

## キトラ古墳開封前の石室内空気環境調査報告

佐野 千絵・間瀬 創・三浦 定俊

### 1. はじめに

キトラ古墳は奈良県明日香村にあり、石室内に極彩色の壁画があることで知られている。平成16年1月末開始の発掘作業に備えて、1月26日より開封準備調査を行うことになった。この準備調査の目的は、第一には壁画等に異変が生じていないか、埋め戻し時に埋設されたガイドパイプを通してカメラを挿入して確認することである。それに先立ち、開封前の大気組成・揮発成分および浮遊菌種と量を把握しておくことはその後の環境管理の基本であり、何らかの処置を行った際の評価の基本となる重要な情報であるとの観点から、開封前の石室内空気環境調査を行うことを計画した。この調査は、開封直後の第一番目に迅速に行わなければならない、また多様な分析項目を必要とするため、空気組成に関する調査は仕様書の策定にとどめて実際の試料採取と分析は株式会社 島津総合分析試験センターに委託した。浮遊菌調査については、佐野・間瀬が担当しておこなった。

以下は、空気成分の分析結果については『キトラ古墳石室内空気成分の分析に関する報告』（平成16年2月20日付、株式会社 島津総合分析試験センター）に基づき、浮遊菌類の分析結果と合わせて、その結果を記載する。

### 2. 試料採取について

#### 2-1. サンプルング日時

日時：平成16年1月26日 午前11時18分～12時17分

#### 2-2. 石室内空気のサンプルング方法

石室内空気のサンプルングのため、盗掘口から石室内に通じる内径150mmの既設塩ビ管（ガイドパイプ）内に、直前にアルコールで滅菌した内径4mm/外形6mm\*長さ5mのテフロンチューブを、内径15mm/外径19mmの塩ビチューブにくくりつけてガイドとして石室内部に挿入した（図1）。同時にファイバースコープを石室内に導入し、その画像から、テフロンチューブの先端が石室内部に確かに到達していることを確認した。また、気体を採取した際に内部が減圧されて、開放されている手前側他端より小前室の大気が流入することをおそれて、ラボガス/窒素（GLサイエンス（株）製）を加湿して採取容量分に相当する量を充填したプラスチックバッグを

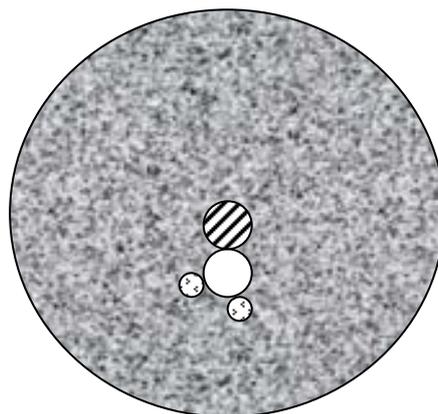


図1 試料採取パイプ挿入 概念図（断面）  
 ● ファイバースコープ ○ ガイドパイプ  
 採取用、清浄窒素移送用チューブ  
 ○ その他の部分は、プラスチックバッグで軽く封じた。

別のテフロンチューブで石室内に導入し、また手前側他端は空気を詰めたプラスチックバッグで封鎖した。

テフロンチューブの手前側他端は、分析目的成分に合わせた捕集器具に接続した。

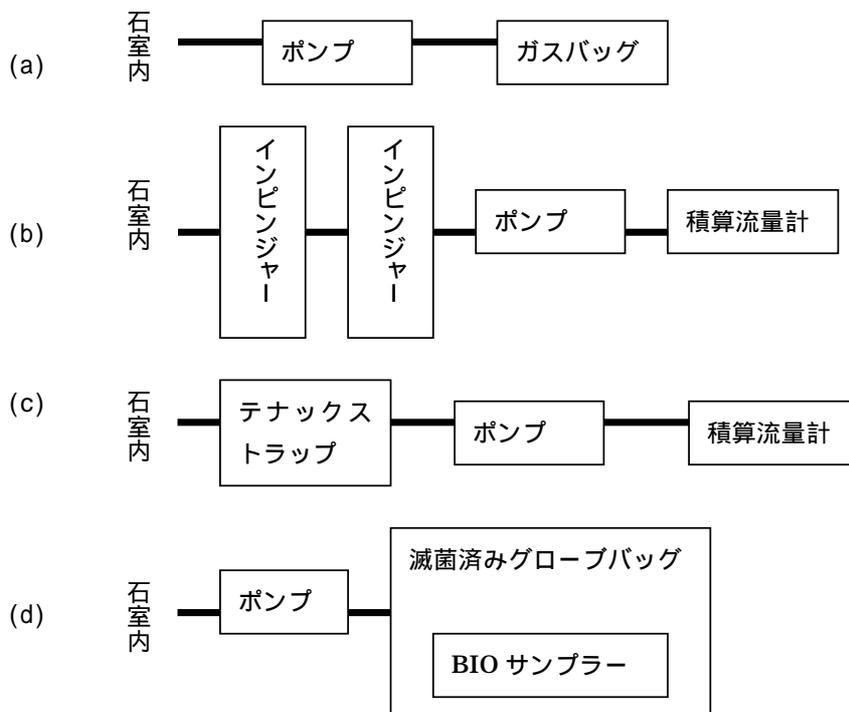


図2 試料採取方法

- (a) ガスバッグ採取 二酸化炭素・酸素・窒素・メタン採取
- (b) インピンジャー採取 アンモニア、ギ酸・酢酸
- (c) 揮発性有機化合物採取
- (d) 浮遊菌採取

### 3. 対象成分，サンプリング法，機器分析法・条件，分析結果の詳細

#### 3-1. 二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)

##### 3-1-1. サンプリング法

手前側他端のテフロンチューブに、バッテリー駆動のミニポンプ（柴田科学，MINI PUMP MP-2）を接続し、毎分2ℓの流量で1ℓの石室内空気を、アルミ薄膜をラミネートした容量1ℓのポリエチレンバッグ（ジーエルサイエンス，CCK-1）中に押し込み捕集した。接続概念図を図2に示す。

##### 3-1-2. 機器分析法および分析条件

ガスクロマトグラフ：島津GC-14BT

検出器：熱伝導度検出器

データ処理装置：島津クロマトパックC-R7A

カラム：Porapak-Q 50-80mesh 2m, カラム温度：50℃

キャリアーガス： He，入口圧：75 kPa， TCD温度：100 ，  
電流値：130mA， 試料ガス注入量：1ml

### 3 - 1 - 3 . 分析結果

容量1000mlのガラス製のガス希釈容器を用いて，N<sub>2</sub>中1000ppm濃度のCO<sub>2</sub>標準ガスを調製し，その1mlをGCに注入しキャリブレーションを行い検量ファクター（ f ）を求めた。

石室内空気中のCO<sub>2</sub>の分析結果を表 1 に示す。2回分析した結果，平均で1,088ppmという定量結果が得られた。これは，清浄な大気中に含まれるCO<sub>2</sub>( 約370ppm )の約 3 倍の濃度であった。

表 1 キトラ古墳石室内空気成分の分析結果

成分名	キトラ古墳石室内空気	補足説明
酸素（ + アルゴン）	21.80%	一般大気 22%
窒素	77.40%	一般大気 78%
二酸化炭素	1,088ppm	一般大気 約370ppm
メタン	1.7ppm	一般大気 1.7ppm
水分	0.70%	0.5 ~ 1 %
アンモニア	0.3ppm以下	嗅覚での検知限界は約1ppm
ギ酸	1.2ppm以下	嗅覚での検知限界は約1ppm
酢酸	1.2ppm以下	嗅覚での検知限界は約1ppm

### 3 - 2 . 酸素（ O<sub>2</sub> ）および窒素（ N<sub>2</sub> ）

#### 3 - 2 - 1 . サンプルング法

前ページ3-1-1と同じである。

#### 3 - 2 - 2 . 機器分析法および分析条件

ガスクロマトグラフ：島津GC-14BT

検出器：熱伝導度検出器

データ処理装置：島津クロマトパックC-R7A

カラム：Molecular Sieve-5A 60-80mesh 3m カラム温度：70 ，

キャリアーガス：He，入口圧：75 kPa， TCD温度：100 ，

電流値：100mA， 試料ガス注入量：1ml

#### 3 - 2 - 3 . 分析結果

大気（ O<sub>2</sub>：22%。 N<sub>2</sub>：78% ）1mlをGCに注入しキャリブレーションランを行い検量ファクター（ f ）を求めた。

石室内気体のO<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>の分析結果を表 1 に示す。2回分析した結果，平均でO<sub>2</sub>：21.78% ，N<sub>2</sub>：77.44%という定量結果が得られた。この分析条件では，大気に含まれる0.93%のアルゴン（Ar）と酸素は分離できないので，O<sub>2</sub> 21.78%は，厳密には，20.85%であることに注意。

### 3 - 3 . メタン（ CH<sub>4</sub> ）

嫌気下での腐敗によるCH<sub>4</sub>の発生も考えられるので，この分析を行った。

#### 3 - 3 - 1 . サンプルング法

前ページ3-1-1と同じ。

### 3 - 3 - 2 . 機器分析法および分析条件

ガスクロマトグラフ：島津GC-14BF

検出器：水素炎イオン化検出器 (FID)

データ処理装置：島津クロマトパックC-R7A

カラム：Porapak-Q 50-80mesh 2m, カラム温度：60 ,

キャリアーガス： He , 入口圧：75 kPa, FID温度：100 ,

レンジ：10<sup>1</sup>, 試料ガス注入量：1mℓ

### 3 - 3 - 3 . 分析結果

1.7ppmと言われる大気 (室内空気) を標準ガスとしてキャリブレーションを行い検量ファクター ( f ) を求めた。

石室内のCH<sub>4</sub>の定量結果は, 大気と同じ1.7ppmであった。

### 3 - 4 . アンモニア ( NH<sub>3</sub> )

#### 3 - 4 - 1 . サンプリング法

50mℓの1mol ( 5g/ℓ ) ホウ酸水溶液を入れた容量100mℓのガラス製洗浄瓶 ( インピンジャー) を2個直列に接続し, その入口側にサンプリング用テフロンチューブ, 出口側ミニポンプの吸引側を接続し, 出口側に10ℓ/回転の積算流量計 ( シナガワ DC-5A ) を接続し毎分500mℓで10分間 ( 計 5 ℓ ) ホウ酸水溶液にバブリングし捕集を行った。接続概念図を図2に, 採取状況を写真1に示す。

捕集後, 2個の瓶のホウ酸液を合わせてイオンクロマトグラフでアンモニアの分析を行った。



写真1 インピンジャー捕集の様子

#### 3 - 4 - 2 . 機器分析法および分析条件

液体クロマトグラフ：島津LCポンプLC-10VP, 検出器：電気伝導度検出器CDD-6A

デガッサー：DGU-12A, 恒温槽：CTO-10AVp, データ処理装置：CLASS - VP,

カラム：Shim-pack IC-C3, 長さ100mm, 内径4.6mm 移動相：2.5mMしゅう酸,

流量：1.0ml/min. カラム温度：40 試料注入量：20 μl

#### 3 - 4 - 3 . 分析結果

5 ℓの石室内空気を吸収させたほう酸液 ( 検液 ) を, 直接, イオンクロマトグラフで分析したところ, 多量のNaイオンピークに接近してNH<sub>4</sub>イオンが溶出し, NH<sub>4</sub>の微量分析ができないことが分かった。このNaイオンは, 洗浄瓶 ( インピンジャー, 新品 ) からでてきたものであった。そこで, 検液を蒸留してNaイオンを除去して分析を行った。

蒸留操作は, 検液40mℓを取り, 硫酸酸性にした受器に蒸留液を受け100mℓにメスアップした。元の検液の2.5倍希釈液となる。

NH<sub>4</sub> 0.1mg/ℓ ( 0.1ppm ) の標準液で検量を行った。

分析結果としては, NH<sub>4</sub>は検出されなかった。イオンクロマトグラフでの定量下限 ( LOQ ) は0.016ppmであるが, 蒸留操作により2.5倍に希釈されたので, バブリングした元の検液に当てはめると0.04ppmが定量下限となる。これを, 石室内空気中のアンモニア濃度に換算すると

約1ppmとなる<sup>注1)</sup>。

なお、10ppbオーダーのアンモニアを精密定量するには、採取空気量を100倍採取する必要がある、石室内空気の総量 $1\text{m} \times 1.1\text{m} \times 2.4\text{m} = 2.6\text{m}^3$  (2,600ℓ)を考えた場合、採取ガス量の石室に与える影響は大きく、そのため実施しなかった。

### 3 - 5 . ギ酸, 酢酸

#### 3 - 5 - 1 . サンプルング法

前ページ3-4-1と同じ方法で行った。吸収液は、0.1mol/ℓ NaOH水溶液を使用した。

#### 3 - 5 - 2 . 機器分析法および分析条件

島津有機酸分析システム

ポンプ: LC-10AD 2台, 検出器: CDD-6A, デガッサー: DGU-14A, 恒温槽: CTO-10Avp,  
システムコントローラー: SCL-10A<sub>VP</sub>, オートインジェクター: SIL-10A<sub>XL</sub>,

データ処理装置: CLASS-VP

カラム: Shim-pack SPR-H, 長さ250mm, 内径7.8mm, ガードカラム: 長さ50mm, 内径7.8mm,  
移動相: 4 mM p-トルエンスルホン酸, 流量: 0.8mℓ/min. カラム温度: 40 ,

試料注入量: 100 μl

#### 3 - 5 - 3 . 分析結果

1mg/ℓおよび10mg/ℓのギ酸と酢酸標準溶液を用いて検量を行った。

バブリング前のブランク試料と石室内空気を5ℓバブリングしたのちの検液を比較して定量した。酢酸については、バブリング前後の試料で0.2ppm程度検出されているが、これは試薬の汚染と思われる。ギ酸は検出されなかった。検出下限は、LCに注入した試料中の濃度で約0.15ppmであり、これを5ℓの気体中の濃度に換算すると、約1.2ppmとなる。従って、石室内気体中の蟻酸、酢酸は1.2ppm以下である。なお、アンモニアやギ酸、酢酸を嗅覚で感じる事が可能な濃度は、約1ppmである。

### 3 - 6 . 揮発性有機化合物

#### 3 - 6 - 1 . サンプルング法

テフロンチューブの手前先端に、予め十分にコンディショニングを行ったTENAXトラップ (内径4mm, 外形6mmのガラス管に35~50meshのTENAXを5cm充填したもの) を短いシリコンチューブで接続し、トラップの他端にミニポンプの入口を接続, 出口を積算流量計の入口に接続し捕集量を計測した。捕集流量は290mℓ/minで2ℓを捕集した。

#### 3 - 6 - 2 . 機器分析法および分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計: 島津GCMS-QP-2010

加熱脱着装置: パーキンエルマーATD-400

分析条件:

加熱脱着条件 試料ガス量 2ℓ, 試料管温度 250 , 接続部温度 180

GC条件 カラム ZB-1, 0.32mmID, 60m, 膜厚3.0 μm

#### ・計算の詳細・

ほう酸液100mℓ中の0.04ppmのNH<sub>3</sub>の重量は;  $100 \times 0.04 \times 10^{-6} (\text{g}) = 4 \times 10^{-6}$ 。この重量をNH<sub>3</sub>として気体容積に直すと;  $4 \times 10^{-6} \times 24/17 = 6 \times 10^{-6} (\text{ℓ})$

このNH<sub>3</sub> (気体) が5ℓに存在したのであるから;  $6/5 \times 10^{-6} = 1\text{ppm}$ となる。

検出下限 (LOD) は、定量下限 (LOQ) の1/3であるとすれば、石室内空気中のNH<sub>3</sub>は0.3ppm以下となる。

カラム温度 40 (3分) - 120 /分 - 250 (3分), He圧 80kPa, 気化室温度 200  
MS条件 インターフェース温度 250, 走査間隔0.5秒, 質量範囲 m/z 20-300

### 3 - 6 - 3 . 石室内空気中の揮発性有機物のG/CMS定性結果

操作ブランクに若干のピークを認めるが石室内空気の定性分析に影響を与えるものではなかった。試料採取管の連結に用いたシリコンチューブに由来するメチルシリコン以外の定性結果を以下に溶出順に列記する。アセトアルデヒド, エタノール, アセトン, プロパノール, イソプロパノール, 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン, 1,3-ペンタジエン, ジクロロメタン, 1-プロパノール, 2-ブタノン, ヘプタン, メチルシクロヘキサン, トルエン, オクタン, テトラクロロエチレン, キシレン, C<sub>3</sub>炭化水素鎖ベンゼン, C<sub>4</sub>炭化水素鎖ブチルベンゼン。

検出された成分のうちエタノールは, 採取用資材の滅菌に使用したエタノール由来と思われる。その他の成分については, 本来, 石室中で検出されるような化合物ではないと考えられる。そのうち, ベンゼン, トルエン, キシレン, オクタン, その他の炭化水素は, 自動車の排気ガスが雨に溶け込み室内に入り込んだことも考えられる。また, アセトン, イソプロパノール, 2-ブタノンなどは一般に使用されている有機溶剤で, 大気中からの混入も否定できない。しかし各成分の濃度は0.01ppm~0.1ppmと微量であり, 壁画の保存や作業者の安全上, 問題にはならない濃度である。

### 3 - 7 . 浮遊真菌類

#### 3 - 7 - 1 . サンプルング法

試験空気採取後, 同じチューブを使用して, あらかじめ培地をセットしたBIOサンプラー(ミドリ安全(株)製)を内部に組み込んだポリエチレン製グローブバッグ(50ℓ用)に, ポンプを介して, 5ℓ/分の速度で石室内空気を押し込み捕集した。採取状況を写真2に示す。プラスチックバッグの静電気により, 浮遊菌の捕集率が下がることも予想されたが, 小前室および石室内の相対湿度は100%と想定されて静電気の起こりにくい環境であることから, この採取方法とした。その後, BIOサンプラー(100ℓ/分)で10分間, バッグ内の空気を採取した。培地にはニスイプレート サブロー寒天培地(日水製薬(株))を用いた。この培地は医用真菌培地で必ずしも文化財の置かれる空間の環境評価にはあまり用いられていないが, 今回は, 開封後に発掘作業にあたる作業者への健康影響も検討する目的で, この培地を使用した。



写真2 浮遊菌採取の様子

#### 3 - 7 - 2 . 培養条件

27℃, 1週間程度, インキュベーター中で培養し, 生育したコロニーを計数した。

#### 3 - 7 - 3 . 結果

生育コロニー数は2種各1コロニー, 計2コロニーであった。相対湿度100%の空間では一般に孢子を飛散するタイプの菌種は繁殖せず, 粘性のある孢子をつくるカビが優勢であることを考えると, 浮遊菌量が少なかったというこの結果は妥当であろう。特に空気の流れのない静的な空間では, 水の移動に伴う孢子量の増加や栄養分の移動がなく, 菌類は活性の低い状態で

存在していたと考えられる。

#### 4.まとめ

以上、キトラ古墳開封前の石室内空気の分析結果について述べた。石室内空気に含まれる化合物は、二酸化炭素量を除きほぼ一般大気と同じ量であったことは、当初の予測とは異なった結果であった。この原因については、揮発性有機化合物の定性分析結果に、保存施設の建築時に使用された可能性のある化学物質が見つかったことから、小前室側の埋め戻し部分に厚みの薄い部分が存在し、土を介して化学物質の移動があったものと推定している（事実、発掘の比較的初期段階で、盗掘口近傍の埋め戻し部分の崩落があった）。二酸化炭素濃度については一般大気の約3倍であったが、これは壁画下地の漆喰（炭酸カルシウム）を由来とするもので、高松塚古墳石室内でも約1%となっていた<sup>1)</sup>。これはおそらく、漆喰間隙などに蓄えられた水分に溶けた状態で炭酸塩が存在し、大気中の二酸化炭素と平衡状態になっているのであろうと推定している。

キトラ古墳石室内空気については、作業者の健康に影響を与える物質は検出されなかったことから、この後、順調に発掘が進められることとなった。空気組成の分析結果は発掘前に行うことに意味があり、その後は大気成分や保存処置に用いる薬剤等の混入が大きく、その重要性を失う。今回は、ほぼ大気成分と同じという結果になったが、作業者の安全や作業環境の評価のためにも、当初の空気組成を測定しておくことは重要であり、今後も機会があれば願っている。

#### 参考文献

- 1) 佐野・間淵・三浦：国宝・高松塚古墳壁画保存のための微生物対策に関わる基礎資料 - パラホルムアルデヒドの実空間濃度と浮遊菌・付着菌から見た微生物制御 - , 保存科学, 43, 95-105 (2004)

キーワード：キトラ古墳(Kitora Tumulus)；大気組成(atmospheric composition)；石室(stone chamber)；大気汚染物質(air pollutant)

## Atmospheric Composition and Air Pollutants in Kitora Tumulus before Excavation

Chie SANO, Hajime Mabuchi and Sadatoshi MIURA

Kitora Tumulus, located in the southern part of the old capital, Heijo-kyo, in Nara prefecture, was built around the 8<sup>th</sup> century. The interior of the stone chamber was coated with plaster, like at Takamatsuzuka Tumulus. Mural paintings depicting old Chinese gods were first discovered by fiberscope in 1983. The excavation work by Bunkacho (Agency for Cultural Affairs) was started on 28<sup>th</sup> January, 2004. In this report, measurements of the atmospheric composition and air pollutants in the stone chamber conducted before excavation is described.

All the sample air was collected on site and was taken to the laboratory for chemical analysis, which was entrusted to Shimadzu Corporation. Air in the stone chamber was collected through a pipe inserted into a hole that was made by a thief in old times. To analyze the atmospheric composition of nitrogen, oxygen and carbon dioxide, air was sampled in a polyethylene bag and was analyzed by gas chromatograph GC-14BT, Shimadzu Corporation. Acidic or alkalic pollutants were collected by bubbling through a sampling solution like boric acid or sodium hydroxide solution and were analyzed by ion chromatography and liquid chromatography. Organic contaminants were trapped by TENAX tube and analyzed by gas chromatograph/mass spectrometer GCMS-QP 2010, Shimadzu Corporation. Air floating fungi were driven into culture plates through a pin hole sampler and were cultured in an incubator. Colony forming units were counted after incubation.

Results were as follows: oxygen 21.80%, nitrogen 77.40%, carbon dioxide 1,088 ppm, methane 1.7 ppm, water content 0.70%, ammonia gas <0.3 ppm, formic acid <1.2 ppm and acetic acid <1.2 ppm. Many volatile organic compounds found also in outdoor air were detected at equivalent concentration. Poisonous gases were not detected. It was found that atmospheric composition and air pollutants were same as in outdoor air. Leakage of outdoor air into the stone chamber was suspected to have been caused by insufficient covering of soil after the investigation conducted in 1983.