

〔報告〕 展示収蔵環境で用いられる内装材料の 放散ガス試験法

古田嶋 智子・呂 俊民・佐野 千絵

1. はじめに

近年、博物館や美術館では施設内の空気質調査を実施し、空気汚染の現状の把握に努めている^{1,2,3)}。空気汚染物質の発生源として、美術館や博物館で用いられる建材や内装材料から文化財に有害な影響を及ぼす化学物質が発生することが知られている。その一つに、合板や壁紙に使用される接着剤から放散される酢酸、ギ酸といった有機酸、そしてアンモニアがある。これらの化学物質の放散（ガス放散）は、清浄な空気環境に一定の時間静置すること（枯らし）で減衰することがわかっている⁴⁾。そのため内装材料の使用に際しては、それらのガス放散量が低い材料を選定し、また材料からの放散ガスを事前に枯らし処理により低減しておくことが、室内空気汚染の予防に対して有効な方法である。この場合、各内装材料からのガス放散量を事前に把握する必要があるが、現状では展示収蔵施設で用いる内装材料からの放散ガス試験の事例は数が少なく、試験方法も確立していない。そこで本研究では、筆者らが構築を進めてきた放散ガス試験法の確立と、得られた結果を基に展示収蔵環境における内装材料の選定指標を提案することを目的とし、第一段階として博物館などの内装材料に用いられる合板を事例とした放散ガス試験法について報告する。

2. 放散ガスによる環境の評価

2-1. 空気環境と内装材

展示収蔵環境における酸アルカリ雰囲気の問題に対して、空間ガス濃度は酢酸 $430\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、ギ酸 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、アンモニア $22\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることが望ましい値とされている⁵⁾。このような最適な空気環境とするためには汚染発生源を見極め、ガス放散量の少ない材料を用いることが重要であり、そのためには発生源による空気環境濃度への影響を把握する必要がある。汚染発生源を単位時間当たりの量のガス放散量として表し、換気量と空間の周囲ガス濃度を得ることができれば、空間中での化学物質の吸着・分解が無いものとした場合に、空間ガス濃度は式1より決定される。

$$C = C_0 + M/Q \quad (\text{式1})$$

C ：空間ガス濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 C_0 ：空間の周囲ガス濃度 (C が展示ケースの場合は展示室濃度、展示室であれば外気濃度) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 M ：ガス放散量 ($\mu\text{g}/\text{h}$)、 Q ：換気量 (m^3/h)

ガス放散量 M は、内装材料についていえば式2の放散速度（単位時間当たりの単位面積当たりの量）と内装材料の面積から求まる。また、この放散速度の経時変化は、建材などのVOCs放散傾向の予測手法として用いられる一次減衰モデルによると、式3に表すように指数関数的に減衰することがわかっている。

$$M = EF \cdot S \quad (\text{式 2})$$

$$EF = EF_0 \cdot e^{-kt} \quad (\text{式 3})$$

EF : 放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$), S : 内装材料面積 (m^2), EF_0 : 初期放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$), k : 速度定数 (h^{-1}), t : 時間 (h)

本研究では、これらの計算式を用い空間ガス濃度を試算できるように内装材料からのガス放散速度を求める。また、ガス放散速度の経時変化を確認し、内装材料による減衰傾向を確認する。

2-2. 放散ガス試験法

日本国内の建築材料における揮発性有機化合物などの放散測定法は、JISの規格に定められている。JIS A1901⁶⁾による小型チャンバー法は、SUS(ステンレス鋼)チャンバーに試験体を入れ、定められた温湿度条件下でチャンバーに清浄空気を供給し、下流側から空気を捕集しガス濃度を求める。JIS A1460⁷⁾デシケーター法は、デシケーター内に試験体を入れ、水に溶解したガス成分を測る方法で、簡便であるが放散速度を得ることはできない。また海外で考案されたFLEC測定法⁸⁾は、建材の上に小型セルを設置して建材からの放散速度を測定するもので、実際の建物での測定も可能な方法である。本研究では、放散速度を得ることができるJIS A1901に準拠した試験法とした。

3. 試験方法

3-1. 分析方法

博物館・美術館の展示収蔵環境で問題となる内装材料からの放散ガスの中に酢酸、ギ酸、アンモニアがあり、本試験ではこれらのガスを対象とした。試料採取方法は、筆者らが環境濃度の精密測定で実施している捕集液に超純水を用いるインピンジャー捕集法を、試料中の成分分析にはイオンクロマトグラフを用いることとした¹⁾。

3-2. 試験装置

試験装置には、SUS製の開口部350mm×350mm、高さ300mm、容積36.75Lのチャンバーを用いた。試験体の形状が平板で、大きさがチャンバーの開口部以上のものは、図1に示すように試験体を底面に設置し、アルミホイルでシールしたゴムパッキンをかませた状態でチャンバーを上からかぶせ、締具で密閉する。開口部より小さい平板や立体状の試験体は、チャンバー内に試験体を入れ、別に用意したアクリル製の蓋を底面に設置し試験することができるようにしている。チャンバーに供給する空気(キャリアーガス)は、対象とするガス成分が除去されていることが必要であるため、室内空気を有機酸とアンモニアそれぞれの除去吸着剤が入った除去カラムと除塵フィルタによって処理をした清浄空気としてポンプにて供給する。キャリアーガスの温湿度は実際使われる展示収蔵空間の温湿度を前提として、その温湿度に近い空調された室内空気を用い、確認のためチャンバー周辺の温湿度をモニターする。尚、事前に確認したチャンバー内温湿度は $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $48 \pm 5\%$ の範囲であった。

3-3. 最適空気流量の設定

上流からのキャリアーガス流量(V_1)と試料空気捕集流量(V_2)設定のために、異なる

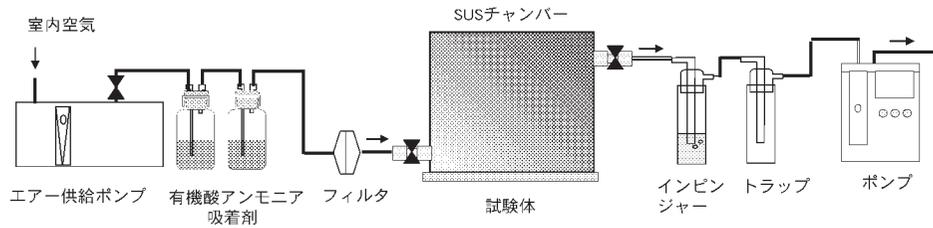


図1 試験装置概要

流量条件で試験を実施した。試料採取にあたっては、SUS チャンバー内を正圧にして周辺からのガス流入を防ぐために $V_1 > V_2$ の必要があり、また V_2 は試料空気採取条件から $0.1 \sim 1.0$ L/min がのぞましいため、以下の二つの条件で試験を行った。

条件① $V_1 : 1.0$ L/min, $V_2 : 0.8$ L/min, 吸引時間：1時間

条件② $V_1 : 0.3$ L/min, $V_2 : 0.2$ L/min, 吸引時間：3時間

試験体は表1にある合板Aの同一ロット2検体、枯らし期間0日のもの（合板A-1, 合板A-2）を用いて上記条件で試験を行った。得られた空気中濃度から式4を用いて放散速度を求めた。

$$EF = C \cdot Q / S \quad (\text{式4})$$

C ：チャンバー内濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), Q ：キャリヤーガス流量 (m^3/h), S ：試験体面積 (m^2)

結果を図2に示す。酢酸は、合板A-1, A-2共に条件②の方が約14%程度高い放散速度を示す結果となった。ギ酸、アンモニアについては、条件による大きな差は見られなかった。条件②の酢酸の放散速度が条件①より高い値を示したことは、条件②では試料採取時にチャンバー内へのキャリヤーガス流量が減少したことで、放散量が多い酢酸のチャンバー内濃度が増加したことが影響していると考えられた。放散量が少ないギ酸、アンモニアについては、どちらも差異が大きくない。そこで本試験では条件①の流量で、微量域での測定に供することをふまえて試料採取時間を3時間とした。

表1 試験体

	合板A	合板B
種類	普通合板 F☆☆☆☆	普通合板 F☆☆☆☆
材歴	2011/5/25 製作	2011/6/30 輸入
接着剤	2類 (ユリヤ樹脂系)	特類 (フェノール樹脂系)
サイズ	410×410×12.0mm 1,681m ²	410×410×12.0mm 1,681m ²

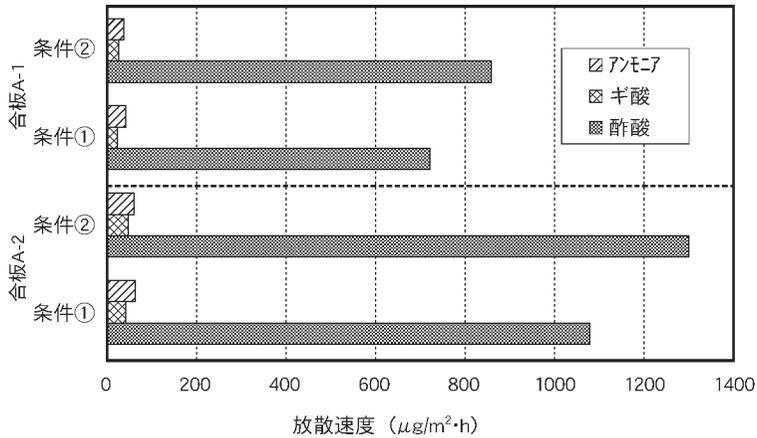


図2 SUS チャンバーへのキャリアーガス流量の違いによる放散速度の変化

3-4. 試験フロー

試験のフローを図3に示す。実験に先立ちSUS チャンバーは超純水にて洗浄し、乾燥させておく。試験体設置前にSUS チャンバーにアクリル製の蓋を設置し、試験と同一の条件にてキャリアーガスを流し空気を捕集してガス濃度をブランク値として確認しておく。試験では、試験体を底面に設置し、チャンバー上流側からキャリアーガスを1 L/minの流量で1時間流し、チャンバー内空気を清浄空気に置換する。続いて3-3で決定した空気流量により、キャリアーガスを1 L/minの流量で流し、下流側からガスをインピンジャーに入った約5 mlの超純水に、0.8 L/minの吸引流量で3時間捕集する。この捕集液を用い表2に示す測定条件にてイオンクロマトグラフ分析(DIONEX ICS-5000)を行い、チャンバー内濃度を算出し、その値に式4を用いて放散速度を求める。必要に応じて枯らし期間を設け、枯らし終了後に再度測定を行い、あらためて放散速度を確認する。

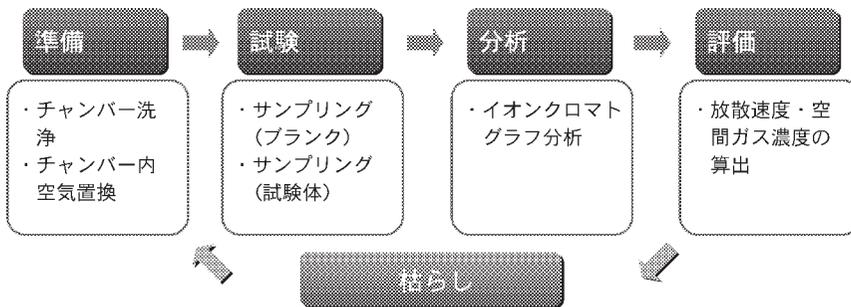


図3 試験フロー

表2 イオンクロマトグラフ分析条件

	Anion	Cation
分離カラム	IonPac [®] AS20	IonPac [®] CS12A
溶離液	KOH	MSA
グラジェント	5.0mM (0-5.0min), 5.0-30mM (5.0-15min), 30-40mM (15-23min)	20mM
流量	1.0mL/min	
試料導入量	25 μ L	
サプレッサー	ASRS [®]	CSRS [®]
検出器	電気伝導度検出器	

4. 合板を用いた放散ガス試験

4-1. 試験体

本試験装置で内装材料の放散試験を実施するにあたって、試験体として合板を選んだ。合板は、展示室や収蔵庫の床壁の下地材、展示ケースの内装下地材、展示台材料として使われる材料である。試験体は、SUS チャンバーがかぶせられる形状に切断した表1に示す合板A、Bを用いた。合板は放散するホルムアルデヒド濃度からその等級が定められており、A、BともF☆☆☆☆等級（放散速度5 μ g/m²・h以下）である。さらに合板には製造時の接着剤によって特類（フェノール樹脂系接着剤）、1類（メラミン樹脂系接着剤）、2類（ユリア樹脂系接着剤）が定められており、合板Aは2類、合板Bは特類に相当する。製造されてから納品されるまでの試験体の保管方法、時間は各メーカーにより異なる。

4-2. 試験および結果

試験は図3に示すフローに従い、養生シートで封をした状態で納品された試験体を開封した時を枯らし0日とし、試験終了後、第二回目以降の測定まで室内に設置して枯らしを実施した。測定日は合板Aは0、18、35日目に、合板Bは0、7、21日目とした。

合板A、Bの各成分の放散速度を表3に示す。また、成分毎に放散速度の減衰をプロットした図を図4、5、6に示す。図中には減衰を式3に当てはめ、近似式と決定係数(R²)を併記した。尚、放散速度の減少を確認するために検出限界値以下の値についても図にプロットした。合板Aの各放散速度は、表3で示すように枯らし0日から2回目の測定18日目までに放散速度が大きく減少している。3回目である35日目においても、放散速度は減少しているが、その割合は小さい。また、アンモニアは2回目以降の放散速度の減少割合が他と比べて小さかった。酢酸について図4の指数関数曲線で確認すると、測定18日目よりも以前の段階まで曲線の傾きが急であり、放散速度が急速に減少していることがわかる。それ以後は放散速度の減衰が緩やかとなり、二次的な減衰傾向を示している。ギ酸とアンモニアは酢酸に比べると曲線の傾きは緩やかとなるが、やはり酢酸と同様に放散速度減衰の傾向が変化している。合板Bの各放散速度は、合板Aと比べ初期から低く、アンモニアは枯らし0日から検出限界値以下の濃度であり、ギ酸は2回目となる7日目以降の測定で、酢酸は3回目の21日目の測定で検出限界値以下と

なった。しかし、指数関数曲線をみると合板Bも減衰速度に一次、二次の傾向があることが確認できる。

合板A、Bの放散速度の減衰を比較すると、減衰を示す速度定数(k)は酢酸では合板Aが0.10、合板Bは0.22で合板Bが合板Aの約2倍となり、同じ等級の合板にもガス放散速度の減衰に差があることが確認された。

合板Bの当初からの低い放散速度は、納品されるまでに既に枯らし期間が設けられていた可能性が考えられる。また、両者は合板に用いられた接着剤が異なり、特に、ユリア樹脂系接着剤を用いた合板Aではアンモニアの放散が確認された。

表3 合板A、B放散速度 ($\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)

測定	酢酸			ギ酸			アンモニア		
	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目	1回目	2回目	3回目
合板A	824	99	29	45	9.9	4.5	62	14	10
合板B	68	7.6	ND	7.0	ND	ND	ND	ND	ND

ND：検出限界値以下

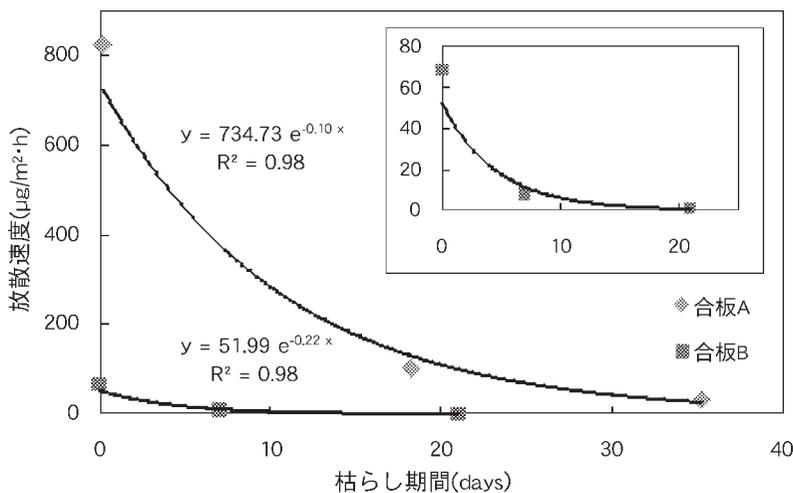


図4 合板A、B酢酸放散速度経時変化(グラフ内：合板B拡大図)

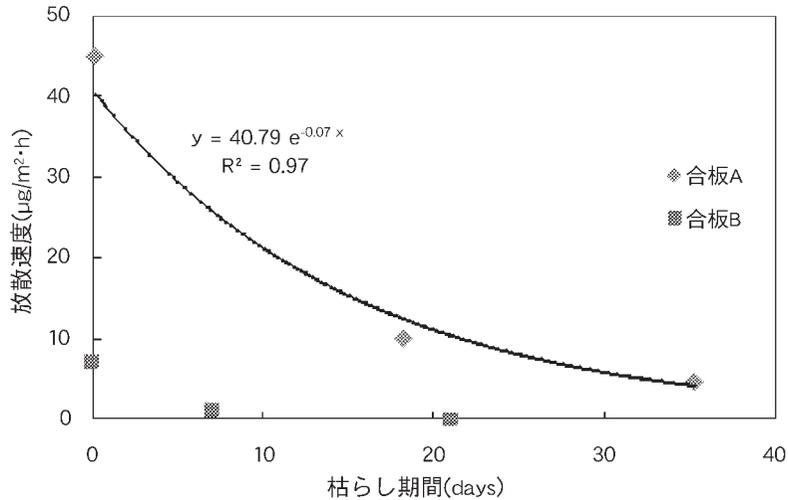


図5 合板A, Bギ酸放散速度経時変化

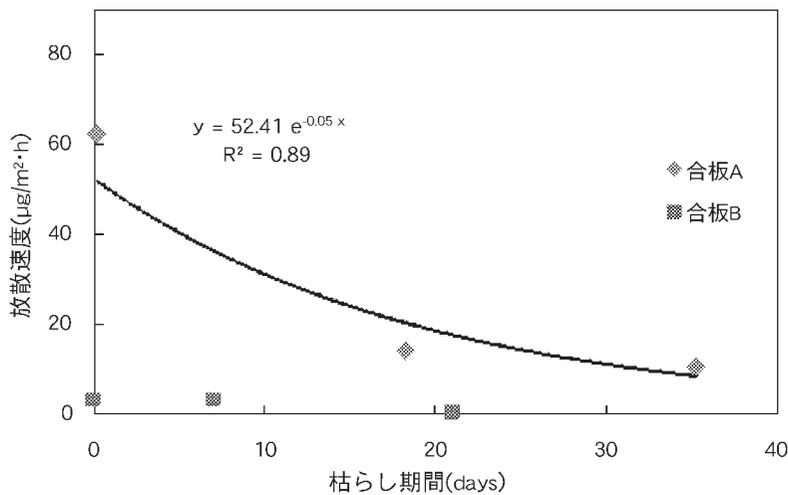


図6 合板A, Bアンモニア放散速度経時変化

5. 考察

5-1. 放散速度と枯らし期間

4-2の結果から、放散速度が急速に低下する変化を一次減衰、その後の緩やかな変化を二次減衰とすれば、二次減衰ではガス放散速度の減少率が小さくなることから、減少率が大きい一次減衰が終了するまでの期間で合板のおおよそのガス放散が完了していると考えられる。したがって、枯らし期間は初期の放散が終了した時点までを一つの目安とし、その後は減衰が緩やかであることから大きな効果が期待できないと考える。

今回の試験では、合板A, B共に二回目の測定までに一次減衰が終了していることがわかり、この時点またはそれ以降の放散速度を枯らし効果の目安とし、これらの値を使用する空間に対応させて空間ガス濃度を確認することが適切と考える。

5-2. 空間ガス濃度の試算

試験で得た合板A, Bの放散速度と枯らしによる減衰を基に, 一次減衰が終了した時点まで枯らしを実施した合板を用いることを想定し, 一つの展示ケースをモデルとして空間ガス濃度上昇分を試算した。モデルとした展示ケース(容積25.9m³)は, 筆者らが以前に調査したもので⁴⁾, これに設置する展示架台(面積2.88m²)として, それぞれの合板を使用した場合の空間ガス濃度を式1を用いて試算した。展示ケースの換気交換率は0.3回/日(0.0125回/h)とし, 展示ケースの換気量は換気交換率に展示ケース容積を乗じて算出した。周囲展示室のガス濃度は展示架台による空間ガス濃度上昇分だけを見るためにここでは0 μg/m³とした。その結果, 合板Aでは一次減衰が終了している18日目の放散速度から試算すると, 酢酸880μg/m³, ギ酸90 μg/m³, アンモニア120μg/m³となり, 合板Bの場合は7日目の放散速度から酢酸70μg/m³, ギ酸10μg/m³となった。試算の結果では, 合板Aは初期放散が終了した後でも空間ガス濃度に試算すると, その濃度は推奨値を大きく上回る値となった。一方, 合板Bは7日間の枯らし期間で推奨値以下の濃度となった。

6. おわりに

今回, チャンバー法による試験方法を確立したことで, 定量的な放散ガス試験を実施することができた。この試験方法により, 面積当たりの内装材料のガス放散量から空間ガス濃度を試算することが可能と考える。また, 試験体である合板のガス放散速度の経時変化から放散速度の減衰に一定の傾向を見ることができ, 枯らし期間による空間の濃度低減効果が推測できる可能性が示唆されたが, 試験体により減衰の差異が示されたことから, 今後, 試験体を増やし検討を重ねる必要がある。今後はクロス貼りの合板やフローリング材といった複合材としての評価も併せて行い, 総合的な知見を得ることで, 文化財の展示収蔵環境に適した内装材料の選定に役立てたいと考える。

参考文献

- 1) 呂俊民, 佐野千絵, 加藤和歳: 内装材料の異なる収蔵庫の空気環境の比較, 保存科学, 50, 91-99 (2010)
- 2) 呂俊民, 石黒武, 高野早代子, 神野真吾, 佐野千絵, 石崎武志: 収蔵庫内の空気環境の酸性雰囲気に関する考察, 文化財保存修復学会誌, 46, 37-47 (2002)
- 3) 塚田全彦: 国立西洋美術館における室内空気汚染調査・対策の事例, 文化財保存修復学会誌, 46, 96-113 (2002)
- 4) 呂俊民, 佐野千絵, 瀬古繁喜: 美術館・博物館における空気環境の最適化に関する研究 その2 展示ケースの酸性雰囲気について, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 799-800 (2009)
- 5) 佐野千絵, 呂俊民, 吉田直人, 三浦定俊: 博物館資料保存論, みみずく舎, 61-72 (2010)
- 6) JIS A1901: 2009「建築材料の揮発性有機化合物(VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法」
- 7) JIS A1460: 2001「建築用ボード類のホルムアルデヒド放散量の試験方法—デシケーター法」
- 8) Bjorn Kvisgaard: The Use of PAS & FLEC for emission monitoring on building component., INNOVA, 1-8 (1998)

キーワード: 放散ガス (emission gas); 内装材料 (interior material); 展示収蔵環境 (museum environment); チャンバー法 (small chamber method); 有機酸 (organic acid); アンモニア (ammonia); イオンクロマトグラフ (ion chromatograph)

Emission Test for Interior Materials Used in Museums

Tomoko KOTAJIMA, Toshitami RO and Chie SANO

In this study, the effectiveness of emission test for interior materials used in museums was examined. A small chamber method designed in our study was used to collect low concentration gases which were then analyzed by ion chromatography. The target elements were acetic acid, formic acid and ammonia because they are emitted from interior materials and are known as sources of polluted air.

As a result, it was confirmed that emission rate can be obtained from materials by the use of this method. It was also shown that decay of emission rate of the samples used in this study had the same trend. First, emission rate decreased sharply over a short time. After that, it continued to decrease, but at a slower rate, and a smaller amount of gas was emitted. It was concluded that the first order decay is the main emission from materials. Thus, the use of emission rate after the first order decay is suggested when estimating the concentration of gas within a space.