

〔報告〕 フィルム保管庫における酢酸雰囲気改善の試み（2） 酢酸発生源の推定および紙製写真包装材料からの酢酸除去

古田嶋 智子・呂 俊民・井上 さやか・佐野 千絵

1. はじめに

マイクロフィルムやネガフィルムの劣化により発生する酢酸ガスは、文化財に有害な影響を及ぼすため、資料保存環境下での酢酸濃度には十分な注意が必要である。しかし、フィルム類の劣化は一度始まると抑止が難しく、有効な劣化抑制法や対処方法が望まれている。

筆者らは、東京文化財研究所フィルム保管庫(管理：企画情報部文化財アーカイブズ研究室)の空気質改善のため、2011年から継続した空気質調査をおこなっている。前報¹⁾でフィルム保管庫内にある写真原板庫(原板庫)、および原板庫に設置された劣化してしまったマイクロフィルムを保管するキャビネット内の高い酢酸濃度を報告し、キャビネット内の酢酸雰囲気改善策として吸着剤設置を提案した。本報は、続報として写真原板庫に隣接する写真整理室(整理室)の空気質改善を取りあげる。整理室は、多くの貴重な資料を保管しているだけでなく、資料閲覧、整理のために日常的に人間が滞在している場所である。しかし、整理室も原板庫と同様に室内に入ると酢酸臭気を感じられ、快適な作業空間とは言えない状態であった。この空間が酢酸雰囲気であることは、資料のみならず人体への健康影響が懸念されたため、早急な対処が必要とされた。そこで本報では、整理室の酢酸雰囲気改善を目的として実施した、酢酸発生源特定のための調査、および発生源の酢酸除去手段として用いた枯らし処理について、空気質改善の一事例として報告する。

2. フィルム保管庫概要

2-1. フィルム保管庫概要および空気環境

東京文化財研究所2階フィルム保管庫内の原板庫、その前室にあたる整理室の配置、および各室に設置されているキャビネットの詳細を図1に示す。原板庫は、主にフィルム類などの温湿度管理が必要な資料が保管されており、庫内設定温湿度は20℃、50%RHとしている。酢酸臭を発生するマイクロフィルムを保管するキャビネット①には、酢酸ガス低減のために2011年5月より置型酢酸ガス除去剤(グラフト重合型、除去剤充填量170g/個)(吸着剤)を設置している¹⁾。キャビネット②は、一時的な資料の保管場所として用いられており、劣化したフィルム類が保管されることもあるが吸着剤は未設置である。整理室は、主に紙資料が保管されている。また、室内には事務机が設置され、資料閲覧、整理スペースとしても用いられている。室内の温湿度管理はされていない。キャビネット③には、紙資料が保管されており、劣化したフィルム類を入れていた紙製の写真包装材料(包材)(約450点)が引き出しの一つに保管されている。包材にフィルムから発生した酢酸が吸着していたため、収納している引き出しにはキャビネット①に設置されているものと同型の吸着剤4個が設置されている。通常、包材が劣化した場合には新しい包材への交換が推奨されるが、本包材には収められていたフィルムの情報が記載されていることから、資料として包材自体の保存が望まれ、これまでキャビネット内で保管されていた。本包材は、1950年代後半から1980年代に現像された35mmモノクローム・ネガティブフィ

ルムに付属していたものであり、収納していたフィルムの劣化により酢酸が発生していたため、2010年よりフィルムから引き離して保管されている。なお、現像処理済み写真フィルムなどを保存するための包材については、現在は JIS K7645²⁾に材質における規定があるが、本包材は JIS 制定以前 (2003年以前) のものであるとされ、JIS の基準を満たすものではない。本包材の詳細な来歴については、前報に記載しているため、参照されたい。また、どのキャビネットも事務用に市販されているもので、気密性能をもたない。

原板庫、整理室の換気経路を図1に示す。原板庫へは専用空調機で温湿度調整された空気 (Q_{fs}) が供給され、環気 (Q_{fr}) は一部外気を取り入れて空調機に戻る。原板庫入口上部には差圧ダンパーが設置され、原板庫が整理室に比べ正圧として、原板庫からの余剰空気が差圧ダンパーを通過して整理室へ流れる設計 (Q_{nr}) となっている。整理室の空気清浄化は換気 FAN の運転によって排気 (Q_{pe}) され、導入される空気は廊下の空気 (Q_{ps}) である。

2-2. 定期空気質調査

2011年から図1で示す測定点 (図1: 定期空気質調査測定点) にて、定期的に室内空気中の酢酸イオン濃度を測定し、空気質状況を確認している。測定方法として、ガス捕集には空間内のガスをポンプにて吸引し、インピンジャーに入れた超純水に捕集するインピンジャー捕集法を用い、吸引流量1.0L/min、高さ約1mの位置で3時間採取した。捕集液中の陰イオン成分の分析は、イオンクロマトグラフ (DIONEX ICS-5000) を用いた。システム構成および測定条件は以下のとおりである。

分離カラム: IonPac[®] AS20, 溶離液: KOH, グラジエント: 5 mM (0-5min), 5-30mM (5-15min), 30-40 mM (15-23min), 流量: 1.0mL/min, 試料導入量: 25 μ L, サプレッサー: ASRS[®], 検出器: 電気伝導度検出器

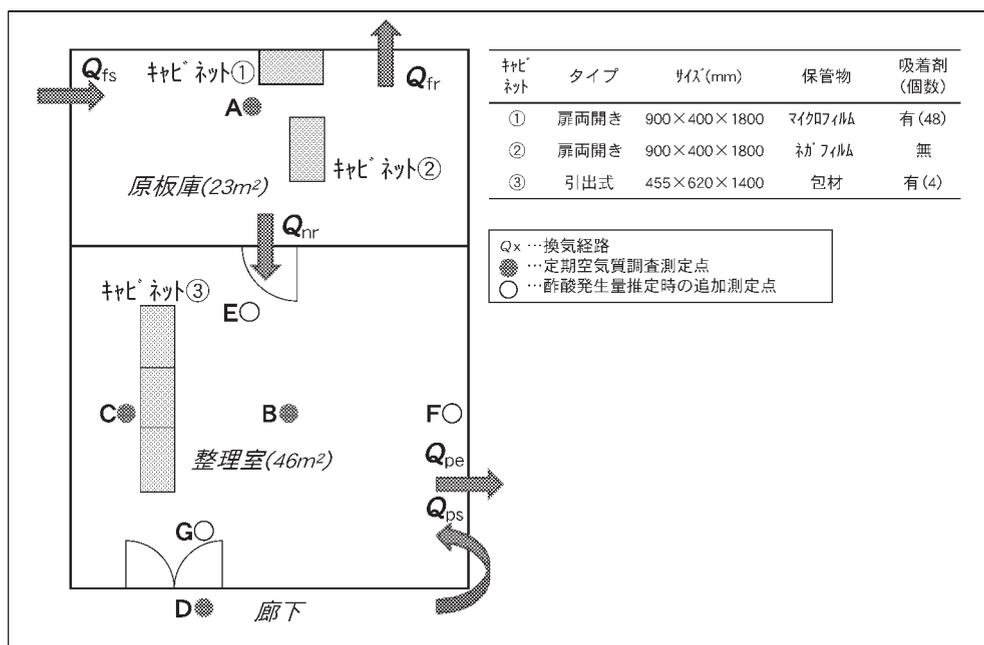


図1 フィルム保管庫 (原板庫, 整理室) 概略図, キャビネット概要

定期空気質調査の結果を、比較のため前報にて報告済みである2011年の結果も含めて表1に示す。原板庫は、2012年には酢酸イオン濃度が減少しているが、2013年には2011年と同値を示し、この濃度が定常状態値であると考えられた。比べて、整理室中央、キャビネット③前、廊下は、それぞれ濃度が上昇し、2013年には原板庫と整理室中央、キャビネット③前が同等の濃度となった。原板庫の空気が差圧ダンパーを通過して整理室へ押し出されることから、原板庫内の酢酸が整理室に流出している可能性が考えられた。また、整理室では包材を保管するキャビネット③が常に整理室中央よりも高い濃度を示したことから、キャビネット③が整理室の酢酸イオン濃度を上昇させていることも考えられた。

なお、酢酸の管理指標値として東文研が推奨する値は $430\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下(20-25°C)であり³⁾、両室とも推奨値は下回っていた。しかし、整理室は慢性的に酢酸臭がしていることから、健康影響の観点からも室内の空気質改善が必要と考えた。

3. 整理室における酢酸発生量の推定

整理室の酢酸イオン濃度が高くなる要因として、原板庫から整理室への酢酸ガス流出、そして、キャビネット③からの酢酸ガス発生が考えられた。改善策を検討するにあたり対象を特定し、また、どの程度の酢酸が発生しているのかを推定するために、定期測定時よりも測定点を増やし測定をおこなった。なお、この測定は2012年夏季(表1 2012年8月と同日の測定)におこなったものである。

3-1. 測定方法

追加した測定点を図1に示す(図1: 酢酸発生量推定時の追加測定点)。室内のガス捕集および分析方法は、2-2と同様である。また、原板庫の換気量(Q_{fs} , Q_{fr})は、空調機ダクト内の風速を風速計(日電電機製作所 DP70B)にて測定し、ダクト面積を乗じて算出した。整理室の換気量(Q_{pe})については、換気口に補助ダクトを設け、風速計にて測定し算出した。

3-2. 酢酸発生源と酢酸発生量

各測定点での酢酸イオン濃度を表2に示す。整理室の中央と端では同じ濃度を示した。この濃度と比較すると、キャビネット③前、次いで原板庫扉前、入口がやや高い濃度となる。周囲よりも高い濃度を示したキャビネット③には、発生源となり得る包材が保管されていることか

表1 定期空気質調査結果

測定点	測定場所	酢酸イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (温度 (°C)/相対湿度 (%))		
		2011年10月	2012年8月	2013年9月
A	原板庫	75 (21.6/43)	48 (23.0/47)	75 (23.9/45)
B	整理室 中央	45 (23.2/38)	63 (25.5/51)	67 (24.4/55)
C	キャビネット③前	58 (22.5/41)	81 (25.8/51)	73 (25.0/50)
D	廊下	10 (25.1/33)	34 (27.9/66)	28 (26.5/53)

らも、発生源の一つと特定された。各室の換気量と給気、還気中の酢酸イオン濃度を表3に示す。酢酸イオン濃度は、給気中 (Q_{fs}) の酢酸に原板庫内 (キャビネット①, ②など) から発生する酢酸が加わり、還気 (Q_{fr}) に至る時には高い濃度となっていた。また、原板庫の給気量と還気量の差が $80\text{m}^3/\text{h}$ あり、これが原板庫から整理室への空気流出量 (Q_{nr}) であり、整理室のもう一つの酢酸発生源とされた。

酢酸発生量 (M_x) は各点の濃度 (C_x) と換気量 (Q_x) から求まる (式1)。また、原板庫内の換気経路が Q_{fs} , Q_{fr} , Q_{nr} であるとする、汚染空気の流入と流出がバランスすることから、原板庫内の酢酸量について式2が成り立つ。

$$M_x = C_x Q_x \quad \text{式1}$$

$$M_s + M_f = M_r + M_{nr} \quad \text{式2}$$

M_s : 給気中酢酸量 ($\mu\text{g}/\text{h}$), M_f : 原板庫内の酢酸発生量 ($\mu\text{g}/\text{h}$), M_r : 還気中酢酸量 ($\mu\text{g}/\text{h}$), M_{nr} : 原板庫からの酢酸流出量 ($\mu\text{g}/\text{h}$)

式2を用いて原板庫からの酢酸流出量 (M_{nr}) を求めると $3824\mu\text{g}/\text{h}$ となった。整理室における酢酸発生源を原板庫からの流出、そしてキャビネット③からの二箇所とした場合、キャビネット③からの発生量 (M_{c3}) は式3となり、よって式4より求められる。

$$M_{c3} + M_{nr} + C_o Q_{pe} = C Q_{pe} \quad \text{式3}$$

$$M_{c3} = (C - C_o) Q_{pe} - M_{nr} \quad \text{式4}$$

M_{c3} : キャビネット③からの酢酸発生量 ($\mu\text{g}/\text{h}$), C : 整理室酢酸濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), C_o : 廊下酢酸濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), Q_{pe} : 整理室換気量 (m^3/h)

その結果、キャビネット③からの酢酸発生量は $7516\mu\text{g}/\text{h}$ と試算され、原板庫からの酢酸流出量 (M_{nr}) の約2倍にあたる値となった。

表2 追加測定点における酢酸イオン濃度

測定点	測定場所	酢酸イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	相対湿度 (%)
A	原板庫	48	23.0	47
B	整理室 中央	63	25.5	51
C	キャビネット③前	81	25.8	51
D	廊下	34	27.9	66
E	整理室 原板庫前	70	25.6	52
F	整理室 端	63	25.2	52
G	整理室 入口	71	25.6	52

表3 各室の換気量と換気中の酢酸イオン濃度

測定点	測定場所	換気量 (m ³ /h)	酢酸イオン 濃度 (μg/m ³)	温度 (°C)	相対湿度 (%)
Q _{rs}	原板庫給気	740	18	16.9	49
Q _{tr}	原板庫環気	660	49	22.3	45
Q _{pe}	整理室排気	405	—*	25.8	51

*整理室排気の酢酸イオン濃度は未測定。

4. 改善策の実施

4-1. 包材枯らし試験

整理室のもっとも大きな酢酸発生源と推定されたキャビネット③は、保管されている包材が放散源と考えられた。放散源である包材がある限り、整理室内の酢酸雰囲気改善は見込めないことから、包材に対する酢酸除去を検討した。

紙媒体、主に図書資料などの多量の脱酢処理方法には、ブックキーパー法などの液相処理や乾式アンモニア・酸化エチレン法による気相処理が挙げられるが、本資料は数も少量であり、簡易な手法をとることが望まれた。そこで、建材などからの放散ガスを減少させる方法である「枯らし処理」を紙資料である包材に取り入れることを検討した。枯らし処理は、資料を一定期間清浄空气中に静置させ自然にガス放散を促す、比較的容易に実施可能な方法である。

4-1-1. 試験方法

試験体は、特に酢酸臭が強い包材群から、ランダムに抜き取り用いた(図2上段左)。試験体は、ステンレス製のアミバットに一点ずつ広げ、酢酸臭が強いためドラフト内で静置した。試験体から放散するガスの捕集には、筆者らが導入しているSUSチャンバー(350mm×350mm×300mm 容積36.75L)による放散ガス試験方法⁴⁾を用いた。試験体をチャンバーに設置し、清浄空気でチャンバー内空気を置換した後に、チャンバー上流から清浄空気を1.0L/minの流量で流し、下流側からガスをインピンジャーに入った超純水に0.8L/minの吸引流量で3時間捕集した。捕集液中の成分分析、測定条件は2-2と同様であり、得られた酢酸イオン濃度を包材一点あたりの放散速度として換算した。また、放散ガスが減少後も一定期間の経過を観察するため、枯らし処理から0, 2, 7, 21, 35, 105日目に試験を実施した。

4-1-2. 試験結果

試験結果を表4に示す。枯らし処理前(0日)では、放散速度は約3626μg/(unit・h)と非常に高い値を示したが、2日目には大きく速度が低下し、7日目には44μg/(unit・h)、35日目には1μg/(unit・h)となった。試験体数が少ないこともあり、0日では放散速度のばらつきが大きかったが、35日目までには収束し、一様に低い放散速度を示した。また、長期経過を確認するために枯らし処理105日目に実施した試験結果は0.3μg/(unit・h)であり、放散速度の減少が一時的ではないことを確認した。この結果から、本包材において枯らし処理による酢酸除去が可能であると判断した。しかし、この方法は短期間でも資料を温湿度管理が一定でない空気に晒すため、取扱いが繊細な資料には不適切であり、処理する資料は選ぶ必要がある。

表4 包材枯らし試験結果

経過日数	放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{unit}\cdot\text{h})$)					
	0	2	7	21	35	105
包材 (N=4)	3626.2	210.1	44.3	3.1	1.2	0.3
標準偏差	885.7	50.5	10.8	3.2	0.5	0.1

4-1-3. AD ストリップによる酢酸除去の判定

4-1-1で酢酸イオン濃度を確認するために実施した放散ガス試験は、捕集装置や分析装置を必要とするため実施が容易でなく、また多量の資料がある場合には不向きである。そこで、枯らし処理による酢酸イオン濃度の減少を簡便に確認するため、フィルム類の劣化指標に用いられるAD ストリップ (A-D STRIPS[®], Image Permanence Institute) の使用を試みた。AD ストリップは、指示薬が施された青色の紙片であり、空気中の酸性度によって青色から黄色へと変色反応を示す。青色 (Level 0) で“Good-No deterioration”であり、黄色 (Level 3) で“Critical”となり劣化指標として最も危機的状況であるとしている⁵⁾。使用方法は、劣化しているフィルム類に一紙片を設置し、密閉した空間で一定時間静置後に紙片の変色具合を指標と照合し、フィルムの劣化度合いを判定するというものである。主にはフィルム類の劣化判定に用いられているが、フィルムを収納するキャビネットやボックスでの試験も推奨している⁵⁾。

試験体は、4-1-1で用いた包材群からランダムに3点を抽出し、1点ずつAD ストリップと共に袋に入れて密閉し、24時間静置した。また、濾紙の上にAD ストリップを設置したものを、コントロールとして同時に試験した。枯らし前の試験体では、AD ストリップを設置した直後から変色が始まり、数分の間に黄色へ変化した(図2上段右)。4-1-2での結果を参考に、枯らし処理7日目の試験体で試験した結果、青色のままに変色は確認されなかった(図2下段)。なお、コントロールとした濾紙も、変色は確認されなかった。この結果は、4-1-2試験結果の減衰傾向と一致しており、AD ストリップによって包材の酢酸イオン濃度減少を確認することができた。これにより、枯らし処理による酢酸除去の簡易的目安としてAD ストリップの使用は有効であると判断し、ドラフト内からの包材取出しの目安として用いることとした。

4-2. 酢酸放散源除去後の整理室酢酸イオン濃度

4-1による包材の枯らし処理を実施している間に、キャビネット③の酢酸放散源が取り除かれたと仮定して、整理室酢酸イオン濃度をあらためて測定し、その影響について確認した。測定点、測定方法は2-2と同様である。測定結果をこれまでのフィルム保管庫の酢酸イオン濃度の結果とあわせて図3に示す。なお、ここで示すデータの一部は、濃度推移を示すために、2-2の結果が含まれている。その結果、原板庫の酢酸イオン濃度はこれまでと同等の濃度であったが、キャビネット③前はこれまでよりも減少した濃度を示し、整理室中央では非検出であった。この結果から、整理室の酢酸雰囲気の一要因がキャビネット③の包材に由来することが確認され、その包材が取り除かれたことにより、整理室の酢酸イオン濃度が減少していることがわかった。

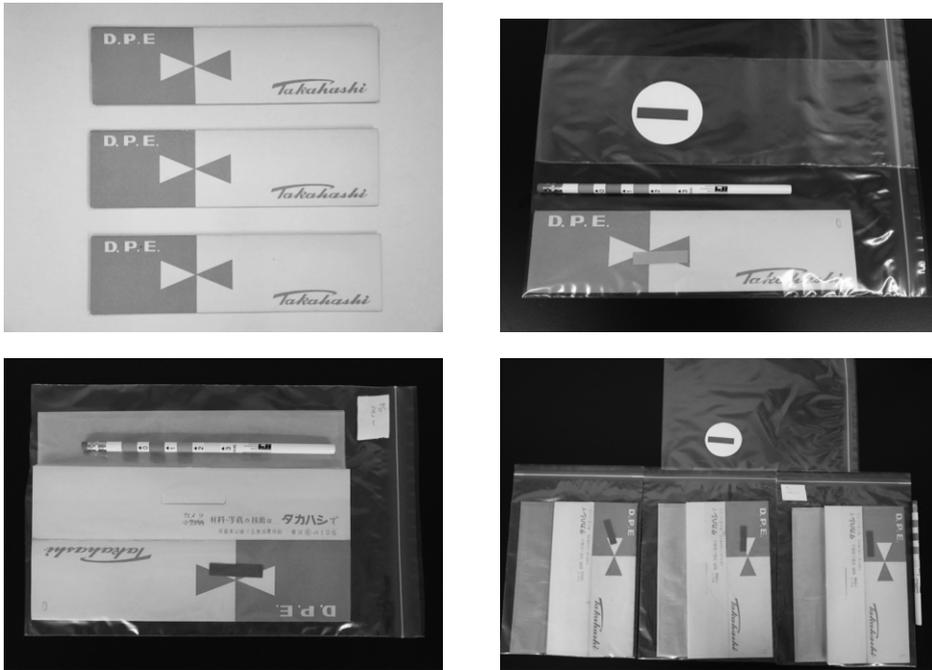


図2 包材枯らし試料，およびADストリップによる判定(上段左：試料とした紙製包材，上段右：枯らし処理前の試料と変色したADストリップ，下段：枯らし処理7日経過後試料とADストリップ)

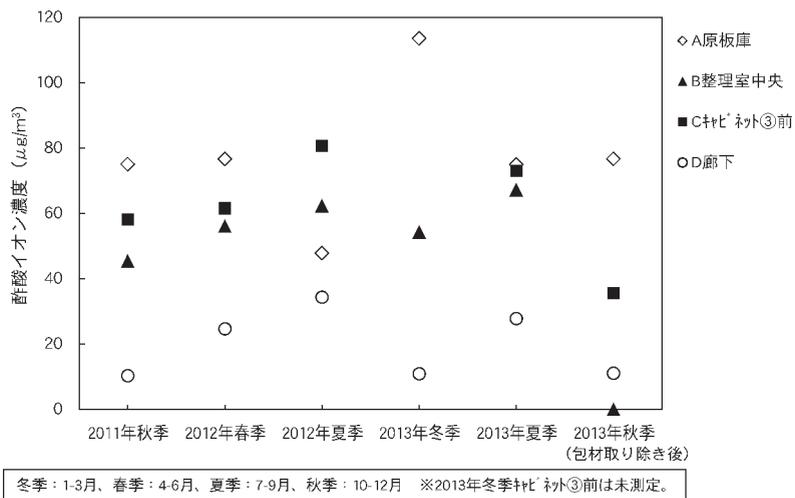


図3 フィルム保管庫 酢酸イオン濃度推移

5. おわりに

東京文化財研究所フィルム保管庫の整理室を対象に、酢酸雰囲気改善を目的として調査を実施した。調査結果をもとに、酢酸発生要因を推定し、発生要因と推定した包材について枯らし処理を試験的に実施した。その結果、本包材には枯らし処理は有効であることがわかり、また放散源が除去されたことで整理室内の酢酸イオン濃度は低下した。もう一つの酢酸発生源とされた原板庫からの酢酸ガス流出については、今回は対応していないが、今後は検討が必要と考える。すべての包材は、枯らし処理終了後に保管場所であるキャビネット③へ戻す予定のため、返却後も定期的な測定、処置を継続し、室内の酢酸イオン濃度が再度上昇しないよう管理をしていくことが必要である。なお、今回実施した包材の枯らし処理は、包材を資料として保存するための措置であり、一般的な資料保存における措置とは異なるものである。

参考文献

- 1) 佐野千絵, 古田鳴智子, 井上さやか, 津田徹英, 呂俊民: フィルム保管庫における酢酸雰囲気の改善の試み, 保存科学, **51**, 281-291 (2012)
- 2) JIS K7645: 2003「写真一現像処理済み写真フィルム, 乾板及び印画紙一包材, アルバム及び保存容器」
- 3) Tétreault J.: *Airborne Pollutants in Museums, Galleries, and Archives: Risk Assessment, Control Strategies, and Preservation Management* (2003) Canadian Conservation Institute
- 4) 古田鳴智子, 呂俊民, 佐野千絵: 展示収蔵環境で用いられる内装材料の放散ガス試験法, 保存科学, **51**, 271-279 (2012)
- 5) Image Permanence Institute: USER'S GUIDE FOR A-D STRIPS®

キーワード: フィルム保管庫 (film storage); 酢酸 (acetic acid); 写真包装材料 (paper photographic enclosures); AD ストリップ (A-D STRIPS); 室内空気質 (indoor air quality)

**Study on the Reduction of Acetic Acid
from Cabinets for Microfilms (II)
-Estimation of Emission Sources of Acetic Acid Gases
in a Preparation Room and Removal of Acetic Acid
from Paper Photographic Enclosures-**

Tomoko KOTAJIMA, Toshitami RO, Sayaka INOUE and Chie SANO

The goal of the present study is to improve indoor air quality in a film storage and surrounding environment in the National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo. This report addresses the estimation of emission sources of acetic acid in the film storage and adjacent preparation room, and presents an experiment to remove acetic acid from paper photographic enclosures kept as archives.

To estimate emission sources of acetic acid, concentration and ventilation amount of acetic acid were measured in the film storage and the preparation room. It was found that air containing acetic acid flowed to the preparation room from the film storage and that a large volume of acetic acid had been emitted from cabinet 3 in the preparation room. There were aged films in the film storage and paper photographic enclosures which had absorbed acetic acid in this cabinet. Consequently, it was considered that acetic acid concentration of the preparation room was high.

Removing the paper photographic enclosures from the preparation room would be the best way to reduce acetic acid. However, they should be kept as archives since they contain much information about the films. Therefore, seasoning of the enclosures was attempted. As a result, their acetic acid emission rate was decreased in the first 35 days of seasoning. Furthermore, A-D strips were used to check the removal of acetic acid from the enclosures. The color of the A-D strips was changed in accordance with acetic acid concentration of the samples. This result was consistent with the trend of emission rate decay shown by emission test. Thus A-D strips were beneficial in checking easily the removal of acetic acid from the paper photographic enclosures.