

新規導入展示ケースにおけるアルデヒド類の放散について

杉山智昭・山崎正彦

Key Words 博物館用展示ケース (Museum display cases)、アルデヒド類 (Aldehydes)、空気汚染物質 (Gaseous pollutants)、放散 (Diffusion)、定量分析 (Quantitative analysis)

1 はじめに

文化財公開施設等において使用される密閉型の展示ケース (エアタイトケース) は内部空間の温度・湿度の急激な変動および、展示室内からの汚染物質の移入を抑制する上で優れた効果を発揮する^{(1),(2)}。しかしケース内外での空気交換が緩慢であるため、何らかの要因により文化財に劣化を引き起こす汚染源が発生・滞留した場合、内部は文化財の保存管理上、不適な環境が長時間にわたり保持されることとなる⁽³⁾。既報によりエアタイトケース内の主要な汚染源はケース内装材からの放散ガスであることが示されている⁽⁴⁾。したがって、新しいケースを展示空間に導入する際には設計の段階から有害なガス (有機酸、アンモニア、ホルムアルデヒドなど) の放散が少ない内装材を選定し製作することが文化財の展示に適したケース内環境を早期に創出する上で重要である。

現在、文化財公開施設等における各種造作についてはホルムアルデヒド含有量が建築基準法にもとづく基準値以下 (F☆☆☆☆ 放散量: $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下) の素材で設計され製作されるのが主流である。しかしながら、ホルムアルデヒド以外にも存在している他のアルデヒド類の放散については設計段階で素材指定を行う具体的な選択肢が十分用意されていないのが現状である。その結果として、F☆☆☆☆の素材を組み合わせて製作したケース、パネルなどの造作からホルムアルデヒド以外のアルデヒド類が放散され、文化財に対して長期の劣化作用を及ぼす危険性が常に存在している。

北海道博物館ではF☆☆☆☆の素材から構成された展示ケースが搬入された直後に美術館・博物館用検知管 (光明理化学工業(株)製 北川式検知管ホルムアルデヒド710型) を使用し、ホルムアルデヒド濃度の測定を実施した結果、測定限界を超える濃度が示された。この高濃度測定値については、枯らし作業 (高温・低湿環境創出、開放送風) を行った結果、3ヶ月後には大幅な低下が確認されたが、ホルムアルデヒドとして検出された物質

の構成については不明な点が残された。

そこで本研究では、F☆☆☆☆の素材で製作され、搬入直後に高濃度のホルムアルデヒド測定値が観察された展示ケースについて、実際に放散されているアルデヒド類の調査を行うとともに、その有効なコントロール手法について検討を行った。

2 材料と方法

(1) 展示ケース

北海道博物館特別展示室に新規導入された壁固定式ケース (スチール製、外装: 焼付塗装仕上、内装: 不燃処理済み布クロス仕上、気密性: エアタイト、寸法: $W17000 \times D1500 \times H3000$ mm) および独立移動式ケース (スチール製、外装: 焼付塗装仕上、内装: 不燃処理済み布クロス仕上、気密性: エアタイト、寸法: $W3000 \times D1500 \times H3000$ mm) の内部について測定を実施した (写真1、2)。なお、これらのケースについては内装に合板および布クロスを用いているが、素材・接着剤・コーキング剤、不燃処理剤 (非アンモニウム系) の全てにつきF☆☆☆☆基準の製品 (ホルムアルデヒド放散量: $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下) を選定し製作した。

(2) 測定方法

測定は展示室へのケースの搬入からおよそ3ヶ月後、6ヶ月後、9ヶ月後に実施した。ケースの扉を7日間閉鎖した後、あらかじめケース内に設置したエアサンプラー (S-27 光明理化学工業株式会社) のタイマー機能を利用し逆流防止弁をつけた2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH) 捕集管 (815H型 明理化学工業株式会社) を用いてアルデヒド類を捕集した。捕集したアルデヒド類については高速液体クロマトグラフ (株式会社日立ハイテクノロジー Chromaster (5000series)) にて各成分の定量分析を実施した。分析条件については以下のとおりである。

分析カラム：ODSカラム (4.6 mmI.D.×150 mm)
 移動相：CH₃CN/H₂O = 50/50 流速 1.0 mL/min
 カラム温度：40°C
 検出器：吸光光度検出器 (360 nm)

なお、測定実施以外の期間においてはケースの扉を常に開放し、大型送風器 (SF-50Y 東京芝浦電気株式会社) による換気 (写真3)、温湿度コントロール (温度25°C以上、相対湿度50%以下) による枯らし作業を継続して行った。

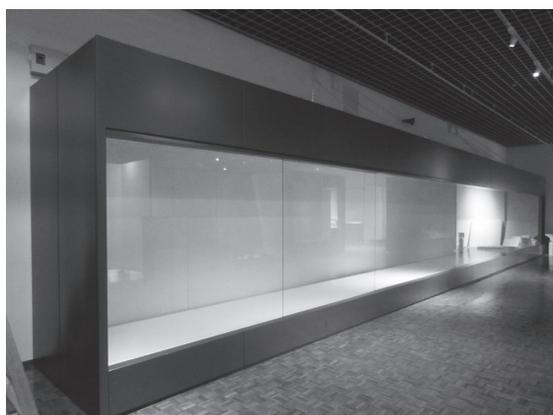


写真1 壁固定式ケース



写真2 独立移動式ケース



写真3 大型送風器を用いた換気作業

3 結果および考察

(1) 壁固定式ケースのアルデヒド類

壁固定式ケース内で捕集したアルデヒド類について定量分析を行い、得られたクロマトグラムを図1に、クロマトグラムの各ピーク面積より算出されたアルデヒド類の測定濃度を表1に示す。分析結果より、1回目の測定においてケース内ではホルムアルデヒド以外に、炭素数の異なるアセトアルデヒド、アセトン、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒドが検出された (図1)。各成分については、ホルムアルデヒド (32 μg/m³) に対して、アセトアルデヒドが約1.5倍の49 μg/m³、アセトンが約4倍の123 μg/m³、ブチルアルデヒドが約16倍の522 μg/m³で存在していることが明らかとなった。

3ヶ月間の枯らし作業期間を経て2回目の測定を実施した結果、ホルムアルデヒドが検出限界近くまでの濃度に減少しているのに対し、アセトアルデヒド (57 μg/m³)、アセトン (118 μg/m³) については大幅な濃度減少は観察されなかった。ブチルアルデヒドに関しては62%の濃度減少が観察されたが、201 μg/m³の濃度で存在していることが示された。

3回目の測定においては、アセトアルデヒドが大きく減少した (減少率70.4%) のに対し、アセトンの濃度は97 μg/m³となり、今回検出された全アルデヒド類のなかで最終減少率が最も低い値 (21.6%) をとることが明らかとなった。初期存在量の大きかったブチルアルデヒドについては最終濃度が69 μg/m³まで減少することが示された (最終減少率：86.8%)。

(2) 独立移動式ケースのアルデヒド類

独立移動式ケース内空間については、図2のクロマトグラムに示されるとおり、壁固定ケースと同じ種類のアルデヒド類が検出された。独立移動式ケースにおいても全体としての初発のアルデヒド類存在量は異なる (壁固定ケース：732 μg/m³、独立移動式ケース：474 μg/m³) もの、3回の測定をとおして、最終的には壁固定ケースと同様な濃度減少パターンを示すことが明らかとなった。ホルムアルデヒド、プロピオンアルデヒドについては初発濃度も高くなく比較的早期に減少していくことが確認された。また、アセトアルデヒドが3回目の測定で大きく減少に転じること、アセトンについては濃度減少率が低いこと、ブチルアルデヒドについては2回の枯らし作業をとおして最終濃度が30 μg/m³まで減少することが示された (最終減少率：81.8%)。

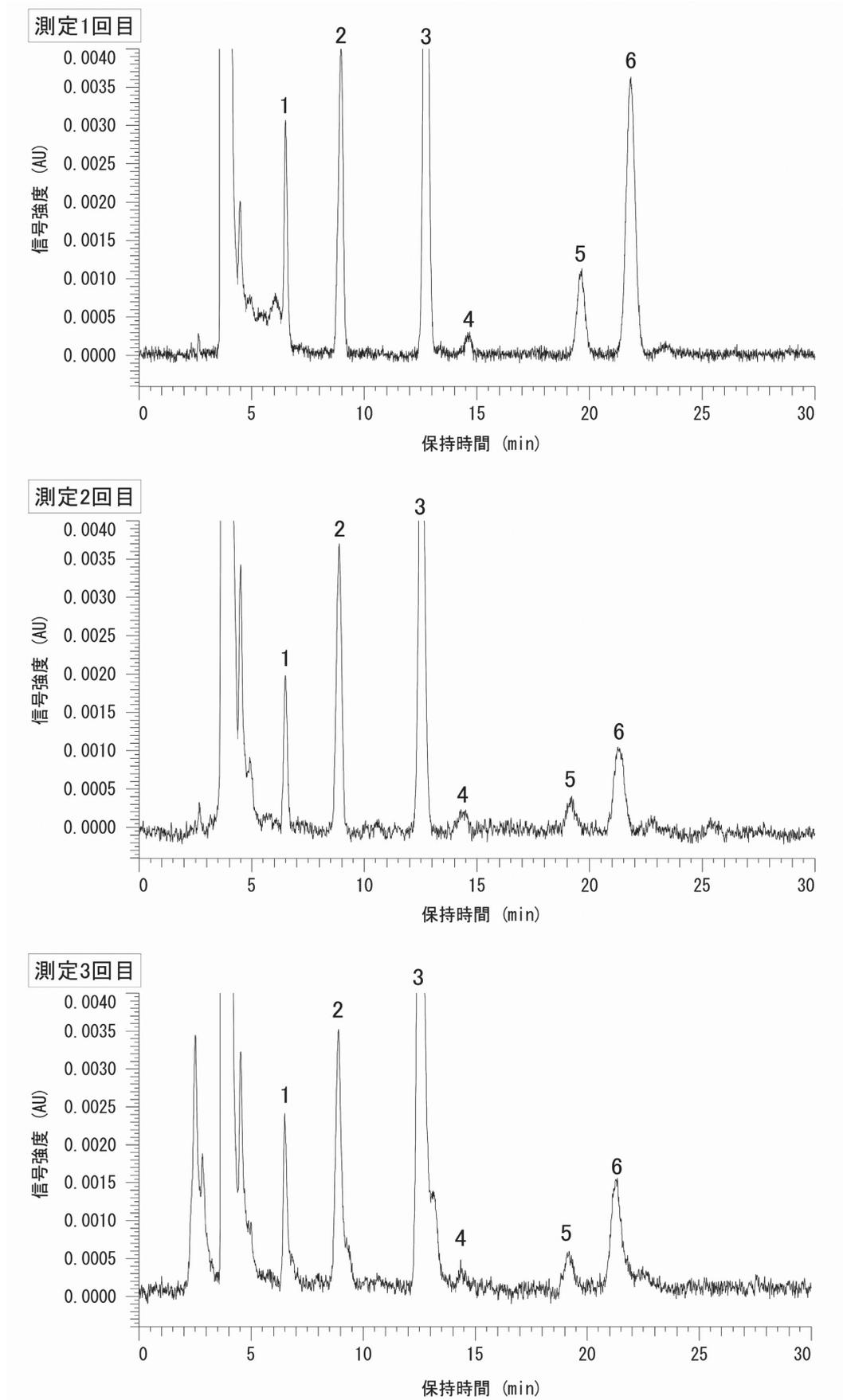


図1 放散アルデヒド類のクロマトグラム (壁固定式ケース)
 凡例) 1:ホルムアルデヒド 2:アセトアルデヒド 3:アセトン 4:プロピオンアルデヒド 5:クロトンアルデヒド
 6:ブチルアルデヒド

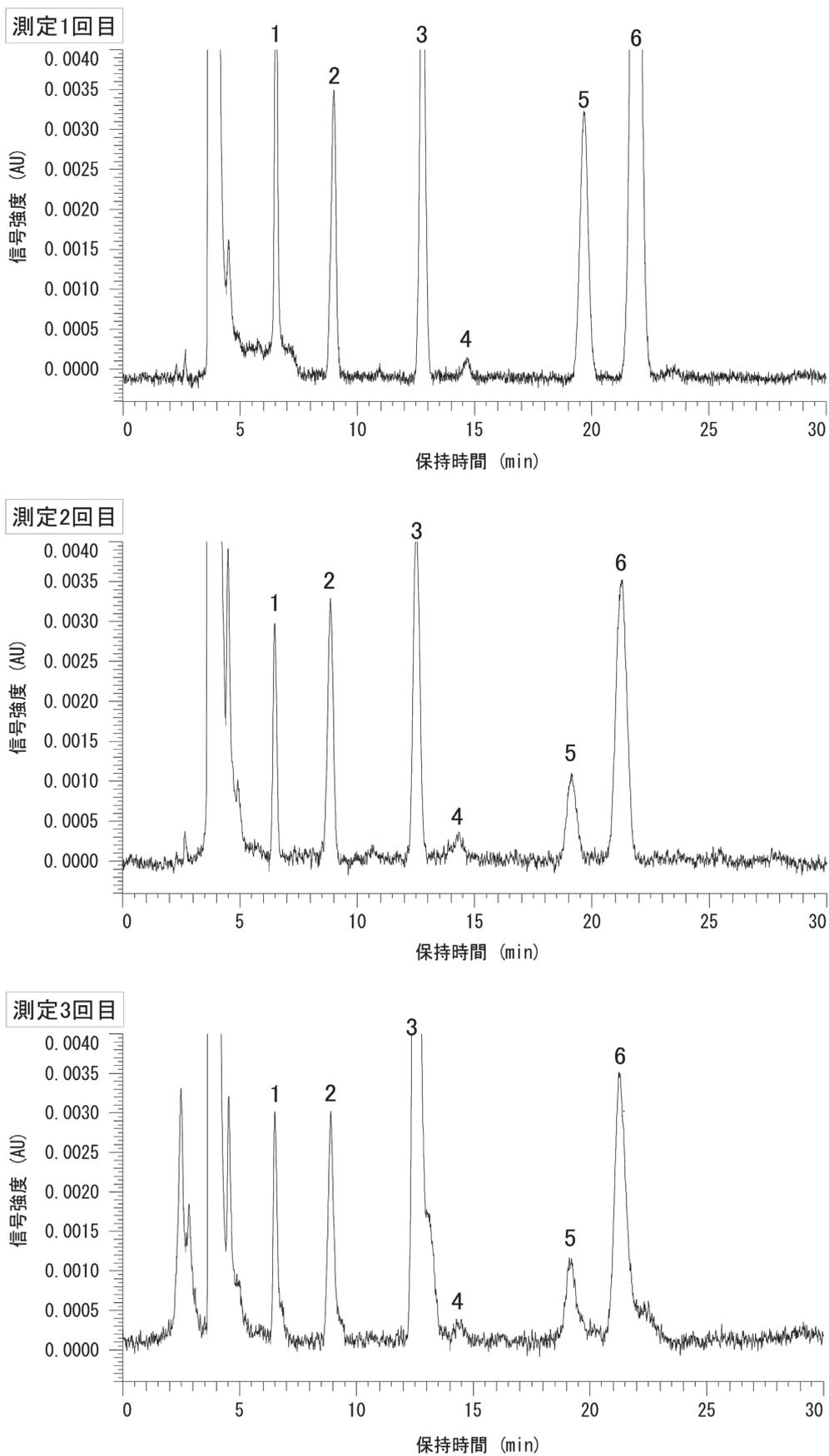


図2 放散アルデヒド類のクロマトグラム (独立移動式ケース)
凡例 1:ホルムアルデヒド 2:アセトアルデヒド 3:アセトン 4:プロピオンアルデヒド 5:クロトンアルデヒド
6:ブチルアルデヒド

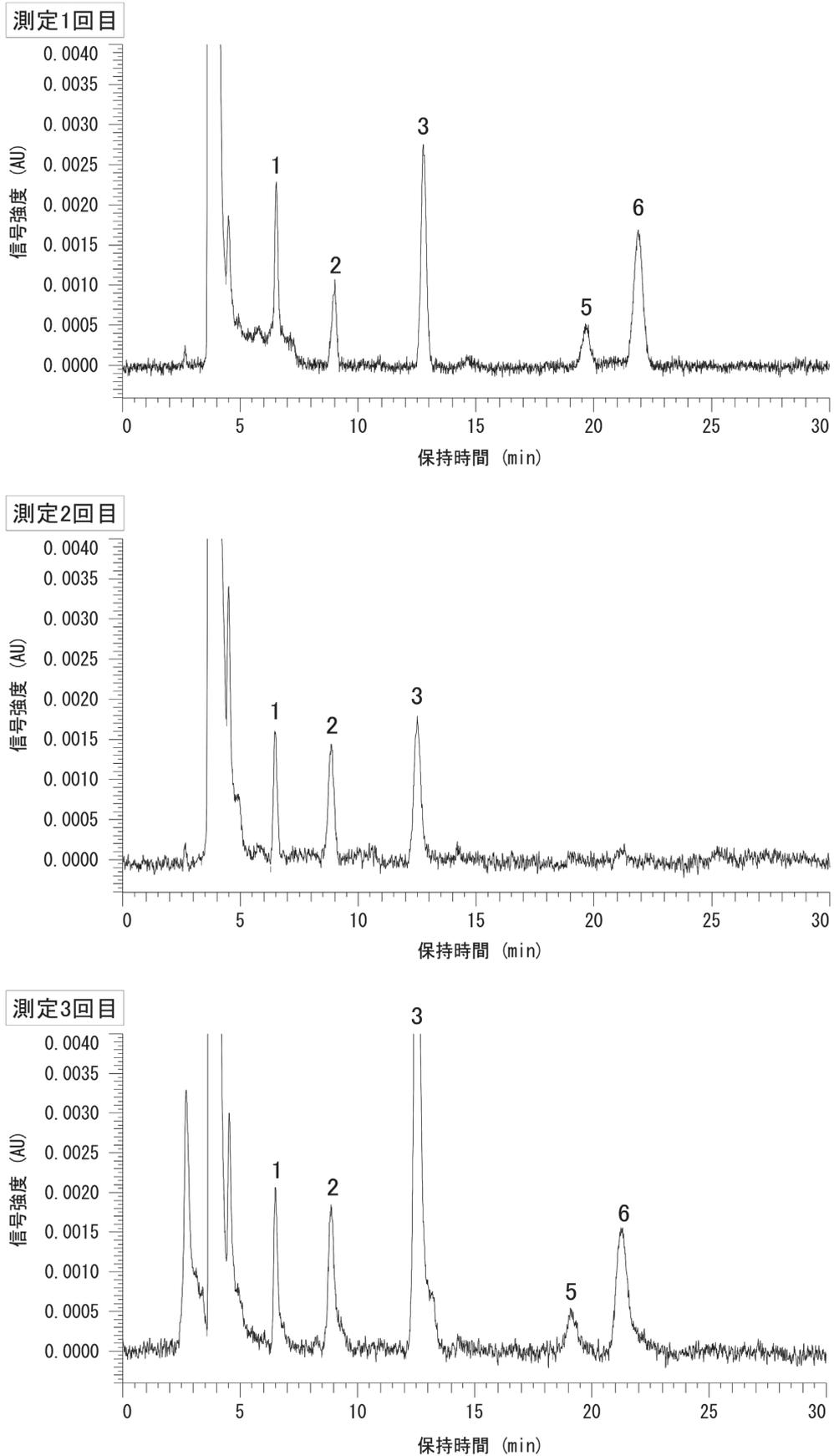


図3 放散アルデヒド類のクロマトグラム (展示室内空間)
 凡例) 1:ホルムアルデヒド 2:アセトアルデヒド 3:アセトン 4:プロピオンアルデヒド 5:クロトンアルデヒド
 6:ブチルアルデヒド

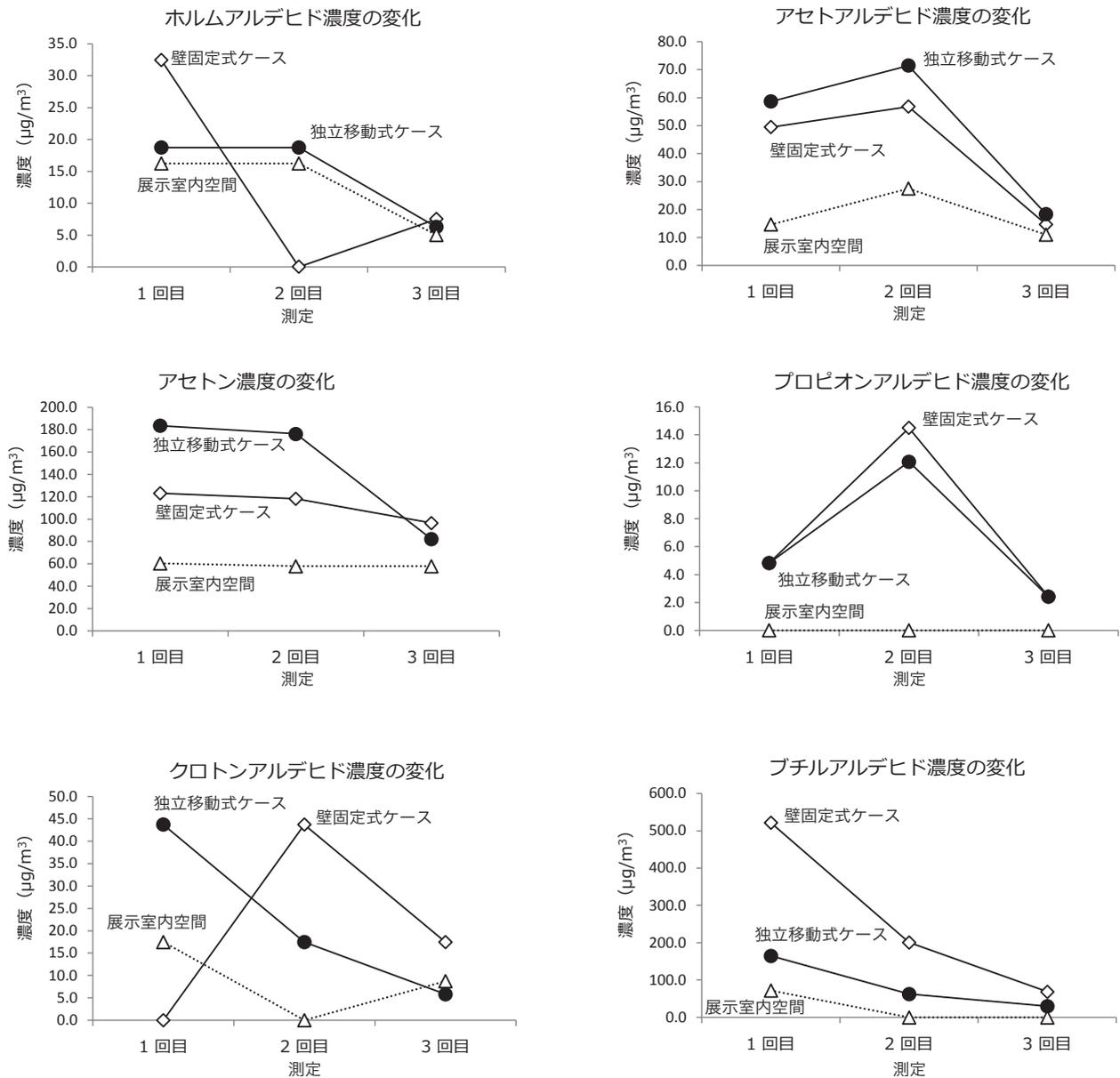


図4 放散アルデヒド類の濃度変化

表1 各種アルデヒド類の定量分析結果

成分	測定箇所	1回目		2回目		3回目	
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb
ホルムアルデヒド	壁固定式ケース	32	26	ND	ND	7	6
	独立移動式ケース	19	15	19	15	6	5
	展示室内空間	16	13	16	13	5	4
アセトアルデヒド	壁固定式ケース	49	27	57	31	15	8
	独立移動式ケース	59	32	71	39	18	10
	展示室内空間	15	8	27	15	11	6
アセトン	壁固定式ケース	123	51	118	49	97	40
	独立移動式ケース	184	76	176	73	82	34
	展示室内空間	60	25	58	24	58	24
プロピオンアルデヒド	壁固定式ケース	5	2	14	6	2	1
	独立移動式ケース	5	2	12	5	2	1
	展示室内空間	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロトンアルデヒド	壁固定式ケース	ND	ND	44	15	17	6
	独立移動式ケース	44	15	17	6	6	2
	展示室内空間	17	6	ND	ND	9	3
ブチルアルデヒド	壁固定式ケース	522	174	201	67	69	23
	独立移動式ケース	165	55	63	21	30	10
	展示室内空間	72	24	ND	ND	ND	10

ND：検出なし

(3) アルデヒド類の放散コントロール

対照区画として測定した展示室内空間のクロマトグラム（図3）とアルデヒド類の定量分析結果（表1）から、ホルムアルデヒド含有量が基準値以下（放散量： $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下）の素材で製作された展示ケースを発生源として炭素数の異なる複数のアルデヒド類が放散されていることが明らかとなった。本研究の結果、ケース内に高濃度で存在していた炭素数の多いブチルアルデヒドについては時間をかけた枯らし作業（温度・湿度コントロールおよび送風換気）によって濃度を効果的に低減可能であることが明らかとなった。しかし、アセトアルデヒドやアセトンについては、2回の枯らし作業で大幅な濃度の低減は認められないことも確認された。

現在、文化財に影響を及ぼす空気中の有害物質については、ホルムアルデヒド、有機酸、アンモニアについては一定の濃度指針が提示されている⁽⁵⁾。本研究において高濃度検出された各種アルデヒド類については現段階において上記指針に記載されていない。しかし、ホルムアルデヒド含有量が基準値以下（F☆☆☆☆ 放散量： $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下）の素材から構成された造作物より、ホルムアルデヒドより高い放散量で、かつ濃度低下速度が遅いアルデヒド類が検出された結果は、今後の早急な対応として設計時の素材選択肢の多様化・差別化にむけた検討や、より効率的な低減手法の開発、これら物質の

モニター・チェック体制の整備を強く促すものと考えられる。

4 まとめ

北海道博物館特別展示室に新規導入された密閉型の展示ケース（エアタイトケース）から放散されるアルデヒド類の測定を行った。得られた知見は以下のとおりである。

- 1) ホルムアルデヒドの放散量が $5 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ 以下の素材で製作された密閉型の展示ケース内から経時的にアルデヒド類を捕集し、成分の定量分析を実施した結果、ホルムアルデヒド以外に炭素数の異なるアセトアルデヒド、アセトン、プロピオンアルデヒド、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒドが検出された。
- 2) 枯らし作業後の各アルデヒド類の濃度減少率を追跡したところ、アセトアルデヒドについては、初期において、アセトンについては最終作業後においても他のアルデヒド類と比較し、低い値となることが示された。
- 3) ケース内に高濃度で存在していた炭素数の多いブチルアルデヒドについては時間をかけた枯らし作業（温度・湿度コントロールおよび送風換気）によって濃度を効果的に低減可能であることが明らかとなった。

引用文献

- (1) 犬塚将英・鳥越俊行・石崎武志・本田光子 2005, 九州国立博物館の壁付展示ケースにおける換気回数, 温度, 相対湿度の測定, 保存科学 44: 83-95.
- (2) 中村力也・内藤栄・谷口耕生・成瀬正和 2011, 電子顕微鏡観察による展示ケースの密閉度の評価, 文化財保存修復学会第33回大会要旨集, pp. 32-33.
- (3) 呂俊民・古田嶋智子・林良典・佐野千絵 2013, 展示空間に用いるクロス材の放散ガスの測定と評価, 保存科学 52: 207-216.
- (4) 呂俊民・瀬古繁喜・石黒武・佐野千絵 2008, 展示・保存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第30回大会要旨集, pp. 150-151.
- (5) 佐野千絵・呂俊民・吉田直人・三浦定俊 2010, 博物館資料保存論 文化財と空気汚染, みみずく舎.

NOTES AND SUGGESTIONS

Quantitative Analysis of Aldehydes Generated from Newly Installed Museum Display Cases

Tomoaki SUGIYAMA, Masahiko YAMAZAKI

Measurement of aldehydes emissions in newly installed airtight display cases were carried out at the Hokkaido Museum special exhibition room. The results are as follows:

- 1) Quantitative HPLC analysis of aldehydes generated from newly installed museum display cases with materials which emit not more than 5 $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ of formaldehyde detected not only formaldehyde, but also substances with differing carbon number, namely acetaldehyde, acetone, propionaldehyde, crotonic aldehyde, and butylaldehyde.
- 2) After the continuous ventilation, it was found that the amount of acetaldehyde in display cases decreased to a small degree during the initial period. Furthermore, the reduction rate of acetone was lower than other aldehydes throughout the period.
- 3) The result showed that the environmental control (temperature and humidity) and the continuous ventilation could effectively reduce the amount of butylaldehyde which was initially present in high concentration within display cases.