

〔報告〕 展示ケース内有機酸濃度のギ酸/酢酸比

呂 俊民・古田嶋 智子・佐野 千絵

1. はじめに

展示ケース内の有機酸濃度が高い場合、資料への影響が示唆されている¹⁾²⁾。カルボン酸類の酢酸やギ酸などが代表的な有機酸物質であり、これらのガスは還元性があり、水溶液中で酸性を示し金属素材を腐食させるため清浄化をはからなければならない。東京文化財研究所では、のぞましい空気環境のガイドラインとして、酢酸 $430\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、ギ酸 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下を推奨している³⁾。

筆者らがおこなった博物館・美術館の展示収蔵環境における酢酸とギ酸の実測では、酢酸とギ酸は相関が高く、特に、展示ケース内では高濃度域で分布し、展示ケース内のギ酸濃度は酢酸濃度が高い場合に高く、注意を要することを示唆した⁴⁾。

展示ケースにおける酢酸とギ酸の発生は、主にケース製作時に用いられる内装材、例として下地に用いられる木材、クロスを下地に貼る酢酸ビニルを含有するデンプン糊、クロスの裏打ち接着剤に用いられる酢酸ビニル樹脂などが発生源として考えられている。しかしながら、展示ケースに使用される内装材は、展示ケース製作会社や製作時期によって異なり、展示ケースの酢酸とギ酸の発生源を推定するのは難しい。一方、現場の学芸員や保存担当者は、酢酸濃度とギ酸濃度を簡易な方法で測定し展示収蔵環境を監視する必要がある、その方法として検知管法がある⁵⁾。しかしながら検知管によって得られる結果は有機酸濃度であり、酢酸とギ酸の個別の濃度を知ることができない。そこで、環境中におけるギ酸/酢酸比の傾向がわかれば有機酸濃度から酢酸濃度とギ酸濃度が推定できると考える。

本報告では、現場の学芸員や保存担当者が、検知管法で測定した有機酸測定値から酢酸とギ酸濃度を推定するための情報を供することを目的として、展示ケース内の実測値のギ酸/酢酸比と、発生源となる展示ケースに用いられる内装材料の放散速度試験のデータからギ酸/酢酸比を解析する。さらに、検知管法による有機酸測定値から、酢酸濃度とギ酸濃度を推定する。

2. 展示ケースの酢酸濃度とギ酸濃度

筆者らは、展示収蔵環境の酢酸濃度とギ酸濃度の測定においては、試料空気を現地で捕集し、持ち帰り機器分析し、データを蓄積している。

この方法は試料空気を吸引ポンプによりガラス瓶中の超純水に吸引して捕集し、溶けた空気中のイオン成分をイオンクロマトグラフ分析計で分析し、酢酸濃度とギ酸濃度を測定する方法である（以下精密測定法と呼ぶ。測定方法の詳細は次章に示す図2の放散ガス試験法のインピンジャー捕集により直接空気を吸引する方法となる。）。

この方法で測定したデータのうち、表1に示す全9館の展示ケースについて、酢酸濃度とギ酸濃度とギ酸/酢酸比について解析した。表1には館の竣工年、測定時期、展示ケースの種類、展示架台の有無について示した。測定時期は竣工後にケースの工事が終了し、作品展示の前に

表1 調査対象展示ケース

館	竣工年	測定年月	展示ケース種類	展示架台	図1の記号
A	1990以前	2006.6	壁ケース	無し	A
B	1990以前	2008.2	壁ケース	無し	B
C	1995	2011.10	壁ケース1	有り	c1
		2011.10	壁ケース2	有り	c2
		2011.10	壁ケース3	有り	c3
D	1997	1998.8	壁ケース1	無し	D1
		2002.7	壁ケース1	有り	d1
		2002.7	独立ケース2	有り	d2
		2002.7	独立ケース3	有り	d3
E	2002	2002.6	壁ケース1	無し	E1
		2002.6	独立ケース2	無し	E2
		2002.9	独立覗きケース3	有り	e3
		2002.9	壁ケース4	有り	e4
F	2003	2003.6	壁ケース	無し	F
G	2006	2006.12	壁ケース1	無し	G1
		2006.12	壁ケース2	無し	G2
		2008.1	独立ケース3	有り	g3
		2008.1	独立覗きケース4	有り	g4
		2008.1	壁ケース5	有り	g5
H	2009	2010.8	壁ケース1	無し	H1
		2010.8	壁ケース2	無し	H2
I	2010	2011.2	壁ケース1	有り	i1
		2011.2	壁ケース2	有り	i2

実施したもの、展示換えに伴い測定したものなどである。表の展示架台有りの展示ケースは展示中で資料が置かれている状態で、閉館後に測定を実施したものである。

展示ケースの記号は、アルファベットの太文字は展示架台無し、小文字は展示架台有りを意味する。館A、館Bは建設時から20年以上経過している館で、下地材はそのままの状態、内装のクロスを貼り替えリニューアルしたものである。館Cは竣工して年数が経過しているが、展示ケース内の酢酸濃度が高くその原因究明のために測定を実施したものである。館Dは2000年以前に竣工した館で、展示架台は2002年に仮設で製作したものである。館Eは竣工が2002年であり、館Gから館Iは2003年7月以降に計画し建設された館である。2003年7月は、シックハウス対策のために建築基準法が改正施行された時であり、これ以降に建築が計画され竣工した館はシックハウス対策の建材が内装材、展示架台とも採用されるようになっていく。

各展示ケースの竣工時期の古い順に酢酸濃度、ギ酸濃度、ギ酸/酢酸比を図1に示す。館A、館Bは酢酸濃度が低いが、ギ酸/酢酸比は0.1より大きい。館Cは酢酸濃度が $1000\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えているが、ギ酸/酢酸比は0.1より小さい。館DのD1は竣工時の測定で酢酸濃度とギ酸濃度は低いが、開館後展示架台を置いたd1からd3では高くなり、ギ酸/酢酸比は0.2より大きい。このケースの展示架台の材料の詳細は不明であるが、仮設で製作した展示架台がガス放散性の高い材料であったと推定される。館Eについては、展示架台を入れたe3、e4では酢酸濃度が上昇し

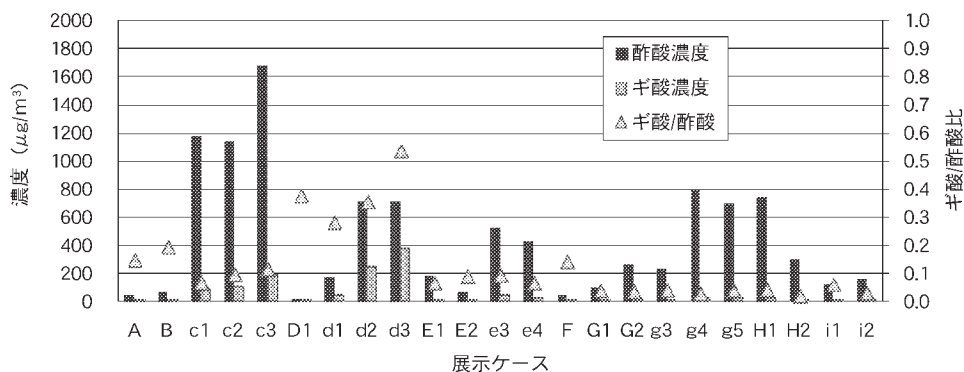


図1 展示ケース内酢酸濃度とギ酸濃度，ギ酸/酢酸比

ているものの，ギ酸/酢酸比は0.1より小さい。館Fから館Iでは酢酸濃度が高いケースもあるが，ギ酸/酢酸比は0.1より小さいケースが多い。展示ケース内濃度は放散源となる材料の枯らしや展示ケースの気密性に左右されるが，ギ酸/酢酸比は展示ケースの内装材や展示架台の材料からのガス放散量に影響されると思われる。

博物館・美術館の展示ケース工事に当たっての材料の仕様は，シックハウス対策のために建築基準法が改正された以降から徐々に対策仕様の材料が流通し，ホルムアルデヒドは，最もホルムアルデヒド放散速度の低いF☆☆☆☆建材（ホルムアルデヒド放散速度0.005mg/（m²・h）以下）が，また，VOC（揮発性有機化合物）についても放散を低減した材料を用いる傾向になった。ギ酸は，シックハウス対策の対象物質ではないが，ホルムアルデヒドが酸化して生じる物質であり，ホルムアルデヒドを放散する材料の制限により，ギ酸の放散も低減するものと予測される。今回のデータでは，2003年7月以降に建設された館の展示ケース内ではギ酸/酢酸比が0.1より小さい場合が多く，シックハウス対策を講じた材料が流通し，材料からのギ酸の放散が低減し，これによって施工された展示ケースはギ酸/酢酸比が小さくなったものと考えられる。

3. 展示ケース内装材から放散するガスのギ酸/酢酸比

ギ酸/酢酸比は展示ケースの内装材や展示架台の材料のガス放散量に影響されることが考えられることから，展示ケースの内装材の放散試験データのギ酸/酢酸比を解析した。内装材の放散特性は種類や履歴によって異なり，特に酢酸の発生は初期に多く時間減衰が早い，ギ酸の発生量は低いものの低減傾向は少ない結果を得ている⁹⁾。

展示ケースの展示壁，展示床の表面には，下地材となる合板にクロスを接着剤にて貼ってあるが，裏面は合板の素地のままである。また，展示架台については，観覧者の目にふれない，展示に影響のない部分は合板の素地が展示ケース内に露出している場合があり，また，内装材裏面に接する空気は展示ケース内に通じており，展示ケースの空気環境に下地材である合板からの影響も考えられる。

そこで，下地材として用いられる各種合板とクロス貼り内装材について，表2に示す試験体を製作した。仮設用普通合板と構造用合板は，製造して試験をするまでの期間や保管方法が不明であり，入手後の試験を開始した日を枯らし0日として示してある。クロス貼り試験体はメーカーで下地材に酢酸ビニルを含有するデンプン糊で貼った後，発泡ポリスチレンシートで包み保管し30日後に試験を開始し，その日を枯らし0日としてある。

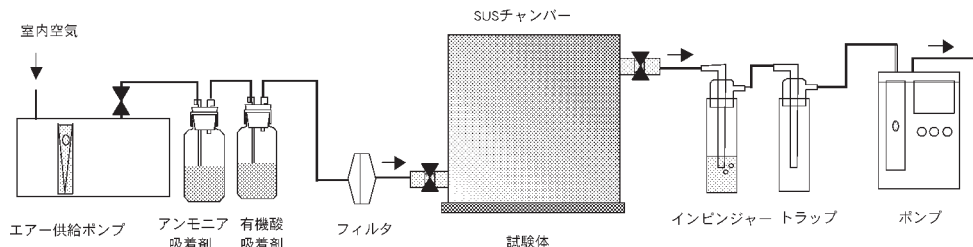


図2 放散ガス試験装置

放散速度試験は図2に示すようにSUSチャンバー(350mm×350mm×300mm容積36.75L)を用い、410mm×410mmの大きさの試験体表面にチャンバーを被せた。チャンバーには、空調された室内空気をアンモニア、有機酸を除去する吸着剤で処理した清浄空気を供給し、予めチャンバー内の空気を清浄空気で置換する。その後、清浄空気を1.0L/分の流量で流しながら下流側に吸収液として超純水を入れたインピンジャーを設置、吸引流量0.8L/分でチャンバー内空気を捕集し、酢酸イオン(CH₃COO⁻)、ギ酸イオン(HCOO⁻)をイオンクロマトグラフ(ダイオネクスICS-5000)で分析した。結果は、チャンバー内各イオン濃度と供給清浄空気の流量から材料の面積・時間当たりの放散速度に換算した⁷⁾。

各試験体の酢酸放散速度とギ酸放散速度、ギ酸/酢酸比を表2に示す。仮設用普通合板は酢酸・ギ酸とも放散速度が大きい。枯らしによる低減は見られるが、全試験体とも、試験をおこなった枯らし期間でギ酸/酢酸比は0.12より大きい。仮設用普通合板は、F☆☆☆☆等級であるが、最も安価なユリヤ樹脂接着剤を用いる場合が多く、この合板は、ホルムアルデヒド捕捉剤が用いられており、この効果が経年で劣化し、それに伴いホルムアルデヒドが発生し、さらに、

表2 試験体と放散速度

種類	試験体	試験体仕様	枯らし(日)	放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)		ギ酸/酢酸
				酢酸	ギ酸	
仮設用普通合板	試験体A	厚さ5mm, F☆☆☆☆ 産地不明, 接着剤不明	0	277.9	73.8	0.27
	61		51.9	13.3	0.26	
	試験体B		0	216.1	39.5	0.18
	43	41.3	13.0	0.31		
	試験体C		0	129.6	15.3	0.12
			37	48.5	11.0	0.23
構造合板	試験体D	厚さ12mm, F☆☆☆☆ 国産材特類フェノール樹脂接着剤	0	228.0	13.0	0.06
	34		55.5	9.6	0.17	
	試験体E		0	183.8	15.5	0.08
	31	35.7	8.5	0.24		
	試験体F	厚さ12mm, F☆☆☆☆ 輸入材接着剤不明	0	68.2	7.0	0.10
			7	7.6	1.0	0.13
クロス貼り合板	試験体G	クロス(セルロース繊維)下地材構造用合板 厚さ12mm, F☆☆☆☆輸入材接着剤不明	0	286.8	4.8	0.02
	21		8.5	2.0	0.24	
	試験体H		0	333.0	4.0	0.01
		クロス(セルロース繊維) 下地材構造用合板厚さ12mm, F☆☆☆☆国産材	21	5.0	0.0	0.00
	試験体I	接着剤特類フェノール樹脂	0	418.0	7.0	0.02
			21	4.0	0.0	0.00

これらがギ酸の発生源となると予測される。

構造用合板は枯らしによる減衰が、酢酸の方が大きく、ギ酸/酢酸比は0.1より大きい場合があるが、仮設用普通合板と比べて小さい。

クロス貼り合板は、枯らし0日では酢酸放散速度が高く、枯らしにより大幅に減少しているが、ギ酸の放散速度は微小である。クロス貼り合板の酢酸の発生は、主としてクロスからの酢酸ビニル系接着剤と、クロスの裏打ち紙に用いた酢酸ビニル樹脂からの酢酸であると考えられる。下地材の合板からの酢酸は材料内部の成分の拡散により、微量な発生が長期にわたって継続するものと考えられる。

4. 簡易測定での有機酸濃度評価

検知管法（光明理化学工業製、北川式ガス検知管有機酸 型式910）は、簡易に濃度値が得られる方法として文化財施設用として使用されている⁹⁾。しかしながら、酢酸とギ酸を分別して評価できないという問題がある。ここでは、精密測定法で得られた結果との比較をおこない、データの相関を確認したうえで、前章までの実測データと放散源データのギ酸/酢酸比をもとに、検知管による有機酸測定値から酢酸濃度とギ酸濃度を推定した。

4-1 検知管法

有機酸測定の検知管法は、有機酸が検知剤のアルカリと中和反応して淡桃色から淡黄色に変化する試薬を利用したもので、試薬をガラス管に充填し専用のポンプを用いて一定の空気量を管内に送り込み、送り込まれた空気中のガス成分が試薬と反応して変色した部分の長さ（以下変色長さと呼ぶ）から濃度を読み取る⁹⁾。

検知管の目盛りは酢酸の標準ガスによって校正されており、ギ酸の標準ガスでは検知剤の反応は酢酸濃度の1/2となり、検知管で得られた値をギ酸濃度として読み取るには2倍した値、すなわち換算係数が2となる⁹⁾。

検知剤の変色指示値は、低い温度で低く、高い温度では高くなる。検知管の目盛りは温度が20℃の条件で作成されていることから、測定時の温度で補正する⁹⁾。また、目盛りは、200ml/分の吸引流量で1時間捕集した値で校正されていることから、30分間の測定をおこなった場合、結果に対して2.5倍、20分間の場合4.7倍、15分の場合7倍、12分の場合10倍、10分の場合13.5倍の流量補正（倍数を流量補正係数と呼ぶ）をおこない有機酸濃度値とする（取扱説明書および光明理化学工業 WEB サイト¹⁰⁾）。また、変色長さの明瞭に読み取れない場合は誤差が大きくなる。

4-2 展示ケースでの比較測定

表1に示す館Cの壁ケースの調査において、精密測定と検知管測定の比較をおこなった。測定状況を図3に示す。

比較測定の手順は以下に示すように、精密測定の試料採取の3時間の中で採取開始時と終了時前の1時間、計2回の検知管測定をおこない、採取時期の違いによる誤差を勘案した。また、精密測定した両物質を各々検知管の検知剤への反応から検知管指示値に換算した。

- ① 精密測定の機材1台（ポンプとインピンジャー）と検知管測定の機材（ポンプと検知管）を2台用意（検知管1回目、検知管2回目と呼ぶ）する。全機材を展示ケース内にセットする。
- ② 精密測定の試料採取は展示ケースに機材を設置後、ポンプを運転開始し3時間後に終了



図3 精密測定と検知管測定の比較測定状況

させる。インピンジャーの吸収液は超純水を用い、吸引流量は1 L/分とする。

- ③ 検知管1回目の試料採取は精密測定と同時にポンプを運転開始し、1時間後に採取を終了させる。検知管2回目はタイマーにて設置2時間後にポンプを運転開始し、1時間後に精密測定の終了と同時に終了させる。
- ④ 精密測定の吸収液を持ち帰り酢酸濃度とギ酸濃度を分析する。(方法：イオンクロマトグラフ分析法(使用機器：ダイオネクス ICS- 5000)) 測定結果に対して、検知剤への反応から酢酸濃度値を1倍した値とギ酸濃度値を0.5倍した値を合計し、有機酸濃度の検知管指示値に換算する。
- ⑤ 検知管1回目と検知管2回目は、現地において目視で変色長さから有機酸濃度を読み取る。目盛りは20℃で校正されているので、測定時の温度で濃度を換算する。検知管1回目と検知管2回目の平均値を求める。
- ⑥ ④の結果と⑤の結果を比較する。
- ⑦ 現場では検知管の有機酸濃度を酢酸濃度として読み取る場合が多いことから、⑤の結果と精密測定の酢酸濃度との比較をする。

以上のようにして算出した館Cの二つの展示ケースの精密測定と検知管測定の比較結果を表3に示す。

手順の⑥での検知管有機酸濃度と精密測定から換算した検知管指示値と比較して、展示ケースc1の場合は比較的よく一致しているが、展示ケースc2の場合、検知管有機酸濃度の方が高い値を示した。手順⑦の検知管有機酸濃度と精密測定の酢酸濃度と比較では、展示ケースc1、展示ケースc2とも検知管有機酸濃度の方が高い値となった。

4-3 検知管測定法と精密測定法の相関性

検知管測定法を博物館・美術館の現場の環境測定に用いるには精密測定との相関がとれていることが重要であり、広い濃度範囲にわたってデータを比較する必要がある。検知管測定法と精密測定法との相関があることは三枝らにより述べられているが⁹⁾、ここでは4-2のデータ

表3 精密測定と検知管測定との濃度比較 (単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

展示ケース (採取時温度)	精密測定結果		精密測定から換算した 検知管指示値			検知管有機酸濃度測定結果				
	酢酸	ギ酸	酢酸	ギ酸	有機酸	1回目		2回目		平均
						読取り値	温度補正	読取り値	温度補正	
c1 (18°C)	57.9	14.5	57.9	7.25	65.2	50	58	70	81	66
c2 (17°C)	91.8	17.9	91.8	8.95	100.8	90	112	130	159	136

とあわせて、展示ケースのほかに低濃度領域での比較をするため、展示室、収蔵庫での検知管測定と精密測定を同時におこなった結果も含めて示す。測定は精密測定のサンプリング時間の3時間の間に同時におこなった検知管による有機酸濃度測定結果で、館Cの測定を除き複数回の測定の平均値ではない。また、高濃度の場合は吸引時間を30分以下にしてあり、流量補正係数をかけた値である。全データ17のうち3つのデータは検知管の測定値が $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回る低濃度の値となった。これらのデータを除いた14個のデータを用いて精密測定結果との比較をおこなった。

4-2で示した手順⑥の精密測定法の結果を検知管指示値に換算した値との比較を図4 (a)に示す。決定係数は0.983で相関は高く、傾きは0.938と1に近い。

4-2で示した手順⑦の精密測定法の酢酸濃度との相関を図4 (b)に示す。決定係数が0.984で相関は高い、また傾きの係数は0.895となった。検知管の有機酸濃度を酢酸濃度として読み取る際には、約10%低い値になると見積もられる。

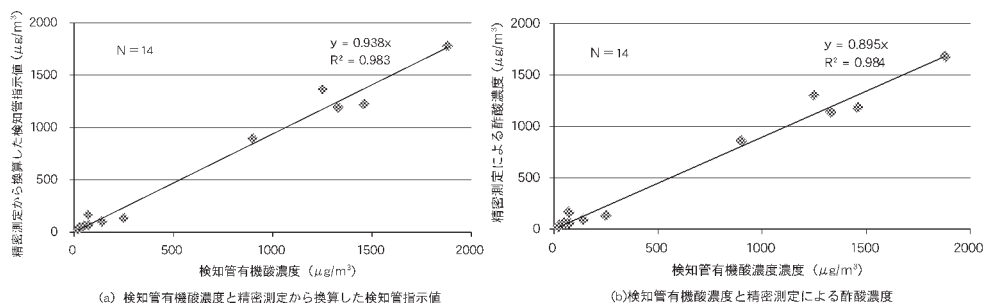


図4 精密測定と検知管測定との比較

5. おわりに

内装材や展示架台に履歴の明らかでない仮設用の合板を使っている展示ケースを除き、2003年7月以降の建築基準法が改正された後に製作された展示ケースでは、ギ酸濃度は酢酸濃度の0.1以下の割合と推定された。また、展示ケースの主要内装材であるクロス貼り合板の有機酸放散速度ではギ酸の寄与は小さい傾向が見られた。また、簡便にはかる方法として、検知管測定による有機酸濃度は、精密測定での酢酸濃度と相関が高いことが確認された。

これより、2003年7月以降に製作された展示ケースでは、仮設用普通合板を使っている場合を除き、検知管による有機酸濃度の9割を酢酸濃度として、評価して問題ないといえる。

なお、検知管の現場での測定における誤差要因については、今後の検討課題といえる。

6. 参考文献

- 1) Jean Tetreault, Jane Sirois and Eugenie Stamotopolou: Studies of Lead Corrosion in Acetic Acid Environments, *Studies in Conservation* **43**, 9-16 (1998)
- 2) 佐野千絵：博物館等施設の室内空気汚染—酢酸・ギ酸濃度—, *保存科学*, **38**, 23-30 (1999)
- 3) 佐野千絵, 呂俊民, 吉田直人, 三浦定俊：博物館資料保存論, *みみずく舎* (2010.6)
- 4) 呂俊民, 瀬古繁喜, 石黒武, 佐野千絵：展示・収蔵環境の酸性雰囲気改善のための研究, *文化財保存修復学会大会*, 150-151 (2008)
- 5) 渡邊文雄：美術館・博物館の空気質を測定する簡易測定, *クリーンテクノロジー*, **7**, 38-42 (2010)
- 6) 古田嶋智子, 呂俊民, 林良典, 佐野千絵：展示収蔵施設に用いられる木質材料の放散ガス試験, *保存科学*, **52**, 197-205 (2012)
- 7) 呂俊民, 古田嶋智子, 林良典, 佐野千絵：展示収蔵施設に用いられるクロス材の放散ガスの測定と評価, *保存科学*, **52**, 208-216 (2012)
- 8) 山崎正彦, 松田隆嗣：展示ケース内で発生する有害ガスの濃度測定における問題点について, *文化財保存修復学会大会*, 264-265 (2012)
- 9) 三枝正吾, 本間弘明, 武廣絵里子, 涌井健：検知管法による微量有機酸の測定 検知管の開発と美術館空気質評価への適用, *クリーンテクノロジー*, **5**, 49-53 (2009)
- 10) 光明理化学工業 WEB サイト (2014.2公表予定)

キーワード：展示ケース (show case)；空気環境 (air quality)；酢酸 (acetic acid)；ギ酸 (formic acid)；評価 (evaluation)

An Evaluation of Formic Acid / Acetic Acid Ratio in Organic Acid Concentration in Display Cases

Toshitami RO, Tomoko KOTAJIMA and Chie SANŌ

In the museum environment, contamination of air in display cases by organic acid gases emitted from interior materials has been a problem because metal objects are deteriorated due to acetic acid and formic acid among organic acids. Therefore, it is necessary to measure acetic acid and formic acid concentration in display cases. An easy method is to use a gas-detecting tube to measure organic acid concentration. However, it is not possible to know the concentration of acetic acid and formic acid separately by this method. So it is important to know the formic acid/acetic acid ratio in organic acid concentration.

In the present study, the ratio of formic acid/acetic acid concentration in actual display cases and emission rate from interior materials were analyzed. Then, organic acid concentration measured by gas-detecting tube method was compared with acetic acid concentration measured by ion chromatography method.

As a result, it was found that in actual display cases in a museum built after 2003, the ratio of formic acid concentration was estimated to be less than 0.1 of acetic acid concentration. Formic acid / acetic acid ratio of the emission rates from the plywood materials on which wallpaper was adhered was smaller than 0.1. There was correlation between organic acid concentration measured by gas-detecting tube method and acetic acid concentration measured by ion chromatography method. From these results it is considered that it is possible to estimate acetic acid and formic acid concentration information using the organic acid concentration obtained by gas-detecting tube method.