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

佐野 千絵・吉田 直人・石崎 武志

1. はじめに

文化財公開施設内の室内空気の清浄度について、文化財保存の観点から検討されはじめたの は、昭和30年代のことである。初期の頃には大気汚染、特に硫黄酸化物の文化財に及ぼす影響 が検討され、大気汚染状況が改善されるに従い、研究対象は車由来の窒素酸化物に変化した。 昭和42年には世界に先駆けて、新築のコンクリート造建築物の屋内で美術品材料が影響を受け ることが報告され¹⁾、室内汚染の研究が開始され、空気環境のモニタリング手法として「変色試 験紙法」が生み出された²⁾。県外移動を伴うはじめての国指定品の借用の場合には文化庁と事前 協議が必要であるが³⁾、その際には文化庁からの委託で、東京文化財研究所保存科学部が安全な 保存環境の下で重要な資料が展示できるよう環境改善などの協力をしている。その調査におい ても、現在はまだ、変色試験紙法で全国各地の空気環境モニタリングを行っている⁴⁾。

「変色試験紙法」は簡便性と安価・迅速という点で有効な定性的手法の一つであるが、グリ セリンの吸湿性を利用したパッシブタイプのモニター紙であるため、すべての水溶性化学物質 を吸着する性質があり、空気中の化学物質組成が判断しにくい。また吸着速度は試験空間の相 対湿度や温度の影響を強く受ける、環境改善状況を判断するには長期間かかるなど欠点も多い。 また近年、当所の試験場所で起こった事例としては、試験紙用ろ紙が経年劣化して酸性物質を 蓄え変色試験紙が酸性を示し、空間が酸性であると誤認した例もある。

文化財の劣化に特に強く影響する特定の化学物質-アンモニア、ギ酸・酢酸、ホルムアルデ ヒド・アセトアルデヒドーの室内大気中濃度は微量である。このうち、ホルムアルデヒドにつ いては公衆衛生からの規制もあり、多種多様なパッシブタイプ、アクティブタイプのサンプリ ング方法による測定手法が次々と開発されつつあるが、その他の物質については文化財保存分 野特有の測定対象であり、ハンドポンプを利用するタイプの検知管方式では測定できない。パッ シブタイプの検知管「パッシブドジチューブ」を利用した測定例も報告されているが⁵⁰、本来5 ~8時間測定用の試験法を48時間曝露でおこなっており、市販の試験片は文化財保存分野では 感度が不足していることがわかっている。精密分析による定量では、サンプリング時間も長く、 また高価となり、容易に室内大気中濃度の定量測定を義務化することはできない。

しかし2005年,(株)ガステック・(株)内外テクノス・(株)日本エンバイロケミカルズ 三社共同開発の「パッシブインジケータ[®]」が文化財保存分野向けに開発され,市場に出回り 始めた(製造(株)ガステック,販売(株)内外テクノス)。有機酸インジケータCID-80とア ンモニアインジケータCID-3の二種であり,パッシブドジチューブの低濃度版,ともいうべき ものと言えよう。この二種のインジケータによる試験結果と当所が環境調査に使用している変 色試験紙法の相関を検討することは,これまでの試験手法の再評価と今後の試験方法の改善の ために重要である。今回,当所が現在調査協力している文化財公開施設21館79ヶ所で,変色試 験紙による結果とパッシブインジケータ[®]による試験結果を比較検討したので,ここに報告す る。

2. パッシブインジケータ[®]の原理と使用方法

このインジケータはガスの自然拡散を利用して、試験期間中の当該ガスの平均大気中濃度を 半定量測定するように設計されている(大きさゆ24mm,高さ8mm)。試験前に密閉された袋 から取り出し,試験大気に曝露するだけで良い。有機酸インジケータが7日以内ですべて緑色 に、アンモニアインジケータが4日以内ですべて黄色に変色する場合には、文化財の保管に推 奨される気中濃度,すなわち酢酸の場合なら108ppb,アンモニアなら30ppbとなっていること がわかる(図1,2)。なお、ここで挙げた推奨濃度は、著者の一人である佐野の個人的意見 である。また有機酸インジケータが4日以内にすべて緑色に変色した場合には、鉛を含む文化 財にすみやかに影響が出るおそれのある気中濃度となっていることが判るというように、簡単 に室内汚染物質による文化財への影響を評価できるよう設計されている。反応原理は中和反応 で、指示薬が有機酸では青色から緑色へ、アンモニアではピンク色から黄色へ変色するため、 目視でもある程度判定できる(写真1,カラー図版を参照)。またRGB色測定を行えば曝露期 間中の平均気中濃度に換算できるとされている。

この試験片を建材や文化財用資材などから放出されるガスの検出に用いる場合には,開孔部 を建材・資材等に向けて設置することで,放散量を把握することができる。改修時に展示ケー ス等に持ち込む資材や演示具の材料選定などに用いることができよう。

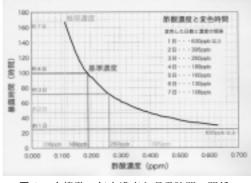
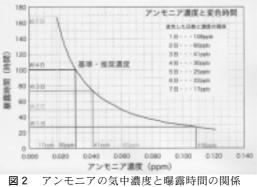


図1 有機酸の気中濃度と曝露時間の関係 (㈱内外テクノス資料)



(㈱内外テクノス資料)

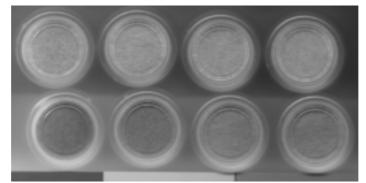


写真1 パッシブインジケータ[®]の色変化と評価 上段 アンモニア用インジケータ 左より -,+,++,+++ 下段 有機酸用インジケータ 左より -,+,++,+++

パッシブインジケータ®が変色試験紙に比較して有利な点は、まず測定対象ガスの有無が判 定できる点、気中濃度を半定量とはいえ推定できる点、安全な展示が可能かどうかを目視で判 断できる点にある。相対湿度については、あまりにも高湿度帯では使用できないが、通常の博 物館環境では、インジケータ内に仕込まれたシリカゲル等で吸湿し、試験結果を誤ることのな いように設計されている。また試験片の設置に際して取り扱い上の差違が生じにくく、誰が設 置・回収しても同じ結果が得られること、取り扱いにあたって展示室等を汚損するおそれがな いこと、測定にポンプ等が不要で静かであること、電源が不要であることである。また、使用 薬剤等に有害なものはなく、試験体は通常の方法で廃棄できる点が魅力である。欠点はいくら か高価なことで、しかし精密な定量測定に比較すれば価格面では1/10を下回っており、得られ る結果を考えれば十分見合うと思われる。

3. 試験方法

当所が今年度に環境調査を担当している文化財公開施設のうち,すでに空気環境を試験でき る状況に達している施設の担当者にご協力いただき,変色試験紙法で試験している空間すべて に対して,ほぼ同時にパッシブインジケータ®2種類を設置することとした。曝露期間は,当 初はいずれのインジケータに対しても7日間と指定していたが,破過する試験場所があったた め,有機酸用は7日間,アンモニア用は4日間と改め,またすべて変色したと判断した時点で 曝露を終了・回収するよう依頼した。試験場所と試験期間を記入して,返送してもらい,著者 が目視でパッシブインジケータ®と変色試験紙の色味を判断した。

パッシブインジケータ®による試験を依頼した際の取り扱い説明書を添付資料として示す。

4. 結果と考察

試験結果を表1に示す。有機酸用インジケータおよびアンモニアインジケータの変色段階は, 目視で分別し,表1の5段階に分けた。また,試験結果を表2にまとめた。

指標		汚染状況	評価と対策
_	まったく変色 無し	検出限 界以下	現在のところ,清浄な環境です。増床,演示具や収納具の新調,改修,多 量の資材の搬入がない限り,長期の保存に問題ありません。
(+)	わずかに変色 した粒がある	検出さ れるが 微量	わずかですが、当該のガスが存在します。短期の収納では問題ありません が、相対湿度が60%を越えない環境での保管をお勧めします。展示替えな どを利用してケース内の換気を行うなど、引き続き、環境改善にご留意く ださい。
+	あきらかに色 味がまざって いる状態	微量	明らかに当該ガスが検出されています。試験場所の換気等を定期的に行 い,滞留しないようにご注意ください。
++	わずかに元の 色が残る	汚染	当該ガスの滞留が起きています。展示室・収蔵庫の場合は、新鮮外気を取 り込む形の換気が行われているか確認しましょう。展示ケース内であれ ば、まず通風を良くして、汚染ガスを展示室内に誘導してください。扇風 機などを使う場合は、ケース内の空気を吸引する形で、室内側へ汚染ガス を誘導してください。1ヶ月に1~2回、展示ケース扉を開けて換気を促 進しながら、状況を監視しましょう。
+++	すべて変色	要対策	数週間以内に、文化財に変色・錆化等、影響の出るおそれがあります。早 急の改善が必要です。 反応を抑えるために、可能であれば空間の相対湿度を50%台まで下げま しょう。展示ケースの場合は、1週間に1回の割合で展示ケースの扉をあ けて換気を促進するなどで対処しながら、発生源と推定されるものがあれ ば移動させて状況を監視します。 アルカリ性の場合はアマニ油試験紙による環境評価、酸性の場合は金属片 による環境評価を並行して、どの程度の影響があるかを判断すると良いで しょう。ケミカルフィルターを装着した空気清浄機の利用、換気扇の増設 など、何らかの設備的な増強も含めてご検討ください。竣工後2年以上の 施設であれば、漏水などの遠因も考えられます。施設全体を再調査しま しょう。

表1 パッシブインジケータの反応段階 指標

			変色	有機酸用	アンモニア用	備考
竣工	開館	試験場所	試験紙	パッシブイ ンジケータ	パッシブイン ジケータ	(有機酸用7日曝露,アン モニア用4日曝露が基準)
H14.11	H16.4	一般収蔵庫	やや緑	_	_	
H14.11	H16.4	特別収蔵庫	やや緑	_	_	
H14.11	H16.4	企画展示室ケース	黄緑	_	_	
H14.2	H14.10	特別収蔵庫	黄緑	—	—	
H11.8	H12.3	特別収蔵庫	黄緑	-	_	
H8.8	H9.10	企画展示室	黄緑	_	_	変色試験紙が白っぽい
H6.9	H7.2	特別収蔵庫	やや黄	_	_	
H8.3	H8.10	特別収蔵庫	やや黄	_	_	
H16.10	H17.10	収蔵庫	黄	_	_	
H9.6	H9.11	特別収蔵庫	黄	_	_	
H9.6	H9.11	一般収蔵庫	黄	_	_	
H8.8	H9.10	常設展示室	黄緑	_	(+)	変色試験紙が白っぽい
H10.3	H10.11	企画展示室	黄緑	_	(+)	
H14.11	H16.4	常設展示室ケース	黄緑	_	(+)	
H15.3	H15.11	収蔵庫	やや黄	_	(+)	
H8.2	H8.6	特別収蔵庫	やや黄	_	(+)	
H15.3	H15.11	展示室	やや黄	_	(+)	
H3.10	H3.11	展示室	やや緑	_	+	
	H15.10	収蔵庫	黄緑	_	+	
H6.9	H7.2	壁付き展示ケース	黄緑	_	+	アルカリ3日
H15.3	H15.3	収蔵庫	黄緑	_	+	
H15.3	H15.3	、 岡 単	黄緑	_	+	
H15.3	H15.3	特別収蔵庫	黄緑	_	+	
H8.8	H9.10	収蔵庫	黄称	_	+	
H3.10	H3.11	収蔵庫 展示ケース	^西 黄緑	_	++	
H16.2	H16.7			_	++	変色試験紙が白っぽい
H16.2 H16.2	H16.7	展示室 展示室	黄緑 黄緑	—	+++	変色試験紙が白っぽい
H5.3	H7.3	展示重 収蔵庫	_{更称} 黄緑	_		麦巴試験風が口りはい
H8.8				—	++	
по.о Н8.8	H9.10	収蔵庫前室	黄	_	++	
	H9.10	収蔵庫	黄	_	++	リーニー フリ 酔計 時期間
H3.3/H17.4	пэ.о	企画展示室	緑	—	+++	リニューアル酸試験期間 4.8日アルカリ2日
H15.3	H15.3	収蔵庫前室	やや緑	_	+ + +	
H17.9	H17.11	展示室	黄緑	—	+ + +	酸8日アルカリ5日
H10.3	H10.11	収蔵庫	やや緑	(+)	(+)	
H11.8	H12.3	特別展示室	やや緑	(+)	(+)	
H6.9	H7.2	収蔵庫	黄緑	(+)	(+)	
H5.3	H7.3	特別収蔵庫	やや黄	(+)	(+)	
H15.3	H15.11	収蔵庫	やや黄	(+)	(+)	
H14.9	H16.2	展示室	やや緑	(+)	+	
H14.9	H16.2	展示室	やや緑	(+)	+	
H5.3	H7.3	収蔵庫	やや緑	(+)	+	
H16.10	H16.11	展示室	やや黄	(+)	+	アルカリ7日
H16.10	H16.11	展示室	黄	(+)	+	アルカリ7日
H14.9	H16.2	展示室ケース	やや緑	(+)	+ +	
H6.9	H7.2	展示室	黄緑	(+)	++	アルカリ3日
H3.10	H3.11	収蔵庫	黄緑	(+)	++	· · · · · · · · · ·
H5.3	H7.3	常設展示室	黄緑	(+)	++	
H15.3	H15.3	展示室	_{奥林} やや緑	(+)	+++	アルカリ2.8日
1110.0						, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
	H16.2	収蔵庫	やや番	+		
H14.9 H16.10	H16.2 H16.11	収蔵庫 収蔵庫	やや黄 やや黄	+ +	_ (+)	アルカリ7日

表2 変色試験紙 パッシブインジケータ試験結果一階

H14.2	H14.10	企画展示室	黄緑	+	+	
H15.3	H15.11	展示室ケース	黄緑	+	+	
	H15.10	展示室	黄緑	+	+	
S2./S53.7	S53.8	展示室	やや黄	+	+	アルカリ5日
H14.9	H16.2	展示室	やや緑	+	++	
H16.2	H16.7	展示ケース	黄緑	+	++	変色試験紙が白っぽい
H6.9	H7.2	移動展示ケース	黄緑	+	++	アルカリ3日
H14.9	H16.2	展示室	黄緑	+	++	
H14.1 1	H16.4	企画展示室	黄緑	+ +	(+)	
H14.2	H14.10	常設展示室	黄緑	+ +	(+)	
S2./S53.7	S53.8	収蔵庫	黄ウウ	+ +	(+)	
H11.8	H12.3	特別展示室ケース	やや緑	++	+	
H14.11	H16.4	常設展示室	黄緑	++	+	
	H15.10	ケース	やや緑	++	++	
H5.3	H7.3	企画展示室	やや緑	++	++	
H5.3	H7.3	企画展示室	やや緑	++	++	
H5.3	H7.3	企画展示室	やや緑	++	++	
H16.2	H16.7	展示ケース	黄緑	++	++	変色試験紙が白っぽい
H3.3/H17.4	H3.8	収蔵庫	緑	+ +	+ + +	リニューアル,酸試験期間
						4.8日アルカリ2日
H9.6	H9.11	壁面ケース	やや緑	++	+ + +	酸1.3日アルカリ1.3日
H9.6	H9.11	展示室	黄緑	++	+ + +	
H17.9	H17.11	ケース	黄緑	++	+ + +	
S2./S53.7	S53.8	展示ケース	やや黄	+ + +	(+)	
H9.6	H9.11	エアタイトケース	緑	+ + +	+ + +	
H9.6	H9.11	エアタイトケース	緑	+ + +	+ + +	
H3.3/H17.4	H3.8	企画展示室ケース	緑	+ + +	+ + +	リニューアル,酸試験期間
						4.8日アルカリ2日
H10.3	H10.11	企画展示室ケース		+ + +	+ + +	
H15.3	H15.3	エアタイトケース	やや緑	+ + +	+ + +	酸2.8日アルカリ2.8日

試験を行ってみて初めに気づいた欠点は、変色の終点がわかりにくいことである。今回も試 験に協力いただいた21館のうち、変色が終了したと判断して所定の期間よりも短めに曝露を終 了して返送してもらった有機酸用インジケータ5例、アンモニア用インジケータ9例のうち、 誤認例は有機酸用インジケータで3例、アンモニア用インジケータで3例あった。濃い色目か ら薄い色目への変化であり、初期の彩度変化が大きく、誤認を生みやすいものと思われる。

対策が必要と思われる指標+++の出現割合は有機酸で6例(7.6%),アンモニアで13例(16.5%)となり,アンモニア量に問題のある空間が多めに検出された。これは,有機酸の発 生原因はベニヤ板や接着剤などの資材が主であるのに対して,アンモニアの主たる発生原因は 人間にもあるため,改善が難しいことも一因であろう。アンモニア量が多く検出された地点で 油絵の展示を予定しているのは新築の2ヶ所のみであり,改善を急ぐよう助言した。問題は有 機酸量の多いことが判明した測定箇所であり,いずれも竣工は古く,本来であればすでに十分 なシーズニング期間を終えて清浄になっているはずの地点である。いずれも展示ケース内であ り,建築資材に問題があると思われ,床板や壁板の除去と汚染のない資材への交換など,工事 を伴う対策が必要となっている点で問題が深刻である。

変色試験紙の結果との相関については、問題があることに気づく。

アンモニア用インジケータの指標が+++の13例を見ると、変色試験紙の色が緑5例、やや 緑5例、黄緑3例と緑色に認識される例が多く、有機酸インジケータで測定した有機酸量が+

2006

++と多くても変色試験紙ではアルカリ側の緑色と判断されている。さらに、アンモニア用イ ンジケータ++以上の23例をまとめると、図3のようになる。また、有機酸用インジケータの 指標が+++の6例中5例がアンモニアインジケータの指標も+++であり、アルカリ性雰囲 気で有機酸量が増えている可能性が示された。ホルムアルデヒドはアルカリ性下で容易にギ酸 に転換することがわかっており、ケース内の偏酸性はベニヤに含まれるホルムアルデヒドでは ないか、と推定している。

有機酸用インジケータの指標の方が多量を示している場合について,図4にまとめる。こち らは大概の場合,変色試験紙では黄緑色~黄色の酸性側で認識されていることがわかる。

図5に、比較的清浄な空間での試験結果をまとめる。アンモニア用,有機酸用いずれのイン ジケータも-と評価された11例では変色試験紙の色は、やや緑2例、黄緑4例、やや黄2例、 黄3例とばらつきを見せ、同様に、いずれのインジケータも(+)と評価された5例について も、結果は統一性がなかった。また、有機酸用インジケータの指標が-、アンモニア用インジ ケータが(+)の空間6例でも、変色試験紙の色は、黄緑3例、やや黄3例と、かえって酸性 物質が多いとの誤認が起こっている。これは、比較的清浄な環境での測定となると、変色試験 紙が輸送途中や保管中に一般大気に含まれる酸性大気汚染物質と反応して変色している可能性 が無視できないためであろう。

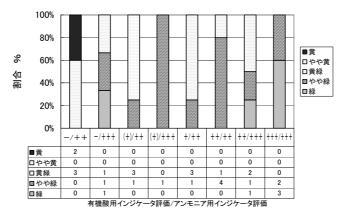


図3 アンモニア量が多いことがパッシブインジケータで判明した空間における変色試験紙の呈色

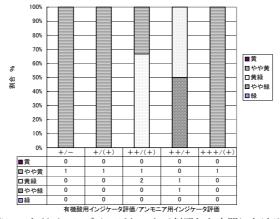


図4 有機酸量が多いことがパッシブインジケータで判明した空間における変色試験紙の呈色

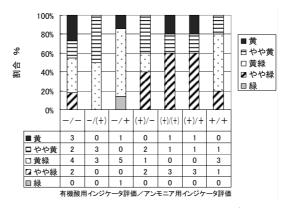


図5 有機酸量.アンモニア量ともに少ないことがパッシブインジケータで判明 した空間における変色試験紙の呈色

5. おわりに

実験の結果から、空気が清浄になるに従い変色試験紙の変色があいまいになるという、変色 試験紙法での環境判定の限界が明らかになったと考えられる。今後は、コストと確実性の両方 を視野におき(図6)、室内の空気環境を監視する場合と評価する場合の調査手法を変えると 良いと思われる。

例えば、日常的に環境を管理する自主管理の段階ではもっとも安価な変色試験紙法を用いて、 突然色味が変わるなど変色試験紙による評価が大きく変化しないかを監視すると良いであろう。 もし変化があった場合には、ハンドポンプを用いたタイプの検知管による局所測定やパッシブ インジケータ®による半定量分析が手軽で、またいくらか正確な評価が可能な手法であろう。 国指定重要文化財や国宝など、特に重要な資料の移動許認可に係わる保存環境の最終判定には、 変色試験紙法ではなく半定量性のあるパッシブインジケータによる判定や、より定量性の高い 試験法であるサンプリングによる精密測定結果を参考に、判断していくことが必要となろう。

新築後にシーズニング期間を十分に取れない場合には、引き渡し前の、可能であれば6~9 月の高温期に室内空気汚染物質量把握のための精密定量測定を行い、その結果に基づいてケミ カルフィルターの種類を選定して汚染物質を除去すると共に、その効果をパッシブインジケー タ[®]で判定し、空気環境が清浄になったことを確認してから文化財の保管や公開などを行うと 良いと考えられる(図7)。

日常的な展覧会活動に伴う展示替えや、クロス貼り替えや展示室の大規模改修などでは、シー ズニング期間が短いことが多いため、あらかじめ使用する建材等を選定しておくことが重要で あるが、その目的にはパッシブインジケータ®による評価が適している。また空気環境の清浄 化途中の場合には、ケミカルフィルターの種類選定にあたってパッシブインジケータ®による 評価が適していると考えられる。

このように監視には安価な方法を,判断が必要な状況ではより正確性の高い手法を取り入れ ての評価が欠かせないと,著者らは考えている。今後も文化財の安全な保管のために,文化財 への影響調査と調査手法・評価について,検討を続ける予定である。

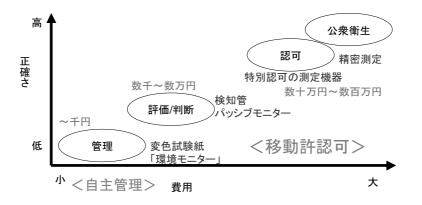
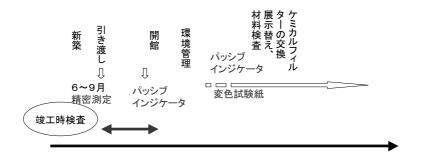


図6 調査手法の選択



時間経過

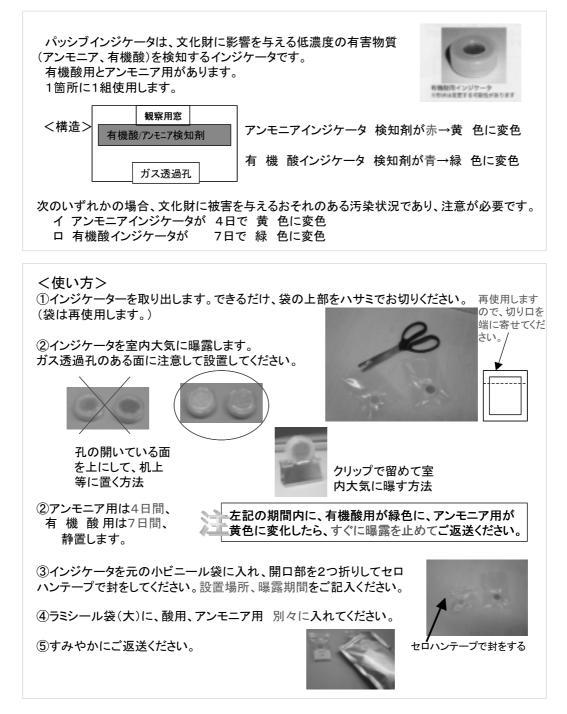
図7 博物館建設にあたって必要な調査等と適した調査手法

<添付資料>

2006

パッシブインジケーターの使い方

東京文化財研究所保存科学部



224

謝辞

調査にご協力いただきました各館担当者の方に、心より御礼申し上げます。またインジケー タに関する各種情報の提供、および、開発にあたり文化財分野での使用を考え仕様を設定する など文化財保存への深いご理解をいただきました日本エンバイロケミカルズ(株)迎田孝弘氏、 (株) ガステック渡邉文雄氏. (株) 内外テクノス我妻信幸氏に感謝いたします。

引用文献

- 1)登石健三,見城敏子:うちたてコンクリート箱内において美術品の材料が受ける影響,保存科学, 3, 30-39(1967)
- 2) 江本義理ほか:新設展示施設及び収蔵庫内の汚染現象と収納文化財への影響とその防除法、文部省 科学研究費補助金特定研究「自然科学の手法による遺跡・古文化財等の研究 総括報告書」,第7 章 保存・修復、pp.544-556,(1980)
- 3) 文化庁文化財保護部美術工芸課監修:3国指定文化財の公開施設計画に当たっての事前協議の手順, 『文化財保護行政ハンドブック美術工芸品編』第5章公開・活用, pp.207-208, ぎょうせい, (1998)
- 4) 佐野千絵:4空気汚染,『文化財保存環境学』,三浦定俊・佐野千絵・木川りか著,pp.72-95,朝 倉書店,(2004)
- 5)塚田全彦:国立西洋美術館における室内空気汚染調査・対策の事例,文化財保存修復学会誌,46,96-113 (2002)
- キーワード:空気環境(air cleanness);モニター(monitor);変色試験紙("Henshoku-shiken" test paper);室内空気(indoor air);博物館美術館(museum)

Re-estimation of the Accuracy of a pH Test Paper for Indoor Air / *Henshoku-shiken-shi* by a New Passive-type Monitor, Passive Indicator®

Chie SANO, Naoto YOSHIDA and Takeshi ISHIZAKI

Henshoku-shiken test paper for indoor air has been used in Japan to evaluate the cleanness of indoor air for over thiry years in the field of conservation of museum objects. It includes four colorants with glycerol, and it changes its color when it absorbs air contaminants, making it easy to detect the presence of alkalic or acidic contaminants in the air. In the mid-2005, a new type of passive monitor for indoor air, Passive Indicator® was brought to market. It includes two kinds of indicators: one that can detect ammonia and another that can detect carbonic acids like formic acid and acetic acid. To know the correlation between the two methods, simultaneous survey was conducted at 79 places in 21 museums.

In places where much ammonia was detected, *Henshoku-shiken* test paper showed a tendency to turn green, leading to a misunderstanding that there was more alkalic pollutants in the air at the test site. It was also noticed that *Henshoku-shiken* test paper which was exposed to a relatively clean air often changed its color during transportation because it absorbed many pollutants. Since *Henshoku-shiken* test paper did not provide much accuracy in a clean place, it was decided to adopt the Passive Indicator® for evaluating air quality in museums accurately.