水損被災資料由来の揮発成分についてⅢ

―真空凍結乾燥法の問題点と対処―

及　川　　規・芳　賀　文　絵・森　谷　　朱（東北歴史博物館）

1．はじめに
2．真空凍結乾燥した水損紙資料の二次処理
3．二次処理した水損紙資料の空気質
4．エチルベンゼン、キシレン、2-エチル-1-ヘキサノール等について
5．まとめ

1．はじめに

東日本大震災発災以降、筆者らは被災した文化財施設とその被災資料を保管している施設の空気環境、被災資料由来の揮発成分等について継続して調査している[1)]。水損紙資料の保存処置を実施する中で、乾燥処理法のちがいによって被災資料の状態が異なり、真空凍結乾燥（FD）資料では自然乾燥に比較して多くの揮発成分が検出され、特に洪水被災資料では多量の有機酸類が残存し、資料への影響が懸念されることなどを報告した[2)]。今回、多くの揮発成分が残存するFD処理資料に、再度清浄空気通風など二次的な処理を施し、その効果を調査したので報告する。

2．真空凍結乾燥した水損紙資料の二次処理

二次処理は、清浄な空気を通風して揮発成分の放散を促す「清浄空気通風（CD）」と、加熱水蒸気で除去する「飽和水蒸気加熱脱臭（SD）」を行った。

2.1　対象資料

対象資料として、津波は東日本大震災、洪水は2004年台風23号の水損紙資料のFD処理資料群を用いた。対象資料の概要を表１に示した。津波被災資料はFD処理資料をそのまま二次処理して比較した。洪水被災資料は、FD処理資料を３群に分け、２群は二次処理（CD、SD）に供した。１群は対照として非処理とした。

2.2　清浄空気通風（CD）

対象資料をステンレスバットに入れ、それを軟質塩ビフィルムで被覆したステンレスシェルフ（４段、210×90×45cm）に設置した。

シェルフの上部にケミカル除去フィルタ（有機成分用、酸成分用、アルカリ成分用の３種、日本無機㈱）を装着したフィルタファンユニット（日本無機㈱）を設置した。この装置で、清浄空気をファン直下風速0.3 m/s、60日間通風した（図１）。

2.3　飽和水蒸気加熱脱臭（SD）

洪水被災資料について実施した。対象資料をレーヨン紙で養生し、市販の調理用蒸し器（オブジェ蒸し器、φ25cm、OJ8-3、宮崎製作所、鉄芯三層鋼、サイズ357×258×244mm）の上鍋に入れ、水を入れて沸騰させ、IH調理器（ZOJIRUSHI、EZ-HG26）で加熱した。蒸し器から蒸気が出るようにして30分処理した（図２）[3)]。

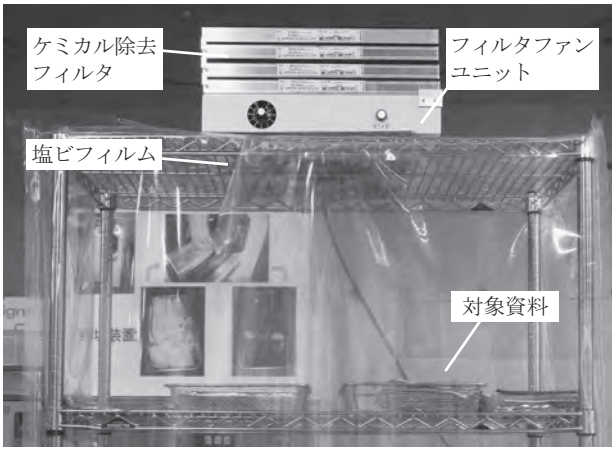


図１　清浄空気通風装置

図２　飽和水蒸気加熱脱臭

３．二次処理した水損紙資料の空気質

3.1　集気と分析方法

対象資料をポリフッ化ビニリデンガスバッグ（30L）に入れ、活性炭フィルターを通した窒素ガス（24L）を封入し28日間室温で静置した。

集気した揮発成分は、超純水捕集-イオンクロマト法、TENAX管捕集-質量検出器付ガスクロマト法で分析した。臭気強度は筆者らの官能試験により６段階（相対強度　０＝ほぼなし、１＝感知できる、２＝わずか、３＝弱、４＝中、５＝強）で評価した。

3.2　測定結果と考察

臭気強度および定量分析結果を表２に示した。洪水FD処理資料については、参考として、FD処理後再度水に浸漬しスクウェルチ法で乾燥したもの（WS）も比較した。

臭気は、いずれの二次処理でも十分に低下した。通常の取り扱いでは問題ないレベルである。脱臭効果は、［WS］＞ CD ＞ SD だった（WS処理は参考のため［　］で示した。以下同じ）。

定量分析結果では、酢酸は、津波被災資料では二次処理前でもかなり小さい値を示した。空間の基準値[4]のほぼ１/10程度であった。そのため、CD処理による減少量は小さかった。洪水被災資料は、二次処理前ではきわめて大きな値を示した。基準値の15倍であった。これは二次処理により著しく減少した。除去効果は［WS］＞ CD ＞ SDの順で大きかった。

ギ酸は洪水被災資料からのみ検出された。やはり二次処理前は基準値の30倍近くと非常に大きな値を示した。二次処理後は大幅に減少したが、SD処理では基準値をわずかに上回った。除去効果は、［WS］≒ CD ＞ SDの順で大きかった。

アンモニアは、元々少量で基準値以下だったが、SD以外の二次処理によりさらに減少した。SD処理では増加した値を示しているが、誤差の範囲と考えている。除去効果は、CD ＞［WS］＞ SDである。

揮発性有機化合物（VOC）の総量（TVOC）は、津波被災資料、洪水被災資料とも、二次処理前は非常に大きな値を示した。これらはいずれの二次処理でも減少し、除去効果は［WS］＞ CD ＞ SDだった。

二次処理前後の揮発成分のGC-MSスペクトルを、津波被災資料については図３に、洪水被災資料については図４に示した。二次処理前は、自身の劣化または他資料に影響を与える可能性のある成分として、津波被災資料ではアルデヒド類やアルコール類が、洪水被災資料では有機酸類が多く検出されていた。また筆者らが被災特異成分として着目している2-エチル-1-ヘキサノール（2E1H）や、洪水被災資料では防虫剤由来と推定しているパラジクロロベンゼン（pDCB）も検出された。

津波被災資料のCD処理（津FC）では、ほとんどの成分が減少していたが保持時間（RT）14分前後の炭化水素（エチルベンゼン=EB、キシレン=Xy）が残存した。洪水被災でも、CD処理（洪FC）ではRT 13分以下の有機酸類およびRT 15分以上の成分が除去されたが、津波被災と同様にEB等は残存したままだった。SD処理（洪FS）ではRT 13分以下の成分は除去されたが、やはりEB、Xyをはじめとする RT 13分以上の炭化水素に加え2E1HやpDCB等も残存した。WS処理（洪FW）は、SD処理と組成が類似していた。

疎水性のpDCBや炭化水素類は水を用いるSD処理やWS処理では効果が小さかったためと考えている。

CD処理ではこれらの疎水性の成分も効果的に除去した。

以上の結果から、一度FD処理した資料に対する二次処理は、迅速性では主たる工程が30分程度で

終了するSD処理が優れているが、処理に長期間を要するものの効果・簡便性を考慮するとCD処理が有効と考える。

4．エチルベンゼン、キシレン、2-エチル-1-ヘキサノール等について

EBやXyはシックハウス原因物質として厚生労働省で室内濃度の指針値が定められている物質である。通常の建造物の室内揮発成分としてもよく検出され、文化財への影響は小さいと考えていたことから、これまであまり重視してこなかった。しかし今回の調査では、二次処理後の資料からもこれらが多く検出された。

今回の資料で共通しているのは、いずれも水損被害を受けFD処理を行っていることであるが、筆者らのこれまでの調査では、水損被災した施設内にはあったものの直接的な水損を受けていない資料やFD処理を行っていない資料からも多く検出される場合があった。そのため、EB等が多く残存する理由は不明であり、今後検討する予定であるが、もし実際にこれらの成分が被災資料に多く残存しており、しかも除去されにくいとすれば、取り扱う人間の安全面から注意が必要である。2E1Hは、室内環境汚染物質として昨今特に問題が顕在化している物質で、筆者らは、被災した文化財施設で多く検出され、被災資料に吸着しその一時保管施設で再放出される物質として着目[5]していた。これに対してはCD処理は有効だったが、一方で、やはり保管空間濃度に留意する必要がある。

5．まとめ

FD処理は、大量の水損紙資料を比較的短時間で一時保管に適した状態にできるので、応急処置としては非常に有効である。しかし、特に洪水被災では、大量の有機酸が残存している場合も多く、これを密封保管すると資料自身に対して影響を与える可能性がある。また、開放下では他資料に影響を与える可能性もある。そのため水損被災資料は、一度、FD処理など応急処置が完了した後、一段落した段階で二次的処理を実施することが強く望まれる。方法としては、長時間を要すがCD処理が簡便で効果も高い。また被災資料にはEBなどシックハウス原因物質が吸着している可能性があり、取り扱いにおいてはその点にも注意を要する。今後これらについて精査し、被災文化財保全の一助にできればと考えている。

謝辞

本研究を進めるにあたり筑波大学教授　松井敏也氏、国立歴史民俗博物館特任准教授　天野真志氏、神戸大学准教授　松下正和氏、東北大学助教　安田容子氏、日本無機株式会社に多大なご協力をいただきました。記して謝意を表します。

本研究の一部は科学研究費補助金（基盤A）［課題番号26242021］により行われた。

【註】

1）松井敏也、及川規、河崎衣美、跡見洋祐、増田竜司、中島文男、新沼仁、芳賀英実「津波により被災した博物館の空気質調査－石巻文化センターの事例－」『文化財保存修復学会第34回大会研究発表要旨集』（2012）p.36

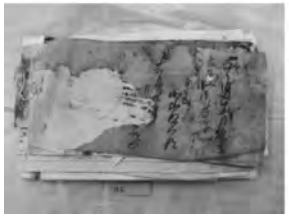
2）及川規、芳賀文絵、松井敏也、河崎衣美、天野真志、栗原駿一、伏見拓朗「乾燥方法・災害種別の異なる被災水損資料の揮発成分について」『文化財保存修復学会第39回大会研究発表要旨集』（2017）p.26

3）松下正和、天野真志、内田俊秀「飽和水蒸気加熱による汚損古文書の脱臭」『文化財保存修復学会第39回大会研究発表要旨集』（2017）p.158

4）佐野千絵、呂俊民、吉田直人、三浦定俊「空気質の望ましい基準値」『博物館資料保存論』（みみずく舎、2010）p.66

5）及川規、芳賀文絵「津波被災文化財施設・被災資料保管施設の空気環境とその文化財材質への影響－2-エチル-1-ヘキサノールについて－」『東北歴史博物館研究紀要17』（2016）p.49

表１　対象資料の概要

資料番号(略号)	津F	洪F	洪FC	洪FS	洪FW
災害種別	津波(2011. 3. 11)	洪水(台風2004. 10. 20)	洪水(台風2004. 10. 20)	洪水(台風2004. 10. 20)	洪水(台風2004. 10. 20)
写真					
救出時の状況(時期)	2012. 7. 10 被災１年４月後	台風(2004. 10. 20) 2004. 11. 7 被災19日後	台風(2004. 10. 20) 2004. 11. 7 被災19日後	台風(2004. 10. 20) 2004. 11. 7 被災19日後	台風(2004. 10. 20) 2004. 11. 7 被災19日後
(場所)	避難施設	浸水建物(倉B)内	浸水建物(倉B)内	浸水建物(倉B)内	浸水建物(倉B)内
(状態)	湿潤(ｸﾘｱﾌｧｲﾙ中)	湿潤	湿潤	湿潤	湿潤
乾燥処置までの保管法	凍結	凍結	凍結	凍結	凍結
乾燥法*1	FD	FD(2005. 4, 推定)	FD(2005. 4, 推定)	FD(2005. 4, 推定)	FD(2005. 4, 推定)
その他(乾燥後の処置等)*2	−	くん蒸	くん蒸	くん蒸	くん蒸→水洗→AD
分析時までの保管法*3	密封+脱酸素（20日）	ﾋﾞﾆｰﾙ袋+文書箱	ﾋﾞﾆｰﾙ袋+文書箱	ﾋﾞﾆｰﾙ袋+文書箱	薄葉紙+文書箱
分析時の状態（臭気）	わずか(古書臭)	中(発酵臭)	中(発酵臭)	中(発酵臭)	わずか(古書臭)
(汚損度)	大	中	中	中	
分析時重量(g)	229	118	296	98	313

*1 FD=真空凍結乾燥　*2「−」=特になし，くん蒸=酸化エチレン，*3 密封+脱酸素=ガス不透性フィルム+脱酸素剤（水分中立型）

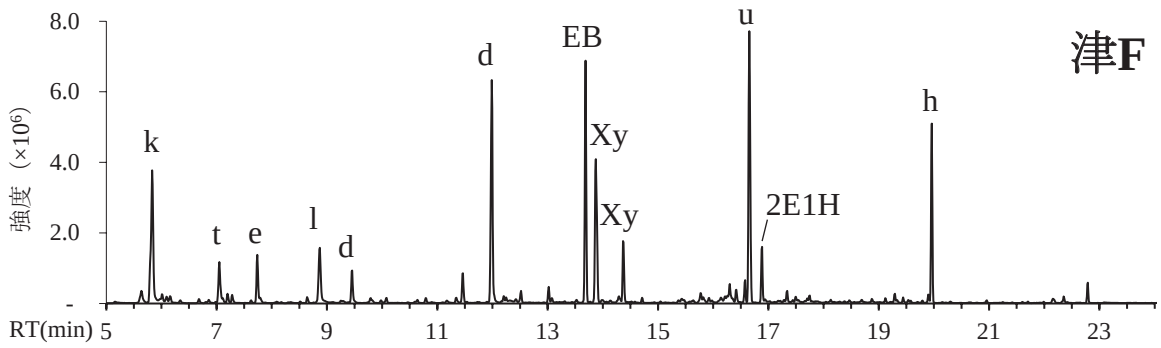
表２　津波被災・洪水被災それぞれの真空凍結乾燥処置資料の二次処理前後の空気質定量分析結果*1

災害種別	津波		洪水			参考	
資料記号	津 F	津 FC	洪 F	洪 FC	洪 FS	洪 FW	
二次処理*2	なし	CD	なし	CD	SD	WS	基準値*3
臭気強度	感知できる	ほぼなし	中	感知できる	わずか	感知できる	
酢酸　μg/m^3	44.9	40.2	6,981.3	80.7	963.4	7.4	430
ギ酸　μg/m^3	ND	ND	561.2	ND	32.6	ND	20
アンモニア μg/m^3	3.9	ND	16.2	3.4	20.2	10.6	22
TVOC μg/m^3	2,703.9	306.9	1,369.0	354.7	754.8	224.0	-

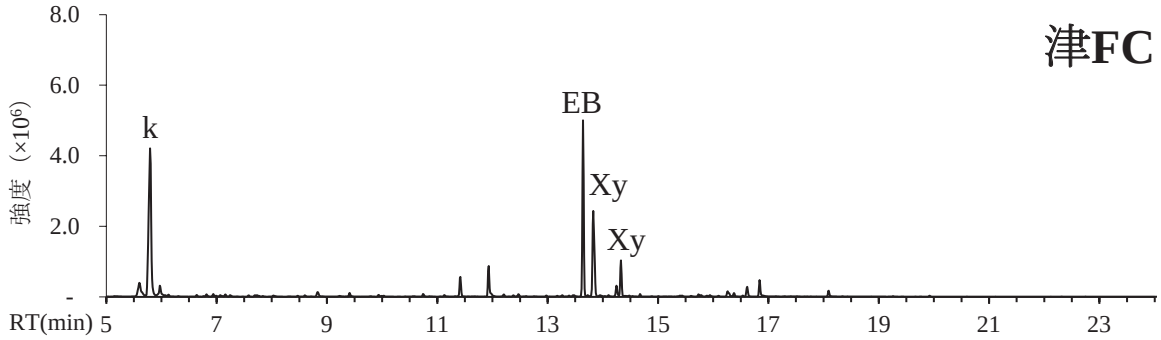
*1 酢酸，ギ酸，アンモニア，TVOC について，各資料重量を 100 g に換算した値で示した

*2 CD=清浄空気通風，SD=飽和水蒸気加熱脱臭，参考 WS=水洗してスクウェルチ法で乾燥

*3 空気質の望ましい基準値：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，2010) p66



(a) 二次処理前

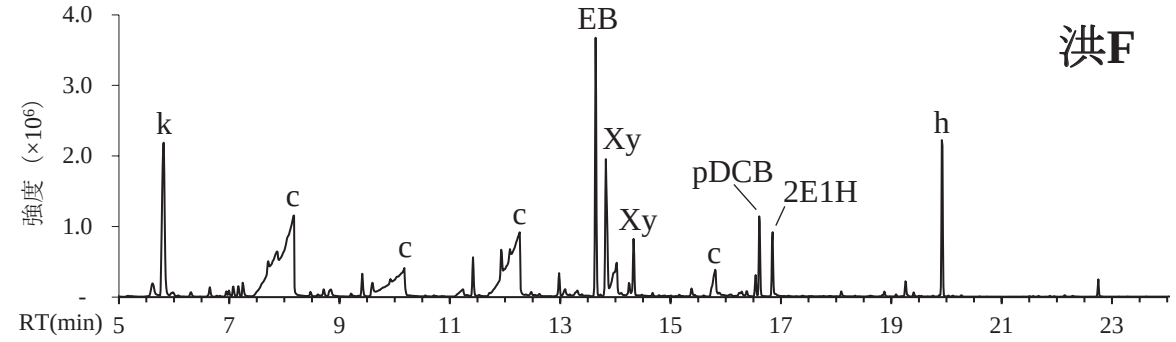


(b) 二次処理後：清浄空気通風

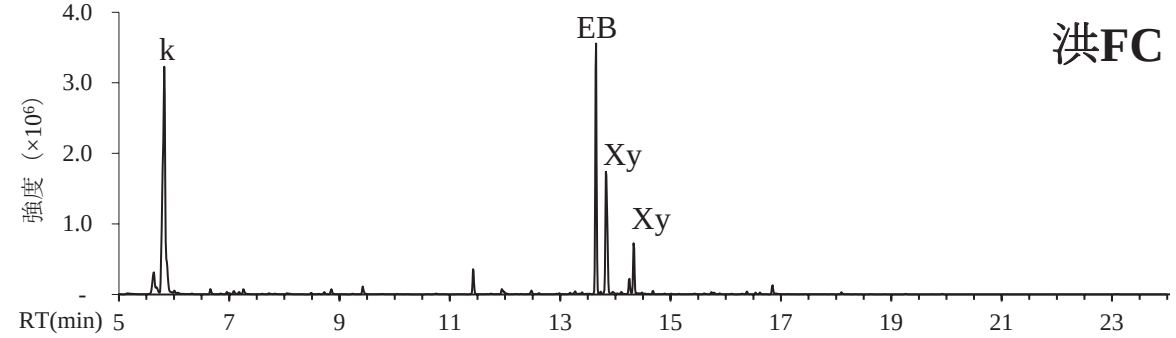
図３　津波被災真空凍結乾燥処置資料の二次処理前後の GC-MS スペクトル

c＝有機酸類，d＝アルデヒド類，e＝エステル類，h＝炭化水素類，k＝ケトン類，l＝アルコール類，t＝その他，u＝不明物質

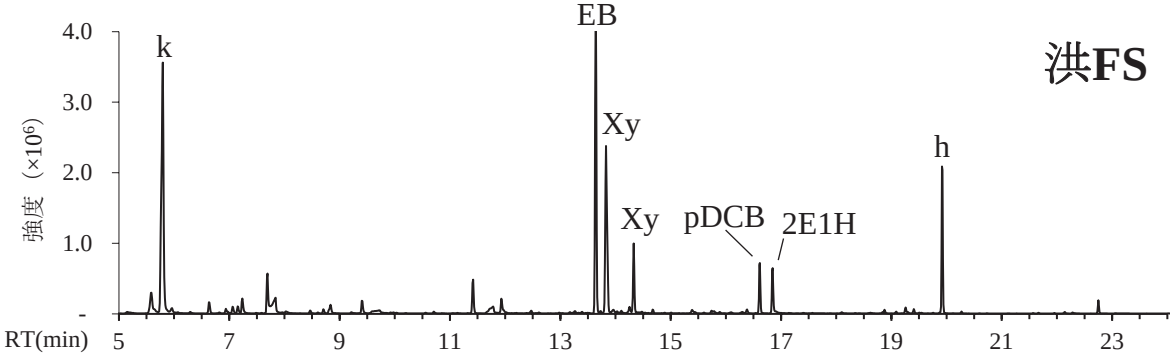
2E1H＝2-エチル-1-ヘキサノール，EB＝エチルベンゼン，Xy＝キシレン



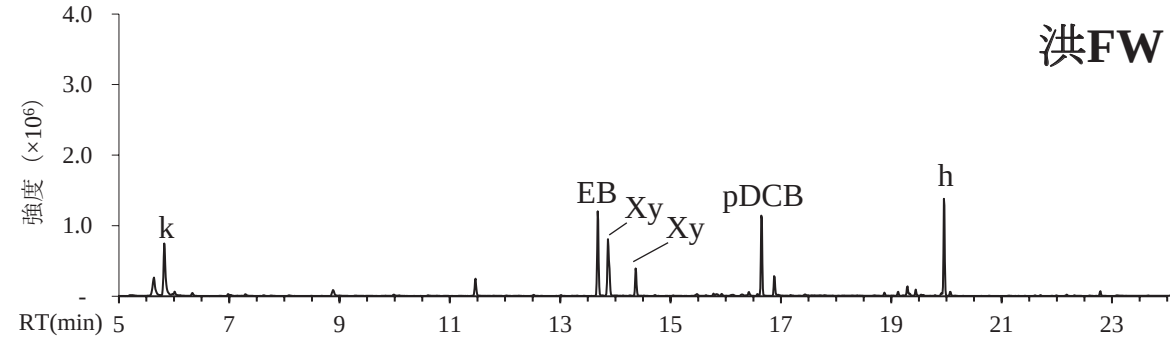
(a) 二次処理前



(b) 二次処理後：清浄空気通風



(c) 二次処理後：飽和水蒸気加熱脱臭



(d) 参考：真空凍結乾燥処理後，水洗しスクウェルチ法で乾燥

図４　洪水被災真空凍結乾燥処置資料の二次処理前後のGC-MSスペクトル

c＝有機酸類，h＝炭化水素類，k＝ケトン，

2E1H＝2-エチル-1-ヘキサノール，EB＝エチルベンゼン，pDCB＝パラジクロロベンゼン，Xy＝キシレン