

津波被災紙資料から発生する臭気の実験と発生メカニズムの推定

佐野 千絵・内田 優花・赤沼 英男

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 第56号 別刷

平成28年度

〔報告〕 津波被災紙資料から発生する臭気の分析と発生メカニズムの推定

佐野 千絵・内田 優花・赤沼 英男*

1. はじめに

2011年3月11日に発生した東日本大震災による津波によって、地域にとって貴重な文化財や資料群も大きな被害を受けた。岩手県立博物館や陸前高田市博物館では、現在も被災資料安定化処置および修復作業を継続して行っている¹⁾が、まだ修復作業の終了時期が見込めない状況である。

被災後常温保管中、処置作業中、また安定化処置を終えた紙資料からも悪臭が発生し、作業や保管上の支障となっており、より良い処置を行うために作業環境および保管環境の改善を図る必要がある。そのため臭気物質を同定し、発生メカニズムを推定して低減対策を立案し、環境改善に取り組むことは喫緊の課題である。東日本大震災による被災文化財の大きな特徴は津波による水損であるが、通常の栄養量、微生物濃度の海水ではなく、湾内の底質堆積物や地上の瓦礫等を巻き込んだ海水に汚染されたことで、通常とは異なる臭気が発生していると予想された。

本報では、岩手県立博物館で被災後に保管中、修復中、あるいは処置後保管されている陸前高田で被災した資料を中心に、臭気分析および修復工程途中の処理水についてアンモニア濃度簡易測定等を行い、悪臭発生メカニズムについて傍証を得て、低減対策を検討したので報告する。

2. 調査対象の紙資料と異臭について

岩手県立博物館で行っている紙資料の安定化処置は文献1に述べられているように、通常は次の手順で進められる。被災地から救出してきた資料は①ドライクリーニング（除泥）を行った後、②資料を水道水に浸漬し刷毛などを用いて汚れを落とし（一次洗浄）、その後、③次亜塩素酸ナトリウムによる殺菌、④脱塩と進む。必要な資料には燻蒸を行うとのことである。また必要に応じて解体して、抜本修理を行う資料もある。

強烈な悪臭が発生するのは、除泥後に常温保管されている資料、一次洗浄や脱塩の段階で長時間、水替えをできない条件（休館日や休祝日などが連続した場合）で、特に夏季に顕著に発生する。最近是一次洗浄時に、洗浄水が泥汚れとは異なるにごり方をし、油脂汚れなどの有機汚泥の付着があったと推定される資料に対しては、③の殺菌工程の前に中性洗剤による汚れ落とし（脱脂）の工程を組み込むことにした。

保管中のほとんどの資料は不織布あるいは封筒に包まれた状態で、数点から数十点ずつ中性紙箱に入れて保管されている（図1）。箱のふたを開けると、泥・カビ臭がしたり、酸っぱい臭いや、いわゆる悪臭を放つものもある。

異臭を放つ紙資料を包んでいたナイロン製不織布（エルタス[®] N05040, 旭化成製, 目付 40

*岩手県立博物館・首席学芸員



図1 資料小口部分が着色した不織布

g/m², 厚み0.19 mm)には黒, 黄, オレンジ色等の着色が多く確認できた。その内側(資料に触れる場所)にはセルロース製不織布で包んでいるものもあるが, セルロース製不織布には, 染料の色移りはあっても, 悪臭のある局部的な汚れはほとんどない。ナイロン製不織布の着色は, 書籍形態の資料では, 天, 地, 小口面に当たる部分でよく見られたことから, 保管中に紙資料の内部から何らかの揮発性物質が発生しナイロン製不織布に付着したと予想された。これらのナイロン製不織布をいくつか採取して持ち帰った。

また岩手県立博物館では, 処理の状況を後から検証できるように, 何らかの問題を生じた場合には各処理工程の洗浄水の一部を取り置き冷凍保管している。このうち, 一次洗浄等の段階で悪臭が生じた処理水のアンモニア濃度等の簡易分析, 簡易 pH 測定等, 各種測定をおこなった。

津波堆積物の化学的性状については, 文献2には岩手県および宮城県の62地点の試料を採取し分析した詳しい報告がなされている。腐敗性有機物と油分からなる「有機物」は, 閉鎖性水域の河口域に多いとされ, pH はほぼ7.0~9.0, 「有機物」含量(600℃3時間で失われる質量分)は1.2~16.3%と幅があり, 多くは海底泥の有機物に由来するものと考えられるが, 油分の多い場所もあったと報告されている。油分についてはノルマルヘキサン抽出物質として0.1%を超えたものがいくつかあり, 高いものでは9.8%を示した汚泥もあったとのことである。陸前高田市の1地点も分析対象となっているが特記事項はなく, 平均的な性状であったと推察される。腐敗性有機物は臭気の発生や病原菌の増殖が懸念され, 油分には人の健康へ影響を及ぼす有害物質が含まれることもあり, すみやかに対応が必要であると書かれている。

また文献3では, 宮城県石巻市の例ではあるが, 有機汚泥(ヘドロ)の臭気分析結果が報告されている。それによると硫黄系(メチルメルカプタン(1%), 硫化水素(6%), 硫化メチル(1%)), アルデヒド系(アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, n-ブチルアルデヒド, iso-ブチルアルデヒド, n-バレルアルデヒド, iso-バレルアルデヒド), 脂肪酸系(プロピオン酸, n-酪酸(17%), iso-吉草酸, n-吉草酸(4%))が検出された。()内に示した百分率は臭気濃度への寄与率^(*)で, 記述なしは寄与率1%未満の化学物質である。すなわち, 汚泥臭気の主たる要因はn-酪酸, 硫化水素, n-吉草酸であることがすでにわかっている。

3. 実験

3-1. 試料

3-1-1. 臭気分析用試料

2014年8月に、不快な臭気のあるナイロン製不織布（以後、不織布と呼ぶ）をサンプルとして回収した。陸前高田市で被災した、除泥した資料を包んでいたものである。黄色の汚れがある不織布は酸っぱく感じられ、黒色の汚れがある不織布は不快な臭気がしたので、この2試料を分析試料とした。なお、白砂青松で知られた陸前高田港は自然港ではなく護岸工事をされた港であり、漁業資源の豊かなところである。

3-1-2. 各処理工程洗浄水の簡易分析用試料

処理工程は原則として、①ドライクリーニング(除泥)、②水道水による一次洗浄、③中性洗剤に漬けて脱脂、④次亜塩素酸ナトリウム水に漬けて殺菌、⑤水道水に漬けて脱塩と進む。必要な場合には資料の種類や状態を見て、最後に精製水を湛水し超音波洗浄をかけて脱塩することもある。各工程の終了時には板間に資料をはさみ、上下から圧力をかけプレスして脱水する。この時に得られる処理水を本稿では以後、プレス液と呼ぶこととする。

処置の途中に臭気に気づくのは、主に③からあとの工程で、殺菌工程が不足していたのかもしれないと考え、再度殺菌処置を行う場合もある。

測定に用いた試料は2資料群3グループで、2016年6～7月に各処理を行ったものである。臭気を生じた処置だったため、50mlポリ瓶に取り置き、冷凍庫で保管していたもので、測定に供した試料点数は11点である。

3-2. 臭気分析

悪臭成分を同定するため、サンプリングした不織布をテドラーバック（3リットル）に入れ、清浄空気で満たして1日室温で静置した。不織布からの脱ガスを含んだバッグ内の空気をサンプリングチューブ（Tenax[®]-TA）に通気し、加熱脱着装置でガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）に導入し、定性分析を行った。カルボン酸の標準物質として、酢酸、プロピオン酸、酪酸をガス捕集して、ピーク位置の同定に用いた。また室内大気汚染物質測定用38成分混合ガスを標準とした。

捕集管（Quartz wool/Tenax[®] TA, Sulfosteel）をオートサンプラー付の熱脱離装置にセットし、分離比 20：1 にスプリットしてガスクロマトグラフに導入した。使用したカラムは無極性カラムであり、極性物質の場合にはピーク形状が非対称になり、物質同定の参考になる。機器構成および機器の制御条件は以下のとおりである。

イ) 熱脱離装置 Markes Unity 2 / オートサンプラー Markes Ultra 50 : 50

第一段脱離温度（チューブ加熱温度） 300℃ 10分

コールドトラップ捕集：General Purpose Carbon トラップ温度：-10℃

脱着流量：20ml/分

第二段脱離温度 300℃ 3分

ロ) ガスクロマトグラフ Agilent 7890A

GC条件

カラム：BGB-1（100%ジメチルポリシロキサン、無極性）

30 m長さ×0.25 mm内径×0.25 μm膜厚

オープン昇温条件

40°C・3分→10°C/分で昇温→170°C・0分→15°C/分で昇温→280°C・5分

キャリアガス：He 制御：Constant flow カラム流量：1.2 ml/分

ハ) 質量分析計 Agilent 5975C

MS 条件

インターフェース温度：280°C イオン化モード：EI 電子エネルギー 70eV

四重極温度 150°C イオン源温度 230°C

測定モード：スキャン (サンプリングレート 4 スキャン/秒)

質量範囲：m/z 33~300

3-3. 各処理工程の洗浄水の簡易分析

前述の GC/MS 分析条件では測定できなかったアンモニアガス、硫化物について、有機汚泥からの分解物として発生が想定されることから、各処理工程の洗浄水に対して残留していないか簡易測定で把握する方法について検討した。また、発生メカニズム推定や現場工程管理に有益な情報となる可能性のある pH、生物汚れ量、タンパク質・炭水化物・脂質の残留について、測定・評価手法がないか検討した。

いずれの項目も精密な化学分析や微生物分離を行うことも可能であるが、修復作業の現場で応用可能な試験方法を探るため、操作が簡便・安価で導入可能な手法を中心に試験した。炭水化物、脂質については、簡便で現場で使用可能な手法を見つけられず、今回は試験できなかった。

3-2-1. アンモニア濃度の簡易測定

タンパク質の分解で発生するアンモニア濃度について、共立パックテスト® (アンモニウム) WAK-NH₄を用いて、NH₄⁺濃度を測定した。これはインドフェノール青比色法を原理とするテスターである。テスター中の薬剤が試料を汚染しないように試料約 3 mL をポリプロピレンチューブにとりわけ、テスターを試料に差し込み吸引し、試薬が目視でなくなるまで 5~6 回振り、5 分後に標準色と比較した。試薬は強アルカリ性で、廃棄には注意が必要である。

3-2-2. 硫化物濃度の簡易測定

有機汚泥の付着した資料を洗浄した場合、硫酸還元菌が含まれ硫化物 (硫化水素) を生成するおそれもあったので、共立パックテスト® (硫化物) WAK-S を使用して評価した。メチレンブルー比色法を原理とするテスターで、硫化水素、硫化水素イオン、硫化物イオンの検出ができるが、硫酸、亜硫酸は測定できない。試料約 1.5 ml を専用のポリプロピレンカップにとりわけ、塩化鉄 (III) を含む調合済みの試薬 (K-1 試薬という名称で製品と同梱) を滴下し振り混ぜた後、テスターをカップに差し込み吸引し、試薬が目視でなくなるまで 5~6 回振り、3 分後に標準色と比較した。試薬は強酸性で、廃棄には注意が必要である。

3-3-3. pH 測定

各処理工程の洗浄水の pH 測定はまず Whatman pH Indicator Paper (pH 0~14) で判断し、より正確な評価を行うために逐次、Macherey-Nagel PH-Fix (pH 4.5~10.0)、MColor-pHast (pH 6.5~10.0) を用いた。pH は基準色表と比較して判断した。

3-3-4. 生物汚れ量の評価

生物汚れの判断には、生物残渣の ATP (アデノシン三リン酸) が、ルシフェリンと酸素の存在下で、ルシフェラーゼと反応して AMP (アデノシン一リン酸) に変化する際に発光する原理を応用したテスターを用いた。ルシパック Pen-Aqua (キッコーマンバイオケミファ製) で液体をサンプリングし、発光量をルミテスター PD-30 (キッコーマンバイオケミファ製) で計測した。測定単位は RLU: Relative Light Unit で直接的には物質量に換算できず、相対的に生物汚れの多少を比較するものである。

3-3-5. タンパク質残留量の評価

処理水中に有機汚泥からのタンパク質残留がある可能性も考え、3M™ クリーントレース™ アルレゲンスクリーニング用タンパク質残留測定スワブ ALLTEC60 (スリーエムジャパン株式会社) を用いた。ビウレット反応を利用したテスターで、紫色の呈色をもってタンパク質の有無を判定できる。本来は表面にタンパク質が汚れとして残っていないかふき取り確認するための試験キットであるが、今回はスワブを各処理工程の水に浸漬し、取扱説明書に沿って 55℃、15分加熱して、変色を基準色と比較して、タンパク質の有無と多少を判断した。アルカリ性溶液であり、かつ銅を含むため廃棄には注意が必要である。

4. 結果と考察

4-1. 臭気分析

酸っぱい臭気、不快な悪臭のする不織布各 1 点、計 2 点を分析したが、ほぼ同じ物質が検出されたため、代表して、黒色の汚れのある不快な悪臭のある不織布のトータルイオンクロマトグラム: TIC を図 2 に示す。横軸は溶出時間に対応し、縦軸は検出器における信号量である。ピークはそれぞれ異なる物質に対応しており、ピーク面積と濃度は各物質量に対して相関があるが、各物質間の面積比は量比ではないので、定量についての考察は注意する必要がある。

なお、酸素のリークによる影響が大きいため分子量 33 から計測しており、アンモニアは検出できない。また使用したカラムの特性等の問題で、メチルメルカプタンの検出はできない。

#5: 酢酸, #9: プロピオン酸, #12: 2-メチル-プロピオン酸, #13: 酪酸は、無極性カラム使用によりリーディング形状をしたピークで、いわゆる悪臭物質として知られる一連の低級カルボン酸 (文献 2 の脂肪酸系と同一の物質群) である。同定結果を図 3 に示す。カルボン酸は COOH 基を持ち、無極性カラムではリーディング形状を示す。酢酸は酸っぱい臭い、直鎖炭素鎖が長くなるにつれ、蒸れた靴下、山羊、カビや藁のような臭いと安全データシート (SDS: Safety Data Sheet) に記載がある。

#6: ブタノール, #7: 1-メトキシ-2-プロパノール, #8: 1-クロロ-2-プロパノール, #35: ベンジルアルコール, #10: ポリエチレングリコールには、ピーク形状にテーリングが見られた。いずれの物質も OH 基をもつことから、無極性カラムではテーリングを起こす。

溶出時間 9 分頃にヘプタナール, #28: ベンズアルデヒド, 14 分頃にオクタナール, 19 分頃にノナナール, 24 分頃にデカナールなど、数種のアルデヒド類が検出された。

その他, #19: スチレン, #29: フェノールなど、室内内装材料からの脱ガスでは頻繁に検出される物質も検出された。

以上から、不織布試料からの主な脱ガスは、通常の室内大気から検出される内装や建築材料由来のガスではなく、低級カルボン酸類、アルコール類、アルデヒド類が主であった。

炭水化物の嫌気性発酵として酪酸発酵の例を述べると、酪酸は酢酸を経て合成され、副産物

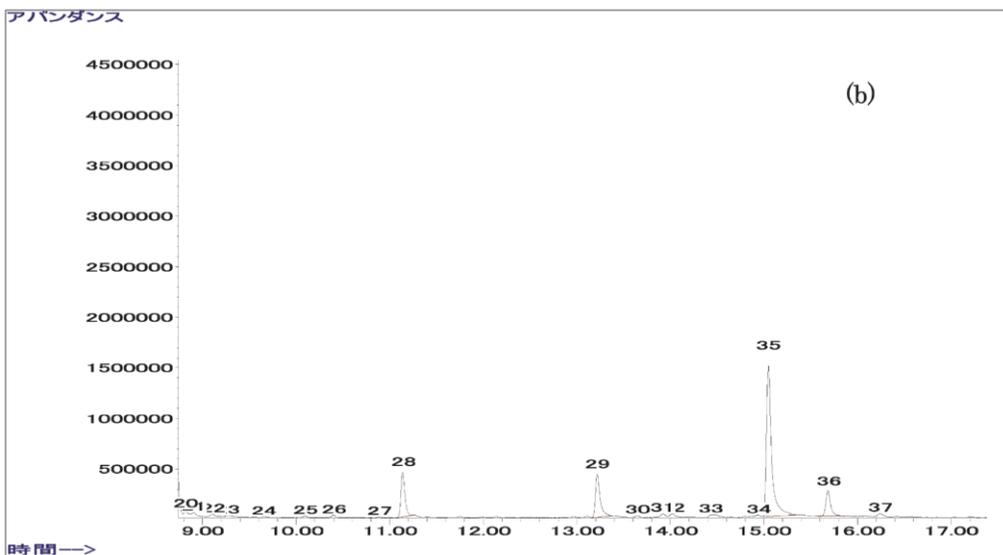
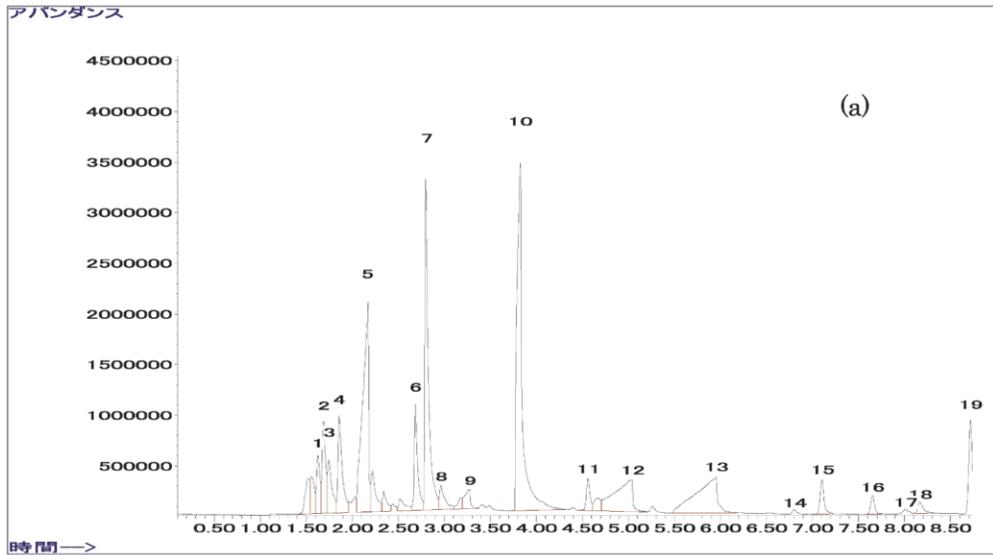


図2 不快臭のある不織布からの脱ガスのGC/MS分析結果

(a) 溶出時間0分～約9分までのTIC

(b) 溶出時間約9分～約17分までのTIC

試料採取：2014年8月，分析実施：2014年9月18日

としてプロピオン酸，ブタノール，プロパノールが生じることが知られている。不織布からの脱ガス中で検出される低級カルボン酸やアルコール類は，嫌気性発酵を想定すると説明できる。アルデヒド類については生成メカニズムは不明である。

不織布試料はその後，汚れや悪臭物質除去溶剤を探すために一時的にテドラーバッグから取り出したが，その都度，乾燥空気でパージして室温でテドラーバッグ内で保管していた。約1

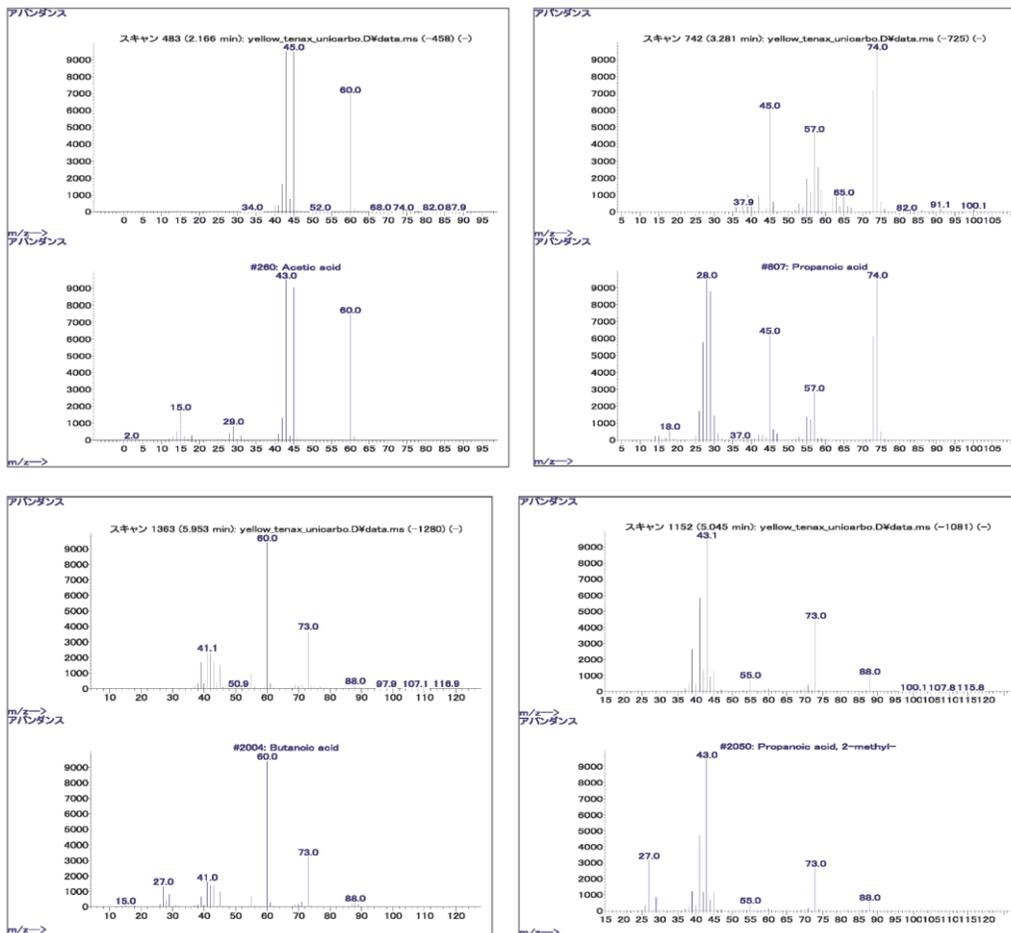


図3 同定結果

左上：#5：酢酸，右上：#9：プロピオン酸，

左下：#12：2-メチルプロピオン酸，右下：#13：酪酸

各グループ上段はピークに含まれるフラグメントの質量 (m/z) と量比，下段は参照データベース

年後に清浄空気3リットルで満たして再分析すると、酢酸のピークはみられたが、その他ほとんどの物質は微量になっていた。比較的蒸気圧が小さい酪酸もある程度放散したものと思われる(表2)。このことから、悪臭への対処として1点ずつ清浄空気に曝して放散を早めることは可能であると言えよう。

臭気分析の結果、低級カルボン酸、アルデヒド類など、健康をそこなう恐れのある物質がいくつか検出された。表3に今回検出された低級カルボン酸・アルデヒド類のうち、危険有害性が区分1の項目について、各物質の安全データシートから抜粋した。また参考として、処理工程洗浄水から存在が確認されたアンモニア、および硫化物の代表として最も有害な硫化水素についても危険有害性をまとめた。眼や皮膚を守るため被災資料を処理する作業場には換気装置やドラフトなど、保管場所には換気装置などの設備が必要であると言えよう。

表1 各処理工程の洗浄水サンプル

工程	脱脂	殺菌	脱塩	再殺菌	超音波洗浄 (水道水)	超音波洗浄 (2回目)	超音波洗浄 (精製水)
②-A	6/16	—	—	6/30	7/9	—	—
②-B		—	—	6/30	6/30	—	7/15
③	6/19	—	6/30	6/30	6/30	7/10	—

—：日程不明

表2 低級カルボン酸の人間の検知閾値と相対蒸気密度、蒸気圧等

	化学式	閾値 ppm	蒸気圧 Pa (20℃)
ギ酸	HCOOH	—	4600
酢酸	CH ₃ COOH	2.8	1520
プロピオン酸	CH ₃ CH ₂ COOH	0.015	390
n-酪酸	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	0.00056	57

表3 検出されたカルボン酸、アルデヒド等の健康に対する有害性

	健康に対する有害性	有害性区分	許容濃度
n-酪酸	目に対する重篤な損傷・目刺激性 皮膚腐食性・刺激性	区分1 区分1A	未設定
プロピオン酸	目に対する重篤な損傷・目刺激性 皮膚腐食性・刺激性	区分1 区分1A	ACGIH：TWA* 10ppm
酢酸	目に対する重篤な損傷・目刺激性 皮膚腐食性・刺激性 特定標的臓器・全身毒性（単回曝露）	区分1 区分1A 区分1（血液，呼吸器系）	日本産業衛生学会 10ppm
ベンズアルデヒド	皮膚感作性 特定標的臓器・全身毒性（反復曝露）	区分1 区分1（神経系）	未設定
（参考） アンモニア	皮膚腐食性・刺激性 特定標的臓器・全身毒性（単回曝露）	区分1 区分1（呼吸器系）	日本産業衛生学会 25ppm
（参考） 硫化水素	特定標的臓器・全身毒性（単回曝露）	区分1（中枢神経系，呼吸器系，心血管系）	日本産業衛生学会 10ppm

*ACGIH：Association Advancing Occupational and Environmental Health
アメリカ産業衛生専門家会議

TWA：Time-Weighted Average 時間加重平均（1日8時間，週40時間の繰り返し労働において作業者に対し有害な影響を及ぼさないと想定）

4-2. 各処理工程の洗浄水の簡易分析

冷凍させて取り置いてあった各処理工程の洗浄水について、アンモニア濃度の簡易分析、pH測定等の試験を行った（表4）。

試料系列③のアンモニア濃度が特に高いが、嗅覚としてはアンモニア臭というより悪臭と感じた。試料系列②-Aの6/16脱脂後試料も悪臭があり、アンモニア臭として知覚できなかった。

②-A 6/16脱脂後の試料および③ 6/19の脱脂後の試料は、他の試料よりも先に入手して、pH

表4 各工程の処理水のアンモニウムイオン濃度、pH等

試料系列	試料名	NH ₄ ⁺ 濃度 ppm	pH**	生物汚れ (単位 RLU)	タンパク残留	硫化物濃度*
②-A	6/16脱脂後	>5	解凍直後 5 7.7	34	X	(±)
	6/30再殺菌後のプレス液	2	7.4	72	nd	nd
	7/9超音波洗浄後のプレス液	0.2	6.5	44	nd	nd
②-B	6/30再殺菌後のプレス液	0.2	6.5	1248	nd	nd
	6/30超音波洗浄後のプレス液	0.5	6.8	157	nd	nd
	7/15精製水で超音波洗浄後	0.5~1	6.5	43	nd	nd
③	6/19脱脂後	>10	解凍直後 5 7.4	66	XXX	(±)
	6/30脱塩 1 回目	10	7.9	1132	XX	(++)
	6/30再殺菌後のプレス液	5~10	7.4	1495	(+)	(+)
	6/30超音波洗浄後のプレス液	>10	7.7	1765	XX	(+)
	7/10超音波洗浄後のプレス液	0.2	6.5	43	nd	(+)

* - : 検出限界以下 (0.1ppm>) (±) : わずかにあり (+) : 少しあり (++) : ややあり

** : MColorpHast 使用

測定をしたところ、いずれも解凍直後は pH 5で酸性を示していた。他の9試料を追加で入手した約30日後に全11試料を測定をしたところ、表4のようにpHが変わっていた。②-A 6/16脱脂後の試料および③ 6/19の脱脂後の試料には、揮発性の高い酸性物質が液中に存在したと思われる。

処理水の生物的汚れについても、③は処理途中で上昇し、なかなか下がらなかった。タンパク残留分を見ると③の方が多く、これが原因と推測された。

硫化物濃度の簡易測定では検出限界0.1ppmより濃度の高い試料はなかったが、③の試料群ではわずかに変色が見られ、硫化物の存在が確認できた。

これらの測定値は相互に因果関係があることから、共通因子を見つけるため因子分析を実施し、各因子の相互関係を図示した(図4)。解析のために、アンモニウムイオンデータでは、「0.5~1」:0.75、「>5」:7、「5~10」:8、「>10」:12.5の数値を仮に充てた。またタンパク残留試験ではカタログ掲載の特定原材料7品目に対する検出限界³⁾のえび・かにに例に基づき各評価の最小値を充て、nd:0,(+):5,X:10,XX:30,XXX:300の値を充てた。硫化物濃度では、検出限界0.1ppm以下であり、各級数に対して、nd:0,(±):0.5,(+):1,(++):2の数値を充てた。

データ解析にはR言語を用いた。R言語は、ニュージーランドのオークランド大学統計学科

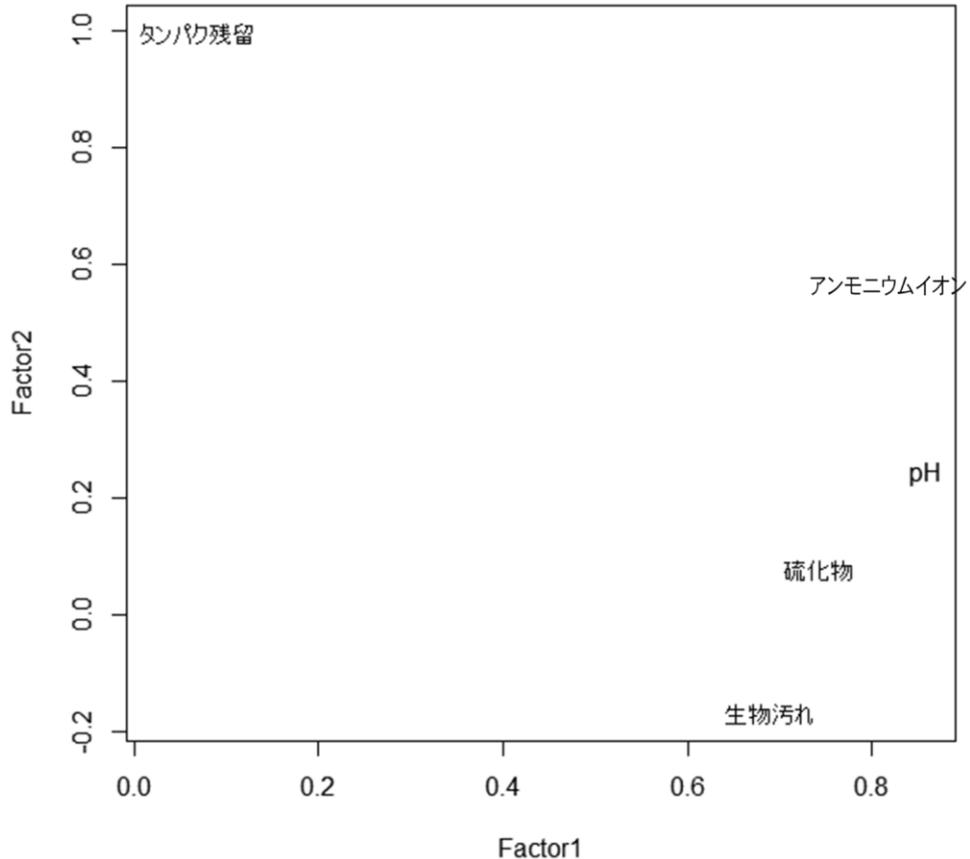


図4 因子分析結果

の Robert Gentleman と Ross Ihaka により開発が始められたオープンソース方式のデータ解析・処理専用ソフトである。Rは世界中にミラーサイトがあり、日本でもつくば大学等が国内のミラーサイトとして登録されており、ソフトをダウンロードして利用できる。今回使用したコマンドプロンプトを参考として文末注につけた。

因子分析の結果、タンパク残留と微生物汚れの2要素が共通因子（縦軸，横軸）となり、アンモニウムイオン濃度，硫化物濃度，pHは2軸内に分布した。タンパク残留は主たる要因で、生物汚れの程度によりアンモニアや硫化物が生成し、pHに影響すると読める。すなわちタンパク残留が認められ、微生物汚れの多い試料からアンモニアや硫化物が生成すると推測された。

農林水産省のまとめている『漁業センサス』2008⁵⁾によると、震災前の陸前高田の漁業は、アワビやウニなどの採貝，わかめ類養殖，かき類養殖，刺網，ホタテガイ養殖が中心であった。アワビ，ホタテは脂質，炭水化物も含むが、特にタンパク質が多い。港湾内の底質堆積物は有機汚泥となっており²⁾、津波とともに陸に上がった有機汚泥で汚損した被災試料の処置においては条件次第で、嫌気性分解の最終分解物であるアンモニアが多く生成し、また、生物的汚れが下がりにくい状況になったと推測される。このことから、安定化処置の各工程においては、悪臭を低減するためには微生物汚れを監視することで評価できる可能性があることがわかった。

5. まとめ

岩手県立博物館で行われている被災資料の修復処置現場で問題となっている、処置を終えた紙資料から発生する悪臭成分について、資料を包んでいた不織布からの脱ガス成分を分析し、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。

被災資料から発生する悪臭物質は、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であろう。

嫌気性条件にならないように湛水しての脱塩や脱脂処理の際、空気バブリングを行い好気性条件を保つようにすると悪臭物質の生成量が低減する可能性がある。しかし好気性条件での分解では硫酸などの無機酸類は生じるので、pH 監視が必要であろう。

今回はタンパク残留測定、パックテスト簡易測定をおこなったが、これらは廃棄物の処理を必要とするなど、現場管理には不向きな部分があるので、導入には注意が必要である。今後もより有効で、現場作業に適したテスト資材を探索して現場で活用していきたい。

付着している悪臭への対策としては、風通しを良くして悪臭物質の放散を促進させる方法のほか、箱内に活性炭シートなどの吸着剤を入れて悪臭成分を吸着させる方法が考えられる。

今回調査で眼や皮膚に刺激を与える物質がいくつか検出されているので、作業にあたっては作業者の安全のため、ニトリル手袋や保護メガネといった保護具を着用し、専用の作業着を着用し、定期的に洗濯していくのが良いと思われる。保管場所には換気扇、処置作業場にはドラフトなど専用の臭気対応可能な設備の設置が望まれる。また修復作業者の健康被害を抑止するために、作業場所、保管場所では酢酸、アンモニアなど検知管で測定できる物質については計測、監視すると良いであろう。

<謝辞>

岩手県立博物館におけるサンプル収集において、修復作業者の皆様にお世話になりました。また陸前高田市博物館では処理工程の聞き取りや保管状況を確認させていただいて、処理や保管の課題を理解できました。また一連のGC/MS分析の一部では東京藝術大学大学院 小川歩氏に、簡易アンモニア濃度測定では東京藝術大学大学院 古田嶋智子氏にお世話になりました。心より感謝いたします。

本研究の一部はJSPS 科研費15K01141「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」の助成を受けたものである。

注

1) 臭気濃度への寄与率

臭気濃度への寄与率は、以下の数式で求められる。このうち、臭気濃度は嗅覚官能試験から求められる値である。人が臭いを感じる最低濃度に対する各成分濃度実測値の割合を求め、各成分が官能試験で求める臭気濃度にどの程度寄与しているか、いずれの成分を悪臭と感じているのかを評価する方法である。

臭気濃度への寄与率 (%)

= ((各成分濃度の実測値) / (各成分の臭いを感じる最低濃度)) / (臭気濃度)

2) Rのコマンドプロンプト 因子分析

```
rikutaka<-matrix(0,5,11) . . . . <行列の定義>
rikutaka [1,]<-c(7,2,0.2,0.2,0.5,0.75,12.5,10,8,12.5,0.2)
rikutaka [2,]<-c(7.7,7.4,6.5,6.5,6.8,6.5,7.4,7.9,7.4,7.7,6.5)
rikutaka [3,]<-c(34,72,44,1248,157,43,66,1132,1495,1765,43)
rikutaka [4,]<-c(10,0,0,0,0,0,300,30,5,30,0)
rikutaka [5,]<-c(1,0,0,0,0,0,1,3,2,2,2) . . . . <ここまでデータ>
place<-c("2a-06/16脱脂後","2a-06/30再除菌後","2a-07/09超音波洗浄","2b-06/30再除菌後",
"2b-06/30超音波洗浄","2b-07/15超音波洗浄","3-06/19脱脂","3-06/30-脱塩","3-06/30再除菌後",
"3-06/30超音波洗浄","3-07/10超音波洗浄")
colnames(rikutaka) <-place
ingredients<-c("アンモニウムイオン","pH","生物汚れ","タンパク残留","硫化物")
rownames(rikutaka) <-ingredients . . . . <行・列の名称を入力>
rikutaka.M<-matrix(rikutaka,11,5,byrow=T)
colnames(rikutaka.M) <-ingredients
rownames(rikutaka.M) <-place
rikutaka.fa<-factanal(rikutaka.M,factors=2,scores="Bartlett") . . . . <因子分析>
plot(rikutaka.fa$loadings [,1:2],type="n")
text(rikutaka.fa$loadings [,1:2],colnames(rikutaka.M)) . . . . <2因子で作図>
```

<引用文献>

- 1) 赤沼英男：紙を素材とする文化財の安定化処理『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～(2015改訂版)』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他編、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、pp.80-85 (2015)
- 2) 津波堆積物処理指針、一般社団法人廃棄物資源循環学会、2011.7.5、pp.5、pp.42 <http://eprc.kyoto-u.ac.jp/saigai/archives/files/SedimentManagementGL%20by%20JSMCWM.pdf> (参照 2016-11-30)
- 3) 今村眞一郎、西田秀紀、佐藤靖彦、東日本大震災における津波堆積物の調査報告、西松建設技報 35(3)、1-6 (2012)
- 4) 特定原材料7品目に対する検出限界、スリーエムヘルスケア株式会社フードセーフティ製品部、<http://multimedia.3m.com/mws/media/10294370/mic-159.pdf> (参照 2016-11-30)
- 5) 『2008年漁業センサス』、農林水産省、2009.12.21、<http://www.maff.go.jp/j/tokei/census/fc/2008/> (参照 2016-11-30)

キーワード：津波被災紙資料 (tsunami damaged document)；安定化処置 (stabilization treatment)；
異臭 (unpleasant odor)；タンパク質残留 (residual of protein)
：微生物 (microorganism)

Analysis of Unpleasant Odor Generated from Tsunami-affected Paper Materials and Hypothesis of Its Occurrence Mechanism

Chie SANO, Yuka Uchida and Hideo AKANUMA*

The tsunami following the Great East Japan Earthquake that occurred on March 11, 2011 caused great damage to cultural assets and materials that were valuable to the region. The Iwate Prefectural Museum continues restoration work even now but has been faced with the trouble of unpleasant odor which was an obstacle to treatment work and storage. The present report introduces the analysis of gas emitted and chemical analysis of water used for the treatment of damaged documents.

In order to identify the gas components, a conservation paper used in storage was placed in a Tedlar[®] gas sampling bag that was filled with clean air and allowed to stand at room temperature for 1 day. Then air filled with gas from the conservation paper was aerated through a sampling tube (Tenax[®] -TA). The apparatus was introduced into a gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS) for qualitative analysis. Ammonium ion concentration test, sulfide ion concentration test, pH measurement, microbial cleanliness test using ATP (adenosine triphosphate) residues, and protein amount test were performed on treated water.

Malodorous substances, such as acetic acid, propionic acid and butyric acid, were detected by GC/MS. In addition, many aldehydes were detected. The odorous water used for treatment had a great amount of ammonium ion, a slight amount of sulfide ion and much protein residues. In addition, microbial quantity increased as the treating days went on. It is presumed that the odor was created from organic matter that was decomposed by anaerobic microorganisms in the sludge.

As an improvement of the treatment method, promotion of water treatment under aerobic conditions and protein removal at an early stage are to be considered. As a countermeasure for documents that already smell, repeated pressure reduction to promote gas dissipation is recommended.

*Iwate Prefectural Museum