

〔報告〕 鉛金属の腐食と空気環境との関係についての調査事例

犬塚 将英・古田嶋 智子・高橋 佳久・紀 芝蓮

1. はじめに

文化財を構成している材質として、合金を含む様々な種類の金属が存在する。その中で、鉛は柔らかく加工をしやすいため、美術工芸品に装飾を施すために使用されたり、現代アートの作品では素材として用いられることもある金属である。しかし、いくつかの先行研究^{1~3)}で確認されているように、鉛は空気中に含まれる化学物質や高湿度等の環境要因によって腐食しやすい金属としても知られている。鉛の腐食を促進させる代表的な化学物質として、具体的にはギ酸¹⁾、酢酸^{1,2)}、ホルムアルデヒド^{1,3)}等が挙げられる。ホルムアルデヒドについては、鉛元素を含む無機顔料の化学変化についても指摘されている⁴⁾。これらの物質の主な発生源として、展示・収蔵環境で使用されている木材、木質材料、接着剤等が考えられる⁵⁾。また、展示室・収蔵庫を構成している建築部材や内装材料以外にも、文化財の保管に用いられる桐箱から放散される化学物質と美術工芸品に用いられている鉛の腐食との関係を示唆する調査事例の報告もされている⁶⁾。

著者らは、美術作品（以下、作品A）の素材として用いられている鉛に白い生成物が確認された某美術館（以下、美術館B）において、調査を実施する機会を得られた。ここでは、作品Aの腐食の要因を調べるために実施した、白い生成物の分析、美術館Bの収蔵庫における空気質の分析の結果について報告する。

2. 調査対象の資料と保管環境

1990年代後半に竣工・開館した美術館Bには、3つの収蔵庫があり、本報告では「収蔵庫1」～「収蔵庫3」とする。収蔵庫1、2、3の床面積はそれぞれ約600 m²、200 m²、150 m²であり、壁には調湿合板、床にはブナ材が用いられている。これらの収蔵庫では空調機が24時間稼働しており、温度は夏季が22～24℃、冬季が20～22℃、相対湿度が55%になるように制御されている。一方、東京文化財研究所がこれまでに実施してきた館内環境調査⁷⁾でのパッシブインジケータ⁸⁾を用いた空気環境の調査では、収蔵庫内では青色パッシブインジケータが完全変色してしまい、有機酸の濃度が非常に高いことが度々指摘されてきた。

作品Aは、鉄や鉛の金属に加えて木などの複合的な材料で制作された現代アートの作品である。開館後間もなく、作品Aは美術館Bにより購入された。その後、作品Aを構成しているパーツが解体された状態で、容積が1 m³を超える木製の収納箱に収められて収蔵庫1内で保管されてきた。この木製の収納箱の数か所には10 cm²程度の孔が開けられているため、気密性が低く、箱の中の空気環境は箱の外の空気環境の影響を大きく受けると推測される。

その後、2000年代中頃に作品Aの展示が行われた際には異常は確認されなかったが、2010年代後半に展示のため開梱された時に、鉛の表面に白色の物質が生成され粉砕の危険性が心配されるほど脆弱化していることが判明した。そこで、保存科学研究センター・分析科学研究室は美術館Bより依頼を受けて、この問題の原因究明と今後の対策の検討を行うために、劣化生成物と収蔵庫内の空気質の分析を行った。

本来ならば、作品Aの周辺の空気環境を把握することを目的として、木製の収納箱の内壁から発せられる化学物質の有無を調べるために、箱の中の空気質の分析をするべきところだった。しかし、脆弱化した箇所を含む作品Aのパーツが箱の中に隙間なく保管されている状況を考慮すると、空気採取を行うためのポンプ、捕集剤、捕集液を箱の中に安全に設置することが困難であったことから、今回の調査では箱の中の空気質の分析を見送ることにした。

3. 調査方法

収蔵庫内の空気質の分析を行うために、2020年2月14日に美術館Bにて、空気の採取を実施した(3-2)。その際に、脆弱化したために生じた作品Aの鉛部分の剥落片を拝借し、東京文化財研究所にて劣化生成物の分析を実施した(3-1)。

3-1. 劣化生成物の分析

図1に示すような大きさが約1.5 cm 四方の2個の資料を分析調査に供した(以下、資料①、資料②とする)。目視観察によると、資料①と②の表面は平滑でない白色の物質に覆われていた。さらに資料②については、白色の部分に加えて黄色になっている箇所もあった。これらの資料に対して、顕微鏡観察、蛍光X線分析、X線回折分析を実施した。

顕微鏡観察には、キーエンス社製デジタルマイクロスコープ「VHX-100」を用いて、資料の表面の状態を確認するために観察を行った(倍率=100倍)。

劣化生成物の組成を調べるために、図1中で示す分析箇所(1~3)について、ブルカー社製蛍光X線分析装置「M4 TORNADO」を用いて蛍光X線分析を行った。分析条件は表1の通りである。

また、劣化生成物の結晶構造を調べるために、パナリティカル社製X線回折分析装置「X'Pert PRO」を用いてX線回折分析を行った。分析条件を表2に示す。資料①については、資料に付随して剥落していた白色粉状物質を分析に供した。また資料②については、図1中に示した箇所から試料(約10 mg)を採取し、粉状にすり潰して分析に供した。

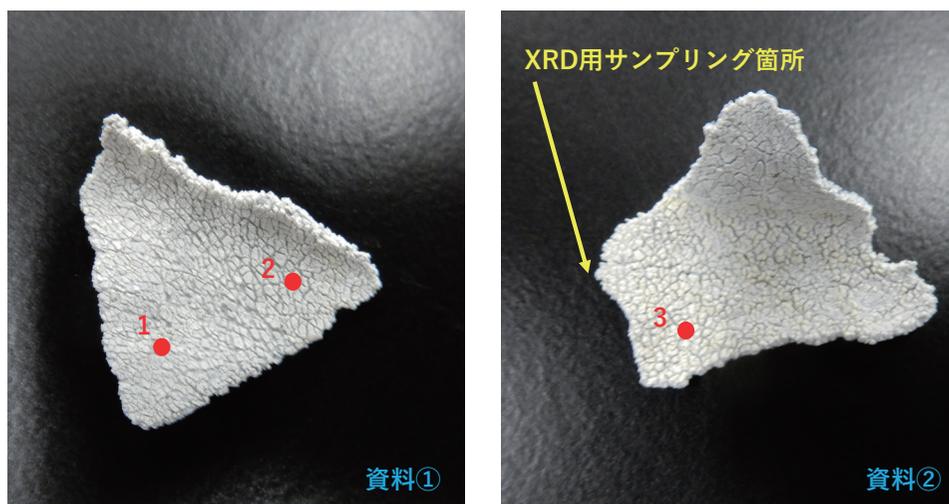


図1 分析に供した資料

表1 蛍光X線分析の分析条件

X線管球	Rh (ロジウム)
管電圧	50 kV
管電流	50 μ A
X線照射径	20 μ m
雰囲気	大気

表2 X線回折分析の分析条件

X線管球	Cu (銅)
管電圧	40 kV
管電流	10 mA
雰囲気	大気
2 θ 測定範囲	5°~70°
ステップ確度	0.0020°

3-2. 収蔵庫内の空気質の分析

本調査では、美術館Bの収蔵庫1、収蔵庫1に隣接する収蔵庫2、収蔵庫前室の出入口に面する廊下の3か所における①酢酸とギ酸、②アルデヒド類、③分子量がヘキサンからヘキサデカンまでの揮発性有機化合物 (VOC) の気中濃度の分析を実施した。調査箇所にてポンプを用いて空気を採取したが、その際に各分析のために使用した捕集剤または捕集液、空気の吸引流量、吸引量を表3に示す。また、収蔵庫1、収蔵庫2、廊下において空気採取を行っている時の温度・相対湿度はそれぞれ21.1℃・56%、21.0℃・54%、21.0℃・54%だった。

①酢酸とギ酸、③VOCの分析はそれぞれイオンクロマトグラフ (Dionex社製、ICS-5000)、ガスクロマトグラフ質量分析計 (Agilent社製、7890A/5975C) を用いて、東京文化財研究所にて実施した。分析条件は参考文献^{6,9)}を参照されたい。②アルデヒド類については、グリーンブルー社へ依頼して分析を実施した¹⁰⁾。

4. 調査結果

4-1. 劣化生成物の分析結果

資料①と資料②の表面の顕微鏡画像を図2に示す。資料①、資料②ともに、鉛の地金を覆っている白色の物質に細かな亀裂が入っているような状態が観察された。さらに、資料②に関しては、白色物質の上に白色物質とは構造の異なる黄色物質が認められた。

図1で示した資料①の分析箇所1における蛍光X線スペクトルを図3に示す。他の2箇所についても同様の蛍光X線スペクトルが得られ、いずれの分析箇所からも検出された元素はPb (鉛) のみであった。

X線回折分析では、図4に示すような結果が得られた。蛍光X線分析の結果を鑑み、X線回折分析から得られたスペクトルは、鉛及び鉛を含む化合物のリファレンスデータとの照合を行った。図中の◆、▲、■はそれぞれ塩基性炭酸鉛、hydrocerussite (2PbCO₃・Pb(OH)₂)、plumbonacrite (Pb₁₀(CO₃)₆(OH)₆O)、鉛 (Pb) のリファレンスデータ中の主なピークの位置を示す。資料①からは、hydrocerussite と plumbonacrite 及び微量の Pb が検出された。Plumbonacrite は、酢酸やギ酸のような有機酸の濃度が高い環境下において hydrocerussite が形成される過程における中間生成物である、とも言われている化合物である^{1,2,6,11)}。資料②

表3 空気採取のための諸条件

化学物質	捕集剤または捕集液	吸引流量 (L/min)	吸引量 (L)
酢酸, ギ酸	超純水	1.00	180
アルデヒド類	DNPH カートリッジ	0.100	30.0
VOC	TENAX TA	0.100	30.0

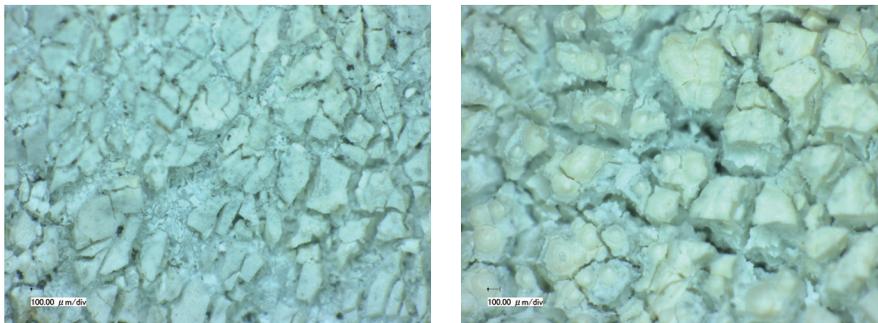


図2 資料①表面の顕微鏡画像（左）と資料②表面の顕微鏡画像（右）

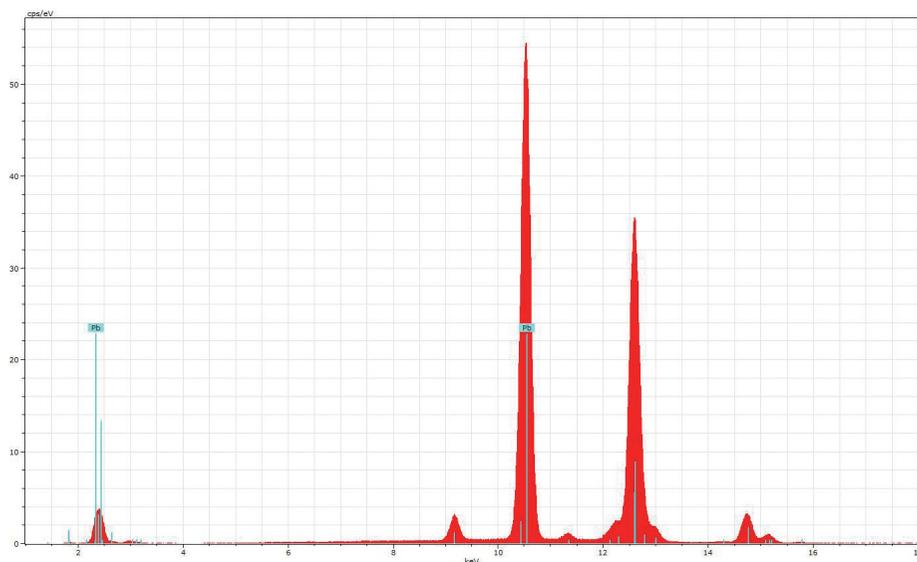


図3 資料①の分析箇所1における蛍光X線スペクトル

は資料①と同様に hydrocerussite, plumbonacirte, Pb が検出されたが、資料①と比較すると Pb の検出量が高かった。サンプリングの際に白色物質に加えて地金部分も多く採取してしまったことが原因であると考えられる。

4-2. 収蔵庫内の空気質の分析

収蔵庫1, 収蔵庫2, 収蔵庫の外側にある廊下の3か所における①酢酸とギ酸, ②アルデヒド類の分析結果を, 東京文化財研究所が推奨している(室内温度が22℃の時の)基準値¹²⁾と合わせて表4に示す。

収蔵庫1と収蔵庫2のギ酸の濃度は基準値を超えていた。また, 収蔵庫1と収蔵庫2の酢酸濃度は基準値を超える値ではなかったが高い値だった。

アルデヒド類に関しては, 収蔵庫1と収蔵庫2のいずれにおいてもホルムアルデヒドの濃度が基準値を超えていた。

分子量がヘキサンからヘキサデカンまでのVOCに関しては, いずれの化学物質についても厚生労働省が示す指針値¹³⁾を下回る値だった。

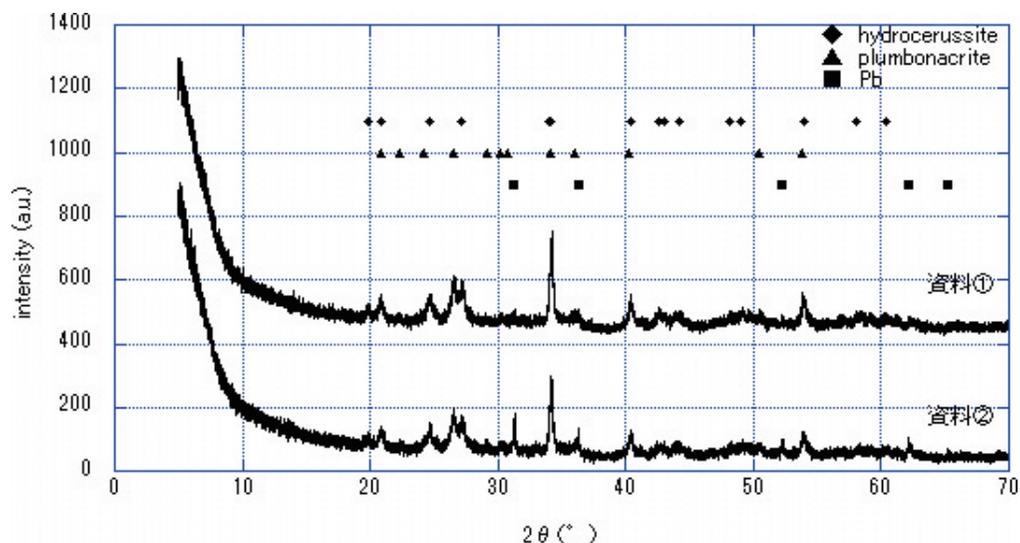


図4 X線回折分析の結果

表4 採取した空气中的化学物質濃度

化学物質	収蔵庫1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	収蔵庫2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	廊下 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	基準値 ¹¹⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
酢酸	419	296	93	430
ギ酸	62	47	13	20
ホルムアルデヒド	143	167	53	100
アセトアルデヒド	12	8	6	48

5. 考察

文化財保存の観点から、空気中に含まれる酸性物質の中では特に酢酸とギ酸が重要視されており、博物館等の空気質を調査する際には、これらの有機酸の濃度を調べられることが多い^{7,8,12)}。美術館Bの収蔵庫内の空気質の分析から、物質との反応性の高いギ酸の気中濃度が高く、基準値¹²⁾を超えていることがわかった(表4)。また、酢酸とギ酸に加えて、ホルムアルデヒドの気中濃度も高く、東京文化財研究所が推奨している基準値¹¹⁾を超えていることがわかった。ホルムアルデヒドの酸化反応によりギ酸が生成されることから、建築部材等からの放散に加えて、高濃度のホルムアルデヒドがギ酸の濃度を高くする要因となっている可能性が考えられる。现阶段では、有機酸やホルムアルデヒドの発生源を特定できていないため、これらの化学物質の発生源を特定し改善策を検討することが今後の課題である。また、今回の調査では収納箱の中の空気質の分析を実施することができなかったが、今後、箱から作品Aを取り出して、有機酸濃度の低い環境下に移動をしてから、箱の内壁から放散される化学物質の分析を実施する予定である。

分析に供した資料①と資料②からは hydrocerussite と plumbonacrite が検出された。これらはいずれも白色の鉛化合物であることが知られているので、資料の表面で生成が確認された白色物質(図2)はこれらの鉛化合物で構成されていると考えられる。しかし、今回の分析調

査では資料②の白色物質の上に認められた黄色物質の特定には至らなかった。酢酸やギ酸のような有機酸の濃度が高い環境下では、鉛の表面に hydrocerussite が形成されやすくなることが知られており、また plumbonacrite は hydrocerussite が形成される過程における中間生成物である、とも言われている化合物である^{1,2,6,11)}。収蔵庫内の空気質の分析結果と照らし合わせると、作品Aを構成する鉛の表面に白色物質が生成された主な要因は高濃度の有機酸及びホルムアルデヒドであると考えられる。このような因果関係をより明確にするために、鉛を含む金属試料片を美術館Bの収蔵庫に設置した。今後はこれらの金属試料片の経年変化も調べる予定である。

6. まとめ

近年、文化財を構成している材質の中で、鉛の表面に劣化生成物が発見された、という事例を耳にする機会が増えてきた。鉛は空気中に含まれる有機酸等の化学物質や高湿度等の環境要因によって腐食しやすい金属としても知られている。博物館等の展示・収蔵環境で使用されている木材、木質材料、接着剤等は有機酸等の化学物質の発生源となることもあり、鉛の腐食との関連性も指摘されてきた。

著者らは、美術作品の素材として用いられている鉛に白い生成物が確認された某美術館において、調査を実施する機会を得られた。鉛の腐食の要因を調べるために本研究では、白い生成物の分析と収蔵庫における空気質の分析を実施した。

収蔵庫内の空気質の分析から、物質との反応性の高いギ酸とホルムアルデヒドの気中濃度が高いことがわかった。ホルムアルデヒドの酸化反応によりギ酸が生成されることから、建築部材等からの放散に加えて、高濃度のホルムアルデヒドがギ酸の濃度を高くする要因となっている可能性が考えられた。

脆弱化したために作品から剥落した資料を分析した結果、鉛化合物である hydrocerussite と plumbonacrite が検出された。収蔵庫内の空気質の分析結果を考慮すると、作品の鉛の表面に白色物質が生成された主な要因は高濃度の有機酸及びホルムアルデヒドであると考えられた。

鉛の劣化と空気質との関連性をより詳しく検証するために、収蔵庫に設置した鉛を含む金属試料片の経年変化も調べる予定である。また、作品の保存環境の改善策を検討するために、有機酸やホルムアルデヒドの発生源を特定することが今後の課題である。

謝辞

東京文化財研究所保存科学研究センターの前センター長、佐野千絵氏を通じて、本研究を実施する機会を得ることができました。ここに記して感謝致します。

参考文献

- 1) Jean Tétreault, Emilio Cano, Maarten van Bommel, David Scott, Megan Dennis, Marie-Geneviève Barthés-Labrousse, Léa Minel and Luc Robbiola: Corrosion of Copper and Lead by Formaldehyde, Formic and Acetic Acid Vapours, *Studies in Conservation*, 48, 237-250 (2003)
- 2) Jean Tétreault, Jane Sirois and Eugénie Stamatopoulou: Studies of Lead Corrosion in Acetic Acid Environments, *Studies in Conservation*, 43, 17-32 (1998)
- 3) Michele R. Raychaudhuri and Peter Brimblecombe: Formaldehyde Oxidation and Lead

- Corrosion, Studies in Conservation, 45, 226-232 (2000)
- 4) 小瀬戸恵美、佐野千絵、三浦定俊：ホルムアルデヒドによる無機顔料の化学変化、文化財保存修復学会誌、43、22-30 (1999)
 - 5) 『文化財の保存環境』東京文化財研究所編、中央公論美術出版 (2011)
 - 6) 古田嶋智子、犬塚将英：桐箱、キリ材から放散する有機酸と鉛金属への影響、保存科学、58、41-53 (2019)
 - 7) Naoto Yoshida, Kyoko Ishii, Tomoko Kotajima, Toshitami Ro, Masahide Inuzuka, Takeshi Ishizaki, Sadatoshi Miura, Chie Sano: History of Environmental Inspection of Museums When Borrowing Objects Designated as Important Cultural Properties of Japan, Studies in Conservation, 63 (supplement 1) 451-453 (2018)
 - 8) 佐野千絵、吉田直人、石崎武志：文化財公開施設の空気環境評価における変色試験紙法の再評価—パッシブインジケータ[®]との相関、保存科学、45、215-226 (2006)
 - 9) 古田嶋智子、犬塚将英：文化財分野で用いる放散試験に向けたサンプリングバッグ洗浄効果の検討、保存科学、59、51-59 (2020)
 - 10) グリーンブルー株式会社、<https://greenblue.co.jp/> (2020年11月20日参照)
 - 11) 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)
 - 12) 佐野千絵、呂俊民、吉田直人、三浦定俊：『博物館資料保存論—文化財と空気汚染』、みみずく舎 (2010)
 - 13) 厚生労働省、シックハウス対策室内濃度指針値一覧、<http://www.nihs.go.jp/mhlw/chemical/situnai/hyou.html> (2020年11月20日参照)

キーワード：鉛腐食生成物 (lead corrosion product)；X線回折分析 (X-ray diffraction analysis)；酢酸 (acetic acid)；ギ酸 (formic acid)；ホルムアルデヒド (formaldehyde)

Investigation of the Influence of Air Environment on Lead Corrosion

INUZUKA Masahide, KOTAJIMA Tomoko,
TAKAHASHI Yoshihisa and CHI Chih lien

Recently, corrosion of lead composing art works has increasingly been reported. It is well known that lead is easy to be corroded if concentration of organic acid, such as acetic acid and formic acid, is high in surrounding air. Origin of such chemical substances is considered to be, for example, wood, wood-based material and adhesives used in exhibition rooms and storages of museums.

The authors had an opportunity to conduct investigations in a museum where corrosion of lead composing an art work was observed. In this study, the corrosion product was identified and the air quality in storages was analyzed.

From the result of analysis of air quality, it was found that the concentration of formic acid and formaldehyde is very high. Formic acid is produced by oxidation of formaldehyde; this might be one of the main reasons for high concentration of formic acid in the storage as well as emission from building components.

As a result of X-ray diffraction analysis, corrosion products were identified as hydrocerussite and plumbonacrite, which are lead compounds exhibiting white. Taking into account the air quality, it is considered that high concentration of organic acid and formaldehyde might be the main factor of producing white materials on the surface of lead.