

## 変色試験紙上に捕捉された化学種 (II)

### — 室内空気汚染物質の暴露時間依存性 —

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、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、酸性物質とアルカリ性物質が共存している条件では、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いという欠点があり、そのため変色試験紙上のような汚染物質が実際に吸着しているか分析した結果、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<sup>2)</sup>。

本報告では、変色試験紙の色味から見て異常とみなされるグループと清浄とみなされるグループ間で、吸着物質に相違があるか検討した。また、変色試験紙は通常、24時間経過時点で結果を色味から判断する事と決めているが、暴露時間に対する各汚染物質の吸着挙動を明らかにするため、実際に変色試験紙法で調査を行っている展示室内で動的サンプリングを行い、空間濃度と吸着濃度の関係、暴露時間に対して変色試験紙上の吸着物質が正の相関を持つかどうか検証した。

#### 2. 実 験

変色試験紙の色味から判断が分かれるグループ間で吸着物質に相違があるかについては、以下の方法で検討した。まず変色試験紙の結果から、新築館、長期間変色試験紙による観察では改善が認められない館、すでに良好になっている館の3グループに分類しモデルに選んだ。各試験対象館の試験液、試験用紙は同一ロットである。

また、暴露時間に対する各汚染物質の吸着挙動を検討する試験は、改修工事から3ヶ月程経過した展示室内で変色試験紙を3枚暴露し、24時間ごとに一枚を採取、最長72時間まで暴露した。同室内で、NO<sub>2</sub>用TEA添加フィルターバッジ（一日用）を3ヶ設置し、変色試験紙と同時に回収した。暴露初日に、動的サンプリングを行った（超純水2mlに室内大気3ℓを採取、採取速度0.15ℓ/分、サンプリング数 各3）。各サンプリング場所を図2に示す。

各変色試験紙に2ml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。得られた抽出液および動的サンプリングによる採取試料に含まれる化学物質を、以下のように定量した。

無機イオン濃度は、イオンクロマトグラフ分析装置 IC7000シリーズ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。またろ紙上の試験液量は、抽出液をpH1前後に調整後511nmの吸光度を測定して（UV3101PC自記分光光度計、島津製作所製）、吸光度から補正した。測定は1抽出試料に対し3回行い、平均値を取った。

### 3. 結 果

#### 3-1 変色試験紙の色味から判断が分かれるグループ間での吸着物質質量差

変色試験紙に用いているろ紙は、セルロースを基材とした定量ろ紙で、経年変化などを受けて酸加水分解し、ギ酸をすでにろ紙中に保持している可能性があるため、実験に使用したろ紙について、同様に蒸留水で抽出し、有機酸量について定量した。その結果、使用前のろ紙に含まれるギ酸量は $0.04\sim 0.08\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であり、暴露による吸着量に比べて十分に無視できる量であることが分かった。

ギ酸の吸着量について検討すると明らかに各グループ間で相違を示し(図1)、異常な空間を吸着量から判別できることが分かった。しかしセルロース基材のろ紙を利用している以上、酸性雰囲気下で吸着した有機酸が加水分解を促進し、ろ紙吸着量は室内のギ酸量を反映していない可能性もあるので、PTFEろ紙に変更して再実験する予定である。

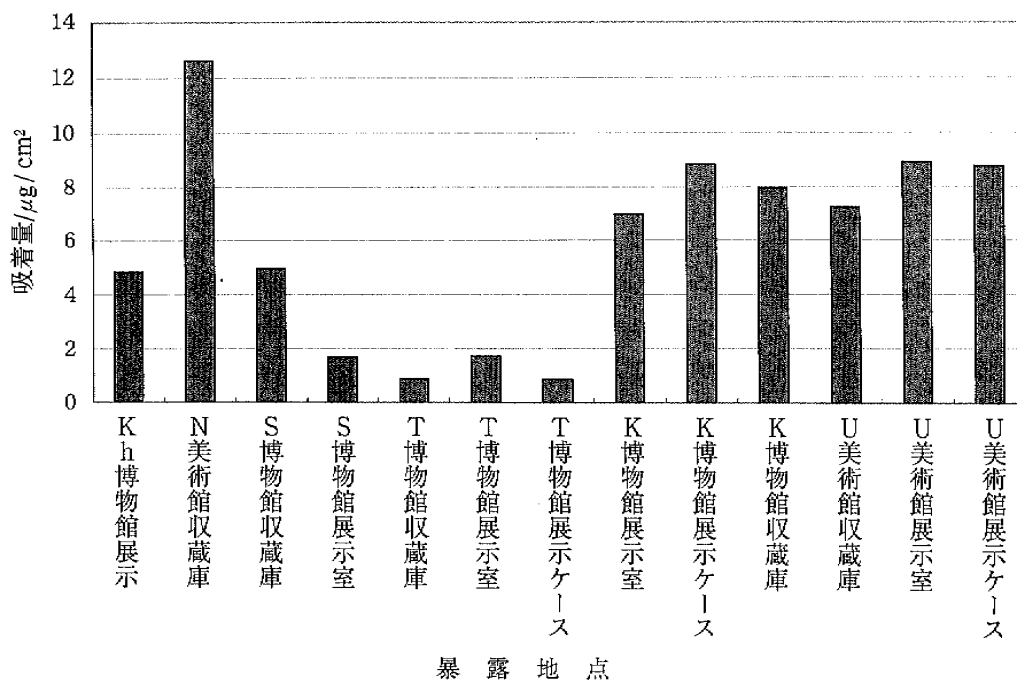


図1

#### 3-2 暴露時間に対する各汚染物質の吸着挙動

試験試料を暴露した展示室は改修直後で、天井、壁、床について使用した建材は表1の通りである。改修前に館側の担当者が、VOC対策として使用する建材からの化学物質放散量(ホルムアルデヒド、酢酸ビニル、ミネラルスピリット、キシレン、塩化ビニル、メチレンクロライドなど)を検討しており、ホルムアルデヒドについてはクロス接着剤にいくらか、床材からわずかに放散する程度の汚染能と報告されていた。部屋容量は約 $1,000\text{m}^3$ 、化学物質の放散量が少ないはずとの見込みから、温度調節や除湿はせずに換気のみ( $4,400\text{m}^3/\text{h}$ )で空気質改善を試みていた。その間温湿度測定は継続して行われており、図3に見られるように8月中の室温は約 $30^\circ\text{C}$ に達していた。9月初め、担当者が当該展示室の空気質に対して疑念を抱き、パッシブ型の検知管ドジチューブ酢酸用No.81D(測定範囲 10時間暴露で $0.5\text{ppm}$ ~)を暴露したところ、わずかに酢酸を検知したため、定量分析を依頼してきたというのが測定に至る経緯である。試料大気の採取は9月中旬、当日の室内の温湿度は $26.1^\circ\text{C}$ 、 $80\%\text{RH}$ であった。

試験展示室隅および中央の分析値(各3回の平均値)を表2にまとめる。動的サンプリング

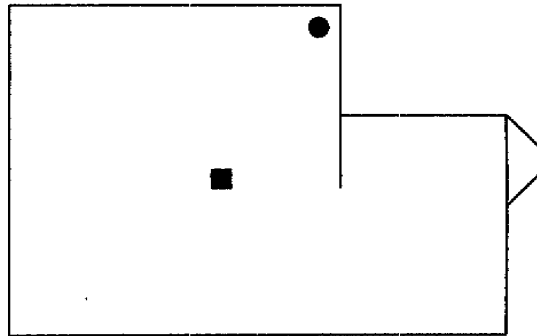


図2 展示室内でのサンプリング地点  
● 隅 ■ 中央

表1 改修工事の仕様/展示室内

	構成部材	材料の種類種別	規格等	放散の恐れのある化学物質成分名	備考	
天井	石膏ボード	石膏	JIS規格品	石膏二水和物		
	接着剤	酢酸ビニル樹脂系エマルジョン	JIS規格品	酢酸ビニル、水		
	塗装	アクリル樹脂系エマルジョン	JIS規格品	アクリル、水		
	見切り	珪酸カルシウム板	JIS規格品	珪酸カルシウム		
	吸音材	ガラス長繊維	JIS規格品	ガラス		
壁	合板	普通合板/ラワン材	JAS/F1	ホルムアルデヒド		
	ガラスクロス	ガラスクロス	特になし	無アルカリガラス		
	パテ材	石膏・合成樹脂	JIS規格品	ホルムアルデヒド		
	接着剤	でんぷん系	JIS規格品	ホルムアルデヒド		
	塗装		水性エマルジョン	特になし	ホルムアルデヒド	放散量やや多し
			水性エマルジョン	特になし	タルク・酸化チタン	
			アクリル樹脂塗料	JIS規格品	ミネラルスピリット	
エポキシ樹脂			JIS規格品	キシレン		
床	フローリング	天然ナラ・耐水合板	JAS/F1	ホルムアルデヒド	放散あり	
	接着剤	1液系ウレタン樹脂	特になし	ホルムアルデヒド		

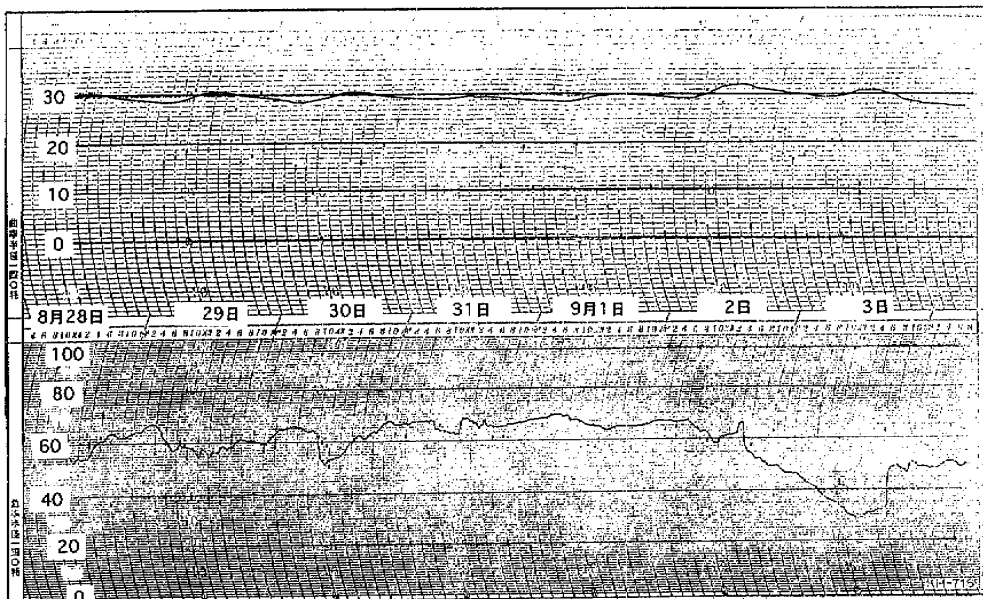


図3

表2 各汚染物質の定量結果

試験展示室隅	サンプリング方法	気中濃度
NO <sub>2</sub> 濃度	アクティブ	40 ppb
NH <sub>3</sub> 濃度	アクティブ	45 ppb
ギ酸濃度	アクティブ	93 μg/m <sup>3</sup>
酢酸濃度	アクティブ	754 μg/m <sup>3</sup>

試験展示室中央	サンプリング方法	気中濃度
NO <sub>2</sub> 濃度	パッシブ	24 ppb
NO <sub>2</sub> 濃度	アクティブ	23 ppb
NH <sub>3</sub> 濃度	アクティブ	73 ppb
ギ酸濃度	アクティブ	160 μg/m <sup>3</sup>
酢酸濃度	アクティブ	438 μg/m <sup>3</sup>

の動的サンプリングでは、この反省に基づき作業者を減らし、影響を避けるよう分散した結果、このような中央値と隅の値の逆転は起こっていない。

によるNO<sub>2</sub>分析値と静的サンプリングのNO<sub>2</sub>分析結果について比較すると、定量結果が良く一致し、ここで用いた動的サンプリング手法(採取速度と時間・試験時間帯)が短時間にも関わらず代表値と整合性があることが分かった。

空気の澱んだ展示室隅では、ギ酸量、NO<sub>2</sub>量ともに高いが、アンモニア量については逆転した。その他の無機イオンについても展示室中央の方が高い値を示した(図4)。これらの物質は人間由来の、あるいは作業中に発生する粉塵等に由来する物質であり、この中央値が高い原因は、作業者が4名中央付近にいた影響と思われる。1ヶ月後に行った2回目以降

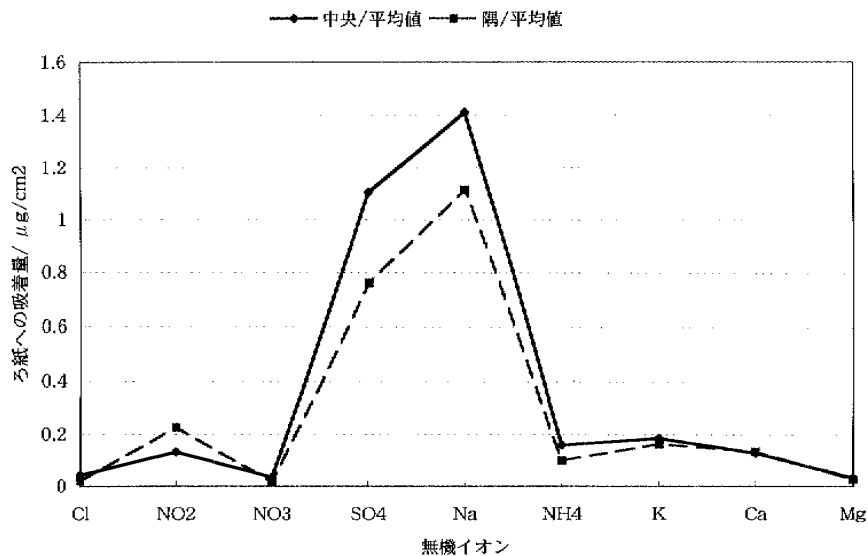


図4 ろ紙への吸着量(無機イオン)

各イオンごとの吸着特性について図5~7にまとめる。作業者の持ち込んだ汚染物質と考えられるNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(図5a)については24時間後の吸着量が48時間後の吸着量より多くなっているが、これは動的サンプリング作業の影響によるものと考えている。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(図5b)についても同様の挙動を示し、この吸着イオンの由来は大気中のNO<sub>2</sub>だけではなく、粉塵由来の部分もあると推定している。Cl<sup>-</sup>やSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca<sup>2+</sup>については暴露時間に対して正の相関が見られない(図6)が、これらの物質は作業者由来で、初日に高いレベルにあったものの沈降、あるいは壁等へ吸着して大気中の濃度が減少し、暴露時間に対して正の相関が認められなかったと考えている。

ギ酸について(図7)は48時間後に吸着量の極大が見られ、早い時期に飽和する可能性があることが分かった。実際に変色試験紙を用いて試験した場合に、初日に黄色(酸性)を示していた空間が徐々に緑味を示すようになることを経験的に知っていたが、この現象は、変色試験

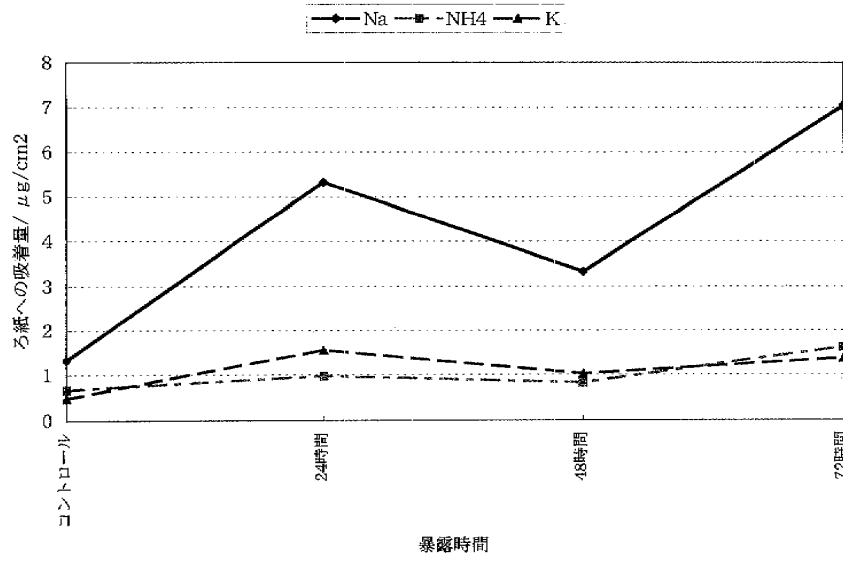


図 5 a

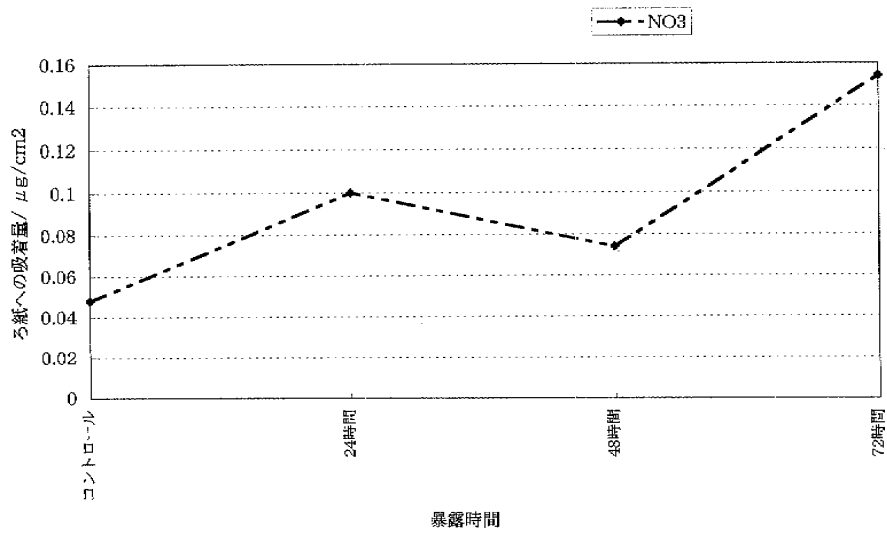


図 5 b

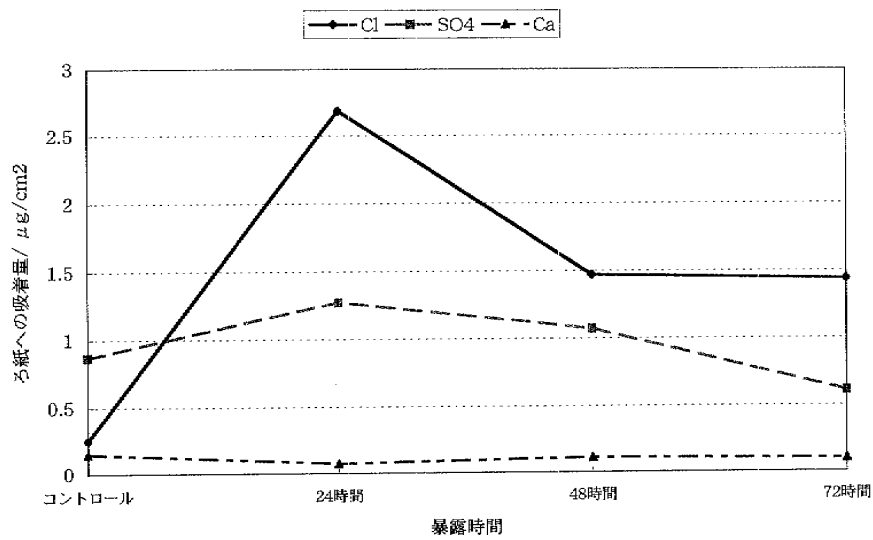


図 6

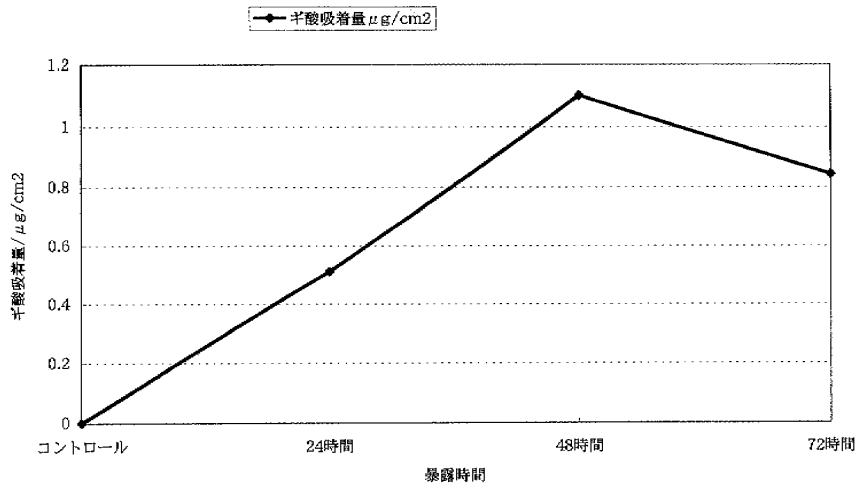


図 7

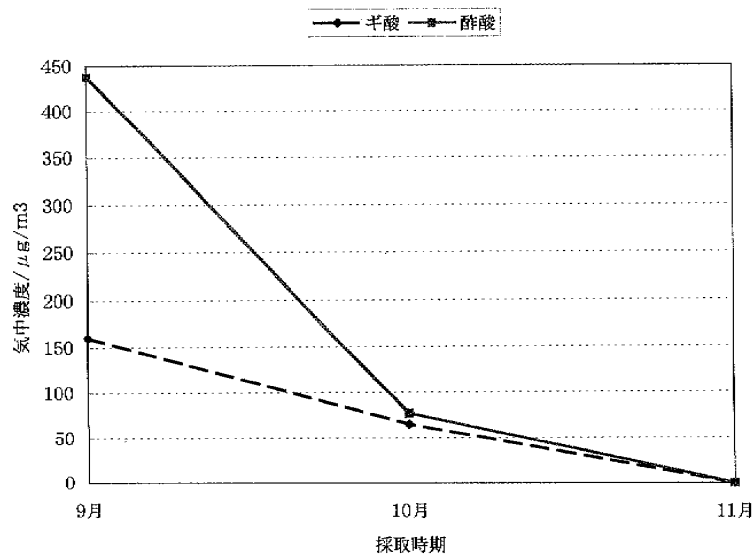


図 8

紙ではアンモニア吸着の飽和が3日程度では起こらないのに対して、ギ酸吸着の飽和がすみやかに起こるといった特性を持つことが、本実験から明らかになった。このように、今回試験したような高濃度空間では2日で飽和することから、24時間暴露で空気環境について評価を行うことに取り決めている、現在の変色試験紙による評価の方式は妥当であると言えよう。

なお、これらの試験・定量後、当該展示室は除湿を行い乾燥させ、その後換気により大気中に汚染物質を放散させる処置を採った。1ヶ月ごとに定量を行い、そのギ酸濃度は図8のように減衰し、11月では採取空気量を10リットルまで増やしたが定量限界以下に下がったため、3ヶ月で測定を打ち切った

#### 4. おわりに

変色試験紙の色味から環境の清浄度を判断した各グループ間で、変色試験紙に吸着したギ酸量を検討したところ、グルーピングが可能であることが分かった。また変色試験紙は、人間由来の汚染物質も含めてかなり多くの物質について、暴露時間に対して正の相関を持つが、ギ酸についてはかなり早い段階で吸着飽和が起こることが分かった。本実験から、各汚染物質に対

して特性を持つ専用の静的モニターに比較して、能力の点で大きく劣ることは否めない。しかし幅広く環境を現場で判定するモニターとしての変色試験紙の価値は揺らぐことはないと考えている。

今後は、各汚染物質に対する吸着飽和時間および吸着速度定数をより正確に算定するため、現在、キャピラリーチューブ法で目的濃度に制御した、各汚染物質単体への暴露を行い、変色試験紙の吸着特性についてより詳細に検討している。

#### 謝辞

本実験を行うにあたり、サンプリングおよび分析を遂行していただいた東京理科大学第二化学科4年大澤知栄子氏、渡辺優子氏に感謝します。また実験場所をご提供いただき、実験値の公開を承認いただいた関係諸氏に感謝します。

#### 参考文献

- 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号、34-42（1993）
- 2) 佐野：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、保存科学、38、15-22（1999）

Air Pollutants Trapped in a  
"pH Test Paper for Indoor Air / Henshoku Shiken-shi" (II)  
— The Corelation between  
The Absorbed Pollutants' Amounts and The Exposure Time

SANO Chie

To re-consider the suitable exposure time for investigation of the air quiality by "henshoku shiken-shi," the chemical pollutants trapped in the test paper were quantified and the corelation between the absorbed amounts and the exposure time was discussed in this paper. The exhibition room immediately after the repairment in a museum was selected for the place of study and three test paper were exposed to the atmosphere. One test paper was collected and measured. Also the contamination level was measured by the active sampling method.

The amounts of  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  ions increased with the exposure time, but there was no relation between the  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  amounts and the exposure time. The absorbed amount of formic acid was nealy constant during exposure and we found that it is very important to set the appropriate exposure time for correct judgement of the air quality.