

# 博物館等施設の室内空気汚染

## —酢酸・ギ酸濃度—

佐野 千絵

### 1. はじめに

著者はこれまで、博物館等施設の館内の空気汚染に着目し、その実際の濃度や増減挙動<sup>1)</sup>、またその発生源の特定、調査法の問題点、そして文化財材質への影響について検討してきた。特に、木材を多用している収蔵庫や展示ケース内で変色試験紙法による調査を行うと黄色に呈色して酸性であることを示すことが多いことは調査開始時点の平成5年度当初から分かっており、アンモニウムイオンを初めとする室内大気中の無機イオン量、カルボン酸量、大気を蒸留水に通気した場合の水溶液のpH、各種の大気汚染物質の定量とその放出挙動について検討を続けてきた。

本報告では、カルボン酸の中でも分子量が小さく、無機酸と似た挙動を示して金属文化財への影響の大きなギ酸・酢酸について、博物館内での実際の濃度、その測定法について概説する。これまでに各館での調査データが測定され始めているが公表はされておらず、またその測定値に対する評価は確定していないため、実データの公表と測定値に対する評価の確立は今後重要な課題と言える。

酢酸の文化財に与える影響については、鉛などの金属に影響を与えた事例<sup>2)</sup>、その放出源として木製のキャビネットケースとその塗膜が考えられること<sup>3)</sup>、またその放散速度についての報告例が海外の研究者から報告されている。Tetreault<sup>4)</sup>らは、湿度増加に伴い鉛の錆がより速く生じること、自然酸化皮膜を持つ鉛板の場合に錆の生じ始めるまでの期間が低湿度では長くなること、相対湿度75%以下の条件では鉛板の錆化の反応閾値は0.43 mg/m<sup>3</sup>であることを明らかにした。しかし、吸着速度、吸着能が反応速度に影響していると考えられ、各種材質への影響について検討する必要がある。

### 2. 実 験

測定は、建築直後で開館を控えてシーズニング中の博物館、美術館の他、通常の変色試験紙モニタリングで、強酸性を意味する黄橙色を示して明らかに異常と考えられる館に対して詳細な化学分析を試みた。対象とした館の概要を表1に示す。

試料採取は大別して、以下の2通りで行った。

- イ 現地で直接、捕集管あるいは捕集液に通気して捕集する方法(捕集管としてTENAX管あるいはアルカリビーズ、捕集液として蒸留水またはアルカリ水溶液を用いる、通気速度1ℓ/分)
- ロ 現地で乾燥管を通してガスバッグに採取し、実験室内で適した捕集管あるいは捕集液に捕集する方法(捕集管としてTENAX管あるいはアルカリビーズ、捕集液として蒸留水またはアルカリ水溶液を用いる)

測定は、大気成分の構成を把握するためのGC/MSによる定性分析と、主にLCによる定量分析を行った。また、現地での空気質の評価のため、捕集前に検知管による濃度測定を行った。

定性分析に用いたGC/MSの構成および実験条件は下記の通りで、微量ガスの検出のために捕集管加熱-冷却濃縮-加熱打ち込みの手順で、気体成分の濃縮を行った。

濃縮部：

パーリアンドトラップインジェクター、GLサイエンス製、

表1 調査館の概要

	コンクリート打設時期, 竣工, 開館等	床面積/m <sup>2</sup>	実施理由, 実施時期ほか
施設Ta	コンクリート打設 1992.11月 竣工 1992.12月	1,500	冬季にケース内でモニターが黄変
施設H	開館 1999.11月 (予定)	不明	新築
施設Kw	開館 1990.5月	3,781	ケース内に臭気があると連絡あり
施設Kh	開館 1985.11月	不明	ケース内で金属に錆が出た
施設U	コンクリート打設 1995.12月 竣工 1996.8月	9,374	新築
施設S	コンクリート打設 1996.12月 竣工 1997.11月	5,594	新築, ブロンズを収蔵するため
施設Ts	コンクリート打設 1997.12月 竣工 1998.6月	10,700	新築, 文書を収蔵するため

液体窒素温度で10分冷却後, TENAX管 220°C加熱10分で追い出し,

その後濃縮部を220°C加熱10分

ガスクロマトグラフ部:

本体・HP, 横河ヒューレットパッカー社製, 移動相 He,

シリカキャピラリーカラム・NeutrBond-1,

膜厚 0.4 μm, 内径 0.25 mm, 20 m, ガスクロ工業社製,

オープン温度・40°C 5分, 7°C/分で昇温, 250°Cで10分

質量分析部・JEOL Automass-150, イオン源 210°C, インターフェース部 250°C

質量数 35 から 300 を集積, EI 方式, 校正 PFTBA

定量分析は, 有機酸分析システム, 島津製作所製を用いた。構成は以下の通りである。試料は, 約 50 ml の蒸留水に約 1 l /分でガスバッグから通気し, 100 ml 定容して用いた。あるいは, 現地で直接約 50 ml の蒸留水に通気して採集した。

オートインジェクター・SIL-10 AD VP

ポンプ・LC-10 AD VP

オープン・CTO-10 AC, オープン温度・40°C

電気伝導度検出器・CDD-6 A

カラム・Shimpack, SCR-102 H (8 mm 内径, 長さ 300 mm) 2本直列

移動相・5 mM p-トルエンスルホン酸,

検出試薬・20 mM Bis-Tris 水溶液/100 μM EDTA

/5 mM p-トルエンスルホン酸,

インジェクション量: 100 μl, 流量・0.8 ml /分

データ処理・クロマトパック C-R 6A

### 3. 結果と考察

#### 3-1. 定性分析結果

はじめに施設Hの収蔵庫の結果を示す(図1)。試料採取は、現地でガスバッグ採取してあったものを実験室内でTENAX管に約1ℓ/分で通気、捕集した。全通気量は10ℓである。横軸は溶出時間に対応し、縦軸は検出器に於ける信号量で、例えば強度の高いピークは、測定試料中に多量に含まれている物質とおおよそ考えて良い。ただし溶出の速い低分子化合物については、相対強度と濃度の相関性が悪いと言われており、いずれにせよ定量のためには標準物質を用いてピーク強度/面積との相関を確認する必要がある。

図1-a上段に全信号量を溶出時間に対してプロットした図/トータルイオンクロマトグラム(TIC)を、下段に質量数60の成分の溶出挙動/質量クロマトグラムを図示する。溶出時間3.8分に吸収極大を持つピークが、酢酸のピークである。図1-b/上段に溶出時間3.8分の信号に含まれる質量数分布を示す。図1-b/下段はライブラリーから検索した酢酸の質量数パターンである。酢酸は水に多量に溶けるため容器の表面への吸着も多く、環境分析用の濃度の定まった基準ガスを

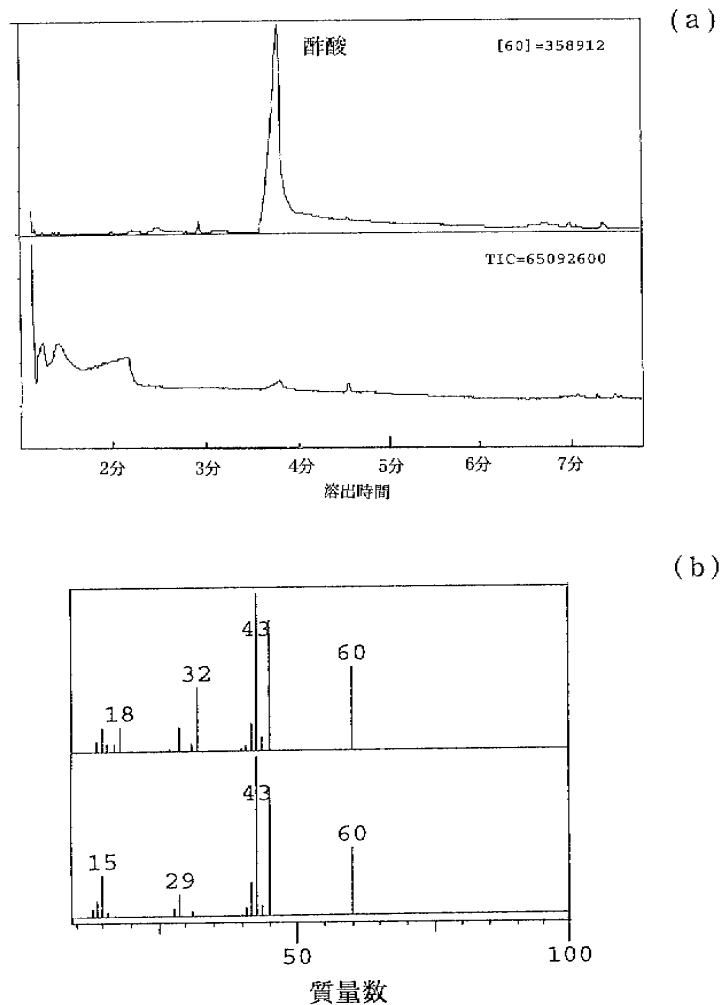


図1 施設Hの収蔵庫内の分析結果

- (a) 上段：質量数60の質量クロマトグラム，下段：TIC  
 (b) 上段：溶出時間3.8分のピークの質量スペクトル  
 下段：酢酸の質量スペクトル

作ることが技術的に困難であるため、酢酸量についてはこの時点では定量的に把握できなかった。ギ酸については、分子量が46と炭酸ガスの分子量に近くノイズが大きいため、この方法では検出できない。

施設 Kh では展示室および展示ケース内の試料を分析した。試料は、現地で TENAX 管に直接捕集した。この施設は開館後すでに10年を経ているが、気密性の高い展示ケースが用いられ、また常設展示ケース内資料の展示替えが開館以来一度も行われておらず、ケース内は変色試験紙検査によると黄橙色を示し、強酸性となっている疑いがあった。展示室内空気を GC/MS で分離同定すると (TIC, 図 2-a), 酢酸が認められないのに対し、展示ケース内空気試料では (図 2-b), 多量の水、酸素とともに溶出時間 2.1 分に酢酸が溶出した。この事例では、ケース内の酢酸量が比較的高いことが懸念されたため、定量分析を行う前にすぐに換気して環境改善を図った。閉館後、週 2 回、約 1 時間、展示ケースの扉を開けて換気を促したところ、約 3 ヶ月で好転した。

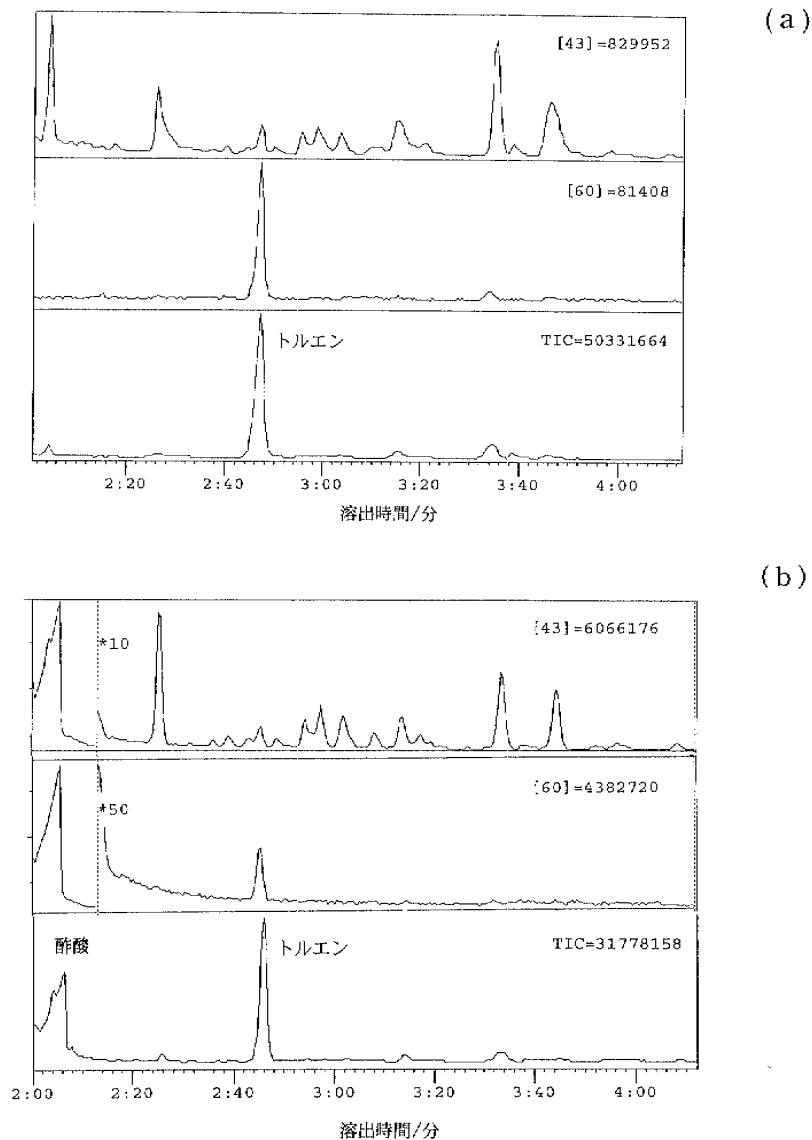


図 2 施設 Kh の分析結果 (a) 展示室 (b) 展示ケース  
 (上段：質量数 43 の質量クロマトグラム,  
 中段：質量数 60 の質量クロマトグラム, 下段：TIC)

表2 調査結果/ギ酸, 酢酸濃度

	ギ酸 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ( ) 内はppb)	酢酸 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ( ) 内はppb)	分析/捕集方法
施設Ta	— — —	ケース 47.1 (19.0) 展示室 17.4 (7.0) 収蔵庫 29.7 (12.0)	LC/蒸留水
施設H	ケース 1,140 (600) 収蔵庫 1,110 (584)	ケース — 収蔵庫 —	LC/蒸留水
施設Kw	ケース 9,400 (4,946)	ケース 14,900 (6,010)	LC/1N NaOH
施設U	収蔵庫 13 (6.8)	収蔵庫 78 (31.5)	LC/蒸留水
施設S	—	ケース 99.1 (40.0) 収蔵庫 119.2 (48.1)	GC-MS/アルカリビーズ 固体捕集, LC/蒸留水
施設Ts	— — —	書庫 30.9 (12.5) 貴重書庫 524.7 (212) 展示室 67.3 (27.2)	LC

## 3-2. 定量分析結果

これまでに著者が行った博物館内の酢酸調査事例はまだ少なく、表2にまとめた6例のみである。

施設Taは、当所ではじめて酢酸の定量分析を行った例である。この施設の変色試験紙は、数年にわたり黄色（酸性）を示していた。

施設Hでは、試料は現地でガスバッグ採取し、実験室内で蒸留水に通気捕集直後に分析に供した。通気速度は1ℓ/分、全通気量は約5ℓである。表に示した分析結果は、ガスバッグ捕集後の経過時間が長いため、あくまでも参考値と考えてほしい。ギ酸の他、乳酸、酪酸が検出された。酢酸は、ガスバッグ表面に吸着されたためか、分析した時点では検出できなかった。あわせて無

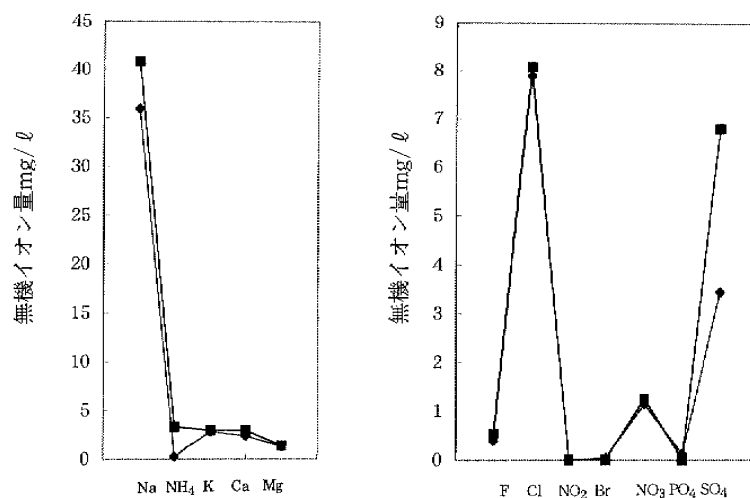


図3 施設H内の無機イオン量 (◆: ケース内 ■: 収蔵庫)  
左: 陽イオン 右: 陰イオン

機イオン濃度を参考に載せたが(図3), シーズニング途中のためいずれの物質も著しく多い。

施設 Kw の試料については, 当初ホルムアルデヒドの捕集・定量を目的として採集した試料で, 比色分析を行うため捕集液に 1 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いていた。通気は 0.3 l/分, 捕集液は 3 ml, 全通気量は 3 l で, 捕集後密栓して冷蔵庫内で遮光して保管していた。開館後 10 年を経過していたが調査時点で酢酸臭があり, 現地で検知管ガステック 酢酸 81 L (検知範囲 0.25~10 ppm) を用いて分析したところ酢酸が検出された。検知管で検出できるほど高濃度であることから, すぐにも収蔵資料への影響が懸念されたため, 急ぎ通気により改善を試み約 3 ヶ月で好転した。今回定量した結果によると大気中の濃度は実際には約 6 ppm (15 mg/m<sup>3</sup>) であり, 相対湿度の高い状況あるいは温度むらが生じて結露水があれば非常に危ない状況であった。

施設 U はアンモニア対策として化学吸着シートをコンクリート壁に貼った施設である。かつて透湿性のないシートで壁を覆った形の対策が採られた施設で酸性の雰囲気から改善するのに長期間かかった経験があったため, この施設でも念のため酸性物質についての検討を行った。新築当時での調査データであるが比較的酢酸濃度は低く, 問題ないと判断した。今のところ, トラブルは発生していない。

施設 S は建築直後であった為, 酢酸濃度が比較的高かった(表 2) が, その後, 酸対応型の化学吸着フィルターを組み込み改善を試みたところ, 空気清浄フィルター稼働後約 1 ヶ月で濃度が 1 桁減少した。現在, 収蔵庫内の酢酸濃度は約 9 ppb (22.3 μg/m<sup>3</sup>) まで減少しているが, 変色試験紙ではまだ黄色(酸性)を示すため, 空気環境改善の処置を継続して行っている。

施設 Ts は文書資料収蔵の施設であり, 収蔵庫内には収納用具として木製の引き出しが多量に納められている。収蔵直前の夏季に調査したところ, 貴重書庫では鉛に影響の出るおそれのある濃度 0.43 mg/m<sup>3</sup> を越えている (0.53 mg/m<sup>3</sup>, 約 200 ppb) ことが確認できた。酸性環境での文書の長期収蔵はセルロースの劣化を促進する恐れがあり, また引き出し内部に酸性物質が高濃度に蓄積する恐れがあったため, すべての引き出しを開けた状態で収蔵庫内の換気を促進し, 改善を図った。約半年後の冬季の調査では 0.20 mg/m<sup>3</sup> (80 ppb) まで酢酸濃度が下がっていることが確認できているが, 今後の推移を監視している状態である。

#### 4. おわりに

本報告で各施設のギ酸・酢酸濃度の調査事例を報告した。これまでに述べたとおり, 館内の酢酸濃度は建築当初は高く, その放出源・挙動についてはこれから検討することが必要である。しかし, 実際の庫内でそれらの濃度が文化財に影響のあるレベルであることが本研究で確かめられた。すなわちギ酸・酢酸は, 空気環境の清浄度の指標として今後注目すべき汚染物質であることが明らかになった。今後はより詳細な定量に関して, 捕集液の選択, 捕集速度, 採取場所, 採取間隔などを検討していく他, 発生源の確定, 放散挙動の解明と対策について検討する予定である。

なお文化財材質への酢酸の影響について述べれば, 著者はこれまでに緑色日本画材 6 種 (岩絵の具, 新岩絵の具), 岩絵の具の群青および鉛丹に初歩的な曝露試験 (高湿度下, 高濃度で曝露) を行った。その結果, 鉛丹が変色 (黒変後, 白変) する他, 銅系岩絵の具の緑青がすみやかに変色 (青変) し, 変質して生成した化合物は水に溶けること, 中国産の岩絵の具はさまざまな化合物の混合物になっているため変質しやすいことを見いだしている。今後は, 許容濃度として報告されている 0.43 mg/m<sup>3</sup> (75%RH 以下) という値が, 日本画などの日本固有の文化財の保存に際して十分であるかどうかを検討する予定である。

本研究は平成 8~10 年度文部省科学研究費補助金 (基盤研究(A)(2)) 「文化財収蔵庫の庫内空気環境調査法の公定化のための基礎的研究」によった。

## 引用文献

- 1) 佐野・小瀬戸・三浦：博物館等施設の室内空気汚染 —ホルムアルデヒドの庫内濃度—, 保存科学, **36**, 28-36 (1997)
- 2) Grzywacz, C.M., and Tennent, N.H.:. Pollution monitoring in storage and display cabinets/carbonyl pollutant levels in relation to artifact deterioration, Proceedings of IIC Triennial Meetings "Preventive Conservation; Practice, Theory and Research," (London, 1994)
- 3) Tetreault, J., Sirois, J., and Stamatopoulou, E.:. Studies of lead corrosion in acetic acid environments, *Studies in Conservation*, **43**, 17-32 (1998)
- 4) Tetreault, J., and Stamatopoulou, E.:.Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures, *Studies in Conservation*, **42**, 141-156 (1997)

## Indoor Air Pollutants in Museum - Carboxylic Acid Concentrations and Their Detective Methods : Case Studies

Chie SANNO

Acetic acid was reported to be susceptible pollutants in storage and cabinets and that the concentration should be less than  $0.43\text{mg}/\text{m}^3$  (under 75%RH) to prevent metal objects from corrosion (reference 3). Author conducted some qualitative and quantitative analysis for carboxylic acids existing in storage and exhibition cases by GC/MS and Liquid Chromatography. The concentrations of acetic acid and of formic acid are reported.

The concentration of acetic acid was still high level in some museums, which might be a possible deteriorating factor. Author suggests that it is important to monitor the concentration of acidic compounds roughly by "pH-test paper for indoor air/*Henshoku-Shiken-shi*" developed by our colleagues before. Also she points out that the ventilation is simple but still useful to decrease the indoor carboxylic acids.