

文化財保存における脱酸素剤使用時の留意点

－水分中立型脱酸素剤由来の揮発成分とその文化財材質への影響－

及 川 規 ・ 森 谷 朱（東北歴史博物館）

1. はじめに
2. 揮発成分分析
3. 検知管法による定量分析

4. 文化財材質への影響
5. まとめ

1. はじめに

文化財の保存において脱酸素剤は非常に強力なツールである。金属製品は酸素、水分共存下でさびの進行が促進されることから、酸素と水分の両者を除去する「水分吸収型脱酸素剤」を資料と同梱し密封保管する手法がよく用いられる。

一方、紙や繊維類、木製品などは低湿化すると靱性の喪失、変形、破損（割れ）など、資料に悪影響をおよぼす場合がある。これらに対しては、含水率を変化させず酸素だけを除去する「水分中立型脱酸素剤」が用いられる。脱酸素剤はまた、保管だけでなく、文化財害虫の駆除の目的で使用される場合も多い（低酸素濃度処理法）。

筆者らは、東日本大震災などの被災文書資料の保管に水分中立型脱酸素剤を用いていた。被災紙資料由来の揮発性有機化合物（VOC）について調査¹⁾する中で、VOCの放散挙動が、資料自体ではなく、保管時に同梱した脱酸素剤の影響が疑われる結果が複数検体で得られた。そのため、脱酸素剤自体について、揮発成分の分析と文化財材質への影響について調査を行った。その結果、ある条件下で一部の文化財材質へ影響を与える可能性が認められたため、調査途中であるが、文化財分野で広く使われている状況を鑑み、取り急ぎ中間報告することとした。

2. 揮発成分分析

以下のように脱酸素剤から発生する揮発成分の分析を行った。通常は窒素を封入するが、今回は、脱酸素剤と酸素の反応により発生する成分がある可能性を考慮し、空気を封入した。

2.1 材料と方法

対象試料として、脱酸素剤 RP-20K（三菱ガス化学、以下 脱酸剤 K）を用いた。

脱酸剤 K（3 個）をポリフッ化ビニリデンガスバッグ（30 L）に入れ、活性炭フィルターを通した室内空気（24 L）を封入し、28 日間室温で静置し集気した。集気した揮発成分は、TENAX 管捕集 - 質量検出器付ガスクロマト法（GC-MS 分析）、超純水捕集 - イオンクロマト法（IC 分析）で分析した。対照として空気だけについても測定した。

2.2 GC-MS 分析

結果を表 1、図 1 に示した。総揮発成分量は $366 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で対照の 3 倍量を検出した。成分は酢酸と塩化メチレン、炭化水素類が多かった。酢酸以外は文化財材質への影響は小さいと判断している。

2.3 IC 分析

結果を表 2 に示した。亜硝酸が $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出されたが、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、アルカリ成分は不検出だった。酢酸とギ酸が検出された。特にギ酸が多かった ($2,090 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。

3. 検知管法による定量分析

IC 分析でギ酸を検出したことから、確認のため検知管法による定量分析を行った。結果を表 3 に示した。酢酸用では標準吸引量の 2 倍の 200 mL 吸引しても不検出で、検知管によるは定量はできなかった。

しかし試しにホルムアルデヒド用で測定したところ、標準吸引回数（5回）で5 ppmの測定上限を超過した（参考に2回吸引時の読み値も記載した）。またホルムアルデヒドでは赤褐色に変色するところ赤色に変色したことから、別の酸性ガスの放散の可能性も示唆された。

4. 文化財材質への影響

脱酸剤 K の文化財顔料におよぼす影響については室温下で検討され、6ヶ月経過後も大きな変化は認められないとの結果が得られている²⁾。しかし揮発成分分析において室温下で酸性ガスの放散が示唆されたことから、文化財材質への影響について、水分共存下、高温での変質促進試験により調査した。

4.1 材料と方法

文化財材質は金属2種（鉄、銅）、顔料3種（鉛白、密陀僧、緑青、いずれも主成分に相当する特級試薬を使用）を試験片とした（表4）。金属試験片（40×20×1 mm）は使用直前に両面をエメリー紙で研磨し、アセトン中で超音波洗浄して使用した。顔料は粉末をX線回折測定用スライドガラスのくぼみ（20×20・15×0.2 mm）に直接均一に埋め込んだ。

脱酸剤 K（5個）、材質試験片、蒸留水（50 mL、サンプル瓶）をステンレスバットに設置し、全体をPTS袋（PB600700P、三菱ガス化学）に入れ、密封した。同様に脱酸剤 K のみ（蒸留水なし）、蒸留水のみ（脱酸剤 K なし）の実験系も調製した。3組の実験系を定温乾燥機に入れ60℃で28日間静置した。

4.2 結果と考察

結果を表5に示した。蒸留水を共存した脱酸剤 K の湿熱系で一部の材質で変質を認めた。特に緑青の変化は著しく、黒色物質の析出が検出された。これは銅の変質生成物と推定しているが同定はしていない。脱酸剤 K、蒸留水、それぞれ単独では緑青の変化は小さかった。

脱酸剤 K は高湿下では文化財材質に影響を与え

る可能性があり、使用には注意を要する。

5. まとめ

以下の知見を得た。

1) 脱酸剤 K からは何らかの揮発成分が放散され、それは酸性で、ギ酸の可能性が高いが精査が必要である。

2) 一部の文化財材質は、密閉空間中に脱酸剤 K が共存していると、湿熱環境下では変質する可能性がある。特に緑青の変質は顕著である。

3) しかし乾燥下では、高温でも、顔料に対しては大きな影響は認められない。

文化財の保存において湿熱環境下で脱酸剤 K と共存する状況は想定しにくい、文化財害虫駆除において高温処理を行う場合、脱酸剤 K が同梱されていないことを確認するなどの注意が必要と考える。

今回の調査は、あくまで調査時における筆者らの使用した脱酸素剤と資材、材質サンプルによる結果である。その範囲で反復実験を行い再現性を確認しているが、より精密な調査が必要である。

付記

1) 上記のような材質への影響は、通常の使用においては認められず、あくまで湿熱環境下での事象であること、
2) 本事象については、2020年2月、独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所（東文研）、筑波大学松井敏也教授と情報共有し、東文研でも同様の事象を確認したことから、三菱ガス化学株式会社を含めた4者で今後の対処について協議し、同社は、同事象の確認と、もし問題があればその原因と対応策の検討をするとしたこと、
3) 同社には迅速かつ誠実に対応していただいていること、
4) 東文研も独自に調査を行い、結果を『保存科学』（東文研）で報告予定であること
などを付言する。

【註】

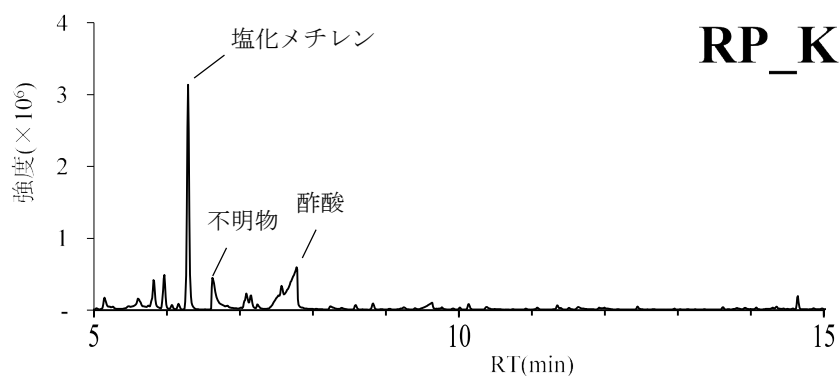
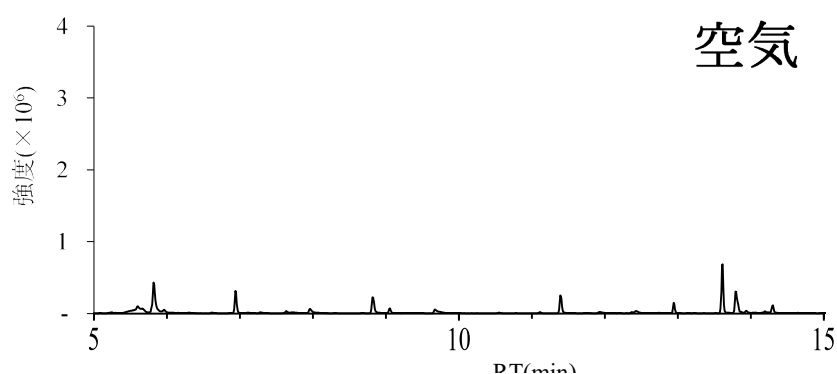
1) 及川規、芳賀文絵「津波被災資料由来の異臭について1—異臭原因物質と高濃度下におけるその文化財材質への影響—」『東北歴史博物館研究紀要 18』（2017）p.71. など
2) 木川りか、宮沢淑子、朽津信明、佐野千絵、山野勝次、三浦定俊「脱酸素剤の文化財顔料等に及ぼす影響」『保存科学 37』（1998）p.23.

表 1 脱酸素剤 K タイプの GC-MS 分析結果

	揮発成分総量*1	組成割合*2			
		カルボン酸類	ハロゲン化物	炭化水素類	その他
脱酸素剤 K	366.0	76.9	106.1	39.2	141.3
対照(空気)	115.0	-	-	56.0	29.0

*1 ヘキサデカン換算による定量値

*2 TVOC×各成分面積率（各成分面積率=各成分ピーク面積／全面積）,“-”=不検出

**a** 脱酸素剤 K 由来揮発成分の GC-MS スペクトル**b** 対照（空気）の GC-MS スペクトル**図 1** 脱酸素剤 K 由来揮発成分の GC-MS スペクトル（a. 脱酸素剤 K 由来，b. 空気）**表 2** 脱酸素剤 K タイプの超純水捕集-IC 分析結果（単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）*

	無機酸				アルカリ		有機酸	
	塩酸	亜硝酸	硝酸	硫酸	アンモニア	水酸化ナトリウム	酢酸	ギ酸
脱酸素剤 K	ND	2.1	ND	ND	ND	ND	879	2,090
対照(空気)	ND	ND	ND	ND	2.0	ND	60	9

* ND=不検出

表 3 検知管法による定量分析

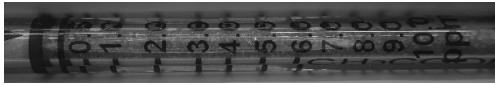

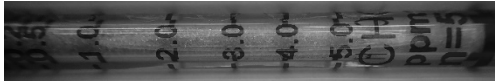










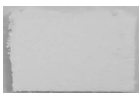

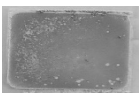



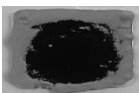
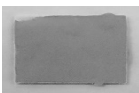
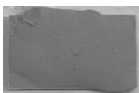

対象	酢酸 用	ホルムアルデヒド 用
検知管	81L(ガステック)	91L (ガステック)
測定条件	22℃, 100mL×2 回 (標準 1 回)	22℃, 100mL×5 回 (標準 5 回)
結果	不検出	5 ppm 超 赤色化 =酸性ガスの影響示唆
		
		【参考】 2 回吸引 (3.0 ppm 付近まで変色)
		

表 4 文化財材質試験片

試験片	色	化学式
鉄	-	Fe(JIS:SS400)
銅	-	Cu(JIS::C1100P)
鉛白*	白色	2PbCO ₃ ・Pb(OH) ₂
密陀僧*	黄色	PbO
緑青*	緑色	CuCO ₃ ・Cu(OH) ₂

*顔料は主成分に相当する特級試薬を使用

表 5 脱酸素剤 K の文化財材質試験片への影響 *1

	脱酸素剤 K+蒸留水	脱酸素剤 K のみ	蒸留水のみ	標準
鉄	 NC	 わずかにくもり	 NC	
銅	 わずかに橙黄 色 変	 わずかに黄みがかかる	 赤褐色変	
鉛白	 わずかに黄みがかかる	 NC	 NC	
密陀僧	 黄黒灰色変	 NC	 黄白黒灰色変	
緑青	 黒色 変+わずかに黄変	 わずかに黄みがかかる？ *2	 NC	

*1 NC=目視では変化なし

*2 ほとんどは NC だが軽微な変化が見られる場合があった