

# 変色試験紙上に捕捉された化学種 —陽イオン，陰イオンと有機酸—

佐野 千絵

## 1. はじめに

当所ではかねてより、博物館等の館内環境調査に当所指定の「変色試験紙法」による広域モニタリングを行い、色票の変化を目視で観察することにより空気環境の偏酸・偏苛度を評価してきた<sup>1)</sup>。この方法は「アルカリ」濃度の簡便な判定法として考え出されたもので<sup>2)</sup>、原理は、グリセリンの吸湿性を利用して、大気汚染物質で飽和している空気中の水分をろ紙上に捕捉し、色の变化から空気中の酸性・アルカリ性物質の量の多少を判断するものである。通常は、pHが上昇するにつれて黄色（酸性）—黄緑色（清浄環境）—緑色（アルカリ性）—濃緑色と変化する色相で空気環境を評価する。その他の情報としては、変色がすみやかに進む場合には周囲の相対湿度が高い、または汚染物質が多い場合がある。また、周囲から変色が進まずに試験紙が斑点状に変色している場合には試験室内にコンクリート粉塵が多量に存在する場合が多い等の情報も得られる。変色の終了時点の見極めもまた重要で、大気中の水分を引き寄せて変色させているため極端に温度、湿度が低い状況では変色が遅いので注意が必要である。

この方法は、現場の当事者が安全かつ簡単に判定できること、郵送などの方法を利用して在京の研究者が結果を集約できることなど、広域モニタリングの方法としては優れた手法である。しかし一方で、目視で変色を判断するため判定に個人差があること、特に青色の認知に個人差が大きく、アルカリ性側での変色が見分けにくい点に問題があった。また酸性物質とアルカリ性物質が共存している条件では見た目は中性に見えるため実際の庫内の大気汚染物質と色変化との対応がつきにくく、詳細な評価が要求される微妙な環境条件になるに従い、現場の学芸員や館内環境の保全につとめる技術者などから疑問やとまどいの声が寄せられていた。これまでも変色後の試験紙の反射率測定や色測定など、さまざまな方法で指標化することが検討されてきたが、いずれも不十分で実用化には至っていない。

このような要望に応えるため、当所では文化財の保存に影響の大きな大気汚染物質6種（アンモニア、ギ酸、酢酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよび粉塵）を選定し、実際の博物館内での濃度<sup>3)</sup>やその文化財への影響<sup>4)</sup>を検討しながら、各汚染物質の定量手法の公定化を目指して研究を進めてきた。いくつかの汚染物質については実際に、外部の分析センター（実施館の所在地により各地に所在）などを作業者に選び、サンプリング手法および分析手法を当所で指定した上で分析結果の報告を受け、その分析結果に基づいた空気清浄度の評価を実施している。しかし外部作業者の導入は予算を伴うため、その実施については、特に当所の指導による導入については慎重に判断すべきであるが、その時点で詳細な化学分析が必要かどうかについての判断材料が乏しく、担当者としてこれまで苦慮してきた。

今回、変色試験紙の変色原理とその限界について検討したので報告する。また試験紙上に吸着された化学種の定量とその濃度に対する評価を試行したのでここに報告する。

## 2. 変色試験液の作り方

これまで作り方について述べた文献には、クロロフェノールレッド(CPR)、プロモクレゾールグリーン(BCG)、フェノールレッド(PR)、プロモチモールブルー(BTB)の各色素の0.5%グ

リセリン溶液を等量ずつ混合して試験液とすると述べられている。しかし実際には、各色素のグリセリンへの溶解度は低く、この濃度では濁りのある溶液となることから、あらかじめ色素をエタノールに溶かして加えている。現在、館内環境調査に用いられている変色試験液の作り方について以下に述べる。

〈500 ml 三角フラスコに、市販の各色素（特級試薬）0.50 gを取り、約200 mlのエタノールを加え、常温で攪拌して色素を十分に溶かす。特にフェノールレッドの溶解度が低いため、十分に溶液中に分散させておく。ここに市販のグリセリン（特級試薬）を398.0 g加え、攪拌しながら約65°Cに加熱する。溶液が透明になったところで加熱を止め、放冷後に全体量をエタノールで約500 mlに調整し、攪拌して均一にした液を検定液とする。〉

作成後、しゅう酸塩 pH 標準液 第2種 (pH 値 1.68, 25°C), フタル酸塩 pH 標準液 第2種 (pH 値 4.01, 25°C), 中性りん酸塩 pH 標準液 第2種 (pH 値 6.86, 25°C), りん酸塩 pH 標準液 第2種 (pH 値 7.41, 25°C) の各緩衝液を用いて、試験液の変色を検定し、実用に供している。上記の各 pH での変色試験液の吸収スペクトルを図1に、各色素の各 pH 下での吸収スペクトルを図2に示す。もちろん、各 pH での変色試験液の吸収スペクトルは、各色素の各 pH での化学形に基づく吸収スペクトルの加算である。吸収帯は大きくピーク波長 400~440 nm (溶液の色は黄色), 503 nm (溶液の色は橙色), 550~580 nm (溶液の色は赤紫色), 610~615 nm (溶液の色は青色) の4つに分けられる (表1) が、空気中約3%の炭酸ガス平衡下にある水の pH 5.6 の条件では、黄色と青色の吸収が面積比約4:6で現れ、目視では黄緑色と識別される。また pH が4.01から6.86に変わる段階で、BTB, BCG の変色により約430 nmにあった吸収極大は短波長側にシフトする。また、PR がアルカリ性での化学形に変わるにつれ、559 nmの吸収が616 nmの左肩にあらわれ、616 nmの吸収が短波長側にシフトする。

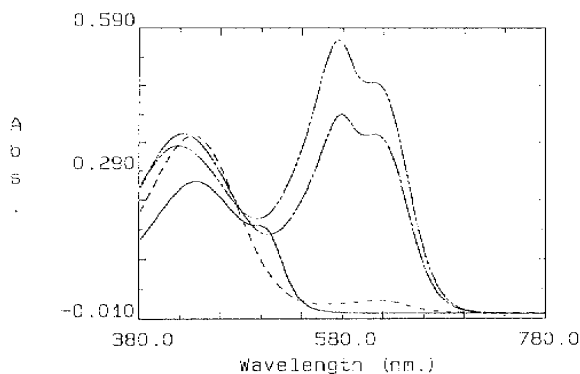


図1 各pHでの変色試験紙抽出液の吸収スペクトル

実線 pH 1.86 破線 pH 4.01  
一点破線 pH 6.86 二点破線 pH 7.41

表1 各色素の吸収極大波長/nm

	CPR	BTB	PR	BCG	変色試験液
pH 1.68	433.00	433.00	503.50 434.00	444.50	435.50 503.00
pH 4.01	433.00	433.00	432.00	616.50 443.00	613.00 433.00
pH 6.86	574.50	616.50 420.50	558.50 432.50	616.50 398.00	612.00 578.50 423.50
pH 7.41	574.50	616.50 403.00	558.50 433.00	616.00 398.00	609.50 576.00 418.00

### 3. 実験方法

現在環境調査をおこなっている施設のうち、表2に示す施設の試験紙を用いた。新築館A、長期間変色試験紙による観察では改善が認められないB~D、すでに良好になっているEをモデルに選んだ。変色試験液の調合にあたり各色素の調合比は1ロットごとに微妙に異なることがあり得るので、同一ロットの試験液を用いている施設を選んだ。施設A, Bについては企画展示室と特別収蔵庫の試験紙 (平成10年12月調査分), 施設C~Eについては企画展示室の試験紙の調査時期の異なるもの (CおよびE:平成9年8月/平成10年8月の比較, D:平成9年12月/平成

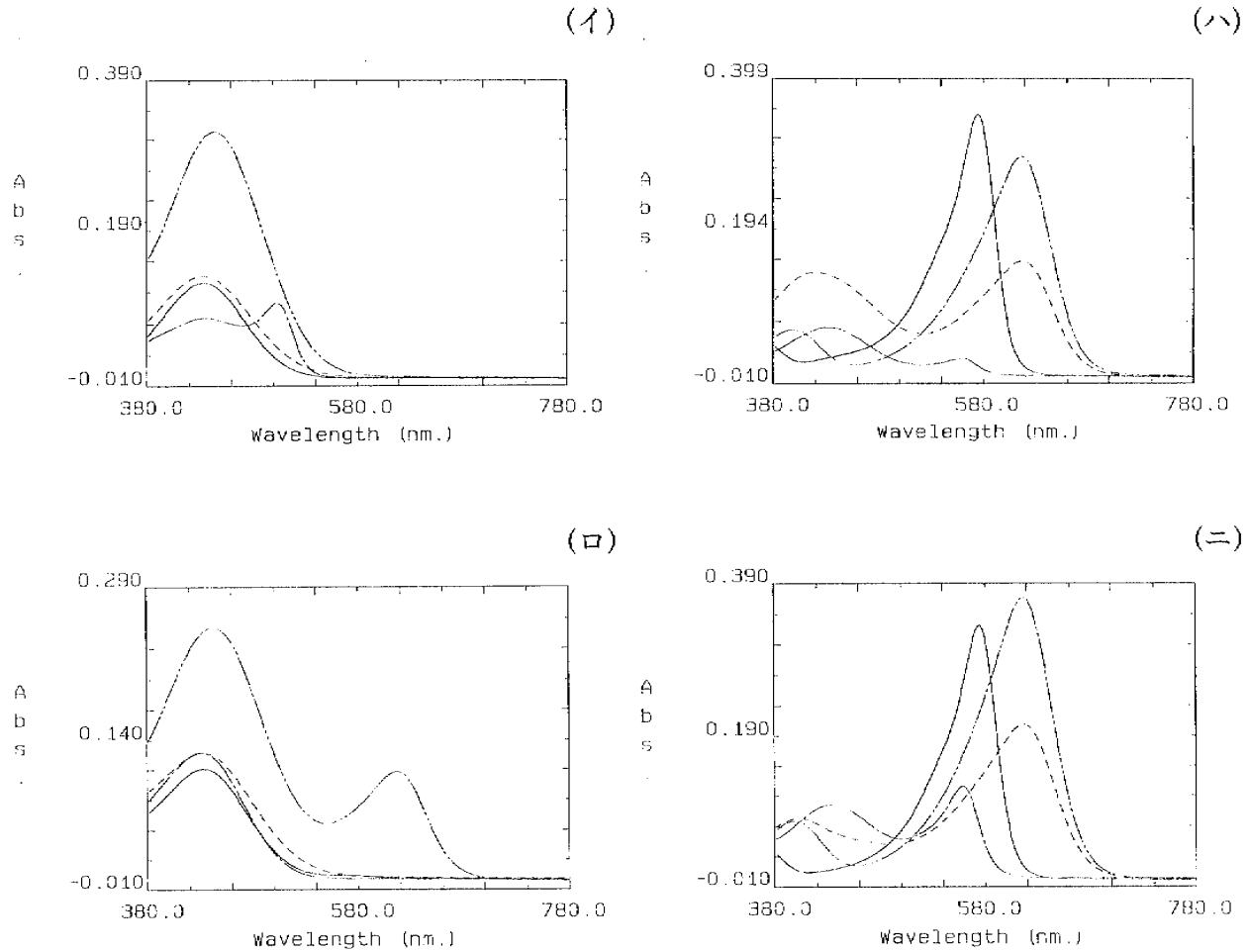


図2 各pHでの色素水溶液の吸収スペクトル

イ CPR    ロ BTB    ハ PR    ニ BCG  
 実線 pH 1.86    一点破線 pH 6.86  
 二点破線 pH 7.41

10年12月の比較)を用いた。試験紙の保管は、通常通り、市販のチャック付き小袋（ポリエチレン製）に入れ、ファイルとして書籍棚中で行った。

変色試験紙は、各施設で担当者がろ紙（東洋ろ紙，No.5 C）を切り、木綿糸（市販の白手縫い糸）を通し、使用時点で試験液を浸して作っているため、ろ紙の大きさや試験液量はもちろん一定ではない。実験で選んだろ紙の大きさおよび重量で試験液量の影響を補正した。

各試験紙に20 mlの蒸留水を加え、超音波洗浄機に5分間常温でかけて抽出液を得た。抽出液の紫外可視分光スペクトルは、UV-3010 PC（島津製作所製）を用いて、スリット幅3 nm，FASTスキャンで測定した。各無機イオン濃度は、イオンクロマトグラフ分析装置 IC 7000 シ

表2 試験施設の概要

施設名	コンクリート打設時期	竣工	床面積/m <sup>2</sup>	現時点での状況
A	H8.10	H10.3	1,975	展示室は濃緑色、収蔵庫は黄橙色
B	H6.2	H6.7	808	展示室は濃緑色、収蔵庫は黄橙色
C	H6.2	H6.6	2,566	97年には企画展示室が濃緑色、収蔵庫は黄橙色であったが、98年に化学吸着フィルターで処置した。
D	H7.8	H8.3	1,458	企画展示室の濃緑色が変化しない
E	H5.9	H6.3	1,861	すでに良好

リーズII（横河分析システム製）で、絶対定量法（一点検量）で定量した。有機酸分析は有機酸分析システム（島津製作所製）で、絶対定量法（一点検量）で行った。測定は1抽出試料に対し3回行い、平均値を取った。

### 4. 結果と考察

まず初めに、抽出液と変色試験紙の色相に大きな差が出た場合には、粉塵などの固形物が試験紙に付着していた場合であることを指摘しておく。その場合には、以下のような詳細な検討方法は適用できない。

表3 施設A, Bの変色試験紙抽出液の極大吸収波長

	企画展示室	収蔵庫
施設A	615.50	615.00
	414.00	424.50
施設B	616.50	617.00
	411.50	425.00

表4 施設Aの変色試験紙に捕捉されたカルボン酸量

	企画展示室/ng	収蔵庫/ng
干酸	4.0	5.4
酢酸	2.5	0.63

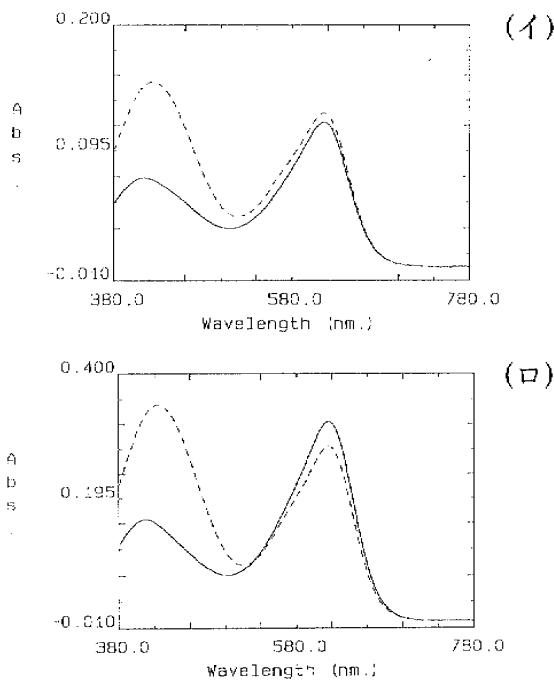


図3 施設A, Bの変色試験紙抽出液の吸収スペクトル

イ 施設A      ロ 施設B  
 実線 企画展示室      破線 特別収蔵庫

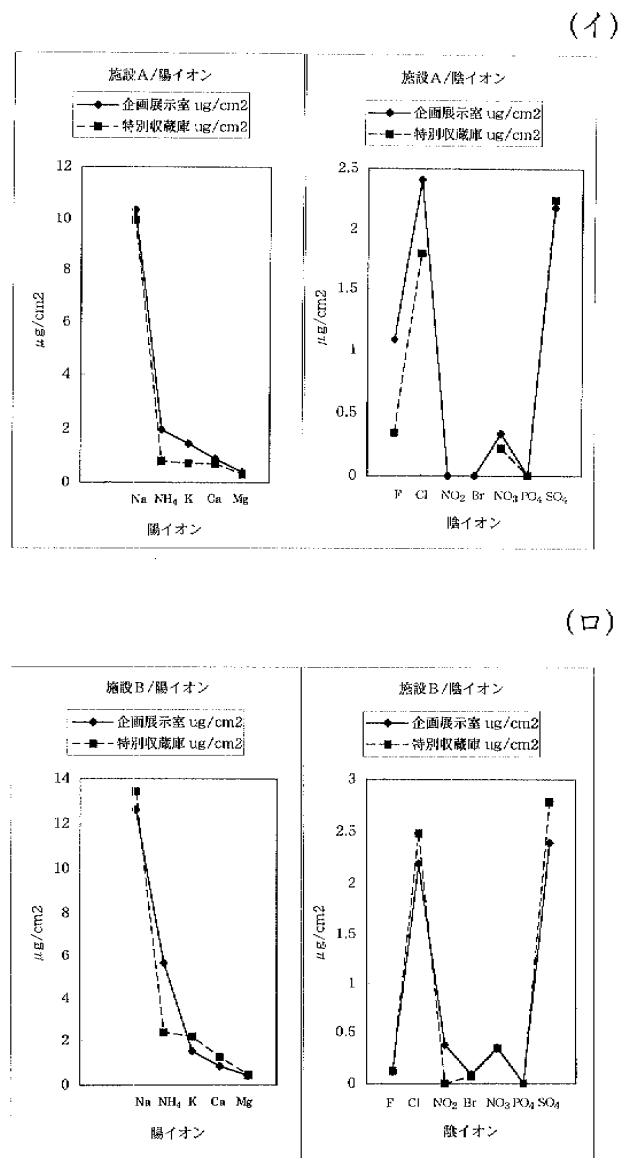


図4 施設A, Bの変色試験紙抽出液中の吸収スペクトル

イ 施設A      ロ 施設B  
 実線 企画展示室      破線 特別収蔵庫

4-1. 展示室と収蔵庫の空気質の相違点

図3に施設A, Bの吸収スペクトルを, 表3に吸収極大波長をまとめて示す。新築の施設Aおよび開館後4年を経過している施設Bともに, 企画展示室では約420 nmの吸収極大はやや短波長側にシフトしており, このことからアルカリ性物質の存在の可能性は感知されるが, 約570-590 nmの吸収は認められず, 全体として変色試験紙から判断する限りにおいて, 空気環境は

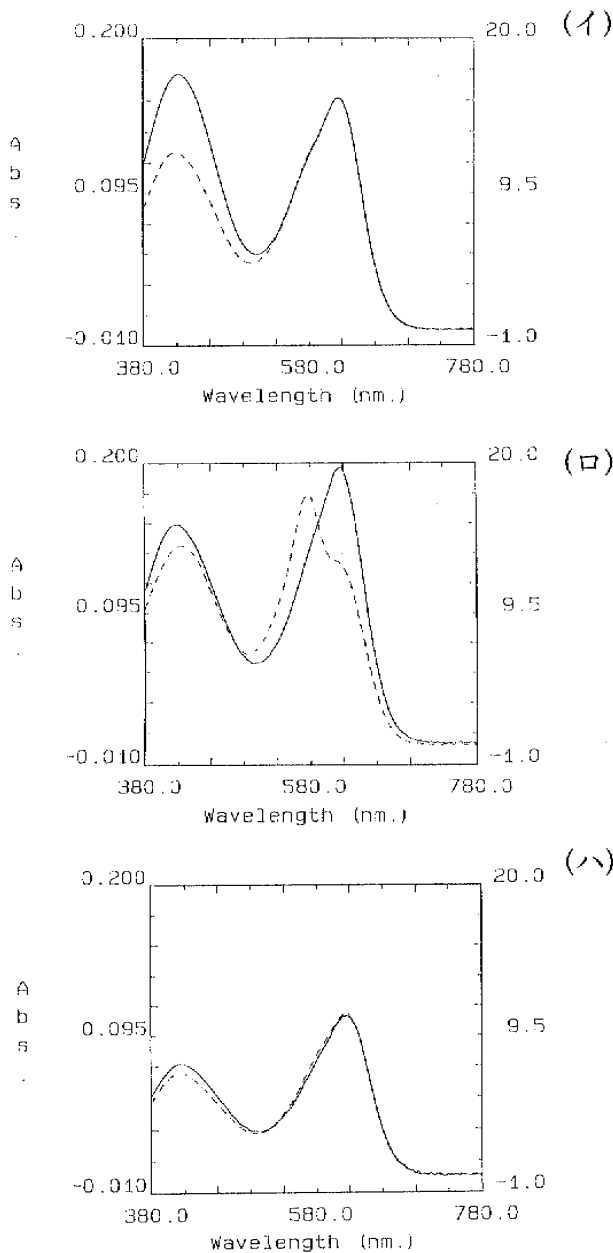
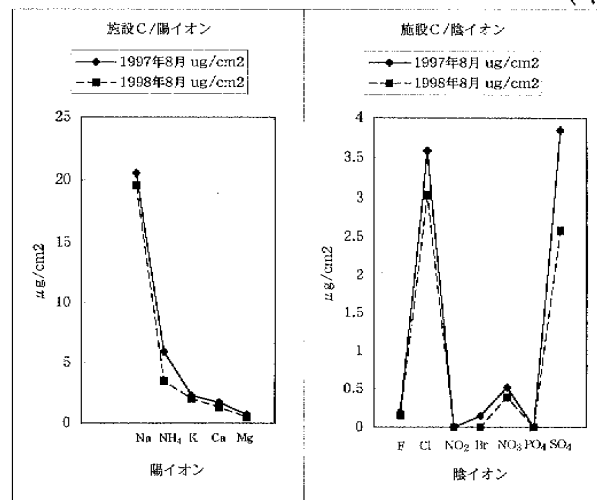
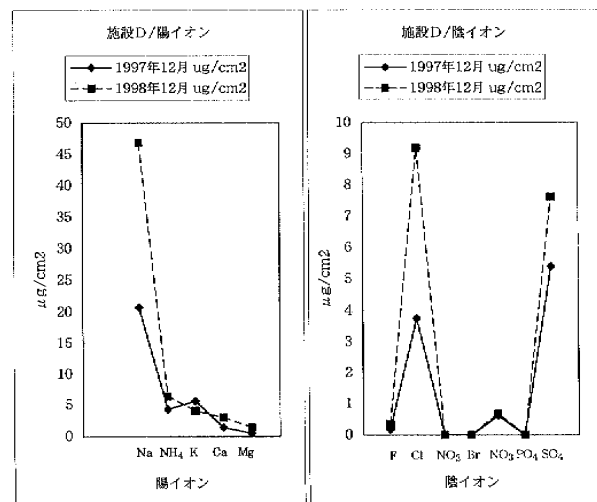


図5 施設C~Eの変色試験紙抽出液の吸収スペクトル  
 イ 施設C    ロ 施設D    ハ 施設E  
 実線 企画展示室    破線 特別収蔵庫

(イ)



(ロ)



(ハ)

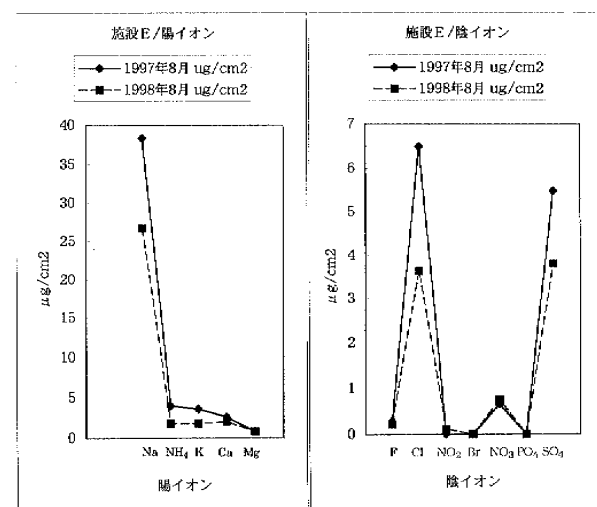


図6 施設C~Eの変色試験紙抽出液中の無機イオン濃度  
 イ 施設C    ロ 施設D    ハ 施設E  
 実線 97年試料    破線 98年試料

ほぼ清浄と判断される。しかし収蔵庫のスペクトルでは、明らかに 420-430 nm の吸収が大きく、全体として庫内は酸性に傾いていることがわかる。

図 4 に施設 A, B の陽イオン, 陰イオン量のパターンを示す。新築の施設 A では特に展示室で、吸着している無機イオン量が全般的に収蔵庫より多いが、この施設は海岸沿いにあり開館前の調査であったため、開放性の高い展示室では特に扉や窓を通して海塩粒子の流入があったものと推測される。特に展示室でややアンモニウムイオンが高い点が特徴である。施設 B はコンクリート打設後すでに 5 年を経えており、通常ではコンクリート由来のアンモニアによる館内の偏苛は考えられない。しかしろ紙上に捕捉されたアンモニウムイオン量は、収蔵庫に比べて著しく多く、何らかの異常が展示室で起こっていると推定できる。

表 4 に施設 A で変色試験紙に吸着していたカルボン酸イオン量をまとめる。酢酸濃度は収蔵庫より展示室で高く、ギ酸濃度はその逆の傾向になるのは、その他の新築施設でもよく見られる状況で、それぞれ発生源が異なるために起こると考えられるが、発生源については今後引き続き検討する予定である。施設 B では展示室, 収蔵庫ともにカルボン酸イオンは検出できず、建築後十分に長く時間が経っているのですでに無視できる濃度まで下がっているものと考えられる。

以上をまとめると、施設 A の試験紙からはアンモニウムイオンの他、カルボン酸が検出できた。また、展示室, 収蔵庫でその吸着量に差があり、室内での濃度差を反映していると推定される。これに反して施設 B の試験紙からは、アンモニウムイオンは検出されたものの、カルボン酸は検出されず、酸性を示す要因は確認できなかった。施設 A, B では変色試験紙から判断される色相は同じでも、変色試験紙上に吸着された化学種の種類, 量が異なり、新築施設ではさまざまな化学種が変色試験紙上に吸着されて目視での評価は実際には困難とも言えることが明らかになった。変色試験紙は、あくまでも変色の傾向からシーズニングの進行具合を把握するために用いるサブ的なモニター紙で、実際の濃度についてもあわせて検討していく必要がわかった。

#### 4-2. 吸着量の経時変化

図 5 に施設 C ~ E の吸収スペクトルを示す。また、図 6 に施設 C ~ E の無機イオン濃度のパターンを示す。いずれも企画展示室の変色試験紙から抽出した試料である。いずれの施設でも変色試験紙上にカルボン酸は検出されなかった。

すでに環境が良好になっていた施設 E では吸収パターンに変化はない。また、無機イオン濃度についてもその量やパターンに経時変化はない。

施設 C では 97 年から 98 年にかけて 400 ~ 430 nm の吸収強度が減少し、ろ紙上に捕捉されている酸性物質量が減少したことが分かる。これは硫酸イオンが 97 年時点でやや高いことに対応している可能性があるが、その発生源も減衰の理由も不明である。空気環境の指標としているアンモニアガスは吸着も速いが蒸気圧も高く蒸散も速いため、分析までに 1 年半保管されていた 97 年試料ではアンモニウムイオン量が減少している可能性もあるが、それでもなお 97 年夏から 98 年夏にかけて減少が確認でき、状況が改善されたことは明らかである。

施設 D では吸収パターンが変わり、98 年のデータには約 580 nm の吸収が現れ、青みがかった緑色であったことが新たに分かった。これは室内がアルカリ性に傾きつつあることを示しており、今後の推移に注意が必要であることを示す結果である。97 年から 98 年にかけてアンモニウムイオン濃度がわずかに増加しているほか、ナトリウムイオン, 塩化物イオン, 硫酸イオンが増加している。増加の原因については不明であるが、空気質としては無機イオン濃度から判断する限りより悪化しており、今後十分に注意して現状を把握し、対策を取ることが必要であることがわかった。

## 5. まとめ

以上の結果から、返送されてきた変色試験紙からの抽出液を利用して、捕捉された化学種の種類やその量についての情報を得られる可能性があることが分かった。この方法は、他とは挙動の異なる試験結果となっている特定の場所に対して、より詳細な大気汚染物質測定が必要かどうかの目安を得るために、大変有効な方法となろう。

今後は、酢酸やアンモニア等、特定の化学種に関して、大気中の濃度と吸着濃度に相関があるのかどうか、より詳細な検討を行う予定である。

本研究は平成8～10年度文部省科学研究費補助金(基盤研究(A)(2))「文化財収蔵庫の庫内空気環境調査法の公定化のための基礎的研究」によった。

## 引用文献

- 1) 三浦, 佐野, 石川: 新設博物館・美術館等における保存環境調査の実際, 月刊文化財 (平成5年4月号), **355**, 34-42 (1993)
- 2) 登石, 見城, 石川, コンクリート建造物内空気の偏苛性・偏酸性, 保存科学, **8**, 61-72 (1972)
- 3) 佐野, 小瀬戸, 三浦: 博物館等施設の室内空気汚染—ホルムアルデヒドの庫内濃度—, 保存科学, 第**36**, 28-35 (1997)
- 4) 小瀬戸, 佐野, 三浦: ホルムアルデヒドによる無機顔料の化学変化, 文化財保存修復学会誌 (古文化財の科学), **43**, 22-30 (1999)

Air Pollutants Trapped in a “pH Test Paper for Indoor Air/  
*Henshoku Shiken-shi*”

Chie SANO

Indoor air pollution has become an menacing problem in many museums, but the cost for analyzing the air pollutants is so expensive that all museums cannot afford it. To evaluate the acidity of indoor air in museums, a specific test by a “pH Test Paper for Indoor Air/*Henshoku Shiken-shi*” is used in Japan, which has been used over twenty years. A “pH Test Paper for Indoor Air” is made by dipping in a glycerin/ethanol mixed solution dissolving four chromatophore; chlorophenol red, bromothymol blue, phenol red, and bromcresol green. The making procedure was also given in this paper.

The concentration of inorganic ions by ion chromatography and of carboxylic acids by liquid chromatography were done to know the concentration of air pollutants trapped in a test paper. Ammonium ion was observed in every sample and its amount changed as the color of the pH test paper showing the “alkalinity” of an indoor air of a museum. Formic acid and acetic acid were observed only in the newly built museum. Author suggests that the usage of a “pH Test Paper for Indoor Air” is still useful, and also shows the possibility to estimate the quantity level of indoor air pollutants when measuring the quantity of trapped pollutants in a test paper.