

〔報告〕 桐箱，キリ材から放散する有機酸と鉛金属への影響

古田嶋 智子・犬塚 将英

1. はじめに

鉛金属（以下，鉛）による装飾が施された資料には，鉛の腐食により表面に白い粉状物質の生成や層状に剥離するといった劣化が確認されることがある。鉛は，周囲の環境によって容易に腐食が進行する。鉛の腐食を引き起こす環境要因として，湿度や化学物質が挙げられる。鉛に影響を及ぼす化学物質には酢酸^{1,2)}，ギ酸²⁾，ホルムアルデヒド^{2,3)}が知られており，ヒノキチオール⁴⁾も鉛顔料を変質させることが報告されている。これらの化学物質は無垢の木材や木質材料，そして接着剤などから放散される。

今回，鉛の装飾部に白い生成物が確認された，ある美術館の所蔵資料（以下，資料A）の収蔵環境を調査する機会を得た。資料Aとその保管環境については，次章に詳述する。資料Aは，通常は二重の桐箱に収められている。桐箱の材料であるキリ材（*Paulownia* spp.）は，落葉広葉樹で古くから日本でも栽培されており，家具類や楽器類，箱物などの材料として広く使用されている。桐箱は，キリ材が持つ性質やその工法により箱内の湿度変化を緩和する機能を有し⁵⁾，湿度変化を嫌う資料の保存に適していることから，文化財分野でも古来より資料を収める箱として用いられてきた。一方で，新しい桐箱からは有機酸が放散することがあり，使用に際して注意が促されている⁶⁾。しかし，桐箱から放散する化学物質の詳細は不明であり，時間が経過した桐箱からの放散に関する報告もない。

漆芸作品における鉛の装飾の腐食については，室瀬らにより鉛の装飾で表面処理に用いる薬液を塗布した鉛板と未塗布の鉛板を作製し，漆風呂にて保管した結果，塗布，未塗布の両鉛板ともに白色物質が生成したという報告がある⁷⁾。この白色物質は，保管していた漆風呂に用いられているスギ材から放散する化学物質によって生成した可能性を示唆している。

木材からの放散化学物質やその影響については，Oikawaらにより木材から放散する化学物質の分析，及び腐食試験が実施されており⁴⁾，1年間枯らしたキリ材（国産）から酢酸の放散があることが確認されている。また，6か月間枯らしたベイスギ材（カナダ産）で酢酸とヒノキチオールを，同じく6か月間枯らしたスギ材（国産）から酢酸の放散が確認されている。同じ木材を用いた腐食試験は，鉄，銅の2種の金属，また鉛を主成分とする顔料の密陀僧（PbO），鉛白（ $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ），鉛丹（ Pb_3O_4 ）など7種の顔料に対して実施されており，密陀僧がキリ材からの放散化学物質によって白く変化したことが報告されている。しかし，鉛自体の試験例はないため，キリ材からの放散化学物質が鉛に及ぼす影響は調べられていない。また，鉛上に生成された白色物質は，少量であったため同定はされていない。その他，ヒバ材からはヒノキチオールの放散があることも知られている⁸⁾。

鉛の腐食により生成する白色物質については，酢酸，ギ酸による腐食試験が実施されており，酢酸による曝露では plumbonacrite ($\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6\text{O}$)^{1,2)}，ギ酸では lead(II) formate ($\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2$) が生成したとする報告がある²⁾。ホルムアルデヒドでは，plumbonacrite, hydrocerussite ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), lead oxide (PbO) が鉛に生成すると報告されているが³⁾，酢酸などと比較してホルムアルデヒドが鉛に与える影響は小さいとされている^{2,3)}。上述した室

瀬らは、鉛板に生成した白色物質は hydrocerussite と lead carbonate hydroxide hydrate ($3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、そして薬液由来と考えられる lead(II) sulfate (PbSO_4) であったことを報告している⁷⁾。Oikawa らは、酢酸を用いた腐食試験により生成した白色物質は $3[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ であったことを報告している⁴⁾。また、脱酸素剤の影響により、密陀僧に plumbonacrite が生成したとする研究報告もある⁹⁾。いくつかの先行研究では、plumbonacrite は時間をかけてより安定な状態である hydrocerussite へと変化する可能性が指摘されている^{1,10)}。

これらの先行研究の結果から、酢酸、ギ酸といった有機酸が資料を収める収蔵庫や桐箱から放散しているとすれば、鉛の装飾に白色物質の生成を引き起こす要因となる。しかし、これまで桐箱から放散する化学物質に関する詳細や、キリ材から放散する化学物質が鉛に与える影響についての報告はない。本研究では、鉛の腐食が確認された資料Aの腐食の生成要因を検討するために、その収蔵環境及び収納する桐箱から放散する化学物質の調査を実施した。そして、調査の結果を踏まえて、放散試験により桐箱の材料であるキリ材から放散する化学物質を確認し、腐食試験によりキリ材から放散する化学物質が鉛や他の金属に与える影響と腐食生成物について調査した。

2. 資料Aと収納する桐箱、その保管環境

資料Aは、18世紀に日本で制作された、かぶせ蓋の形式の蒔絵硯箱 (19×20.7 cm 高さ4.3 cm) であり、蓋表や身の内部や底部に板状の鉛による装飾が施されている。資料Aは数年前まで1年に1ヶ月程度の頻度で展示されていたが、現在は展示されていない。資料の状態は展示の都度を確認し、以前より鉛の装飾部に白い生成物が確認されていたが、4年ほど前に鉛の装飾部表面に白い粉状生成物の剥落が生じていることが確認された。所蔵館では、他にも鉛の装飾が施された資料を所有しているが、資料Aにのみ顕著な変化が確認されている。

資料Aは二重の桐箱に収められ、外箱 (265×275 mm 高さ145 mm) は二方棧蓋、内箱 (240×255 mm 高さ100 mm) はかぶせ蓋の形式である。所蔵館からの聞き取り調査によると、両桐箱は所蔵当時 (およそ60年前) には既に使用されており、制作年代は江戸時代と推定される。

資料A、そして資料Aを収めた桐箱を保管する収蔵庫は、24時間空調が稼動しており、温湿度は $24 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $58 \pm 5\% \text{ rh}$ に制御されている。収蔵庫の壁、床には国産のヒバ材、収納棚にはスギ材が用いられている。また、所蔵館からの聞き取り調査によると、資料Aは現在の収蔵庫に35年前に移されており、それより以前に収蔵されていた旧収蔵庫では湿度制御が困難であった。しかし、資料Aが現在の収蔵庫へ移動してから35年が経過しており、最近になって確認された腐食の要因が旧収蔵庫による湿度の影響だけとは考えにくく、要因は他にもあると考えられた。

3. 試験方法

3-1. 桐箱から放散する化学物質の分析と収蔵庫内の空気質調査

腐食が確認された資料Aは、展示や調査が行われていない時は桐箱に収めて収蔵庫に保管されていることや資料Aにのみ顕著な変質が確認されたことから、腐食の生成が収蔵環境や資料Aを収納する桐箱に起因する可能性があると考えた。そこで、資料Aを収納する桐箱2点から放散する化学物質の分析と、それらを収蔵する収蔵庫の空気質調査を実施した。

3-1-1. 桐箱から放散する化学物質の捕集

空気の捕集方法は、JASO M902:2018¹¹⁾に準じた。試験で使用するサンプリングバッグ（以下、バッグ）(500×650 mm 30 L)は、事前の準備として、バッグ内の不純物を排除するために、バッグに窒素を入れて封をし、80℃の恒温槽に30分間置いた後に取り出してバッグ内空気を排出するという作業を3回実施した。

空気の捕集は、資料Aを収納する桐箱、外箱と内箱（図1）の蓋と身を分けてバッグに収め、バッグの端部を熱圧着により封じた。その後、桐箱表面における周囲空気の吸着脱離や室内空気が分析結果に影響を及ぼさないように、バッグ内の空気をポンプで排出し、窒素（95%）（15 L）で置換した。この状態でバッグを23時間静置し、その後にバッグ内の空気を捕集液（超純水）に10.0 L、捕集管（TENAX-TA）に3.0 L、ポンプで吸引して捕集した。桐箱からの空気の捕集は、収蔵庫とは別の建物にある作業室で行った。桐箱からの空気の捕集とあわせて作業室内の空気を捕集液に約180.0 L、捕集管に3.0 Lを捕集した。捕集した捕集液と捕集管は東京文化財研究所に持ち帰り、3-1-3に示す分析に供した。

3-1-2. 収蔵庫空気質調査

資料Aを収蔵する収蔵庫内の空気質調査は、資料Aが置かれている棚の付近に空気捕集用のポンプを設置し、捕集液に約180.0 L、捕集管に3.0 Lを捕集した。

3-1-3. 捕集空気の分析

捕集液は、空気中の酢酸、ギ酸の測定に用いた。分析装置はイオンクロマトグラフ（Dionex ICS-5000）を用いた。分析は、カラム IonPac[®] AS20（4×250 mm）を使用し、オープン温度は30℃、溶離液は水酸化カリウム水溶液を用いた。溶離液濃度はグラジェントにより0.003 mol/Lで6分間保持の後、15分までに0.030 mol/Lに上昇、15分から20分までに0.040 mol/Lに上昇、その後23分まで0.040 mol/Lの設定とした。流量は1.0 mL/min、試料導入力25 μL、検出には電気伝導度検出器を用いた。測定により得られた酢酸、ギ酸濃度は、採取空気量で除して空気中の酢酸、ギ酸濃度として算出した。

捕集管は、空気中の揮発性有機化合物（VOC）の測定に用いた。分析装置には加熱脱着装置（MARKES UNITY2）を備えたガスクロマトグラフ質量分析計（Agilent 7890A/5975C）を用いた。捕集管からの化学物質の脱離は、一時脱離温度280℃（15分）、二次脱離温度10℃-280℃（3分）の条件で行った。分析は、カラム BGB-1（0.25 mm×30 m 膜厚0.25 μm）を使用し、オープン温度は40℃で4分間の保持の後、昇温速度3℃/minで130℃まで昇温、その後15℃/minで270℃まで昇温の設定とした。キャリアガスはHe、流速は2 mL/min、イオン化モードはEI（70 eV）、測定モードはSCAN（m/z 33-400）とした。VOCの同定は、ガスクロマトグラフ質量分析計に付属のライブラリ（NIST）による検索にて行った。VOCの各化合物の濃度は、濃度が既知であるトルエンの測定面積から換算して求めた。

3-2. 放散試験

桐箱からの化学物質の放散は、構成する材料に起因する可能性があると考えられた。一般的に桐箱を構成する材料には、キリ材、キリ材を貼り合わせる接着剤、木釘、やけ防止のための砥の粉、艶出しのための蠟、さらに塗りの桐箱では漆などが用いられている。資料Aを収納する桐箱は、少なくとも60年以上の年月が経過していることから、構成材料の中で化学物質を放散する可能性が最も高いのは表面積が大きいキリ材であると予測した。そこで、キリ材の試料



図1 資料Aを収納する桐箱（奥から内箱（蓋），（身），外箱（身），（蓋））

を用いて、キリ材から放散する化学物質を確認する放散試験を実施した。

3-2-1. 試料

試験に供したキリ材は、材木店より購入した福島県産の材で、購入時に粗木より試験用サイズ（120×100 mm 厚さ15 mm（1枚あたり））に切り出し、木口面以外はプレーナーを掛けて表面を新たに削り出した状態とした。キリ材は、試験までは緩衝材で包んで保管しており、試験前の枯らし処理は実施していない。放散試験を実施する際には、試料負荷率（試料表面積と試験チャンバー容積の比）約 $2.2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ となるようにキリ材の枚数を調整¹²⁾し、試料数は2とした。各キリ材の木口面、裏面はアルミホイルで覆い、表面から放散する化学物質のみを測定対象とした。

3-2-2. 試験概要

放散試験は、JIS A1901：2015小型チャンバー法¹²⁾を用いて行った。空気を流通させるための流出入口が設けられたSUS製の小型チャンバー（350×350×300 mm（36.75 L）、以下、チャンバー）に、試験開始12時間以上前より試料を設置し、チャンバー開口部を上向きにし、間にゴムパッキンを挿入してアクリル板でふさぎ、恒温槽内（23℃、50% rh）に設置した（図2）。チャンバーへの供給空気は、化学吸着剤、除塵フィルタを通し、湿度調整のために空気の一部を蒸留水中でバブリングして加湿し、乾燥空気と混合してチャンバーへ供給した。供給空気の温湿度は、チャンバー手前に設置した温湿度ロガーにて計測した。チャンバーの換気回数は0.5回/hとなるように供給空気流量を調整した。

チャンバー内空気の捕集は、チャンバー下流に設置したポンプにて吸引し、捕集液（超純水）に54.0 Lを捕集した。試験時以外、試料はチャンバーから取り出し、放散試験の環境条件に近い23℃、52% rhの環境下で保管した。試験は一定の間隔をおいて継続し、29日目まで実施した。捕集液の分析方法は、3-1-3と同様である。

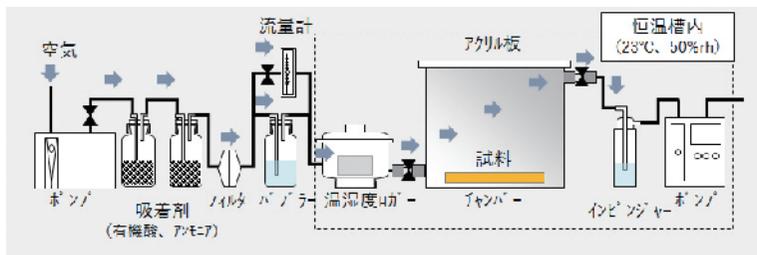


図2 放散試験装置概要

3-3. 腐食試験

博物館では内装材料が金属資料へ与える影響を確認するために、腐食試験として Oddy test¹³⁾ が実施されることがある。本試験も Oddy test の方法を用いて、キリ材から放散する化学物質が鉛や他の金属に与える影響を調査した。

試験では、ガラス容器の中央にキリ材を入れたビーカーを設置し、事前にアセトンを用いて超音波洗浄した銀、銅、鉛の各金属試験片 (10×20 mm) をビーカーの縁に静置した。ガラス容器には、内部の相対湿度がほぼ100% rh となるように、イオン交換水 2 mL を添加して密栓し、これを試験体として計5点の試験体を作製した。試験体は60℃に設定した恒温槽内に設置し、1、2、4、6、8週間後に一点ずつ取り出し、中の金属試験片について目視観察、重量測定、測色、X線回折分析を行った。また、対照の試験体としてキリ材を設置しない試験体を5点作製し、キリ材入りの試験体と同時に一点ずつ取り出した。試験に用いたキリ材は、放散試験のキリ材と同じ材から15×25 mm 厚さ15 mm に切り出して使用した。なお、本試験では1か月の枯らし期間を経たキリ材を使用することでキリ材からの化学物質放散量を減らし、腐食生成速度が過大になることを抑制して腐食の生成過程を確認できるようにした。

重量測定は、試験体から取り出した各金属試験片をシリカゲルが入ったデシケータ内で30分間静置し、その後に各金属試験片の重量を測定した。

測色には、分光測色計 CM-2500d (KONICA MINOLTA, 測定径 8 mm φ, 光源 D65, 観察条件10°視野, 正反射光処理 SCI) を用いた。

X線回折分析では、X'Pert PRO (Panalytical) を用いて金属試験片表面に生成した腐食生成物の同定を行った。X線管球は Cu ターゲット、管電圧は40 kV、管電流は10 mA とし、ステップ角度 $\Delta\theta$ を0.0020°, 2θ の測定範囲を5°~70°とした。分析の際、一つの金属試験片上で腐食生成物の状態や色が異なる箇所を目視観察で確認された場合には、一つの試験片について複数箇所 (1~4箇所) の分析を行った。

4. 結果と考察

4-1. 桐箱から放散する化学物質と収蔵庫内の化学物質濃度

桐箱から捕集した空気中の化学物質は、式1を用いて¹⁴⁾ バッグに入れたそれぞれの桐箱の蓋、または身あたりから放散した値 (バッグ値) として算出した。

$$W = C \times V_s \quad (\text{式1})$$

ここで、 W : バッグ値 (μg)、 C : 化学物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 V_s : バッグへのガス封入量 (m^3)。

さらに式2を用いて¹⁴⁾、各桐箱の蓋、または身あたりの放散量を求めた。

$$M_w = \frac{W_{(t)}}{t} \quad (\text{式2})$$

ここで、 M_w : バッグでの空気捕集方法における放散量 ($\mu\text{g}/\text{h}$)、 $W_{(t)}$: ある時刻におけるバッグ値、 t : バッグ内に桐箱の蓋、または身を収めてからの経過時間 (h)。

そして、比較のために式2により求めた放散量を各桐箱の蓋、または身の表面積で除して、バッグでの空気捕集方法における単位面積あたりの放散速度とした。なお、内箱(身)の側面、外箱(蓋)の裏面は平面ではないが、ここでは平面として計算した。

捕集液の分析による桐箱からの酢酸、ギ酸の放散速度とバッグ値、及び各室の濃度を表1に示す。内箱、外箱の蓋、身ともに酢酸の放散を確認した。ギ酸は、内箱の蓋と身で確認された。また、試験を実施した作業室からも酢酸、ギ酸を確認した。作業室とバッグでは空気捕集の方法が異なるため単純には比較はできないが、作業室の化学物質濃度はバッグ値に換算すると酢酸で1 μg 、ギ酸で1 μg 以下となり、酢酸は内箱、外箱のバッグ値に影響を与える値ではないと言える。ギ酸は、作業室のバッグ値と近似しており、残留などの影響によって検出された可能性も考えられた。これらのことより、2点の桐箱からは酢酸の放散があることが示された。

収蔵庫では酢酸、ギ酸が検出された。鉛は、周囲の酢酸濃度が430 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えると腐食が進行することが報告されており¹⁾、この濃度と比較すると収蔵庫で確認された酢酸濃度は鉛に急激な変化を及ぼす濃度ではないと考えられる。

捕集管によるVOCの分析では、0.1 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ よりも大きい放散速度を示した化学物質は内箱、外箱ともにトルエン、1,4ジクロロベンゼン、3-Heptene、2,2,4,6,6-pentamethylのみで、どれも0.5 $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以下と非常に小さい値であった。また、収蔵庫からは、ヒバ材から放散されるというヒノキチオールは検出されなかった。

4-2. 放散試験

放散試験により得られた化学物質濃度は、吸引空気量で除して空気中の化学物質濃度に換算し、式3を用いて試料から放散する化学物質放散速度とした。バックグラウンド濃度は試験前に測定した空のチャンバー内濃度を用いた。

表1 桐箱からの酢酸、ギ酸の放散速度とバッグ値、及び室内濃度

	化学物質放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) (バッグ値 (μg))				室内化学物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	内箱 (蓋)	内箱 (身)	外箱 (蓋)	外箱 (身)	作業室	収蔵庫
酢酸	2 (13)	2 (10)	2 (7)	1 (6)	49	187
ギ酸	≤ 1 (1)	≤ 1 (≤ 1)	- (ND)	- (ND)	7	1

ND: 非検出

温湿度: 作業室22.7 $^{\circ}\text{C}$ (± 0.3), 63% rh (± 1), 収蔵庫24.6 $^{\circ}\text{C}$ (± 0.2), 65% rh (± 1)

$$EF = (C - C_0) \frac{Q}{S} \quad (\text{式 3})$$

ここで, EF : 化学物質放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), C : 化学物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), C_0 : バックグラウンド濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), S : 試料表面積 (m^2), Q : チャンバーへの供給空気流量 (m^3/h).

放散試験の結果, 試料としたキリ材から酢酸とギ酸の放散が確認された。キリ材から放散される化学物質としてはこれまでに酢酸が確認された報告があるが⁴⁾, 今回は酢酸に加えてギ酸の放散を確認した。

2 試料の試験開始から29日目までの酢酸, ギ酸の放散速度推移を図3に示す。酢酸の放散は, 試験1日目に平均で $1202 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ と非常に大きい値を示したが, 時間の経過と共に減少して29日目には $194 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ となり, 1日目の放散速度から約84%減少した。ギ酸は, 1日目の $60 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ から29日目には $9 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ となり, 1日目の放散速度から約85%減少した。木材からの酢酸の放散は, 時間の経過と共に放散速度が減少するが¹⁵⁾, ある時間経過後は減少幅が小さくなり, 大きな変化がない状態が継続する。試料としたキリ材も, 酢酸は22日目と29日目ではほぼ同じ放散速度を示し, ギ酸は7日目以降放散速度の減少はほとんど見られなくなった。この結果から, 試料としたキリ材からの酢酸, ギ酸の放散は, 今後は減少幅が小さくなり, 長期的に継続することが予測される。

4-3. 腐食試験

4-3-1. 目視観察

腐食試験による各金属試験片の様子を図4に示す。銀の試験片は, 対照試験体の対照 (Ag), キリ材入試験体のキリ (Ag) とともに, 試験期間中を通して大きな変化は見られなかった。銅は, 2, 4 週目の対照 (Cu) の縁周辺部に黒色化を確認した。キリ (Cu) は, 8 週目で試験片の光沢にやや翳りがみられた。鉛は, 対照 (Pb) で1 週目より試験片全体に黄色い変色を確認した。変色は6 週目まで続き, 6 週目には黄色みが強くなった。8 週目には試験片上に白い粉状物質が確認された。キリ (Pb) は, 1 週目より試験片上に白い粉状物質が確認された。白い粉状物質は, 試験期間が長くなるにつれて厚みを持つようになり, 6 週目以降は白い粉状物質に混ざって黄色い物質が気泡のような状態で白い粉状物質上に散見されるようになった。また, 8 週目のピーカー内には, 鉛試験片の下のあたりに白い塊が付着していた。

試験中のガラス容器内は高湿度 (100% rh) であったと想定され, その影響と考えられる変質が対照 (Cu) や対照 (Pb) の金属試験片で見られた。その中で, キリ (Pb) の腐食による

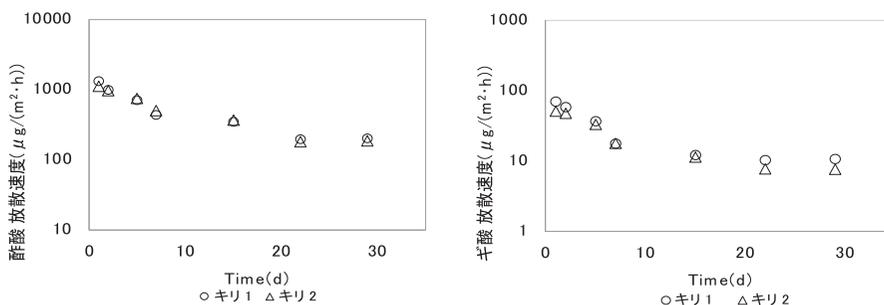


図3 キリ材からの酢酸, ギ酸放散速度推移

変質の様子は、明らかに他の金属試験片、そして対照試験片である対照 (Pb) と異なっており、キリ材から放散する化学物質が鉛に対して与える影響が非常に大きいことを確認した。

4-3-2. 重量変化

腐食試験における金属試験片の重量変化は、試験前に測定した各金属試験片重量との比較による増減率として示した。増減率は式4より算出した。

$$\text{増減率 (\%)} = \frac{(\text{試験後の試験片重量 (g)} - \text{試験前試験片重量 (g)})}{\text{試験前試験片重量 (g)} \times 100 \quad (\text{式 4})$$

キリ材入試験体のキリ (Ag)、キリ (Cu) では、試験期間中の増減率の変化が小さかったが、キリ (Pb) は増減率が1週目から上昇し、6週目には5.2%に至った (図5)。そして、8週目にはキリ (Pb) の増減率が-4.9%となり、重量の減少を示した。対照試験体の各金属試験片では、どれも試験期間中を通して増減率の変化が小さかった。

キリ (Pb) に見られた増減率の上昇は、1週目より確認された白い粉状の生成物によるものであり、時間の経過に伴い生成物量が増加していることを示している。8週目の増減率の減少は、8週目のキリ材入試験体のピーカー内に白い付着物を確認していることから、腐食の進行によって生成物の一部が剥落し、金属試験片の重量減少に至ったと考えられる。この結果より、キリ材から放散する化学物質により生成する鉛の生成物は、少なくとも本試験で実施した

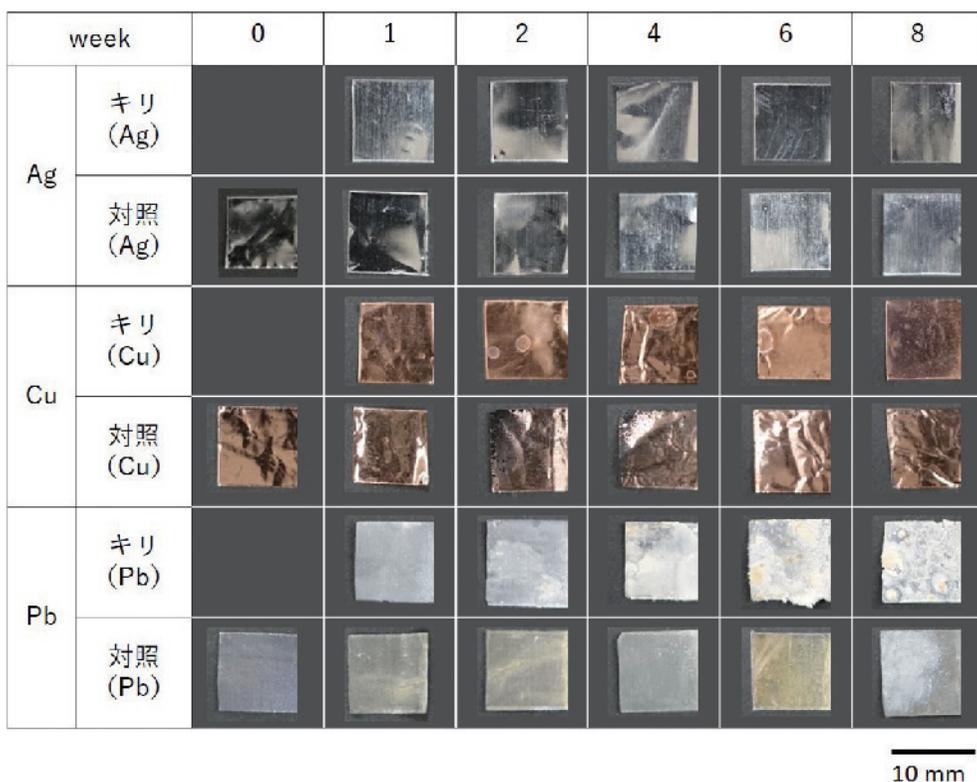


図4 腐食試験による各金属試験片の変化

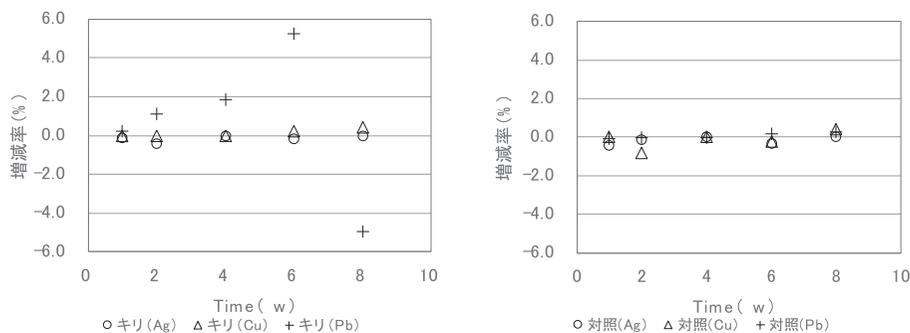


図5 腐食試験による各金属試験片の重量増減率 (左:キリ材入, 右:対照)

8週目までは, 増加し続けることを確認した。

4-3-3. 色変化

腐食試験における金属試験片の色の測定値は, 金属試験片の表裏4箇所の平均値を用い, $L^*a^*b^*$ 表色系で表示し, 試験開始前からの変色の度合を $\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$ の式より算出した。金属試験片の色変化 ΔE^* を図6に示す。銀は, キリ (Ag) と対照 (Ag) とともに1週目の ΔE^* 値から大きな変化はなかった。銅は, キリ (Cu), 対照 (Cu) とともに ΔE^* 値が4週目まで上昇し, 4週目以降はそれぞれ近似した値となり変化が小さくなった。また, 両試験片は, 試験期間を通して ΔE^* が近い値を示した。鉛は, キリ (Pb) で ΔE^* 値が時間の経過とともに4週目まで上昇し, 銅と同様に4週目以降は変化が小さくなった。対照 (Pb) は, キリ (Pb) と比べると変化は小さいが, 6週目まで徐々に ΔE^* 値が上昇した。

銅では, 対照とキリ材入試験体の ΔE^* の推移が類似し, またどの週においても ΔE^* 値が近似していたことから, この色変化はキリ材の影響ではなく銅自体の時間経過に伴う色変化と考えられる。対して, 鉛はキリ (Pb) でのみ大きな色変化が生じており, これは白い腐食生成物によって生じた色変化である。

4-3-4. X線回折分析

図7(a)に対照 (Pb) の試験前, 1, 2, 4, 6, 8週間後のX線回折スペクトルを示す。試験前の分析ではPbの検出量の割合が高かったが, 1週間以降に取り出した試験片についてはPbOとPb₅O₈の検出量が増加した。対照 (Pb) でPbOとPb₅O₈が検出されたのは, 高湿度環境下において鉛試験片表面で酸化反応が進んだためと考えられる。

図7(b)にキリ (Pb) についての1, 2, 4, 6, 8週間後のX線回折スペクトルを示す。同一試験片で複数箇所での分析を行った場合には, 白色の粉状物質についての分析結果を選択し, 図7(b)を作成した。対照と同様に, Pb, PbO, Pb₅O₈が検出されたが, 4週間後からはPb₁₀(CO₃)₆(OH)₆O (plumbonacrite) のリファレンスデータと良く一致するピークが検出された。よって, この腐食試験でも, 先行研究による酢酸を用いた腐食試験の結果^{1,2)}と同様の結果が得られた。

銀, 銅の金属試験片については, キリ材の有無に関わらず, いずれの試験片についても銀, 銅のみが検出され, 腐食生成物は検出されなかった。

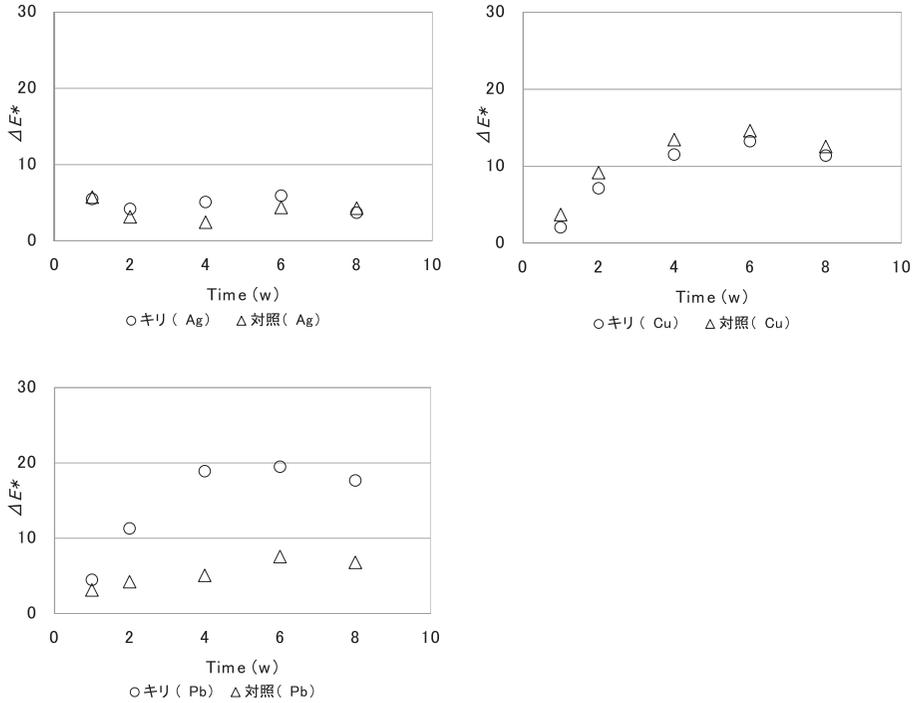


図6 腐食試験による各金属試験片の色変化 (上左: Ag, 上右: Cu, 下左: Pb, それぞれキリ材入と対照)

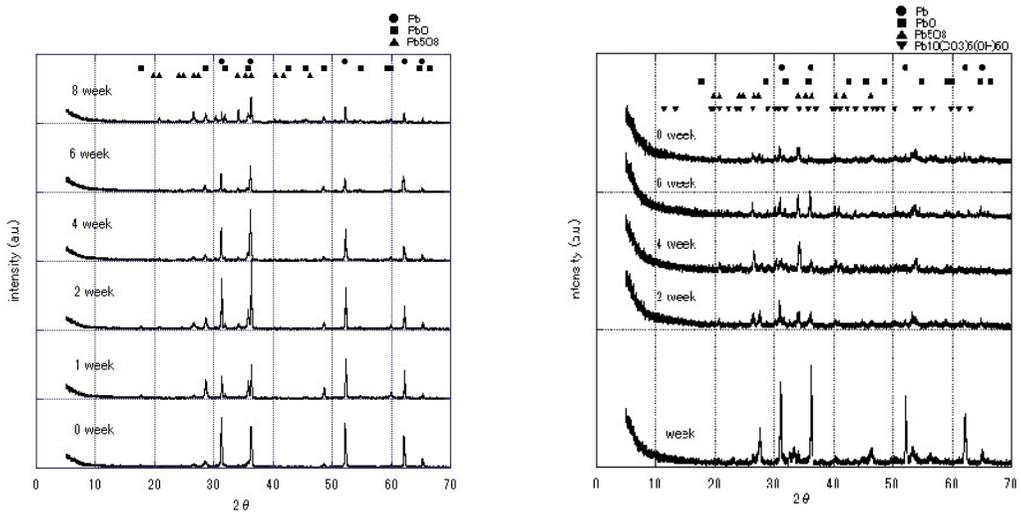


図7 鉛の試験片についてのX線回折分析の結果。(a)対照, (b)キリ材入のX線回折スペクトル。各図上の●, ■, ▲, ▼はそれぞれPb, PbO, Pb₅O₈, Pb₁₀(CO₃)₆(OH)₆Oのピーク位置を示す。

5. まとめ

鉛の腐食が確認された資料Aを収納する桐箱から放散する化学物質の分析を行った結果、桐箱から酢酸が放散していることが確認された。

桐箱の材料であるキリ材を用いた放散試験を行ったところ、キリ材から酢酸とギ酸が放散することがわかった。また、キリ材からの酢酸とギ酸は、時間の経過と共に放散速度は減少するが、長期的に放散が継続することが示唆された。

キリ材を用いた腐食試験では、キリ材から放散する化学物質によって鉛試験片の色や重量が大きく変化し、腐食により白い粉状物質が生成することが確認された。X線回折分析により、この鉛の白い生成物は plumbonacrite ($\text{Pb}_{10}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6\text{O}$) であることがわかった。これは、先行研究^{1,2)}で示される酢酸による腐食試験の結果と一致するものであった。

ただし、plumbonacrite は hydrocerussite ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) に至る中間生成物であるという指摘があることから^{1,10)}、より長期間の試験を検討する必要がある。また、木材からの化学物質の放散は、木材の産地などによって異なる可能性があり、また長期間経過したキリ材からの放散についても実証が必要なため、今後、試験数を増やして慎重に考察する必要がある。

本研究では、資料Aで確認された白い粉状物質の生成要因の一つの可能性として、収納する桐箱からの酢酸放散を取り上げ、試験的にキリ材を用いてその影響を検討したが、白い粉状物質の生成要因の解明には資料Aや鉛の装飾技法による影響、これまでの展示・收藏環境などについても十分な調査と考察が必要と考える。さらに、鉛の腐食の要因は、資料が置かれた環境により異なるため、今後、類似した事例研究を積み重ね、慎重に検討をしていきたい。

謝辞

本研究の実施にあたり、ご協力をいただきました石川県立美術館 村瀬博春氏、高嶋清栄氏、文化庁 伊東哲夫氏、多比羅菜美子氏に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Tétreault, Jean, Sirois, Jane, Stamatopoulou, Eugénie: Studies of Lead Corrosion in Acetic Acid Environments, *Studies in Conservation*, 43, 17-32 (1998)
- 2) Tétreault, Jean, Cano Emilio, van Bommel, Maarten, Scott, David, Dennis, Megan, Barthés-Labrousse, Marie-Geneviève, Minel, Léa, Robbiola, Luc: Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours, *Studies in Conservation*, 48, 237-250 (2003)
- 3) Raychaudhuri, Michele R., Brimblecombe, Peter: Formaldehyde oxidation and lead corrosion, *Studies in Conservation*, 45, 226-232 (2000)
- 4) Oikawa, Tadashi, Matsui, Toshiya, Matsuda, Yasunori, Takayama, Teruko, Niinuma, Hitoshi, Nishida, Yasuyo, Yatagai, Mitsuyoshi: Volatile organic compounds from wood and their influences on museum artifact materials I. Differences in wood species and analyses of causal substances of deterioration, *Journal of Wood Science*, 51(4), 363-369 (2005)
- 5) 三浦定俊：保存箱内の温湿度変化、表具の科学、東京文化財研究所、125-136 (1977)
- 6) 木部徹：小規模なアーカイブでもできる紙媒体資料への予防的保存手当て、国立女性情報アーキビスト入門講座配布資料、埼玉、2010/10/28、https://nwec.repo.nii.ac.jp/?action=repository_action_common_download&item_id=8720&item_no=1&attribute_id=22&file_no=1 (2018/

11/25参照)

- 7) 室瀬祐、田口智子、桐野文良、小池富雄、室瀬和美：漆芸文化財における鉛装飾の劣化と保存に関する研究—保存環境による鉛の劣化とその抑制について—、文化財保存修復学会第38回大会研究発表要旨集、202-203 (2016)
- 8) 谷田貝光克：木材の化学組成と変化、木材科学ハンドブック、岡野健、祖父江信夫編、朝倉書店、323-327 (2006)
- 9) 木川りか、宮沢淑子、朽津信明、佐野千絵、山野勝次、三浦定俊：脱酸素剤の文化財顔料等に及ぼす影響、保存科学、37、23-33 (1998)
- 10) Justo-Estebrenz, A., Herrera, L.K., Sigüenza, B., Jiménez de Haro, M.C., Justo, A. Laguna, O: Study of the corrosion products of the lead blocks from the historical organ Jean Pierre Cavallé of Vinça, France, Proceedings of the international congress on Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage, Santiago de compostela, Spain, 2012/10/2-5, Taylor & Francis Group, 131-134 (2013)
- 11) JASO M902 2018：自動車部品－内装材－揮発性有機化合物（VOC）放散測定法、公益社団法人自動車技術会
- 12) JIS A1901 2015：建築材料の揮発性有機化合物（VOC）、ホルムアルデヒド及び他のカボニル化合物放散測定法—小型チャンバー法
- 13) Bamberger, Joseph A., Howe, Ellen G., Wheeler, George: A variant Oddy test procedure for evaluating material used in storage and display cases, Studies in Conservation, 44, 86-90 (1999)
- 14) 達晃一、田辺新一、星野邦広、佐藤勝二：サンプリングバッグを用いた揮発性有機化合物の放散測定に関する研究、日本建築学会環境系論文集、73(629)、911-916 (2008)
- 15) 古田嶋智子、呂俊民、佐野千絵：41453博物館で用いる木質材料からの酢酸放散低減に関する研究、日本建築学会大会学術講演梗概集、宮城、2018/9/4-6、945-946 (2018)

キーワード：鉛腐食生成物 (lead corrosion product)；桐箱 (*kiri-bako*)；酢酸 (acetic acid)；ギ酸 (formic acid)；放散試験 (emission test)

Organic Acid Emission from *Kiri-bako* and *Kiri* and Influence on Lead

Tomoko KOTAJIMA and Masahide INUZUKA

White corrosion is often observed on artifacts decorated with lead. The authors investigated one such artifact (sample A) that suffers white corrosion. The sample is normally stored in two *kiri-bako*, wooden boxes made with *kiri* (*paulownia* spp.).

The purpose of the present study was to identify the primary environmental factor for white corrosion on sample A. For this purpose, the following tests were conducted.

Test 1: detecting emission gas from *kiri-bako* for sample A.

Test 2: analyzing gas emitted from *kiri* material to clarify whether *kiri* is the source of carboxylic acids.

Test 3: conducting the Oddy test using *kiri* material to observe influence on lead and other metal coupons.

Acetic acid emission from *kiri-bako* for sample A was confirmed by Test 1. Large emission of acetic acid and formic acid from *kiri* material was found in Test 2. White corrosion was produced on lead coupon with *kiri* material on Test 3 after a week. This lead coupon was weighed and discolored. By XRD, the white corrosion was identified as plumbonacrite which may be followed by the formation of hydrocerussite. From these results, it may be said that one of the reasons for white corrosion on sample A is acetic acid emitted from *kiri-bako*.