

平成 30 年 5 月 9 日現在

機関番号：82620

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K01141

研究課題名(和文) 津波被災文書資料から発生するにおい物質の同定とその対策

研究課題名(英文) Identification of out-gases from tsunami-muddy documents and their dealings

研究代表者

佐野 千絵 (Sano, Chie)

独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・保存科学研究センター・部長等

研究者番号：40215885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：津波被災紙資料処置後資料から発生する悪臭成分を同定し、処置工程の問題点を改良した。脱ガス成分を分析し、処理水の簡易アンモニウムイオン濃度、pH、細菌数、タンパク残留、簡易硫化物イオン濃度、塩化物イオン濃度測定を行った。被災資料から発生する悪臭物質は、酪酸など低級カルボン酸、硫化物、アンモニアであった。

脱塩促進の目的で水温を高く設定し微生物繁殖に有利な温度帯(30～37℃)が8時間続き、水中の細菌量は水浸20時間後には2～5桁増加した。中性洗剤の洗浄前後で、洗浄前は一般的に土壌に棲息する細菌、洗浄後には皮膚の常在菌であった。処理水の塩化物濃度から初回の水浸でほぼ脱塩できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Malodorous substances were generated from the documents damaged by the tsunami in 2011 during the stabilization treatment and storage. To improve the treatment process, the water used for treatment was sampled at each step and measured ammonia ion concentration, sulfide ion concentration, chloride ion concentration, pH, bacterial content, and residual protein amount. The malodorous substances were carboxylic acids such as butyric acid, sulfides and ammonia gas.

As the temperature of the water used for the treatment was raised for the purpose of quick desalination, it was found that the temperature favorable for microbial growth lasted 8 hours. The amount of bacteria in the treated water became 100 times to 100000 times after 20 hours immersion. Before cleaning the documents with neutral detergent, soil bacteria were mainly found. After washing, skin resident bacteria accounted for the majority. It was found that most of the salt escaped by dipping in water once.

研究分野：文化財保存環境学

キーワード：悪臭 津波被災 文書 タンパク質分解 汚泥 細菌 脱塩 水浸時間

1. 研究開始当初の背景

水損した文書は、冷凍庫があれば水を切ったあとビニール袋に入れ凍結させ、次の処置を待つ。被災資料が多量の場合、乾燥させ、泥をはらった状態で、経過を見つつ一時保管する場合もあるが、救出された時点で土砂に覆われ、カビが発生し腐朽が進んでいる。ここまでが応急処置である。地下鉄工事によって地盤が崩れ所蔵資料が水没したケルン市歴史文書館の倒壊事故では、1館のみの事故であり被災資料の95%が救出されたが、そのうち35%が重度から中等度の損傷を受けたとされる。救出された被災資料はまず冷凍庫で凍結し、解凍後に洗浄、整形しつつ凍結真空乾燥、という順に処置されているが、救出の遅れた資料ほど腐朽の影響は大きいという。

応急処置の後、より長期の収蔵に耐えられるように安定化処置を行う。「安定化処理とは、津波などの災害で被災した文化財資料が、資料内部に残留した塩類や汚泥、あるいは黴や細菌などによって短期間の内に劣化するのを防止するため、それらの残留物質を除去するために行う脱塩、洗浄、殺菌などの必要最小限の処置のことを言う。」と神庭は定義している¹⁾。脱塩のほか「ぬめり」と悪臭の除去が重要とされ、慎重に濃度を定め次亜塩素酸ナトリウムに短時間つけることで、微生物の影響による文化財の劣化を確実に止める、と述べている。

実際には悪臭を放つ資料も多い²⁾。処置を進めていくうちにだんだんと臭うようになること、また護岸工事をしていない豊かな漁場から内陸へ進んだ津波で被災した資料ほど、強い臭気を持つ傾向があると、被災資料の処置にあたった岩手県立博物館学芸部首席専門学芸員 赤沼英男氏(研究協力者)は述べた。そのため、「搬入された被災資料は、館内環境汚染防止のため、館内空調とは独立し、換気が容易」な場所に一次的に保管された³⁾。

河川氾濫や内水氾濫など、水害が多発している異常気象の下で、多量の被災資料を一次的に救出・保管し、次の安定化処置までの期間を待つ「保管場所」の必要条件を明らかにするうえで、温湿度の安定、カビ繁殖の防止に加えて、有害ガスやにおい発生の有無、その発生速度と必要な換気量の見積もりが必要である。またこれまでの安定化処置で臭気のない状態に戻っているのか、検証が必要である。

そのためには、これまで国内外で検討されたことのない被災資料の臭気について、悪臭物質の同定、原因物質の想定と確認、悪臭物質の発生速度の把握、および悪臭物質の除去方法について、総合的に研究する必要がある。

2. 研究の目的

東北地方太平洋沖地震では、津波によって文書を含む多種多様な文化財が被災した。報

告書などにはほとんど書かれていないが、水損被災した資料には臭気がある。臭気のある資料は被災していない収蔵物と同一の保管場所に収納するわけにはいかず、この問題の解決は保管場所の確保の面で緊急の課題である。これまで国内外で検討されたことのない被災資料の臭気について、悪臭物質の同定、悪臭の元となる原料物質の想定と確認、悪臭物質の発生速度の把握、および悪臭物質の除去方法について総合的に研究し、水損被災資料の一次保管場所、安定化処理後の一時保管場所の必要条件の解明に資する

3. 研究の方法

岩手県立博物館において、レスキュー後に乾燥させただけの資料、泥等の汚れ落として処置を止めた資料、応急処置後、安定化処置など、各段階で保管されている津波被災資料群について、資料を包んでいた不織紙に、着色、臭気のあるものを数点選び、薄葉紙を取り換えて不織紙ごと採取した。着色は大別して黒、黄～橙色で、いずれも不快臭がし、書籍であれば天地、小口部分の直上に生じており、紙資料から揮発性物質が発生してできた汚れと推定された。

不織紙サンプルをテドラバッグ 3L に封入し、窒素ガスで満たして室温で1日静置した後、捕集管 Tenax-TA を接続し、ポンプで0.2mL/分で5分間吸引し、計1Lの臭気ガスを3回捕集した。この脱気作業を2回繰り返した。その後、不織紙サンプルを室温でテドラバッグ内にて保管し、約1年後に再試験した。捕集管を熱脱離-ガスクロマトグラフ質量分析を行い、不織紙からの揮発性物質を分析した。カルボン酸の標準試料を用いた。

4. 研究成果

採取直後の不織紙からは酢酸、プロピオン酸、酪酸が多量に検出されたが、1年後には、検出されるガス種類・量ともに減少した。この分析方法では硫黄系化学物質が検出できないこともあり、健康上問題になるガスは検出されなかった。

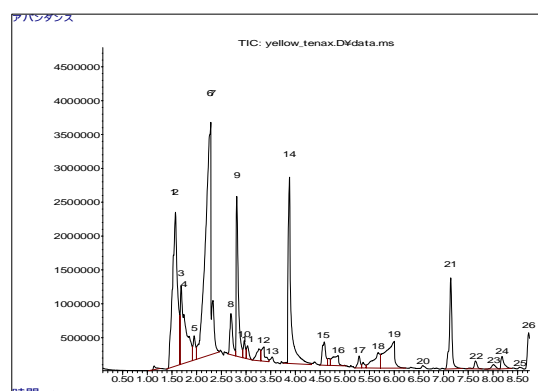


図1 悪臭のある不織紙サンプルからの脱ガス成分の同定

多数の臭気物質が検出されたが、繰り返しの脱気で減衰すること、親水性物質であることから、対処として作業者は作業着・活性炭マスクを装着、作業場所は頻繁に換気が必要とわかった。

資料を包んでいた不織布からの脱ガス成分の分析を進め、被災資料から発生する悪臭物質は、酪酸など低級カルボン酸、硫化物(化学形不明)、アンモニアが主であった。これらの物質は汚泥中の有機物の嫌気性発酵で生じたと推定される。

悪臭物質を低減するための対策として、一次洗浄で十分にタンパク質を除去すること、また処置ごとに生物汚れの程度を監視していくことが有効と考えた。また処理工程中の水について簡易アンモニウムイオン濃度測定、pH測定、生物的汚れの評価、タンパク残留測定、簡易硫化物イオン濃度測定を行った。得られた結果を主成分分析すると、残留タンパク質量と微生物量の二要因で説明できることがわかった。

脱塩、洗浄を目的とした安定化処置工程において、微生物がどのように関与しているか解明するため、微生物種類、微生物量推移を把握した。



図2 水浸による脱塩の様子

各工程中の処置水のサンプリングを実施し、また処置中の溶存酸素量と水温のモニタリングを実施した。また水質等の改善のため、タンパク汚れ除去フィルターの効果、アンモニア除去のためのゼオライトの効果、空気バブリングによる溶存酸素量改善効果について検証した。

被災後1年以内に設定した安定化処置工程では、脱塩を促進する目的で水温を高くしていた(約45℃)が、そのため6月の修理施設内水槽では、微生物繁殖に有利な温度帯(30~37℃)が8時間続く状態になっていたことがわかった。その影響か、水中の細菌量は水浸20時間後には2~5桁増加した。

中性洗剤での洗浄前後で増殖する細菌群は異なり、洗浄前は一般的に土壌に棲息する細菌が多く、洗浄後には皮膚の常在菌が多い傾向が認められた。洗浄水に含まれる塩化物濃度から、初回の水浸でほとんどの塩が抜け

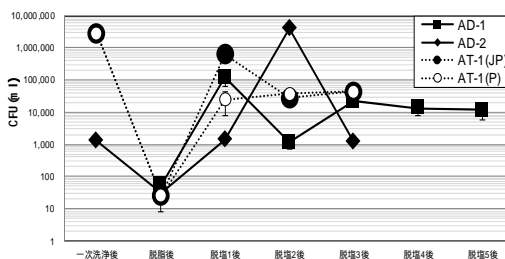


図3 洗浄水中の細菌数の推移

AD: 被災後乾燥させ、除塵後に処置開始
AT: すでに処置したが、悪臭のある資料
浸漬時間はいずれも各工程 16~24 時間

て、短時間・数回の水戦場で塩化物イオンの除去としては十分であることが確認できた。

以上の研究結果から安定化処置工程は、泥汚れが残った資料は別扱いにすると良いこと、一般的には水浸時間は3時間で十分であること、プレ洗浄 洗剤を使用した洗浄 すぎの3工程で微生物増殖なく脱塩できることがわかり、処置にかかる時間を大幅に短縮できた。また、すみやかな乾燥が臭気発生予防には重要であることが明らかになった。

以上の研究成果から、安定化処置にかかる時間が8日から最短で2日に短縮できた。岩手県内での被災資料約50万点のうち、安定化処置を始めて7年間で26万点がすでに処置されたが、単純な紙の文書であれば、ほぼ同数の残りの文書を約2年で処置できる目途がつき、社会的に大きなインパクトとなった。

しかし、著者の書き込みがあったり、インクの固定が良くない地方紙資料、繊細な写真を掲載した学術資料など、単純な水浸処置では安定化できない資料がまだ多数残っている。これらの資料に対して、新たな処置方法の開発が現場から要望されている。

引用文献

- 1) (神庭ほか、津波被災資料の安定化処理 - 陸前高田市立博物館の取り組み、文化財保存修復学会大会、2014)
- 2) 『2011.3.11 平成の大津波被害と博物館 - 被災資料の再生を目指して』、岩手県立博物館/昭和女子大学光葉博物館、2013
- 3) 赤沼英男、1 救出活動における環境整備、収蔵環境の整備、『岩手県立博物館調査研究報告書』 第30冊、p18、2014

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3件)

内田優花、佐野千絵、赤沼英男：津波被災紙資料洗浄水の分析 - 塩化物イオン濃度と細菌数 -、保存科学、169-179(2018) 査読あり

<http://www.tobunken.go.jp/~ccr/pdf/57/5714.pdf>

佐野千絵、内田優花、赤沼英男：津波被災紙資料から発生する臭気の原因と発生メカニズムの推定、保存科学、56、121-133

(2017) 査読あり

<http://www.tobunken.go.jp/~ccr/pdf/56/5610.pdf>

内田優花、佐野千絵、赤沼英男：津波被災紙資料における ATP + AMP 拭き取り検査の活用、保存科学、56、113-120(2017) 査読あり

<http://www.tobunken.go.jp/~ccr/pdf/56/5609.pdf>

〔学会発表〕(計 3 件)

内田優花、佐野千絵、赤沼英男：津波被災紙資料から発生する臭気について - 安定化作業中の処理水の分析、日本文化財科学会第 34 回大会、東北芸術工科大学、2017 年

佐野千絵、内田優花：津波被災紙資料から発生する臭気の同定とその対策、日本文化財科学会第 33 回大会、奈良大学、2016 年

内田優花、佐野千絵：岩手県津波被災紙資料の表面清浄度調査方法の検討、日本文化財科学会第 33 回大会、奈良大学、2016 年

〔図書〕(計 1 件)

内田優花、佐野千絵：資料の汚染状態把握を目的とした簡易試験法、『安定化処理大津波被災文化財保存修復技術連携プロジェクト 2018 増補版』 / 津波により被災した文化財の保存修復技術の構築と専門機関の連携に関するプロジェクト実行委員会、赤沼英男・鈴木まほろ編集、2018 年、pp.77-80

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐野 千絵 (SANO, Chie)

独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・保存科学研究センター・センター長

研究者番号：40215885

(2) 研究協力者

内田 優花 (UCHIDA, Yuka)

赤沼 英男 (AKANUMA Hideo)