

東京藝術大学 大学院美術研究科  
博士後期課程 学位論文

展示ケースに用いる合板からの  
酢酸放散に関する研究

Studies on Acetic Acid Emission from Plywood  
Used in Display Cases for Museums

平成 28 年度

古田嶋 智子  
Kotajima Tomoko



# 目次

第 1 章 序論	1
1.1 本研究の目的と構成	1
1.2 収蔵展示施設における室内空気汚染	2
1.3 展示ケース構成材料などからの化学物質の放散	2
1.3.1 発生する化学物質と文化財への影響	2
1.3.2 収蔵展示施設における空気質の管理	4
1.3.3 展示ケース構成材料からの化学物質放散量の測定方法	4
1.3.4 合板からの化学物質の放散	6
1.4 合板	7
1.4.1 合板の主な分類	7
1.4.2 日本国内における合板の動向	8
1.4.2.1 合板製造用素材の動向	8
1.4.2.2 合板供給量	9
1.4.2.3 針葉樹合板	11
1.4.2.4 展示ケースに用いる合板	11
1.4.3 化学物質放散に関する規制	11
1.5 合板に用いられる接着剤	12
1.5.1 性質と性能別分類	12
1.5.2 接着剤からの化学物質の放散	13
1.6 木材からの化学物質の放散	14
1.6.1 木材から放散される化学物質	14
1.6.2 木材からの酢酸の放散	14
1.7 合板からの化学物質放散の抑制・低減方法	15
1.8 まとめ	16
参考文献	17
第 2 章 展示ケース構成材料を対象とした放散試験法の確立	21
2.1 はじめに	21
2.2 展示ケース構成材料を対象とした放散試験方法	21
2.2.1 放散試験の条件	21
2.2.2 試験装置の概要	21
2.3 試験条件の検討 1 換気回数	22
2.3.1 試験方法	23

2.3.2	換気回数による回収率への影響	24
2.4	試験条件の検討 2 捕集方法	26
2.4.1	試験方法	26
2.4.2	捕集方法による化学物質濃度の違い	26
2.5	試験条件の検討 3 温湿度	27
2.5.1	試験方法	28
2.5.2	化学物質放散速度の個体差	29
2.5.3	化学物質の放散に対する温度の影響	30
2.6	まとめ	33
	参考文献	34
<b>第 3 章 展示ケース構成材料からの酢酸の放散</b>		<b>35</b>
3.1	はじめに	35
3.2	展示ケース構成材料による放散試験	35
3.2.1	試験方法	35
3.2.2	構成材料からの化学物質の放散	38
3.2.3	展示ケース内化学物質濃度の試算	40
3.3	まとめ	41
	参考文献	42
<b>第 4 章 合板からの酢酸放散挙動</b>		<b>43</b>
4.1	はじめに	43
4.2	各種合板による放散試験	43
4.2.1	試験方法	43
4.2.2	合板からの酢酸の放散（初期）	44
4.2.3	合板からの酢酸の放散（定常期）	45
4.3	合板からの酢酸放散速度への減衰モデルの適用	47
4.3.1	建築材料からの化学物質の放散メカニズム	47
4.3.2	減衰モデル	47
4.3.3	合板からの酢酸放散速度への二重指数関数モデルの適用	48
4.3.3.1	回帰分析	48
4.3.3.2	合板からの酢酸総発生量	54
4.3.3.3	回帰分析結果の利用	55
i.	枯らし期間の目安	55
ii.	合板選定の目安	56
4.4	まとめ	56
	参考文献	58

第 5 章	合板からの酢酸放散に及ぼす接着剤の影響	59
5.1	はじめに	59
5.2	合板に用いる接着剤による放散試験	59
5.2.1	試験方法	59
5.2.2	接着剤からの酢酸の放散	60
5.2.3	接着剤からのギ酸の放散	61
5.2.4	接着剤からのアンモニアの放散	62
5.3	まとめ	63
	参考文献	64
第 6 章	合板からの酢酸放散に及ぼす薄板材の影響	65
6.1	はじめに	65
6.2	薄板材による放散試験	65
6.2.1	試験方法	65
6.2.2	自然乾燥材からの酢酸、ギ酸の放散	66
6.2.3	単板乾燥材からの酢酸、ギ酸の放散	67
6.2.4	自然乾燥材と単板乾燥材の比較	69
6.3	薄板材からの酢酸放散速度への二重指数関数モデルの適用	70
6.3.1	回帰分析	70
6.3.2	熱処理による影響の考察	74
6.3.3	薄板材からの酢酸総発生量と薄板材の樹種選定	74
6.3.4	合板からの酢酸放散要因	75
6.4	まとめ	76
	参考文献	77
第 7 章	薄板材に用いる木材樹種の糖組成と酢酸放散	78
7.1	はじめに	78
7.2	中性糖組成分析	78
7.2.1	試験方法	78
7.2.2	中性糖の収率	78
7.2.3	キシラン量の比較	79
7.2.4	キシラン・グルカン比と酢酸放散の関係	80
7.3	まとめ	82
	参考文献	83
第 8 章	総括	84

付録	_____	87
1.	放散試験フロー	87
2.	イオンクロマトグラフ分析条件	88
3.	含水率測定	88
4.	中性糖組成分析（アルジトール・アセテート法）	89
5.	本研究で用いた合板一覧	90
謝辞	_____	92
本研究に関連する研究業績	_____	93

# 第1章 序論

## 1.1 本研究の目的と構成

収蔵展示施設において、展示ケースに用いる合板からの酢酸放散による文化財への被害は、以前から報告があるが未だに完全な解決策が講じられていない課題である。合板自体の酢酸の放散を軽減するための手段は限られており、選定するための情報は不足している。

本研究は、合板からの酢酸放散低減化のために、展示ケースに用いられるラワン合板を主な対象として、合板からの酢酸の放散挙動、酢酸放散要因を明らかにし、合板の選定に関する指標について検討することを目的とする。また、合板やその他の展示ケースを構成する材料からの化学物質放散量を得る試験方法として、文化財への影響を考慮した試験条件を検討する。本論文の構成は以下の通りである。

第1章では、はじめに本研究の背景として、収蔵展示施設における展示ケース内空気汚染について述べる。次に、文化財に対して有害な酢酸を放散する合板について概要を述べる。そして、合板からの酢酸放散に関する課題をまとめ、本研究の位置付けを明らかにする。

第2章では、展示ケース構成材料を対象とした放散試験方法として日本工業規格（JIS）小型チャンバー法を選択し、収蔵展示施設における文化財への影響を考慮した試験条件を検討する。

第3章では、展示ケース構成材料における放散試験を実施し、展示ケースの主要な化学物質放散源を特定する。得られた放散速度を用いて、展示ケース内化学物質濃度を試算し、構成材料からの化学物質が展示ケースに与える影響を検討する。

第4章では、合板からの酢酸放散挙動の解析をおこなう。数種の合板による放散試験により、得られる酢酸放散速度の経時変化に二重指数関数モデルの適用を試みる。

第5章では、合板の構成材料である接着剤における放散試験より酢酸、酢酸以外にも文化財に有害であるギ酸、アンモニアの放散について確認する。

第6章では、もう一つの合板構成材料である薄板材における酢酸放散挙動を確認する。異なる樹種を用いた放散試験により、得られる酢酸放散速度の経時変化に二重指数関数モデルの適用を試み、各樹種における酢酸放散挙動を解析する。

第7章では、薄板材に用いる異なる樹種による中性糖分析より、各樹種の組成を確認し、木材からの酢酸放散要因であるアセチル基を含有するキシラン量と酢酸放散との関係について検討する。

第8章では、本研究を総括する。

## 1.2 収蔵展示施設における室内空気汚染

室内空気汚染物質が文化財に影響を及ぼすと言われて久しい。室内空気汚染物質は、塵埃や外気から流入する硫黄化合物や窒素化合物、建築材料から放散される化学物質、室内に生息する微生物など、その起源は様々である。

近年の室内空気汚染は、気密性が高い建造物の増加に伴う室内換気の不十分さと、有害な化学物質を含有した建築材料に起因すると言われる。日本では1970年代のオイルショック以降、省エネルギーの観点から高气密性、高断熱性を有する建物が多く建設されるようになり、室内における換気量が減少した。建築材料に用いられる接着剤や可塑剤、防腐剤などは様々な機能の付加により、多様な化学物質を含有する。換気不十分な空間内に、これらの建築材料が用いられることで化学物質濃度は上昇する。

博物館、美術館といった収蔵展示施設においても、温湿度の安定性を重視し、密閉性の高いコンクリート造の施設が増加した。その結果、建築材料や来館者から放出される各種の化学物質が文化財に与える影響が指摘されている<sup>1)</sup>。そして、外部からの汚染物質を遮断し、内部空間の状態を安定にするために気密性を有する展示ケースが普及した。これにより、展示ケースの構成材料から放散した化学物質が、展示ケース内部で滞留して高濃度となり、展示する文化財に被害を及ぼすという問題が生じている。

## 1.3 展示ケース構成材料などからの化学物質の放散

### 1.3.1 発生する化学物質と文化財への影響

展示ケースの構成材料などからは様々な化学物質が発生している。それらが文化財へ与える影響は化学物質の種類と文化財を構成する物質によって異なる。

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds (VOCs)) は、世界保健機関 (WHO) の定義では「沸点が 50–260°C の有機化合物の総称」であり、酢酸やギ酸も含まれる。VOCs を放散する材料では、揮発性の溶剤を含む建築用水性塗料 (Clausen ら (1991, 1993) <sup>2,3)</sup> や、コーティング剤 (Tétreault ら (1997) <sup>4)</sup>) が代表的である。木質材料からも VOCs をはじめ多くの化学物質が放散する。これについては後述する。VOCs と称される各々の揮発性有機化合物による文化財への影響は、まだ明確でない点が多い。よって、文化財に被害をもたらすことが知られている化学物質について、VOCs 以外の化学物質も含めて、及ぼす影響とともに挙げる。

#### (A) アンモニア

登石ら (1967) は、新築建造物のコンクリートから発生するアルカリ性の化学物質が、美術品材料 (染色布、アマニ油、顔料類) を退色させることを問題として挙げた<sup>5)</sup>。その後、岸谷ら (1976, 1977) によりコンクリートからのアルカリ性の化学物質の一つは、アンモニ

アであることが明らかにされた<sup>6,7)</sup>。さらに田中ら(2000)は、セメントに使用される増量材や凝結調節剤の石膏、そして骨材表面の含窒素化合物が発生要因となることを報告した<sup>8)</sup>。建物全域に用いられるコンクリートからのアンモニアの放散は大きな問題となり、以降、新築の収蔵展示施設においては、アンモニアの放散が十分に減少するまで物品を搬入しない期間を設けることが推奨されている<sup>9)</sup>。

### (B) ホルムアルデヒド、ギ酸

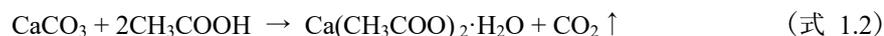
木質材料や接着剤から放散されるホルムアルデヒドは、小瀬戸ら(1999)により無機顔料を変色させ、生成物としてギ酸塩が生じるとある<sup>10)</sup>。また、Raychaudhuriら(2000)は、ホルムアルデヒドにより生じるとされていた金属腐食が、高湿度下においてホルムアルデヒドから変化したギ酸によってもたらされることを解明した<sup>11)</sup>。

### (C) 酢酸

被害報告が多いのは金属に及ぼす影響で、酢酸に暴露されることで金属表面に腐食生成物が生じる。腐食が進行すると、金属の物理的な破壊に至る。反応性が高いのは鉛で、酸化鉛となった後に酢酸と反応して酢酸鉛を形成する(式 1.1)<sup>12,13)</sup>。及川ら(2005)は、鉛顔料の劣化促進試験を実施し、酢酸鉛を確認した<sup>14)</sup>。その他に銅や亜鉛においても酢酸により腐食生成物が発生する<sup>15,16)</sup>。



貝殻標本にみられる白粉化は、貝殻中の炭酸カルシウムと収納する木材キャビネットなどから発生した酢酸が反応して生じた酢酸カルシウムであることが、Tennentら(1985)により判明した(式 1.2)<sup>17)</sup>。Gibsonら(2010)は、博物館で展示されるセラミックタイルに白粉化の兆候を確認し、展示するケース内空気を測定したところ、高濃度の酢酸を検出した。そして、白粉からカルシウムと酢酸を同定し、酢酸カルシウムの生成を示唆した<sup>18)</sup>。



紙の主成分であるセルロースについては、酢酸に暴露した試料の重合度が低下したことをDupontら(2000)が報告した<sup>19)</sup>。

上述した化学物質は、文化財を構成する物質を変質させ、文化財を劣化、破壊へといたらしめる。変質の度合は濃度、暴露時間、周囲環境による。酢酸の場合、Tétreaultら(1998)による鉛を用いた酢酸暴露試験で、収蔵展示施設環境に近い相対湿度 46%でも腐食生成物が発生している<sup>20)</sup>。前述した貝殻標本の白粉化も室内環境における変質であり、室内と同様の温湿度環境の中で気中の酢酸の存在により反応が進むことがわかる。よって、同じ空間に存在する酢酸濃度を低く維持することが重要となる。

### 1.3.2 収蔵展示施設における空気質の管理

収蔵展示施設における空気環境を清浄に保ち、化学物質による文化財の被害を防ぐために、各化学物質に対する濃度指針値が各機関より提案されている。公表されている主な濃度指針値を表 1.1 に示す。2000 年以前は酢酸、ギ酸、ホルムアルデヒドは一様に  $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$  とされていたが<sup>21)</sup>、2003 年に Canadian Conservation Institute (CCI) が文化財を構成する様々な材料を用いた化学物質への暴露試験を実施し、その結果と先行研究をもとに材料ごとに「有害な影響が生じない化学物質濃度レベル」を掲示した<sup>22)</sup>。その後、Getty Conservation Institute (GCI) も材料に応じて指針値を提案した<sup>23)</sup>。東京文化財研究所では「短期の借用における管理目標値」として掲示している<sup>24)</sup>。英国規格協会の認証のもとに発行された Publicly Available Specification (PAS) 198 は、近年に発表された文化財における環境管理基準で、これまでの多くの研究を参考にして、材料に応じた「閾値」として示している<sup>25)</sup>。なお、図書館などで収蔵する紙資料においては、International Organization for Standardization (ISO) などにより個別に濃度指針値が示されている<sup>26)</sup>。

表 1.1 室内空気汚染化学物質濃度指針値 (文化財) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

化学物質	CCI (2003)	GCI* (2006)	東京文化財 研究所* (2011)	PAS198* (2012)
酢酸	400	>12	430	248
ギ酸	200	>10	20	951 <sup>b)</sup>
アンモニア	—	—	22	—
ホルムアルデヒド	150 <sup>a)</sup>	0.1–6	99	372 <sup>b)</sup>

※材料ごとに指針値を定めている場合、影響を受けやすい材料の一つである鉛に対する化学物質濃度を示した。

\*ppb から  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  に換算 (22°C、1atm)、a) 着色料を対象とした場合、b) ガラス遺物、貝殻標本など。

### 1.3.3 展示ケース構成材料からの化学物質放散量の測定方法

展示ケースの構成材料は工業製品であり、内容成分の変更が頻繁におこなわれる。安全性を確かめるためには製品ごとにスクリーニングテストをおこない、1.3.1 で示した化学物質類の有無を確認する必要がある。建築材料からの化学物質放散量を測定する方法は、対象とする建築材料や化学物質により定められており、捕集装置がチャンバーか、それ以外に大別できる。主な試験方法を表 1.2 に示す。

チャンバー法には国外の規格として、米国試験材料協会 (ASTM International) が定める

ASTM D5116-10<sup>27)</sup>、欧州規格として BS EN ISO 16000-9<sup>28)†</sup>などがある。日本では、ISO 16000-9に対応した JIS による JIS A 1901 小型チャンバー法<sup>29)</sup>が多く用いられる。小型チャンバー法では、ステンレス製のチャンバー内に試験体を設置後、チャンバー上流側から清浄空気を供給し、下流側からチャンバー内空気をそれぞれの化学物質に応じた方法で捕集し、化学物質濃度を求める。捕集は Tenax 管や 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) カートリッジによる気体回収、インピンジャーによる液体回収など選択が可能であり、捕集する化学物質の選択肢が広い。

FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) 試験法は、Wolkoff<sup>30)</sup>ら (1993) によって開発された小型のセル型チャンバーによる試験法で、建築材料の上に直接小型セルを設置して空気を捕集する。小型セルのため持ち運びが容易であり、実験室外での試験を可能とする。

チャンバー法以外の試験方法では、JIS A 1460 デシケーター法<sup>31)</sup>がある。デシケーター内に試験体と規定量の蒸留水を設置し、蒸留水に溶解したホルムアルデヒド濃度を得る方法で、デシケーターのみで試験を可能とする。また、自動車用部材の VOCs 放散試験として、自動車技術会が定める自動車規格 JASO M902<sup>32)‡</sup>のサンプリングバッグ法がある。サンプリングバッグに試験体を設置してバッグを密閉し、一定期間静置後にバッグ内の空気を捕集する方法で、建築材料にも用いられることがある。これらの試験方法はチャンバー法と比べて容易であり、かつ装置や試験道具類が入手しやすいという利点がある。しかし一方で、デシケーター法はアルデヒド類以外の化学物質における定量性は未検証であり、サンプリングバッグ法ではバッグからの空気漏れやチャンバー法との相関性について課題が残る。したがって、建築材料、とくに VOCs の測定には、検証例も多いチャンバー法が適切と考える。しかし、この試験方法は居住環境における人体への健康影響を考慮したもので、主に住宅やオフィスが対象である。文化財への影響を考慮する場合は、収蔵庫や展示室などを対象とするため、温湿度などの環境条件が異なる。また、文化財へ影響を及ぼす化学物質の種類や濃度レベルも異なる。そのため、収蔵展示施設の展示ケース構成材料に適用するには、試験条件などを検討する必要がある。

---

†BS EN ISO は、英国規格協会 (British Standards Institution) によって制定される英国規格 BS (British Standards) が採用する欧州規格 EN (European Standards) とする BS EN と、国際標準化機構 (International Organization for Standardization) による規格 ISO との整合がとれた規格である。

‡JASO は二つの略称を表す。1) 自動車技術会の自動車規格組織 (Japanese Automobile Standards Organization)、2) 自動車規格 (Japanese Automobile Standard)。

表 1.2 主な放散試験方法

規格・名称	捕集装置	対象化学物質	測定対象	対応する国際規格
JIS A 1901	チャンバー	VOCs、ホルムアルデヒド、他のカルボニル化合物		ISO 16000-9
FLEC	チャンバー (小型セル)	VOCs	建築材料	BS EN ISO 16000-10
JIS A 1460	デシケーター	ホルムアルデヒド		—
JASO M902	サンプリング バッグ	VOCs	自動車部材	ISO 12219-2

### 1.3.4 合板からの化学物質の放散

1.2でも述べた通り、収蔵展示施設の室内空気環境において、深刻な問題が展示ケース内空気汚染である。近年の展示ケースの気密性の向上と、展示ケース構成材料からの化学物質の放散が要因である。展示ケースには壁付展示ケースや、独立型展示ケースなどが存在する。どの展示ケースにおいても気密性を有しているのは、文化財が設置されるガラスケースとなる。ガラスケースに用いる建築材料の中で、化学物質の放散が懸念されるのは展示床に用いられる合板、シーリング材、それらに用いる接着剤、ガラスフィルムなどが挙げられる。

Schieweck (2009) は、複数の展示ケース構成材料から放散する VOCs を測定し、数点のラッカーとコーティング類からは酢酸を、木質材料からは酢酸、ギ酸、ホルムアルデヒドを検出し、木質材料からの酢酸が高濃度であったことを示した<sup>33)</sup>。呂ら (2014) は、多くの調査結果より展示ケース内の酢酸、ギ酸が高濃度となる原因は、展示台などに用いる構成材料にあるとして、数種の合板における放散試験を実施した<sup>34)</sup>。その結果、同種の合板でも酢酸放散速度にばらつきが生じ、30 日以上が経過後も放散速度の減少が小さく、大きい放散速度を示す合板があったことを報告した。第 3 章で詳述する展示ケース構成材料の放散試験でも、合板は試験開始から 21 日経過後まで他の構成材料より酢酸の放散が大きかった。これらの結果は、展示ケース構成材料の中で合板からの酢酸放散が顕著であること、そして、合板からの酢酸放散が長期間にわたることを示している。

収蔵展示施設において、合板は展示ケース以外にも床や壁の基材など様々な場所に多用されている。最近では防虫処理合板（以下、防虫合板とする）を収蔵施設に使用する事例もある<sup>35)</sup>。展示ケースでは、展示台の基台、壁付き展示ケースの支持体などに使用される。地震が多い日本では、衝撃に弱い文化財は展示ケース基台や展示壁にワイヤーなどで固定する展示方法が徹底されている。そのため、ワイヤーを固定する留め具を容易に刺し込むことのできる合板が、基台として利用される。また、万が一に展示する文化財が転倒したときにも、ある程度の衝撃吸収性を有する合板は、日本の展示環境に適した建築材料と言える。

化学物質の放散に着目すると、期間を限定した企画展示などでは、その都度、展示する文化財にあわせた展示ケースを製作することが多く、合板からの化学物質の放散を十分に減少させる期間を設けることが難しい。合板が用いられる展示台は、展示ケース内部の空間に対して表面積が大きく、展示する文化財から近い場所で使用される。化学物質の放散量は表面積に応じて大きくなるため、展示ケースの使用開始時には、文化財の近くにおいて合板から多量の化学物質が放散される可能性がある。そして、放散された化学物質は展示ケース内部で滞留し、文化財を暴露する危険性が高い。現代の展示がこうした危険性をはらんでいることが提唱されて久しいが、代替となる材料もなく、合板が使用され続けている。今後、代替材料が出現した場合でも、実用化には時間を要することが想定される。そのため、使用され続ける合板からの化学物質、とりわけ多量の放散がある酢酸への対応は差し迫った課題である。

## 1.4 合板

### 1.4.1 合板の主な分類

合板は、原木を薄く剥いて乾燥させ薄板材とし、薄板材一枚ごとに繊維方向を交差させ、接着剤で貼り合わせた木質材料である（図 1.1）<sup>36)</sup>。用途や処理、また接着剤種などにより分類される。主な分類を表 1.3 に示す<sup>37,38)</sup>。

防虫合板に用いられる防虫剤の化学物質には、ほう素化合物、フェニトロチオン、ピフェントリン、シフェノトリンなどがあり、これらの化学物質を薄板材に塗布する、または接着剤に混ぜている。日本農林規格（JAS）は、それぞれ合板における化学物質の吸収量を定めている。

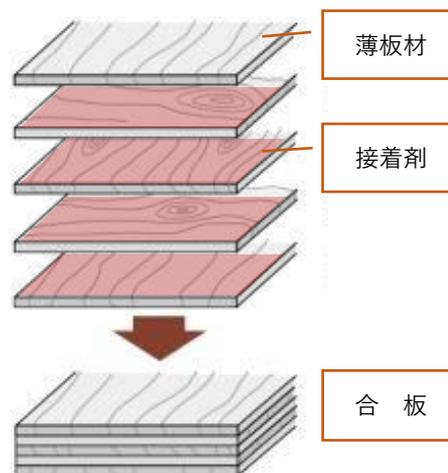


図 1.1 合板の構造図

表 1.3 合板の主な分類

分類	定義、用途
普通合板	コンクリート型枠用合板、構造用合板、天然木化粧合板以外のもの。
コンクリート型枠用合板	コンクリートを打ち込み、所定の形に成形するための型枠として使用する。
構造用合板	建築物の構造耐力上必要な部位に使用する。
天然木化粧合板	表面又は表裏面に化粧単板をはり合わせたもの。
防虫処理合板	普通合板、構造用合板、天然木化粧合板にラワン材を食害するヒラタクイムシを防除するため製造時に防虫薬剤で処理した合板。
難燃処理合板	普通合板、天然木化粧合板に難燃薬剤で処理した合板。建築基準法による内装制限の指定箇所に使用できる。
防災処理合板	普通合板、天然木化粧合板に防災用薬剤で処理をした合板。消防法により指定される展示会場・舞台などに仮設材料として使用される。

## 1.4.2 日本国内における合板の動向

### 1.4.2.1 合板製造用素材の動向

合板の構成材料である薄板材は、原木である丸太をロータリーレースで剥いたものである。日本における合板製造用素材（以下、合板素材とする）の原木は、これまで海外から輸入される木材（以下、外材とする）、主に南洋産広葉樹であるラワン材（ここでのラワンとは、フタバガキ科に属する樹木で、一般にラワン類と称されるものの総称）が主流だった。しかし、近年は森林資源が枯渇し、森林資源の保護や輸出国の木材加工の工業化を目的とした輸出規制措置がとられ、木材の価格が高騰している。こうした現状をうけて日本では、資材の安定供給を図るために、これまで外材でまかなっていた合板素材を国産材へ切り替える動向がある<sup>39)</sup>。農林水産省による「平成 27 年木材統計」によれば、合板素材供給量は国産材が全体の約 80%を占めており、そのうち広葉樹の合板素材供給量は 1%に満たない（表 1.4）<sup>40)</sup>。一方、外材の 22%を占める南洋材のうち 98%は広葉樹のラワン材が占めている。他の主な外材は針葉樹であることから、広葉樹合板はその大半が外材のラワン材を用いていることになる。

1960 年から 2015 年までの合板素材供給量において、国産材がラワン材入荷量を上回ったのは 2006 年以降の 10 年間であり、それまではラワン材の素材入荷量が圧倒的であったことがわかる（図 1.2）<sup>41)</sup>。よって、日本国内で過去に使用されてきた合板は、多くがラワン合板であったと言える。展示ケース内の酢酸臭が何年も残るという報告は多く、15 年が経過した展示ケース内の有機酸濃度が下がらない事例もある<sup>42)</sup>。この事例では、酢酸を多量に

吸着した不織紙が確認されており、不織紙がある基台には合板が用いられていた。この合板が、酢酸放散源の一つと考えられる。こうした過去に製作された展示ケースにもラワン合板が用いられ、酢酸放散源となっている可能性がある。

表 1.4 国内合板素材供給量（2015年）

	合計	国産材			外材					
		小計	針葉樹	広葉樹	小計	南洋材 <sup>a)</sup> (ラワン材)	米材 <sup>b)</sup>	北洋材 <sup>c)</sup>	ニュージーランド材 <sup>d)</sup>	他
供給量 (千m <sup>3</sup> )	4218	3356	3340	16	862	193 (189)	544	100	20	5
構成比 (%)	100.0	79.6	79.2	0.4	20.5	4.6 (4.5)	12.9	2.4	0.5	0.1

- a) ベトナム、マレーシア、インドネシアなどからの輸入木材（きり、リグナムバイタ、チークを除くすべての樹種）
- b) アメリカ、カナダからの輸入木材（主に、ベイツガ、ベイマツ、スプルース、ベイスギ、ベイヒノキなど）
- c) ロシアからの輸入木材（主に、北洋カラマツ、北洋エゾマツ、北洋トドマツなど）
- d) ニュージーランドからの輸入木材（主に、ニュージーランドマツ）

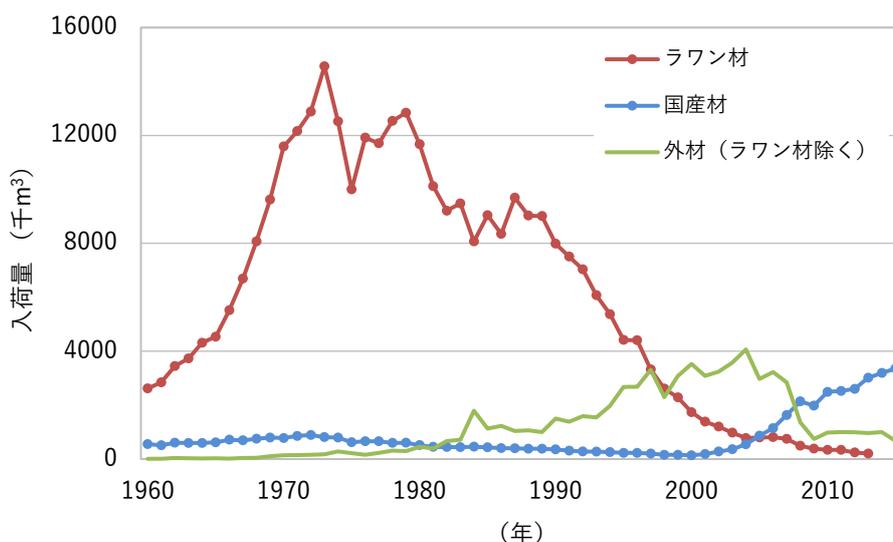


図 1.2 合板用国産材・外材別素材入荷量累年統計

### 1.4.2.2 合板供給量

2013年における普通合板製品の日本国内供給量は、輸入量からみる輸入合板が生産量からみる国産合板を上回り、およそ60%である(表1.5)<sup>43)</sup>。輸入合板の仕入先は1位がマレーシア、2位はインドネシアとなり、両国で輸入合板全体のおよそ73%を占める。どちらも南洋材合板の輸出国であり、現在、南洋材合板と言えばラワン合板が主であるため、この数字

はラワン合板の輸入量とみなせる。したがって、2013年に日本へ輸入されたラワン合板は、普通合板総供給量の約40%にあたる。図1.3に示す普通合板供給量の推移では、1980年代から国産合板の供給量が低下し始め、輸入合板の供給量が増加している<sup>44)</sup>。これは、インドネシアでの原木の輸出規制が始まり、合板製品としての輸出へ移行したことを反映している。つまり、ラワン材は素材の供給が規制により減少してから、合板製品として日本へ供給されている。よって、現在のラワン合板は、日本国内での生産量は減少したが、輸入合板としての需要が約40%あることとなる。

輸入合板は、製造工程や保管方法の詳細を把握することが難しい。また、その多くは船で輸入されるが、輸送時の環境など国産合板とは相違が大きい。木材からの化学物質の放散は、周囲の温度など保管環境に影響を受けるため、製造元や保管場所によって放散挙動が異なる可能性がある。

表 1.5 国内普通合板供給量（2013年）

	総供給量 (P-E+I)	生産量 (P)	輸出量 (E)	輸入量 (I)
供給量 (千m <sup>3</sup> )	6448	2811	7	3644
構成比 (%)	100.0	43.6	-0.1	56.5

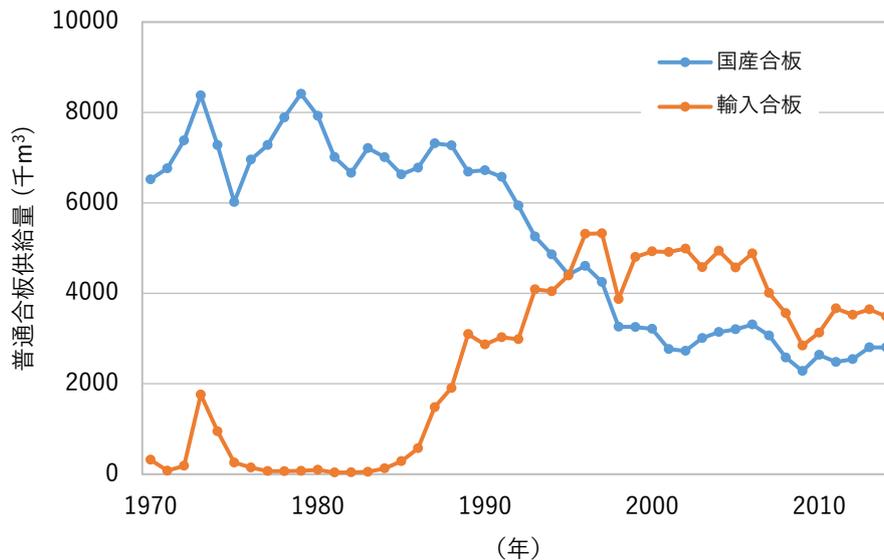


図 1.3 普通合板供給量の推移

※国産合板の供給量は、生産量から輸出量を差し引いた値を用いた。

### 1.4.2.3 針葉樹合板

これまで、針葉樹は広葉樹に比べて合板への利用が少なかった。理由として、節が多いため普通合板の規格を満たさない、早晚材での物性値差が大きく加工性が低い、原木が広葉樹と比較して細いため単板加工に適さないなどが挙げられる<sup>45)</sup>。しかし、近年は合板加工の改良が進み、入手が困難となった南洋材に代わる素材として針葉樹の合板への利用が増加している。針葉樹だけでは合板の規格を満たせないことがあるため、合板の中板に針葉樹、表裏板に広葉樹を用いた複合合板も流通している。だが、コンクリート型枠用合板への使用は、材表面からの抽出成分によりセメントの硬化不良が生じるとして注意が促されている<sup>46)</sup>。また、前述のとおり物性値の安定性など、合板への利用には課題が残っている。

### 1.4.2.4 展示ケースに用いる合板

展示ケースでは、広葉樹合板であるラワン合板が用いられることが多い。意匠の面では、針葉樹合板は節があるため、合板に薄いクロスを貼る仕上げでは、透けて表面に節が映り込むことから忌避される。安全性の面では、針葉樹合板は、前述のように近年流通が増えた建築材料であり、広葉樹合板以上に収蔵展示施設で使用する場合は判断材料が少ない。さらに、針葉樹を使用した収蔵施設において化学物質の放散が確認されたことから<sup>47)</sup>、安全性に疑問が生じたことも使用が少ない理由の一つと考えられる。

## 1.4.3 化学物質放散に関する規制

厚生労働省は、2002年までに室内空気汚染に係るガイドラインとして、建築材料などから放散される個別の揮発性有機化合物13物質に対して室内濃度指針値を設置した<sup>48)</sup>。ここで挙げられる13物質は人体に対して有害な化学物質であり、文化財に被害をもたらす酢酸やギ酸は含まれない。また、個別の指針値とは別に、室内空気質の向上を合理的に達成することを目的として総揮発性有機化合物(TVOC)を定義し、暫定指針値として $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を策定している。TVOCの定義は種々があるが、VOCsの捕集方法により採取し、ガスクロマトグラフによりn-ヘキサンからn-ヘキサデカンまでの保持時間の範囲に検出される各揮発性有機化合物のピーク面積の合計をトルエン濃度に換算したものとされる。

ホルムアルデヒドは、シックハウスなどの健康被害を生じさせる室内空気汚染化学物質として、上述した厚生労働省による13物質の一つに指定されている。2003年には建築基準法が一部改正され、建築材料におけるホルムアルデヒド放散速度に関する規制や居室への換気設備の設置義務などが制定された<sup>49)</sup>。この法改正により、建築材料の等級表示が統一された(表1.6)。合板も内装仕上げ材としてホルムアルデヒド放散速度、および放散速度に基づく使用面積が制限されることになった。収蔵展示施設においても、これらの合板を用途により使い分けている。

表 1.6 ホルムアルデヒド放散速度に基づく建材使用規制

等級	ホルムアルデヒド放散速度 ( $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ )	内装仕上げの使用制限
F☆☆☆☆	5 以下	制限なしに使用可能
F☆☆☆	5-20	使用面積が制限される
F☆☆	20-120	使用面積が制限される
F☆、または無等級	120 超	使用禁止

## 1.5 合板に用いられる接着剤

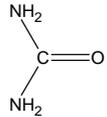
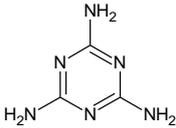
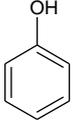
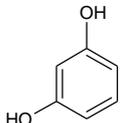
### 1.5.1 性質と性能別分類

合板や単板積層材 (Laminated Veneer Lumber : LVL) の木質材料に用いられる接着剤には、ホルムアルデヒド系接着剤と非ホルムアルデヒド系接着剤がある。現在、日本では価格や生産性からホルムアルデヒド系接着剤が多く使用されている。

ホルムアルデヒド系接着剤は、ホルムアルデヒドとユリアなどの縮合物で (表 1.7) <sup>50)</sup>、生成時反応に関与しなかった過剰のホルムアルデヒドが放散される。放散量はユリア樹脂接着剤が最も多く、フェノール樹脂接着剤、レゾルシノール樹脂接着剤が少ない。JIS や JAS による建築材料のホルムアルデヒド放散速度制限を受け、ホルムアルデヒドと各物質の配合モル比の変更など、ホルムアルデヒド放散量の低減化が進んでいる。

ユリア樹脂接着剤は、安価であり接着性もよいが、硬化剤として使用する酸が硬化後も樹脂中に残存する。高温多湿の環境では加水分解が起こるため、フェノール樹脂接着剤やメラミン樹脂接着剤に比べて耐水性が劣る<sup>51)</sup>。メラミン樹脂接着剤はユリア樹脂接着剤に比べて耐水性、耐熱性、耐久性ともに優れているが、高価なため、両者を共縮合させたメラミン・ユリア共縮合樹脂接着剤として用いられる。フェノール樹脂接着剤は、耐水性や耐久性などユリア樹脂接着剤やメラミン樹脂接着剤よりもさらに優れているが、価格はユリア樹脂接着剤よりも高くなる。レゾルシノールは、ホルムアルデヒドとの反応性が高く、少ないホルムアルデヒドで縮合が可能である。生成したレゾルシノール樹脂接着剤は、耐水性、耐候性、耐熱性に大変優れており、構造用集成材などに用いられる。レゾルシノールも高価なため、フェノールを加えて共縮合させた樹脂が存在するが、フェノールの比率により性能は低下する<sup>52)</sup>。これらの接着剤の中で、合板にはフェノール樹脂接着剤、ユリア樹脂接着剤が多く用いられる。また、合板に用いられる接着剤は、各性能により使用環境が制限されている (表 1.8) <sup>53)</sup>。

表 1.7 合板に用いられるホルムアルデヒド系接着剤の化学構造と性質

接着剤名	原料化合物	硬化剤等	ホルムアルデヒド放散性	加水分解性	用途
ユリア樹脂		塩化アンモニウム等 (触媒)	高い	高い	JAS 2 類合板、 MDF*、つき板 等
メラミン樹脂		塩化アンモニウム等 (触媒)	中間	↑ ↓	JAS 1 類合板、 コンクリート型枠用 合板等
フェノール樹脂		炭酸ナトリウム等 (硬化促進剤)	低い		JAS 特類合 板、MDF 等
レゾルシ ノール樹脂		パラホルムアルデヒド	低い	低い	構造用集成材 等

\*MDF (medium density fiberboard: 中密度繊維板)

表 1.8 JAS による接着剤性能別分類

分類	種類	使用環境
特類	フェノール樹脂 接着剤等	屋外又は常時湿潤状態となる場所（環境） において使用することを主な目的とする
1 類	メラミン樹脂 接着剤等	断続的に湿潤状態となる場所（環境）において 使用することを主な目的とする
2 類	ユリア樹脂 接着剤等	時々湿潤状態となる場所（環境）において 使用することを主な目的とする

### 1.5.2 接着剤からの化学物質の放散

建築材料に対するホルムアルデヒドの放散速度規制や厚生労働省が定める室内濃度指針値に呼応して、合板用も含め建築材料用の接着剤からのホルムアルデヒドや VOCs については多くの報告がある。一方、酢酸については斎藤ら（2005）による酢酸物質を含有する酢酸ビニル樹脂接着剤（PVAc）からの放散や<sup>54)</sup>、Down ら（1996）による修復技術者など専門家から提供されたポリビニルアセテートとアクリル樹脂接着剤 107 種における酢酸放散量の報告がある<sup>55)</sup>。しかし、合板に用いられるユリア樹脂接着剤やフェノール樹脂接着剤においては、VOCs の一物質である酢酸の放散に焦点をあてた事例はなく、その挙動は不明な点が多い。また、接着剤は、製造側から提供される安全データシート（SDS）に明記されない

物質も可塑剤などの添加剤として含まれており、硬化の段階でこれらが放出する可能性がある。接着剤が酢酸や酢酸生成物質を含有していれば、合板からの酢酸放散量は増加する可能性がある。

## 1.6 木材からの化学物質の放散

### 1.6.1 木材から放散される化学物質

合板の構成材料である木材からは、多くの化学物質が放散している。VOCs の中では $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネンなどのテルペン類の放散がよく知られる。これらは、木材に含まれる抽出成分が揮発して空气中に放散する。抽出成分やその含有量は、樹種によって異なる。また、木材からはホルムアルデヒドやアセトアルデヒドといったアルデヒド類も放散する<sup>56)</sup>。及川ら(2002、2006)は、収蔵庫で用いられているベイスギ(*Thuja plicata*)からヒノキチオール<sup>57,58)</sup>の放散を確認した。そして、ヒノキチオールによる鉄や銅の暴露試験を実施し、金属の表面に腐食生成物が生じることを明らかにした。

### 1.6.2 木材からの酢酸の放散

木材から酢酸が放散されることは、以前から知られている。木材キャビネットなどに収蔵していた金属製品が、酢酸やギ酸により金属腐食の被害を受けた報告は多数ある。それらのキャビネットには、オーク(*Quercus spp.*)など広葉樹が用いられていた事例が多い<sup>59)</sup>。オークは酢酸の放散が大きいことが確認されている<sup>60)</sup>。また、Risholm-Sundmanら(1998)やGibsonら(2010)は、複数の木材における放散試験から針葉樹よりも広葉樹からの酢酸放散量が多いことを示した<sup>61,62)</sup>。木材や木質材料からの酢酸の放散は、「ヘミセルロースからのアセチル基の遊離」、「広葉樹は針葉樹と比べてアセチル基含有量が多い」という理由に帰結される<sup>63,64,65,66,67)</sup>。木材は一部の熱帯産材を除いて、その95%がセルロース、ヘミセルロース、リグニンからなる。これら主成分のうち、ヘミセルロースは広葉樹ではグルクロノキシランが、針葉樹ではグルコマンナンが主体であるヘテロ多糖類である(表1.9)。そして、ヘミセルロースは親水性であるカルボキシル基と、疎水性であるメチル基やアセチル基を併せもつことが特徴の一つである<sup>68)</sup>。糖組成によりアセチル基含有量が異なるとすれば、それは樹種に応じて異なる可能性が考えられ、酢酸の放散にも影響を及ぼす可能性がある。しかし、同一科内の異属の樹種における、酢酸放散についての研究例はない。合板では、同じフタバガキ科のラワン材で異なる樹種が用いられる場合があり、樹種によるアセチル基含有量の変化は留意すべき課題である。



合板からの酢酸放散の抑制・低減方法は、合板からの酢酸の放散挙動にその効果が依存する。この点から、合板からの酢酸放散挙動を詳細に把握する必要があると考える。そして、その挙動から酢酸放散要因を検討し、取り除くことが可能となれば、合板からの酢酸放散の低減へ繋がると考える。

## 1.8 まとめ

本章では、収蔵展示施設における展示ケース内空気汚染の一要因である合板について、概要と課題を述べた。以下にその課題をまとめた。

- 建築材料からの化学物質放散量の測定方法である JISA 1901 小型チャンバー法は、住環境における人体への影響を考慮したものであり、文化財を対象とした場合には測定条件などの検討が必要である。
- 展示ケース構成材料の中で、合板からの酢酸放散が大きく長期にわたる。展示ケース内空気汚染の要因と考えられる。
- 日本国内で広く用いられている広葉樹ラワン合板は、近年では海外製造の輸入合板が普及している。海外製造による合板は来歴が明らかでなく、日本国内で製造されたラワン合板とは酢酸放散挙動が異なる可能性がある。
- 合板の構成材料である接着剤からの酢酸放散に関しては、現在まで明確ではない。また、もう一つの構成材料である薄板材は、合板では同一科に属する異なる樹種が用いられるが、各樹種における酢酸放散に関しては明らかではない。

合板からの酢酸放散挙動や酢酸放散源が明らかでない状況で、酢酸放散への対応を検討することは困難である。そして、これらの解明には上記課題の解決が必要と考える。したがって、本研究ではこれらの課題について取り組むこととする。

## 参考文献

- 1) 佐野千絵. 美術館・博物館の空気質の現状と望ましいレベル・対策. 空気清浄. 2000, 38(1), 20–26.
- 2) Clausen, Per Axel, Wolkoff, Peder, Hoist, Erik, Nielsen, Peter A.. Long-term emission of volatile organic compounds from waterborne paints-methods of comparison. *Indoor Air*. 1991, 1(4), 562–576.
- 3) Clausen, Per Axel. Emission of volatile and semivolatile organic compounds from waterborne paints—the effect of the film thickness. 1993, *Indoor Air*. 3(4), 269–275.
- 4) Tétrault, Jean, Eugénie Stamatopoulou. Determination of concentrations of acetic acid emitted from wood coatings in enclosures. *Studies in Conservation*. 1997, 42(3), 141–156.
- 5) 登石健三, 見城敏子. うちたてコンクリート箱内に於いて美術品の材料がうける影響. 保存科学. 1967, 3, 30–39.
- 6) 岸谷孝一, 黒坂五馬. 22 コンクリートから出る空中遊離物質が他の物質に及ぼす影響 (その8) 空中遊離アンモニア(1). 昭和51年度日本建築学会関東支部研究報告集. 1976, 47, 385–388.
- 7) 岸谷孝一, 黒坂五馬. 28 コンクリートから出る空中遊離物質が他の物質に及ぼす影響 (その9) 空中遊離アンモニア(2). 昭和52年度日本建築学会関東支部研究報告集. 1977, 48, 365–368.
- 8) 田中勲, 梶間智明, 鈴木良延. コンクリートから発生するアンモニアの低減化に関する研究. 日本建築学会計画系論文集. 2000, 537, 57–62.
- 9) 佐野千絵, 三浦定俊. 「アルカリ因子」についての再考. 保存科学. 1991, 30, 31–43.
- 10) 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. 古文化財之科学. 1999, 43, 22–30.
- 11) Raychaudhuri, Michele R., Brimblecombe, Peter. Formaldehyde oxidation and lead corrosion. *Studies in Conservation*. 2000, 45(4), 226–232.
- 12) Tétrault, Jean, Sirois, Jane, Stamatopoulou, Eugénie. Studies of lead corrosion in acetic acid environments. *Studies in Conservation*. 1998, 43(1), 17–32.
- 13) Grzywacz, Cecily M. “The effects of gaseous pollutants on objects”. *Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environments*. Getty Publications, 2006, 11–14.
- 14) Oikawa, Tadashi, Matsui, Toshiya, Matsuda, Yasunori, Takayama, Teruko, Niinuma, Hitoshi, Nishida, Yasuyo, Yatagai, Mitsuyoshi. Volatile organic compounds from wood and their influences on museum artifact materials I. Differences in wood species and analyses of causal substances of deterioration. *Journal of Wood Science*. 2005, 51(4), 363–369.
- 15) Hatchfield, Pamela B. “Damage to materials”. *Pollutants in the Museum Environment: Practical Strategies for Problem Solving, Exhibition and Storage*. Archetype publications, 2002, 35–37.
- 16) Tétrault, Jean. “Quantification of the exposure-effect relationship”. *Airborne Pollutants in Museums, Galleries, and Archives: Risk Assessment, Control Strategies, and Preservation Management*. Canadian Conservation Institute, 2003, 21–26.
- 17) Tennent, Norman H., Baird, Thomas. The deterioration of Mollusca collections: identification of shell efflorescence. *Studies in Conservation*. 1985, 30(2), 73–85.
- 18) Gibson, L.T., Watt. C. M.. Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on

- selected materials in museum environments. *Corrosion Science*. 2010, 52(1), 172–178.
- 19) Dupont, A-L., Tétéreault, Jean. Cellulose degradation in an acetic acid environment. *Studies in Conservation*. 2000, 45(3), 201–210.
  - 20) Tétéreault, Jean. 前掲論文. 1998, 17–32.
  - 21) Hatchfield, Pamela B.. “Sources of pollutants in the museum environment”. 前掲書. 2002, 18–20.
  - 22) Tétéreault, Jean. “Quantification of the exposure-effect relationship”. 前掲書. 2003, 21–26.
  - 23) Grzywacz, Cecily M. “Current target levels for key gaseous pollutants in museums”. 前掲書. 2006, 109–110.
  - 24) 佐野千絵. “室内空気汚染”. 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, 66.
  - 25) PAS 198:2012. Specification for managing environmental conditions for cultural collections.
  - 26) ISO 11799:2015. Information and documentation -- Document storage requirements for archive and library materials.
  - 27) ASTM D5116-10:2010. Standard guide for small-scale environmental chamber determinations of organic emissions from indoor materials/products.
  - 28) BS EN ISO 16000-9:2006. Indoor air. Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing. Emission test chamber method.
  - 29) JIS A 1901:2009. 建築材料の揮発性有機化合物 (VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法. (\*2016年8月現在では JIS A1901:2015 改正版が最新となる。なお、本論文で引用した係数などについての変更はない。)
  - 30) Wolkoff, P., Clausen, P.A., Nielsen, P.A., Gunnarsen, L.. Documentation of field and laboratory emission cell (FLEC): Identification of emission processes from carpet, paint and sealant by modeling. *Indoor Air*. 1993, 3(4), 291–297.
  - 31) JIS A 1460:2015. 建築用ボード類のホルムアルデヒド放散量の試験方法—デシケーター法.
  - 32) JASO M902:11. 自動車部品—内装材—揮発性有機化合物 (VOC) 放散測定方法.
  - 33) Schieweck, Alexandra. Airborne pollutants in museum showcases: Material emissions, influences, impact on artworks. Hochschule für Bildende Künste Dresden, 2009, doctoral dissertation, [http://www.hfbk-dresden.de/fileadmin/alle/downloads/Restaurierung/Diss\\_2009\\_Schieweck.pdf](http://www.hfbk-dresden.de/fileadmin/alle/downloads/Restaurierung/Diss_2009_Schieweck.pdf), (参照 2015/8/18) .
  - 34) 呂俊民, 古田嶋智子, 佐野千絵. 展示ケース内有機酸濃度のギ酸/酢酸比. *保存科学*. 2014, 53, 205–213.
  - 35) 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*. 2013, 52, 197–205.
  - 36) 日本合板工業組合連合会. 合板の利用. <http://www.jpma.jp/use/index.html>, (参照 2016/06/30) .
  - 37) 同 web サイト, (参照 2016/6/30).
  - 38) 合板の日本農林規格. 農林水産省告示第 233 号 (平成 15 年 2 月 27 日) (最終改定:平成 26 年 2 月 25 日農林水産省告示第 303 号) .
  - 39) 農林水産省 大臣官房統計部. 平成 27 年木材統計. [http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/mokuzai/pdf/mokuzai\\_15\\_1.pdf](http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/mokuzai/pdf/mokuzai_15_1.pdf), (参照 2016/06/01) .
  - 40) 農林水産省 大臣官房統計部. 同資料. (参照 2016/06/01) .
  - 41) 農林水産省. 主要需要部門別自県・他県・外材別素材入荷量累年統計.

- <http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?bid=000001024926&cycode=0>, (参照 2016/06/23) .
- 42) 佐野千絵, 古田嶋智子, 呂俊民. 有機酸放散量の多い展示ケース内の改善対策事例. 保存科学. 2013, 52, 181-195.
- 43) 日本合板工業組合連合会. 普通合板供給量. <http://www.jpma.jp/statistic/index.html>, (参照 2016/6/30) .
- 44) 同資料, (参照 2016/6/30) .
- 45) 高橋利男. 針葉樹合板について. 林産誌だより. 1988, 9, 1-6.  
<https://www.hro.or.jp/list/forest/research/fpri/rsdayo/22944043001.pdf>, (参照 2016/07/10) .
- 46) 同資料, 1-6, (参照 2016/07/10) .
- 47) 及川規, 手塚均, 松井敏也, 松田泰典. ベイスギ (*Thuja plicata*) を内装材に用いた収蔵庫の空気環境とその揮発成分の文化財材質への影響: 鉄の腐食の場合. 古文化財之科学. 2002, 46, 58-65.
- 48) 厚生労働省. シックハウス (室内空気汚染) 問題に関する検討会 中間報告書-第8回~第9回のまとめ. <http://www.mhlw.go.jp/houdou/2002/02/h0208-3.html>, (参照 2016/07/10) .
- 49) 国土交通省告示第1113号 (平成14年12月26日) (改正 平成15年6月24日国土交通省告示第974号)、国土交通省告示第1114号 (平成14年12月26日) (改正 平成15年4月1日国土交通省告示第371号)、国土交通省告示第1115号 (平成14年12月26日) (改正 平成15年6月24日国土交通省告示975号) .
- 50) 塔村真一郎. ホルムアルデヒド系接着剤の化学構造. 木材工業. 2010, 65(8), 344-349.
- 51) 秦野恭典. “製材と木質材料”. 木材科学ハンドブック. 岡野健, 祖父江信夫編. 朝倉書店, 2006, 323-327.
- 52) 同書, 326.
- 53) 農林水産省告示第233号 (平成15年2月27日) (改正 平成28年8月30日農林水産省告示第1637号) .
- 54) 斎藤育江, 大貫文, 瀬戸博, 上原真一, 上村尚. 水性形接着剤から放散される化学物質による室内汚染濃度の予測. 室内環境学会誌. 2005, 8(1), 15-26.
- 55) Down, Jane L., MacDonald, Maureen. A., Tétreault, Jean, Williams, R. Scott. Adhesive testing at the Canadian Conservation Institute-an evaluation of selected poly (vinyl acetate) and acrylic adhesives. *Studies in Conservation*. 1996, 41(1), 19-44.
- 56) たとえば、塔村真一郎, 宮本康太, 井上明生, 千葉保人. 集成材ラミナおよび長期間保管された木材素材から放散される揮発性有機化合物 (VOC) の測定. 森林総合研究所研究報告. 2005, 4(2), 145-155.
- 57) 及川規. 前掲論文. 2002, 58-65.
- 58) 及川規. 木質系内装材を用いた博物館収蔵庫の空気環境と木材揮発成分が文化財材質に与える影響. 木材工業. 2006, 61(8), 345-349.
- 59) Hatchfield, Pamela B.. “Using materials in the museum environment”. 前掲書. 2002, 67-69.
- 60) たとえば、Arni, P. C., Cochrane, G. C., Gray, J. D.. The emission of corrosive vapours by wood. II. The analysis of the vapours emitted by certain freshly felled hardwoods and softwoods by gas chromatography and spectrophotometry. *Journal of Applied Chemistry*. 1965a, 15(10), 463-468.
- 61) Risholm-Sundman, M., Lundgren, M., Vestin, E., Herder, P. Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*. 1998, 56(2), 125-129.

- 62) Gibson, L. T.. 前掲論文. 2010, 172–178.
- 63) Packman, D. F.. The acidity of wood. *Holzforschung*. 1960, 14(6), 178–183.
- 64) Arni, P. C., Cochrane, G. C., Gray, J. D.. The emission of corrosive vapours by wood. I. Survey of the acid - release properties of certain freshly felled hardwoods and softwoods. *Journal of Applied Chemistry*. 1965b, 15(7), 305–313.
- 65) Arni, P. C.. 前掲論文. 1965a, 463–468.
- 66) Risholm-Sundman, M.. 前掲論文. 1998, 125–129.
- 67) 塔村真一郎. 前掲論文. 2005, 145–155.
- 68) 中坪文明. “木材の化学組成と変化”. *木材科学ハンドブック*. 前掲書, 88–90.
- 69) Hon, N.-S. D., Shiraishi, N.. *Wood and Cellulosic Chemistry*. 2001. New York: M. Dekker.INC.
- 70) Miles, Catherine E.. Wood coatings for display and storage cases. *Studies in Conservation*. 1986, 31(3), 114–124.
- 71) Tétreault, Jean. “Coatings for different substrates”. *Coatings for display and storage in museums*. Canadian Conservation Institute, 1999, 5–10.
- 72) Tétreault, Jean. “Control strategies”. 前掲書. 2003, 52–53.
- 73) 佐野千絵, 古田嶋智子, 呂俊民. 展示ケース内有機酸の低減対策の評価法. *保存科学*. 2014, 53, 33–43.
- 74) 田辺新一. “材料計画”. *シックハウスを防ぐ最新知識－健康な住まいづくりのために－*. 日本建築学会編. 丸善, 2005, 117.

## 第2章 展示ケース構成材料を対象とした放散試験法の確立

### 2.1 はじめに

建築材料から空気中へ放散する揮発性有機化合物（VOCs）の測定方法は、日本工業規格（JIS）などによって定められている。これらの規格は居住環境における人体への健康影響を考慮したもので、住宅やオフィスを対象とする。文化財への影響を考慮する場合、収蔵庫や展示室、展示ケースなどを対象とするため、温湿度などの環境条件が住宅やオフィスとは異なる。また、文化財へ影響を及ぼす化学物質の種類や、その濃度レベルも、人体への健康影響を考慮する場合とは異なる。化学物質の放散は温度に依存するため、試験では対象となる環境の温度を再現するべきであり、化学物質の濃度レベルも文化財を対象とする場合には低濃度域を視野に入れる必要がある。したがって、JISの規格をそのまま用いることは不適切であるため、収蔵展示施設に則した試験条件を新たに設定する必要があると考えた。

本章では、展示ケースで用いる合板などの構成材料を対象とした放散試験方法の確立を目的として、放散試験の条件設定、捕集方法の検討をおこなった。

### 2.2 展示ケース構成材料を対象とした放散試験方法

#### 2.2.1 放散試験の条件

本研究における放散試験の実施にあたり、あらためて必要な条件を以下に示す。

- ① 種々の展示ケース構成材料から放散される、広い濃度域にわたる化学物質の捕集  
展示ケース構成材料から放散される化学物質濃度の経時変化を確認するため、初期放散時における高濃度域から、放散減少後の低濃度域までの化学物質の検出を要する。そのため、検出濃度を広域とした捕集方法や空気流量の検討が必要である。
- ② 展示ケースを想定した試験条件の設定  
収蔵展示施設における展示ケースの環境（温湿度）に見合った試験条件とする。対象は、文化財に有害な化学物質（酢酸、ギ酸、アンモニア）とする。

以上の条件を踏まえ、JISなど既存の試験方法をもとに本研究に適切な試験方法を検討した。

#### 2.2.2 試験装置の概要

本研究では、試験体から放散される化学物質の捕集方法としてチャンバー法を採用した。試験装置の構成は JIS A 1901: 2009 小型チャンバー法に準拠し、空気を清浄装置で清浄化し湿度制御された状態でチャンバーに送り込み、チャンバー下流側で積算流量計付きのポン

プで捕集した。詳細は以下の通りである。

チャンバーは350 mm×350 mm、高さ300 mm、容積36.75 LのSUS製チャンバー（以下、チャンバーとする）を用いた。試験体は図2.1に示すようにチャンバー底面に設置し、アルミホイルでシールしたゴムパッキンをかませた状態でチャンバーを上からかぶせ、締具で密閉した。なお、本研究では試験体表面からの化学物質のみを捕集対象としている。試験体木口面、裏面はチャンバー外側に位置し、それらの面から放散される化学物質は捕集していない。

チャンバーに供給する空気は、測定対象とする酢酸、ギ酸およびアンモニアを除去するため、有機酸とアンモニアそれぞれの化学吸着剤、除塵フィルタを通し、清浄空気としてチャンバーへ送り込んだ。湿度調整のため、空気の一部を蒸留水中でバブリングして加湿し、乾燥空気と混合してチャンバーへ供給した。供給空気の温湿度は、チャンバー手前に設置した温湿度ロガーにて計測した。

目的とする化学物質は、チャンバーの下流に設置した積算流量計付ポンプ（SHIBATA MP-Σ300N）にて吸引し、その流路に設置したインピンジャー内の超純水に回収した。空気の捕集は、対象とする化学物質に適した器具を選択する。本研究では対象化学物質は酢酸、ギ酸、アンモニアとなり、どれも水溶性で純水による捕集効率が高いため、インピンジャーによる捕集方法を採用した。捕集空気の積算流量はポンプにて確認した。

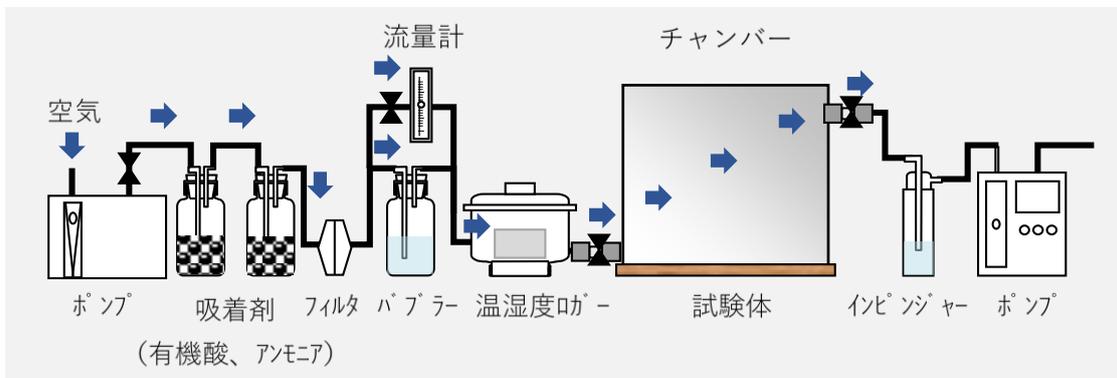


図 2.1 放散試験装置

### 2.3 試験条件の検討 1 換気回数

JISA 1901 による試験条件では、換気回数は「 $0.50 \pm 0.05$  回/h を標準とする」とあり、本研究に用いるチャンバーへの供給空気流量にして  $0.3$  L/min となる。合板などチャンバー底面に設置する形式の試験体の場合、本試験装置では試料負荷率（試験体表面積とチャンバー容積の比）が  $3.3$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> となり、一般的な  $20$  L の小型チャンバーに用いる試料負荷率  $2.2$  m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> 程度であるのに比べて大きい。そのため、放散量が多い試験体を試験に供した場合、供給空気量とのバランスが取れず、空気捕集に影響を与える恐れが考えられた。また、JIS によ

る換気回数では平衡濃度に達するまでに相当の時間を要するため、試験体設置から24時間以上経過後の捕集開始となる。しかし、本研究の試験環境では空気供給装置の長時間連続稼働が難しいため、設定流量を調整する必要があった。そこで、本試験に適切な供給空気流量と捕集空気流量設定のために、流量条件を変えて試験を実施した。

### 2.3.1 試験方法

表 2.1 に示す試験条件による放散試験を実施した（試験手順は付録 1 を参照）。試験条件の換気回数 0.5 回/h は、JIS A 1901 に準じている。本試験ではチャンバー内を清浄空気に置換するために、試験体を底面に設置し、上流からの供給空気をそれぞれ試験条件と同じ供給空気量で1時間流した。また、捕集空気流量はチャンバー内を正圧にして周囲からの空気流入を防ぐために、供給空気流量よりも小さい流量として設定している。

試験で得た捕集液は、イオンクロマトグラフ（DIONEX ICS-5000）にて定性定量分析をおこなった。対象化学物質は酢酸、ギ酸、アンモニアとした。分析で得られた液体内の化学物質濃度は、吸引空気量で除して空気中の濃度に換算した。また、チャンバー内における化学物質濃度（以下、チャンバー内濃度とする）は時間とともに変化する。任意の時間  $t$  におけるチャンバー内濃度は式 2.1 より求まる<sup>1)</sup>。

$$C = C_0 + \frac{M}{Q}(1 - \exp(-nt)) \quad (\text{式 2.1})$$

ここで、 $C$ : チャンバー内化学物質濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $C_0$ : 室内化学物質濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $M$ : 化学物質放散量 ( $\mu\text{g}/\text{h}$ )、 $Q$ : チャンバーへの供給空気流量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )、 $n$ : 換気回数 (回/h)、 $t$ : 時間 (h)。

本試験では室内化学物質濃度  $C_0$  は供給空気に相当し、供給空気は清浄空気として  $C_0$  は 0 とした。

試験体は、同一ロットの国産のラワン合板 (410 mm×410 mm×12 mm、F☆☆☆☆、ユリア樹脂接着剤) 2 点 (合板 A、合板 B) を用いた。各試験条件による試験を各試験体で 1 回ずつ、連続して実施した。

表 2.1 試験条件

換気回数 (回/h)	供給空気流量 (L/min)	捕集空気流量 (L/min)	捕集時間 (h)	積算流量 (L)
0.5	0.3	0.2	3	36
1.6	1.0	0.8	1	48





## 2.4 試験条件の検討 2 捕集方法

チャンバー法で安定した化学物質濃度を得るためには、チャンバー内の濃度が飽和した平衡状態における捕集が必要である。そのため、JISA 1901 では試験体をチャンバーへ設置後 24 時間以上経過してからチャンバー内空気を捕集する。しかし、本研究の試験環境においては長時間、供給空気を流し続けることが困難であった。そこで、本研究の試験環境において安定した濃度を得るために、捕集方法について検討をおこなった。

### 2.4.1 試験方法

チャンバーを用いた二つの異なる捕集法により、放散試験を実施した。捕集方法は、試験体から放散する化学物質をチャンバー内で飽和させるために、長時間試験体をチャンバーに設置し、その後に空気を捕集する JIS A 1460:2001 デシケーター法や JASO M902:2011 サンプルバッグ法に準拠する方法（以下、密閉法とする）と、清浄空気を流し続ける JIS A 1901 に準拠した捕集方法（以下、流通法とする）とした。詳細は以下に示す（試験手順は付録 1 を参照）。密閉法はチャンバー内で試験体から放散する化学物質を確実に飽和させる方法であり、この密閉法と流通法で得られる濃度を比較することで、流通法による捕集の安定性を確認した。

#### 【密閉法】

試験体を底面に設置し、チャンバー上流側から供給空気を 1.0 L/min の流量で 1 時間流し（換気回数 1.6 回/h）、チャンバー内空気を清浄空気に置換後、チャンバーの流入、流出側バルブを閉じ、この状態で約 90 時間静置した。その後、上流側から供給空気を 1.0 L/min で流し、下流側でチャンバー内空気を吸引流量 0.8 L/min で 3 時間、インピンジャー内の超純水に捕集した。

#### 【流通法】

密閉法での試験終了後から継続してチャンバー内空気を吸引流量 0.8 L/min で 3 時間、インピンジャー内の超純水に捕集した。

捕集液は、イオンクロマトグラフにて定性定量分析をおこなった。対象化学物質は酢酸、ギ酸、アンモニアとした。

試験体は、国産の普通合板（ユリア樹脂接着剤）と防虫合板（フェノール樹脂接着剤）（ともに 410 mm×410 mm×12 mm、F☆☆☆☆）を用いた。普通合板 1 は開梱後すぐに試験を実施し、普通合板 2 は 45 日間室内で枯らしてから試験を実施した。

### 2.4.2 捕集方法による化学物質濃度の違い

普通合板 1 のアンモニアの濃度を除き、どの試験体においても密閉法が流通法よりもや

や高い濃度を示した（図 2.4）。普通合板 1 における酢酸の高濃度域でも、普通合板 2 における低濃度域でも、その傾向に変わりはない。高濃度であった普通合板 1 と防虫合板では、酢酸とギ酸において密閉法と流通法では 5–10%程度の差が生じた。低濃度となった普通合板 2 では 15–24%程度の差が生じた。差異が生じた理由は、流通法が密閉法の後に実施された同一試験体による試験であること、また密閉法となるサンプリングバック法は流通法となる小型チャンバー法より得られる濃度が 20%程度高くなる報告<sup>2)</sup>もあることから、捕集法による濃度差とも考えられる。

密閉法で得られた濃度を基準として考えると、流通法で酢酸、ギ酸、アンモニアにおいて近似した濃度が得られており、流通法でも平衡状態に近い濃度を得られることがわかった。よって、以後の試験では、流通法を用いることとした。

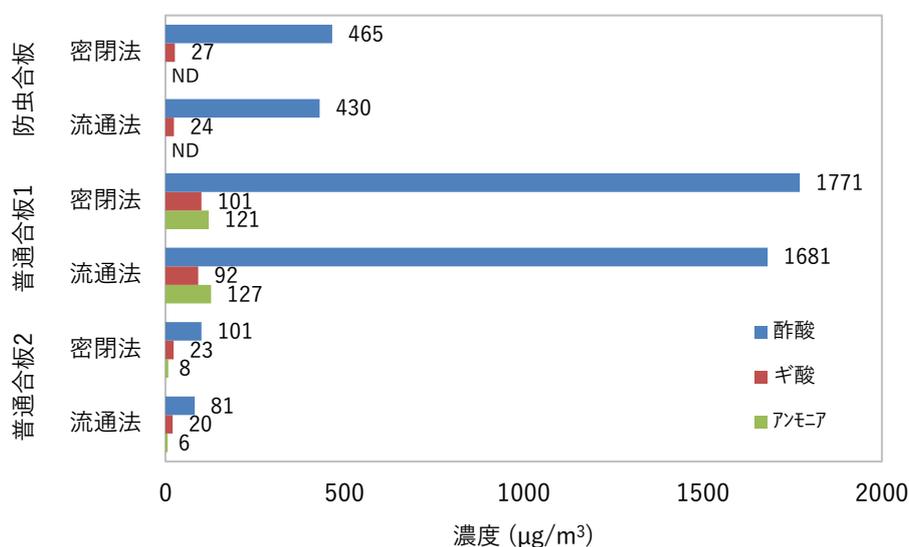


図 2.4 異なる捕集方法による化学物質濃度 (ND:不検出)

表 2.3 試験環境

防虫合板、普通合板 1	26.8°C	65%rh
普通合板 2	26.7°C	63%rh

## 2.5 試験条件の検討 3 温湿度

日本における収蔵展示施設での適正な管理温湿度は、温度 20°C前後、相対湿度は資料により変動があるがおおむね 50–65%<sup>3)</sup>とされる。一方、放散試験の温湿度条件は JIS A 1901 では 28.0±1.0°C、相対湿度 50±5%、BS EN ISO 16000-9:2006 では 23±2°C、相対湿度 50±5%となり、温度条件が異なる。本研究では、収蔵展示施設における合板からの化学物質の放散挙

動の確認を目的とするため、温湿度条件は収蔵展示施設に即した条件とする必要がある。化学物質の放散は温度に依存するため<sup>4)</sup>、温度条件を変更する場合、どの程度の変動があるかを予め把握しておかなければならない。そこで、収蔵展示施設と JIS、それぞれの温度条件による放散試験を実施し、その放散挙動を確認した。

### 2.5.1 試験方法

試験条件を表 2.4 に示す。28°C-50%rh は JIS A 1901 を、22°C-50%rh は収蔵展示施設を想定して設定した。2.3 より換気回数 1.6 回/h、捕集時間を 3 時間とし、試験開始前に 1 時間清浄空気を流した。温度制御のため、28°C-50%rh の試験は恒温槽内にチャンバーを設置して実施した。試験は、試験開始を 0 日として 1、4、7、14、21、35 日目に実施し、試験体からの化学物質放散速度の経時変化を確認した（試験手順は付録 1 を参照）。また、温度による化学物質放散への影響を検討するうえで、各試験体による化学物質放散速度の差が温度の違いによるものか、個体差によるものかを区別する必要がある。そこで、本試験で用いる試験体に対して、あらかじめ同一条件による放散試験を実施し、各試験体から得られる化学物質放散速度の個体差を確認した。放散試験の条件は表 2.4 の 22°C-50%rh を用いた。この同一条件での放散試験後に、同じ試験体を用いて異なる温度条件による放散試験を開始した。対象化学物質は酢酸、ギ酸とした。

試験体は同一ロットの国産のラワン合板（410 mm×410 mm×12 mm、F☆☆☆☆、ユリア樹脂接着剤）を用いた。

放散試験で得られた化学物質濃度は、式 2.2 を用いて化学物質放散速度とした。

$$EF = C \frac{Q}{S} \quad (\text{式 2.2})$$

ここで、 $EF$ ：化学物質放散速度（ $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）、 $S$ ：試験体表面積（ $\text{m}^2$ ）。

藤村ら（2006）、市原ら（2006）は、VOCs 放散速度とアレニウスの関係が関連づけられることを報告した<sup>5,6)</sup>。アレニウスの関係は、建材内部における拡散物質の有効拡散係数の温度依存性を表す関数型の 1 つであり、藤村ら、市原らの報告では、2 つの全く同一な試験体により、それぞれ異なる温度環境における放散試験を実施し、得られる VOCs 放散速度にアレニウスの関係を関連づけることで、任意の温度における VOCs 放散速度を予測できるとある。本試験は試験体が同一ロットの合板であり、異なる環境温度による放散試験であることから、放散速度予測の成立条件を満たしている。そこで、この予測式を用いて本試験における温度依存性について検討を試みた。温度依存係数は式 2.3 より求まり、任意の温度における酢酸やギ酸の放散速度は式 2.4 より求まる<sup>7)</sup>。

$$E = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \left( \frac{EF_{T_1}}{EF_{T_2}} \right) \quad (\text{式 2.3})$$

ここで、 $E$ ：温度依存係数 (K)、 $T_1$ ：22°C-50%rh の絶対温度 (K)、 $T_2$ ：28°C-50%rh の絶対温度 (K)、 $EF_{T_1}$ ：22°C-50%rh の酢酸、ギ酸放散速度 ( $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )、 $EF_{T_2}$ ：28°C-50%rh の酢酸、ギ酸放散速度 ( $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )。

$$EF_T = EF_{\text{ref}} \exp \left\{ -E \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right\} \quad (\text{式 2.4})$$

ここで、 $EF_T$ ：任意の絶対温度  $T$  における酢酸、ギ酸放散速度 ( $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )、 $EF_{\text{ref}}$ ：基準とする絶対温度  $T_{\text{ref}}$  による酢酸、ギ酸放散速度 ( $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ )、 $T$ ：任意の絶対温度 (K)、 $T_{\text{ref}}$ ：基準とする絶対温度 (K)。

式 2.4 より、任意の絶対温度における放散速度増減率は式 2.5 より求めることができる<sup>8)</sup>。

$$\text{放散速度増減率(\%)} = \frac{EF_T}{EF_{\text{ref}}} \times 100 = \exp \left\{ -E \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right\} \times 100 \quad (\text{式 2.5})$$

表 2.4 試験条件

試験名	温度 (°C)	相対湿度 (%)
28°C-50%rh	28.0±1.0	50±5
22°C-50%rh	22.0±2.0	50±5

## 2.5.2 化学物質放散速度の個体差

試験体は、その後の放散試験で用いる条件名で表した。試験の結果、酢酸は試験体により約  $70 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  の差が生じ、ギ酸は両者とも同じ放散速度であった (図 2.5)。後述する 22°C と 28°C の温度環境における放散試験の結果に式 2.3、式 2.4 を用いて、本試験時の温度 (22.3°C) における本試験体の放散速度を試算した。試算には、22°C-50%rh における試験温度を基準とする絶対温度  $T_{\text{ref}}$  として用いた。試算の結果、本試験体の 22.3°C での放散速度は、酢酸で  $302 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、ギ酸で  $8 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  であった。この試算値を本試験体における 22.3°C での推定される放散速度とすると、酢酸は合板 (28°C-50%rh 用) で  $114 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、合板 (22°C-50%rh 用) では  $47 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  の差が生じる。これが、初期放散による個体間のばらつきと考えられる。ギ酸は両者とも  $1 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  差であり、ほぼ推定放散速度と同等とみなせ、個体差は小さい。酢酸は初期放散が大きいため、同一ロットでも放散速度にばらつきが生じたと考える。

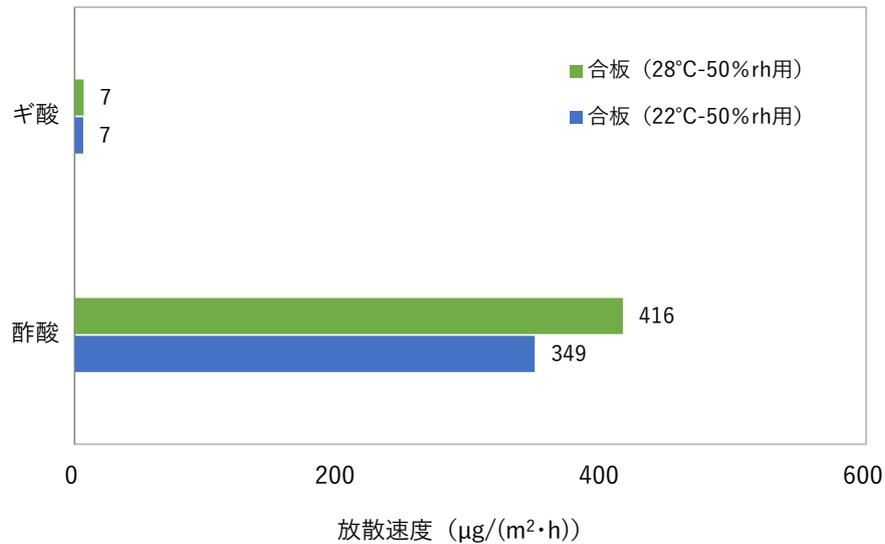


図 2.5 同一条件 (22°C-50%rh) による合板からの化学物質放散速度

### 2.5.3 化学物質の放散に対する温度の影響

35 日間の測定による酢酸放散速度の減少は、試験開始から 4 日目または 7 日目までは大きく、それ以降は小さくなり大きな変化がなくなった (図 2.6)。測定を通して、合板からの酢酸放散速度は 28°C-50%rh が 22°C-50%rh に比べて大きく、平均で約 210%増加した。ギ酸の放散速度は酢酸と異なり、経過日数に伴う減少は小さく、放散が初期より定常化していると考えられたが、28°C-50%rh では 22°C-50%rh と比べて平均で約 300%増加した (図 2.7)。式 2.5 を用いて 28°C の場合の放散速度増減率を試算すると、酢酸が約 200%、ギ酸が約 310% となった。試算には、22°C-50%rh の 0 日目の試験温度を基準とする絶対温度  $T_{ref}$  として用いた。酢酸の増減率は実測値のほうがやや高い割合だが、2.5.2 で確認した試験体による個体差が影響して、試算値よりも実測値の増減率が上がったと考えられる。ギ酸の増減率は、実測値と試算値がおおむね一致した。各試験で得られた放散速度の増減率は試算値と近似しており、温度条件差により得られた放散速度は、温度依存性から妥当な値であることを確認した。また、試験温度が化学物質の放散速度に与える影響が大きいことを、あらためて確認した。

本研究では、収蔵展示施設における化学物質の放散挙動を検討するため、放散試験の温度条件は本試験の 22.0°C をもとに BS EN ISO 16000-9 の温度条件と同じ 23.0°C と決定した。また、JIS A 1901 は設定温度  $\pm 1.0^\circ\text{C}$  と温度範囲を限定している。本試験で得られた試験体からの酢酸放散速度を用いて、22.0°C から 23.0°C に 1.0°C 上昇した場合の酢酸放散速度の増減率を試算すると 105% となり、2.0°C の上昇で 120% となった。これらのことから、放散速度が大きく異ならない温度として許容範囲を 1.0°C と判断し、23.0 $\pm$ 1.0°C に設定した。本試験で

は、両条件とも設定した温湿度と実測温湿度の差は、温度約 1.0°C、相対湿度で約 2-3%と小さく、ばらつきも小さかった（表 2.5）。しかし、今後、長期的な試験を実施する場合、室内の温湿度変動は大きくなることが予測される。よって、以後の放散試験においては温湿度管理を徹底するため、チャンバーを恒温恒湿槽内に設置することとした。

相対湿度は、JIS 条件の相対湿度 50%が収蔵展示施設の適正湿度と大差がないため、本研究における放散試験相対湿度は JIS 条件に準拠し 50±5%とした。ただし、相対湿度も化学物質放散に影響を与えることが報告されている。Suzuki ら（2014）は、種々の集成材を用いて一定温度、異なる相対湿度（20、50、80%）による放散試験を実施し、相対湿度 80%ではアセトアルデヒドの放散が顕著となることを報告した<sup>9)</sup>。ここで、アセトアルデヒドの放散は木材由来と考えられる。また、市原ら（2009）は、合板からのホルムアルデヒドの放散が、相対湿度に伴って大きくなることを報告した<sup>10)</sup>。ここで、ホルムアルデヒドの放散は主に合板に用いられている接着剤由来と考えられ、相対湿度の上昇によって加水分解が促進したと考える。また、鍵ら（2004）は、相対湿度と建築材料からの VOCs 放散に相関があることを明らかにした<sup>11)</sup>。したがって、相対湿度の管理は温度同様に徹底する必要がある。

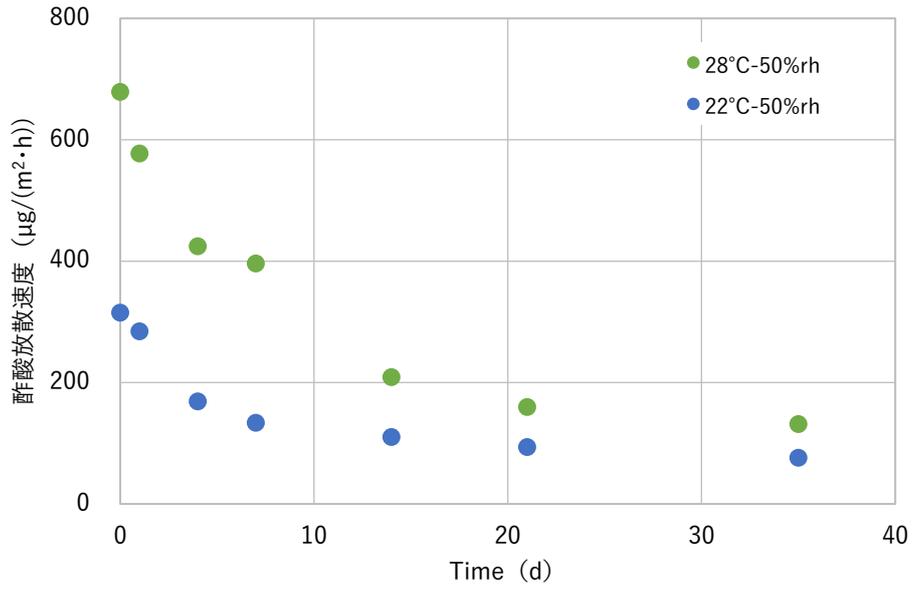


図 2.6 異なる温度条件による合板からの酢酸放散速度の比較

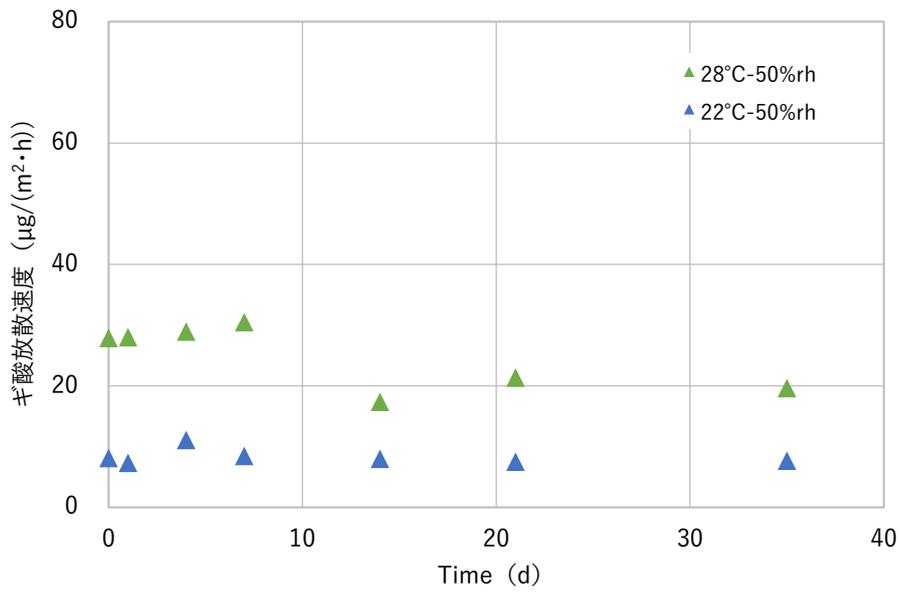


図 2.7 異なる温度条件による合板からのギ酸放散速度の比較

表 2.5 試験環境

28°C-50%rh	28.6±0.2°C	52±3%rh
22°C-50%rh	22.8±0.2°C	47±2%rh

## 2.6 まとめ

各試験条件の検討から、放散試験の条件を以下の通りとした。

- 本チャンバーを用いた放散試験は、表 2.6 に示す試験条件に決定した。
- 試験体を設置したチャンバーは恒温恒湿槽に設置し、温湿度環境を一定に制御する（図 2.8）。これに伴い、清浄空気置換中の空気、空気捕集後の空気は、チューブにて恒温恒湿槽の外へ排気した。恒温恒湿槽内の安定した温湿度空気を供給空気とした（試験時に試験体からの化学物質の放散が、供給空気に影響を及ぼさないことを確認している）。
- 検討項目以外は JIS A 1901 の条件に準じた。

表 2.6 放散試験条件

供給空気流量	1.0 L/min
捕集空気流量	0.8 L/min
空気置換時間（捕集開始前）	1 h
捕集時間	3 h
温湿度（試験、試験体保管）	23.0±1.0°C、50±5%rh
試験日	0、1、3、7、14、21、35 日目 ※定量下限値を下回った時点で試験終了とする。

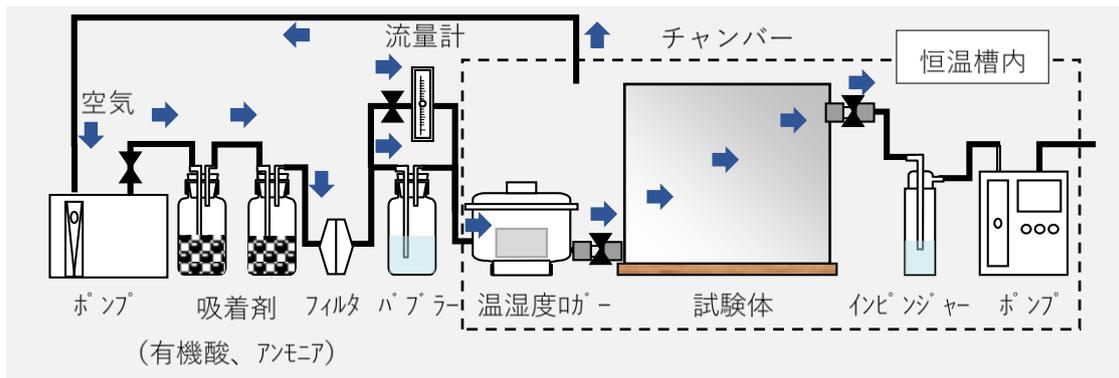


図 2.8 放散試験装置

## 参考文献

- 1) 田辺新一. “揮発性有機化合物 (VOC) 放散建材”. シックハウスを防ぐ最新知識—健康な住まいづくりのために—. 日本建築学会編. 丸善, 2005, 130–131.
- 2) 田村彰, 小関真琴, 大野貴久, 中島章宏. 木質建材のアルデヒド・VOC の放散挙動—物質移動係数による平衡濃度からの気中濃度予測評価—. 木材製品化学物質放散性能調査事業報告書 (農林水産省委託事業). 日本合板検査会.  
<http://jp-pic-ew.net/formaldehyde/formaldehyde.pdf>, (参照: 2014/1/19).
- 3) 犬塚将英. “温湿度環境”. 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, 18–20.
- 4) たとえば、鍵直樹, 田村一, 田中貴織, 藤井修二. 環境温度を考慮に入れた発生ガスフラックスのモデル化: 建材における揮発性有機化合物の発生機構. 日本建築学会計画系論文集. 2001, 539, 45–49.
- 5) 藤村淳一, 小林光, 市原英樹, 市原真希, 樋渡潔. 温度依存性を考慮した室内 VOCs 濃度の長期予測 (その1) 簡易予測モデルの構築. 空気調和・徳生工学会大会学術講演会論文集. 2006, 18(1), 499–502.
- 6) 市原真希, 藤村淳一, 市原英樹, 小林光, 樋渡潔. 温度依存性を考慮した室内 VOCs 濃度の長期予測手法の検討 簡易予測モデルの概要及び実験との比較検証. 大成建設技術センター報. 2006, 39, 18.1–18.8.
- 7) 藤村淳一. 前掲論文. 2006, 499–502.
- 8) 市原真希. 前掲論文. 2006, 18.1–18.8.
- 9) Suzuki Masaki, Akitsu Hiroshi, Miyamoto Kohta, Tohura Shin-ichiro, Inoue Akio. Effect of time, temperature, and humidity of acetaldehyde emission from wood based materials. *Journal of Wood Science*. 2014, 60, 207–214.
- 10) 市原真希, 市原英樹, 樋渡潔, 藤村淳一, 小林光, 深尾仁. 41421 建材からの長期温湿度別発散傾向の把握 (その3) 温度 28°C一定での温度依存性. 日本建築学会学術講演梗概集. 2009, 869–870.
- 11) 鍵直樹, 田村一, 渡會竜司, 藤井修二. 建材の内部拡散と水分量からみた揮発性有機化合物の発生ガス特性. 日本建築学会環境系論文集. 2004, 578, 25–30.

## 第3章 展示ケース構成材料からの酢酸の放散

### 3.1 はじめに

収蔵展示施設において、展示ケース内の酢酸濃度が推奨される値より高くなったという報告は多い<sup>1,2)</sup>。展示ケースで内容成分の変更が頻繁である構成材料を用いるには、事前に材料からの化学物質放散の有無を確認し、文化財に対し安全な材料を選別するのが望ましい。

本研究では、始めに展示ケースに用いる各構成材料に対して放散試験を実施し、化学物質の放散を確認した。そして、展示ケースにおける影響を検討するために、得られた放散速度を用いて、展示ケース内の化学物質濃度を試算した。

### 3.2 展示ケース構成材料による放散試験

#### 3.2.1 試験方法

放散試験は、第2章で決定した試験条件に従った（試験手順は付録1を参照）。対象化学物質は、酢酸のほかに文化財に有害なギ酸、アンモニアとした。なお、本試験は通常の室内環境でおこなった。

試験体は、文化財が設置されるガラスケース内部で用いる構成材料とした（表3.1）。展示する文化財が置かれる展示床は合板、接着剤、クロスから構成される（図3.1）。そこで、展示床になった状態と材料ごとの試験を実施した。合板はともにF☆☆☆☆で、製造から試験までに普通合板は約3ヶ月、防虫合板では約2ヶ月が経過していた。クロスは有機質の繊維を基材として、それぞれ表3.1に示す難燃剤が添加されている。表面には化粧層が施されている。試験体としたクロスは、ロール状に巻かれた状態のまま緩衝材で梱包し、試験開始まで約1か月間室内で保管した。試験開始日に必要量を切り取り、アクリル板上に固定して試験体とした。ガラスフィルムは、ガラスへの照明などの映り込みの

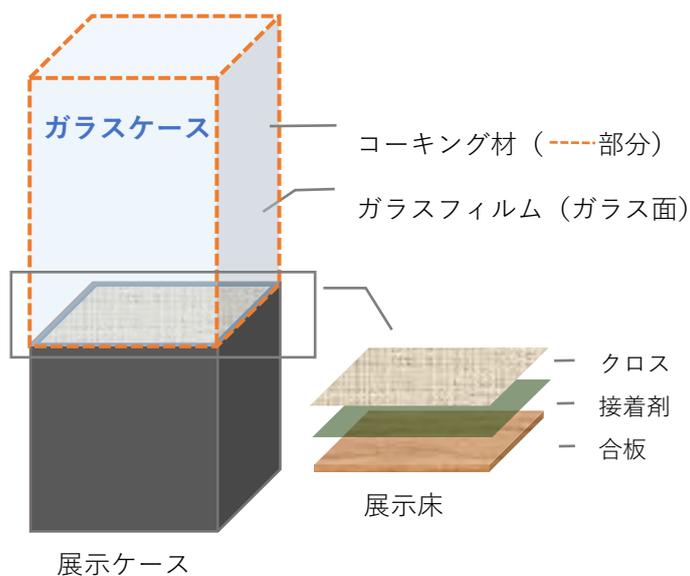


図 3.1 ガラスケース部の主な構成材料

防止、ガラス飛散防止のためにガラスケースの内外面に貼られるフィルムである。使用面積はガラスケース内で最も大きく、化学物質の放散がある場合には展示する文化財への影響が大きいと考えられた。試験では、ガラス板の片面にガラスフィルムを貼って試験体とした。シーリング材は、ガラスケースや展示床の接合部に用いる充填材である。本試験で用いたシーリング材は、空気中の水分と反応して硬化するが、その時に化学物質を放散する。試験では、硬化過程で放散する化学物質の種類により数種のシーリング材を用意した。四方アルミ板、側面一方ガラス板製とした容器にシーリング材を充填して試験体とし、アクリル板上に設置した。放散試験では、チャンバー底面をこのアクリル板で塞いだ。シーリング材の試験体のサイズは、実際の使用を考慮して決定した。なお、シーリング材は硬化過程で放散される化学物質を検討するため、試験体作成直後から放散試験を開始した。

表 3.1 試験体

構成材料	主な材料					サイズ W/D/H (mm)
普通合板	ラワン材+ユリア樹脂					410×410×12
防虫合板	ラワン材+フェノール樹脂					(5 plies)
	基材	難燃剤	化粧層	裏打ち接着剤	裏打ち紙	
クロスA	セルロース	有機リン化合物			木材パルプ	
クロスB	再生セルロース、綿	リン窒素化合物	酢酸ビニル系樹脂	酢酸ビニル系樹脂	木材パルプ (難燃紙)	410×410×2
クロスC	再生セルロース、綿、 アクリル					
展示床1	防虫合板 + デンプン系接着剤 + クロスA					
展示床2	防虫合板 + デンプン系接着剤 + クロスB					410×410×15
展示床3	防虫合板 + デンプン系接着剤 + クロスC					
ガラスフィルムA	ポリエステルフィルム、ポリアクリル酸エステル樹脂、紫外線吸収剤					410×410 厚み 75 μm
ガラスフィルムB	ポリエステルフィルム、アクリル接着剤					410×410 厚み 76 μm
ガラスフィルムC	トリアセチルセルロースフィルム、紫外線硬化型樹脂、メクリル酸エステル共重合体、ポリエチレンテレフタレートフィルム					410×410 (厚み不明)
シーリング材A (アルコールタイプ)	炭酸亜鉛、すずとその化合物、カーボンブラック、シリカ、アルコール					
シーリング材B (アセトンタイプ)	非結晶性シリカ、アルケノキシシラン、アルコキシシラン、酸化チタン、アセトン					300×15×30
シーリング材C (オキシムタイプ)	非結晶性シリカ、メチルオキシシラン、酸化チタン、ビニルオキシシラン、メチルエチルケトオキシム					

※クロス、フィルム、シーリング材の詳細は安全データシート (SDS) より得た。

### 3.2.2 構成材料からの化学物質の放散

放散試験の結果を表 3.2 に示す。合板は 0 日目の酢酸の放散速度が大きく、21 日目（防虫合板は 34 日目）も放散が継続した。ギ酸の放散は両合板で、アンモニアは普通合板で 21 日目まで確認された。普通合板で確認されたアンモニアは、合板に用いられているユリア樹脂接着剤が放散源と考える。

すべてのクロスで、0 日目に酢酸の放散を確認したが、21 日目には 0 日目の酢酸放散速度の 10%以下まで減少した。酢酸の放散は、裏打ち接着剤に用いられている酢酸ビニル樹脂が放散源であり、接着剤の硬化に伴い酢酸放散速度が減少したと推測できる。アンモニアも 0 日目に放散が確認されたが、21 日目にはクロス A、B が試験で得られた濃度が試験前に測定したバックグラウンド濃度以下（以下、定量下限値以下とする）（放散速度にして  $\leq 6 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）のため不検出となり、クロス C も小さい値となった。アンモニアの放散は、クロス B、C の難燃剤成分である窒素化合物が放散源であろう。

化学物質の放散が小さかった防虫合板と各クロスによって製作した展示床では、0 日目にはどの化学物質でもクロス単体より大きい放散速度を示した。これはクロス単体からの化学物質の放散に、基材となる防虫合板からの放散分が追加されたことによる。21 日目には、クロス単体に近い値まで各化学物質の放散速度が小さくなった。クロス、そしてクロスと防虫合板の張り合わせに用いる接着剤が硬化し、合板の上部を覆うことで合板からの放散が抑制されたと考える。ただし、放散試験は試験体表面からの化学物質放散のみを検討している。通常、展示床の裏面はクロスが貼られず合板が剥き出しであることが多い。よって、実際には裏面からの酢酸の放散も展示ケース内に流入し、酢酸濃度を上昇させる可能性があることを考慮する必要がある。

ガラスフィルムは、ガラスフィルム C のみ酢酸とギ酸の放散が 21 日目まで確認された。ガラスフィルム C は、トリアセチルセルロース (TAC) フィルムが用いられている。TAC フィルムは加水分解により酢酸を発生させるため、放散源となる可能性がある。ギ酸の放散源は、SDS などの情報からだけでは判断できなかった。

シーリング材は、種類により放散物質や放散挙動が異なった。シーリング材 A は酢酸、ギ酸は確認されなかったが、アンモニアは非常に大きい放散速度を示した。シーリング材 B は 21 日目も 0 日目と同等の酢酸放散速度であり、シーリング材 C では 21 日目になって酢酸が確認された。シーリング材 B、C については、シーリング材の硬化速度が要因で試験開始初期には硬化反応が進まずに放散が小さい、または確認できなかったのではないかと推察した。そこで、硬化時間による放散挙動の違いを確認するため、シーリング材 C を用いて表面積と高さを半分にした試験体 (W300 mm D7.5 mm H15 mm) を作成し、放散試験を実施した。その結果、シーリング材 C よりも早い段階で各化学物質の放散を確認し、21 日目には各化学物質の放散速度は不検出となった。この結果から、シーリング材も硬化により化学物質の放散が小さくなることを確認した。よって、はじめに試験を実施したシーリング材

の試験体は、容積が大きかったために21日では完全に硬化せず、化学物質の放散が継続していたと考えられる。

本試験で用いたガラスフィルムを除く試験体の化学物質の放散源は、合板とシーリング材を含めた接着剤に分けることができる。接着剤由来の化学物質の放散は、製作当初は大きい放散速度を示すが、21日目には定量下限値近くまで減少した。シーリング材も硬化により化学物質の放散は収束するが、充填材として使用する場合には厚みがあるため、硬化までに時間を要する点に注意が必要である。合板は、化学物質、特に酢酸の放散が初期に大きく、21日目または34日目にも放散が継続した。また、21日目または34日目の酢酸放散速度も決して他の材料と比較して小さい値でない。接着剤を由来とする化学物質の放散は、枯らしの期間を適切に設けることで小さくすることが可能だが、合板からの酢酸放散は長期的となることが予測される。

表 3.2 構成材料からの化学物質放散速度  $(\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h}))$

試験体	酢酸		ギ酸		アンモニア		温度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) **	相対湿度 (%) **
	0日	21日	0日	21日	0日	21日		
普通合板	824	98	45	10	62	14	26.7 ( $\pm 0.0$ )	66 ( $\pm 1$ )
防虫合板	211	56*	12	10*	ND	ND		
クロスA	108	8	ND	ND	3	ND	22.3 ( $\pm 0.4$ )	51 ( $\pm 7$ )
クロスB	129	ND	ND	ND	134	ND		
クロスC	181	3	ND	ND	65	2		
展示床1	336	9	5	ND	6	ND	22.0 ( $\pm 1.1$ )	56 ( $\pm 5$ )
展示床2	418	4	7	ND	142	2	22.5 ( $\pm 0.8$ )	50 ( $\pm 4$ )
展示床3	499	6	10	ND	140	ND		
ガラスフィルムA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	24.8 ( $\pm 0.3$ )	61 ( $\pm 9$ )
ガラスフィルムB	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
ガラスフィルムC	72	3	21	2	ND	ND		
シーリング材A (アルコール系)	ND	ND	ND	ND	15441	5791	25.0 ( $\pm 1.1$ )	49 ( $\pm 2$ )
シーリング材B (アセトン系)	83	86	ND	ND	787	36		
シーリング材C (オキシム系)	ND	25	ND	ND	370	27	26.0 ( $\pm 0.2$ )	61 ( $\pm 7$ )

ND：不検出、\*34日後の放散速度、\*\*試験時の平均値（標準偏差）。

### 3.2.3 展示ケース内化学物質濃度の試算

確認した各構成材料からの化学物質の放散について、展示ケース内での影響を確認するため、2点の展示ケースを想定し、展示ケース内部の化学物質濃度を試算した。展示ケース内化学物質濃度は、下記の式より求まる。

$$C = C_0 + EF \frac{S}{Q} \quad (\text{式 3.1})$$

ここで、 $C$ ：展示ケース内化学物質濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $C_0$ ：室内化学物質濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )、 $EF$ ：化学物質放散速度 ( $\mu\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ )、 $S$ ：構成材料表面積 ( $\text{m}^2$ )、 $Q$ ：展示ケース換気量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )。

ここでは展示ケース構成材料からの化学物質濃度のみを検討するため、室内化学物質濃度  $C_0$  は 0 とした。展示ケースの換気量は、空気交換率を 0.5 回/day とし、ガラスケース容積に乗じた値を用いた。構成材料は、各放散速度が小さかった展示床 2 とシーリング材 C の 21 日目の値を用いた。

試算結果を表 3.3 に示す。展示ケース 1 では、シーリング材 C のアンモニアが東京文化財研究所の提唱する濃度指針値  $22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (1.3.2 を参照) を上回った。展示ケース 2 では酢酸が  $542 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となり、Canadian Conservation Institute や東京文化財研究所が示す濃度指針値  $400\text{--}430 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超えた。また、展示床からだけで酢酸濃度指針値に近い値を示した。これは、展示床の使用面積が大きいことに起因する。シーリング材からの酢酸放散速度は他の構成材料よりも大きかったが、展示ケースでは使用面積が小さいため、展示ケース内濃度に占める割合は小さくなった。アンモニアは展示ケース 1 と同様に、シーリング材 C だけで濃度指針値を超える値となった。本試算は、構成材料からの化学物質放散の影響を検討するために、未硬化と考えられるシーリング材からの化学物質放散速度を用いている。シーリング材は未硬化の段階では、アンモニア濃度を高めることが示されたため、十分に硬化させ、化学物質の放散を減少させる必要がある。

本試算結果から、展示ケースという限定された空間では、使用面積が大きい構成材料からの化学物質の放散が、展示ケース内化学物質濃度を大きく上昇させる要因となることを確認した。化学物質の放散があった構成材料の中で、最も表面積が大きいのは展示床であり、その放散源は合板である。今回は独立型展示ケースを例として用いたが、壁付きの展示ケースとなれば合板の表面積はさらに大きくなるため、文化財への影響が懸念される。

表 3.3 展示ケース内化学物質濃度試算値

構成材料	展示ケース 1			展示ケース 2		
	表面積 (m <sup>2</sup> )	酢酸 (μg/m <sup>3</sup> )	アンモニア (μg/m <sup>3</sup> )	表面積 (m <sup>2</sup> )	酢酸 (μg/m <sup>3</sup> )	アンモニア (μg/m <sup>3</sup> )
展示床 2	0.76	160	0	1.37	422	0
シーリング材 C	0.02	30	33	0.06	120	129
<b>合計</b>	<b>0.78</b>	<b>190</b>	<b>33</b>	<b>1.43</b>	<b>542</b>	<b>129</b>
イメージ	 <p>0.9 m × 0.9 m × 2.1 m (ガラスケース: 0.9 m<sup>3</sup>)</p>			 <p>1.8 m × 0.9 m × 0.9 m (ガラスケース: 0.6 m<sup>3</sup>)</p>		

### 3.3 まとめ

展示ケース構成材料による放散試験を実施し、以下の結果を得た。

- 本試験で用いた多くの構成材料で試験開始 0 日目に酢酸、ギ酸、アンモニアの放散を確認した。しかし、21 日目には合板とシーリング材を除いて、各放散速度が定量下限値以下、または近い値まで減少した。
- 合板からは 21 日目または 34 日目まで酢酸、ギ酸、アンモニアの放散を確認した。酢酸の放散は 21 日目も大きく、放散が長期にわたると予測された。
- シーリング材からは 21 日目まで酢酸、アンモニアの放散を確認した。シーリング材からの化学物質の放散は硬化過程によるものであり、硬化後は各放散が小さくなる。
- 展示ケース内濃度の試算より、使用面積が大きい展示床からの酢酸が展示ケース内酢酸濃度を上昇させ、展示する文化財へ被害を及ぼす濃度に至る危険性があることが示された。展示床からの酢酸放散は、基材である合板が放散源と考える。

本試験で用いた展示ケース構成材料では、合板とシーリング材からの化学物質が展示ケース内濃度を上昇させる危険性が高いことがわかった。ただし、シーリング材は硬化により放散速度が減少することから、最も危険性を含んでいるのは長期的な酢酸放散が確認された合板と言える。

## 参考文献

- 1) たとえば、呂俊民, 瀬古繁喜, 石黒武, 佐野千絵. 41459 美術館・博物館における空気環境の最適化に関する研究:その1 展示・収蔵環境の空気質の解析. 日本建築学会大会学術講演梗概集. 2008, 927-928.
- 2) 神庭信幸. 国立歴史民俗博物館の保存環境に関する調査研究の活動報告(平成9年度まで) 温湿度, 汚染物質, 生物. 国立歴史民俗博物館研究報告. 1999, 77, 129-174.

## 第4章 合板からの酢酸放散挙動

### 4.1 はじめに

前章で合板が放散源となり、展示ケース内酢酸濃度が文化財に被害を及ぼす濃度に至る危険性があることを示した。文化財分野では、合板からの酢酸放散の抑制、低減のための対策が検討されている(1.7を参照)。これらの対策を検討するためには、合板からの正確な酢酸放散挙動の把握が必要である。

本章では、はじめに様々な種類の合板における放散試験を実施した。次に、合板からの酢酸放散挙動の解明のため、放散試験で得た酢酸放散速度を用いて減衰モデルの適用について検討をおこなった。

### 4.2 各種合板による放散試験

#### 4.2.1 試験方法

放散試験は、第2章で決定した試験条件に従った(試験手順は付録1を参照)。ただし、国産ユリアB、輸入フェノールB、防虫B、防虫C(2y)は、試験実施時期が異なり、室内環境(26.5–26.8°C、60–65%rh)にて試験、枯らしをおこなった。また、防虫Bと防虫C(2y)は21日目ではなく、それぞれ34日目と35日目に放散試験を実施した。対象化学物質は、酢酸である。

試験体は、展示ケースによく用いられるラワン合板として、製造元や保管環境を比較する目的で、国産ラワン合板と輸入ラワン合板、長期保管したラワン合板を用意した(表4.1)。また、異なる接着剤種、接着剤に防虫用の化学物質を混入した防虫合板も試験体とした。試験体は、すべて410 mm×410 mm×12 mm(5 plies)、F☆☆☆☆であり、数社の合板製造会社から提供された。輸入合板も、日本のホルムアルデヒド放散速度規制の基準を満たしている。薄板材種はラワン材で統一し、接着剤種はユリア樹脂接着剤とフェノール樹脂接着剤とした。防虫合板は、防虫用として接着剤にシフェノトリンが混入されている以外はフェノール樹脂接着剤を用いた構造用合板と変わりはない。国産フェノールAと国産フェノールA(2y)は、同一ロットの試験体であり、国産フェノールA(2y)は2年間保管してから放散試験に供した。保管期間中、合板は緩衝材で包んで保管した。防虫合板はロット、製造会社、保管期間が全て異なる。防虫合板は、納品されるまで専用の倉庫で風通しをよくして保管されていた。国産ユリアBと防虫Bは、第3章の普通合板と防虫合板であり、比較としてあらためて記載した。なお、木材における放散試験では、通常、試験直前に表面と側面を薄く切削し、新しい断面から出る放散物質を採取するが、本研究では保管された時間による放散速度の変化を得ることが重要であるため、切削行為はおこなっていない。

放散試験で得られた0日目と21日目の酢酸放散速度の減衰率（防虫B、防虫C（2y）を除く）は以下の式より求めた。

$$\text{減衰率(\%)} = \frac{(EF_{d0} - EF_{d21})}{EF_{d0}} \times 100 \quad (\text{式 4.1})$$

ここで、 $EF_{d0}$ ：0日目の酢酸放散速度（ $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）、 $EF_{d21}$ ：21日目の酢酸放散速度（ $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）。

表 4.1 試験体

合板	製造元	保管期間	薄板材種	接着剤種	分類	製造会社
輸入ユリア A	外国	8ヶ月				a
国産ユリア A	国内	2ヶ月		ユリア樹脂		b
国産ユリア B	国内	3ヶ月				c
輸入フェノール A	外国	8ヶ月			普通合板	a
輸入フェノール B	外国	4ヶ月*	ラワン材			d
国産フェノール A	国内	2ヶ月				b
国産フェノール A (2y)	国内	2年		フェノール樹脂		b
防虫 A	国内	2ヶ月				b
防虫 B	国内	2ヶ月			構造合板	c
防虫 C (2y)	国内	2年				c

\*製造日不明。輸入日から試験日までの換算。

#### 4.2.2 合板からの酢酸の放散（初期）

測定初期である0日目では、国産ユリア A、B が他の試験体にくらべて酢酸放散速度が大きい（図 4.1）。フェノール樹脂接着剤を用いた試験体の中では、輸入フェノール A が国産フェノールよりも大きい値を示しており、国産と輸入合板の差よりも接着剤種による差が生じたと考える。

国産ユリア B は試験時の温度が高いため、他よりも酢酸放散速度が大きくなったと推測する。しかし、同様に試験時の温度が高かった輸入フェノール B は、初期から酢酸放散速度が小さかった。輸入フェノール B は製造日が明確でなく、すでに初期放散が終了していた可能性がある。

防虫 A は他の試験体と比べて酢酸放散速度が小さく、同じ防虫合板である防虫 B の 10% 程度であった。防虫 B、防虫 C (2y) の試験時の温度が高いことを踏まえても、防虫 A の酢酸放散速度は小さい。製造会社により保管方法が異なるため、差異が生じたと考えられる。

国産フェノール A (2y)、防虫 C (2y) は製造から 2 年が経過していたが、初期における

放散速度はそれぞれ同種の試験体である国産フェノール A、防虫 B と比較して、やや小さい放散速度を示したのみで極度に小さくなることはなかった。

#### 4.2.3 合板からの酢酸の放散（定常期）

酢酸の放散速度が定常状態にある 21 日目（防虫 B、防虫 C（2y）は 34 日、35 日目）には、国産ユリア B と防虫 B を除き、どの試験体も酢酸放散速度がおおむね  $30 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  以下まで減少した。輸入フェノール B や防虫 A など 0 日目から放散速度が小さかった試験体は、それぞれ  $1 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 、 $6 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  と非常に小さい値まで減少した。試験時の温度が異なる試験体を除き大別して比較すると、ユリア樹脂接着剤を用いた合板の酢酸放散速度が約  $30 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  に対して、フェノール樹脂接着剤を用いた合板は  $5\text{--}19 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  とユリア樹脂接着剤よりやや小さい値を示し、接着剤種による差が生じた。

輸入合板の 21 日目の酢酸放散速度は、同じ接着剤種の国産合板と同等まで減少した。輸入合板は来歴が不明確であることが多く、その影響で 0 日目には酢酸放散速度にばらつきがみられたが、21 日目では国産合板との差異は本試験では確認されなかった。

防虫合板は、34、35 日と他の試験体よりも長い枯らし処理を実施しているが、酢酸放散速度が 0 日目から小さい防虫 A を除き、他の試験体より大きい放散速度を示した。これは試験時の温度が影響していると考えられる。

国産フェノール A（2y）、防虫 C（2y）は、0 日目での傾向と同様に、製造から 2 ヶ月の同種の試験体と比較してやや小さい放散速度を示した。同一ロットである国産フェノール A と国産フェノール A（2y）の減衰率を比較すると 83% と 91% となり、国産フェノール A（2y）が高い減衰率を示した（表 4.2）。しかし、国産フェノール A（2y）の減衰率は、同じ接着剤種の合板や他の合板と比較して極度に大きい値ではなかった。

すべての試験体における酢酸放散速度は、試験開始から 21 日目までにおよそ 80% 以上減少することを確認した。

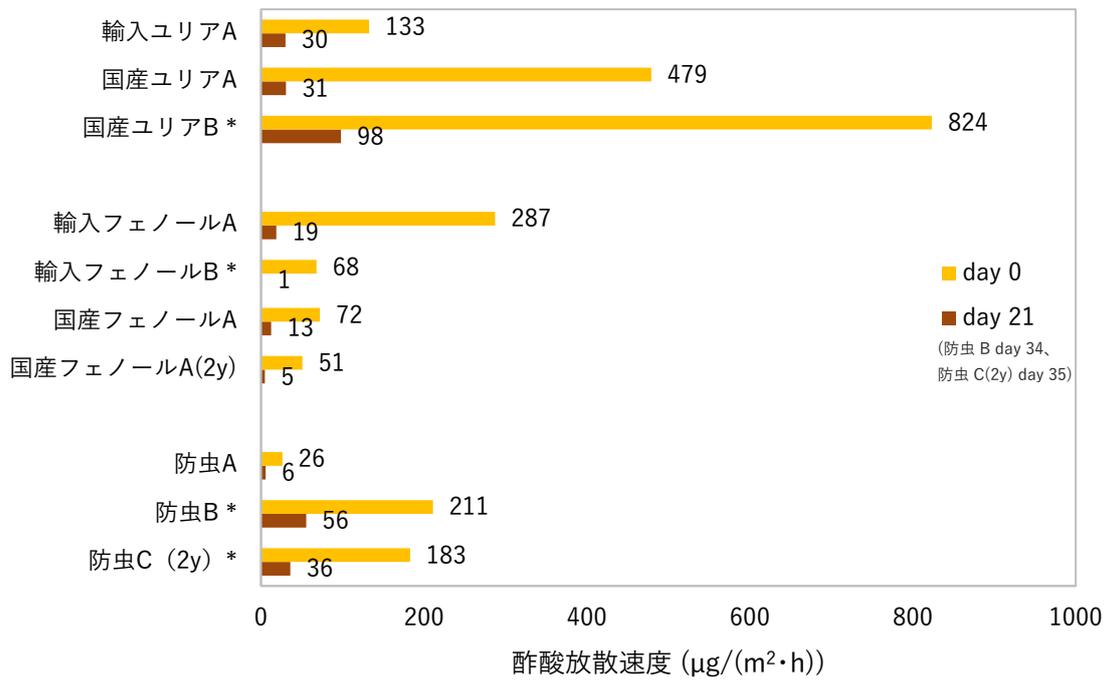


図 4.1 合板からの酢酸放散速度

(\*26.5–26.8°C環境での試験)

表 4.2 酢酸放散速度の減衰率

試験体	減衰率 (%)
輸入ユリア A	77
国産ユリア A	94
国産ユリア B	88
輸入フェノール A	93
輸入フェノール B	99
国産フェノール A	83
国産フェノール A (2y)	91
防虫 A	78





































## 第6章 合板からの酢酸放散に及ぼす薄板材の影響

### 6.1 はじめに

合板に用いる薄板材は、原木からロータリーレースで切削し、180°C程度<sup>†</sup>の温度で乾燥させた薄い板状の材である。本研究で取り扱うラワン合板のラワン材とはフタバガキ科の南洋産広葉樹の総称であり、メランチ (*Shorea* spp.) を主として、カプール (*Dryobalanops* spp.)、クルイン (*Dipterocarpus* spp.) などの原木から製造される。これらの樹木は、インドネシア、マレーシア、フィリピンといった東南アジアに分布する。通常、合板製造時には樹種の選定までは及ばないため、ラワン合板にはこれらの樹種が混在して使用される。

木材からの酢酸の放散は、ヘミセルロース中に存在するアセチル基の遊離が主な要因である。また、広葉樹は針葉樹にくらべてヘミセルロース中に含有するアセチル基量が多いため、酢酸の放散が大きいことが無垢材を中心として確認されている<sup>1,2,3)</sup>。糖組成によりアセチル基含有量が異なるとすれば、樹種によっても異なる可能性が考えられ、その場合には酢酸の放散にも影響を及ぼすと考えられる。

本章では広葉樹ラワン合板に用いられる、異なる樹種の薄板材における放散試験を実施し、それぞれの酢酸、およびギ酸の放散を確認した。また、第4章で合板の放散挙動に適応した二重指数関数モデルについて、薄板材からの酢酸放散速度への適用を試みた。これらの結果から、合板に用いられる薄板材からの酢酸放散挙動について考察した。

### 6.2 薄板材による放散試験

#### 6.2.1 試験方法

放散試験は、第2章で決定した試験条件に従った（試験手順は付録1を参照）。自然乾燥材は21日目まで、単板乾燥材は35日目まで試験を実施した。対象化学物質は、酢酸とギ酸とした。

試験体にはメランチ、カプール、クルイン、そして比較として国産の針葉樹であるアカマツ (*Pinus densiflora*) による合板用薄板材 (410 mm×410 mm 厚さ 2-4 mm) を用いた (表6.1)。試験体は、それぞれの樹種で同じ原木から製造された単板乾燥処理前の薄板材 (以下、自然乾燥材とする) と、単板乾燥処理後の薄板材 (以下、単板乾燥材とする) を用意した。クルインはロットによる違いも検討した。自然乾燥材のカプール、アカマツは1検体、他は各樹種で2検体として試験に供した。なお、メランチを除く自然乾燥材は、原木から切削し

---

<sup>†</sup>合板製造工場への聞き取りによる。製造工場、材料により異なる。

たままの状態では水分を多量に含み試験実施が困難なため、試験前に室内（20.0±1.7°C、29±3%rh）にて3日間乾燥させた。メラランチの自然乾燥材は、合板工場にて自然乾燥した状態のものを入手した。各試験体の含水率を表6.1に示す（測定方法は付録3を参照）。

表 6.1 試験体

	樹種	科	属	生産地	保管期間 (月)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	含水率 (%)
自然 乾燥材 (UD)	アカマツ UD1	<i>Pinaceae</i>	<i>Pinus</i>	日本	0.2	0.43	10.4
	メラランチ UD1		<i>Shorea</i>	マレーシア	2.0	0.33	9.6
	カプール UD1	<i>Dipterocarpaceae</i>	<i>Dryobalanops</i>	マレーシア	0.2	0.53	9.6
	クルイン UD1		<i>Dipterocarpus</i>	マレーシア	0.2	0.62	11.3
単板 乾燥材 (D)	アカマツ D1	<i>Pinaceae</i>	<i>Pinus</i>	日本	2.2	0.50	8.8
	メラランチ D1		<i>Shorea</i>	マレーシア	2.2	0.34	9.1
	カプール D1	<i>Dipterocarpaceae</i>	<i>Dryobalanops</i>	マレーシア	2.5	0.60	7.2
	クルイン D1		<i>Dipterocarpus</i>	マレーシア	0.2	0.65	9.9
	クルイン D2		<i>Dipterocarpus</i>	マレーシア	2.5	0.69	7.9

※試験体名末尾数字はロット区分。同一ロットの試験体はa、bとして区別した。

### 6.2.2 自然乾燥材からの酢酸、ギ酸の放散

自然乾燥材の酢酸放散速度を図6.1に示す。メラランチ UD1a、UD1bとアカマツ UD1aは、0日目から定量下限値以下（放散速度にして $\leq 5 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）のため、不検出となった。0日目のクルイン UD1a、クルイン UD1bの酢酸放散速度が他の試験体と比べて大きい値を示したが、21日目にはカプール UD1aと近似した値となった。樹種による放散速度の大きさは、広葉樹ではクルイン UD1が最も大きく、次にカプール UD1、最も小さいのはメラランチ UD1であった。

ギ酸は、どの試験体においても酢酸と比べて放散速度が小さいが、アカマツ UD1aでは、21日目まで放散速度の減少がほとんどみられなかった（図6.2）。

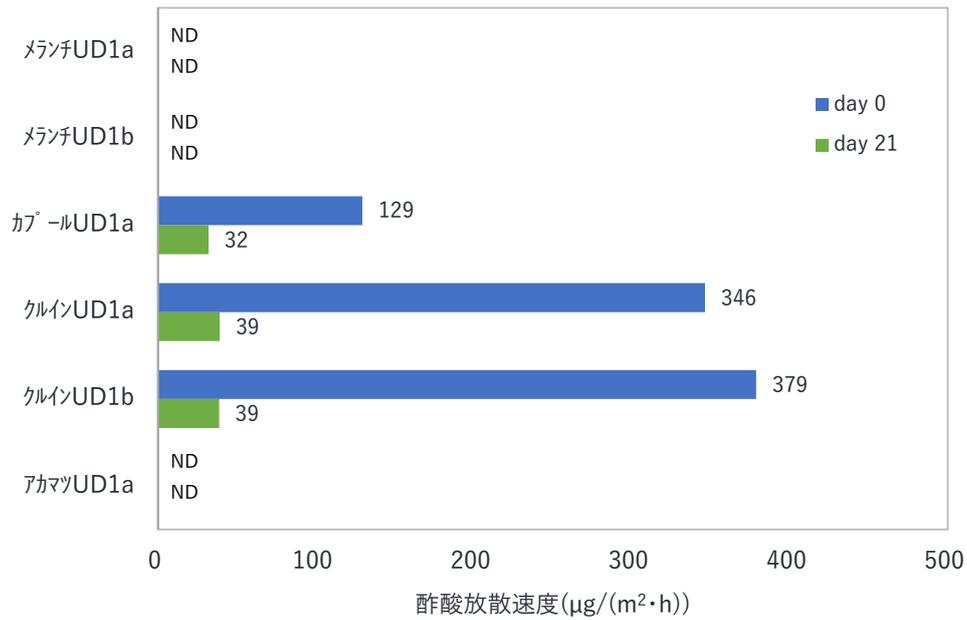


図 6.1 自然乾燥材からの酢酸放散速度 (ND: 不検出)

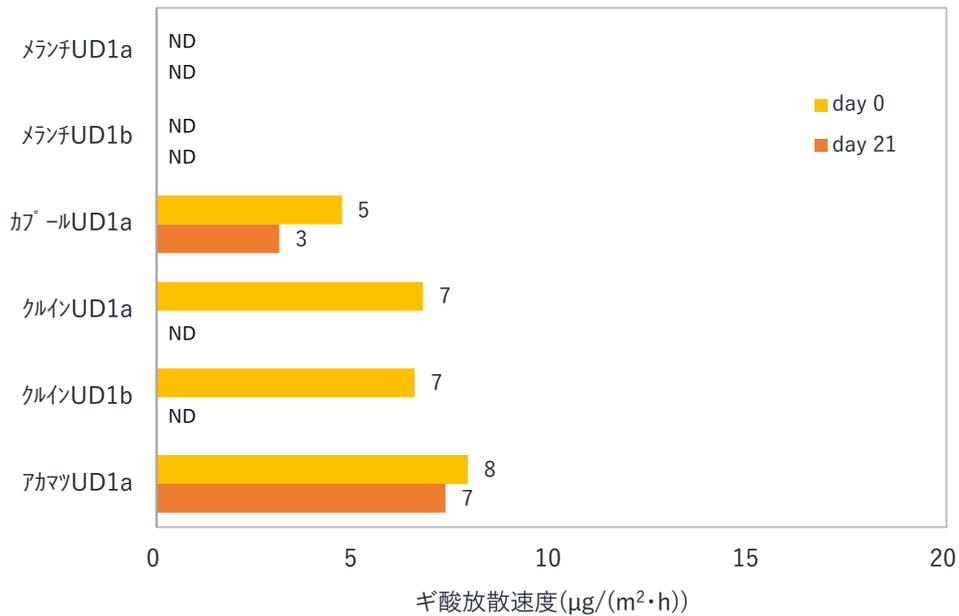


図 6.2 自然乾燥材からのギ酸放散速度 (ND: 不検出)

### 6.2.3 単板乾燥材からの酢酸、ギ酸の放散

単板乾燥材の酢酸放散速度は、0 日目でクルイン D1a が他の試験体より非常に大きい放散速度を示した (図 6.3)。同じ広葉樹のメランチ D1 と比べるとおよそ 20 倍以上の差が生じた。また、同一ロットのクルイン D1b との差もあり、試験体によるばらつきが大きい。

しかし、21日が経過するとクルイン D1a の酢酸放散速度は、クルイン D1b と同程度の値まで減少した。カプール D1 もクルイン D1 同様に、0 日目には同一ロットでも酢酸放散速度にややばらつきが見られたが、21 日目には同値となった。各試験体における 0 日目の酢酸放散速度は、それまでの保管環境や試験体の来歴による影響が大きいと考える。21 日目は同一ロットで近似した酢酸放散速度を示し、またその値は樹種によって異なった。樹種による酢酸放散速度の大きさは、広葉樹ではクルイン D が最も大きく、次にカプール D、最も小さいのはメランチ D となり、自然乾燥材と同様の傾向を示した。アカマツ D1 は、0 日目に最も低い酢酸放散速度を示し、21 日目にはわずか  $1 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  となった。一般的に針葉樹よりも広葉樹がアセチル基の存在量が多いため、酢酸放散量にあらわれたと考える。

ギ酸放散速度は、0 日目にアカマツ D1 が他の試験体よりも 5 倍程度大きい値を示したが、21 日目には自然乾燥材と同程度まで減少した (図 6.4)。広葉樹では、0 日目にはギ酸の放散を確認したが、21 日目にはほとんどの試験体で定量下限値以下 (放散速度にして  $\leq 2 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) であった。

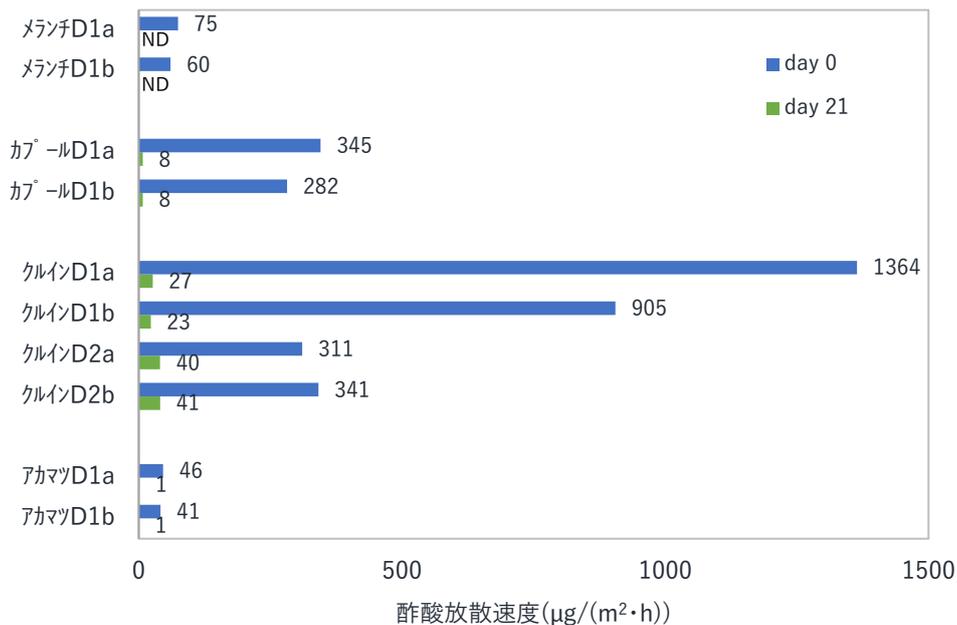


図 6.3 単板乾燥材からの酢酸放散速度 (ND: 不検出)

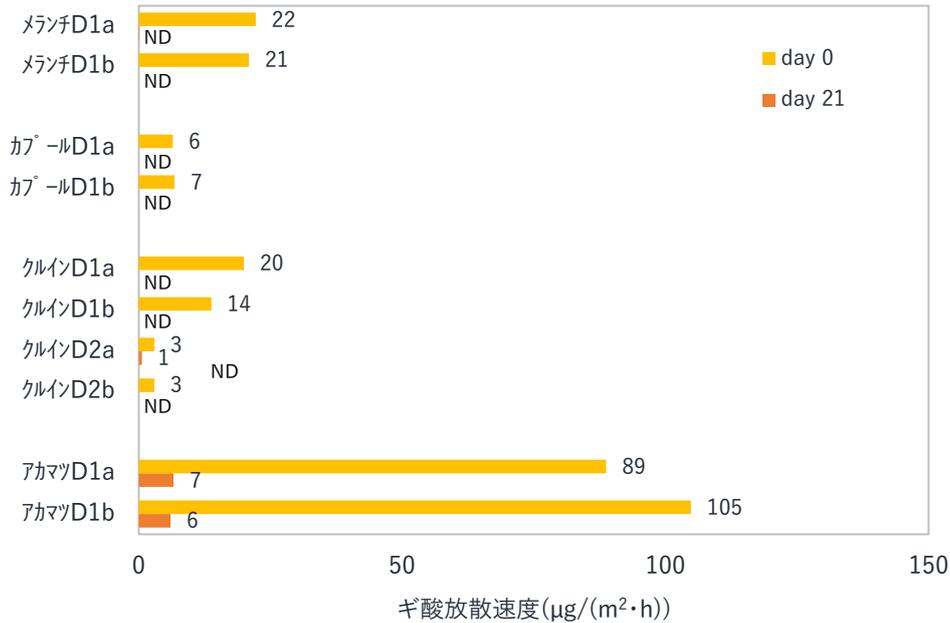


図 6.4 単板乾燥材からのギ酸放散速度 (ND: 不検出)

#### 6.2.4 自然乾燥材と単板乾燥材の比較

単板乾燥材は 0 日目で自然乾燥材よりも大きい酢酸放散速度だったが、21 日目にはどの樹種においても自然乾燥材と同等または小さい放散速度を示した。McDonald ら (2002) は、針葉樹であるラジアータパイン (*Pinus radiata*) の人工乾燥処理より酢酸とギ酸の放散を確認し、乾燥時間が後半になるに従い、濃度が上昇することを報告した<sup>4)</sup>。このときの試験開始前含水率は 104%、試験終了時は約 4%であった。Ishikawa ら (2009) は、メランチを含む単板類の乾燥処理時間に伴い揮発性有機化合物 (VOCs) の放散が大きくなることを報告し、乾燥時間の増加による含水率の低下から、放散と含水率の関係性を示唆した<sup>5)</sup>。乾燥処理による酢酸放散速度の増加は、熱処理により木材へミセルロース中のアセチル基の遊離が促進して生じると考える。熱処理が直接的に施された単板乾燥材の表面付近には多量の酢酸が存在し、0 日目に大きな放散速度として確認されたと推察する。また、合板の単板乾燥処理では仕上がり時の含水率が決まっており、生材の含水率が高い場合には処理時間や温度を調整して設定した含水率に到達させる。自然乾燥材時の試験体の含水率がそれぞれ異なったことから、材に応じて単板乾燥時間などが変更されている可能性がある。その場合、アセチル基の遊離が促進、または抑制されるとも考えられる。これらのことから、単板乾燥処理により薄板材の初期放散速度は大きくなり、また値に違いが生じると考える。

















## 第7章 薄板材に用いる木材樹種の糖組成と酢酸放散

### 7.1 はじめに

前章までの結果から、合板の主たる酢酸放散源は薄板材であり、その薄板材は同じフタバキ科の材であっても樹種により酢酸放散量が異なることが明らかとなった。また、広葉樹における酢酸放散速度の回帰分析結果から、樹種により一次減衰初期放散速度  $EF_{01}$  はややばらつきがあるが、二次減衰初期放散速度  $EF_{02}$  は近似することがわかった。木材から放散する酢酸は、木材へミセルロース中の広葉樹ではグルクロノキシランの側鎖にあるアセチル基の脱離により主に形成される。

本章では、広葉樹へミセルロース中でアセチル基を有するキシラン量から、 $EF_{02}$  や酢酸放散量が推測できるかを検討した。

### 7.2 中性糖組成分析

#### 7.2.1 試験方法

中性糖組成分析は、アルコール・ベンゼン抽出した各試験体の木粉約 50 mg を、酸加水分解により単糖とした後、還元処理をしてアルジトールとし、アセチル化してガスクロマトグラフ (SHIMADZU GC-2010 Plus) にて測定した (詳細は付録 4 を参照)。

試験体とした木材は、放散試験と同様に広葉樹ラワン材であるメラランチ、カプール、クルインであり、それぞれ自然乾燥材と単板乾燥材を用意した。これらの試験体は、第 6 章の放散試験の試験体と同一ロットのものを用いた。

#### 7.2.2 中性糖の収率

各試験体における中性糖の収率を図 7.1 に示す。全体では約 50–60%の収率を得た。木材中のセルロースとヘミセルロースからなるホロセルロースは、広葉樹で約 80%とされる<sup>1)</sup>。その割合から見ると、本試験の全体の収率は文献値よりやや低い値である。これは本試験が中性糖の分析であり、酸性糖やアセチル基が未測定であることが一因である。

どの試験体においても最も大きい割合を示したグルカンは、セルロースを構成する多糖であり、ヘミセルロース中にも含まれるために割合が大きい。また、広葉樹ヘミセルロースの主体であるキシランが、グルカンの次に大きい割合を占めている。

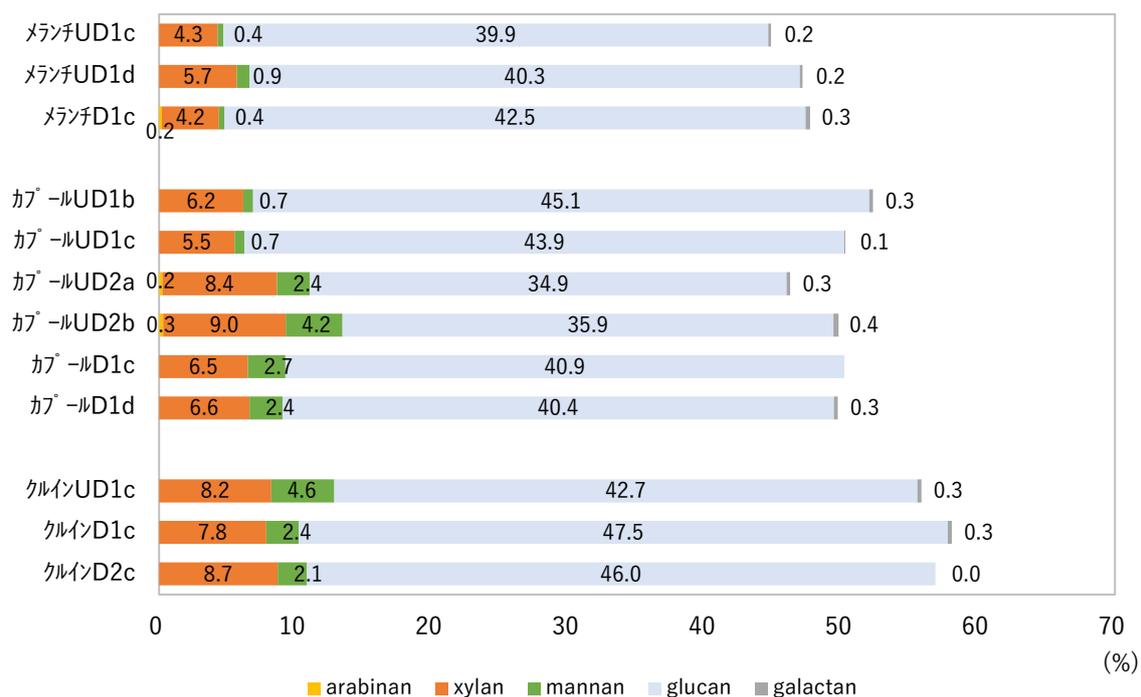


図 7.1 脱脂木粉中の中性糖の収率

※UD：自然乾燥材、D：単板乾燥材、数字はロット区分、末尾アルファベットは試験体区分。

### 7.2.3 キシラン量の比較

セルロースは一般に 350°C 付近の温度域から急速に分解が促進する<sup>2)</sup>。一方、ヘミセルロースはセルロースと比較して低温度域から熱分解が進行し、200°C 前後より分解が促進することが報告されている<sup>3,4)</sup>。そのため、合板の単板乾燥処理が施される 180°C 前後の温度では、ヘミセルロースの熱分解は生じるが、セルロースの分解は促進しないと考えられる。そこで、グルカン量はほぼ変化しないと想定し、グルカン量に対して広葉樹ヘミセルロースの主成分でありアセチル基を有するキシラン量の比を、各樹種において比較した。木材の化学組成は、樹種だけではなく同一樹種であっても樹齢や部位によっても異なる。よって、グルクロノキシラン中のアセチル基含有量は一般的に 9–14% とされるが、一定であるとして以下、議論する。比較の結果、クルインのキシラン・グルカン比は自然乾燥材、単板乾燥材ともに 20% 前後と樹種の中で最も大きい比を示し、次いでカプールが 15–20%、メランチが最も少ない 12–17% となり、クルインとメランチでは最大で約 10% の差が生じた (図 7.2)。















## 付録

### 1. 放散試験フロー

#### 準備

新たな試験の開始前には、チャンバーは蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させる。バックグラウンド濃度の測定は、洗浄したチャンバーにアクリル板を設置し、放散試験と同一条件でチャンバー内空気を捕集する。得られた濃度をバックグラウンド濃度とする。

#### 試験

試験体をチャンバー底面に設置し、チャンバー上流側から供給空気を流し、チャンバー内空気を清浄空気に置換する。引き続き供給空気を流し、チャンバー下流側からチャンバー内空気をインピンジャーに入った約 5 mL の超純水に捕集する。また、同量の超純水を入れたインピンジャーを別に用意し、これをトラベルブランクとする。

#### 分析・評価

捕集液、およびトラベルブランクは液量を測量後、イオンクロマトグラフ（DIONEX ICS-5000）にて定性定量分析をおこない、対象の化学物質濃度を得る。濃度は適宜、単位面積、単位時間あたりの化学物質放散量として算出する。捕集液の濃度算出には、トラベルブランクおよびバックグラウンド濃度を差し引いた値を用いる（分析条件は付録 2 を参照）。

#### 枯らし

試験体は、必要に応じて清浄空気下で静置し、試験体からの化学物質の放散を減少させる。一定の枯らし期間を設けて試験を繰り返し、放散速度の経時変化を確認する。

#### 試験体

試験開始まで緩衝材に包んで保管する。試験開始 1 時間前に緩衝材をはずし、室内空気下で静置し、試験体からの化学物質の放散を安定させてから試験に供する。また、枯らし期間中の試験体は、試験条件と同じ温湿度環境下にて保管する。

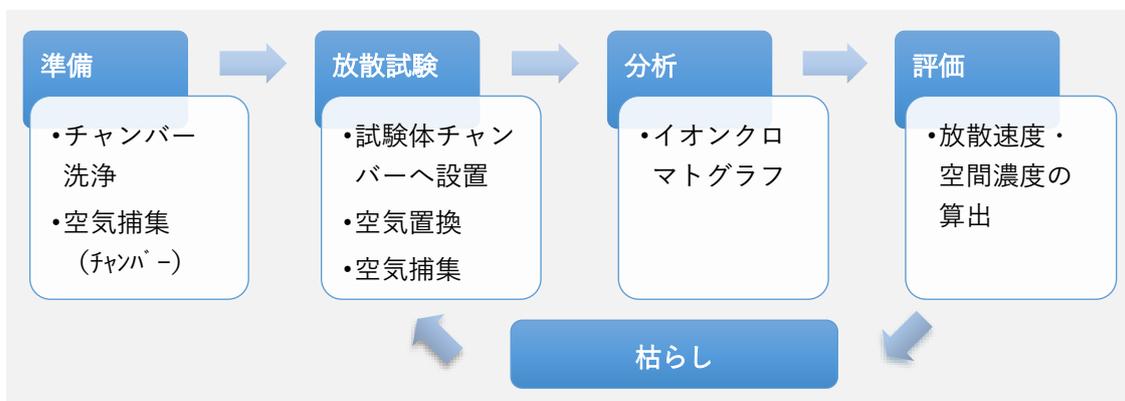


図 放散試験フローイメージ

## 2. イオンクロマトグラフ分析条件

表 イオンクロマトグラフ (DIONEX ICS-5000) 分析条件

	anion	cation
分離カラム	IonPac® AS20	Ion Pac® CS12A
溶離液	水酸化カリウム	メタンスルホン酸
グラジエント	0.005 mol/L (0-5 min) 0.005-0.030 mol/L (5-15 min) 0.030-0.040 mol/L (15-23 min)	0.020 mol/L
流量	1.0 mL/min	
試料導入量	25 µL	
サプレッサー	ASRS®	CSRS®
検出器	電気伝導度検出器	

## 3. 含水率測定

測定には、放散試験で用いた試験体と同一ロットの薄板材を用いる。含水率測定は、日本農林規格 (JAS) による合板農林規格にある測定方法に従い<sup>1)</sup>、75 mm 角に裁断した各薄板材を約 105°C で一晩乾燥させて恒量し、以下の式より含水率を求める。気乾状態の温湿度は保管環境と同じ 23.0°C、相対湿度 52% とする。

$$u = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100$$

ここで、 $u$  : 含水率 (%)、 $W_1$  : 気乾質量 (g)、 $W_2$  : 全乾質量 (g)。

1) 農林水産省. 合板の日本農林規格. [www.maff.go.jp/j/jas/jas\\_kikaku/pdf/kikaku\\_53.pdf](http://www.maff.go.jp/j/jas/jas_kikaku/pdf/kikaku_53.pdf), (参照 2015/2/3) .

#### 4. 中性糖組成分析（アルジトール・アセテート法）

1. アルコール・ベンゼン（2:1）抽出し、真空乾燥機で一晩絶乾した木粉試料（40–80 メッシュ）を約 50 mg 精秤し、72%硫酸 1 mL を加える。30 分間ガラス棒で攪拌し、その後、計 4 時間放置する（その間も 30 分程度ごとに攪拌を繰り返す）。溶液は、イオン交換水 28 mL を用いてねじ口三角フラスコに全量を移し、ゆるく栓をして 120°C のオートクレーブ中で 1 時間処理する。冷却後、これを加水分解溶液とする。
2. 加水分解溶液に内部標準物質としてイノシトール溶液（1.0 mg/mL）を 10 mL 加えて攪拌する。上澄み液を 5 mL とり、これを水酸化バリウム溶液で中和し、pH を約 6 程度に合わせる（この時 pH が上がりすぎないように注意する）。溶液中に生成した硫酸バリウムは遠心分離（3000 rpm 5 分）により取り除く。
3. 上澄み液すべてをナス型フラスコにうつし、水素化ホウ素ナトリウムをマイクロスペーテルで約 2 杯加えて混合し、1.5 時間放置して還元する。過剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解するため、氷酢酸を水素の発生がやむまで滴下する。50°C 以下の水浴上で、ロータリーエバポレータを使い溶液がシロップ状になるまで濃縮する。濃縮後の溶液に少量のメタノールを加えて溶解し、再びエバポレータで濃縮し乾固する。この操作を 3 回繰り返す。3 回目は、20 mL ナスフラスコに移してからおこなう。ナスフラスコは真空乾燥機に入れて、水分を完全に除いておく。
4. ナスフラスコに無水酢酸を 3 mL 加え、120°C に設定した恒温器中で 3 時間反応させて試料をアセチル化する。この溶液をガスクロマトグラフ用のバイアルにとり、ガスクロマトグラフ（GC）（SHIMADZU GC-2010 Plus）に 1  $\mu$ L を注入して分析する。

#### GC 測定条件

カラム：TC-17（ジールサイエンス / ID:0.25 mm, Length:30 m, df:0.25  $\mu$ m）、試料注入量：1  $\mu$ L、スプリット比：60:1、温度設定：カラム 200°C、インジェクション 200°C、ディテクター 200°C、分析時間：30 min、キャリアガス：He、検出器：FID（Flame Ionization Detector）。

多糖の含有率は以下の式より算出した。

$$\text{糖成分(mg)} = \frac{C \times I \times F \times k}{R}$$

ここで、 $C$ ：構成糖のピーク面積、 $I$ ：イノシトール添加重量（mg）、 $F$ ：単糖から多糖への換算係数（ペントース：132/150、ヘキソース：162/180）、 $k$ ：ピーク面積補正係数（グルコース：1.034（1.004）、マンノース：1.047（1.064）、ガラクトース：1.05（1.015）、アラビノース：1.015（0.97）、キシロース：1.045（0.965）※（ ）メンチDに用いた補正係数）、 $R$ ：イノシトールピーク面積。

## 5. 本研究で用いた合板一覧

表 試験に用いた合板

	合板	合板種	接着剤種	製造会社	製造場所	製造日	試験開始日	保管期間 (月)
第2章3節	合板 A、B	普通合板	ユリア樹脂接着剤	c	日本	2011/5/25	2011/8/19	3
第2章4節	防虫合板	構造用合板	フェノール樹脂接着	c	日本	2011/6/14	2011/8/19	2
	普通合板 1	普通合板	ユリア樹脂接着剤	c	日本	2011/5/25	2011/8/19	3
	普通合板 2	普通合板	ユリア樹脂接着剤	c	日本	2011/5/25	2011/8/22*	3
第2章5節	28°C-50%rh、 22°C-50%rh	普通合板	ユリア樹脂接着剤	c	日本	2012/1/10	2012/3/30	3
第3章2節	普通合板	普通合板	ユリア樹脂接着剤	c	日本	2011/5/25	2011/8/19	3
	防虫合板	構造用合板	フェノール樹脂接着剤	c	日本	2011/6/14	2011/8/19	2
第4章2節	輸入ユリア A	普通合板	ユリア樹脂接着剤	a	東南アジア	2013/11/15	2014/7/30	8
	国産ユリア A	普通合板	ユリア樹脂接着剤	b	日本	2014/5/20	2014/7/14	2
	国産ユリア B	普通合板	ユリア樹脂接着剤	c	日本	2011/5/25	2011/8/19	3
	輸入フェノール A	普通合板	フェノール樹脂接着剤	a	東南アジア	2013/11/15	2014/7/22	8
	輸入フェノール B	普通合板	フェノール樹脂接着剤	d	東南アジア	2011/6/30**	2011/11/15	4
	国産フェノール A	普通合板	フェノール樹脂接着剤	b	日本	2014/6/12	2014/8/7	2
	国産フェノール A (2y)	普通合板	フェノール樹脂接着剤	b	日本	2014/6/12	2016/7/19	25

付録

防虫 A	構造用合板	フェノール樹脂接着剤	b	日本	2014/7/25	2014/9/22	2
防虫 B	構造用合板	フェノール樹脂接着剤	c	日本	2011/6/14	2011/8/19	2
防虫 C (2y)	構造用合板	フェノール樹脂接着剤	c	日本	2009/8/26	2011/8/22	24

サイズ：410 mm×410 mm×12 mm、5 plies。 材種：ラワン材。ホルムアルデヒド放散区分：F☆☆☆☆。

\*開梱日は2011/7/8。 \*\*輸入された日。製造日は不明。

## 謝辞

本研究の遂行及び本論文の作成において、ご指導ご鞭撻を賜りました東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻 稲葉政満教授に心より敬意を表し、感謝を申し上げます。

学位論文審査の労をお執りくださいました東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻 佐野千絵教授、桐野文良教授、長尾充教授、塚田全彦准教授には、多くの貴重なご助言と温かいご支援を賜りました。記して感謝申し上げます。佐野千絵教授には、本研究の機会を与えていただき、常にご助言を頂きました。重ねて御礼を申し上げます。

空気質の研究において、多大なるご指導を賜りました国立文化財機構東京文化財研究所保存科学研究センター 呂俊民氏に心より感謝申し上げます。

木材実験に関して多くのご指導を賜りました東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻 勝亦京子非常勤講師、木材実験実施にあたり、研究室の装置を貸与いただいた東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻 松本雄二教授、ならびに同研究室の皆さまには大変お世話になりました。厚く御礼申し上げます。

試料をご提供いただきました株式会社キーテック様、江間忠木材株式会社 飯田哲也氏、ならびに株式会社岡村製作所 林良典氏に深く感謝いたします。

回帰分析の実施にあたりご指導を賜りました北海道立総合研究機構森林研究本部林産試験場 鈴木昌樹氏、ならびに接着剤試料をご提供いただきました同機構同研究本部同試験場 平林靖氏に記して謝意を表します。

実験設備をご提供いただきました国立文化財機構東京文化財研究所保存科学研究センター 吉田直人氏、データ解析においてご助言を賜りました同機構同研究所同センター 犬塚将英氏に深謝いたします。同研究所の皆さまには、日々の研究を支えていただきました。感謝いたします。

本研究の一部は、JSPS 科研費（特別研究員奨励費 JP16J05622）の助成によるものです。ご支援に感謝申し上げます。

大変多くの方々の支えによって本論文をまとめることができたことを、ここに記して御礼申し上げます。最後に、私を支えてくれた家族と友人に心より感謝いたします。

## 本研究に関連する研究業績

種類 ○査読	題目	発表・発行掲載 誌名(号、頁)	発表・ 発行年月	発表者
論文 ○	試験用実大展示ケースを用いたケース内ガス濃度の解析	保存科学 (54) p.205-214.	2015年 3月	古田嶋智子 呂俊民 林良典 須賀政晴 佐野千絵
論文 ○	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) p.197-205.	2013年 3月	古田嶋智子 呂俊民 林良典 佐野千絵
論文 ○	展示収蔵環境で用いられる内装材料の放散ガス試験法	保存科学 (51) p.271-279.	2012年 3月	古田嶋智子 呂俊民 佐野千絵
論文 ○	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) p.207-216.	2012年 3月	呂俊民 古田嶋智子 林良典 佐野千絵
発表	Gas emissions and sugar compositions of different wood species of plywood used in museums	12th International Conference Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments	2016年 3月	<u>Kotajima, T.</u> Katsumata, S. K. Sano, C. Inaba, M.
発表	Changing gas concentration in a display case using low emission materials	12th International Conference Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments	2016年 3月	<u>Kotajima, T.</u> Ro, T. Sano, C.
発表	実験用実大展示ケースにおける放散ガス	「文化財の保存環境」に関する研究会	2016年 2月	古田嶋智子
発表	展示内装材料としての合板の酢酸ガス放散挙動	文化財保存修復学会第37回大会、P020	2015年 5月	古田嶋智子 佐野千絵 勝亦京子 稲葉政満
発表	実大展示ケースを用いたケース内ガス濃度の測定	「文化財の保存環境」に関する研究会	2015年 2月	古田嶋智子

発表	モデル展示ケースを用いたケース内 空気環境の研究	文化財保存修復学 会第 36 回大会、 P111	2014 年 6 月	古田嶋智子 呂俊民 林良典 須賀政晴 佐野千絵
発表	Estimation of Acetic acid and Ammonia Gases Concentration in Museum Display Cases Using Emission Rate of Construction Materials	11th International Conference Indoor Air Quality in Heritage and Historic Environments	2014 年 4 月	<u>Kotajima, T.</u> Ro, T. Sano, C.
発表	気密性を有する展示ケースのガス濃 度推移	平成 26 年室内環 境学会学術大会、 B-22	2014 年 2 月	古田嶋智子 呂俊民 林良典 須賀政晴 佐野千絵
発表	展示保存環境で用いられる内装材の 放散ガス試験	「文化財の保存環 境」に関する研究 会	2014 年 1 月	古田嶋智子
発表	展示収蔵施設で用いられるコーキン グ材からのガス放散速度	平成 25 年室内環 境学会学術大会、 P-38	2013 年 12 月	古田嶋智子 呂俊民 林良典 佐野千絵
発表	文化財展示収蔵施設に用いられる内 装材料の空気質への影響その 3 コーキング材からの放散ガス	文化財保存修復学 会第 35 回大会、 P035	2013 年 7 月	古田嶋智子 呂俊民 林良典 佐野千絵
発表	文化財施設・図書館で用いる合板と 収蔵ラックの空気環境評価	平成 24 年室内環 境学会学術大会、 P-37	2012 年 12 月	呂俊民 古田嶋智子 林良典 大橋菜都子 板谷敏弘 佐野千絵
発表	美術館・博物館における空気環境の 最適化に関する研究：その 5 展示 室で用いられる壁材からの放散ガス 測定(VOC 低減対策)	日本建築学会 学術講演梗概集 41429	2012 年 9 月	呂俊民 古田嶋智子 林良典 佐野千絵
発表	文化財展示収蔵施設に用いられる内 装材料の空気質への影響－展示ケ ース内装材料の選定－	文化財保存修復学 会第 34 回大会、 Oral 21	2012 年 6 月	佐野千絵 古田嶋智子 呂俊民
発表	文化財展示収蔵施設に用いられる内 装材料の空気質への影響 その 1－ 内装材料の放散ガス試験法－	文化財保存修復学 会第 34 回大会、 P096	2012 年 6 月	古田嶋智子 呂俊民 佐野千絵

本研究に関連する研究業績

発表	文化財展示収蔵施設に用いられる内装材料の空気質への影響 その2－放散ガスのデータベース構築－	文化財保存修復学会第34回大会、P097	2012年 6月	呂俊民 古田嶋智子 林良典 佐野千絵
発表	美術館・博物館の空気環境に及ぼす内装材の影響－最近の調査結果と合板からの放散ガス－	平成23年室内環境学会学術大会、P-17	2011年 12月	呂俊民 古田嶋智子 佐野千絵