酸カルシウム原材料の形態学的研究、東アジア文化財保存修復国際会議、141-146 頁、2007、査読有

〔学会発表〕（計1件）

市川佐織、松井敏也、沢田正昭：“炭酸カルシウム系白色物質（顔料・漆喰）原材料の形態学的研究 その5—大気曝露が与える影響2—”、文化財保存修復学会、2007年6月16日、静岡市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 敏也 (MATSUI TOSHIYA)

筑波大学・大学院人間総合科学研究科・准教授

研究者番号：60306074

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

沢田 正昭 (SAWADA MASA AKI)

国立館大学・21世紀アジア学部・教授

研究者番号：20000490

松田 泰典 (MATSUDA YASUNORI)

東北芸術工科大学・芸術学部・教授

研究者番号：70254836