

# 津波被災資料由来の異臭について 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 —

及 川 規 (東北歴史博物館)

芳 賀 文 絵 (東北歴史博物館)

1. はじめに	3.2 異臭成分単独での銅への影響
2. 被災資料由来異臭成分の分析	3.3 異臭成分の文化財材質への影響の評価
3. 被災資料由来異臭成分の文化財材質への影響	4. まとめ
3.1 異臭成分 8 種混合による文化財材質への影響	

## 1. はじめに

筆者らはこれまで東日本大震災で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調査してきた<sup>1,6)</sup>。被災直後、被災施設では、通常の収蔵庫では検出されない成分も含め多種多様な成分が大量に検出され、それらの多くは一定期間を経ると減少するが、2-エチル-1-ヘキサノールなど一部の成分が長期間残存すること、それらは資料に吸着し、その保管場所で再放出する可能性があることを示した<sup>7,8)</sup>。

一方、被災資料の一部に、乾燥処置後、異臭を発生し長期間消失しない資料が存在する。

そのような資料は、取り扱う人間に対する影響(安全性、作業性)に加え、異臭成分自体が当該資料や周辺資料に与える影響が懸念される。

前者は、所定の規格のマスクの着用、ドラフトや専用ブース内での作業することで防御が可能だが、後者は、影響を与えるとすればその除去、さらに異臭を発生する資料は通常密封保管しているため保管法の是非について再検討するなど、何らかの対策が必要になる。

それらのリスク評価と対策立案の基礎データとするため本研究を企画した。

そこでまず異臭成分の同定を行うこととした。

これまで異臭の分析を試みていたが、成分量がきわめて微量のため、明確な結果は得られてい

なかった。しかし今回、におい嗅ぎ質量検出器付ガスクロマトグラフ (GC-MS) 分析法を用いることで、異臭成分を同定できた。

さらに異臭成分が文化財材質へ与える影響についても調査した。

本稿ではこれらの結果の一部について報告する。

## 2. 被災資料由来異臭成分の分析

異臭を発生する津波被災資料(和本、ガス不透過性フィルム中に密封保管)について、異臭成分の分析を行った。当該資料は、以前、ガゼット袋に封入し、清浄空気下、0.5L/min、30min、DNPH管にサンプリングして、高速液体クロマト法(島津LC-10ADvp))による分析(以下、「別法」)を試みたが、きわめて低濃度のため、異臭成分と推定される物質として検出されたのはアセトアルデヒドとヘキサノールだけで、他の成分については不明であった。

そこで今回、新たな方法として、まず官能試験として資料全体の臭気について臭気判定士による評価を行った後、におい嗅ぎGC-MS法により分析を試みた。

### 1) 材料と方法

a) 試料：津波被災資料(22×16×12cm、図1)。3年間所蔵者の蔵で被災状態のまま保管され、救出して冷凍保管していた。それを真空凍結乾燥処理、ドライクリーニングを行い、ガス不透過性フィルム中



図1 分析試料

に脱酸素剤とともに保管していた。

b) 官能試験：臭気判定士による試料全体の臭気評価を行った。

c) におい嗅ぎGC-MS法

分析条件を表1に示した。

官能試験後、試料を20Lサンプリングバッグに入れ、乾燥窒素を約20L封入し、約48時間静置した。その後、自動濃縮装置によりバッグ内のガス1000mLを濃縮捕集し、濃縮成分をGC-MS装置により分析した。分離されたそれぞれの成分について臭気判定士が官能試験を行い、臭質、臭気強度を評価した。

## 2) 結果と考察

官能試験ではカビ様臭と腐敗臭の混合臭と判断された。

におい嗅ぎGC-MS分析の結果を表2、図2・3に示した。

33成分が検出された。その中で臭気強度が1以上のものは12成分だった。成分を属性で分類するとアルデヒド類が8種と大半を占めた。それ以外はベンゼン誘導体2種、ケトン類1種、スルフィド類1種であった。

異臭は臭気強度の強いアルデヒド類やジメチルスルフィドの複合臭と結論された。

成分番号10番や14番などはきわめて臭気強度は強いが、量的には微量であり、臭気強度と成分量には相関はなく、臭気大=揮発量大とはならないことを確認した。

アルデヒド類やジアセチルは、有機質の酸化分解、腐敗やそれに付随する微生物の代謝生成物等、化学的・生物的反応など発生源は多様、ジメチルスルフィ

表1 におい嗅ぎGC-MS分析条件

装置	自動濃縮装置：ENTECH 7200 ガスクロマトグラフ：Agilent Technologies 7890 質量分析：Agilent Technologies 5975C MSD 臭い嗅ぎ装置：GERSTEL ODP3
条件	カラム：DB-1 (60m、φ 0.32mm、膜厚1.0μm) キャリアガス：ヘリウム、2.1mL/min イオン化法：EI (電子イオン化) 法 イオン化電圧：70eV

表2 検出成分・臭質・臭気強度

成分	保持時間 (分)	検出成分	臭質*1	臭気強度*2
1	5.42	1,1-ジフルオロエタン	-	0
2	5.46	プロペン	-	0
3	5.63	クロロメタン	-	0
4	5.75	アセトアルデヒド	AR	2
5	5.92	メタノール	-	0
6	6.24	3-メチル-1-ブテン	-	0
7	6.58	エタノール	-	0
8	6.68	2-クロロプロパン	-	0
9	6.74	アセトン	-	0
10	6.98	ジメチルスルフィド	ISKK	4
11	7.10	ジクロロメタン	-	0
12	7.58	イソブチルアルデヒド	SASK	3
13	7.85	メタクロレイン	-	0
14	8.14	ジアセチル	CA	3
15	8.25	ブタノール	SASK	2
16	8.32	トリメチルシラノール	-	0
17	8.54	3-ブテン-2-オール	-	0
18	8.59	2-ブタノン	-	0
19	10.34	3-メチル-2-ブタノン	-	0
20	11.03	1-ヘプテン	-	0
21	11.14	ペンタナール	MASK	3
22	11.33	ヘプタン	-	0
23	12.93	2-メチル-2-(1-メチルエチル)オキシラン	-	0
24	14.69	ヘキサナール	AK	3
25	17.03	エチルベンゼン	-	0
26	17.82	1-ヘキサノール	-	0
27	18.25	ヘプタナール	AK	3
28	21.44	2-ペンチルフラン	-	0
29	21.66	オクタナール	AK	2
30	22.15	ジクロロベンゼン	SN	2
31	24.80	ノナナール	AK	1
32	27.29	ドデカン	-	0
33	30.37	1,2-ジクロロ4,5-ジメトキシ-ベンゼン	KS	2

\*1 臭質：AK=青臭いにおい、AR=アルデヒド臭、CA=チーズ様/油臭、KS=カビ臭、ISKK=磯の香り/腐ったキャベツ様、MAK=むせるような甘酸っぱい焦げ臭、SASK=刺激的な甘酸っぱい焦げ臭、SN=樟脳様

\*2 臭気強度：0=無臭、1=やっと感知できるにおい、2=何のにおいか判る弱いにおい、3=楽に感知できるにおい、4=強いにおい、5=強烈な臭い

ドはプランクトン等海生生物由来、ジクロロベンゼンは保管時に使用していた防虫剤由来と推定している。今後、その詳細について検討する予定である。

今回の調査では、海水由来の異臭成分はジメチルスルフィドだけという結果であった。この成分については、臭気閾値が非常に低く、通常のGC-MS分析では検出されず、濃縮分析をしてはじめて検出された。それも非常に微量である。臭気閾値が非常に低いため臭気・異臭として感じるが、津波（海水）に特有の影響は小さく、一般的な水害資料の問題と大きな差はないのではないかと考えている。

### 3. 被災資料由来異臭成分の文化財材質への影響

同定された異臭成分について、その文化財材質に与える影響を検討した。

同定された異臭成分の中からアルデヒド類 6 種（含有量の多いもの、GC-MS スペクトルのピーク高から推定した）、ジアセチル、ジメチルスルフィドの計 8 種を選定した（異臭試薬、表 3）。

文化財材質として鉄（JIS:SPCC）と銅（JIS:C1100P）の金属 2 種、顔料 3 種（密陀僧、鉛白、鉛丹）を選定し、材質試験片とした。顔料は、実験の再現性を高めるため、それぞれの主成分に相当する特級試薬を用いた。異臭試薬と材質試験片を密閉容器に入れて変化を観察した。はじめに 8 種混合で、次に影響が認められた材質を対象に異臭成分単独での影響を調査した。

#### 3.1. 異臭成分 8 種混合による文化財材質への影響

##### 1) 材料と方法

###### a) 材質試験片

金属試験片（40 × 20 × 1 mm）は使用直前に両面をエメリー紙で 400 番 → 600 番 → 800 番の順で研磨し、アセトン中で 5 分間超音波洗浄して使用した。

顔料は特級試薬（関東化学）を X 線回折測定用スライドガラスのくぼみ（20 × 15 × 0.2 mm、または 20 × 20 × 0.2 mm）に直接均一に埋め込んだ。

###### b) 異臭成分 8 種混合（混合試薬）の調製

表 3 異臭試薬

成分名称	略号	分類
アセトアルデヒド	C2	アルデヒド類
n-ブタナール	nC4	
イソブチルアルデヒド	iC4	
ペンタナール	C5	
ヘキサナール	C6	
ヘプタナール	C7	
ジアセチル	DA	ケトン類
ジメチルスルフィド	DMS	スルフィド類

異臭試薬をパスツールピペットでそれぞれ約 2 mL を分取・混合し、混合試薬とした。

##### c) 変質試験

材質試験片と混合試薬 1 mL を入れたサンプル管（5 mL）を密閉容器（500 mL）に封入し、27°C で 7 日間静置した。

##### 2) 結果と考察

結果を表 4 に示した。銅、密陀僧、鉛丹で顕著な変化が認められた。銅は緑黒色に変色し、樹脂状物質を生成した。密陀僧は灰黒色に変色するとともに液状化を示した。鉛丹は色はわずかに黄変しただけだったが、全体が樹脂状化した。混合試薬は一部の文化財材質を変質させることが確認された。

#### 3.2. 異臭成分単独での銅への影響

混合試薬で著しい変化が認められた銅について、異臭成分単独での影響を検討した。

##### 1) 材料と方法

材質試験片（銅）は 3.1 と同様に調製した。サンプル管（20 mL）に材質試験片と各異臭試薬約 0.6 mL（1 mL サンプル管）を入れ、開口部をポリエチレン系フィルム（デュラシール）で密閉し、その上から専用キャップ（ポリエチレン系）をかぶせて密封した。さらに全体をガス不透性のフィルム（PTS 袋、三菱ガス化学）で被覆し、室温で 9 日間静置した。

##### 2) 結果と考察

結果を表 5 に示した。

銅は C2、nC4、iC4、C5 で特に顕著な変化が認められた。また残存した異臭試薬液の一部が黄変した。サンプル管保持のために PTS 袋に同梱したアクリルケースも黄変した。ジアセチル（黄色）の影響ではないかと考えているが詳細は検討していない。

今後、X線回折分析などにより、変質生成物の構造や生成機構等について検討したいと考えている。

目視による評価では、銅に対しては

C2 > C5 > nC4 > iC4 > C6 > DA > C7 > DMS  
 の順で影響が大きかった。炭素数6以上のアルデヒド類では影響が小さかった。DAは異臭試薬自体が揮発し直接附着した可能性もあり、今後精査する予定である。海水由来と推定されるDMSでは、今回の実験範囲では変化は認められなかった。

### 3.3 異臭成分の文化財材質への影響の評価

本調査はきわめて高濃度下行われた実験の結果である。各異臭試薬の蒸発量を定量していないため試験時における濃度は不明である。ただおおよその目安として、C2の濃度を $1.2 \times 10^6$ ppb (分子量44.05、密度0.79g/mL、分取量の10% (0.06mL=液体) が標準状態において理想気体的に蒸発し、それが実験空間=20mL中に単純に拡散したと仮定した場合) と見積もることができる。

一方、2の試料に対し、別法(前述)で分析したところC2の濃度は約22ppbであった。それと比較すると、今回の実験は5,400万倍の濃度下での実験である。

2の分析では定量をしていないため、ピーク高からの推定であるが、今回検出された異臭成分で最も濃度が高いのがC2 (22ppb、C2の許容される濃度の基準値は30ppb<sup>9)</sup>とされておりそれ以下)であり、他の異臭成分の濃度はさらにそれ以下である。しかも銅に対する影響は、C2が最も大きく、他の異臭成分は小さいことから、異臭成分自体を原因とする銅に対する変質の可能性はきわめて小さいと推定している。

今後、他の文化財材質について同様の検討を行う必要があるが、推定濃度や文化財材質への影響について相当程度の誤差を含んでいるとしても、現実の濃度下では異臭成分自体が文化財材質に与える影響はきわめて小さく、当面、現状の保管で問題ないと考えている。

表4 混合試薬(8種)による変質試験

材質	化学式	標準色	変質試験後 <sup>*1</sup>	
			色	状態
鉄	Fe (SPCC)	-	NC	ややくもり
銅	Cu (C1100P)	-	緑黒変	樹脂状生成物
密陀僧	PbO	黄	灰黒変	液状化
鉛白	2PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>	白	NC	NC
鉛丹	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	橙	黄変	樹脂状化

\*1 NC 目視では変化なし

表5 異臭試薬単独による銅の変質試験

異臭試薬	色・状態	残存異臭試薬の色 <sup>*1</sup>
C2	黒褐変、緑色生成物	わずかに黄変
nC4	褐変、青緑色生成物	わずかに黄変
iC4	褐変、青緑色生成物	黄変
C5	褐変、青緑色生成物	わずかに黄変
C6	やや黄赤褐変	やや黄変
C7	やや黄変	やや黄変
DA	やや赤褐変	黄色 <sup>*2</sup> 、粘稠化
DMS	やや黄変	残存なし

\*1 ここでは変色の程度を便宜的に「やや」>「わずか」とした

\*2 黄色のままで変化なし

## 4. まとめ

水損被災資料の異臭について以下の知見を得た。

におい嗅ぎGC-MS分析により、揮発成分として33成分を検出し、その中から異臭成分12成分を同定した。海水由来と推定されるのはジメチルスルフィドだけで、大半がアルデヒド類とジアセチルであった。

異臭は津波被災に特有な要素は少なく、洪水など水損資料一般に共通する問題と考える。

異臭成分の文化財材質に与える影響については、8種混合試薬では銅、密陀僧、鉛丹で顕著な変化が認められた。

銅に対する異臭成分単独での影響は、

C2 > C5 > nC4 > iC4 > C6 > DA > C7 > DMS  
 の順で大きかった。

本実験で対象とした資料において最も濃度が高いのはC2であるが、それでも基準濃度以下であり、他の成分は濃度も小さく、影響自体も小さいと考えられることから、本実験の範囲では異臭自体が原因となる文化財材質への影響は小さいと考えている。

異臭自体が文化財材質へ与える影響は小さく緊急性は低いとしても、今後の長期的保管、資料の取扱

い、作業性、安全性を考慮すると、検討すべき課題は多い。

たとえば、異臭成分が単に吸着されていて再放出しているだけか、それとも資料自体または付着物の分解反応・腐敗反応が継続して起こっているのかなど異臭発生メカニズムの解明は重要である。前者であれば、その効果的な除去法（筆者らはすでにケミカルフィルターの同梱により除去できるとの知見を得ており別途報告する予定であるが、さらにより安価で簡便な方法）、後者であれば、時間の経過とともに濃度が高まる可能性もあるので、除去に加えて異臭発生の進行抑止法などについて対策を講じる必要がある。

一方、筆者らが行っている別の調査で、被災資料の救出時の乾燥法のちがい（自然乾燥と真空凍結乾燥）により、異臭成分を含む揮発成分の放出量に差異が生じる可能性が示唆されており、それが明らかになれば異臭発生資料の削減に大きく寄与できると考えており、さらに詳細に検討する予定である。

以上のように、異臭に関わる課題は多岐にわたる。今後引き続き、異臭発生メカニズム、抑止法、除去方法、乾燥法の工夫、さらに異臭以外の成分の影響などについても検討し、被災資料保全の一助としたい。

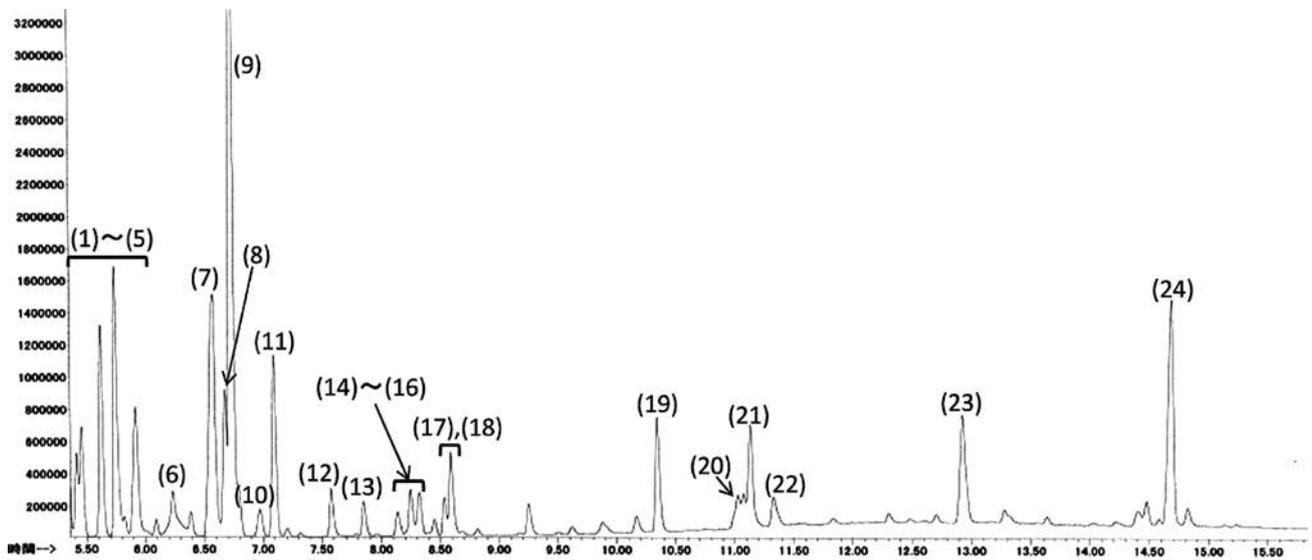
## 謝辞

本研究を進めるにあたり筑波大学准教授 松井敏也氏、日本無機株式会社 増田竜司氏、中島文男氏に全面的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。

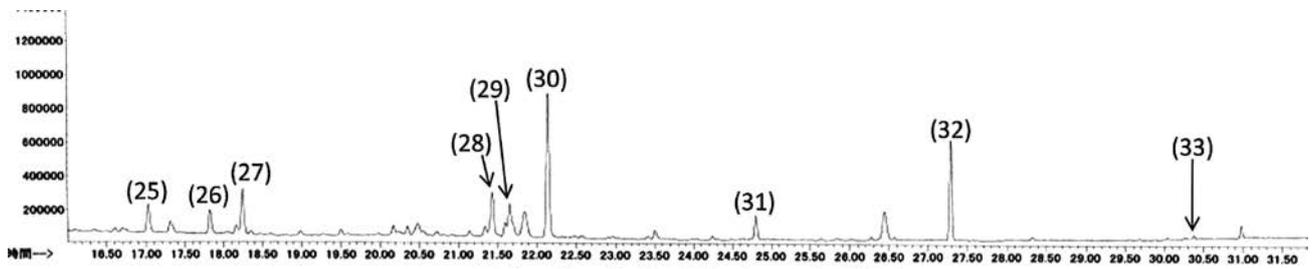
## 【註】

- 1) 松井敏也、及川規、増田竜司ほか「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) 松井敏也、及川規、増田竜司ほか「津波により被災した博物館と資料の空気質調査（2）～石巻文化センターとその資料の17か月後～」『文化財保存修復学会第35回大会研究発表要旨集』（2013）p.50
- 3) 松井敏也、及川規、増田竜司ほか「津波により被災した博物館と一時保管施設の空気質調査」『文化財保存修復学会第36回大会研究発表要旨集』（2014）p.42
- 4) 松井敏也、及川規、増田竜司ほか「津波被災施設の一時保管施設化における空気質の経時変化」『文化財保存修復学会第37回大会研究発表要旨集』（2015）p.34
- 5) 松井敏也、及川規、芳賀文絵ほか「津波被災ミュージアム施設「鯨と海の科学館」（岩手県山田町）と仮設収蔵庫の空気質」『文化財保存修復学会第38回大会研究発表要旨集』（2016）p.58
- 6) 芳賀文絵、及川規、松井敏也ほか「津波被災資料から発生する異臭について」『文化財保存修復学会第38回大会研究発表要旨集』（2016）p.280
- 7) 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
- 8) 及川規、松井敏也、芳賀文絵ほか「津波被災文化財施設・被災資料保管施設の空気質とその文化財材質への影響」『文化財保存修復学会第38回大会研究発表要旨集』（2016）p.60
- 9) 佐野千絵、呂俊民ほか「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



GC/MS トータルイオンクロマトグラム  
(拡大図：5min ~ 16min)

図2 におい嗅ぎGC-MS分析スペクトル (前半：保持時間5-16分)



GC/MS トータルイオンクロマトグラム  
(拡大図：16min ~ 32min)

図3 におい嗅ぎGC-MS分析スペクトル (後半：保持時間16-32分)