

変色試験紙上に捕捉された化学種(III)

— 室内空気汚染物質の捕捉速度と限界 —

佐野 千絵・大村 佳子*・大澤 知栄子*・三浦 定俊

1. はじめに

「変色試験紙」は4種類の色素¹⁾を溶かしたグリセリン/エタノール混合溶液をろ紙に浸したもので、24時間、室内空気に曝露し、変色の状態から空気環境の偏酸・苛性度を判断するものである。酸性～アルカリ性で色味は黄橙色～黄色～黄緑色～緑色～青紫色と変化してその場で結果がわかるため、現場での判断が可能な指標として有用なものであるが、実際に用いていると一日、二日と曝露時間を長くするにつれ色味が変化する場合があり、判断に迷う事例にも遭遇する。著者は先号で²⁾、実地試験での各種室内空気汚染物質吸着量の曝露時間依存性について検討し、実験場所に選定した空間においては窒素酸化物、酢酸の吸着量は曝露時間依存性があったとの結論を得た。しかし、空間濃度が小さいと一般的に吸着速度は著しく小さくなり、また空間濃度が大きいと変色試験紙の保持限界量を超えるおそれがあり、変色試験紙の能力とその限界について、各種室内汚染物質ごとにいくつかの空間濃度であらかじめ検討しておく必要がある。本報告は、室内空気汚染物質のうち主たる汚染物質の酢酸およびアンモニアについて、曝露時間に対して各種室内汚染物質の吸着量がどのように変化するか検討した。

2. 実 験

市販の酢酸(99.7%, 和光純薬(株)特級)およびアンモニア(35%, 和光純薬(株)特級)を精製せずに用いた。またろ紙には、セルロース系(東洋ろ紙, No.5C)と親水化PTFEメンブレンフィルター(ミリポア)の2種類を用いた。いずれの物質も蒸気圧が高いので、ニードルの長さおよび太さを変えて放散速度を抑制して(パーミエーションチューブ法^{注)}の応用)デシケーター中の気中濃度を制御し、実空間の濃度に近い低濃度の空間を作った(図1)。デシケーターの容量の問題、直接に高濃度の蒸気に試験紙が曝露される危険を避けるため、また曝露ろ紙の取りだしによる濃度変動の影響を少なくするため、デシケーターは2つ連結して、各種汚染物質の発生空間と試験紙の曝露空間を分けた。また十分に空間内が同一濃度になるまで時間をおき、サンプリングにより濃度を確認しながら飽和蒸気で満たされるのを待った(各濃度で飽和

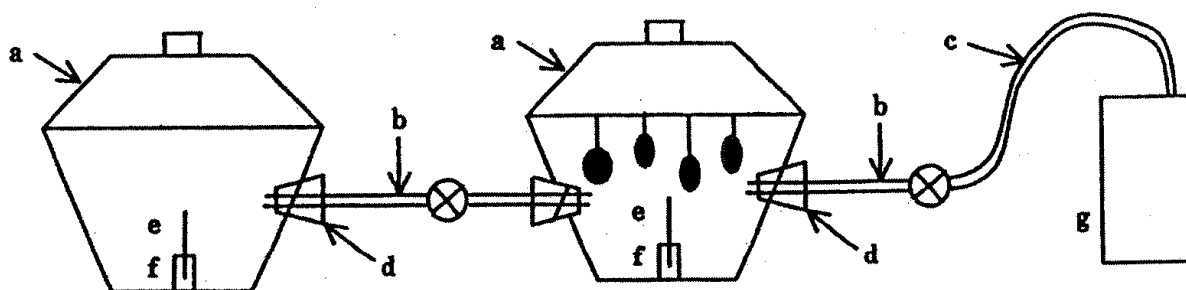


図1 照曝露実験装置(図中●が試験片)
a.デシケーター b.コック付三方管 c.テフロンチューブ d.テフロン栓
e.ニードル f.酢酸(99.7%)あるいはアンモニア水(35%) g.ポンプ

* 東京理科大学

注) 本来の方法は、吸着剤に薬剤を十分に飽和させて、その蒸発量を制御するものである。

するには約2週間を要した)。変色試験液をろ紙 1 cm x 1 cm に浸して7枚作り, 1日経過する毎に1枚取り出し, 最長7日間の曝露ろ紙を得た。実験系の温度は恒温器中で制御した(約20℃)。

曝露後のろ紙に吸着した酢酸およびアンモニアは, 密封したバイアル瓶中で超純水に超音波抽出した。いずれの物質も大変蒸気圧が高く, 気相が同時に存在すると抽出時点で気相へ飛散してしまうので, バイアル瓶の容量一杯に抽出液を満たして気相のない状態で抽出した。得られた抽出液を高速液体クロマトグラフ(有機酸分析システム, 島津製作所製)およびイオンクロマトグラフIC7000D(横河分析システム製)で定量した。

曝露空間濃度は毎日1回, 曝露ろ紙の回収前に, デシケータ内の空気3リットルをポンプで吸引して超純水に通気させ(通気速度0.15ml/分), この捕集液を上記と同様に, 高速液体クロマトグラフおよびイオンクロマトグラフで定量した。

3. 結果と考察

3-1 酢酸吸着量の限界

図2に酢酸濃度約0.3ppm (0.75mg/m^3), 図3に約0.6ppm (1.5mg/m^3)の空間内での, 変色試験紙の酢酸吸着量の推移を示す。金属鉛の錆化が始まる酢酸の空間濃度は 0.43mg/m^3 との報告があるが³⁾, 著者がこれまで実測してきた新築時の室内空間濃度は, 特別な異常空間を除き $0.1 \sim 0.8\text{mg/m}^3$ (22℃)の範囲にある。実験で用いた空間は実空間濃度の中で高めの部分と, その約2倍の濃度空間にあたる。経験的に得た実測値の中でもっとも高い場合には酢酸濃度が 10mg/m^3 にも及ぶことがあるが, このような異常空間は酢酸の嗅覚による閾値約1ppmを大幅に超えているため, 酸っぱい臭気ですぐに認知できる。

図2に見られるように, 酢酸濃度0.3ppmの空間で曝露した7日間では, 変色試験紙上の吸着量は曝露時間に対して直線性があることがわかった。実際に建物内で検知される濃度は大概の場合0.3ppmより小さく, この実験結果によると, 通常の条件の下では7日間の曝露では酢酸吸着量は飽和しないことがわかった。

図3のように, 高濃度の空間では約1日程度ですみやかに飽和しており, 空間濃度が高いときに曝露時間を調節する必要があることが新たに分かった。しかしこれほどの高濃度では十分に嗅覚でも検知できるため, 曝露時間を現地で調整することも可能である。

空間濃度が約2倍異なる空間での飽和挙動がこのような異なることについては, 再検討を要すると考えている。もし吸着速度が同じであれば, 酢酸濃度0.3ppmの空間では約2日で飽和すると予想されるが, 実際には7日後も飽和しておらず, 吸着原理が異なる可能性もある。また, 今回の実験では曝露空間の相対湿度を管理しておらず, 相対湿度の影響が大きいとも推定できる。今後この点について明らかにしていく予定である。

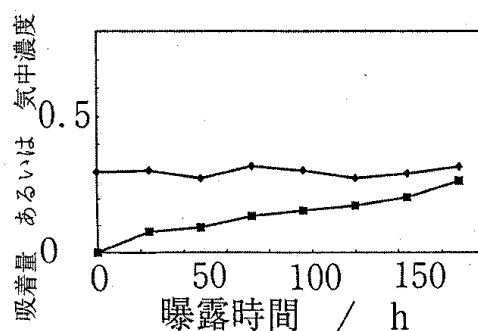


図2 酢酸吸着量の推移
(0.3ppm, セルロース製ろ紙)
■吸着量 / mol·m⁻²
◆酢酸の気中濃度 / ppm

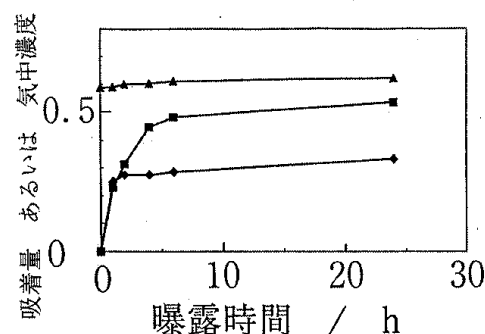


図3 酢酸吸着量の推移 (0.6ppm)
■セルロース製ろ紙での吸着量 / mol·m⁻²
◆PTFE製ろ紙での吸着量 / mol·m⁻²
▲酢酸の気中濃度 / ppm

セルロース系のろ紙では吸着した酢酸の影響により酸加水分解が起こり、見た目の吸着量が増える可能性があるとして予想して、同じ空間濃度 (0.6ppm) 内でろ紙の種類を変えて吸着量の推移について検討したが、吸着飽和量は異なるものの、同様に曝露 1 日目で飽和し、同様の挙動を示した (図 2)。

以上の結果から、変色試験紙の酢酸吸着速度はかなり大きく早い時期に飽和するおそれがあること、また実空間に近い濃度範囲で何らかの原因で吸着速度が大きく変化するおそれがあり、空間相互の比較には注意を要することがわかった。

3-2 アンモニア吸着量の検討

同様に、約 2.8ppm 濃度空間でのアンモニア吸着試験を行った結果を図 4 に示す。アンモニアの室内空間濃度は、発生源がコンクリート壁の場合には、新築直後でも 0.2ppm を超えることは通常ない。しかし、アルカリ性ワックスの床面塗布やアルカリ性の洗浄剤による床洗浄、アルカリ性ペイントを用いたディスプレイの多量の持ち込みや改装で、高濃度のアルカリ性空間となる事例もある。今回実験した空間は、そのような異常空間での濃度にあたるものである。

アンモニア吸着量については、比較的長時間にわたって直線性が保たれており、飽和吸着量も大きい。通常の濃度空間であれば、曝露時間に対して十分に相関性があることがわかった。

以上の結果から、変色試験紙のアンモニア吸着速度は比較的小さく、実空間の濃度範囲ではその飽和吸着量に十分に余裕があることが分かった。

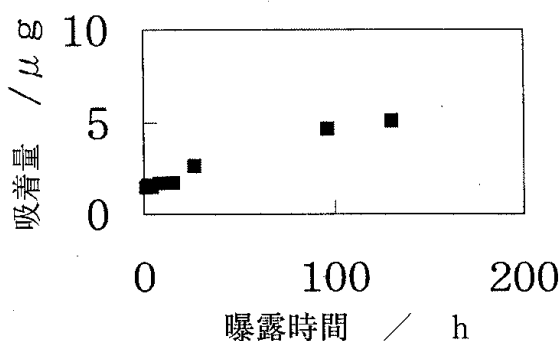


図 4 アンモニア吸着量の推移
(2.8ppm, セルロース製ろ紙)
◆吸着量 / μg

4. ま と め

室内空気汚染物質のうち主たる汚染物質の酢酸およびアンモニアについて、曝露時間に対して各種室内汚染物質の吸着量がどのように変化するか検討した。その結果、変色試験紙は実空間で用いた場合、アンモニアに対しては飽和吸着量が十分であるが吸着速度が小さいこと、また酢酸に対しては飽和吸着量に余裕がなく吸着速度が大きいことが分かった。これらの結果から、いずれかの室内汚染物質が多量を占める空間の場合にはその判定には問題を生じないものの、両物質がある程度拮抗して存在している空間で変色試験紙は、当初酢酸がすばやく吸着して酸性の色みを示し、その後ゆっくりとアンモニアが吸着して中性の色みに変化していくという挙動を示すことが分かった。曝露 1 日後の判定では、酢酸が多量に存在する空間でのアンモニアの存在に対して見落としてしまう危険性があることが分かったが、逆にこの特性を利用すれば、酸性・アルカリ性の両物質が存在する空間かどうか判定できる可能性があり、変色試験紙の新たな使用法の可能性を開くものとも言える。

引用文献

- 1) 佐野千絵, 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号, 15-22 (1999)
- 2) 佐野千絵, 変色試験紙上に捕捉された化学種 (II) 種—室内空気汚染物質量の曝露時間依存性, 保存科学, 40号, 14-21 (2001)
- 3) 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, 38巻, 20-26 (1999)

キーワード: 保存環境 (preventive conservation); 室内汚染物質 (indoor air pollutant); モニタリング (monitoring); 変色試験紙 (pH test paper for indoor air); 吸着量 (absorption amount)

Air Pollutants Trapped in a "pH Test Paper for Indoor Air/Henshoku Shiken-shi" (III)

An Experimental Study of the Correlation between the Amount of Absorbed Pollutants and Exposure Time

Chie SANO, Yoshiko OHMURA*, Chieko OHSAWA* and Sadatoshi MIURA

To re-consider the suitable exposure time for investigation of air quality by "henshoku shiken-shi," ammonium ion and acetic ion trapped in the test paper were quantified and the correlation between the amounts absorbed and exposure time was discussed. In the previous paper, we reported that Na^+ , K^+ , NH_4^+ and NO_3^- amounts trapped in the test paper had some correlation with exposure time on site experiment. In this paper, we discuss the absorbing ability of the test paper to some specific pollutants through laboratorial experiment.

We placed some pH test papers in a test chamber where ammonia gas or acetic acid gas was regulated with an applied permeation tube method. Then one test paper was sampled and the absorbed pollutant amount was quantified with ion chromatograph and HPLC day by day.

It was made clear that acetic acid amount absorbed in the test paper become easily saturated under high concentration; however, ammonium ion amount increased along with exposure time.

* Science University of Tokyo