

# ガスクロマトグラフィーによる 収蔵庫内外の文化財環境調査

江本 義理・門倉 武夫

## 1. はじめに

近年、各地の博物館、美術館、社寺院等で古美術品を災害から護り、永く保存するための収蔵庫が建設されている。それらの収蔵庫の規模は大小様々で、近代的な空気自動清浄装置の整っているものもあるが、一般に高床式で床に空気導入口を備え、壁に換気ファンを取り付けた程度のもので少くないようである。

今まで考えられていた古美術品の収蔵法は、主に温度や湿度、じんあい、あるいは火災、盗難等に対する考慮であったが、公害が人をむしばみ、植物を枯死させている今日、美術品の専用保存庫としての使命を再検討する必要が生じてきたといえる。

我々は、特別研究の一環として、京都市、宇治市、鎌倉市に於ける既設収蔵庫8ヶ所で、収蔵庫内外の汚染度を比較するため、測定を行なった。以下その結果について報告する。

## 2. 測定法の検討

著者らは、かって空気汚染が文化財に及ぼす影響の有無について検討するため、文化財保存環境空気中のイオウ酸化物の測定を行なったが<sup>1)2)</sup>、これは空気汚染源を、工場、ビルの暖房等における重油、石炭などの燃焼廃棄物に起因するものと考えた結果である。しかしながら、近年生活文化の向上、産業の発展に伴う新たな問題が起り、空気汚染問題は更に深刻化されている。参考までに近年の空気汚染物質およびその発生源を表-1に示した。

表-1 汚染物質と発生源<sup>3)</sup>

発 生 源	汚 染 物 質
燃 焼	NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , CO, 有機物, 酸類
自 動 車 エ ン ジ ン	NO <sub>2</sub> , CO, 酸類, 炭化水素類
石 油 精 製	SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , CO, 炭化水素類, メルカプタン
化 学 操 作	工程に応じて SO <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , 酸類, 有機物, 溶媒
金 属 精 錬	SO <sub>2</sub> , CO, フッ化物, 有機物
加 熱 炉	SO <sub>2</sub> , CO, フッ化物, 有機物, ダストとして Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
食品および飼料加工	悪臭性物質
汚染質同士の相互作用 NO <sub>2</sub> , 炭化水素類, 紫外線等	二次汚染物質として, オゾン, アルデヒド類等オキシダント

この表からわかるように、亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)は、ほとんどの発生源から排出されるため、今まで代表的な汚染度の指標となっていた。

文化財に対する影響は、これらの物質が、単独で作用することは少く、他に温度、湿度、光

等の気象的要因が加わり、更に汚染因子同士が互に作用しあって二次汚染物質を生成することなどにより種々の被害を誘発させると考えられる。

複雑な汚染現象を把握することは防衛対策上重要なことであり、その一つに汚染成分の測定が上げられる。すでに、多くの研究者により、種々の測定法が開発され、広く公害対策に活用されているが、一つの測定法で万能というものはなく、個々の物質に対して、測定法を選定する必要がある。汚染物質に対する測定法を表-2に記した。

表-2 主な汚染物質と測定法<sup>1)</sup>

	汚染物質	積算測定法	瞬間濃度測定法 (短時間平均も含む)	連続測定法 (自動測定記録)	備考
粒 状 物 質	降下ばいじん	デポジットゲージ またはダストジャー (t/km <sup>2</sup> /月)	ベトリー皿法 (g/m <sup>2</sup> /日)		
	浮遊ばいじん		カスケードインパク ター		数を数える 方法
				ハイポリウームエア サンプラー、電気集 じん機 (mg/m <sup>2</sup> )	
			デジタル粉じん計	テープエアサンプラ ー浮遊粉じん自動記 録計	
	海塩ミスト	ガーゼ捕集法			
ガ ス 状 物 質	イオウ酸化物 (SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> )	二酸化鉛法、アルカ リ濾紙法 (SO <sub>2</sub> mg/ day/100cm <sup>2</sup> )	ロザニリンホルマリ ン法 (SO <sub>2</sub> ppm) 検知管法 (SO <sub>2</sub> 0.5 ppm)	亜硫酸ガス自動測定 記録計	
	窒素酸化物 (NO, NO <sub>2</sub> )	アルカリ濾紙法 (NO <sub>2</sub> mg/day/ 100cm <sup>2</sup> )	ザルツマン法 (NO <sub>2</sub> ppm) 検知管法 (NO <sub>2</sub> 0.1 ppm)	窒素酸化物自動測定 記録計	
	硫化水素 (H <sub>2</sub> S) メルカプタン類		メチレンブルー法 (H <sub>2</sub> S ppm) ガスクロマトグラフ イー	硫化水素自動測定記 録計	
	一酸化炭素 (CO)		検知管法 (CO 10 ppm) ガスクロマトグラフ イー (CO 0.01 ppm)	一酸化炭素自動測定 記録計	
	オゾン (O <sub>3</sub> ) 及び オキシダント	ゴムひび割法	ヨードメトリー、フ ェノールフタレン法 (酸化物 ppm)	オゾンメーター	
	炭化水素		ガスクロマトグラフ イー	炭化水素自動測定記 録計	
	その他のガス		インピンジャーによ る捕集法 ガスクロマトグラフ イー		

測定法の選択は、対象物質により定まるものであり、一定地域に於いて特定被害が発生した場合は、その周辺地域の情報、あるいは被害状況等により、いくつかの影響物質を予想し、それらを測定することから始まる。

しかしながら、環境濃度として測定する場合は、より多くの物質について調査する必要がある。我々の対象とする文化財の保存環境調査は多くの場合、調査点と分析室との距離が遠く、従って試料採取と分析操作が同時に行なえる方法、または、試料採取後、分析までの時間の経過がある程度許される方法などの制約をうける。

最近、上記のような条件に近い精度の高い測定器が開発されているが、いずれもまだ規模が

大きく、現地への輸送、調査期間、経費等の問題からなかなか困難である。

今回、我々が行なった調査に対する資料として、次の様なことが考えられた。

- (1) 比較的工場地帯から離れているため、直接工場の影響は少い。
- (2) 観光バス等の自動車の排気物汚染が考えられる。
- (3) ガスクロマトグラフ装置が購入されたこと。

以上の理由から、ガスクロマトグラフ法による環境空気の分析を行なった。

### 3. ガスクロマトグラフ法

ガスクロマトグラフ法は、微量試料の分離分析法として広く利用されている方法で、その概要は、ポンペからキャリアガスを一定流速でカラム内に流しておき、試料注入口より少量のガス又は液体試料を注入するとカラム内につめた充填剤と試料成分の親和力又は吸着力の差により、カラム内で移動速度に差異が生じ、親和力の小さい成分から分離されて流出し、出口の検出器により流出順に検出する方法である。図-1は分離原理を示したもので、キャリアガスCを流し、試料A+Bを注入するとカラム内でA+CとB+Cに分離されて流出される。図-2は装置構成図である。分離能力はカラムの温度により異なるため温度を適当に設定できるようにになっている。分析を始める前に、目的物に対するカラム充填剤、カラムの長さ、温度等の条件を設定することが重要である。

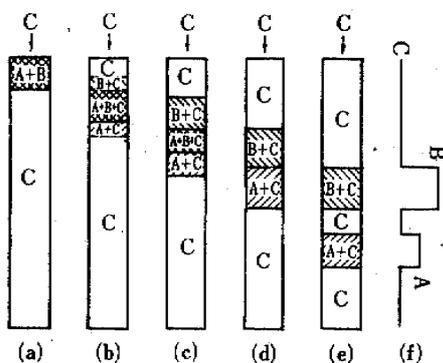


図-1 分離系統図<sup>5)</sup>

- C : キャリヤーガス  
 A + B : 試料  
 (a) 試料導入  
 (b)~(e) カラム内分離状況  
 (f) 検出

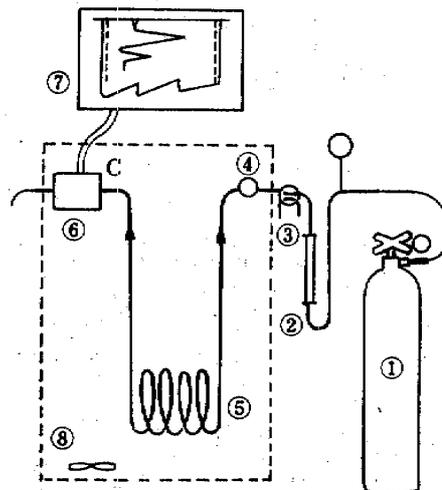


図-2 装置構成図<sup>6)</sup>

- ① キャリヤーガスボンベ ② 流量計  
 ③ 気体試料導入部 ④ 液体試料導入部  
 ⑤ カラム ⑥ 検出器 ⑦ 記録計  
 ⑧ 恒温槽

この方法により分析出来る物質は、操作温度（普通  $300^{\circ}\text{C}$ ~ $350^{\circ}\text{C}$  位）において気体であることが最低条件であり、ほとんどの有機物質が適用可能といわれている。しかし実際に実施の場合は諸条件の設定、試料の扱い方などなかなか困難である。

ガスクロマトグラフの分析試料は気体として数 ml までといわれ、導入量に制限があり、これ以上になると分離が悪く、分析不能となる。このため、環境空気のように低濃度の場合は、大量の空気を濃縮して導入し、実質的に感度を上げなければならない。

空気中の汚染物質をガスクロマトグラフで分析する方法は、荒木、加藤<sup>7)8)</sup>らにより簡易化され、現在、大気汚染関係に広く活用されている。

この方法は、試料空気の一定量を活性炭に吸着濃縮させて捕集したのち、活性炭を加熱して吸着成分を追い出し、液体酸素で $-183^{\circ}\text{C}$ に冷却した試料導入管に移して、これを常温までもどしてからガスクロマトグラフ用試料とする方法で、試料空気の採取は活性炭試料採取管、吸引ポンプ、および流量計である。

我々が今回行った実験はこの方法によって収蔵庫内外の空気を分析し、空気中の炭化水素により庫内外の環境状態を比較した。

#### 4. 実 験

##### (1) 活性炭試料採取管の作成

内径 8.0 mm、長さ 150 mm の硬質ガラス管に活性炭\* 0.5 g を充填し、管の両端からガラスウールをつめて止める。このとき軽く振動させ活性炭が移動しない程度につめる。

活性炭は使用に先き立ち、 $380^{\circ}\text{C}$  に加熱した状態で 20 分間吸引脱気してから用いた。

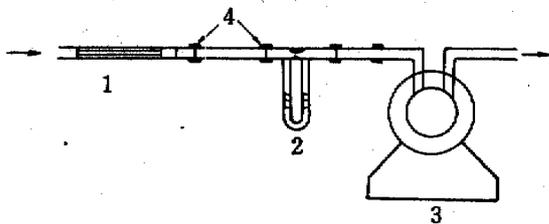


図-3 試料採取系統図

- 1 活性炭試料採取管
- 2 流量計
- 3 吸引ポンプ
- 4 接続管 (シリコンチューブ)

##### (2) 試料空気の採取

図-3のごとく活性炭試料採取管、流量計、吸引ポンプを接続し、 $1\text{ l/min}$  で30分間空気を吸引して、汚染物質を活性炭に吸着濃縮捕集する。試料を捕集した採取管は実験室に持ち帰り分析した。

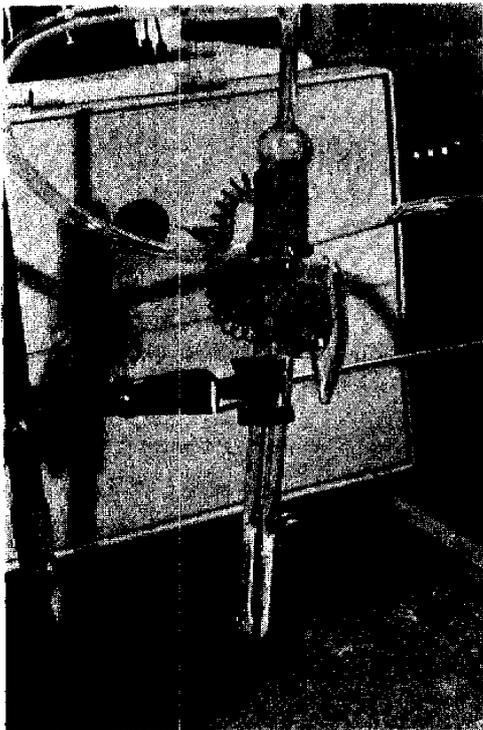


図-5 試料導入管をジョイントに接続

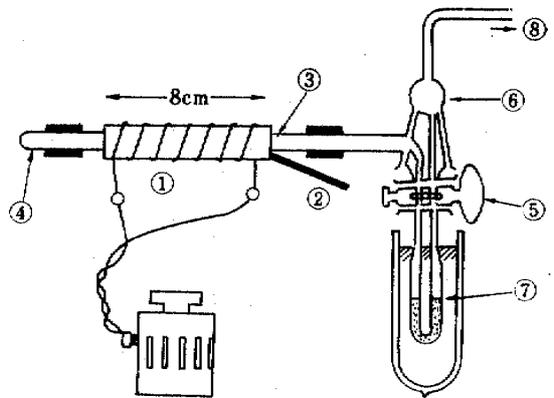


図-4 試料移替<sup>6)</sup>

- ①ヒーター ②温度計 ③活性炭採取管
- ④テフロンチューブ ⑤試料管 ⑥接続ジョイント
- ⑦液体酸素 ⑧吸引ポンプ

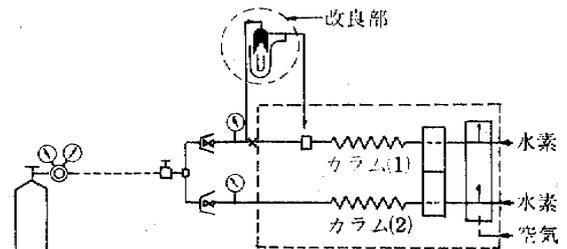


図-6 改良した試料導入系統図<sup>6)</sup>

\* ツルミコール GA 60 40~50 mesh

(3) 活性炭試料採取管より導入管に移し替え

吸着捕集した採取管は一方を閉じて図-4のように液体酸素で冷却した導入管に接続する。採取管をヒーターで350°Cに加熱し15分間吸引して試料導入管に移す。次に導入管のコックを閉じ液体酸素からはずして常温にもどし、ガスクロマトグラフ導入ジョイントに接続する。図-5はジョイントに接続したところの写真である。

(4) ガスクロマトグラフ分析操作

ガスクロマトグラフ装置は日立 K53 型に水素炎イオン化検器 (FID) を備えたもので試料導入口を一部改良し、試料管接続ジョイントを付けて使用した (図-6)。

試料管に準備した試料は常法により、ガスクロマトグラフ装置に導入し分析した。

分析条件は次の通り

- カラム a. TCP Kacelit B 20%wt 60/80mesh 2 m × 3 mm
- b. TCP 1 m + SE 30 1 m × 3 mm
- c. DMS 3 m + TCP 2 m × 3 mm

温度 30°C

キャリアーガス He 50ml/min

(5) 調査収蔵庫及び測定場所

調査の対象とした収蔵庫は京都における6ヶ寺と鎌倉における2ヶ寺の収蔵庫で、いずれも竣工後2, 3年経過したものである (汚染の研究には特に京都市の中心地にある仲源寺を加えた)

それぞれの収蔵庫及び測定場所の略図を図-7に示した。試料採取点 ●印

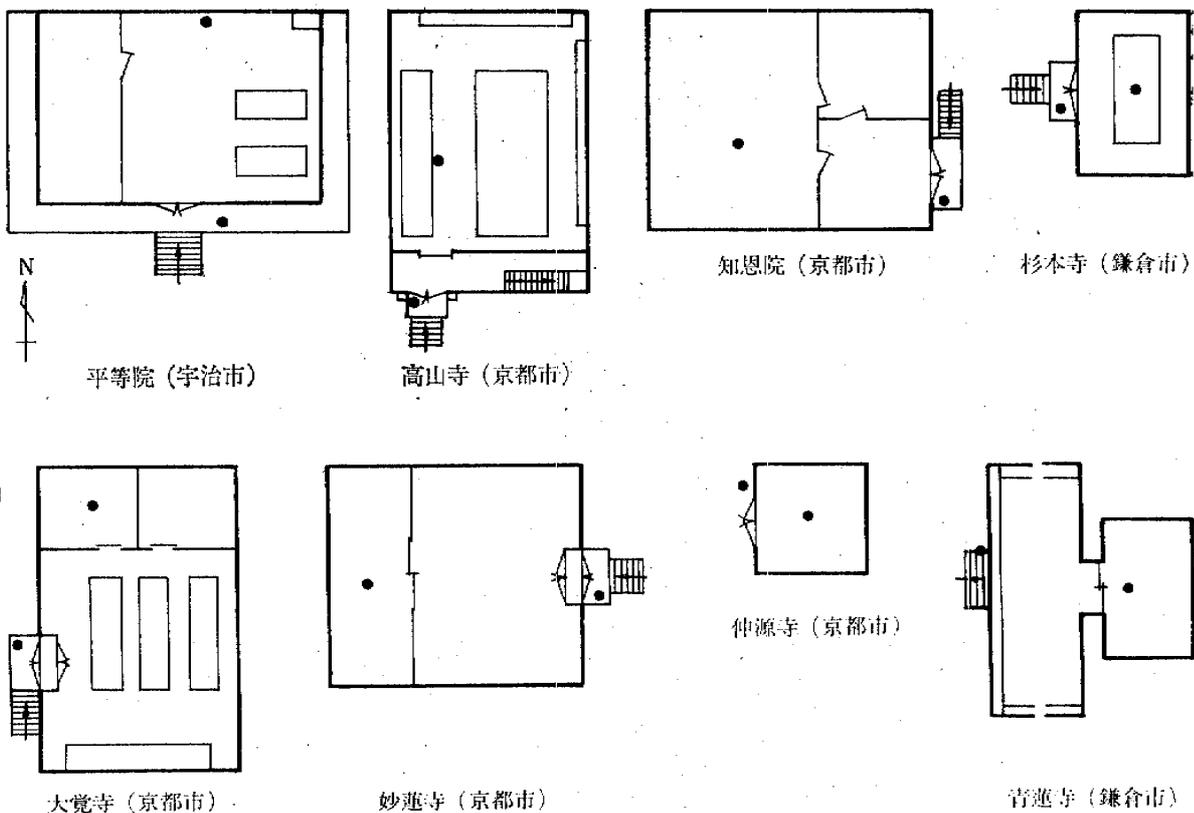


図-7 各収蔵庫の略図及び試料採取点 (●印)

5. 実験結果及び考案

空気中に存在する炭化水素の種類は非常に多いが、本実験はできるだけ多くの成分を検出して、そのピークパターンにより、収蔵庫内外の空気を比較した。又、汚染源を検討するため低沸点物質についてある程度詳細に実験を行なった。

(1) ピーク高による収蔵庫内外空気の比較

ガスクロマトグラフ操作条件は、カラムにTCP, 2mを用い、温度、30°C、キャリアーガス He 50ml/min, 標準物質としてn-ペンタン (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>), n-ヘキサン (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>), シクロヘキサン (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), n-ヘプタン (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>), n-オクタン (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) およびベンゼン (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) を当量混合したものを用いた。

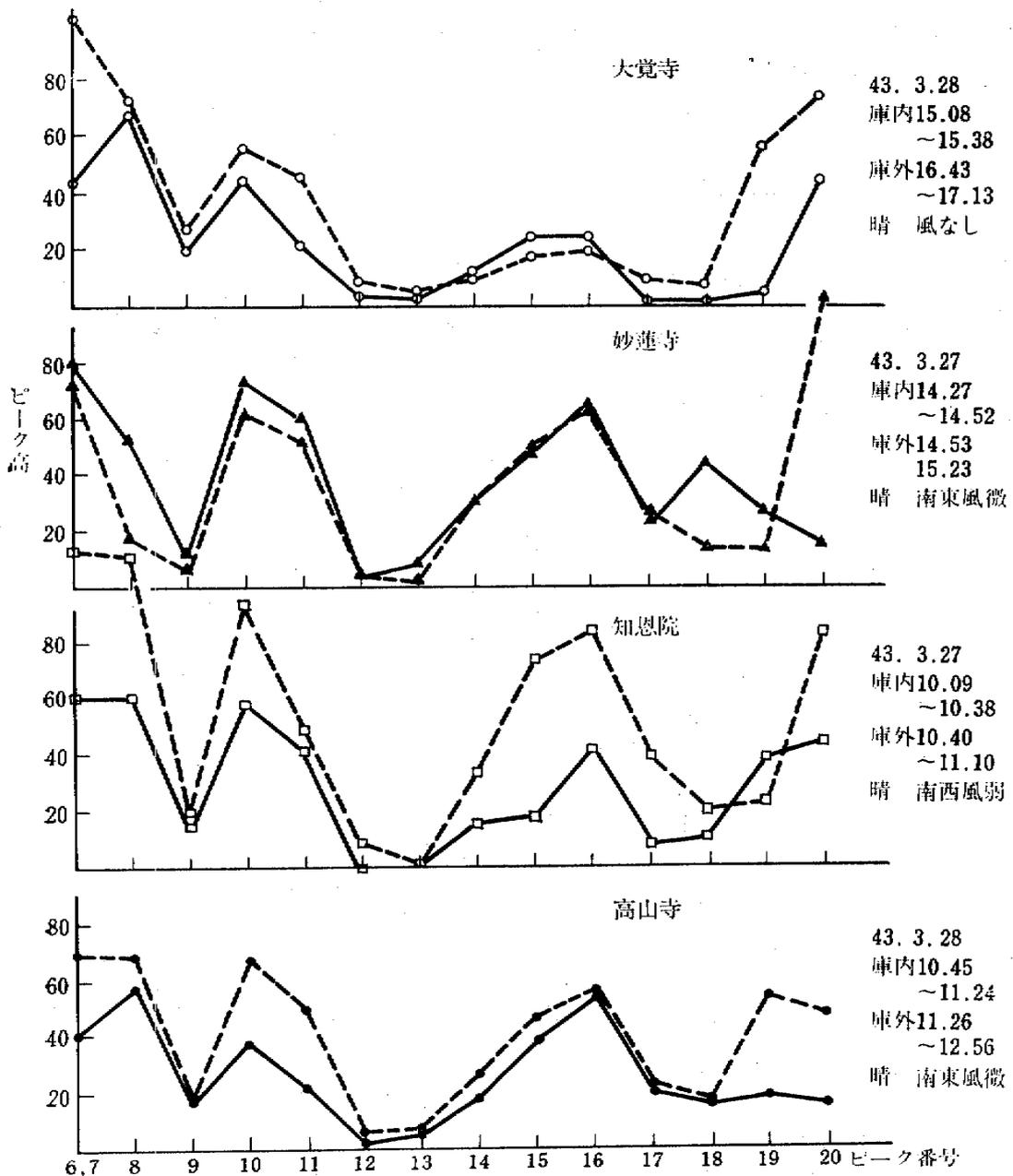


図-9 ピーク高による庫内外空気の比較 (1)

実線：収蔵庫外 破線：収蔵庫内

- ⑩n-ペンタン    ⑬n-ヘキサン    ⑮n-ヘプタン+シクロヘキサン
- ⑫n-オクタン+ベンゼン

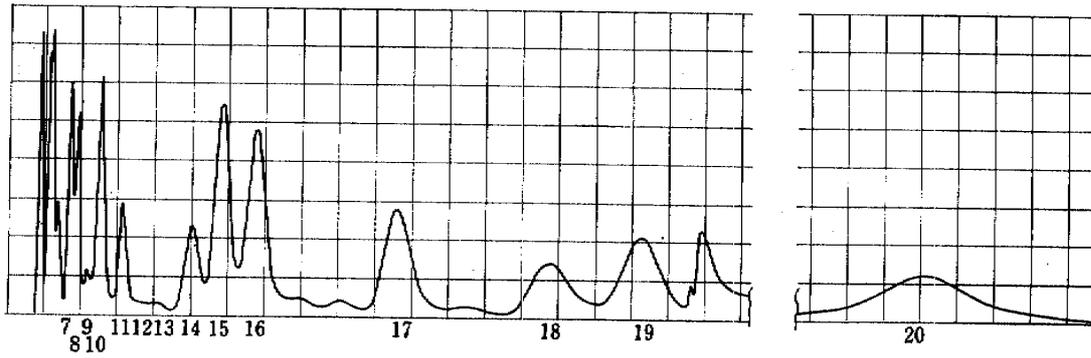


図-8 分析結果 チャートの1例

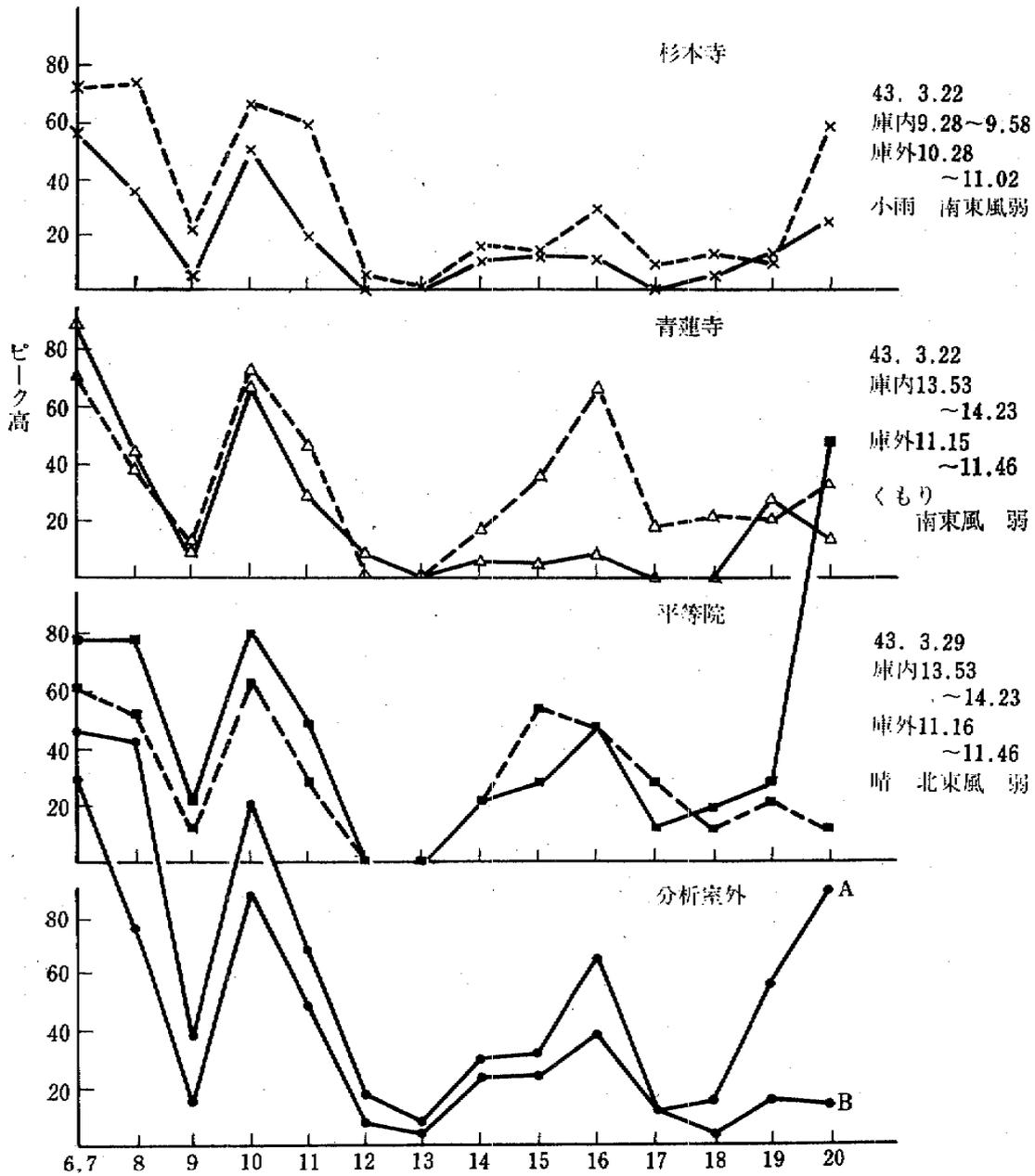


図-10 ピーク高による庫内外空気の比較 (2)

実線：収蔵庫外 破線：収蔵庫内

分析は条件を同一にし、その都度標準物質と比較しながら行なった。

得られたチャートの一例を図-8に、又、各々の収蔵庫内外の分析結果をピークの出現順に高さで比較し、図-9, 10に示した。

収蔵庫の内と外に於ける炭化水素のピークパターンは大差ないが、一部を除いて庫内がやや高い濃度であった。この結果について、平等院を除き、他の収蔵庫は閉切っていたため、庫内に蓄積されたか、または外気の変動に対し、測定時間のずれが考えられる。

しかし、後者については、昼間の比較的高濃度の時間帯に試料採取を行なっているため、庫内に高濃度の汚染空気が侵入しても拡散のため、低下するであろうと思われる。この現象については、なお検討を要する問題の一つである。

参考までに保存科学部二階分析室の外で測定した結果も加えたが、A, B共同じ位置で試料採取日が異なった場合の例で濃度は相当上下することがある。

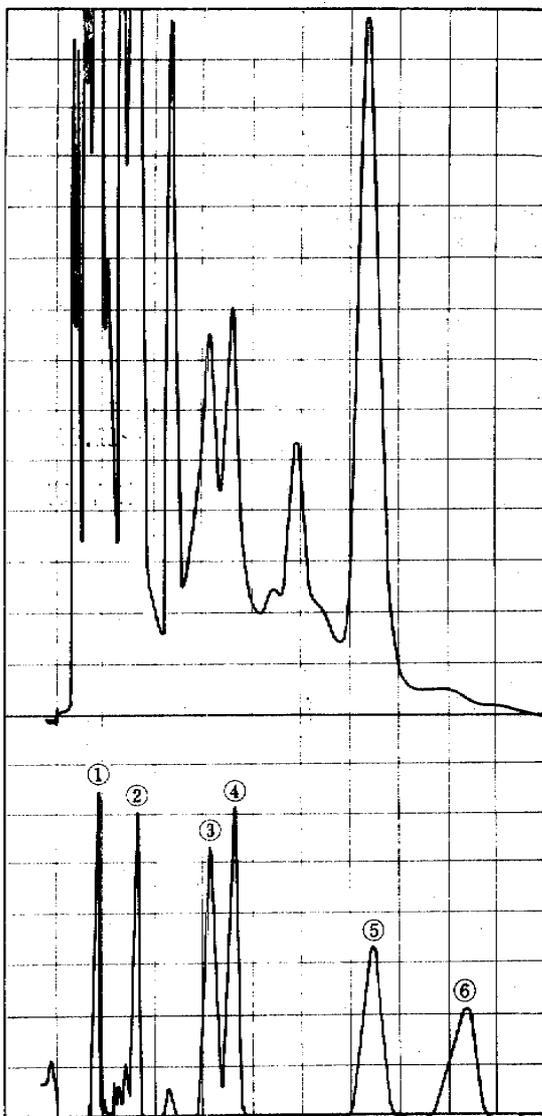


図-11 シクロヘキサン, n-ヘプタン  
およびn-オクタンベンゼンの分離

- |          |         |
|----------|---------|
| ①n-ペンタン  | ②n-ヘキサン |
| ③シクロヘキサン | ④n-ヘプタン |
| ⑤ベンゼン    | ⑥n-オクタン |

## (2) 高沸点物質の同定

高沸点物は、じんあい等を核に凝結して、文化財を汚損する恐れがあるため、2, 3の物質について同定を試みた。

ピーク番号19, 20は標準物質と比較すると、前者はn-ヘプタンとシクロヘキサン、後者は、n-オクタンとベンゼンであり、この両者を分離することができなかったため分析条件を変えて実験を行なった結果、ピーク番号19はn-ヘプタンとシクロヘキサンが同程度、20はほとんどがベンゼンであった(図-11)。

## (3) 低沸点物質の定量

空気中の低沸点炭化水素のパターンによりある程度車種が判定できるといわれている<sup>10)</sup>ため本実験もこれを試みた。

試料空気の採取方法、試料採取点(鎌倉市を附く)等は前記と同じである。

分析条件は、カラムにTCP 2 cm + DMS 3 mを用い、温度30°C, He 30 ml/minで、標準物質は、n-ペンタン, n-ヘキサンの同量を窒素で100 ppmに希釈したものをを用いた。

図-12はそのチャートの一例である。

図-13, 14は、各収蔵庫の測定結果をグラフで比較した。

ピークパターンは前述とほぼ同様であったが、各々収蔵庫の屋外においては、ピーク番号10(n-ペンタン)以上が少い高山寺, 知恩院, 平等院のグループと、比較的多い仲源寺, 妙蓮寺, 大覚寺のグループに分けられる。前者は、プロパン車の排気ガスのパターンと類

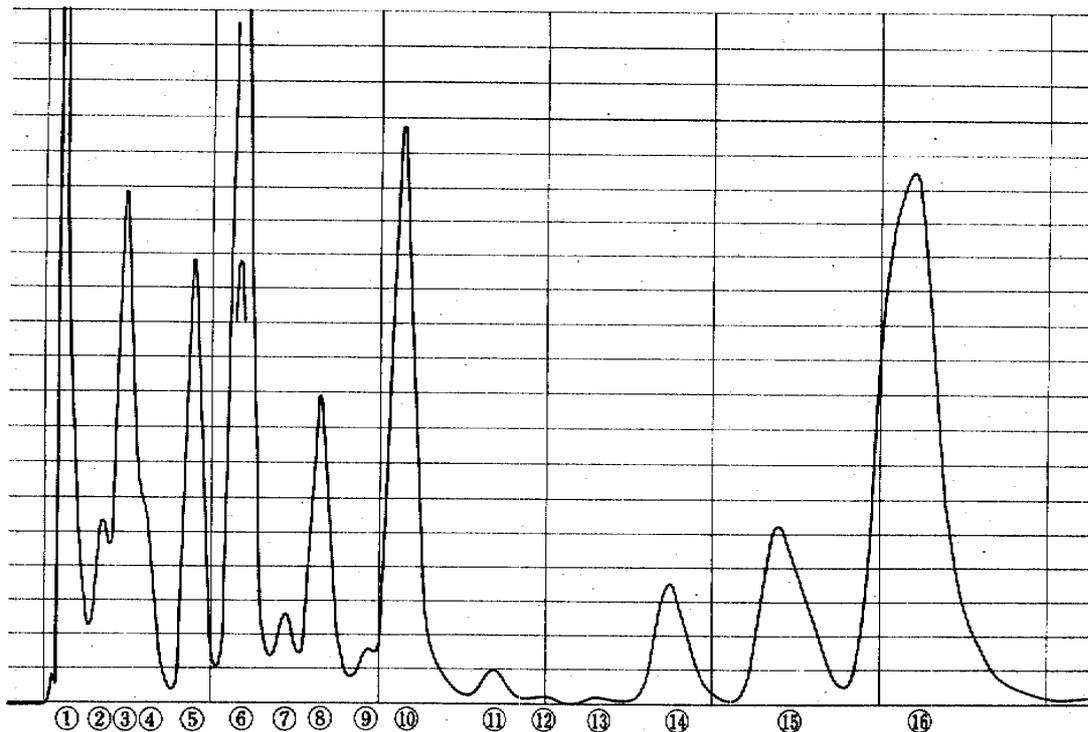


図-12 低沸点物分離チャートの一例

⑥ プロピレン+n-ブタン    ⑩ n-ペンタン    ⑯ n-ヘキサン

似し、後者は、これにガソリン車の排気ガスが加わったものと思われるパターンが認められたが、これはそれぞれのグループで立地条件に類似点があり、前グループは、境内の1部に山を配しているのに対し、後グループは、盆地であり、そのため、気圧、風向等の気象的要素が汚染の様相を異にしているとも考えられる。

個々の収蔵庫について考察すると、仲源寺は、各測定点の中でも最も自動車交通量の多い道路の近くであり、それが測定結果にも表われている。その濃度は平均1 ppmで自動車の排気を1000倍に稀めた程度の濃度であった。

その他の地点では、高山寺では0.005 ppmで最も低く、仲源寺の1/1,000~5/1,000、知恩院、妙蓮寺、大覚寺、平等院共ほぼ同程度の0.01 ppmであった。これは自動車の排気を100,000倍に稀めた濃度で郊外の住宅地と同じである。

収蔵庫内の濃度は、外気より複雑で、高山寺、妙蓮寺、大覚寺では外気とほぼ同じであり、仲源寺は、庫外が非常に高いのに対し、庫内は1/10以下であった。知恩院の庫内は、外気の約5倍であった。又、平等院は、外気の15倍で外気に認められなかったピーク11以上の物質が高濃度に検出された。これは庫内の一部で屏絵の模写作業が行なわれていたため庫内に汚染源があったと思われる。

他の収蔵庫において、庫内の高濃度に対する原因は今後に残された問題である。

## 6. む す び

収蔵庫内の環境空気について測定を行ない、庫内が予想以上に高い濃度であり、これが、石油系燃料を主とした自動車の排出成分と類似していた。その濃度はだいたい郊外の住宅地程度であったが、中には比較的高濃度が検出されたところもある。

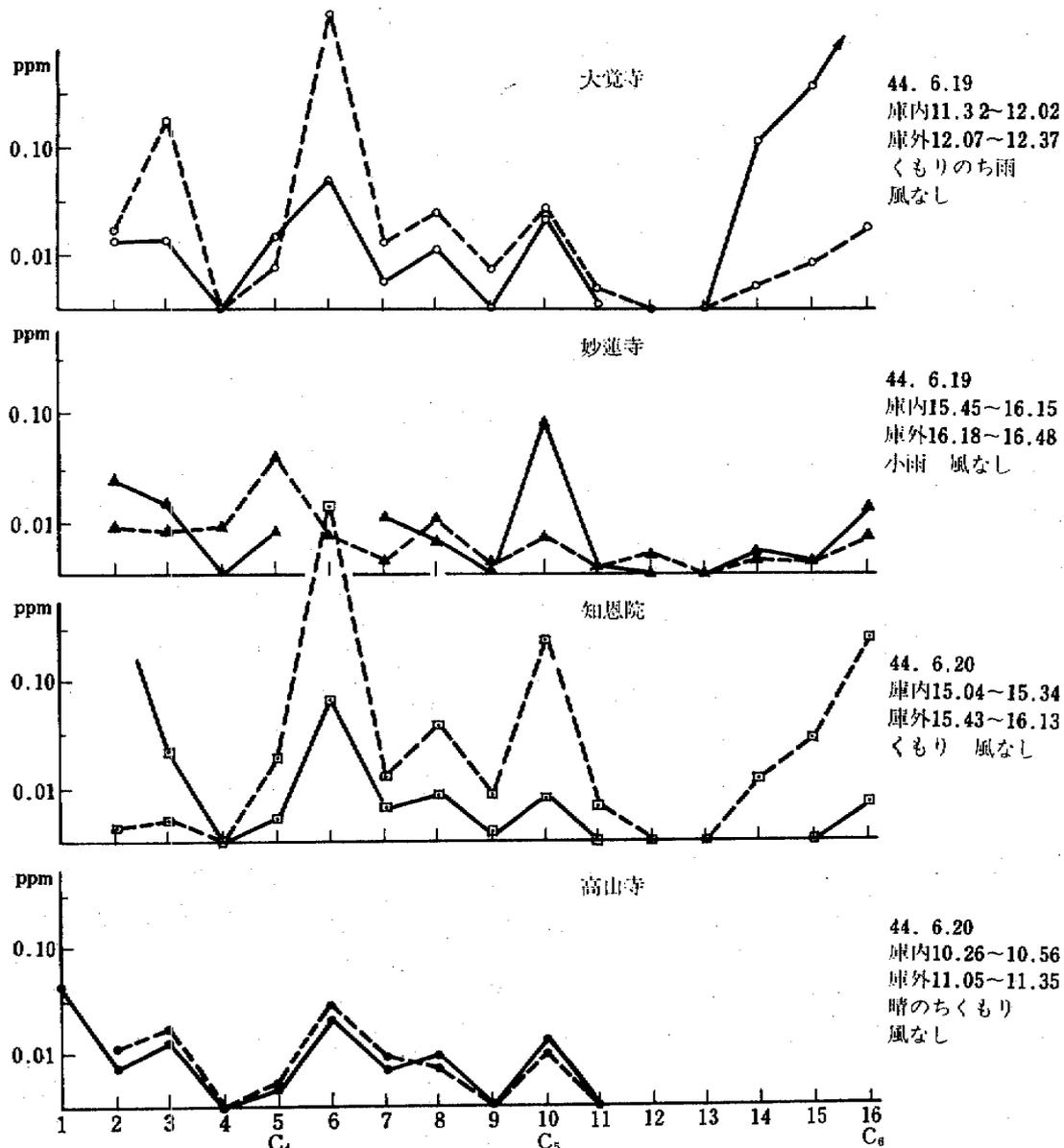


図-13 低沸点物の面積による収蔵庫内外の比較 (1)  
実線, 収蔵庫外 破線, 収蔵庫内

この程度の炭化水素が文化財に対し、どのような悪影響を及ぼすかは、今後に残された問題である。

他の汚染因子が炭化水素と同じ挙動を示すとは考えられないが、対象とした収蔵庫内に於て、外気が侵入しやすく、従って庫外の空気を無視することはできない。

一測定点での試料採取時間が短く、経時変化、汚染源の位置など十分に把握することができなかった。多くの収蔵庫に換気用ファンが付けられているが、ファンの運転は、同時に外気を導入することになるため、文化財を収納してからは、外気の汚染度、経時変化、汚染源、その方向、風向等充分検討の上で最も清浄な外気の時に行なうことが必要であろう。

終りに本実験にあたり、分析法について、いろいろ御助言下さった現横浜大学加藤竜夫助教授、東京都公害研究所久津間淳二、小山功技師、千葉公害研究所大道貞男室長、伊藤道生技師に感謝致します。

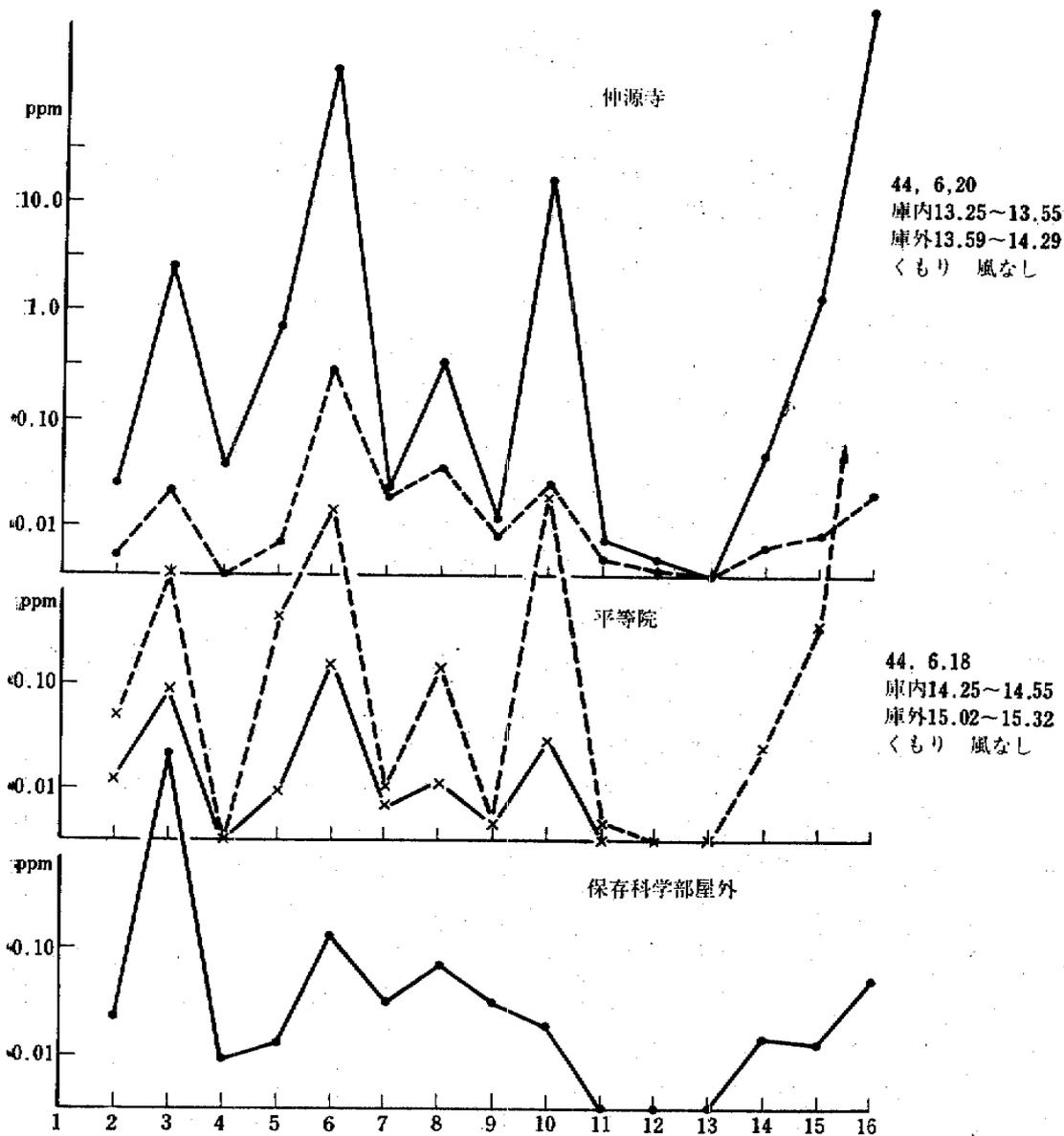


図-14 低沸点物の面積による収蔵庫内外の比較 (2)

実線, 収蔵庫外, 破線, 収蔵庫内

文 献

- 1) 門倉武夫: 上野周辺の大気汚染 古文化財の科学 第17号 p 32
- 2) 江本義理, 門倉武夫: 大気汚染の文化財に及ぼす影響 (第5報) 保存科学 第3号 p 1
- 3) 寺部本次: 大気汚染の化学 技報堂 S41年 p 74
- 4) 寺部本次: 大気汚染測定法の実際 技報堂 S44年 p 10
- 5) 雨宮良三: ガスクロマトグラフィー 共立出版 S44年 p 6
- 6) 荒木峻, 高橋 昭: 大気汚染の機器分析 化学同人 (1967) p 13
- 7) 荒木峻, 加藤龍夫: ガスクロマトグラフィーによる大気汚染成分の分析 分析化学 Vol. 11 (1962) p 533
- 8) 加藤龍夫: 活性炭吸着濃縮による都市空气中自動車排気ガス測定法 分析化学 Vol. 15 (1966) p 14
- 9) 東京都の大気汚染調査の概要, 東京都首都整備局都市公害部 S39年 p 95

## Résumé

Yoshimichi EMOTO and Takeo KADOKURA : Research by Gas Chromatography on the Environments of Cultural Properties In and Outside Repositories

We measured hydrocarbon in atmosphere, by means of active carbon absorption-gas chromatography, at eight repositories in Kyoto and Kamakura which are not equipped with air purifier, in order to compare air pollution inside and outside the buildings.

Our method was to pass 10-30 liters of air through a tube filled with active carbon previously outgassed by heating to collect the pollutants from the air, and analyze them by gas chromatography in the chemical laboratory.

The results of analysis were compared at their peaks, in the order as they appeared. The peak patterns were largely similar in and out of the buildings, a fact probably proving that the pollutants in the repositories had been introduced from outside. The amount of hydrocarbon was generally greater inside, except in the cases of repositories situated near roads where car traffic was frequent.

Concerning substances of boiling points lower than n-Hexane, those between n-Pentane ( $C_5H_{10}$ ) and n-Hexane ( $C_6H_{14}$ ) were found in smaller amount in repositories situated at elevated mountainside spots, and in larger amount in those located in a basin. They all show peak patterns of exhaust gases of petroleum-type fuels. The difference probably means that the sources of pollution are different between the areas surrounded by mountains and the areas situated in valleys; or it may be due to meteorological influence of topographic features.

The average concentration density of substances with less carbon numbers than n-Pentane was about 1 ppm outside repositories near roads; at other repositories it was 0.08-0.1 ppm inside and 0.1-0.2 ppm outside, namely the concentration normal with residential quarters (the normal concentration at residential quarters is about 0.1 ppm, that is, 1/1,000 of motor car exhaust).

Whether hydrocarbon affects on cultural properties or not has not yet been made known. It is possible, however, that pollutants other than hydrocarbon come into repositories along with it. If a repository is not equipped with air purification system but depends merely upon fan ventilation, it is necessary to examine the conditions of exterior atmosphere.