

被災物の保存処理

－簡便な臭気抑制法の検討とその揮発成分への影響－

及川 規・森谷 朱（東北歴史博物館）

-
- 1. はじめに
 - 2. 対象資料と方法
-

- 3. 結果と考察
 - 4. おわりに
-

1. はじめに

近年、災害が頻発し防災教育の重要性はますます高まっている。東日本大震災から今年（2021年）で10年となり、震災遺構や震災伝承施設の整備が進み、防災教育の拠点となっている。

「災害の痕跡をとどめる『もの』（以下、被災物）」の展示は自然災害の実態と脅威を示し、永く記憶にとどめるアイテムとして非常に有用な資料である。筆者らは上記のような施設で被災物がどのように展示・保存されているかを調査し、多くの施設では被災物に対し特段の処理を施すことなく展示しており、資料の劣化の進行や臭気などいくつか問題が生じていることを報告した¹⁾。

被災物の種類はきわめて多い。規模の観点では小型資料（書籍、小型家電、日用品など）、中型資料（机、椅子、家電など）、大型資料（車両、下駄箱、黒板など）、遺構（学校等建造物など）まで幅広い。材質の面では紙・繊維、プラスチックなどの有機質、金属やセラミックなどの無機質、そしてそれらの複合品など多様である。被災の態様としても土砂、水損（河川、海水、汚水、ヘドロ）、焼損などさまざまである。それらの中から今回、「小型・紙・津波」の被災資料を対象として検討することとした。

この種の被災紙資料の問題点は、発ガスの影響（人に対しては臭気、他資料に対しては有機酸、VOC等による変質）と資料の剥落（自身の毀損、他資料・周辺の汚損）などである。そこでまず、発ガスの簡便な抑制法について検討した。

2. 対象資料と方法

東日本大震災で津波被災した和本を対象とした。資料の概要を表1に示した。

2.1 臭気抑制処理

できるだけ簡便な方法という観点から、1) 水に浸漬するだけで洗浄はせず、水溶性成分のみ除去する方法（蒸留水浸漬法）、2) 臭気成分に作用する薬剤を吹きつけ発ガスを抑制する方法（薬剤法）の2系統を検討した。薬剤として、シクロデキストリン（CD）、過酸化水素（HP）、次亜塩素酸ナトリウム（SH）の各水溶液を用いた（表2）。

蒸留水浸漬法ではステンレスバットに對象資料を入れ蒸留水（1L）を加え、2時間放置し、黄色に変色した蒸留水を廃液し、新たに蒸留水1Lに1時間浸漬したあと取り上げ、自然乾燥（2日）、送風乾燥（1時間）した。

薬剤法では、対象資料を約45°に傾けた状態で、約10cmの距離から、片面30回均等に噴霧した。30分自然乾燥した後、裏面を同様に処理した。天・地・小口・背も約3cmの距離から3～5回噴霧した。噴霧量は各薬剤とも当該水溶液の重量で約20gだった。噴霧後2日間自然乾燥した。

2.2 挥発成分分析

処理資料と非処理資料（対照）について揮発成分分析を行った。試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4週間室温で静置した。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。

3. 結果と考察

結果を表3に示した。蒸留水浸漬資料(DW)は特異な挙動を示した。まず集氣中にガスバック内の窒素量が著しく減少した。また処理前後の臭質がカビ臭から発酵臭に変化し、強度もわずかに強まった。DW以外の資料では臭気強度はわずかに弱まったように感じられたが大きな差は認められなかった。

揮発成分の量・組成は予想と異なる点が多かった。酢酸、ギ酸、アンモニアはすべての臭気抑制処理で非処理(NT)より増加した。TVOCもCDでわずかに減少したが、それ以外では増加した。

酢酸は、HPやSHなど酸化剤での増加が特徴的だった。酸化など化学変化、微生物の活性化に伴う産生物の変化など複合的要因によると考えている。これについては処理濃度によって制御できる可能性があり検討課題の一つである。

しかし同じ有機酸であるギ酸では挙動が異なった。酸化剤系でも増加はしたが、DWで著しく多かった。また酢酸量との比も特徴的だった。これまでの筆者らの調査ではほとんどの場合、酢酸:ギ酸はほぼ10:1であったが(今回のHP、SH、CDもこれに近い値だった)、DWでは2:1とギ酸の割合が非常に高かった。アンモニアもDWで特異的に高い値を示した。

また揮発組成でも大きな変化が認められた。GC-MSスペクトルを図1に示した。多数の揮発成分の中から4成分に着目した。③エチルベンゼンはこれまでの筆者らの調査でほぼ必ず検出される成分である。由来については現在調査中であるが一般の建造物・居住空間に常在する成分であることからその吸着によるものと推定している²⁾。また④パラジクロロベンゼンは防虫剤由来で、いずれも元々の保管環境に依存したものと考えている。②ヘキサナールは被災資料でしばしば検出される物質であり、文化財材質への影響が認められる物質である。

処理後の資料の揮発成分を分析すると、新たに非処理では検出されなかった①ブタナール誘導体が検出された。これは②ヘキサナールより文化財材質への影響が大きい物質³⁾なので資料自身や周辺資料

に影響を与えるリスクが増大したことになる。

筆者らは臭気原因物質は微生物由来の可能性を指摘⁴⁾していたが、今回の組成変化が特にDWで顕著で、集氣中にガスバッグ中の窒素が著しく減少し、アンモニア量も顕著に増大した事実は、窒素固定菌等の微生物による可能性が高いことを改めて支持したものと考えている。

今回の処理の中ではCDでわずかにTVOCの減少が認められたものの、いずれも良好な結果とは言いがたかった。今回のような方法での臭気抑制を目指す場合、薬剤濃度など処理条件の抜本的な検討が必要である。

さらに今回の調査から、十分な洗浄を伴わないウェットクリーニングは逆効果になる場合があることが明らかになった。この知見は、被災資料のみならず、通常の資料においてもウェットクリーニングを行う上での留意点になるものと考える。

4. おわりに

被災物の展示・保存上の問題点の中で臭気に着目し、その簡便な抑制方法を検討した。水溶性の汚損成分を抽出除去(洗浄はしない)する方法と、臭気抑制薬剤を吹きつける方法を検討したが、揮発成分の観点では逆効果になるものが多く、今回的方法は不適で、薬剤濃度等、処理条件の大幅な見直しが必要であると結論された。

一方、被災資料自体の状態については1)臭気は微生物由来の可能性が高い、2)水分の供与により揮発成分組成が変化し、文化財材質に影響を与える物質の量が増加する場合がある、3)ウェットクリーニングに際しては微生物を含め汚損を十分に除去することが重要である(水分供与により微生物が活性化し劣化を促進する可能性があるため)などの知見を得た。

今後は、もう一つの問題点である剥落の防止も視野に新たな手法を検討する予定である。

本研究の一部は科学研究費補助金(基盤C)[課題番号18K01095]により行われた。

表1 対象資料の概要*1

資料番号	1 (た1-2①)	2 (た1-2②)	3 (た1-2③)	4 (た1-2④)	5 (た1-2⑤)
重量 (g)	85.4	61.6	59.5	67.7	38.4
臭気強度*2	中	中	中	中	中
臭質*2	カビ臭	カビ臭	カビ臭	カビ臭	カビ臭

*1 東日本大震災(2011.3.11)で被災し 2013 年(震災 2 年後)発見され凍結保管していたものを 2014 年真空凍結乾燥処理し 2020 年 5 冊固定していたものを分離 *2 筆者らの官能評価による

表2 臭気抑制処理薬剤

種類	記号	属性	残存性	濃度*1
シクロデキストリン	CD	6-10 個のグルコースが環状に結合したグルコースオリゴマー (α , β , γ)。分子内に疎水的空洞をもち種々の分子を取り込み包接化合物を形成する。市販消臭剤にも使用されている。	あり	α , β , γ の等重量混合物 3 %
過酸化水素	HP	酸化剤。文書資料のカビ処理などに用いられる。	なし	1 %
次亜塩素酸ナトリウム	SH	酸化剤。被災資料の安定化処理、微生物の増殖抑制に用いられる。	あり	500 ppm

*1 HP, SH については実際に文化財分野で使用されている濃度

表3 臭気抑制処理

資料番号	1 (た1-2①)	2 (た1-2②)	3 (た1-2③)	4 (た1-2④)	5 (た1-2⑤)
臭気固定処理	なし	蒸留水浸漬	シクロデキストリン	過酸化水素水	次亜塩素酸ナトリウム
処理記号	NT	DW	CD	HP	SH
臭気強度*1	中(変化なし)	わずかに強まる	わずかに弱まる	わずかに弱まる	わずかに弱まる
臭質*1	カビ臭(変化なし)	発酵臭	カビ臭(変化なし)	カビ臭(変化なし)	カビ臭(変化なし)
酢酸 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	25.7	57.3	48.7	158.2	109.5
ギ酸 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2.3	24.8	6.7	13.3	13.0
アンモニア $\mu\text{g}/\text{m}^3$	59.7	250.4	82.3	91.6	127.8
TVOC*1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	901.2	1,280.6	843.4	1,151.5	1,486.3
特記事項	集気中にガスバッグ内の窒素量が著しく減少した				

*1 筆者らの官能評価に(相対評価) *2 挥発性有機化合物(VOC)総量

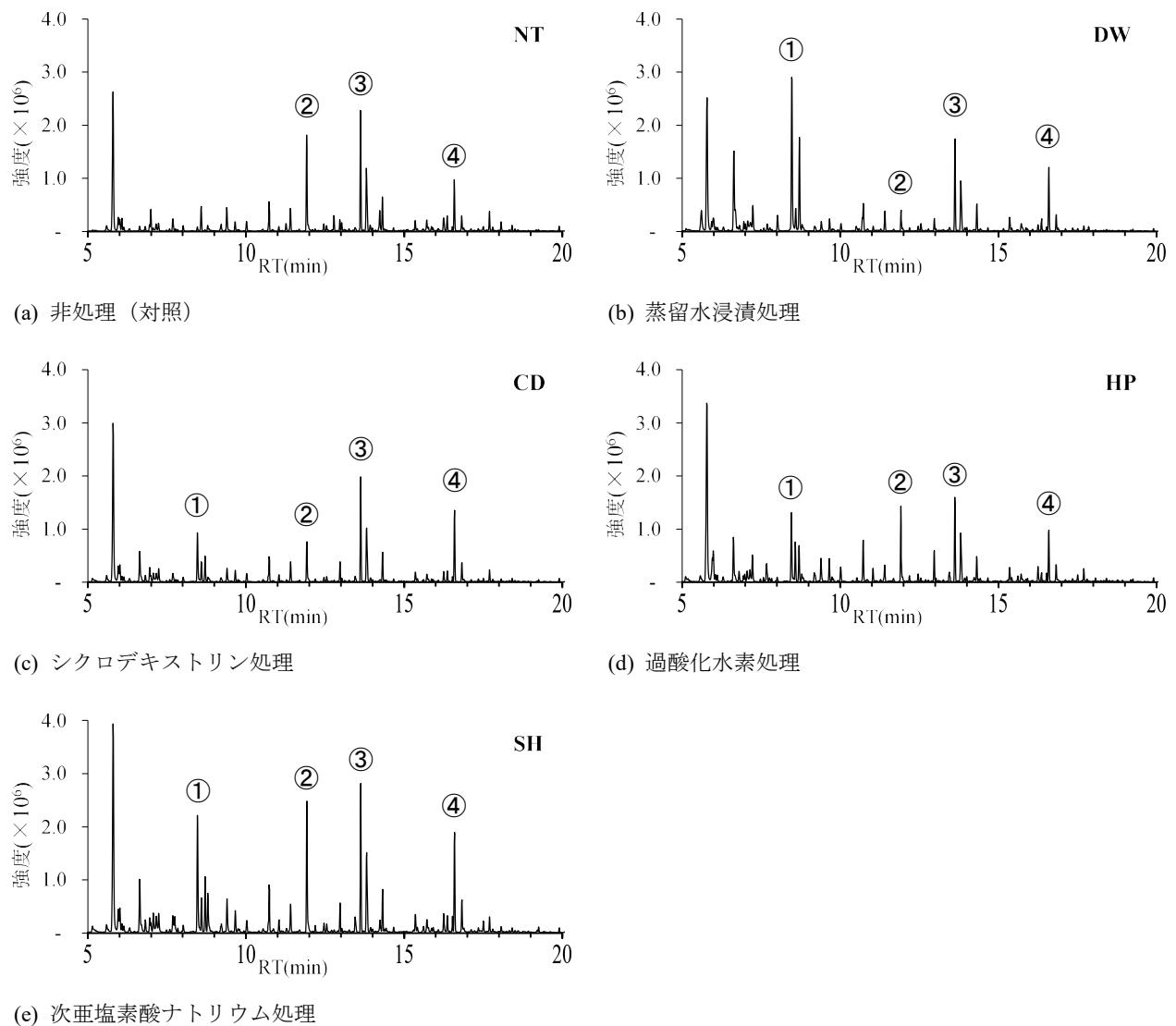


図1 臭気抑制処理資料のGC-MSスペクトル

①ブタナール誘導体 (3メチルブタナール) ②ヘキサナール ③エチルベンゼン ④パラジクロロベンゼン

【註】

- 1) 森谷朱, 及川規, 芳賀文絵「東日本大震災の被災物について-収集・保管・展示の現状-」『東北歴史博物館研究紀要20』(2019)p. 73. など
- 2) 及川規, 芳賀文絵, 森谷朱「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-」『東北歴史博物館研究紀要21』(2020)p. 29.
- 3) 及川規, 芳賀文絵「水損被災資料由来の揮発成分について 1-異臭原因物質と高濃度下におけるその文化財材質への影響-」『東北歴史博物館研究紀要18』(2017)p. 71.
- 4) 及川規, 芳賀文絵, 森谷朱「水損被災資料由来の揮発成分について-乾燥法・災害種別のちがいによる差異-」『東北歴史博物館研究紀要19』(2018)p. 85.