

文化財害虫の低温処理法に関する研究

— 紙資料について —

石崎 武志・木川 りか・松島 朝秀

1. はじめに

文化財の生物被害を防除するために、博物館を中心に20年ほど前から、臭化メチルが燻蒸剤として広く用いられてきた。しかし、「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書締約国国際会議」で、臭化メチルはオゾン層を破壊する物質として、先進国では、2004年末に全廃されることが決まった。この文化財の生物被害を防除するためのガス燻蒸の代替法として、窒素やアルゴンなどの不活性ガスを用いた低酸素濃度処理法、脱酸素剤を用いた低酸素濃度処理法、二酸化炭素処理法、低温処理法、高温処理法などがある。この中の低温処理法とは、書籍、古文書、木製品などをポリエチレンバッグ等に入れ、 $-20^{\circ}\text{C} \sim -40^{\circ}\text{C}$ の温度の下で数日～数週間おき、文化財害虫を殺虫する方法である。この処理期間は、資料の大きさ、処理温度などによる。この低温処理法は、ヨーロッパや北米等の国で、主として研究がなされ^{1~4)}、これらの国の博物館での使用例も多く見られる。既往の研究から、この低温処理法は、文化財材料に大きな温度変化を与えるため、適用可能な材料と適用が困難な材料があり、それらを明確に区別する必要がある。現在の所、使用実績のある物として、紙、布、木の単体でできたもの、書籍、布地類、皮革製品、植物標本などがある。また、低温処理法の適用が困難な物としては、油彩画、アクリル画などであるが、これらは、 -30°C 以下の温度では、油膜やアクリルがガラス状に変化するために使用できない。また、相対湿度の変化に弱い写真、象牙、漆製品なども処理できない。また複数の材質からなる工芸品の類、表面に塗膜があるもの、厚い彩色層のあるもの、繊細・脆弱なもの、出土木材の様に含水率の高い物についても、ひずみ、割れ、剥落などを起こす危険性があるので適用できないと考えられている。日本では、文化財に関する低温処理法の実施例は、ほとんど見られない。これは、低温処理法が、資料温度を -30°C 程度に下げるため、資料が凍結するのではないかとか、温度変化が資料に与える物理的変化が大きいのではないか等、危惧されているためと考えられる。ここでは、書籍を実験試料とし、低温処理の過程での試料中の温湿度変化、試料の含水比変化等を測定し、低温処理法が試料に与える物理的な影響を考察したので以下に報告する。

2. 実験方法

実験は、実験A、実験Bの2種類行った。実験Aでは、書籍をポリエチレンバッグや段ボール箱に入れ、試料の厚さの違いによる試料中心部の温湿度変化の測定を行った。実験状況を図1に示す。書籍は、A4 ($21\text{cm} \times 30\text{ cm}$) の大きさで、試料の厚さ、大きさ等は表1に示す。なお、書籍の中央部とポリエチレン袋の間に温湿度データーロガー (Hobo08、オンセット社製) を置き、5分ごとに温湿度を測定した。恒温槽 (ETAC社製、FX432P) の温度変化は以下のように設定した。まず、 25°C で2時間一定に保ち、 25°C から -30°C まで、2時間かけて下げ、 -30°C で24時間置いた、その後、2時間かけて -30°C から 25°C まで温度を上げ一定に保つた。試料の大きさ、被覆の状態を表1に示す。試料A-1からA-6までは、A4の大きさの書籍を重ねた物をポリエチレンバッグに入れシールして準備した。



図1 恒温槽および、試料の写真 (A-1~A-8)

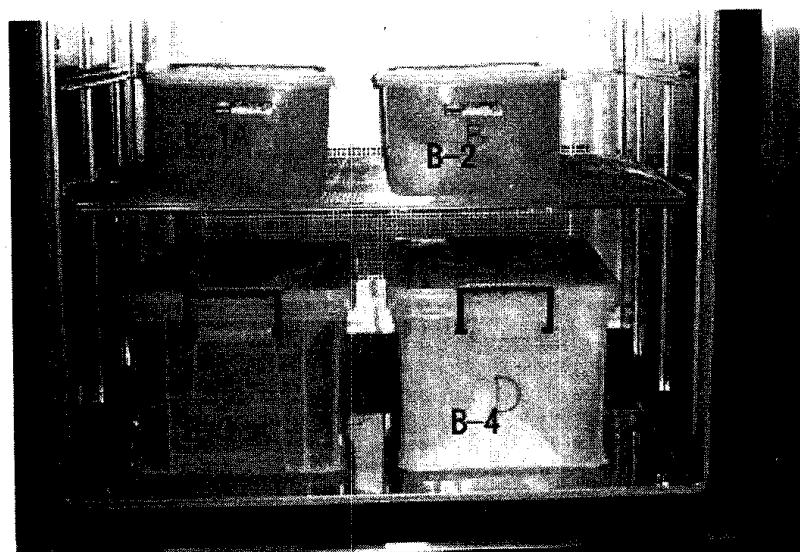


図2 恒温槽および、試料の写真 (B-1~B-4)

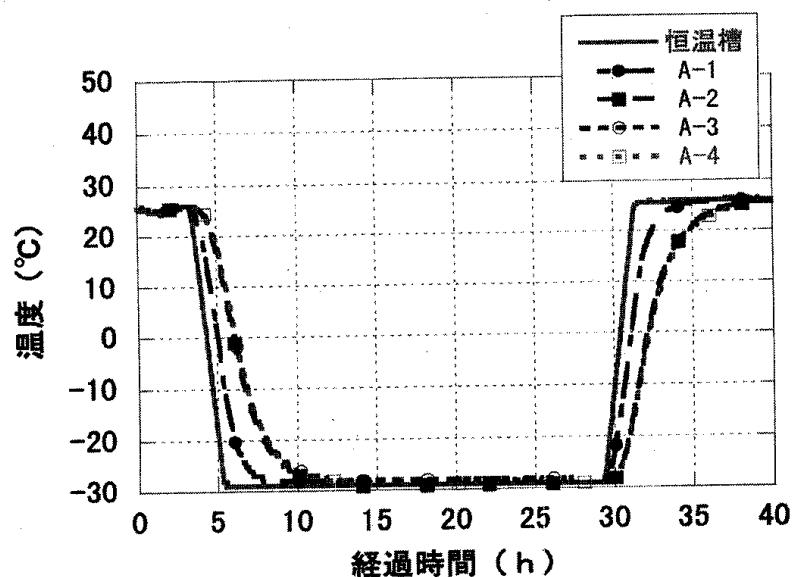


図3 恒温槽および、試料中心部の温度変化 (A-1~A-4)

表1 実験Aの試料の条件

試料番号	試料の大きさ (cm)	被覆条件
A-1	21 x 30 x 3.5 (h)	ポリエチレンバッグ
A-2	21 x 30 x 6.3 (h)	ポリエチレンバッグ
A-3	21 x 30 x 7.0 (h)	ポリエチレンバッグ
A-4	21 x 30 x 7.0 (h)	ポリエチレンバッグ
A-5	21 x 30 x 19.5 (h)	ポリエチレンバッグ
A-6	21 x 30 x 24.5 (h)	ポリエチレンバッグ
A-7	24 x 31 x 21 (h)	段ボール箱
A-8	37 x 45.5 x 29 (h)	段ボール箱

表2 実験Bの試料の条件

試料番号	試料の大きさ (cm)	被覆条件
B-1	36 x 28 x 20 (h)	ポリプロピレン容器
B-2	36 x 28 x 20 (h)	ポリエチレンバッグに入れさらに ポリプロピレン容器に入れる
B-3	58 x 32 x 32 (h)	ポリプロピレン容器
B-4	58 x 32 x 32 (h)	ポリエチレンバッグに入れさらに ポリプロピレン容器に入れる

表3 各容器における試料（和紙書籍）の各部分の実験前後の重量

試料番号		上段部分の書籍(g)	中段部分の書籍(g)	下段部分の書籍(g)
B-1	実験前	168.2	207.6	204.4
	実験後	168.0	207.6	204.4
B-2	実験前	136.7	226.6	190.9
	実験後	136.6	226.6	190.9
B-3	実験前	180.5	216.9	218.5
	実験後	180.4	216.9	218.5
B-4	実験前	165.7	272.3	129.0
	実験後	165.5	272.4	129.0

試料A-7とA-8は、段ボール箱に、書籍を重ねて収納した。

実験Bは、和紙書籍をポリプロピレンの容器に入れ、恒温槽で-30°Cまで温度を下げた場合の書籍中の温湿度の変化、また、実験開始前後の書籍の重量変化を測定した。実験状況を図2に示す。書籍は、温度を下げる前7日間(168 h)温度25°C、相対湿度60%の環境下に置いた。

次に、書籍をポリプロピレンの容器に入れた。書籍の中央部と書籍の外側に温湿度データロガーを置き、5分ごとに温湿度を測定した。恒温槽の温度は、前もって -30°C に設定しておき、書籍を入れた容器を恒温槽に入れて実験を開始した。その状態で7日間(168 h)おき、その後で、容器を恒温槽の外に取り出して、室温下に7日間置いた後に温湿度データを回収した。実験Bの書籍を入れた容器の大きさ、書籍の被覆状態を表2に示す。異なった被覆条件での書籍からの水分の出入りを調べるために、B-1, B-3では、書籍をポリプロピレン容器に入れただけで実験をし、B-2, B-4では、書籍をポリエチレンバッグに入れ、その後でポリプロピレン容器に入れて実験を行った。

3. 実験結果

3-1 実験A

試料A-1～A-4までの試料中心部の温度変化を図3に、試料A-5～A-8までの試料中心部の温度変化を図4に示す。試料の厚さが3.5 cmであるA-1の試料中心部の温度は、恒温槽の温度が -30°C になってから約3時間後に -28°C まで温度が下がった。また、試料の厚さが7 cmであるA-2, A-3は、恒温槽の温度が -30°C になってから約6時間後に -28°C まで温度が下がった。試料の厚さがそれぞれ、19.5 cm, 24.5 cmであるA-5, A-6は、この時間間隔が15時間、20時間であり、段ボール箱に入れた書籍中心部の冷却に必要な時間は、A-7で、25時間、A-8では、25時間経過後も -25°C までしか試料の中心部の温度は下がらなかった。この様に、試料が厚くなるほど、試料の中心部分の冷却に必要な時間が長くなる。一般的には温度をゆっくり下げるとき害虫が低温に順化して死にくくなる現象があるため、24時間以内に資料の中心部の温度を処理温度に下げるよう推奨されている⁵⁾。従って低温処理法を行う場合には、資料中心部の温度が24時間以内に設定温度に下がるよう試料の厚さに注意を払う必要がある。

試料A-1～A-4の中心部の温度変化を図5に、試料A-5～A-8までの試料中心部の温度変化を図6に示す。試料中心部の温度は、温度が低下すると共に低くなり、温度が上昇すると高くなった。これは、温度が低くなると、紙の平衡相対湿度が低下するため、この際の書籍からの水分の出入りは非常に小さい。この材料の平衡相対湿度が温度と共に変化する現象は、紙、木材、多孔質体など、水分が吸着水、毛管水の形で保持されているもので共通に見られる⁶⁾。試料A-1～A-4の中心部の温度は、冷却開始前に、それぞれ、63%, 50%, 53%, 60%であったが、実験終了後、63%, 49%, 52%, 60%に戻った。試料A-5～A-8の中心部の温度も、実験終了後、冷却開始時の値にほぼ戻った。しかし、段ボール箱は、実験終了後、周囲から吸湿し水分量が上がっているのが見られたため、低温処理に用いるのには適さないと考えられる。

冷却開始時から実験終了時までの試料A-1～A-4の中心部の温度と湿度の関係を図7に示す。温度が下がるにつれて、矢印方向へ湿度が低下し、また温度が上がるにつれて湿度が高くなるのが分かる。これは、温度が変化するにつれて、紙に含まれる吸着水と平衡状態にある空気の湿度が変化するためである。また、温度が、 -12°C から -30°C の範囲で、湿度が25%程度で一定になっているのは、この部分が湿度センサーの測定可能範囲外のためである。

また、図から、試料A-1～A-4で温度が 25°C に戻ったときに、湿度も元の値に戻っているのが見られる。

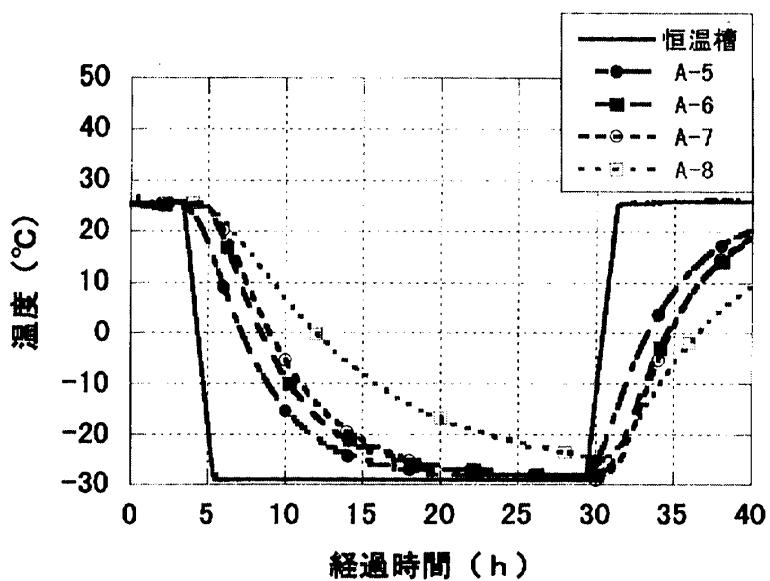


図4 恒温槽および試料中心部の温度変化 (A-5~A-8)

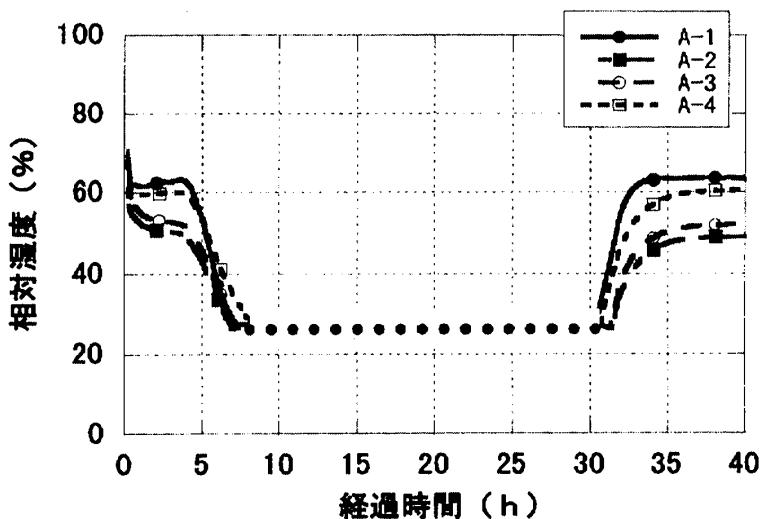


図5 試料中心部の湿度変化 (A-1~A-4)

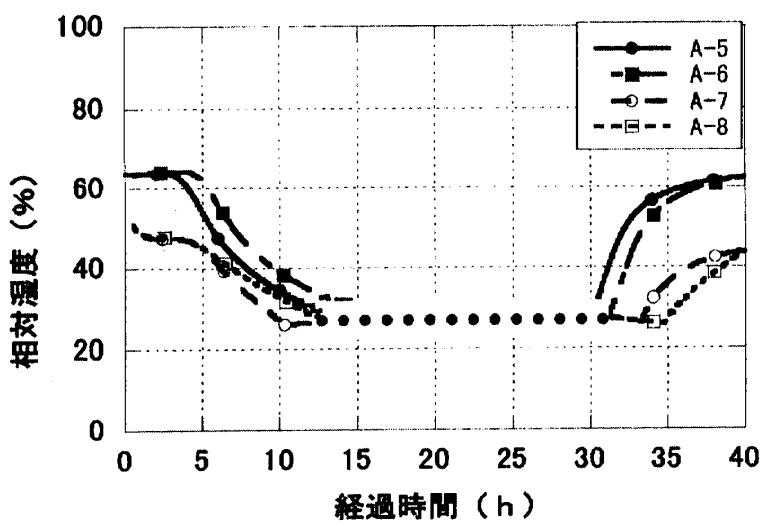


図6 試料中心部の湿度変化 (A-5~A-8)

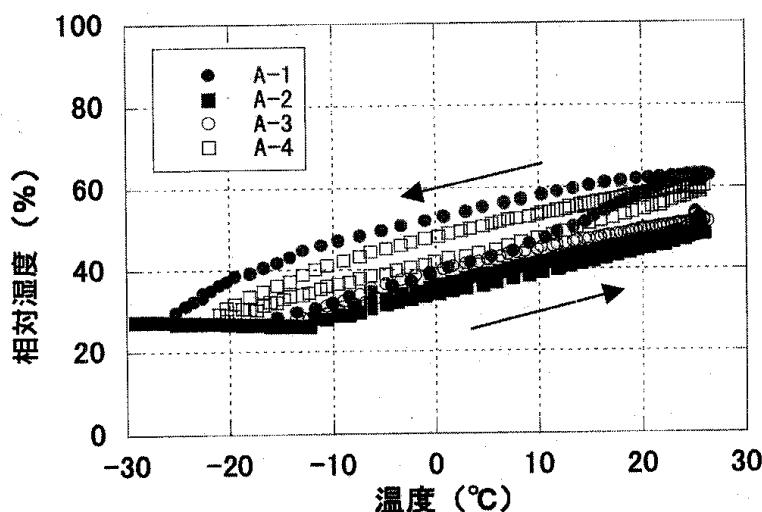


図7 試料中心部の温度と湿度の関係 (A-1~A-4)

3-2 実験B

恒温槽および試料B-1~B-4中心部の温度変化を図8に示す。実験Bにおいては、実験終了後は、恒温槽の制御を停止したため、室温の変動による試料中心部の温度変化がみられる。図9には、恒温槽および試料中心部の初期の温度変化を示す。試料B-1, B-2では、冷却開始後8時間で、試料中心部の温度が-28°Cに達し、B-3, B-4では、冷却開始後13時間で、試料中心部の温度が-28°Cに達した。試料A-5~A-8の温度変化(図4)と比較すると、B-1~B-4は、温度変化が速くなっている。これは、実験Bで用いている和紙書籍の熱容量が、実験Aのものより小さいためと考えられる。

試料B-1~B-4中心部の湿度変化を図10に示す。実験Aの場合と同様に、温度を室温まで上げた後では、試料中心部の湿度は冷却開始前の状態まで戻った。温度が室温に戻った後の変動は、温度変化に伴って変化しているのが分かる。これは、温度変化により、紙に含まれる吸着水と平衡状態にある空気の湿度が変化するためである。

各容器における試料(和紙書籍)の各部分の実験前後の重量測定結果を表3に示す。ポリプロピレン容器に入れたB-1の上段部分、中段部分、下段部分の書籍において、重量変化は、0.2 g以下であった。書籍をポリエチレンバッグに入れさらにポリプロピレン容器に入れたB-2の上段部分、中段部分、下段部分の書籍において、重量変化は、0.1 g以下であった。また、B-3, B-4においても、それぞれの位置での試料の重量変化は0.2 g以下であった。この重量変化は、0.1%程度のものであり、測定誤差の範囲内と考えられる。

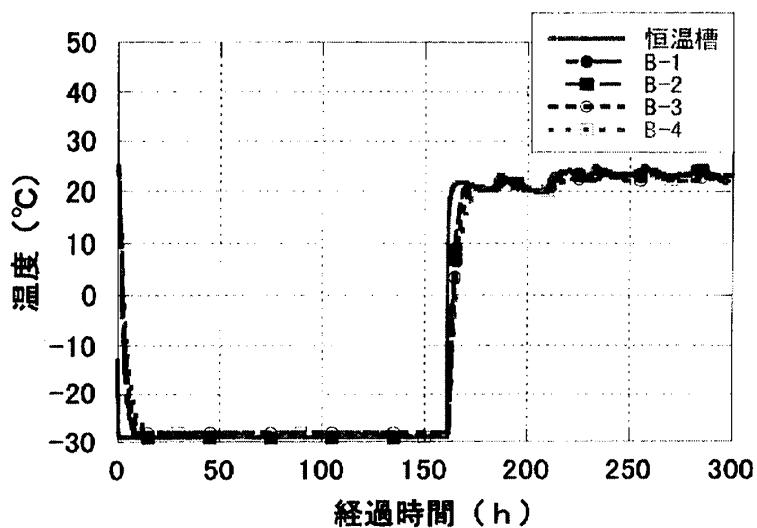


図8 恒温槽および試料中心部の温度変化 (B-1~B-4)

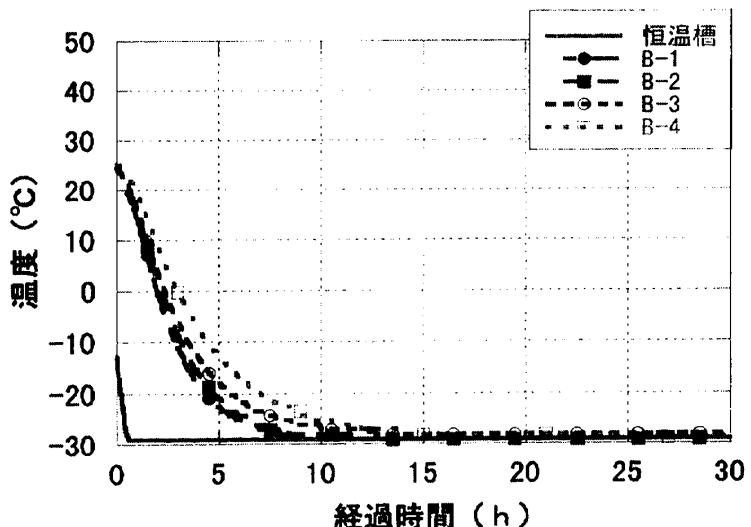


図9 恒温槽および試料中心部の初期温度変化 (B-1~B-4)

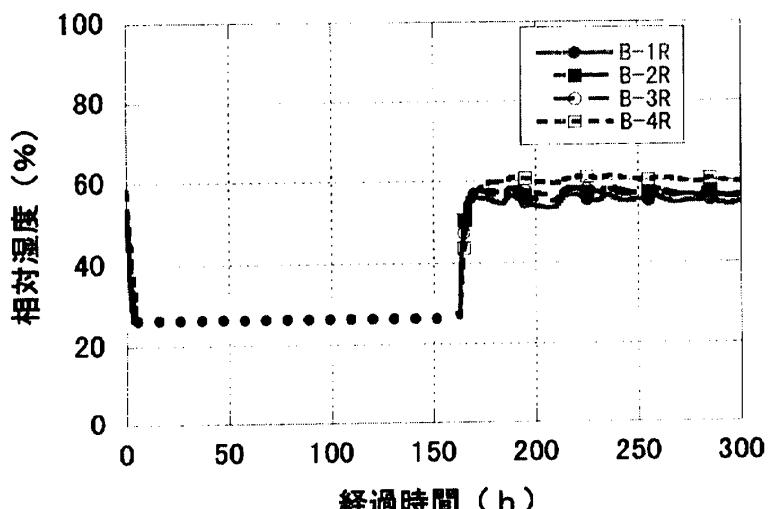


図10 試料中心部の湿度変化 (B-1~B-4)

4. 考 察

低温処理法は、凍結法 (freezing method) とも呼ばれ、書籍内に含まれる水が凍結すると考えられがちであるが、一般の博物館の保存環境（相対湿度 50%～70%）にある試料は凍結しない。これは、紙内に含まれる水が、自由水ではなく、紙の纖維に強く吸着されている水であり、自由水と異なるためである。この現象は、寒冷地の植物が越冬するために、芽の部分の水分量を下げ、凍結温度を著しく下げる事により、凍害を回避することでも見られる⁷⁾。また、土など、多孔質体中の水分の凍結温度は水分量が減少すると共に低下することも知られている⁸⁾。ここでは、紙内に含まれる水の凍結温度を多孔質体中に含まれる水の凍結のアナロジーとして以下に考察する。

0 °C、大気圧を基準条件と考えると、その条件より、圧力 dP_i 、温度 dT だけ異なる状態での氷の化学ポテンシャルの基準状態からのずれ $d\mu_i$ は、以下の式で書く事ができる。

$$d\mu_i = V_i dP_i - S_i dT \quad \dots \dots \quad (1)$$

ここで、 V_i は氷の比容、 S_i は氷のエントロピーである。また、氷の化学ポテンシャル μ_w は、(1) と同様に、以下の様に書く事ができる⁹⁾。

$$d\mu_w = V_w dP_w - S_w dT \quad \dots \dots \quad (2)$$

ここで、水が凍結し、水と氷が共存する場合は、水と氷の化学ポテンシャルは等しいので $d\mu_i = d\mu_w$ $\dots \dots \quad (3)$

これから

$$V_i dP_i - S_i dT = V_w dP_w - S_w dT \quad \dots \dots \quad (4)$$

(4) 式を凍結潜熱 ($L = (S_w - S_i)T_0$) を用いて表すと以下のようになる。

$$dT = T_0 (V_w dP_w - V_i dP_i) / L \quad \dots \dots \quad (5)$$

ここで、 T_0 は、0 °C を絶対温度で示したもの (273K)。dT は、水と氷が共存する温度の基準状態 (0 °C) からのずれであるので、凍結温度 (T_f (°C)) に等しい。

ここで、凍結の際に、氷側に圧力が加わらないとすると、 $dP_i = 0$ となり、(5) 式は、以下のようになる。

$$dT = (T_0/L)V_w dP_w \quad \dots \dots \quad (6)$$

また、水の圧力 (P_w) と水蒸気圧 (p) の間には以下の関係がある¹⁰⁾。

$$dP_w = (R T_r / V_w) \ln(p/p_0) \quad \dots \dots \quad (7)$$

ここで、 R は気体定数、 T_r は室温、 p_0 は飽和蒸気圧、また p/p_0 は、相対湿度 (H) である。

(6) 式と (7) 式から、凍結温度 (T_f) は、相対湿度の関数として以下のように書く事ができる。

$$T_f = (R T_0 T_r / L) \ln(H) \quad \dots \dots \quad (8)$$

ここで、 $R = 8.31 \text{ J/mol K}$ 、 $T_0 = 273 \text{ K}$ 、 $T_r = 293 \text{ K}$ 、 $L = 6.01 \text{ kJ/mol}$ を (8) 式に代入すると、次式が得られる。

$$T_f = 111 \ln(H) \quad \dots \dots \quad (9)$$

本式を導入するに当たって、紙に含まれる水が十分に、相対湿度が H である空気と平衡状態にあることを仮定している。また、本式の凍結温度は、熱力学的に、水と氷が共存しうる温度を示している。実際の凍結過程では、過冷却現象があるので、凍結温度は、(9) 式で与えられる温度より低い値となる。

(9) 式を用いて求めた凍結温度と相対湿度の関係を図 11 に示す。この関係から、相対湿度が 50% の場合の凍結温度は −77°C、相対湿度が 60% の場合の凍結温度は −57°C、相対湿度が

70%の場合は -39°C 以下となる。このことから、一般の博物館環境（湿度50%～70%）で長期に保管されている試料を低温処理法で、 -20°C ～ -40°C に1週間ほど置いても、試料は凍結することがないと考えられる。

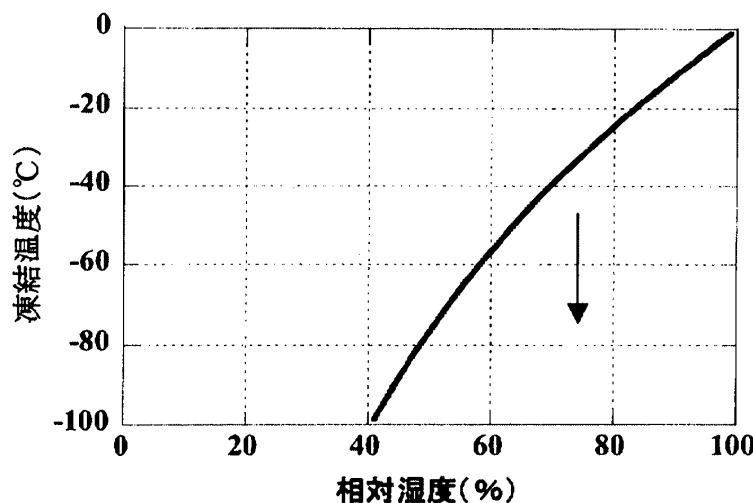


図11 試料の凍結温度と相対湿度の関係

5. ま　と　め

本研究では、臭化メチルによる文化財害虫の殺虫法の代替法である低温処理法で書籍を低温下に置いた場合の試料中の温度変化、湿度変化等を測定した。温度を、 25°C から -30°C まで下げたときに、試料を入れたポリエチレンバッグ中の湿度は、30%程度低下した。これは、試料中に含まれる水分と平衡状態にある空気の相対湿度が温度と共に変化するためであり、試料からの水分の出入りではなく、試料に対して物理的な影響は与えない。試料温度を 25°C に上げると、湿度も元の値に回復した。また、和紙書籍をポリエチレンバッグに入れた状態といれない状態で、ポリプロピレンの箱に入れて低温処理を行い、結果を比較した所、双方の違いは見られなかった。双方の書籍の冷却開始前と後の重量変化も測定誤差の範囲内であった。これらの結果から、密閉状態の良い箱の中に書籍を入れ、低温下に置く事で、より簡易な低温処理のできることが分かった。しかし、段ボール箱は実験終了後、周囲から吸湿し水分量が上がっているのが見られたため、低温処理に用いるのには適さないと考えられる。また、熱力学的な考察により、一般の博物館環境で保管されている試料は、低温処理によって凍結しない事を示した。

謝辞

本研究で用いた和紙書籍は、昭和女子大学大学院増田勝彦教授より提供を受けた。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) Florian, M., The Freezing Process - Effects on Insects and Artifact Materials. *Leather Conservation News*, Vol. 3, No.1, 1-13, 17, 1986.
- 2) Strang, T. J. K., A Review of Published Temperatures for the Control of Pest Insects in Museums. *Collection Forum*, 8, 2, 41-67, 1992
- 3) Strang, T. J. K., Guidelines for Museum Pest Insect Control - Low Temperature. *Draft CCI Note 3/2*, 1-7, 1993.
- 4) Strang, T. J. K., The Effect of Thermal Methods of Pest Control on Museum Collections. *Biodeterioration of Cultural Property* 3, 334-353, 1995
- 5) Pinniger, D. Pest Management in Museums, Archives and Historic Houses, Archetype Publications, pp, 2001.
- 6) Thomson, G, Relative humidity-variation with temperature in case containing wood, *Studies in Conservation*, 153-169, 1964.
- 7) F. フランクス, 低温の生物物理と生化学, 北海道大学図書刊行会, pp. 253, 1989.
- 8) Ishizaki, T., Maruyama, M., Furukawa, Y and Dash, J. G., Premelting of Ice in Porous Silica Glass. *J. Crystal Growth*, 163, 455-460, 1996.
- 9) 山口 喬, 入門化学熱力学, 培風館, pp. 214, 1981.
- 10) D. Hillel, *Soil and Water, Physical Principles and Processes*, Academic press Inc., pp. 288, 1971.

キーワード：臭化メチル (methyl bromide)；ガス燻蒸 (fumigation)；低温処理法 (freezing method)；紙資料 (artifact paper material)；害虫防除 (insect control)

Experimental Study of Freezing Method for Insect Control on Artifact Paper Materials

Takeshi ISHIZAKI, Rika KIGAWA and Tomohide MATSUSHIMA

From the end of 2004, the use of methyl bromide in the fumigation of insect infested materials will be banned to protect the ozone layer. One alternative method of insect eradication is the freezing method, in which affected artifact materials are sealed in a polyethylene bag and subjected to a low temperature of around -30°C for several days. Since the use of this method causes large changes in the temperature of artifact materials, it is necessary to clarify the types of artifacts that are suited and not suited for it. We performed experiments to evaluate the physical effects of freezing methods on various artifact materials, including books made of Japanese paper and of western paper. The experimental results showed that relative humidity decreased by 20% to 30% when the temperature was lowered from 25°C to -30°C. This is due to a decrease in the relative humidity of the air, which is in equilibrium with the water content of the material. Accordingly, the movement of moisture in and out of the sample is thought to be small during the process. The physical effect on the materials is considered to be relatively small. We also performed freezing method using a polypropylene box without the polyethylene bag, and compared the results with that with polyethylene bag. The experimental results showed no significant difference between them. This shows that it is possible to make freezing method easier by using an air-tight box than by conventional method using a polyethylene bag.