

〔報告〕 海底遺跡から発掘された木製品、石製品等遺物（海揚り品）から発生する還元型硫黄ガス（硫化水素、硫化カルボニル）の調査

木川 りか*・和泉田 絢子*・島田 潤**・渡辺 祐基*・
安木 由美***・佐藤 嘉則**・柳田 明進****・脇谷 草一郎****・
内野 義***・志賀 智史*・小泉 恵英*・高妻 洋成****

1. はじめに

文化財を展示・収蔵する博物館等施設の文化財をとりまく空気質環境については、近年、展示ケース内の有機酸やアルデヒド、アンモニアなどのガスが文化財に悪影響を与えることが問題となり、対策が講じられつつある。また、火山や温泉地など屋外環境に起因する硫化水素 (H_2S) や硫化カルボニル (COS) などの還元型硫黄化合物のガス（以下、還元型硫黄ガス）についても銀や銅などの金属製品を腐食させたり、顔料に影響を及ぼしたりすることはよく知られており、注意が喚起されてきた。しかし、展示環境の文化財や遺物そのものから放出されるガスについては、あまり注意が払われてこなかった側面がある。例えば、海底遺跡などに埋まっていた、石製品や木製品などの多孔質の遺物には、硫化鉄などの硫黄化合物が多く含まれるために、遺物から還元型硫黄ガスが発生し、場合によっては同じ空間にある銅製品に Black spots と呼ばれる特殊な腐食生成物が生じ得ることがわかってきた (Yanagida *et al.*, 2024)¹⁾, Weichert *et al.*, 2004²⁾, Eggert *et al.*, 2004³⁾)。本稿では、著者らのグループが柳田を筆頭として2024年に公表した論文¹⁾の結果を受け、さまざまな材質の海揚り品から発生する H_2S や COS などの還元型硫黄ガスのレベルを調査したので報告する。

2. 還元型硫黄ガスによる銅製品の腐食生成物“Black spots”

長崎県松浦市の水中遺跡である鷹島海底遺跡では、1980年から調査が行われている。その結果、「てつはう」をはじめ、13世紀のモンゴル襲来に関連するさまざまな遺物が発掘され、松浦市立埋蔵文化財センターや九州国立博物館などで、それらの遺物が展示されている。

そのなかで、「てつはう」や木製遺物、石製遺物、金属遺物、陶磁器などを展示していたエアタイトケースの中 (図1) において、ブロンズ製の金属遺物に独特の腐食生成物 (図2、3) が生成していることが目視の観察によりわかった¹⁾。この腐食生成物が明らかな形で目視で認識されたのは数年後であったが、写真記録をたどった結果、展示開始後、1年半ほどで微量ながら生成し始めていることが確認された¹⁾。

ブロンズなどの銅製金属製品に形成される腐食生成物について文献調査を行った結果、硫黄化合物の影響によって“Black spots”という、「カリフラワー状」、「針状」などと形容される、さまざまな形状をもつ独特の腐食生成物が銅製金属製品に生成することが指摘されていた^{2,3)}。文献1に記載した詳細な分析の結果、この腐食生成物は、Black spots であることが判明した¹⁾。

この Black spots は、単一の化合物ではなく、通常のX線結晶回折 (XRD) などの分析手法ではその成分の同定が困難であることが多い^{1,2)}。しかし、文献1) で柳田らが微小部の解析 (透

*九州国立博物館、**東京文化財研究所、***松浦市教育委員会、****奈良文化財研究所



図1 エアタイトケースに展示された海底遺跡から発掘された遺物（海揚り品）の様子
(Yanagida *et al.*, 2024)¹⁾より

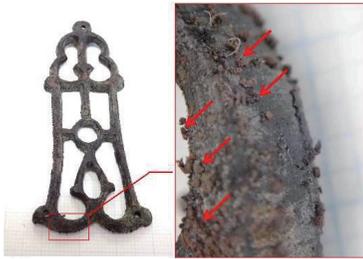


図2 ブロンズの遺物に発生した腐食生成物（Black spots）の例
(Yanagida *et al.*, 2024)¹⁾より

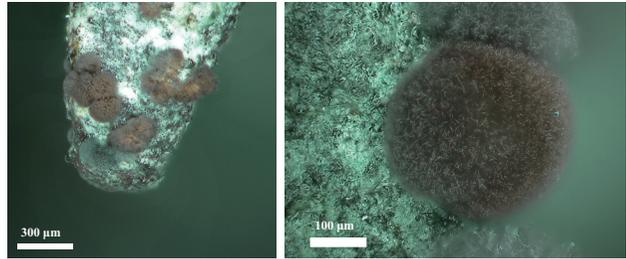


図3 ブロンズの遺物に発生した腐食生成物（Black spots）の拡大図
(伊藤幸司博士提供)

過電子顕微鏡（TEM）、エネルギー分散型X線分光法（EDX）、および電子線回折分析）を行った結果、少なくとも硫化銅（I）（ Cu_2S ）、硫酸銅（ CuSO_4 ）、金属銅（ Cu ）および他の成分の混合物ということが明らかになった。

また、既往研究から、この Black spots の発生に対しては、 H_2S などの還元型硫黄ガスが影響していること、さらに海揚り品の多孔質遺物などには硫化鉄などの硫黄化合物が豊富に含まれるため、ガス状の硫黄化合物の放散源となり、Black spots を誘発する可能性が指摘されている^{2,3)}。今回 Black spots が発生したブロンズ製品と同じタイミングで鷹島海底遺跡から発掘され、同様の保存処理を受けて、松浦市埋蔵文化財センターでほかの材質の遺物とは別置保管されていた海揚り品のブロンズ遺物では、このような明らかな Black spots は発生していなかった。このことから、今回は Black spots が発生したブロンズ遺物と同じ空間にあった海揚り品、とくに多孔質遺物から放散された硫黄化合物がブロンズ製品への Black spots 発生の主たる要因であったと推測された。文献1では、それらの遺物のなかでも、てつはうから放出される H_2S および COS の濃度を報告したが、本報告では、木製品、石製品、陶製遺品など、さまざまな材質の海底遺跡遺物から還元型硫黄ガス、とくに H_2S および COS が、どの程度、周

囲に放出されているかを調査した。

一方で、この Black spots が発生したブロンズ製遺物自体が、鷹島海底遺跡から発掘された海揚り品であり、この資料自体に含まれていた硫黄化合物が今回の腐食の原因のひとつであった可能性も考えられる。その可能性については、今回は詳細な検証に至っていないが、今後の重要な検討課題である。

3. 遺物から発生する還元型硫黄ガスの測定方法

3-1. 調査対象とした海揚り品

九州国立博物館、および松浦市立埋蔵文化財センターが保管する、鷹島海底遺跡出土遺物（土製品、木製品、漆製品など）を調査対象とした。還元型硫黄ガスの放出を調査した資料の来歴については、参考文献4、5をもとに、各表中に示した。

なお、Black spots が発生したブロンズ遺物、および同様の発掘、保存処理履歴をもつ Black spots が発生していない松浦市保管のブロンズ遺物（いずれも長さは、それぞれ約3~8 cm）の来歴は、以下の通りである^{4,5}：2002年に鷹島海底遺跡海底から引き揚げられ、2002年12月~2003年3月にかけて蒸留水による脱塩処理、2003年3月に BTA 処置、2003年3月・11月にかけてパラロイド B-72による強化処置が実施されたのち、2005年にさらに（株）京都科学によって、洗浄、脱塩、樹脂処理などの保存処理が実施された。

3-2. 遺物から放出される還元型硫黄ガスの測定

対象となる遺物をサンプリングバッグ（テドラー[®] バッグ（容積30 L用、あるいは容積10 L用））の中に空気とともに封入し、20~29℃の環境で53日~144日の間封入したのち、サンプリングバッグから一定量の空気を別のサンプリングバッグ（テドラー[®] バッグまたはスマートバッグ PA）にエアープンプ（DSP-550、光明理化学工業（株））で採取した（図4）。対照は、遺物なしでサンプリングバッグに封入した空気、および同じ室内の空気とした。てつほうについては、酸素、水分、および硫黄化合物などの腐食性ガスを吸収する RP システム A タイプとエスカルフィルム（いずれも三菱ガス化学（株）製）に封入した場合の結果も比較した（今回の結果との比較検討のため、文献1より表1に引用）。

H₂S および COS の分析は検出器として炎光光度検出器（FPD）を装着したガスクロマトグ



図4 遺物を封入したテドラーバッグ内の空気のサンプリングの例

ラフ (GC/FPD、GC-2014、株式会社島津製作所) により行った。分離カラムには低級炭化水素中の硫黄化合物の分離に適した Sunpak-S (80/100、信和化工株式会社) を用いた。H₂S および COS の定量は主に5~300 ml の気体試料を液化アルゴン下にて硫黄化合物用試料濃縮管 (ジーエルサイエンス株式会社) に濃縮した後に、加熱導入用ヒートコントローラー (TDI212、ジーエルサイエンス株式会社) により2分間70℃で加熱することでガスクロマトグラフに導入した。濃度が高く濃縮の必要がない試料については200~500 μ l の気体試料をガスクロマトグラフに直接導入して測定した。分析条件は、100℃から4℃/min の速度で150℃まで、あるいは、70℃から11℃/min の速度で150℃までの昇温分析とした。硫黄化合物の特定は、同じ分析条件における標準ガスのリテンションタイムと比較して行った。ガスの濃度は、標準ガスを用いて作成した検量線をもとに算出した。H₂S および COS 以外にもピークが検出されたが、H₂S および COS と比較してピーク高さが低かったため、物質の特定は行っていない。

今回の調査はあくまで大まかな傾向の把握を目的とし、遺物の安全性を優先しつつ、また展示計画へ影響がないように配慮したため、サンプリングバッグの空気を抜き切らず、資料ごとに異なる空気量、封入期間での調査を行った。また、ガスのサンプリング後、ガスクロマトグラフィー分析まで1週間ないしはそれ以上期間があいた場合もあり、サンプルの保管期間に測定対象とした還元型硫黄ガス濃度が若干下がった可能性もある。

4. 結果と考察

表1~4に H₂S および COS 濃度の測定結果を示す。

表1のてつほうについての結果は、文献1より引用、一部有効数字などを変更して示した。硫黄化合物の臭気があり、なんらかの硫黄化合物のガスが出ていることは予想されており、今回の測定で封入していたバッグ内の H₂S および COS の濃度は対照の空気よりも明らかに高く、有意にこれらのガスを放出していると考えられた。てつほうは炸裂弾であり、火薬成分として硫黄が入っていたと考えられ、この火薬成分と、海底で遺物の多孔質部分などに吸着した硫化鉄などの硫黄化合物の両方が、還元型硫黄ガスなどの硫黄化合物の放出源となっていると考えられる。また、封入して43日後と70日後の値を示したが、濃度はさほど変化がなかった。脱酸素、水分・腐食性ガス吸収能力のある RP-A とともにエスカルフィルムに封入したところ、H₂S や COS とともに、有意に低下することが確認された (文献1より再録)。

次に表2では、石弾 (内部含有物なし)、そして粘土を成形し窯で焼いた煉瓦である磚の結果を示している。石弾では、対照の空気に対して高い値の COS が検出され、磚から高い値の H₂S や COS が検出されている。

陶磁器の遺物 (表3) においても、COS の値は、有意に高い値が検出された。褐釉壺では、封入29日後と53日後の値を比較すると、COS の値が上昇していったことがわかる。

特筆すべきは木製品遺物 (表4) である。予想を上回る高濃度の H₂S および COS が放出されていることがわかった。木材は多孔質材料であるため、多孔質部分などに吸着した硫黄化合物の影響が大きいと考えられるが、とくに、太い鉄釘が打ち込まれている遺物 (3号椀端部当て板) から顕著に高濃度の H₂S や COS が放出されており、対照の空気と比べて、3桁ほど高いガス濃度が検出された。この木製品に打ち込まれた鉄釘は、ほぼ硫化鉄に変化していることが以前の調査でわかっており (Ito *et al.*, 2019) ⁶⁾、多孔質に吸着した硫黄化合物の影響に加えて、このことがさらに高濃度の H₂S や COS が発生している原因の一つと考えられる。

最後に漆工品遺物 (表5) においても、薄い漆塗椀であっても、有意に COS の値は高く、封入して29日後と53日後を比較すると、H₂S および COS の濃度が上昇していったことがわか

表1 海底から発掘された遺物（てつはう）より放出された硫化水素（ H_2S ）および硫化カルボニル（COS）のバッグ内濃度

試料名	試料の画像・来歴	資料封入用 バッグ・ 封入日数・ 空気サンプリング用バッグ	H_2S 濃度 (ppb)	COS 濃度 (ppb)
てつはう (鷹島海底遺跡 出土)		テドラー® バッグ容積30 L用・ 43日・ テドラー® バッグ容積10 L用	0.51*	8.3*
		同上・ 70日・ 同上	0.46*	8.6*
てつはう (同上)、 RP-A とともに 封入		エスカルフィルム・ 398日・ テドラー® バッグ容積10 L用	0.13*	0.79*
調査室内空気 (対照)		-・ -・ テドラー® バッグ容積10 L用	0.078*	0.68*

* (Yanagida *et al.*, 2024) ¹⁾より引用、有効数字を2桁に変更、一部値を訂正。

る。芯の木体が分厚い漆塗木製品では、 H_2S や COS とともに高い値が検出された。

今回の調査では、封入された気体をサンプリングするバッグに2種類（テドラー® バッグとスマートバッグ PA）を使用した。これは、サンプリングバッグのフィルムの種類によって結果に違いがあるか、2種類の材質のバッグを用いて比較したものである。その結果、テドラー® バッグでは H_2S が高めに計測され、スマートバッグ PA では COS が高めに計測される傾向があった（表3、4、5）。

また今回、ガスクロマトグラフィーによって、 H_2S および COS を検出したが、COS 濃度が高い場合にはそのピークの影響を受けて、低濃度の H_2S を正確に測定することが難しい場合があった。その場合、 H_2S の計測値は、例として <0.13 のように記載し、ある数値以下の検出限界未満と表示した。さらに、検出されたピークの観察から、 H_2S や COS 以外の硫黄化合物と推定される他のガスのピークもみられる場合があり、今後のさらなる確認が必要である。

収蔵空間や展示空間で遺物などから放出される硫黄化合物をはじめとする腐食性のガスをどのように制御するかは、大変重要な問題である。これまで筆者らのグループでは、てつはうに

表2 海底から発掘された石製品遺物および煉瓦（磚）より放出された H₂S および COS のバッグ内濃度

試料名	試料の画像・来歴	資料封入用 バッグ・ 封入日数・ 空気サンプリング用バッグ	H ₂ S 濃度 (ppb)	COS 濃度 (ppb)
石弾 (鷹島海底遺跡 出土)	 来歴の詳細は不明。1980～1983年の学術調査、または改修工事にもなう発掘調査で表採の可能性。	テドラー® バッグ容積30 L 用・ 53日・ テドラー® バッグ容積10 L 用	0.22	3.4
調査室内空気 (上記石弾の対 照)		-・ -・ テドラー® バッグ容積10 L 用	<0.13	0.20
磚 (KZK01H93) (鷹島海底遺跡 出土)	 ・土製品 ・長 21.3 cm、幅 8.2 cm、 厚5.3 cm ・2001年に海底から引き揚げ ・水道水による脱塩処理を実施（処理期間不明） ・保存処理終了後、資料館（温湿度制御なし）にて展示	テドラー® バッグ容積10 L 用・ 62日・ スマートバッグ PA 容積2 L 用	<52	51
松浦市立埋蔵文 化財センター封 入空気（上記磚 の対照1）		テドラー® バッグ容積30 L 用・ 62日・ スマートバッグ PA 容積2 L 用	<0.13	1.2
松浦市立埋蔵文 化財センター空 気（上記磚の対 照2）		-・ -・ スマートバッグ PA 容積2 L 用	<0.13	2.0

表3 海底から発掘された陶磁器より放出された H₂S および COS のバッグ内濃度

試料名	試料の画像・来歴	資料封入用 バッグ・ 封入日数・ 空気サンプリング用バッグ	H ₂ S 濃度 (ppb)	COS 濃度 (ppb)
青磁椀 (鷹島海底遺跡 出土)		テドラー® バッグ容積30 L用・ 71日・ テドラー® バッグ容積10 L用	<0.22	7.0
		・陶磁器 ・器高8 cm、口径19 cm ・2001年に海底から引き揚げ ・水道水による脱塩処理を実施 (処理期間不明)	同上・ 同上・ スマートバッグ PA 容積2 L用	<0.22
褐釉壺 (鷹島海底遺跡 出土)		テドラー® バッグ容積30 L用・ 29日・ テドラー® バッグ容積10 L用	<0.13	2.8
		・陶磁器 ・器高27.5 cm ・2002年に海底から引き揚げ ・水道水による脱塩処理を実施 (処理期間不明)	同上・ 53日・ 同上	<0.13
調査室封入空気 (対照1)		テドラー® バッグ容積30 L用・ 73日・ テドラー® バッグ容積10 L用	<0.11	0.28
調査室内空気 (対照2)		-・ -・ テドラー® バッグ容積30 L 用	<0.13	0.20

表4 海底から発掘された木製品遺物より放出された H₂S および COS のバッグ内濃度

試料名	試料の画像・来歴	資料封入用 バッグ・ 封入日数・ 空気サンプリング用バッグ	H ₂ S 濃度 (ppb)	COS 濃度 (ppb)
木製品 (KZK 02-70) (鷹島海底遺跡 出土)		テドラー® バッグ容積30 L用・ 62日・ テドラー® バッグ容積10 L用	<52	300
		同上・ 同上・ スマートバッグ PA 容積2 L用	<52	480
3号椀端部当て 板 (KZK94-35) (鷹島海底遺跡 出土)		テドラー® バッグ容積30 L用・ 62日・ テドラー® バッグ容積10 L用	230	6000
		同上・ 同上・ スマートバッグ PA 容積2 L用	<130	7200
松浦市立埋蔵文 化財センター封 入空気 (対照1)		テドラー® バッグ容積30 L用・ 62日・ スマートバッグ PA 容積2 L用	<0.13	1.2
松浦市立埋蔵文 化財センター空 気 (対照2)		-・ -・ スマートバッグ PA 容積2 L用	<0.13	1.7

表5 海底から発掘された漆工品遺物より放出された H₂S および COS のバッグ内濃度

試料名	試料の画像・来歴	資料封入用 バッグ・ 封入日数・ 空気サンプリング用バッグ	H ₂ S 濃度 (ppb)	COS 濃度 (ppb)
漆塗椀（張口銘 椀） （鷹島海底遺跡 出土）	 <ul style="list-style-type: none"> ・漆製品 ・木胎の樹種は未同定 ・器高4.5 cm、口径19 cm ・2002年に海底から引き揚げ ・水道水による脱塩処理 (2002年8月1日～4月22日) ・2005年に糖アルコール法による保存処理（(株) 京都科学による） ・保存処理終了後、資料館（温湿度制御なし）にて展示 	テドラー® バッグ容積30 L用・ 29日・ テドラー® バッグ容積10 L用	<0.13	5.0
		同上・ 53日・ 同上	0.21	8.6
漆塗木製品 （鷹島海底遺跡 出土）	 <ul style="list-style-type: none"> ・漆製品 ・木胎の樹種は未同定 ・2002年に海底から引き揚げ ・水道水による脱塩処理(2002年12月20日～12月27日) ・2005年に糖アルコール法による保存処理（(株) 京都科学による） ・保存処理終了後、資料館（温湿度制御なし）にて展示 	テドラー® バッグ容積30 L用・ 144日・ テドラー® バッグ容積10 L用	<4.3	76
		同上・ 同上・ スマートバッグ PA 容積2 L用	<4.3	150
調査室封入空気 （対照）		テドラー® バッグ容積30 L用・ 144日・ テドラー® バッグ容積10 L用	0.16	0.017

対する RP システム A タイプの効果を文献¹で検証し、表1に再録した。この吸着剤は、酸素や水分の吸収剤のみならず、硫黄系のガスを含む腐食性ガスの吸着剤として、一般の金属部品や文化財分野の金属製遺物の保管に用いられている。この RP システム A タイプとともに「てつはう」を封入したエスカルフイルム内の空気は、 H_2S や COS いずれも低い濃度に保たれていた。現在、活性炭をベースとした他の吸着剤の効力も検証しており、収蔵環境および展示環境の両面から今後さらなる検討が必要である。

5. まとめ

海底遺跡から発掘された様々な材質の遺物（海揚り品）から放出される硫化水素（ H_2S ）や硫化カルボニル（ COS ）などの還元型硫黄ガスの量を調査した。その結果、多孔質材料の遺物から、有意なガスの放出が確認された。なかでも、硫化鉄に変化した太い鉄釘が複数打ち込まれている木製遺物からは顕著に高いガスの放出が確認された。

これらの海揚り品の遺物等から放出される還元型硫黄ガスは、銀製品の黒色化を引き起こすだけでなく、銅製品に Black spots と呼ばれる、独特な形状の腐食生成物を生じさせるため、こうしたガスを生じる遺物等を展示したり収蔵する際には、特別な注意が必要である。Black spots は、いわゆる塩化銅の腐食生成物に起因する“ブロンズ病”と同様、その腐食生成物が銅製品に付着するとその箇所から同様の腐食が生成するとされ²⁾、すでに Black spots が発生している銅製遺物についても慎重な取り扱いを要する。

謝辞

硫黄化合物のガス濃度の測定に際し、東京文化財研究所の片山葉子博士にご指導いただき、九州国立博物館の今井涼子氏、松尾実香氏、富松志帆氏、穴井恵理氏、山本花乃氏、桑原紀久美氏にご協力いただきました。また、東北芸術工科大学の伊藤幸司博士には、Black spots の貴重な撮影画像をご提供いただきました。本研究の一部は、科学研究補助金、21H00624および24K00168（いずれも研究代表者：木川りか）の補助により、これらの科研の研究分担者の協力を得て実施されました。記して深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Yanagida, A., Wakiya, S., Kigawa, R., Sato, Y., Shiga, S., Koizumi, Y., Uchino, T., Yasuki, Y. and Kohdzuma, Y. : What kind of corrosion products are “black spots”? - Effects of reduced sulfur compounds on corrosion of bronze artefacts., *Journal of Cultural Heritage*, 68, 307-315 (2024)
- 2) Weichert, M., Eggert, G., Jones, A. M. and Ankersmit, H.A. : Trees, bunches, cauliflowers: a closer look at sulphurous corrosion on copper alloys and minerals (“Black Spots”). In: J. Ashton and D.Hallam (eds.), *Metal 04*. Canberra: National Museum of Australia, 149-159. (2004)
- 3) Eggert, G., Weichert, M., Euler, H. and Barbier, B. : Some news about ‘Black Spots’. In: J. Ashton and D.Hallam (eds.), *Metal 04*. Canberra: National Museum of Australia, 142-148. (2004)
- 4) 松浦市教育委員会『松浦市鷹島海底遺跡 総集編』松浦市文化財調査報告書 第4集 (2011)
- 5) 今西寿光・越野恵子「出土金属製遺物の保存処理（平成17年度実施）」『松浦市鷹島海底遺跡 平成13・14年度鷹島町神崎港改修工事に伴う緊急調査報告書』松浦市文化財調査報告書 第2集 pp.177-184 (2008)
- 6) Ito, K., Matsui, T., Miyake, A., and Imazu, S. 2019 “The conservation treatment of wood-iron composite objects excavated from under the sea using the trehalose method: study on stabilization

of iron after conservation treatment”, Proceedings of the 14th ICOM-CC Wet Organic Archaeological Materials Working Group Interim Meeting, pp. 267-264. (2019)

キーワード：海揚り品（marine archaeological artefacts）；Black spots（Black spots）；銅製品（copper objects）；室内環境（indoor environment）；還元型硫黄化合物（reduced sulfur compounds）；硫化水素（hydrogen sulfide）；硫化カルボニル（carbonyl sulfide）

Emission Levels of Hydrogen Sulfide (H₂S) and Carbonyl Sulfide (COS) from Various Artifacts Excavated from a Marine Underwater Archaeological Site

KIGAWA Rika^{*}, IZUMITA Ayako^{*}, SHIMADA Megumi^{**},
WATANABE Hiroki^{*}, YASUKI Yumi^{***}, SATO Yoshinori^{**},
YANAGIDA Akinobu^{***}, WAKIYA Soichiro^{***}, UCHINO Tadashi^{***},
SHIGA Satoshi^{*}, KOIZUMI Yoshihide^{*} and KOHDZUMA Yohsei^{***}

It is well known that gases of sulfur compounds such as hydrogen sulfide (H₂S) and carbonyl sulfide (COS) can cause corrosion on metals, especially on silver and copper. We investigated the emission levels of gaseous sulfur compounds, H₂S and COS, from various stone and wooden artifacts excavated from a marine underwater archaeological site, which could cause a special kind of corrosion known as “black spots” on copper objects.

Bronze objects from a marine archaeological site at Takashima, Japan, after conservation treatments, were exhibited in an air-tight showcase together with other archaeological artifacts from the same site. After several years of exhibition, corrosion with a very distinct shape (black spots) was found on the bronze artifacts. As it was reported that black spots were generated by the presence of sulfur minerals and gaseous sulfur compounds such as H₂S, we suspected that sulfur compounds had been emitted from other underwater artifacts in the same exhibition case.

In order to investigate the emission levels of H₂S and COS from the artifacts, each artifact was inserted into a plastic Tedlar[®] bag of either 10 or 30 liters and sealed while retaining some room air. The temperatures were 22-24°C or 20-29°C depending on the environment. After placing the artifacts in the Tedlar[®] bags for 53 to 144 days, air samples were collected into another new plastic bag and concentrations of H₂S and COS were measured using gas chromatography. The values were compared with samples of control air (air inside bags without objects, and room air).

The H₂S and COS concentrations (ppb) in the sampled air from the bag containing the cannon ball were 0.46 and 8.6, respectively, after 70 days. These values were clearly higher than those in the control air sample — 0.078 and 0.68.

Stone artifacts showed higher values than the control air. Wooden artifacts also had markedly higher values. A wooden artifact showed values of less than 52 and 300 (ppb) after 62 days, compared to the values for the control air taken from the storage area, which were less than 0.13 and 1.2. The highest values were observed in a thick wooden panel with big iron nails — 230 and 6000 — after 62 days. Almost all parts of the iron nails were identified as iron sulfide. The high content of iron sulfide could be the cause of the extremely high concentrations of gaseous sulfur compounds. The values for the thin wooden objects with lacquer paint were 0.21 and 8.6 after 53 days.

The results have shown us that we should have a clear rule for exhibitions. Metal objects should not be exhibited together with stone and wooden porous marine archaeological artifacts, which can emit high concentrations of gaseous sulfur compounds.

*Kyushu National Museum

**Tokyo National Research Institute for Cultural Properties

***Matsuyama City Board of Education

****Nara National Research Institute for Cultural Properties