

燻蒸剤、酸化プロピレンについて

山崎 真司・新井 英夫・山野 勝次・見城 敏子・李 奎 植*

1. はじめに

文化財の加害生物防除法の一つとして燻蒸法がある。文化財の材質に対する薬剤の影響を最小限にして、しかも加害中の生物を一挙に殺滅する手段として燻蒸法は優れた方法である。このような考えに基づき、筆者らは加害虫の防除に臭化メチルとフッ化サルフルリルを、カビの防除に臭化メチルと酸化エチレンの混合剤を用いた燻蒸法を推奨してきた¹⁾。しかしながら、酸化エチレンの毒性および発ガン性が問題化し、米国のAmerican Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) は、人体への影響を考慮して作業許容濃度 (TLV値) が1978年までは50ppmであったものを、1984年には1ppm以下と勧告した²⁾。日本産業衛生学会でも、1990年に許容濃度勧告値を50ppmから1ppmに改訂する提案³⁾をしており、事実上使用できない状況を招来している。従って、文化財保存科学の分野では、酸化エチレンに代わる殺菌効果のある燻蒸剤の研究・開発が急務の問題となっている。筆者らは、まず安全性の観点から、燻蒸剤として酸化プロピレンを選択した。燻蒸剤としての酸化プロピレンの殺菌・殺虫効果の報告は多く、芝崎⁴⁾の総説があるが、文化財の加害生物を防除する手段としての研究は、皆無と言って過言でない。そこで筆者らは、酸化プロピレンを文化財の生物劣化防除に応用する観点から、本剤の殺虫・殺菌の燻蒸条件、材質への影響等を検討したので、その結果を報告する。

2. 酸化エチレンと酸化プロピレンの物性および毒性比較

酸化プロピレンは、沸点33.9°C、引火点-37°Cで、酸化エチレンの沸点10.5°C、引火点-56°Cに比べやや高いが、揮発性であり、引火しやすい。気中爆発範囲は2.5~38.5容量%で、着火要因がある場合には爆発性を示す。酸化プロピレンは、マウスに対する4時間暴露による吸入LC₅₀は1,740ppmであり、酸化エチレンのLC₅₀ 836ppmに対して毒性が半減する²⁾ (LC₅₀: 供試生物の50%致死濃度: lethal concentration)。また、ACGIHのTLV値の勧告は、酸化エチレンが1ppm(2mg/m³)であるが、酸化プロピレンは毒性が低いところから20ppm(50mg/m³)である。さらに、酸化エチレンは発ガン性が明記されている²⁾。このように、酸化プロピレンは酸化エチレンよりも毒性が低く、安全性の高い燻蒸剤である。

3. 実験方法

1) 供試菌および供試虫

供試菌は、JISのカビ抵抗試験菌株10種10株、*Aspergillus niger* van Tieghem IAM 3001, *Eurotium tonophilum* Ohtsuki IFO 6529, *Penicillium citrinum* Thom IAM 7316, *Rhizopus oryzae* Went & Prinsen-Geerligs IAM 6070, *Cladosporium cladosporioides* (Fresenius) de Vries IAM 5059, *Aureobasidium pullulans* (de Bary) Arnaud IAM 5060,

* 韓国文化財管理局文化財研究所

Gliocladium virens Miller et al. IAM 5061, *Chaetomium globosum* Kunze ex Fries IAM 8059, *Fusarium proliferatum* (Matsushima) Nirenberg IAM 5062, *Myrothecium verrucaria* (Albertini ex Schweinitz) Ditmar ex Fries IAM 5063 とフォクシングの要因菌である好糲性の *Aspergillus penicilloides* Spegazzini IFO 8155, 植物病原性のない *Aspergillus niger* van Tieghem IAM 2105 の 2 株, および細菌 1 種 1 株, *Bacillus subtilis* (Ehrenberg) Cohn IAM 1069 の合計 13 菌株を用いた。

供試虫は, コクゾウ (*Sitophilus zeamais* Motschulsky) の成虫, 幼虫, 蛹, 卵を用いた。

2) 供試菌のテストサンプルの作成

カビはポテトデキストロース寒天培地 (Difco) で 25°C, 7 日間培養した分生子または子囊胞子, 細菌は肉エキス寒天培地で 37°C, 3 日間培養した菌体を用いた。ただし, 好糲性の *E. tonophylum* IFO 6529 と *A. penicilloides* IFO 8155 の 2 株は, ショ糖 40w/w % 添加ポテトデキストロース寒天培地を用いた。培養した分生子, 菌体等は, 殺菌水に懸濁した後ペーパーディスク (東洋漉紙, 内径 8 mm) の 1 枚あたりに 10^5 程度の菌数になるようにしみこませ, 風乾後, 滅菌パック (ホギ メディカル社製) に 5 枚ずつ密封し, 飽和食塩水で Aw 0.75 に調整したデシケーターに保存した。

3) 酸化プロピレンによる処理

カビおよび細菌については, 小型ガラス瓶 (内径 18 mm, 高さ 50 mm, 容積 15 ml) に各菌株の滅菌パック 1 枚を入れ, それぞれ内径 1, 1.5, または 2 mm で長さ 5 cm の中空ガラス管を中心部にとりつけたシリコン栓でふたをした。コクゾウは成虫 20 匹と, 卵, 蛹, 幼虫が含まれている被害玄米を上記ガラス瓶にいれ, 同様にガラス管をとりつけたシリコン栓でふたをした。

この試料の入ったガラス瓶を, あらかじめ飽和食塩水で Aw 0.75 に調整した 10 ℥ 容のデシケーターに設置した。内径 90 mm のシャーレに所定量の酸化プロピレンを秤量してデシケーターの中心部に置き, デシケーターを密封して, 供試菌は 20°C および 30°C (± 2 °C) で 24 と 48 時間, 供試虫は 30°C (± 2 °C) で 24 時間燻蒸処理を行った。

4) 燻蒸効果の判定

供試菌については, 所定条件で酸化プロピレン処理したペーパーディスクを, 細菌は肉エキス寒天平板培地, 好糲性の *E. tonophylum* IFO 6529 と *A. penicilloides* IFO 8155 の 2 株は, ショ糖 40w/w % 添加 MA 平板培地 (麦芽エキス 12.5 g, 寒天 20 g, 蒸溜水 1 ℥, pH 6.0) 上に, その他のカビは MA 平板培地に 5 枚置き, 25°C で 7 ~ 14 日間培養後, 各ペーパーディスクの周囲に供試菌の発育の有無により殺菌効果を判定した。

供試虫は, 燻蒸終了直後, 転倒・死亡率と死亡率を計測した。さらに, 供試虫, 幼虫, 蛹, 卵とともに被害米粒を, 27°C, 70% RH 以上で約 1 か月間飼育し, 殺卵および殺虫効果を判定した。

5) 酸化プロピレンの材質への影響

供試試料として, 楠, 絹, フェルト, 顔料 (群青, 緑青, 黄土, べんがら, 朱を塗布した手板), 漆塗膜 (スギ, 1983. 6. 9 製), 金箔 (ヒノキ, 3 回膠水) を 2.5 cm × 2.5 cm に裁断したものを用いた。供試試料は, 微生物や虫の燻蒸と同様に Aw 0.75 に調整したデシケーターにいれ, 酸化プロピレンを 1 g/ℓ 添加して 25°C (± 2 °C) で 24 時間処理を行った。酸化プロピレ

ンの材質への影響は、カラーメーター（スガ試験機SMカラーコンピューター）を用い、燻蒸処理前後の3色刺激値を測定し、色差、明度差、彩度差、色相差を比較検討した。

4. 結果と考察

1) 黒色コウジカビに対する殺菌効果

文化財に発生するカビの防除法として、酸化エチレンと臭化メチルの混合剤による燻蒸法の研究の際、燻蒸効果の判定に黒色コウジカビ (*Aspergillus niger* IAM 3001) を標準菌株として使用した¹⁾。従って、今回の酸化プロピレンの実験においても、まず、本菌株を供試して酸化プロピレンの殺菌条件を検討し、その結果を表1に示した。

表1 酸化プロピレンの殺菌効果 (1)

供試菌株：黒色コウジカビ (*Aspergillus niger* IAM 3001)

燻蒸条件：Aw 0.75, 30°C, 24時間

殺菌効果：百分率(%)で表示した

PO (g/l)	ガラス管の内径 (mm)			
	\$	1	1.5	2
0.075	0	0	0	0
0.1	100	0	0	0
0.3	100	0	0	0
0.4	100	0	60	60
0.5	100	100	100	100
0.6	100	100	100	100

PO: 酸化プロピレン

\$: ガラス管を用いず、直接、滅菌パックのまま燻蒸した場合の殺菌効果

A. niger IAM 3001は、燻蒸条件がAw 0.75, 温度30°Cで24時間の場合、ガラス瓶を使用せず滅菌パックの直接燻蒸では、酸化プロピレンを0.1g/l以上の投薬で完全に殺菌された。ガラス瓶を用いた実験で、内径2, 1.5および1 mmのガラス管を着装したときは、酸化プロピレンは0.5g/l以上で100%の殺菌効果を示した。これより、材質内部への薬剤の浸透を必要とするときは、薬量を増やす必要のあることを示していた。新井¹⁾によると酸化エチレンは、温度25±3°C, 相対湿度80%RH, 24時間燻蒸の場合0.05g/lで殺菌効果があると報告している。従って、酸化プロピレンの殺菌効果は、酸化エチレンよりやや劣るが、燻蒸剤として十分殺菌効力を示すことを確認した。

2) 各種微生物に対する殺菌効果

各種微生物に対する殺菌効果は、13菌株を供試し、酸化プロピレンを0.5g/l, 0.6g/lおよび0.7g/l投薬して20°C(±2°C), 24時間燻蒸処理したときの殺菌効果を比較検討し、その結果を表2に示した。

酸化プロピレンを0.5g/lで燻蒸した場合、ガラス瓶を使用せず滅菌パックの直接燻蒸では、*B. subtilis* IFO 1069を除きすべての供試菌が100%殺菌された。*B. subtilis*は、投薬量0.7g/lでも殺菌できなかった。内径1 mmのガラス管を使用した燻蒸では、木材表面を着色汚染する*F. proliferatum* IAM 5062や繊維を劣化する*M. verrucaria* IAM 5063、そしてフォ

表2 酸化プロピレンの殺菌効果(2)

供試菌株: JISカビ抵抗性試験菌株等13菌株

燻蒸条件: Aw0.75, 20°C, 24時間

殺菌効果: 百分率(%)で表示した

供 試 菌	PO (0.5g/l)	PO (0.6g/l)			PO (0.7g/l)					
		\$	1	2 mm	\$	1	2 mm	\$	1	2 mm
* <i>Aspergillus niger</i>	IAM 3001	#	0	20	#	40	60	#	#	#
<i>Aspergillus niger</i>	IAM 2105	#	20	#	#	#	#	#	#	#
<i>Aspergillus penicilloides</i>	IFO 8155	#	#	#	#	#	#	#	#	#
* <i>Eurotium tonophilum</i>	IFO 6529	#	20	#	#	#	#	#	#	#
* <i>Penicillium citrinum</i>	IAM 7316	#	0	80	#	#	#	#	#	#
* <i>Rhizopus oryzae</i>	IAM 6070	#	0	0	#	0	0	#	0	0
* <i>Cladosporium cladosporioides</i>	IAM 5059	#	0	40	#	0	60	#	#	#
* <i>Aureobasidium pullulans</i>	IAM 5060	#	0	0	#	0	0	#	#	#
* <i>Gliocladium virens</i>	IAM 5061	#	20	#	#	#	#	#	#	#
* <i>Chaetomium globosum</i>	IAM 8059	#	0	0	#	0	40	#	0	#
* <i>Fusarium proliferatum</i>	IAM 5062	#	#	#	#	#	#	#	#	#
* <i>Myrothecium verrucaria</i>	IAM 5063	#	#	#	#	#	#	#	#	#
<i>Bacillus subtilis</i>	IAM 1069	0	0	0	0	0	0	0	0	0

PO: 酸化プロピレン

\$: ガラス管を用いず、直接、滅菌バッグのまま燻蒸した場合の殺菌効果

*: J I S カビ抵抗性試験菌株

: 殺菌効果100%

クシング要因菌の*A. penicilloides* IFO 8155 の 3 菌株が100%殺菌された。

酸化プロピレン0.6g/lでは、内径1mmのとき、*A. niger* IAM 2105、レンズ面や刀剣などに生育し劣化させる好糲性の*E. tonophilum* IFO 6529、木竹材、繊維、皮革などを劣化する*P. citrinum* IAM 7316、そして書籍や木材を劣化させる*G. virens* IAM 5061の4菌株が100%殺菌された。

酸化プロピレン投薬量0.7g/lでは、内径1mmのとき、*A. niger* IAM 3001、壁、漆喰、塗料等によく生育する*Cladosporium cladosporioides* IAM 5059や*Aureobasidium pullulans* IAM 5060の3菌株が100%殺菌された。書籍や繊維を劣化させる*Chaetomium globosum* IAM 8059は、酸化プロピレン投薬量0.7g/lで、内径2mmのガラス管では100%殺菌されたが、内径1mmでは全く殺菌されなかった。ガラス瓶内の酸化プロピレン濃度をガスクロマトグラフィーで測定した結果、内径1mmでは2mmに対して24時間後では約70%であった。これは、ガラス管の断面積が1/4に減少したことに伴う酸化プロピレンの浸透性による結果と考えられる。

酸化プロピレンにたいし、カビの中で最も抵抗性を示したのは*R. oryzae* IAM 6070で、投薬量0.7g/lでもガラス瓶を使った実験では全く殺菌されなかった。しかしながら、本菌は文化財劣化の微生物としては、出現頻度はまれである。従って、文化財の加害微生物は、酸化

表3 酸化プロピレン燻蒸時の温度と時間の影響
投薬量：酸化プロピレン 0.5g/l

供 試 菌 株		20°C 48時間			30°C 24時間		
		\$	1	2 mm	\$	1	2 mm
* <i>Aspergillus niger</i>	IAM 3001	#	#	#	#	#	#
<i>Aspergillus niger</i>	IAM 2105	#	#	#	#	#	#
<i>Aspergillus penicilloides</i>	IFO 8155	#	#	#	#	#	#
* <i>Eurotium tonophilum</i>	IFO 6529	#	#	#	#	#	#
* <i>Penicillium citrinum</i>	IAM 7316	#	#	#	#	#	#
* <i>Rhizopus oryzae</i>	IAM 6070	#	0	80	#	0	#
* <i>Cladosporium cladosporioides</i>	IAM 5059	#	#	#	#	#	#
* <i>Aureobasidium pullulans</i>	IAM 5060	#	#	#	#	#	#
* <i>Gliocladium virens</i>	IAM 5061	#	20	#	#	#	#
* <i>Chaetomium globosum</i>	IAM 8059	#	#	#	#	#	#
* <i>Fusarium proliferatum</i>	IAM 5062	#	80	#	#	#	#
* <i>Myrothecium verrucaria</i>	IAM 5063	#	#	#	#	#	#
<i>Bacillus subtilis</i>	IAM 1069	0	0	0	0	0	0

\$: ガラス管を用いず、直接、滅菌バッグのまま燻蒸した場合の殺菌効果

* : J I S カビ抵抗性試験菌株

: 殺菌効果100%

プロピレンを0.7g/l 投薬して、温度20°Cの場合、24時間燻蒸処理すれば、殺菌可能であることが判明した。

3) 殺菌効果に及ぼす燻蒸温度と時間の影響

酸化プロピレンを0.5g/l 投薬したとき、燻蒸温度20°C、48時間と燻蒸温度30°C、24時間処理について殺菌効果を検討し、その結果を表3に示した。すなわち、カビでは、*R. oryzae* IAM 6070が、20°C、48時間処理の場合、内径1mmでは殺菌効果0%，内径2mmで80%を示し、30°C、24時間処理の場合、内径1mmで殺菌効果0%であったが、内径2mmでは殺菌効果100%であった。また、*F. proliferatum* IAM 5062は、20°C、48時間処理で内径1mmで殺菌効果80%を示し、その他はすべて100%の殺菌効果を示した。その他の供試したカビは、いずれもすべて100%の殺菌効果を示した。このように、酸化プロピレンは、投薬量が0.5g/l のとき、20°C、48時間または30°C、24時間処理することにより、投薬量0.7g/l で、20°C、24時間処理する以上の殺菌効果が得られることを示した。

細菌の*B. subtilis* IAM 1069は、いずれの場合も殺菌できなかった。

4) コクゾウに対する殺虫効果

コクゾウ (*Sitophilus zeamais* Motschulsky) は、酸化プロピレンで30°C、24時間燻蒸処理後の殺虫効果を表4に示した。ガラス管の内径が1.5mmと2mmの場合、0.1g/l の酸化プロピレン投薬量で、いずれも100%の死亡率を示した。しかし、内径1mmになると、100%の

表4 酸化プロピレンの殺菌効果

供試菌株：コクゾウ (*Sitophilus zeamais*)

燻蒸条件：Aw0.75, 30°C, 24時間

殺菌効果：百分率(%)で示した

PO (g/l)	転倒・死亡率			死 亡 率		
	1	1.5	2	1	1.5	2
0.075	30	45	70	2.5	0	5
0.1	45	#	#	0	#	#
0.15	#	#	#	37.5	#	#
0.175	#	#	#	40	#	#
0.2	#	#	#	#	#	#

PO：酸化プロピレン

#：殺虫効果100%

死亡率を示すには、酸化プロピレンを0.2g/lを要した。このことから、害虫の侵入している箇所へ通じる穿孔が内径1mm以下になると酸化プロピレンガスは侵入しにくいことを示している。

供試虫は、燻蒸終了後27°C、相対湿度70%RH以上で約1ヶ月間飼育したが、燻蒸直後に100%の死亡率を示したもののは、卵、蛹、幼虫とも100%死亡しており、成虫と同じ結果を示した。投薬量0.075g/lでの燻蒸直後の死亡率は極めて低かったが、燻蒸後時間の経過とともに全供試虫とも死亡し、一度転倒したものが蘇生することはなかった。本実験は、30°Cの条件下の結果であるので、さらに異なった温度および湿度条件の場合についても実験・検討する必要がある。

5) 酸化プロピレン燻蒸による材質への影響

カラーメーターを用い、燻蒸処理前後の3色刺激値を測定し、求めた色差、明度差、彩度差、色相差を表5に示した。

肉眼的観察による色および表面の形状変化は認められなかった。カラーメーターにより測定した数値においても大きな変化がないと判断された。しかしながら、本薬剤の材質に対する構造面等の影響については、さらに、他の方法（走査電子顕微鏡、引張試験機等）により検討を加える必要があると考える。

5. 結 語

燻蒸剤酸化プロピレンの殺菌・殺虫効果について検討した結果、文化財に着生して加害するカビは、投薬量が0.5g/lのとき、20°Cならば48時間処理、30°Cならば24時間処理で、投薬量0.7g/lでは20°C、24時間処理で充分殺菌でき、コクゾウはカビより感受性が高く、0.2g/lで100%殺虫されることを明らかにした。従って、酸化プロピレンは文化財の加害生物の殺滅に、酸化エチレンに代わって利用し得ると考える。今後、文化財への本薬剤の応用を考える上で、さらに材質への影響、湿度の違いにおける殺菌・殺虫効果の違いや薬剤残留性などについて検討を加えていく必要がある。

表5 酸化プロピレンの材質への影響（カラーメーターにより測定）

材 料	ΔL	ΔC	ΔH	ΔE
群 青	-0.75~1.02	-4.98~0.13	-1.98~0.65	1.22~5.33
緑 青	-2.21~-0.03	-1.62~2.38	-0.48~0.74	2.24~0.51
黄 土	-0.03~0.15	-0.63~37	-0.25~0.03	0.25~0.64
朱	-0.39~0.18	-0.25~2.54	-0.17~0.43	0.64~2.55
ベンガラ	-2.23~-0.18	-2.43~0.34	-0.28~0.01	0.48~3.30
漆 塗 膜	-1.56~-0.94	1.17~1.46	-1.37~-0.85	1.93~2.39
金 箔	-0.90~3.09	-1.36~1.56	-2.20~-1.12	2.37~3.64
絹	-0.16~0.51	0.04~0.25	-0.40~0.31	0.43~0.65
フェルト	0.76~1.13	-0.37~0.33	0.29~0.31	0.87~1.22
楮	-0.45~1.17	0.42~1.09	-0.23~0.42	0.55~1.62

ΔL : 明度差 ΔC : 彩度差 ΔH : 色相差 ΔE : 色差

謝 詞

ガスクロマトグラフィーの分析データ等を提供して下さった液化炭酸(株)の井上市郎氏、木村広氏および宮地宏幸氏に深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 新井英夫: 自然科学の手法による遺跡・古文化財等の研究一総括報告書, pp.504-508 (1980)
- 2) 石油化学工業協会衛生委員会, ACGIH 許容濃度勧告理由書 (1983)
- 3) 日本産業衛生学会, 許容濃度暫定値 (1990) の提案理由, 産業医学, 1990, 32, pp.406-408
- 4) 芝崎: 新しい食品の殺菌・除菌技術, pp.110, 光琳書院 (1976)

On Propylene Oxide as a Fumigant

Masashi YAMAZAKI, Hideo ARAI, Katsuji YAMANO,
Toshiko KENJO and LEE Kyu-Shik*

From the viewpoint of the control of biodeterioration of cultural properties, the propylene oxide (PO) was investigated for its insecticidal and sterilizing effects and for damage to the quality of materials. The microorganisms used were the fungi representing twelve strains of eleven species including ten strains of ten species belonging to the JIS (Japanese Industrial Standard) strains testing fungal resistance and one bacterial strain of one species. The insect used was a rice weevil (*Sitophilus zeamais* Motschulsky). The organisms were held in 15ml glass vial sealed with silicon stoppers to which capillary tubes of 1mm, 1.5mm or 2 mm in inside diameter and 50mm in length were set. The organisms were fumigated in a dessicator kept at Aw 0.75. In the fumigation treatment of 0.7g/l of PO, at 20°C for 24 hours, ten strains representing two strains of *Aspergillus niger*, *Eurotium tonophilum*, *Penicillium citrinum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Aureobasidium pullulans*, *Gliocladium virens*, *Fusarium proliferatum*, *Myrothecium verrucaria* and *Aspegillus penicilloides* were sterilized, but each strain of *Rhizopus oryzae* and *Chaetomium globosum* was not. In the fumigation treatment of 0.5g/l of PO, at 20°C for 48 hours or at 30°C for 24 hours, all fungal strains with the exception of *R. oryzae* could be sterilized. However, one bacterial strain of *Bacillus subtilis* survived in every case tested. The rice weevil which was killed in the fumigation treatment of 0.2g/l of PO had a sensibility higher than that of the fungi.

* Korean National Research Institute of Cultural Properties.