

〔報告〕 内装材料の異なる収蔵庫の空気環境の比較

呂 俊民・佐野 千絵・加藤 和歳*

1. はじめに

収蔵庫内は、空気中のアンモニア、酢酸、ギ酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが文化財に影響することから、清浄な空気環境であることが必要である。一方では、収蔵庫は、湿度を一定に保つために、内装材料に木の持つ調湿性能を期待して木質系の材料を用いる場合が多く、また、木から発生する成分により防腐防虫効果も期待している。しかしながら内装材料に木材を用いた場合、木材のヘミセルロースのアセチル基が加水分解を受け酢酸になる可能性があること、また、木から発生するヤニ分が金属腐食の要因ともなり、木材から放散するガスによる収蔵物への影響も懸念されている。そのため、内装材料からの放散ガスに適した清浄化対策を施し、シーズニングを促進する必要がある、内装材料による空気質の相違について検討することが重要である。佐野らは、収蔵庫の材料の選定にあたって、スギ材の試験方法を検討し、材料の乾燥方法に言及している¹⁾。このような材料選定にあたっての材料試験データとともに、実際の収蔵庫において、内装材料と空気質の関連を把握することも有用な情報である。本報告では、九州歴史資料館の建設に際し、内装材料の異なる収蔵庫において空気環境を確認する機会が得られたので、それらの空気質を比較した結果について述べる。

2. 収蔵庫概要

調査対象とした九州歴史資料館は、2010年11月に開館し、収蔵庫は、古文書を収蔵する歴史系エリアと考古資料を主に収蔵する考古系エリアとに分け、特質に応じた管理を目指している。図1に示すように歴史系は前室、古文書・典籍・歴史資料収蔵庫、美術工芸品収蔵庫、考古系は考古民俗収蔵庫、有機質遺物収蔵庫、金属製遺物収蔵庫の全5室ある。そのうち歴史系エリアは九州産のスギ材を選び、前室、古文書・典籍・歴史資料収蔵庫は福岡県の八女産のスギ材を、美術工芸品収蔵庫は熊本県の小国産のスギ材を採用している。考古系エリアは湿度を調整できる材料として無機質系の調湿材を採用している。今回測定対象としたのは、図1の測定点に示すように古文書・典籍・歴史資料収蔵庫（以下収蔵庫（古文）と呼ぶ）、美術工芸品収蔵庫（以



図1 収蔵庫平面および測定点 (●)

*九州歴史資料館

下収蔵庫（美術）と呼ぶ）、考古民俗収蔵庫（以下収蔵庫（考古）と呼ぶ）の3室と、比較対照として展示室についても実施した。

これらの収蔵庫は表1の仕様に示すように、壁・天井の内装材が異なり、床材は収蔵庫共通のブナフローリング材である。収蔵庫の内装工事は、2009年2月から6月に行い、工事後は開館までシーズン期間をもうけた。空調は外気処理空調機より外気を供給し、各収蔵庫の個別空調機により設定の温湿度に維持できるシステムである。

表1 収蔵庫仕様

名称	容積(m ³) 寸法(m)	外気量 (m ³ /h)	内蔵材料		
			床	壁	天井
収蔵庫(古文)	1241	75	仕上げ材:ブナフローリング(無垢材) 下地材:木質系不透湿板	仕上げ材:八女産日本杉(無垢材) 下地材:無機質系調湿材 見切り材:スプルース無垢材	仕上げ材:八女産日本杉(無垢材) 下地材:無機質系調湿材 見切り材:スプルース無垢材
	16.1x12.9x6.0 ^H				
収蔵庫(美術)	1517	75	仕上げ材:ブナフローリング(無垢材) 下地材:木質系不透湿板	仕上げ材:小国産日本杉(無垢材) 下地材:無機質系調湿材 見切り材:スプルース無垢材	仕上げ材:小国産日本杉(無垢材) 下地材:無機質系調湿材 見切り材:スプルース無垢材
	15.1x16.8x6.0 ^H				
収蔵庫(考古)	1067	150	仕上げ材:フローリング天然木 下地材:不透湿処理合板(F☆☆☆☆)	仕上げ材:無機質系調湿材	仕上げ材:無機質系調湿材 下地材:不透湿処理合板
	16.1x11.1x6.0 ^H				

3. 測定方法

3-1. 測定物質

測定物質は文化財へ直接的な影響のある酢酸・ギ酸とアルデヒド類、さらに、汚染の指標となる物質として揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds, 以下VOCs)とした。

酢酸・ギ酸は金属の腐食や、顔料の変色に影響を及ぼすことから、酢酸430 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、ギ酸20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下がのぞましい環境である。

アルデヒド類については、ホルムアルデヒドがギ酸に、アセトアルデヒドが酢酸に変化する可能性があることと、人への健康影響から、厚生労働省の指針と同じホルムアルデヒド100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、アセトアルデヒド48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下がのぞましい環境である。今回はこの2物質と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドに続いて沸点の低いプロピオンアルデヒド、アクリルアルデヒドについても測定対象とした。プロピオンアルデヒド($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 分子量59.08)は沸点48 $^{\circ}\text{C}$ の物質で、特定悪臭物質に指定されそれ自体不快な臭気であり、また、酸化されて腐食性の高いプロピオン酸が生成する可能性がある。アクリルアルデヒド($\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ 分子量56.06)は沸点53 $^{\circ}\text{C}$ の不飽和アルデヒドで、刺激臭があり酸化されてアクリル酸になりやすい。

空気中の有機化合物は多くの混合物からなるが、沸点が50 $^{\circ}\text{C}$ 以上260 $^{\circ}\text{C}$ 未満の物質からなる揮発性有機化合物を分析対象とした。なお、ホルムアルデヒドは沸点が-19 $^{\circ}\text{C}$ 、アセトアルデヒドは20 $^{\circ}\text{C}$ であり、沸点が50 $^{\circ}\text{C}$ までの超揮発性有機化合物に分類される。

3-2. 試料採取方法および分析方法

各室の調査は表2に示すように2回に分けて開館前の2010年8月と9月に行い、測定点位置は図1に示した収蔵庫中央の高さ1mから1.2mに設定した。以下各項目の試料採取方法と分析方法を示す。

酢酸・ギ酸:インピンジャーに超純水を約20mL入れて、1L/minの流量で3時間吸引する。吸収液をイオンクロマトグラフ分析計(Dionex社製ICS-3000型)で定量分析し、吸引した空気の量で液濃度を除して空気中の濃度に換算する。

表2 調査概要

測定点	測定年月日	
	2010年8月25日～27日	2010年9月27日
収蔵庫(古文)	酢酸・ギ酸 アルデヒド類	VOCs アルデヒド類
収蔵庫(美術)	酢酸・ギ酸 アルデヒド類	VOCs
収蔵庫(考古)	酢酸・ギ酸 アルデヒド類	VOCs アルデヒド類
展示室	酢酸・ギ酸 アルデヒド類 VOCs	VOCs

アルデヒド類：厚生労働省の指針に準拠した方法で、捕集剤としてジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) を含浸したシリカゲル (Sep-Pak) に 1 L/min の流量で10分吸引して空気中のアルデヒド類を捕集する。捕集後の試料 (Sep-Pak) は、アセトニトリルで溶出し、高速液体クロマトグラフ分析計 (島津製作所製 LC-10Avp 型) で定量分析し、吸引した空気の色で除して空気中の濃度に換算する。

VOCs：空気中の成分を吸着剤カラム、TENAX-GR (グラファイトカーボンを配合したポリマーベース系吸着剤) で 0.31L/min の流量で 1 時間捕集する。

採取後のカラムは加熱脱着装置を備えたガスクロマトグラフ / 質量分析装置 (ガスクロ部島津製作所製 GC-17A 型, MS 部 QP-5050A 型, 加熱追出し装置パーキンエルマー社製 TurboMatrix ATD 型) により行う。分析結果は保持時間 (注入してから検出器に到達する時間) と検出されたピーク高さである GCMS クロマトグラムから成分を推定し、トルエンを標準物質とし、個々の物質と全有機化合物をトルエン換算値として算出する。

4. 測定結果

4-1. 酢酸・ギ酸

酢酸, ギ酸の各室の測定結果を表3に示す。展示室でギ酸が $0.87\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出され, 各収蔵庫は展示室よりも低い濃度で, 収蔵庫 (古文) < 収蔵庫 (美術) < 収蔵庫 (考古) の順である。酢酸は収蔵庫 (美術) で $0.12\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出された程度であり, 酢酸, ギ酸とも清浄な環境であった。特に収蔵庫 (古文) では両物質とも検出限界以下の濃度であった。今回使用した収蔵庫の内装材はシーズニング後には, 酢酸, ギ酸の発生はきわめて軽微であるといえる。

表3 酢酸・ギ酸測定結果

測定点	酢酸濃度	ギ酸濃度
収蔵庫(古文)	ND	ND
収蔵庫(美術)	$0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$
収蔵庫(考古)	ND	$0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$
展示室	ND	$0.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$

ND: 検出限界以下

4-2. アルデヒド類

各室の4種類のアルデヒドの測定結果を図2に示す。3つの収蔵庫の8月26日の測定で、アセトアルデヒドが収蔵庫(古文)で $174\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、収蔵庫(美術)で $435\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、収蔵庫(考古)で $260\mu\text{g}/\text{m}^3$ と各収蔵庫とも高濃度であった。この状況を監視するために1ヶ月経過した9月27日に実施した収蔵庫(古文)と収蔵庫(美術)の測定では、 $26\mu\text{g}/\text{m}^3$ と $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、1/7と1/10に減衰している。今回の測定では、アセトアルデヒドは短期間で減衰することが確認できた。ホルムアルデヒドは8月の測定では、3つの収蔵庫とも $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で1ヶ月経過してもほぼ一定の濃度で良好な環境であった。木材からアルデヒド類が揮発性成分に含まれていると考えられているが、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは放散の機構が異なると考えられる。プロピオンアルデヒドは、3つの収蔵庫とも $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であり展示室も同程度である。アクリルアルデヒドは $17\sim 20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で、展示室も同程度であり、1ヶ月経過後ではわずかに減少している。両物質ともデータの蓄積が必要な物質といえる。

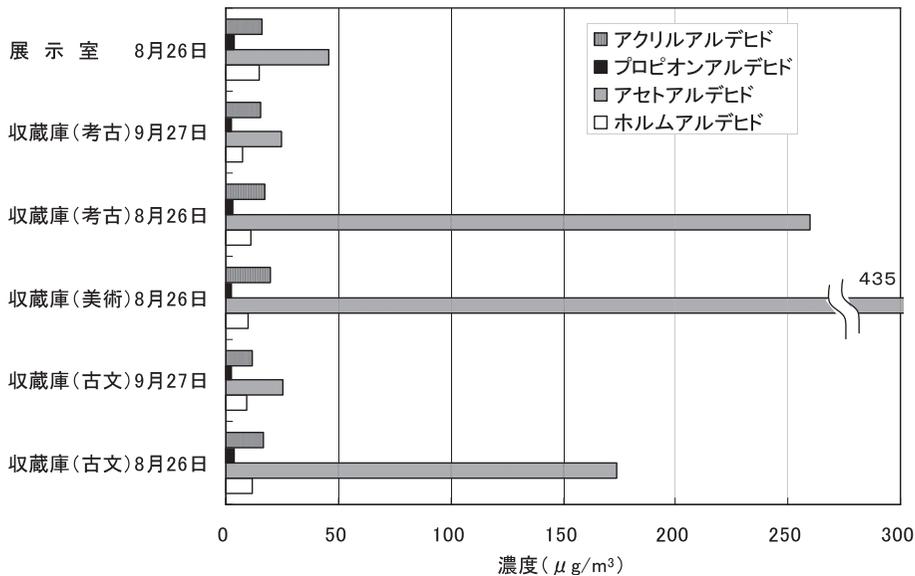


図2 アルデヒド類測定結果

4-3. VOCs

各測定点におけるGCMSクロマトグラムを図3に示す。保持時間から物質が定性されたものをクロマトグラム上に、また、トルエン濃度とトルエン換算全有機化合物濃度を図中に示した。3つの収蔵庫は同様な成分のピークが検出されている。保持時間11.7分に1-ドデセン(1-Dodecene)と思われるピークと、保持時間15分から18分にかけて木材由来のカジネン(Cadinene)、または、ムウロレン(Muurolene)と思われるテルペン類が検出され、収蔵庫は高沸点の化合物が多く占めている。これに対して、展示室は8月27日の測定ではわずかに高沸点のピークがみられるが、9月27日の測定ではそのピークは減少している。展示室では保持時間8.9分と9.0分に2-エチル-1-ヘキサノールが検出されており室内の床材などが発生源であることが示唆される。

各測定点におけるこれらのクロマトグラムのピーク高さから、トルエンに換算した全有機化合物濃度を比較すると、9月27日測定的全有機化合物は、収蔵庫(美術)が $173\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、収蔵

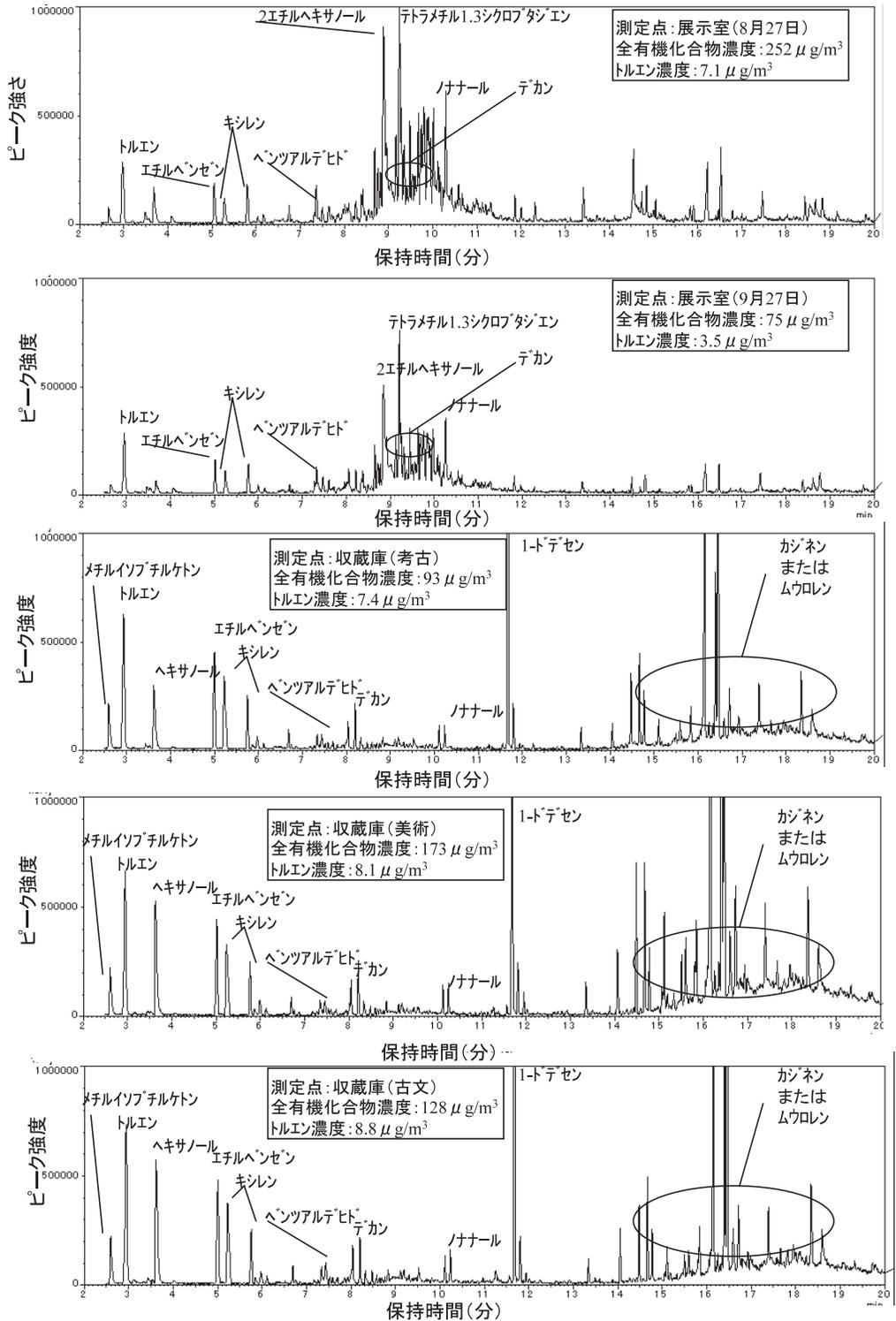


図3 GCMS クロマトグラム

庫（古文）が $128\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，収蔵庫（考古）が $93\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，展示室が $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ で，8月27日測定
の展示室が $252\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり，9月27日の濃度と比較すると収蔵庫（美術）>収蔵庫（古文）
>収蔵庫（考古）>展示室である。展示室は8月27日の測定結果との比較から1ヶ月経過する
ことで30%に減少している。同様にトルエン濃度は3つの収蔵庫で，収蔵庫（美術）が 8.1
 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，収蔵庫（古文）が $8.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，収蔵庫（考古）が $7.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，展示室が $3.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，8
月27日の展示室が $7.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。3つの収蔵庫でのトルエン濃度の差異は少なく，展示室
は1ヶ月経過することでトルエン濃度は半減している。

5. 考察

5-1. 空気質の比較

内装材料の違いによる空気質の性状を比較するために，GCMS クロマトグラムから以下の
ように分類した。

芳香族炭化水素：トルエン，キシレンに代表されるベンゼン環を有する化合物であり，主な
発生源は接着剤，塗料，木材保存剤である。

鎖式不飽和炭化水素： C_nH_{2n} で表せる炭化水素で，3つの収蔵庫に特異的に表れた保持時間
11.7分に表れるピークが1-ドデセンであると推定されることから分類項目とした。この物質の
由来は明らかではないが，合成パルプや合成パルプを含有する不織布に含まれている可能性が
あるとされている。

アルカン類： $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ で表せる鎖式飽和炭化水素であり，デカン類やテトラデカン類が相当
する。石油系の化合物で，油性ペイント，塗料，ワックスが発生源として考えられる。

テルペン類：木材成分にあたるピネン，リモネン類，ムウロレン，カジネン，ヒノキチオー
ルなどが知られている。今回の測定では，スギから発生するムウロレン，カジネンと推定され
る保持時間15分から18分にかけて表れる化学式 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ のピークが該当する。

アルコール・フェノール類：OH基を有するもので，有機酸に変化する可能性を有する。ブ
タナール，2-エチル-1-ヘキサノールが該当する。

アルデヒド・ケトン類：アルデヒド基，ケトン基を有する物質である。GCMS クロマトグ
ラムではメチルイソブチルケトン，ヘキサナール，ベンツアルデヒド，ノナナールなどが定性
される。アルデヒド類はホルムアルデヒド，アセトアルデヒド以外のものも，合板，集成材，
接着材に含まれる。木材のグルコースリグニンからの放散，アセトアルデヒドは木材とエタ
ノールの反応によって発生するとされている²⁾。

図3のGCMS クロマトグラムのピーク高さからトルエンに換算した濃度を分類に基づき合
計し棒グラフで示すと図4のようになる。また，図中には各成分割合を示した。図からわかる
ように，3つの収蔵庫と展示室は異なる成分割合で，空気質性状が異なる。収蔵庫ではテルペ
ン類の比率が高く，展示室はアルカン類が多く占めている。3つの収蔵庫では展示室にない鎖
式不飽和炭化水素が17%から24%占めている。これは保持時間11.7分のピークで1-ドデセン
と推定され，収蔵庫の給気の吹出し口には全域に気流が拡散するようにダクト状の不織布フィ
ルターを用いており，不織布に含まれている成分の放散影響が考えられる。

3つの収蔵庫で木質系由来のテルペン類を比較すると，収蔵庫（美術）は $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ で全体
の46%，収蔵庫（古文）は $41\mu\text{g}/\text{m}^3$ で32%，収蔵庫（考古）は $23\mu\text{g}/\text{m}^3$ で24%である。小国
産のスギを用いた収蔵庫（美術）が高く，八女産のスギを用いた収蔵庫（古文）と比較しても
高い。また，無機質系の内装材の収蔵庫（考古）は比率が低く，その原因は，床材だけがブナ
フローリングの木質系材料であり，そこからの放散が考えられる。一方，アルコール・フェノー

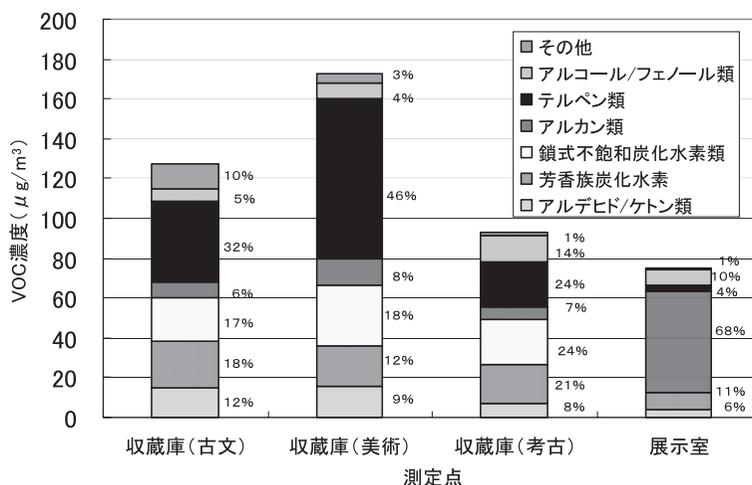


図4 VOCsの成分分類別濃度と割合

ル類の割合が高くなっているのが特徴といえる。

5-2. 空気清浄化

有機成分のうち、GCMS クロマトグラムの保持時間が短い成分は低沸点化合物であり、保持時間が長い成分は高沸点成分といえる。このクロマトグラムの情報から収蔵庫の空気清浄化について検討した。

収蔵庫の空気質は高沸点の木質系由来の成分が多く、これらは室内の粉じんに吸着し易く脱離しにくい。文化財に付着した粉じんが汚損に関与すると考えられるため清浄化をはかる必要がある。そこで、高沸点のVOCsは活性炭のような吸着剤で物理吸着により除去できることから、収蔵庫の循環空調機に活性炭フィルターを取り付けることにより、空気清浄化がはかれる。一方で、トルエンなどの低沸点の有機成分は、今回の展示室の1ヶ月間の濃度変動から減衰がみられることから、低沸点のものはシーズニング期間を設けることで清浄化がはかれる。

6. おわりに

今回の測定では、いずれの収蔵庫でも木質系材料から発生することが懸念されたホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、酢酸、ギ酸の濃度は低く良好な環境であった。特に、アセトアルデヒドは時間経過でその減少が確認された。

収蔵庫では、木材由来のテルペン類化合物が起因して木質系のおいしが感じられ、物質は同定されないが、その成分はスギから発生するとされるカジネン、ムウロレンと推定される。収蔵庫の内装材で比較すると、小国産のスギを使用した収蔵庫(美術)の割合が高く、続いて八女産のスギを使用した収蔵庫(古文)で、無機質系の材料を使用した収蔵庫(考古)の割合が低い。収蔵庫(考古)ではアルコール・フェノール類の割合が高いのが特徴である。

今回、3つの内装材の異なる収蔵庫の空気環境の違いを有機成分の比較をすることでその特徴が把握できた。今後は適切な収蔵庫の内装材選定のためのデータの蓄積をはかっていく。

謝辞：試料分析にあたり竹中技研、東北環境開発の協力を得た。ここに深謝する。

参考文献

- 1) 佐野千絵, 日下光彦, 三輪嘉六, 三浦定俊: 文化財収蔵庫用建材として使用される国産杉材の試験法に関する検討, 保存科学, 42, 63-69 (2003)
- 2) 黒崎陽介, 熊谷一清, 野口美由貴, 山本尚理, 水越厚史, 柳沢幸雄: スギ材を介したアセトアルデヒドの生成, 平成19年度室内環境学会研究発表梗概集, 168-169 (2007)

キーワード: 美術館・博物館 (museum); 収蔵庫 (storage); 室内環境 (indoor environment); 内装材 (interior materials); 空気質 (air quality)

A Comparison of the Air Environment in Storages with Different Interior Materials

Toshitami RO, Chie SANO and Kazutoshi KATO*

Wood is often used as interior material of storages to control indoor humidity. However, the influence of emission gas from wood is a concern. In this report, the indoor air quality of storages with different interior materials and air quality are compared. Measurement was carried out in three storages of Kyushu Historical Museum having different materials for walls and ceilings as shown below.

1. Storage using cedar from Oguni, Kumamoto
2. Storage using cedar from Yame, Fukuoka
3. Storage using mineral matter-based humidity control material

The flooring of the three storages are the same, it being beech.

Acetic acid, formic acid and aldehydes which influence the deterioration of cultural heritage, as well as volatile organic compounds, which are index material for indoor air pollution, were measured. Acetic acid and formic acid were analyzed by IC method, aldehydes by HPLC method, and volatile organic compounds by GCMS method.

As a result, the following were found.

1. Formaldehyde, acetaldehyde, acetic acid and formic acid concentrations predicted to have been emitted by wood were low.
2. Many terpene compounds emitted by wood were detected. The concentration ratio of terpene in the storage using cedar from Oguni was higher than that in the storage using cedar from Yame.
3. The organic components detected by GCMS method can be used to compare the air quality of storages.

The actual indoor measurements discussed in this paper are effective in selecting interior materials for storages.

* Kyushu Historical Museum