

木材表面における二酸化窒素の浄化作用と還元性雰囲気 の 醸 成

辻野 喜夫¹、西村 貴司²、松原 宏樹³、竹中 規訓³、小河 宏⁴

はじめに

現在、間伐材は、一部が木炭や割り箸、燃料ペレットに利用されているにすぎず、その大部分が山中に放置されている(大阪府下では9割に達する)。また、大部分の建築廃木材もゴミ焼却炉で燃焼されるか、産廃の処理場に埋められるだけで、地球資源の浪費が行われてきた。21世紀において我が国及び大阪府が持続的に発展していくためには、従来の大量生産・大量消費・大量廃棄という経済社会を改め、一刻も早く循環型社会を構築する必要がある。

一方、正倉院ではヒノキの校倉の杉の唐櫃の中に宝物が納められ、1250年もの間、大きな損傷もなく数多くの文化財御物が保存されてきた。従来、この現象は、校倉の内部の温度、湿度が一定に保たれてきたことに起因すると考えられてきた¹⁻³⁾。しかし、最近、木造家屋の内部で、二酸化窒素(NO_2)、二酸化硫黄(SO_2)及びオゾン(O_3)等の大気汚染物質が外気よりも70~90%減少しており⁴⁾、その現象が800年前に建立された寺院の木造建造物でも認められた⁵⁾。また、おが屑(スギ、ヒノキ、赤松、ケヤキ、米トガ、ラワン、ホウ)をU字型ガラス管に充填し、 NO_2 及び O_3 標準ガスを通気した実験では、スギ、ヒノキ及びケヤキの実験で、 NO_2 及び O_3 等の大部分の汚染物質が減少することも報告されている⁶⁾。

これらの調査や実験から、木質空間内部では、温度、湿度が一定に保たれ、且つ、大気汚染物質が浄化されてきたために、文化財の良好な保存環境が保たれたものと考えられる。このような環境は、文化財だけではなく、人間の生活空間としても適切なものであり、都市の屋内空気環境改善にも役立つものである。

また、大阪府下の間伐材は大部分がスギ材であるので、浄化機能の高いスギ製の屋内内装材の普及は大阪府下の間伐材の循環利用に最適であると思われる。

本研究では、間伐材及び建築廃木材の循環利用を目的として、木質材の大気汚染物質の浄化反応メカニズムを解明し、都市の屋内生活空間の環境改善に資する。

調査方法

1. NO_2 通気実験装置

図1に示す NO_2 通気実験装置のU字型パイレックスガラス管内(200mm×12mmφ)に表1に示すスギ、ヒノキ及び米スギの1~2gのおが屑を充填し、 NO_2 標準ガス(5~6, 280 ppb, RH 10~90%)を反応層温度(0~50°C)、流速720 mL/minで通気し、output NO_2 及びoutput NO の変化を NO_x メーター(レスポンスタイムラグ3分)で連続測定した。

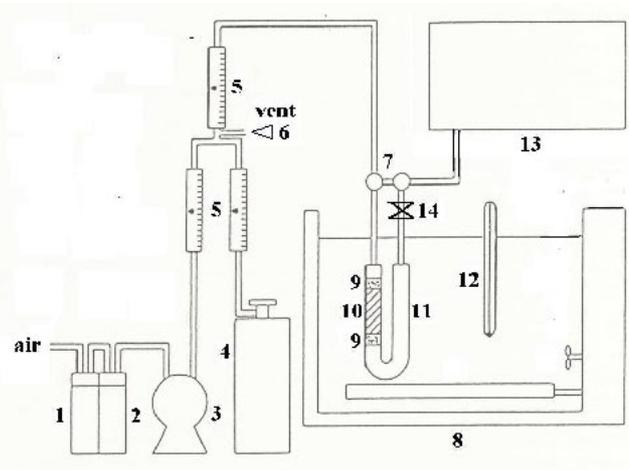


図1. NO_2 通気実験装置

1: oxidizer (Purafil, Nitta Co., 500g), 2: activated charcoal (500g), 3: air compressor, 4: NO_2 standard gas cylinder (90.4 ppm), 5: flow meter (720 mL/min air), 6: hygrometer, 7: 3-way cock, 8: thermostatic water-bath, 9: glass wool, 10: sawdust wood column (40~60 mm × 12 mm I.D.), 11: U-shaped Pyrex glass tube (200 mm × 12 mm I.D.), 12: thermometer, 13: NO_x meter (Model-NA623, Kimoto, Osaka, Japan), 14: Waters Sep-Pack C18 cartridge dispersed in 2% triethanolamine methanol solution.

2. 木材試料及び試薬

表1に示すスギ、ヒノキ、米スギ及び古材(スギ、マツ)のおが屑を0.297~0.590 mmメッシュのふるいにかけて選別し、20°C、50%の環境で3日間以上放置し、 NO_2 通気実験に供した。同様に、セルロース(特級, cellulose microcrystalline for column

*1 大阪府環境情報センター環境測定室調査課 2 同分析課 3 大阪府立大学 4 大阪府立産業技術総合研究所

表1. おが屑木材試料

種類	学名	産地	樹齢	乾燥年数
米スギ	<i>Thuja plicata</i>	米国西海岸	300年	1年
		"	250年	1年
スギ	<i>Cryptomeria japonica</i>	奈良吉野	40年	1年
		四国高知	35-40年	4カ月
ヒノキ	<i>Chamaecyparis obtuse</i>	奈良吉野	70年	4.5年
		九州日田	45年	6カ月
スギ古材	<i>Cryptomeria japonica</i>	京都の農家	天保11年墨書	182年
マツ古材	<i>Pinus densiflora</i>	京都の農家	"	182年

-chromatography, Merck社製)、リグニン、ヘミセルロース (DL-xylose, D-(+)-xylose, D-(-)-xylose) (特級, 関東化学社製) の1~2gの粉体をNO₂通気実験に供した。また、その他の試薬については、和光純薬社製特級を用いた。

3. リグニンによるNO₂の通気実験

リグニン (1g) へのNO₂の通気実験実施し、リグニンのNO₂除去機能を検討した。

4. セルロースによる硝酸及び亜硝酸の生成実験

2%トリエタノールアミン (TEA) メタノール溶液を添加したWaters (Massachusetts, USA) Sep-Pack C18 Cartridgeによりガス状の硝酸(HNO₃)、亜硝酸(HONO)を採取し、イオンクロマトグラフ法により分析した⁷⁾。

NO₂通気実験中におが屑及びセルロース粉体に吸着したHNO₃、HONOについては、水20mL中で50℃、60分間超音波抽出し、イオンクロマト分析に供した。

5. ポリフェノールによるNO₂のNOへの還元実験

エタノールに溶かした2%カテコール[C₆H₄(OH)₂] 100-1,000 μLをセルロース担体に添加し、NO₂通気実験に供した。

6. 木材のNO₂除去能力に及ぼす風化および老化の影響実験

風化 (weathering) に与える環境因子としては紫外線、風雨、大気汚染が主となるが、老化 (aging) は木材内部の変化に起因する⁸⁾。

6. 1 古材のNO₂の通気実験

古材 (スギ、マツ: 天保11年建築の墨書の見つかった木造建造物から採取) の表面層 (黒褐色, 厚さ0.5 mm) と、内部部材から採取したおが屑にNO₂を通気実験し、古材のNO₂浄化における劣化要因を検討した。

6. 2 リグニンの風化及び老化による劣化実験

リグニン (1g) の紫外線照射実験 (high pressure mercury arc lamp: UM452, 450 W, ウシオ電機社製) を1~7日間実施し、リグニンのNO₂除去能力の劣化を検討した。また、酸素を断った状態で、リグニン (1g) の乾留実験 (200℃, 4時間) を実施し、リグニンのNO₂除去能力の変化を検討した。

6. 3 スギ板の屋外及び屋内暴露実験

表2に示すように、屋外暴露 (0.5~2.5年間) 及び屋内暴露 (2.5年間) したスギ板をFT-IR (ATR) (Termo社製, Nicolet AVATAR 380)により分析し、風化が木材のNO₂除去能力に及ぼす影響を検討した。

6. 4 古材の表面層及び内部のFT-IR (ATR) 分析

表1に示すスギ古材及びマツ古材の表面および内部部材を同FT-IR分析し、風化と老化とが木材のNO₂除去能力に及ぼす影響を検討した。

7. 木質空間内でのNO₂及びNOの挙動調査

拡散型パッシブサンプラー (東泉テクノ社製) により木質空間の博物館収蔵庫内のNO₂及び窒素酸化物 (NO_x) を採取し、イオンクロマト分析に供した。NO_x-NO₂により一酸化窒素 (NO) 濃度を算出した。拡散型パッシブサンプラーは6博物館の8収蔵庫中と、屋外の百葉箱中に1ヶ月間づつ、2回設置された。

表2. 暴露実験用木材試料

木材種	暴露場所	暴露方法	暴露期間
スギ	センター屋上	百葉箱内	2.5年
スギ	センター屋上	屋外	0.5年
スギ(1)	センター屋上	屋外	1年
スギ(2)	センター屋上	屋外	1年
スギ	センター屋上	屋外	2年
スギ	センター屋上	屋外	2.5年

スギ板試料: 50×50×10 mm

結果及び考察

1. output NO₂及びNO濃度に及ぼす木材種の影響

ヒノキ、スギ及び米スギのおが屑にNO₂標準ガスを通気したときのoutput NO₂及びNOの挙動を図2に示す。NO_xメーターのレスポンスラグタイムは3分であった。

5,000ppbの高濃度のNO₂標準ガスを通気した場合、米スギでは、最初、output NO濃度が急速に上昇し、その後、60分間徐々に減少した。ヒノキでは、output

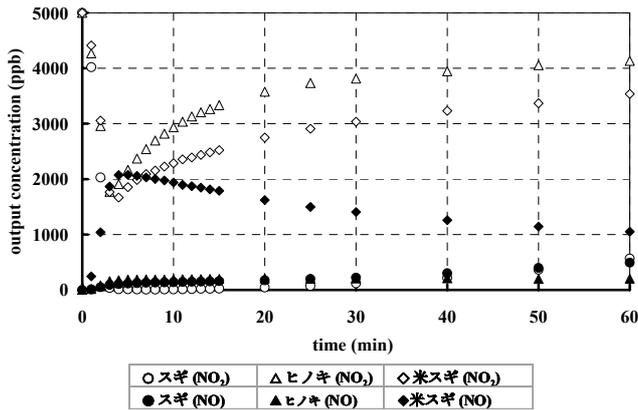


図2. 木材種のoutput NO₂ & NO に及ぼす影響

Input NO₂濃度: 5,000 ppb. 通気速度: 720 mL/min. 反応温度: 38°C. RH: 42±2% (at 26 °C). サンプル量: 2 g. 表面積: スギ(763 cm²/2g), ヒノキ(628 cm²/2g), 米スギ(769 cm²/2g). おが屑体積: スギ(11.0 cm³/2g), ヒノキ(9.0 cm³/2g), 米スギ(12.8 cm³/2g). おが屑の空隙容積: スギ(5.74 cm³/2g), ヒノキ(4.12 cm³/2g), 米スギ(7.39 cm³/2g).

表3. 除去効率

	NO _x 除去%	NO ₂ 除去%
スギ	91.2%	96.5%
ヒノキ	23.4%	27.4%
米スギ	12.1%	41.5%

NO_x 除去% = (input NO₂ - output NO₂ - output NO) / input NO₂ × 100
 NO₂ 除去% = (input NO₂ - output NO₂) / input NO₂ × 100

NO₂はかなり減少したが、output NOは低いレベルにあった。一方、スギでは、output NO₂及びNOとも、非常に低いレベルにあった。input NO₂の1~6,268ppbの範囲で図2と同様の結果が得られた。

図2から求めた各木材種のNO₂浄化能力を表3に示す。表3では、スギの浄化能力が最も優れていた。スギの浄化能力は光触媒の1/5倍程度であった^{9,10)}。

2. output NO₂及びNO濃度に及ぼすリグニン、セルロースおよびヘミセルロースの影響

リグニン、セルロースおよびヘミセルロースは木材の主な構成成分である¹¹⁾。リグニン、セルロースおよび3種のキシロース(ヘミセルロース)のoutput NO₂及びNOに及ぼす影響を図3に示す。

リグニンでは、output NO₂は大幅に減少し、output NOは少し上昇を示した。一方、セルロースでは、output NO₂は減少したが、NOは生成されなかった。しかし、キシロースでは、output NO₂及びNOとも、変化はなかった。

3. リグニンの反応

リグニンはポリフェノール類の三次元網目構造を持ち、細胞壁全体を通じて分布するが、とくに細胞間層

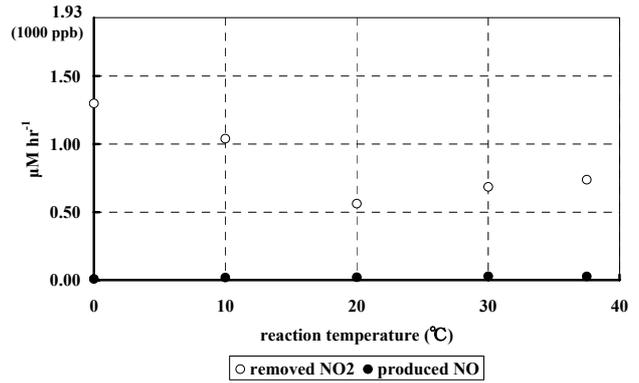


図3. リグニンのNO₂除去量に及ぼす反応温度の影響

Input NO₂濃度: 1,000 ppb. 通気速度: 720 mL/min. RH: 23.6 - 30.9% (26 °C). サンプル量: 1 g.

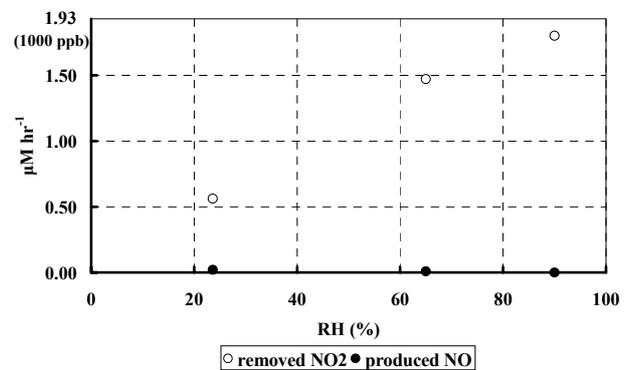


図4. リグニンのNO₂除去量に及ぼす湿度の影響

Input NO₂濃度: 1,000 ppb. 通気速度: 720 mL/min. 反応温度: 20°C. サンプル量: 1 g.

に多く堆積する^{12,13)}。

図3に示すように、リグニンによるNO₂の浄化量は反応温度に対して凹型を示し、20°Cで最低値を示した。また、図4に示すように、NO₂の浄化量は相対湿度と共に直線的に増加し、RH 90% (20°C)で93.3% (リグニン1g) 浄化された。NO₂は主として湿ったリグニンへの吸収により浄化される。

4. セルロースの反応

図5に示すように、米スギのおが屑への通気実験では、input NO₂濃度の増加に従って、硝酸と亜硝酸の生成量が増加した。スギ、ヒノキ及びセルロース粉体の場合も、多量の硝酸が検出された。NO₂はセルロースを触媒としてH₂Oと不均質反応(反応式(1))を起こし、硝酸と、亜硝酸とを生成したと考えられる。



NO₂をセルロース粉体に通気すると、NO₂浄化量は相対湿度と共に直線的に増加した(図6)。しかし、温度の関与は認められなかった(図7)。

NO₂除去量からNOの生成に消費されたNO₂量を差し引いた値 (removed NO₂ - produced NO) に対する硝酸の生成量を図14に示す。

図8に示すように、木材表面では、不均質反応の係数 α は0.5と考えられるので、硝酸と、亜硝酸との生成量が等しくなる。この反応はNO₂の酸化還元反応ではなく、NO₂は単に木材表面の水に溶解している状態にある。この反応は水分が空気中の湿気から木材表面に供給されますので、長期間続くものと考えられる。

図8に示すように、米スギでは、NO₂浄化量の1/2と、硝酸の生成量とが等しく ($\alpha = 0.50$)、リグニンの吸収による効果はないと考えられる。

ヒノキでは、不均質反応による効果の方がリグニンの吸収による効果よりも、倍程度大きいと考えられる。

一方、スギでは、NO₂浄化量は硝酸の生成量より20倍も大きく、リグニンによるNO₂吸収による効果の方が大きいと考えられる。

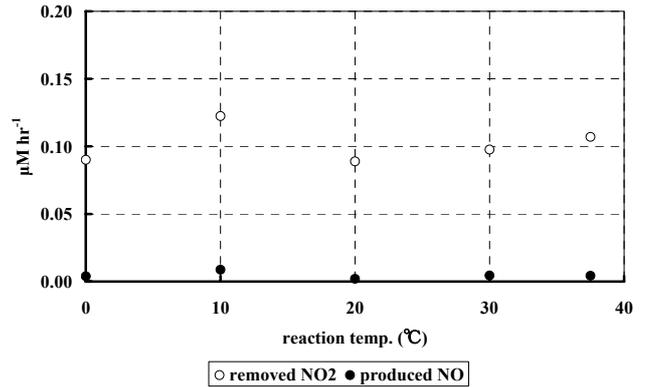


図7. セルロースのNO₂除去量に及ぼす反応温度の影響
Input NO₂濃度: 1,000 ppb. 通気速度: 720 mL/min. RH: 23.6 -30.9% (26 °C). サンプル量: 1 g.

表4. セルロース表面での反応速度

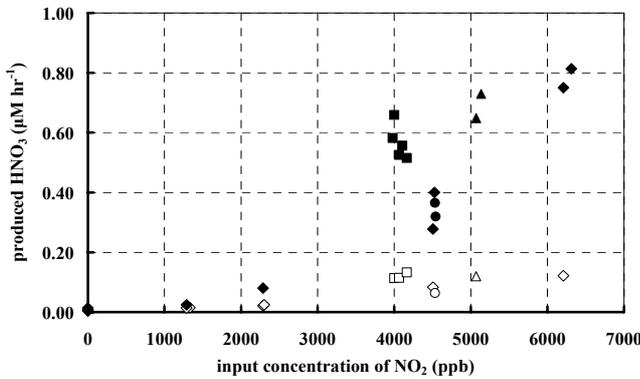
	on cellulose	in atmosphere		Ratio (1)/(2)	
	(1) removed NO ₂ (ppm/0.002 min)	int. NO ₂ (ppm)	int. H ₂ O (ppm)		(2) disappearance rate of NO ₂ (ppm/min)
1	0.385	4.001	13,931	0.00457	42.1 × 10 ³
2	0.387	4.064	13,931	0.00464	41.7 × 10 ³
3	0.387	4.164	13,931	0.00476	40.7 × 10 ³
av.					(41.5 ± 0.7) × 10 ³

(セルロース表面での反応条件)

セルロース = 2g, セルロースの体積 = 6.6 mL/2g, セルロースの空隙容積 = 1.4 mL/2g, 通気速度 = 720 mL/min, セルロースとの接触時間 = 0.002 min/2g, 反応温度 = 38 °C, RH = 42% (at 26 °C)

(大気中での反応条件)

$-d[NO_2]/dt = 2 k_1 [NO_2][H_2O]$, $k_1 = 4.1 (\pm 0.8) 10^{-8} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (at 22°C) (R. Svensson *et. al.*)¹⁵⁾



◇ red cedar (gas) ○ cedar (gas) △ cypress (gas) □ cellulose (gas)
◆ red cedar (sawdust) ● cedar (sawdust) ▲ cypress (sawdust) ■ cellulose (sawdust)

図5. NO₂とH₂Oとの不均質反応によるHNO₃の生成

Input NO₂濃度: 0-6,268 ppb. 通気速度: 720 mL/min. 通気時間: 60 min. 反応温度: 38°C. RH: 42 ± 2% (26 °C). サンプル量: 2 g.

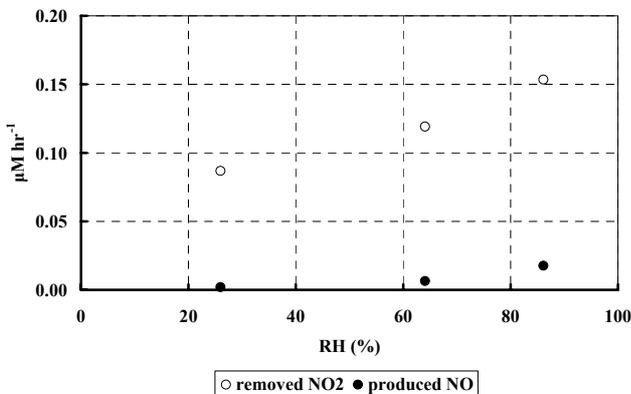


図6. セルロースのNO₂除去量に及ぼす湿度の影響

Input NO₂濃度: 1,000 ppb. 通気速度: 720 mL/min. 反応温度: 20°C. サンプル量: 1 g.

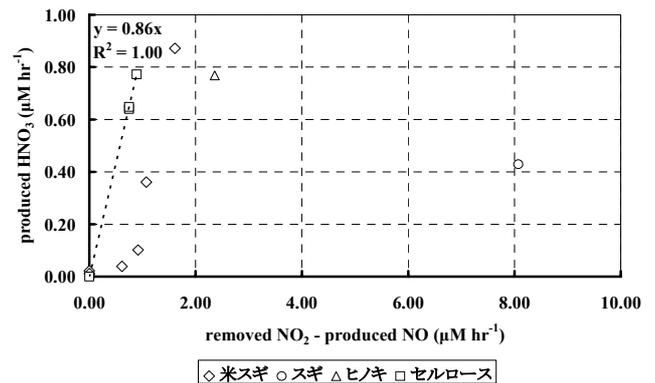


図8. NO₂の浄化量とHNO₃の生成量との関係

Input NO₂濃度: 0-6,268 ppb. 通気速度: 720 mL/min. 通気時間 60 min. 反応温度: 38°C. RH: 42 ± 2% (26 °C). サンプル量: 2 g. NO₂浄化量 = NO₂除去量 - NO生成量 また、セルロース表面ではNO₂浄化量の86.0%が硝酸になった{ $\alpha = 0.14 \pm 0.01$ (n=3)}. 硝酸の方が亜硝酸よりも多く生成することは、この反応が酸化性雰囲気の中で進行していることを示している。

表4に示すように、セルロース表面での反応は、大気中でNO₂が水に溶ける反応^{14,15)}の(41.5±0.7)×10³倍(n=3)速かった。

5. ポリフェノールによるNO₂のNOへの還元反応

木材や植物に多量(~100 mg/g)に含まれるポリフェノールの内¹⁷⁾、化学構造の明らかなカテコール(C₆H₄(OH)₂)¹⁸⁾をセルロース担体に添加し、NO₂通気実験を実施し、木材の還元性雰囲気での醸成メカニズムを検討した。

セルロースを担体とし、カテコールを添加すると、添加量に比例して、output NO₂が減少し、等量のoutput NOが増加した。NO₂の還元量は、木材中のポリフェノールの量に制御されている。米スギの場合、NO₂は主としてNOへの還元反応によって除去される。NO₂のNOへの還元量は木材による還元性雰囲気での醸成効果を測る指標となる。

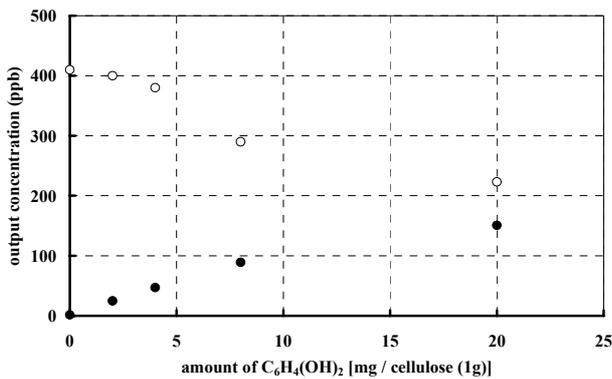
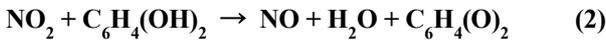


図9. カテコール添加によるNO₂のNOへの還元反応

Input NO₂濃度: 500 ppb. 通気速度: 720 mL/min. 反応温度: 38°C. RH: 42±2% (at 26 °C). セルロース担体: 1 g.

6. 木材のNO₂除去能力に及ぼす風化および老化の影響

6. 1 古材のNO₂通気実験

図10に示すように、古材(スギ、マツ)の表面層(黒褐色0.5mm)から調製されたおが屑のNO₂浄化量は、木材内部から調製されたものに比較して、1/5にまで低下していた。一方、NOの生成量は1/2しか低下していないので、182年後においても何らかのメカニズムによって、NOの生成機能が木材表面で維持されていると考えられる。

6. 2 リグニンの劣化実験

木材への風化による劣化の影響を検討するため、リグニンに紫外線を1~7日間照射した。照射後、急速にNO₂浄化機能は減衰し、NOの生成はなくなった。また、木材の老化の影響を検討するため、リグニンを200°Cで4時間乾留した。input NO₂ (500 ppb)の場合、output NOは6 ppbから25.3 ppbに上昇した。リグニンの

乾留によって、リグニンが低分子化し、ポリフェノール類が生成した可能性がある¹³⁾。

6. 3 スギ板の屋外および屋内暴露実験

百葉箱内で2.5年間暴露されたスギ板からは、1265 cm⁻¹および1510 cm⁻¹のリグニン由来のピークが検出された。屋内暴露の場合、少なくとも2年半はリグニンのNO₂の浄化機能は維持されるものと考えられる。一方、屋外で暴露されたサンプル(0.5~2.5年間暴露)からは、いずれのサンプルからもリグニン由来のピークは検出されなかった。屋外で、紫外線の直射を浴び、低分子化したリグニンは雨水に溶解し、木材表面から流れ去ってしまう⁸⁾。屋外暴露されたスギ板は6ヶ月以内にリグニンに起因する部分のNO₂の浄化機能は失われるものと考えられる。

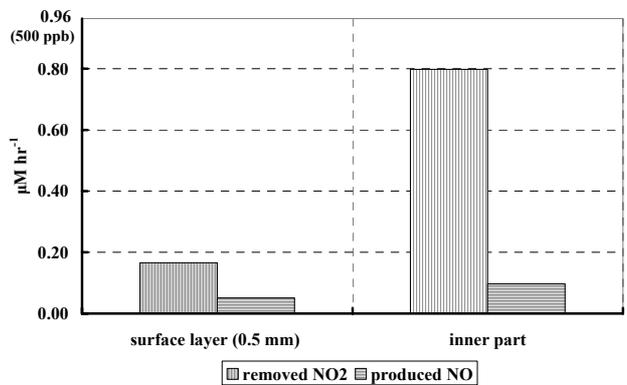


図10. スギ古材の表面層と木材内部から調製されたおが屑によるNO₂除去量およびNO生成量の比較

input NO₂濃度: 500 ppb. 通気速度: 720 mL/min. 反応温度: 38°C. RH: 42±2%. サンプル量: 1 g.

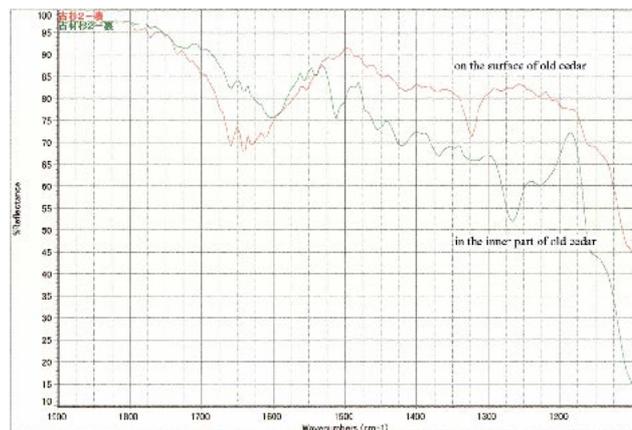


図11. スギ古材の赤外分光スペクトル

6. 4 古材の表面層及び内部のFT-IR (ATR) 分析

スギ古材(図11)およびマツ古材では、木材内部から1265 cm⁻¹および1510 cm⁻¹のリグニン由来の大きなピークが検出されたが、表面層では認められなかった。古材の表面層に含まれていたリグニンは、風化(紫外線照射や大気汚染暴露)¹⁹⁾により早い時期に酸化され、リグニンによるNO₂浄化機能が失われ、表面層での浄

化機能はセルロースを触媒とした不均質反応により維持されてきたものと考えられる。

古材の表面層から多量の硝酸 (スギ: 2.4 mM m^{-2} , マツ: 4.2 mM m^{-2}) が検出され、このことは、 NO_2 の不均質反応による硝酸の生成が長期間継続してきたことを示している。

7. 木造建造物内での NO_2 及び NO の挙動の考察

図12に示すように、 NO_2 の浄化率は高いレベルで1,250年もの長期間維持されてきた。この効果は木材のセルロースの部分で起こる NO_2 と木材に含まれる水分との不均質反応に起因していると考えられる。水分は大気中の湿気から半永久的に木材の表面に供給される¹⁶⁾。

NO の生成率を指標とした木材の還元性雰囲気醸成効果は60年以上維持されている (図12)。また、スギ古材を用いた NO_2 通気実験でも、還元性雰囲気醸成機能は180年くらい維持されている。ポリフェノール類が風化による劣化を受けないで60~180年間もの長期間、木材の表面で保持されていたとは考えられない⁸⁾。リグニンは木材の内部で長期間の室温での老化により低温乾留され、次第に低分子化し、ポリフェノール類に変化する⁸⁾。このポリフェノール類は木材の吸湿・脱湿に伴う自由水の移動¹⁶⁾により木材の内部から表面に供給されたと考えられる。

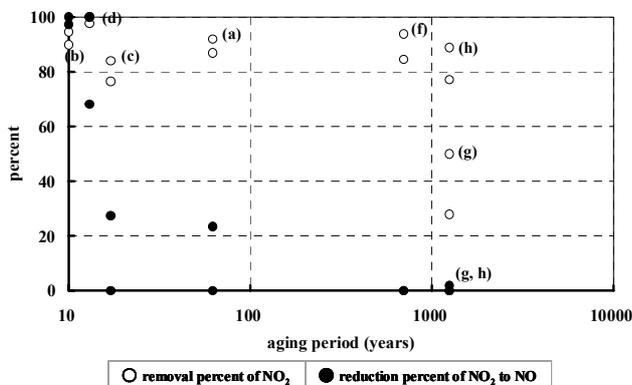


図12. 木造建造物の建築経過年数が NO_2 の浄化能力や NO への還元能力に及ぼす影響

NO_2 の浄化能力 = $100 \times (1 - \text{NO}_2\text{の屋内濃度} / \text{NO}_2\text{の屋外濃度})$
 NO への還元能力 = $100 \times (\text{NOの屋内濃度} - \text{NOの屋外濃度}) / \text{NO}_2\text{の屋外濃度}$, (a)-(h): 表5参照.

ま と め

大阪府の間伐材の主な樹木種であるスギが最も優れた NO_2 の浄化効果を示した。スギ間伐材は、燃料として利用するだけであったが、 NO_2 の浄化能力を生かした間伐材の多階層有効利用が可能になると考えられる。

セルロースを触媒とした NO_2 と水との不均質反応の反応速度は通常 NO_2 ガスが水に溶ける反応に比較し、 $(41.5 \pm 0.7) \times 10^3$ 倍も極めて速いため、セルロースや

スギ間伐材を利用した脱硝装置のコンパクト化への応用が期待できる。

さらに、建築廃木材の利用についても、182年前の木材 (スギ、マツ) の表面層では、木材のセルロースの部分で起こる NO_2 と水分との不均質反応による浄化機能が維持されていた。また、黒褐色の0.5 mmの表を取り除けば、新しい木材と同じ浄化効果を示した。本研究により建築廃木材の多階層有効利用も可能になった。

本研究によって、木材に含まれるポリフェノールには、木造建造物内の還元性雰囲気醸成に効果 (NO_2 の NO への還元量は還元性雰囲気醸成効果を示す指標) があることが判明した。

現在の木造家屋の立て替えは、50~60年周期であり、木材資源を浪費している。木材には多くの CO_2 が固定されており、木材資源の多階層有効利用は地球温暖化の防止に繋がる有効な技術と考えられる。

参考文献

- 1) 成瀬正和: 短報 - 正倉院の温湿度環境調査. 正倉院紀要 **23**, 61-66 (2001).
- 2) Kamba, N.: Performance of wooden storage cases to regulate relative humidity. Journal of Japan Society for Conservation of Cultural Property **37**, 36-45 (1992).
- 3) 上野 崇, 大釜敏正, 則元 京: 内装材料の調湿効果に及ぼす換気の影響. 木材学会誌 **43**, 839-846 (1997).
- 4) 門倉武夫: 文化財の保存環境と汚染因子の挙動, 環境技術, **20**, 489-492 (1991).
- 5) Nishiyama, Y.: A study on virgin forest's ability to protect cultural properties from air pollution - Investigation of air pollution (NO_2) all over Nara Park. Memories of Nara University **22**, 171-182 (1994).
- 6) Tsujino, Y., Warashina, M., Morioka, J., Takenaka, N., Bandow, H., Maeda, Y.: Wooden materials suitable for storage boxes or cellar walls to remove nitrogen dioxide and ozone in ambient air. Global Environmental Research **4**, 89-94 (2000).
- 7) Nishikaw, Y., Taguchi, K., Tsujino, Y., Kuwata, K.: Ion chromatographic determination of nitrogen dioxide in the atmosphere by using triethanolamine-coated cartridge. Journal of Chromatography **370**, 121-129 (1986).
- 8) 湊 和也: 6. 木材の風化と老化, 則元 京編集, 木材の科学と利用技術VI, 2. 木材利用の新分野: 極限状態の木材, 日本木材学会編, 東京, II56-II67 (1999).
- 9) 高見勝重: 自動車排ガスの対策技術 土壌による大気浄化システム/ 光触媒を用いた新型遮音壁とその改善効果. 環境技術 **29**, 848-853 (2000).

表5. サンプルング地点

Sampling sites	year ⁱ	wooden material			temp. °C	humid. %	space m ²	capacity m ³	vent. ^j times/hr	cond. ^k	remark
		wall	floor	ceiling							
JH museum ^a											
(a) hemlock storage cellar	1980	hemlock ^l	hemlock ^l	hemlock ^l	25	60	594	2,792	0.05	equip	fine art
(b) mortar storage cellar	1980	mortar	mortar	mortar	22	50	681	1,424	0.05	equip	wood ^u

TN museum ^b											
(c) old cypress cellar	1937	cypress ^m	cypress ^m	cypress ^m	25	60	243	923	0.05 - 0.05<	equip	ancient books
(d) new storage cellar	1997	composite ⁿ	beech ^o	composite ⁿ	25	60	369	1,917	0.06	equip	picture

T museum ^c											
(e) cedar storage cellar	1989	cedar ^p	beech ^o	cedar ^p	20-25	55	357	2,142	0.05	equip	fine art

I museum ^d											
(f) cedar storage cellar	1982	cedar ^p	beech ^o	cedar ^p	22	60	212	535	0.1	equip	fine art

F museum ^e											
(g) cedar storage cellar	1986	redcedar ^q	beech ^o	redcedar ^q	25	60	394	1,490	0.001 - <0.05	equip	fine art
(h) plasterboard cellar	1986	plaster ^r	mortar	plaster ^r	22	50	618	3,670	0.001 - <0.05	equip	earthenware

S treasure house ^f											
(i) ancient cypress house	756	cypress ^m	cypress ^m	cypress ^m			309	3,000		no equip	fine art
(j) ancient cedar box	756	cedar ^p	cedar ^p	cedar ^p				0.32		no equip	fine art

TN research institute of cultural property ^g											
(k) storage cellar	2000	calcium ^s	beech ^o	cedar ^p	22	50	57	229	0.05	equip	fine art
(l) buffer room	2000	cedar ^p	beech ^o	cedar ^p	22	50			0.5	equip	
(m) atelier	2000	plaster ^r	tatami ^t	plaster ^r	22	50	75	300	0.5	equip	urushi
(n) corridor	2000				22	50			5-6	equip	

Osaka Prefecture University ^h											
(o) 1st book cellar		mortar	mortar	calcium ^s							
(p) 2nd book cellar		mortar	mortar	calcium ^s							

^a in Chiba, ^b in Tokyo, ^c in Tokushima, ^d in Ishikawa, ^e in Fukushima, ^f in Nara, ^g in Tokyo, ^h Gakuen-cyo, Sakai city, Osaka, ⁱ constructed year, ^j ventilation rate, ^k air conditioner, ^l hemlock spruce (*Tsuga heterophylla*), ^m cypress (*Chamaecyparis obtusa*), ⁿ composite wooden panel (Kumahira Co., Gallery board), ^o beech (*Tetramerista glabra*), ^p cedar (*Cryptomeria japonica*), ^q western redcedar (*Thuja plicata*), ^r plasterboard, ^s calcium silicate board, ^t tatami matting, ^u 700 year old wooden material.

- 10) Zhang, J. *et. al.*: Investigations of TiO₂ photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system. The role of pre-treatment and reaction conditions in the photocatalytic efficiency. *Journal of Catalysis* **198**, 1-8 (2001).
- 11) 島地 謙, 須藤彰司, 原田 浩: 木材の組織. 森板出版, 東京, pp. 47-51 (1976).
- 12) Feist, W. C., Hon, D. N.-S.: in *The Chemistry of Solid Wood*, Rowell, R. M. Ed. American Chemical Society, pp. 401-451 (1986).
- 13) 榎原 彰: 木材化学 (上), 右田伸彦他編. 共立出版, 東京, pp.380 (1968).
- 14) Sakamaki, F., Hatakeyama, S., Akimoto, H.: Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapour in a smog chamber. *International Journal of Chemical Kinetics* **15**, 1013-1029 (1983).
- 15) Svensson, R., Ljungstrom, E., Lindqvist, O.: Kinetics of the reaction between nitrogen dioxide and water vapour. *Atmospheric Environment* **21**, 1529-1539 (1987).
- 16) 伏谷賢美他, 木材の物理. 文永堂, 東京, pp. 21-58 (1985).
- 17) 檜垣宮都他: マングローブ樹林の化学成分特性 (第2報) 樹皮タンニンの化学的性質とその定量法. *木材学会誌* **36**, 738-746 (1990).
- 18) Lima, A. W. O., Nascimento, V. B., Pedrotti, J., Angnes, L.: Coconut-based plant tissue reactor for biosensing of catechol in flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*. **354**, 325-331 (1997).
- 19) Feist, W. C.: *Archaeological Wood*, R. M. Rowell, R. J. Barbour, Eds. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 270 (1990).