

## 紙製保存用写真包装材料の経年劣化による有機酸発生の検証

山口孝子 (東京都写真美術館 保存科学専門員)

龍頭克典・柴史之・大川祐輔 (千葉大学大学院自然科学研究科)

Verification of Organic Acid Generation through Ageing of Paper Photographic Enclosures

Takako YAMAGUCHI

Conservator, Tokyo Metropolitan Museum of Photography

Katsunori RYUTOU, Fumiyuki SHIBA, Yusuke OKAWA

Graduate School of Science and Technology, Chiba University

# 紙製保存用写真包装材料の経年劣化による有機酸発生の検証

## Verification of organic acid generation through ageing of paper photographic enclosures

Although organic acids should be removed from the storage environment of photography, the possibility to generate a remarkable amount of the acids from paper enclosures by the aged decomposition was reported. We conducted the verification of the organic acid generation from several types of paper through accelerated ageing under several controlled conditions and an HPLC analysis. We have detected only trace amount of the organic acids (several ppm to the weight of paper samples). Taking into account the detected level, we concluded the acid generation from paper by ageing is not a major factor for deterioration of photographic images.

### 1. 緒言

当館では、作品の保存環境を良好に保持するため、空調機内にケミカルフィルタ（酸除去、アルカリ除去、有機酸除去）を設置し、収蔵庫・展示室・作業室内の空気環境を適正にしている。これは、写真への悪影響が懸念される窒素酸化物、硫黄酸化物などの無機系酸性物質およびアンモニア等のアルカリ物質、あるいは揮発性の酸性物質であり、木質性内装材や接着剤、塗料に含まれている可能性のある低級脂肪酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、i-吉草酸、n-吉草酸）の除去を目的とする。さらに、保存環境モニタリング<sup>1)</sup>の結果や交換したケミカルフィルタの除去効率から寿命を推定し、その交換時期についても検証を始めたところである。

ここに紙自身の自動酸化（経年劣化）から有機酸が発生するという研究報告<sup>2) 3)</sup>がある。一般的に使用する保存用写真包装材料（以下、写真包材とする）は紙製であるため、この報告は、写真包材の経年劣化に伴い有機酸が発生し、写真画像に影響を与える可能性を示唆する。有機酸が発生する機構は、紙の経年劣化によって紙を構成するセルロース分子鎖が分断され、徐々に短くなると同時に有機酸を生成するというものである。そして発生した有機酸は、密閉環境であれば更に紙の酸性化を促す。

本研究では、写真包材に使用される紙を強制劣化させた場合に発生する有機酸の定性・定量を行い、紙製の写真包材が写真資料の劣化の主要因に成り得るかどうかについて考察した。

### 2. 室内環境汚染について

まず、室内環境汚染物質には、何が存在し、どのような対策を講じているのかを説明したい。

当館では、1994年8月に建物躯体が竣工し、その後一部内装工事を経て1995年1月に開館、1995年3月からは収蔵庫の使用が始まった。竣工当初、コンクリートから発生するアンモニア等のアルカリ汚染物質対策を考慮して設計・施行した結果、室内雰囲気は酸性傾向に転じ

る現象が一部で確認された。その改善のために、1995年10月～翌年3月にかけてケミカルフィルタの酸除去用吸収剤の選定、およびアルカリ除去との均衡を検討する目的で、4F第一収蔵庫と2F特別収蔵庫Aの2カ所の空調機内のケミカルフィルタを酸除去に交換し、室内空気質の評価をしている<sup>4)</sup>。この際に行った分析方法は、窒素酸化物、硫黄酸化物、アンモニア等の無機イオンのイオンクロマトグラフィーならびに、低級脂肪酸（酢酸、プロピオン酸、酪酸、i-吉草酸、n-吉草酸）のガスクロマトグラフィー質量分析法による定量分析であった。

この定量分析の結果から、本実験の目的である有機酸を抽出し、図1、2に示す。以下の実験では、これらの有機酸に着目した。

補足：2006年度はさらに後述するパッシブインジケータ<sup>®</sup>を使用して空気環境の雰囲気度を測定し、フィルタの構成を適正化した。現在のケミカルフィルタの設置状況（括弧内は竣工当時の設置数）を表1に示す。

表1. ケミカルフィルタの設置状況 現在の設置数（竣工時の設置数）

系統名	ケミカルフィルタの種類			計
	ピュラフィル	ピュラコール	ピュラコールAMS	
	酸除去	有機酸除去	アルカリ除去	
外調機	4 (0)	0 (0)	0 (0)	4
書庫	9 (0)	9 (12)	6 (12)	24
第一収蔵庫A	8 (0)	8 (14)	2 (4)	18
常設展示室	20 (0)	12 (24)	4 (12)	36
第一収蔵庫B	0 (0)	3 (3)	1 (1)	4
第二収蔵庫	8 (0)	8 (9)	2 (9)	18
特別収蔵庫A	3 (0)	4 (6)	1 (2)	8
企画展示室	16 (18)	12 (0)	8 (18)	36
特別収蔵庫B	6 (0)	6 (9)	0 (3)	12
特別収蔵庫C	1 (0)	2 (2)	0 (1)	3
作業室	10 (10)	0 (0)	10 (10)	20
合計	97 (32)	64 (79)	22 (72)	183

### 3. 写真包材について

長期保存に適する写真包材用素材については、JIS K7645（写真－現像処理済み写真フィルム、乾板及び印画紙－包材、アルバム及び保存容器）に規定されている。以下、紙および板紙についての記述を抜粋する。

- ・水抽出法（ISO6588）によるpH値が7.0～9.5。
- ・ISO 10716の試験方法によるアルカリ残留物<sup>5)</sup>が、炭酸カルシウム

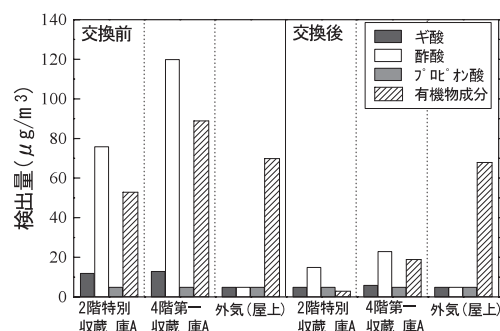


図1. 酸除去フィルタ設置前後での濃度変化

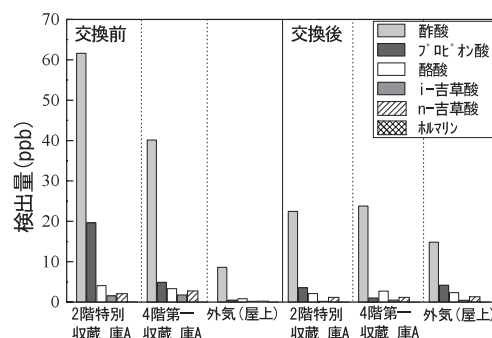


図2. 酸除去フィルタ設置前後での濃度変化

2%相当以上。

- ・アルカリ残留物は、紙または板紙の全面で均一。

また、写真画像に接する紙包材については、上記に以下の項目が加わる。

- ・ISO 699の試験方法によるアルファセルロースの含有量が87%以上。
- ・リグニン、アラム・ロジンサイズ剤、金属微粒子、有害なサイズ剤を含まない。
- ・還元性硫黄の含有量は、0.0008%未満。
- ・使用サイズ剤量は必要特性を達成するための最小量とする。
- ・染料または顔料は、白いボンド紙に直接重ね合わせて48時間蒸留水中につけた状態で、表面への侵出またはボンド紙への移りがない。
- ・紙素材の表面には、未離解物や未蒸解物がない。
- ・写真表面へ転移する繊維がない。
- ・写真表面へ転移する油脂、可塑剤などを含まない。
- ・pH値は7.0～8.0。

過年度における当研究室の実験により、従来の輸入保存箱に使用されている糊や、透かし模様があり弱アルカリ性の間紙は、写真画像に及ぼす悪影響の可能性が示唆されたため、平成15年より上記の規定を踏まえ、そしてISO 14523 (Photography - Processed photographic materials - Photographic activity test for enclosure materials) に合格した国産品への交換を行った。以下の実験では、従来使用していた輸入保存箱や輸入間紙および現在使用している各国産品を試料とした。

#### 4. 有機酸標準試料の定性・定量

##### 4-1. 有機酸試料

前述の報告<sup>1)</sup>において、濾紙の劣化に伴いギ酸、酢酸、乳酸などの有機酸が検出されていることから、分子量の比較的小さい単純な構造の有機酸が発生していると推測した。本実験では、当館で発生が確認された有機酸(図1, 2)および低級脂肪酸に着目し、ギ酸(HCOOH)、酢酸(CH<sub>3</sub>COOH)、プロピオン酸(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH)、酪酸(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH)、吉草酸(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COOH)、乳酸(CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH)を有機酸試料として選定した。

##### 4-2. 有機酸吸収波長の測定

高速液体クロマトグラフィー(以下、HPLCとする)の測定波長領域を決定するため、各有機酸標準試料の吸収波長を測定する必要がある。図3に、各標準有機酸0.01mM(吉草酸は0.025mM)に調製した溶液を分光光度計で測定した結果を示す。これにより、200nm～220nmの範囲に各試料の吸収波長が存在し、この範囲を含むようにHPLCの測定波長領域を設定することで、各有機酸は検出可能となる

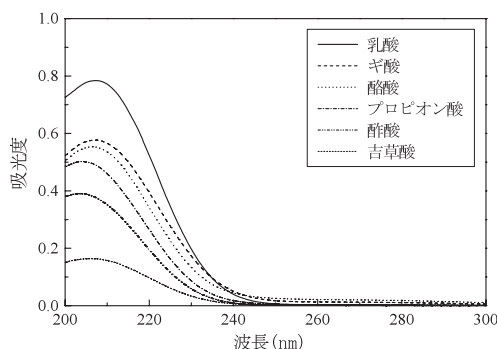


図3. 各有機酸標準試料の紫外領域における吸収波長

ことが分かった。また、各有機酸のピークが210nm付近に存在することから、検出波長は210nmで行うこととした。

#### 4-3. HPLC分析条件の確立および有機酸標準試料のHPLC分析

HPLC分析条件（使用カラム:Shodex RSpak KC-811、カラム温度:45℃、注入量:100 $\mu$ l、溶離液:0.1wt%リン酸、流速:0.7ml/min、測定時間:40min、測定時間間隔:2.5sec、測定波長領域:200~280nm、測定波長間隔:2.5nm、検出方法:210nmの吸光度）を確立し、測定した。

図4に確立した条件にて有機酸標準溶液試料をHPLC分析した結果を示す。保持時間は、乳酸（15min）、ギ酸（16min）、酢酸（17min）、プロピオン酸（20min）、酪酸（25min）、吉草酸（35min）となり、この結果と試料包材および間紙のHPLC分析結果を比較して有機酸を同定する。

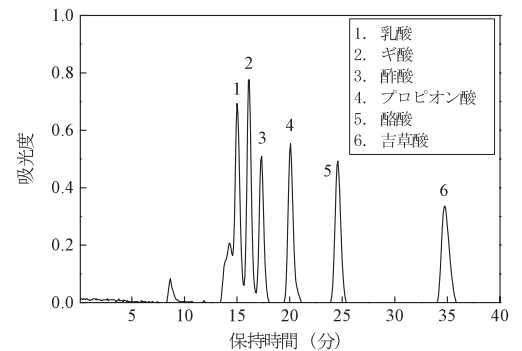


図4. 有機酸標準試料のHPLCクロマトグラム

## 5. 実験

### (1) 試料包材:

- ①国産写真包材 (pH8.5、特種製紙社製)
- ②輸入写真包材A (pH 7.5~8.5、Archivart社製)
- ③輸入写真包材B (pH 7.5~8.5、Archivart社製)
- ④濾紙 (Whatman No.1 基準濾紙)

### 試料間紙:

- ⑤国産品 (ピュアガード、pH7.0、特種製紙社製)
- ⑥輸入品 (Apollo Tissue, pH 8.0~8.5、Light Impressions社製)
- ⑦ニュートラルグラシン (Minimum pH6.8、Archivart社製)

### (2) 強制劣化条件:

- ①開放系-各試料を15cm角に切断し、恒温恒湿装置にて70℃・86% RHの条件下で2週間。
- ②閉鎖系-5mm角に裁断した各試料2.0gを、湿度調整用蒸留水を加えた共栓付き三角フラスコに各々封入し、恒温恒湿装置にて70℃の条件下で1、2、3、4週間。

### (3) 抽出:各系で以下の処理後、25℃恒温状態で抽出時間24hの成分抽出を行った。

#### ①開放系

強制劣化後、5mm角に裁断した各試料2.0gは、抽出用蒸留水100mlを加えた共栓付き三角フラスコに移した。

#### ②閉鎖系

A法:強制劣化後、三角フラスコに抽出用蒸留水50mlを加えた。この方法では主に紙試料に吸着残留する有機酸が検出されると考える。

B法:閉鎖系強制劣化後、外気が混入しないようにフラスコ中に抽出用蒸留水50mlを導入し、気相に放出されたで

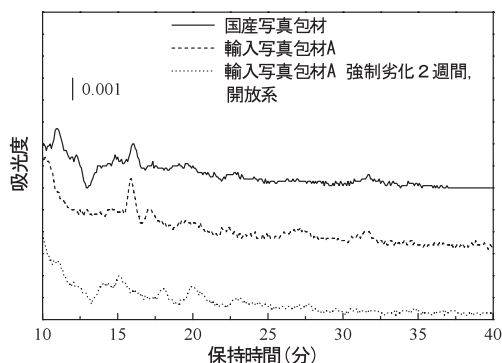


図5. 写真包材の抽出溶液によるHPLCクロマトグラム

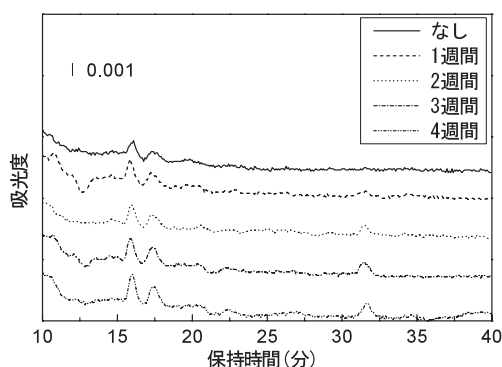


図6. 輸入写真包材Aの異なる強制劣化期間におけるHPLCクロマトグラム変化 (A法)

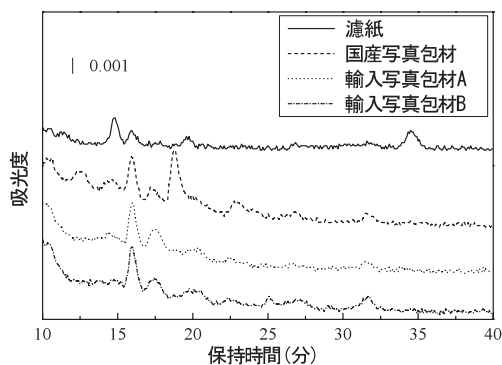


図7. 強制劣化後の各写真包材のHPLCクロマトグラム (B法)

あろう有機酸と紙試料に残留する有機酸の両方を溶解捕集した。

(4) 分析：抽出液の上澄み液20mlをシリンジフィルタでろ過し、HPLC分析を行った。

## 6. 結果および考察

図5に、オリジナルの国産写真包材と輸入写真包材Aおよび開放系2週間強制劣化の輸入写真包材Aのクロマトグラムを示す。各写真包材試料にギ酸と酢酸が、また32分付近に不明のピークが検出された。しかし、強制劣化による顕著な有機酸の増加が認められない。開放系であるため、系外に散逸している可能性が考えられ、閉鎖系でさらに検討した。

図6には、閉鎖系による輸入写真包材Aの強制劣化1、2、3、4週間のクロマトグラムを示す。強制劣化を行うことで、オリジナルより有機酸の検出量がわずかに増す傾向が認められ、また、解放系実験より検出量の増加が確認できた。しかしながら、この系においても全体的な検出量は僅かである。

そこで、気相に含まれている有機酸をも捕獲するB法を検討した。図7には、気相成分を含めた閉鎖系による各試料のクロマトグラムを示す。微量ではあるが更なる増加が認められた。また、濾紙では酪酸、ギ酸、吉草酸が検出された。

同様に写真画像に接触する間紙についても閉鎖系A法による検討を行った。図8に各間紙の抽出溶液によるHPLCクロマトグラムを、図9に2週間強制劣化を加えた後の各間紙の抽出溶液によるHPLCクロマトグラムを示す。強制劣化をすることで、ギ酸、酢酸の発生が認められるものの検出量は僅かである。

これらの結果より、紙の劣化によるセルロースが分解され有機酸が発生する報告が検証された。しかしながら、研究報告<sup>1)</sup>にあるような大量な有機酸の発生は確認できず、本実験では紙試料に対して数ppm程度という僅かな有機酸しか検出されなかった。

## 7. 結論

経年劣化によって、紙製写真包材から有機酸が発生するとしても極めて微量であり、当館が設置しているケミカルフィルタの性能<sup>6)</sup>で充分除去できる範囲と考えている。したがって、写真包材の劣化から発生する有機酸が、写真資料の画像劣化を引き起こす主要因子になるとは考えにくい。

しかし、実験で確認された有機酸が微量とはいえ、鶏卵紙やサイアノタイプ等の古典印画法による作品や初期のカラー写真は、銀塩写真と比較すると非常にデリケートであるため、どの程度の有機酸量が曝露されると写真画像に影響を来すのかを検証する必要がある。

また、多くの場合、鶏卵紙の台紙に酸性紙が使用されており、台

紙に貼られた鶏卵紙がアルバム装になっている場合には、画像部が前ページの酸性紙と接触する。酸性紙の劣化は徐々にではあるが進行しており、当館では、この接触を防ぎ、酸性台紙との中和を図るために和紙PK-5<sup>7)</sup> (pH8.9) を間紙に使用する対策をとった。酸性台紙の中和を優先するべきか、アルカリ紙の画像部への密着を避けるべきかをさらに検討し、よりよい方策を導きたい。

## 8. おわりに

展覧会に伴う仮設壁や改修などで使用するベニヤ板、壁紙、接着剤、塗料等から発生する有機系ガス、あるいは大気中から運ばれる酸性因子や人が発生源となるアンモニア等が常にあり、日々の施設環境測定は重要と考えている。写真の劣化に起因する化学物質として、アンモニア、ギ酸・酢酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。保存環境モニタリングに使用している変色試験紙は平易かつ廉価であるものの、グリセリンの吸湿性を利用したパッシブタイプのモニター紙であり、全ての水溶性化学物質に吸着する性質から化学物質を特定することができない。

2005年、有機酸とアンモニアのみに反応するパッシブインジケータ<sup>®</sup>が開発され、その呈色は測色計による数値データも得られ、簡易な環境測定法の正確さが向上した<sup>8)</sup>。今後はコストと施設の状況に応じ、日々の監視には変色試験紙、使用する建材の判定などには、より確実なパッシブインジケータ<sup>®</sup>を選択するなど、目的に合わせた環境評価を持続していきたい。

## 9. 参考文献等

- 1) 独立行政法人文化財研究所東京文化財研究所監修の変色試験紙。室内雰囲気が酸性あるいはアルカリ性に偏っていないかを調査する。
- 2) 佐野千恵 他、文化財保存修復学会、第24回大会研究発表要旨集、p.122, (2002).
- 3) Shahani, Chandru J. et. al., Techniques and Conservation, Contributions to the Baltimore Congress 2-6 September, p.189, (2002).
- 4) 河合達司、武廣絵里子、寒河江昭夫、荒井良延、秋葉徳義、吉田光一、日本建築学会大会学術講演梗概集、p.749, (1996).
- 5) 外部からの酸の影響に対する緩衝作用を持つ物質またはその緩衝力。
- 6) 吸着剤の性能評価データによる。
- 7) 記号は和紙販売店和紙直による。
- 8) 佐野千恵、吉田直人、石崎武志、保存科学、45、215、(2006).

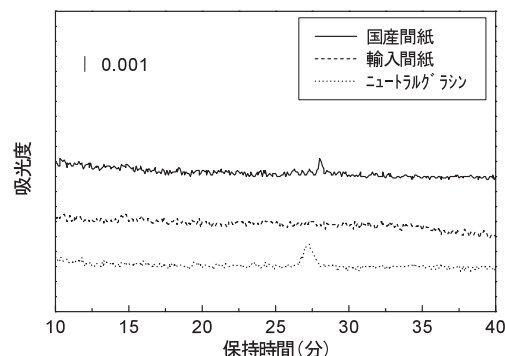


図8. 各間紙の抽出溶液によるHPLCクロマトグラム (A法)

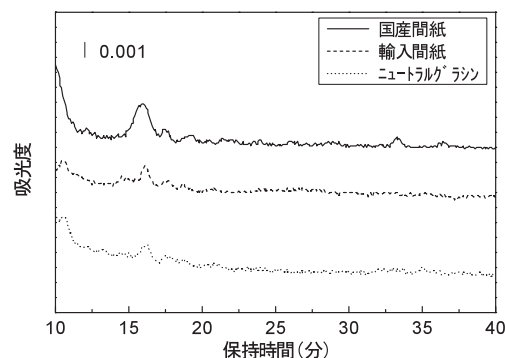


図9. 強制劣化後の各間紙の抽出溶液によるHPLCクロマトグラム (A法)

