

大谷幸夫資料 油粘土模型から発生する揮発成分の調査について

千徳 佐和子*、塚田 全彦**

Examination of the Volatile Component emitted from Oil Clay Models of Sachio Otani Collection

SENTOKU Sawako, TSUKADA Masahiko

4 oil clay architectural models of Sachio Otani are in process of becoming parts of the collection of the National Archives of Modern Architecture, Agency for Cultural Affairs. Considering possible risk of volatile component emitted from the models to other materials in the collection, off-gassing from oil clay was investigated using organic acids and ammonia indicators, Oddy test, and gas chromatography mass spectrometry (GC/MS). As results, tarnishing of silver was observed from Oddy test, and methoxyphenyloxime was detected from GC/MS. From this result, the oil clay models are thought to be better stored separate from the collections including silver and copper.

キーワード：大谷幸夫、油粘土模型、揮発成分

Sachio Otani, oil clay model, volatile component

1. はじめに

大谷幸夫 (1924～2013) は東京都出身の建築家で、丹下健三の弟子として「旧東京都庁舎」の設計に携わったことが知られている。代表的な建築は、「国立京都国際会館」、「沖縄コンベンションセンター」、「川崎市河原町高層公営住宅団地」などがある¹。本稿で調査の対象とした模型は、文化庁国立近現代建築資料館 National Archives of Modern Architecture, Agency for Cultural Affairs [NAMA] (以下 NAMA) の寄贈手続き中借用資料で、大谷が作製した「沖縄コンベンションセンター」、「金沢工業大学」、「千葉市美術館」、「ベルコリーヌ南大沢」の、

油粘土を用いて作製された建築模型である。空間イメージが掴みやすくなるため、立体モデルに起こすことは建築家が用いる手法として稀ではないが、紙やスチレンボード等、建築模型に用いられるさまざまな材料が存在するなかで²、油粘土を使用している点は、大谷の設計の特徴である (図1)。

一方、この模型資料の収蔵・保存方法を検討するうえで、たとえば揮発成分が放散する場合には他の所蔵品に及ぼす影響が懸念される。そこで本調査では、資料に使用されている油粘土から放散する揮発成分の有無について、大谷が使用したのと同じ油粘土製品を用いて検証を行った。

2. 実験

油粘土からの揮発成分を調査するにあたり、パッシブインジケータ試験、Oddy 試験、ガスクロマトグラフィー質量分析法の3つの方法を用いて検証を行った。

2.1. パッシブインジケータ試験

パッシブインジケータは、各種対象のガスが存在する際に、インジケータの色が変色することで、そのガスの存在を検出できる³。本調査では、太平洋マテリアル株式会社のアンモニア (CID - 3B) と有機酸 (CID - 80B) の2種類のインジケータを用いて検証を行った。

具体的には、油粘土135gを各インジケータとともに



図1 油粘土による模型：
大谷幸夫 「沖縄コンベンションセンター」
(撮影：寺内朋子 (元・国立近現代建築資料館 研究補佐員))

*東京藝術大学大学院 美術研究科 文化財保存学専攻 保存科学研究室 博士後期課程学生 **同研究室 教授

中板直径142 mm のDuran ガラス製デシケーター内の中板の上に静置し、7日間室温でインジケータの色変化を観察することで、アンモニアと有機酸の放散の有無を検証した(図2)。デシケーターを密閉するグリースには、Dow Corning High Vacuum Grease を用いた。

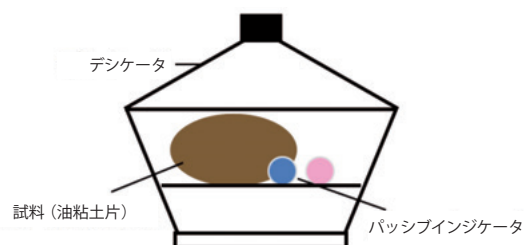


図2 パッシブインジケータ試験の設置方法

2.2. Oddy試験

Oddy 試験は、1973年にイギリス大英博物館で保存科学者の William Andrew Oddy によって考案された加速腐食試験法である。今回の試験では、Bamberger らの方法⁴にならい、図3の設計で行った。

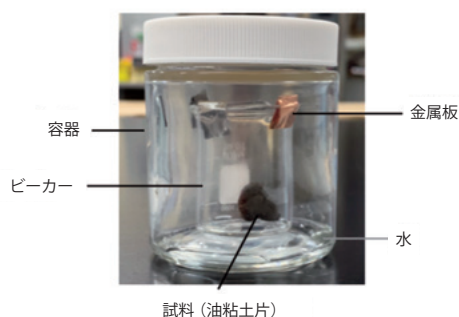


図3 Oddy試験の試験方法 (撮影: 千徳佐和子)

油粘土片2gを20mLのビーカーに入れ、各1cm×2cmに切った銀箔(Sigma-Aldrich 265519-100CM2 厚さ0.025mm)、鉛箔(Good Fellow 7439-92-1 厚さ0.1mm)、銅箔(Aldrich Chemistry 349208-225CM2 厚さ0.025mm)を半分に折り、ビーカーの縁にかけた。このセットをガラス製の容器に入れ、動かないように20mLのビーカーの底にグリースを少量付け、容器に固定した。油粘土が直接水に浸らないように、20mLのビーカーの外側に2mLの水を入れ、ガラス容器の口部天面にグリースを塗り、密閉した。グリースは、パッシブインジケータ試験と同様に、Dow Corning High Vacuum Greaseを用いた。同様の試験体を3つ作製し、60℃のオープンに28日間静

置し、金属箔の腐食の有無を観察することで、揮発成分の金属への影響の有無を検証した。

2.3. ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)

ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)では、熱脱着・熱分解法と固相マイクロ抽出(SPME)法によって、揮発成分の有無を検討した。異なる油粘土試料片を用いて、各種手法3回ずつ測定を行い、その結果から揮発成分の発生の有無を判断した。

熱脱着・熱分解法は、材料の化学的組成の分析に用いられる手法で、特に熱脱着法は物質から発生する揮発成分を調べるために広く用いられる手法である。試験材料から発生する揮発成分を熱脱着で、試験材料そのものの成分を熱分解法で分析することが可能で、これらを行って行う測定法をダブルショット法という場合もある。今回は、この方法で油粘土片の分析を行った。熱脱着・熱分解の条件を以下に示す。

熱脱着温度: 40℃(0.5分保持)から20℃/分で250℃

まで昇温(3分保持)(トータル14分)

熱分解温度: 550℃(0.5分保持)

いずれもGC/MSとのインターフェース温度は320℃、測定条件は以下の通り。

ガスクロマトグラフ注入口温度: 320℃

キャリアーガス: ヘリウム

注入口: スプリットモード

スプリット比: 15:1

キャリアーガス流量: 1.0 ml/min (コンスタント・フロー・モード)

カラム: DB5MS、30 m x 250 μm x 0.25 μm (Agilent Technologies)

オープン温度: 40℃(2分保持)から10℃/分で320℃まで昇温(20分保持)

インターフェース温度: 280℃

イオン源温度: 230℃

四重極温度: 150℃

質量スキャン範囲: 30 = 550 amu

溶媒待ち時間: 2.5 min

SPME法も、熱脱着法に並んで物質から発生する揮発成分を調べるのに広く用いられる手法であり、室温で揮発成分を濃縮して捕集できるので、博物館環境に最も近い状態で発生する揮発成分を検証することがで

きる。本試験では、40 mL のバイアルに 10 g、100 mL のバイアルに 20 g の油粘土片を入れ(表1)、パラフィルムをかぶせ揮発成分の蓄積を行った。蓄積は、室温で7日以上行うことが推奨されている⁵が、本試験では22日間行った。蓄積後、DVB/CAR/PDMS ファイバー(SUPELCO 社製)を用い、ファイバーを250℃にて1時間コンディショニングした後に、60分間室温でサンプリングを行った。サンプリングの際は、パラフィルムを外し、バイアルのセプタムに針を刺して吸着を行った。GC/MS による測定は、下記以外は熱脱着・熱分解と同じ。

注入口温度：250℃
脱着時間：2分
注入口：スプリットレスモード
オープン温度：40℃(保持5分)から10℃/分で250℃まで昇温(20分保持)

表 1 GC/MS 測定試料の条件

熱脱着・熱分解		SPME		
試験	試料採取箇所	試験	バイアル大きさ (mL)	粘土量 (g)
1	粘土内部	1	40	10
2	粘土内部	2	40	10
3	粘土外部	3	100	20

3. 結果

3.1. パッシブインジケータ試験

パッシブインジケータ試験では、アンモニアと有機酸のインジケータで共に変色は確認されなかった(図4)。

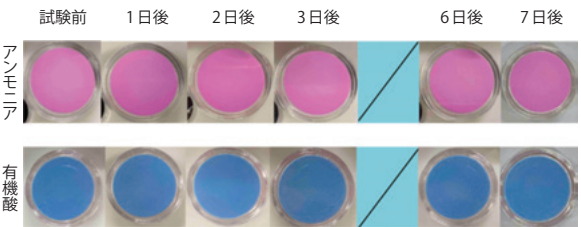


図 4 パッシブインジケータ試験による変色 (撮影：千徳佐和子)

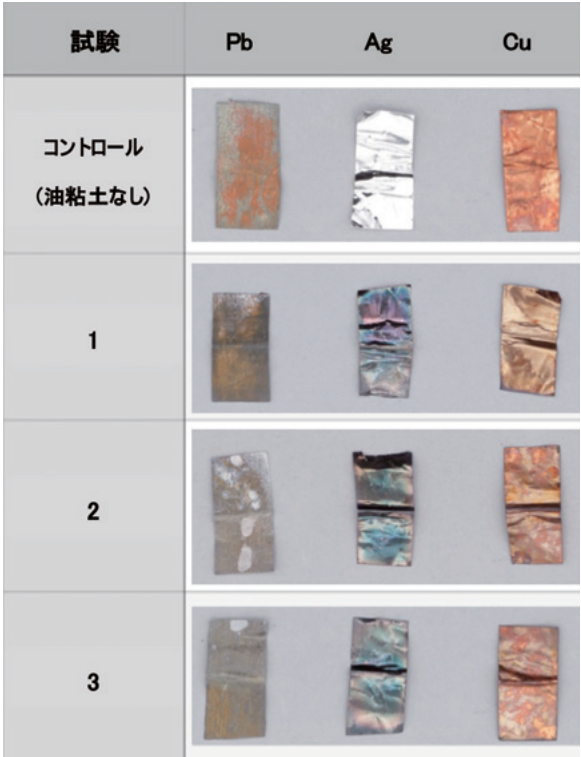
3.2. Oddy試験

Oddy 試験では、表2のような変化が確認された。コントロールと比較すると、銀片に明らかな青色や

紫色の変色が確認されたほか、銅片では暗めの色に変色している様子が確認された。鉛片においても、褐色と白色の変色が確認されたが、同様の変化がコントロールでも確認され、油粘土からの揮発成分による影響ではないと考えられる。

表 2 Oddy 試験による金属片の変色測定試料の条件

(撮影：千徳佐和子)



3.3. ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS)

GC/MS では、図5、6、7のトータル・イオン・クロマトグラム (TIC) が得られた。

熱脱着法や熱分解法では、確認されたピークのほとんどが炭化水素によるものであった(図5、6)。エイコサンやドデカン等の炭素数が多い鎖状炭化水素が多く見られたほか、熱分解法では環状炭化水素のピークも多く確認された(図6)。

一方で、SPME 法では、シロキサンのピークに加え、エタノールやアセトン、メトキシフェニルオキシムのピークが確認された(図7)。また、物質の特定には至らなかったが、3回行った測定で共通して分子量77の物質のピークが確認された。試験1と比較して、試験2のクロマトグラムの強度が非常に低かったが、これは、試験2は試験開封後、3日経過してからサンプリングを行ったことによると考えられる。

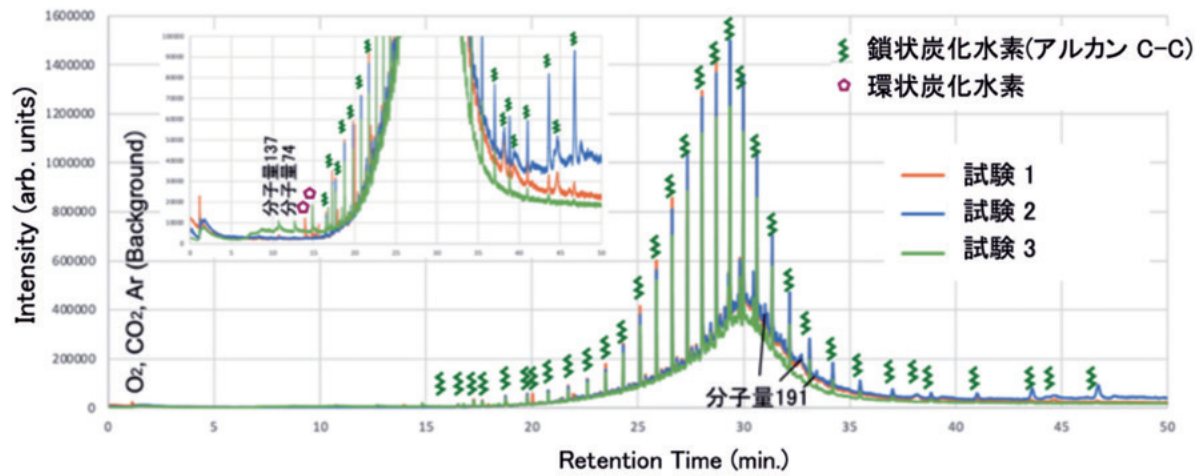


図5 GC/MS 熱脱着法によるトータル・イオン・クロマトグラム

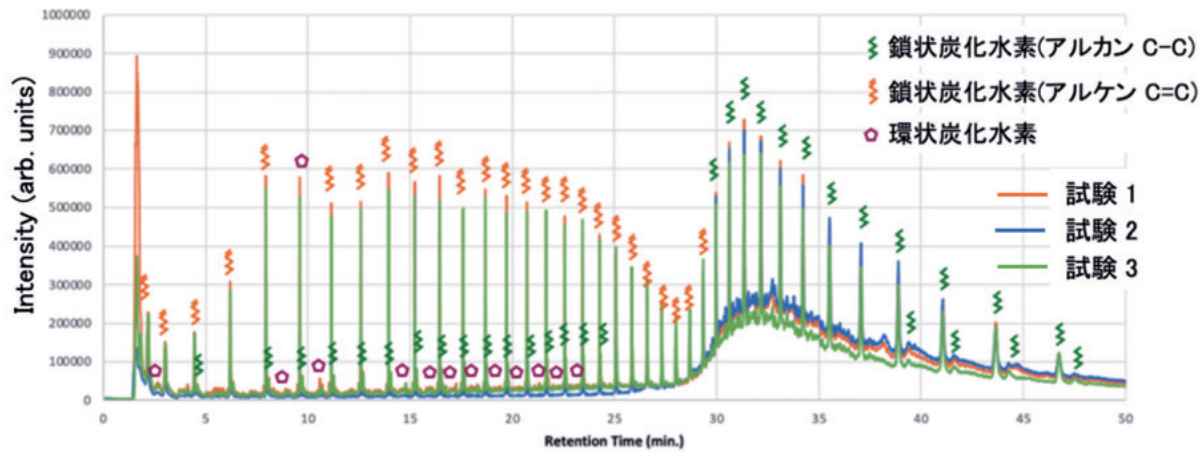


図6 GC/MS 熱分解法によるトータル・イオン・クロマトグラム

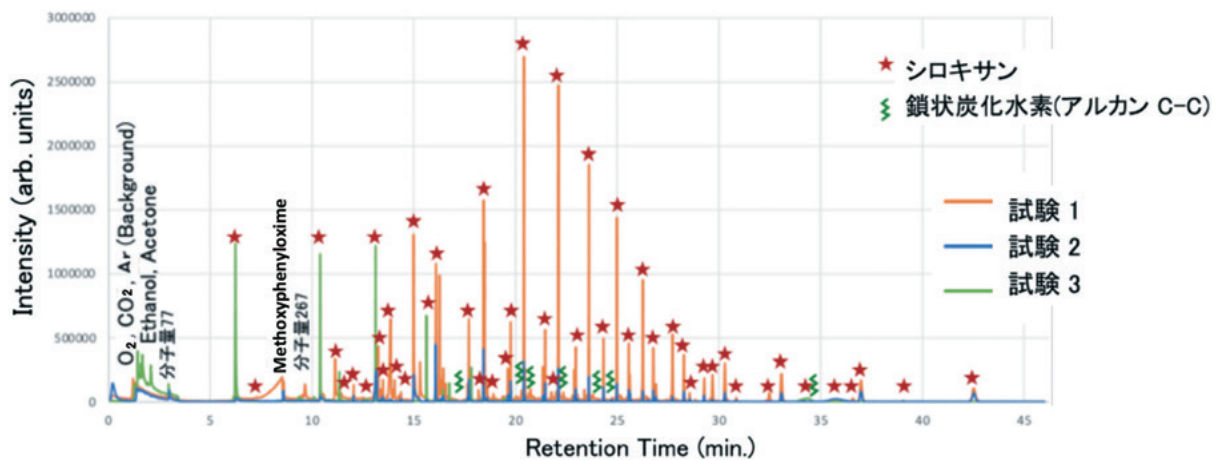


図7 GC/MS SPME 法によるトータル・イオン・クロマトグラム

4. 考察

GC/MS の SPME 法で確認されたシロキサンは、SPME ファイバーのコーティングやバイアルのセプタムに由来すると考えられ、油粘土片から揮発しているものである可能性は低い。また、エタノールとアセトン は SPME 法の試験3のバイアルからサンプリングした測定では確認されたが、熱脱着法や熱分解法も含めて、その他の結果からは確認されなかったため、油粘土片由来ではなく、容器等を洗浄した際の残留物由来であると考えられる。一方で、熱脱着法や熱分解法で検出され、SPME 法でも一部検出された炭化水素のピークは、油粘土由来である可能性が高く、主に粘土に含まれる機械油やワックスに由来すると考えられる。これらのうち、沸点が260℃以下の物質は世界保健機関 (WHO) が「揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds : VOC)」と定義する空気汚染物質に分類される。

パッシブインジケータの変色が確認されなかったことから、油粘土からアンモニアや有機酸が発生している可能性は低いと考えられる。この結果は、GC/MS で酢酸などの有機酸が検出されなかった結果と一致している。酢酸が発生した場合、鉛が白色化することなどが影響として報告されているが、今回の Oddy 試験では、鉛片で変色は確認されたものの、コントロールでも同様の変色が確認されていることから、これらの変色が油粘土から発生する揮発成分に由来するとは断定し難い。試験後、酢酸やアンモニア臭は確認されなかった。

一方で、Oddy 試験では銀片に青色や紫色の変色が見られたことから、油粘土片の土成分や機械油由来の還元型硫黄化合物 (reduced sulfur compounds) が揮発している可能性が考えられる⁶。GC/MS による分析では硫黄化合物は検出されなかったが、硫化水素や硫化カルボニルなどは GC/MS では検出しにくく、銀はこれらの還元型硫黄化合物の影響を受けやすい材料であり、ppt オーダーの濃度でも銀に変色を生じ得ることも報告されている⁷。銀が青色になるメカニズムは解明されていない部分も多く、他の物質が原因となっている可能性は考えられるが、いずれにおいても、GC/MS で原因物質と考えられるピークが検出されなかったことから、濃度は低いと考えられる。Oddy 試験体を回収する際も、いわゆる「硫黄臭」は確認されなかった。

銅片が暗めの色に変色している様子が Oddy 試験で確認された。銀が変色した原因と同じ物質による影響の可能性も考えられるが、GC/MS の SPME 法でメトキシフェニルオキシムが検出されたことから、その影響である可能性も考えられる。オキシム類は、たとえば

一部の液状シリコンゴム等が硬化する際に発生するガスであり、銅の腐食を起こすことが報告されている⁸。

5. 調査報告まとめ

今回の調査から、油粘土片から炭化水素とメトキシフェニルオキシムが揮発成分として放散することがわかった。炭化水素は他の資料への影響は少ないと考えられる一方で、オキシム類は Oddy 試験でも確認されたように、銅を含有する資料の腐食を発生させる可能性が考えられる。さらに、物質は特定できなかったものの、銀が明らかな青色や紫色の変色を起こしたことから、銀を含有する資料の近くでは保管しないことが望ましい。たとえば、銀塩紙なども銀と同様に還元型硫黄化合物などによって変色や褪色を起こすことが報告されているので⁹、注意が必要である。

参考文献

- 1) 大谷幸夫, 日本美術年鑑, 平成26年版, p.447, 2014
- 2) 成瀬大治: 建築模型, グラフィック社, p.117-136, 1980
- 3) 有機酸・アンモニア検知用パッシブインジケータ, 株式会社内外テクノス. <http://eco2019.naigai-technos.co.jp/pdf/GLosv8kAuY1377221861.pdf> 【2023年9月4日閲覧】
- 4) Joseph Bamberger, Ellen Howe, George Wheeler: A Variant Oddy Test Procedure for Evaluation Materials used in Storage and Display Cases, *Studies in Conservation*, 44, p. 86-90, 1999
- 5) Katherine Curran, Mark Underhill, Lorraine Gibson: The Development of a SPME-GC/MS Method for the Analysis of VOC Emissions from Historic Plastic and Rubber Materials. *Microchemical Journal*, 2015
- 6) Lyndsie Selwyn: *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservative Professional*, CCI, 2004
- 7) Hubertus Ankersmit, Norman Tennent, Simon Watts: *Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulphide in the Museum Environment — Part 1, Atmospheric Environment*, 39, p. 695-707, 2005
- 8) 液状シリコンゴム, 信越シリコン, 2023 https://www.silicone.jp/catalog/pdf/LiquidSiliconeRubbers-ind_J.pdf 【2023年9月4日閲覧】
- 9) Gawain Weaver: *A Guide to Fiber-Base Gelatin Silver Print Condition and Deterioration*. Advanced Residency Program in Photograph Conservation, p. 10-11, 2008

(2024年8月26日原稿受理)