

〔報告〕 文化財分野で用いる放散試験に向けた サンプリングバッグ洗浄効果の検討

古田嶋 智子・犬塚 将英

1. はじめに

博物館では、資料に有害な影響を及ぼすガス状の化学物質の放散を予防するために、放散が小さい内装材料の選定が望まれている。そのためには、材料から放散する化学物質と放散量の確認が必要である。対象物から放散される化学物質を調べる方法はいくつかあるが、どの方法も周囲の空気から遮断した空間を設け、その中で対象物から発生した化学物質を採取し、成分や濃度を調べる。化学物質を採取するための装置や容器には様々な種類がある。例えば、建築材料から放散する化学物質の測定方法では、ステンレス製 (SUS304) の容器¹⁾やデシケーター²⁾が採用されている。博物館で実施する材料試験の一つである Oddy test³⁾も、試験体をガラス製の容器に設置して試験が行われる。この他に、市販されている合成樹脂素材のサンプリングバッグ (以下、バッグ) を容器として用いる試験方法 (以下、バッグ法) がある。

バッグ法は、高度な装置や専門技術を必要としない簡易的な化学物質の測定方法である。2007年には、自動車技術会 (JASO) により自動車部品を対象としたバッグ法として「JASO M902 自動車部品 - 内装材 - 揮発性有機化合物 (VOC) 放散測定方法」(以下、JASO M902) が規格化されている⁴⁾。文化財分野でも、内装材料や博物館資料などから放散する化学物質の採取手段として取り入れられており^{5,6)}、その簡易的な手順も紹介されている⁷⁾。また、使用するバッグは、調査対象の大きさに応じて柔軟にサイズの対応が可能であり、軽量で持ち運びが容易であることから、箱ものなどの大きい資料のための現地調査に採用されている⁸⁾。バッグ法は、博物館資料など移動が困難な対象物や博物館などでの材料調査においても有効な測定方法として利用が見込まれる。ただし、採取した空気をガスクロマトグラフなどによる揮発性の高い成分の分析に供する場合、合成樹脂でできているバッグ自体からの化学物質の濃度 (ブランク濃度) が大きいと分析結果に影響を及ぼす可能性があるので注意が必要である。そのため、JASO M902にはブランク濃度を低減するバッグの洗浄方法としてバッグ内の空気交換や加熱処理が示されている。バッグの洗浄に関しては、高温での加熱処理を行った事例⁹⁾はあるが、洗浄方法自体を検証し、その効果に関する根拠を示した報告は見られない。そこで本研究では、バッグの洗浄効果を評価したので報告する。

2. 実験方法

2-1. バッグ法による空気の採取

バッグ法は、バッグ内に試験体を設置し、清浄空気を充填して一定時間置く。その後、バッグ内から採取した空気を分析し、試験体から放散された化学物質を特定する。詳細な手順については、参考文献を参照されたい⁸⁾。

本研究では、バッグの洗浄について JASO M902が示す空気交換と加熱処理による洗浄を行い、バッグから発生する化学物質を定量し、洗浄効果を評価した。加熱処理に対しては、異なる容量のバッグを用いた実験を実施し、容量による効果の差異を確認した。また、バッグ法で

は試験体をバッグ内に設置するために洗浄したバッグの一端を開封する。そして、再びバッグを密閉した空間とするためにヒートシーラーなどにより開封部分の圧着を行う。圧着時にはバッグの一部が高温で加熱されるため、バッグからの化学物質の放散によるブランク濃度への影響が懸念された。そこで、洗浄したバッグを用いて熱圧着による影響を確認した。

これらの実験では、製造元が同じポリフッ化ビニル (PVF) 素材のバッグを用いた。バッグ法では、バッグの素材によって試験体から発生した化学物質が一時的にバッグに吸着する恐れがあるが、PVF は吸着による影響が小さくバッグ法に適していることが確認されているからである⁹⁾。また同一の実験項目では、同一ロットのバッグを使用した。次項以降で説明する各実験では、以下に示す3種類の工程を組み合わせて実施する。

〔交換〕バッグの注入口部からバッグ内に窒素ガス（純度99.999%）を充填し、その後に排出する。バッグの破損を防ぐため、窒素ガスの充填量はバッグ容量全量とはせず、バッグ容量から1 Lを差し引いた量とした。

〔加熱洗浄〕バッグ容量に対して約70%容量の窒素ガスをバッグに充填し、80℃に設定した恒温槽に設置する。設置から1時間後にバッグを恒温槽より取り出し、バッグ内の空気を排出する。加熱した時の体積の膨張を考慮し、窒素ガスの充填量はバッグ容量に対して約70%容量とした。また、PVF製バッグの耐熱温度は100℃とされる¹⁰⁾が、100℃での加熱処理を繰り返すとバッグの劣化が懸念された。そのため、異なる温度条件による予備試験を実施した結果から、加熱温度を80℃と決定した。

〔採取〕JASO M902に準じて、バッグ容量に対して50%容量の窒素ガスをバッグに充填し、23℃に設定した恒温槽内に設置する。設置から24時間後にバッグを恒温槽より取り出し、バッグ内の空気を捕集管 (TENAX-TA) に1 L採取する。空気採取後は、バッグ内に残った空気は全て排出する。恒温槽の設定温度は、博物館等における展示、および収蔵環境を想定した。設置時間 (24時間) は、調査対象の博物館資料や材料の放散が小さい場合を考慮し、先行研究⁶⁾などを参考にして決定した。

2-1-1. 空気交換によるバッグの洗浄効果

空気交換によるバッグの洗浄効果を調べるために、以下の3種類の実験を行った。

- ・空気交換なし：〔採取〕のみを実施
- ・空気交換あり：〔交換〕を1、または3回実施、→〔採取〕を実施

各実験で10 L容量 (500×300 mm 厚み0.05 mm) のバッグを3点ずつ供し、それぞれの実験について化学物質量の平均値を算出した。

2-1-2. 加熱処理による洗浄効果と洗浄時間の検討

加熱処理による洗浄効果を調べるために、加熱処理の有無による違いを比較した。加熱処理なしは以下のように定義し、

- ・加熱処理なし：〔交換〕2回→〔採取〕

1回の加熱処理は

- ・加熱処理：「加熱処理なし」のバッグを用いて、〔加熱洗浄〕→〔交換〕→〔採取〕

と定義する。洗浄時間による洗浄効果を評価するために、加熱処理は5回まで繰り返し、各回の化学物質量を確認した。実験では10 L容量のバッグ5点を供し、それぞれの実験について化学物質量の平均値を算出した。

2-1-3. バッグの容量による洗浄効果

バッグの容量の違いによる洗浄効果の影響を調べるために、30 L 容量 (500×650 mm 厚み0.05 mm) のバッグ5点を用い、2-1-2と同様の実験を行った。

2-1-4. 熱圧着によるブランク濃度への影響

実験には事前にブランク濃度を確認した10 L 容量のバッグ3点を供した。バッグは一度開封し、開封部分をヒートシーラーで圧着して再びバッグを閉じた状態とした。その後、[採取]を行った。

2-2. 採取した空気の分析

捕集管は、採取した空気中の揮発性有機化合物 (volatile organic compounds (VOC)) の測定に用いた。分析装置には加熱脱着装置 (MARKES UNITY2) を備えたガスクロマトグラフ質量分析計 (Agilent 7890A/5975C) を用いた。捕集管からの化学物質の脱離は、一時脱離温度 280 °C (15分)、二次脱離温度 10 °C - 280 °C (3分) の条件で行った。分析は、カラム BGB-1 (0.25 mm × 30 m 膜厚0.25 μm) を使用し、オープン温度は40 °Cで4分間の保持した後、昇温速度 3 °C/min で130 °Cまで昇温、その後15 °C/min で270°Cまで昇温の設定とした。キャリアガスは He、流速は1.3 mL/min (実験 2-1-4のみ2.0 mL/min)、イオン化モードは EI (70 eV)、測定モードは SCAN (m/z 33-400) とした。VOC の同定は、ガスクロマトグラフ質量分析計に付属のライブラリ (NIST) による検索にて行った。バッグから放散された各化学物質量は、濃度が既知であるトルエンの測定面積から換算した VOC の各化学物質濃度をバッグに充填した窒素ガス量で乗じて算出した。総揮発性有機化合物 (total volatile organic compounds (TVOC)) は、検出されたクロマトグラムのヘキサンからヘキサデカンまでの化学物質量の総計とした。

3. 結果と考察

3-1. 空気交換によるバッグの洗浄効果

実験の結果を図1に示す。確認された化学物質は、主にジメチルアセトアミド、フェノール、シロキサン類であり、バッグの材料に用いられている物質と考えられた。中でもジメチルアセトアミドは高い値で検出された。JASO M902では、洗浄したバッグの各化学物質量が0.05 μg を下回ることを推奨している。この値は、本実験条件におけるトルエン濃度にして10 μg/m³ に相当する。博物館などの室内空気に対する望ましい管理指針値は、酢酸で430 μg/m³、ギ酸で20 μg/m³とされている¹¹⁾。異なる化学物質においても10 μg/m³単位での測定結果が求められると考え、今回は JASO の推奨値を基準として評価した。この推奨値と比較すると、ジメチルアセトアミドの値は非常に高いと言える。空気交換の実施は、空気交換なしと比較するとどの化学物質もやや低い値を示した。しかし、空気交換1回と3回では化学物質量に有意な差はなく、当初より値が小さかったオクタメチルシクロテトラシロキサン以外の物質は、3回の空気交換を実施しても0.05 μg を下回らなかった。

採取したバッグ内の空気には、図1に示した化学物質以外にも化学物質が存在した。博物館資料に有害とされる化学物質は検出されなかったが、バッグのブランク濃度には影響を及ぼす。そこで、これら全ての化学物質量を合計して TVOC 量を算出した。TVOC は、室内空気環境において室内空気質の状態の目安として用いられており、この値からバッグ全体の洗浄度合いを確認した。空気交換なしの状態では、TVOC が約11 μg、空気交換1回では約10 μg、3回

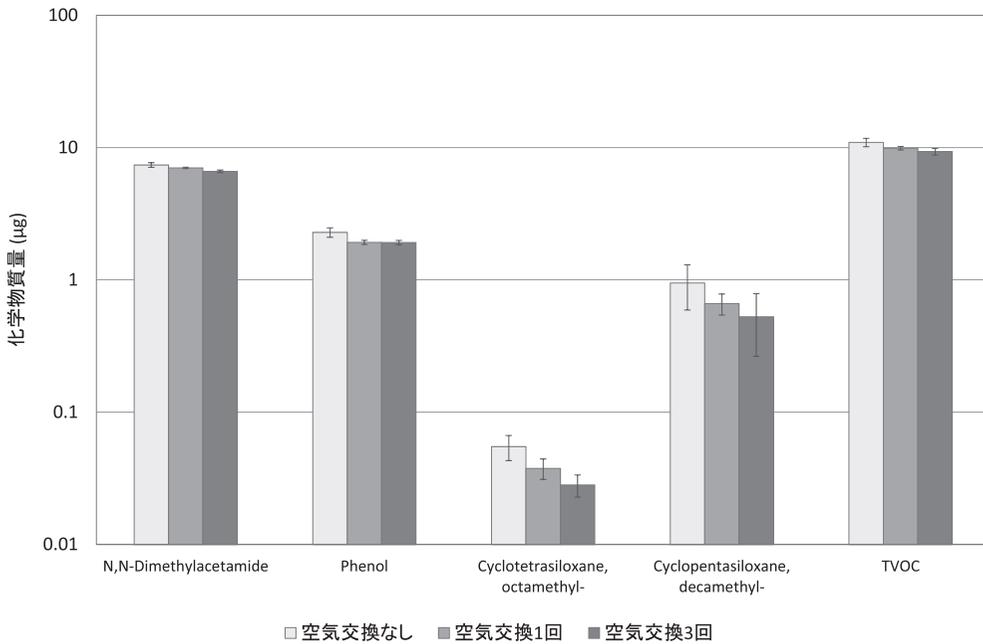


図1 空気交換による10 L バッグ内化学物質質量の変化

で約9 μg を示した。これらの結果から、空気交換のみの洗浄では化学物質の低減に対する効果が小さいことがわかった。

3-2. 加熱処理による洗浄効果と洗浄時間の検討

加熱処理なしから加熱処理5回までに検出された主な化学物質と化学物質量を図2に示す。ジメチルアセトアミドは、1回の加熱処理では加熱処理なしよりも化学物質量が大きくなった。これは、バッグの加熱によりジメチルアセトアミドの放散が促進されたためと考えられる。ジメチルアセトアミドの値は、加熱処理2回以降は減少したが、5回まで行っても0.05 μg を下回らなかった。その他の化学物質は、加熱処理の回数に伴い化学物質量が減少し、シロキサン類では加熱処理4回以降は定量下限値以下となった。本実験では、シロキサン類は加熱処理2回で、フェノールは加熱処理5回で0.05 μg を下回った。TVOCは、加熱処理3回以降はジメチルアセトアミドの値が大半を占めており、ジメチルアセトアミドを除いた化学物質量の合計は加熱処理4回で0.10 μg を下回った。ジメチルアセトアミドは、さらに加熱処理を繰り返すことで低減が見込めるが、長時間にわたる加熱処理と空気交換によるバッグの劣化が懸念された。ジメチルアセトアミド以外の化学物質の低減を目的にすれば、本実験では5回（計5時間）の加熱処理によりJASOの推奨値におおよそ到達できることがわかった。

3-3. バッグの容量による洗浄効果

バッグの容量を30 Lにして実施した加熱処理による化学物質量の変化を図3に示す。加熱なしの状態では、オクタメチルシクロテトラシロキサンを除いて、それぞれの化学物質量が10 Lバッグでの実験と比較して大きい値を示した。放散源であるバッグの表面積が増えたことで化学物質量も増加したと考えられるが、30 Lバッグの表面積 (0.33 m^2) が10 Lバッグの表

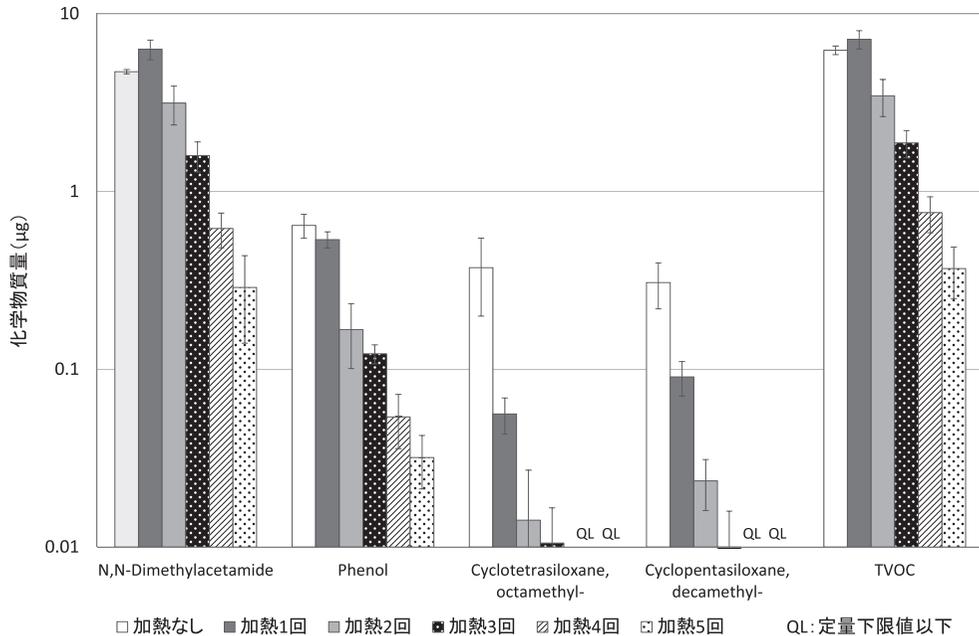


図2 加熱処理による10 Lバッグ内化学物質質量の変化

面積 (0.15 m²) の約2倍を有するのに対して化学物質質量の増加割合はそれぞれ異なり、相関は見られなかった。オクタメチルシクロテトラシロキサンは、加熱なしの状態から0.05 µgを下回った値であった。30 Lバッグにおいても、10 Lバッグと同様に加熱処理により化学物質質量は減少した。本実験では、オクタメチルシクロテトラシロキサンは加熱処理1回より定量下限値を下回り、デカメチルシクロペンタシロキサンは加熱処理3回で0.05 µgを下回った。ただし、JASOが推奨する0.05 µgという値は、10 Lバッグ（窒素ガス充填量5 L）における値であり、異なる容量であればこの値も変動する可能性が考えられるが、本実験では10 Lバッグと同等の推奨値として評価した。

異なる容量のバッグにおける化学物質の減少を比較するために、ここまでの各実験の加熱なし、または空気交換なしの化学物質質量を基準とした各処理回数による化学物質質量の残存する割合を表1に示す。洗浄により定量下限を下回った場合は、化学物質の残存は無視できる程度であるとして0%とした。加熱処理では、加熱1回ではどの化学物質においても10 Lバッグと30 Lバッグで割合が異なるが、加熱2回以降フェノールでは両者が近い割合を示した。ジメチルアセトアミド、デカメチルシクロペンタシロキサンでは、バッグの容量により残存する割合が異なった。しかし、5回の加熱処理後に大きい残存割合を示した30 Lバッグのデカメチルシクロペンタシロキサンで17%、他の化学物質では10 L、30 Lバッグ共に当初の約10%または10%以下となった。バッグ全体の化学物質質量を示すTVOCでも、両バッグ容量の化学物質において10%以下しか残存しておらず、化学物質の低減効果は大きいと言える。対して空気交換のみでは、減少幅が小さかったジメチルアセトアミドやフェノールでは当初の約80%以上が3回の空気交換後でもバッグに残存しており、加熱処理と比較して化学物質の低減効果は小さい。これらの結果から、加熱処理による洗浄の効果はバッグの容量に影響されることなく得られることを確認した。ただし、減少の割合は異なる可能性が示唆された。また、バッグの容量に応じて化学物質質量は変化するため、0.05 µgに達する時間は異なると想定された。

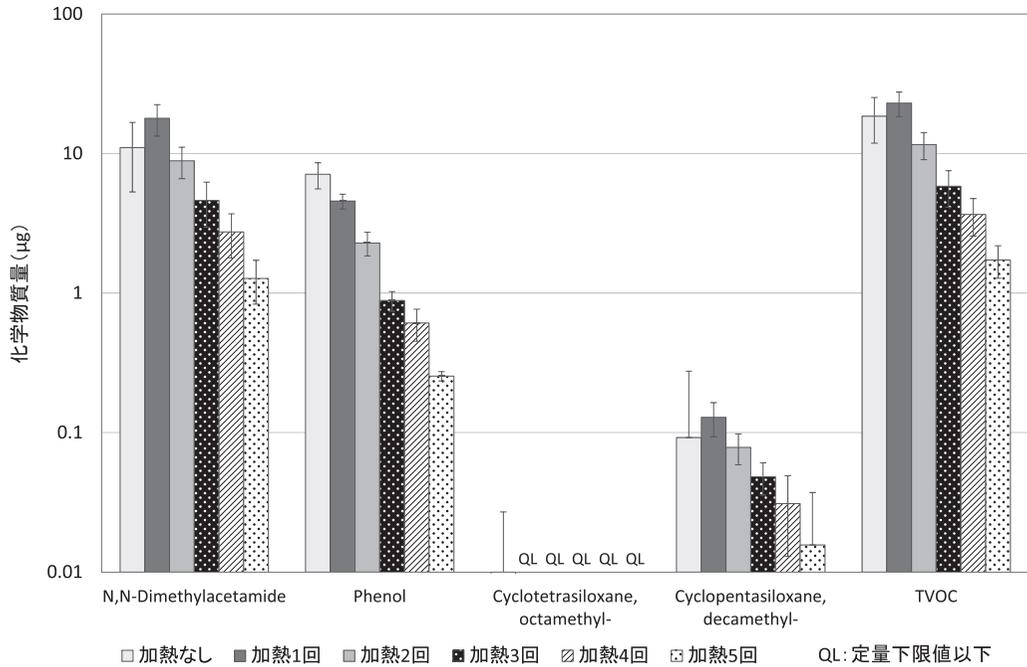


図3 加熱処理による30 L バッグ内化学物質質量の変化

表1 洗浄による化学物質質量の残存割合

(%)

		空気交換		加熱処理				
		1回	3回	1回	2回	3回	4回	5回
10 L バッグ	N,N-Dimethylacetamide	95	89	134	67	34	13	6
	Phenol	84	84	83	26	19	8	5
	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	69	51	15	4	3	0	0
	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	70	56	29	8	3	0	0
	TVOC	91	85	115	55	30	12	6
30 L バッグ	N,N-Dimethylacetamide			163	81	42	25	12
	Phenol			64	32	12	9	4
	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-			0	0	0	0	0
	Cyclopentasiloxane, decamethyl-			140	85	52	34	17
	TVOC			124	62	31	20	9

3-4. 熱圧着によるブランク濃度への影響

熱圧着の前後に検出された主な化学物質とその化学物質質量を図4に示す。どの化学物質も熱圧着前と比べて熱圧着後の化学物質質量が小さい値を示しており、熱圧着による化学物質質量の増加は確認されなかった。熱圧着後の化学物質質量の減少は、結果として実験により「交換」が1回なされたのと同じ状態となったためと考えられる。また、本実験ではベンジルアルコールが検出された。全ての実験で同じ製造元のバッグを用いたが、異なる実験ではバッグのロットも異なったため、ロットなどによっても放散する化学物質には若干の違いがあると考えられた。

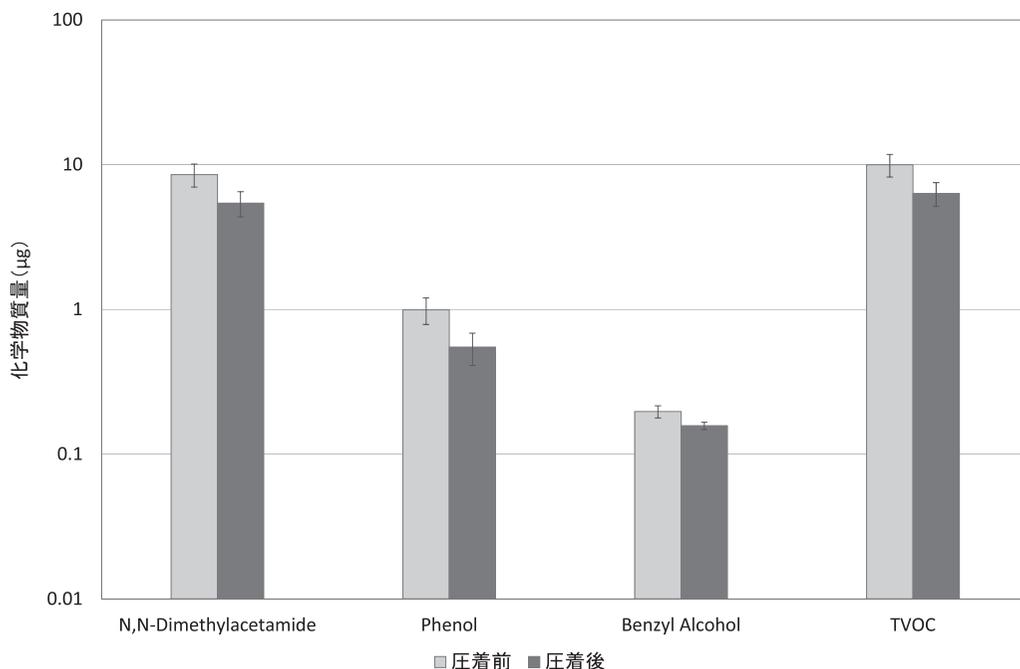


図4 熱圧着前後による10 Lバッグ内化学物質質量の変化

4. まとめ

バッグ法におけるバッグの洗浄による効果について検討した。空気交換のみによるバッグの洗浄は、本実験では空気交換を3回まで実施したが、バッグから放散される化学物質量の減少幅が小さかった。加熱処理によるバッグの洗浄では、本実験では5回（計5時間）の加熱処理により、ジメチルアセトアミド以外の化学物質でJASOが推奨する $0.05 \mu\text{g}$ を下回ることを確認した。また、10 Lと30 Lのバッグでは、バッグの容量に影響されることなく加熱処理によって化学物質量が低減することを確認した。バッグ法で行われるバッグの熱圧着では、化学物質放散の影響は確認されなかった。

これらの結果から、化学物質の低減、すなわちブランク濃度の低減を目的としたバッグの洗浄には加熱処理が有効であることがわかった。繰り返しの加熱処理でも推奨値に到達しなかったジメチルアセトアミドにおいても、加熱なしと比較すれば5回の加熱処理によって90-95%近くが減少しており、加熱処理後であれば分析の妨げとなる量ではないと考えられる。よって、測定対象とする化学物質にもよるが、加熱処理後のジメチルアセトアミドのブランク濃度を把握し、測定にあたるのが現実的な手段と考える。また、バッグの容量や種類、ロットによって放散量や検出される化学物質が異なる可能性があるため、加熱処理の回数や時間は調整が必要である。

バッグ法は利便性が高く、博物館などの現場でも実施しやすい化学物質の測定方法である。試験方法や条件を明確にすることで、より利用しやすい手段として普及することが望める。そのためにも、バッグ法の文化財分野での利用を想定し、今回の結果を踏まえて他の試験条件についても検討を重ねていく予定である。

参考文献

- 1) JIS A1901 2015 : 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ボニル化合物放散測定法—小型チャンバー法
- 2) JIS A1460 2015 : 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
- 3) Bamberger, Joseph A., Howe, Ellen G., Wheeler, George: A variant Oddy test procedure for evaluating material used in storage and display cases, *Studies in Conservation*, 44, 86-90 (1999)
- 4) JASO M902 2018 : 自動車部品 - 内装材 - 揮発性有機化合物 (VOC) 放散測定法、公益社団法人自動車技術会
- 5) 例えば、呂俊民、佐野千絵 : 文化財保存のための保管空間に影響するガス放散体の簡易試験法、*保存科学*、49、139-149 (2010)
- 6) 例えば、Madden, Odile, Hodgkins, Robyn, Heald, Susan: Substituting SPME for noses in the detection and quantification of mothball vapors from textiles in the National Museum of the American Indian collection. Preprints of the International Council of Museums Conservation Committee (ICOM-CC) 17th Triennial Conference, Melbourne, Australia, 2014/9/15-19. ICOM-CC (2014).
- 7) 呂俊民 : 汚染物質の制御、博物館資料保存論、佐野千絵、呂俊民、吉田直人、三浦定俊、みみずく舎、71-71、2010
- 8) 古田嶋智子、犬塚将英 : 桐箱、キリ材から放散する有機酸と鉛金属への影響、*保存科学*、58、41-53、2019
- 9) 達見一、田辺新一、星野邦広、佐藤勝二 : サンプルングバッグを用いた揮発性有機化合物の放散測定に関する研究、*日本建築学会環境系論文集*、73(629)、911-916 (2008)
- 10) 近江アドエアサービス、サンプルングバッグ、<http://www.shoshu.com/service/samplingbag> (2019/12/3参照)
ジーエルサイエンス株式会社、サンプルングバッグ、https://www.gls.co.jp/product/gas_sampling/sampling_bag/01266.html (2019/12/3参照)
- 11) 呂俊民 : 汚染物質の制御、博物館資料保存論、佐野千絵、呂俊民、吉田直人、三浦定俊、みみずく舎、66-67、2010

キーワード : サンプルングバッグ (sampling bag) ; 加熱洗浄 (washing bag by heating) ; 揮発性有機化合物 (volatile organic compounds) ; 総揮発性有機化合物 (total volatile organic compounds)

Effect of Washing Procedure for Emission Test Using Sampling Bags

KOTAJIMA Tomoko and INUZUKA Masahide

Emission test using sampling bags is widely performed in various fields. In museums, the emission test is used for investigation of emission gases from materials and artifacts because it is a simple procedure using portable instruments. However, from bags made of plastics, some chemical substances may be emitted and they may influence the analysis results of emission test. Thus, it is necessary to reduce chemical substances from bags before the test. For this purpose, there are two methods: one method is washing bags by air exchange, and the other is by heating at high temperature. In the present study, effects of these washing methods were investigated.

Many chemical substances were detected by gas chromatograph-mass spectrometry from bags that were not washed. N, N-dimethylacetamide and phenol were strongly detected. Amount of total volatile organic compounds (TVOC) was calculated to confirm the total cleanliness of a bag. In order to evaluate the washing by air exchange, air was exchanged up to three times. As a result, TVOC amount was reduced, but emission amounts of each chemical substance remained above recommended value. For evaluating the washing by heating, bags were heated at 80°C for 1 hour and repeated five times. TVOC amount was reduced with heating times. Emission amounts of each chemical substance except N, N-dimethylacetamide met requirements after heating five times. Also TVOC amount of air in larger bags was reduced by heating as well as that in smaller bags. From these results, it is concluded that washing method by heating is effective in reducing emission from bags.