

〔報告〕 水・塩水で被災した資料の殺菌燻蒸の注意点： 資料中の水分・塩分による副生成物の生成量の 調査結果について

木川 りか・佐野 千絵・佐藤 嘉則・犬塚 将英・早川 典子・
古田嶋 智子・山梨 絵美子・田中 淳・森井 順之・岡田 健・石崎 武志

1. はじめに

津波や雨水によって被災した文化財では濡れたまま時間を経過したものも少なくなく、数か月の間にはカビなどによるおびただしい微生物被害を受けたものもある。民具などの場合には、水洗などによって洗浄できる例もあるが、文書などの紙資料や絵画などの場合には設備が整っていない場所でそのような洗浄を直ちに実施することは難しく、微生物に汚染された作品や資料を長時間扱う際には、感染症など人体への影響を考慮した場合に殺菌燻蒸が必要と考えられるケースも想定される。

しかしながら、通常の状態での殺菌燻蒸とは異なり、被災した文化財の場合には、濡れている、あるいは生乾きである、さらに津波など海水に浸水した資料の場合には資料に残留した塩化ナトリウムなどの塩の影響を考える必要がある。

具体的には、(1) 水濡れがある場合、「水分」と殺菌燻蒸剤（酸化エチレン、あるいは酸化プロピレン）が反応して、粘ちょう性、保湿性のあるグリコール類が生成することが知られている。また、(2) 塩化ナトリウムなどの塩分に由来する塩化物イオンが含まれている場合、塩素成分と殺菌燻蒸剤（酸化エチレン、あるいは酸化プロピレン）が反応して、クロロヒドリン類が生成することも知られている。生成するクロロヒドリン類のなかには、強い発がん性があるものもある。また、原理的には、水分が多いほど、これらグリコール類、クロロヒドリン類の生成量が多くなることが予想される。

このようななか、いくつかの現場ではカビに汚染された作品などを取り扱うにあたって殺菌燻蒸を実施する必要に迫られた。そこで、被災文化財等救援委員会としての活動のなかで、津波で実際に被災した紙資料とともに3.5%の食塩水に浸水させた紙資料（冊子体）を準備し、これらを殺菌燻蒸剤で処理したのちのグリコール類、クロロヒドリン類の生成について調査、分析を実施したので報告する。

2. 調査方法

2-1. サンプルおよび調査の概要

津波で被災し、数か月经過したのちにも湿っていてカビの生えている紙資料（ボール紙等）（写真1）、3.5%の食塩水（海水を原料に生産された食塩、瀬戸のほんじお（味の素））を使用）に浸水させ、約2.4倍に重量が増えた紙資料（冊子体）（写真2）について、濡れた状態のままのもの、風乾させたもの各々を酸化エチレン、酸化プロピレン製剤それぞれの殺菌燻蒸剤で通常の文化財殺菌燻蒸条件に従って燻蒸を実施した。この後、生成したグリコール類、クロロヒドリン類、および残留燻蒸剤を調査した。燻蒸処理を実施した試料一覧を表1に示す。

表1 燻蒸処理を実施した試料一覧

名称	試料の詳細	各試料片の重量
A.	津波で被災したボール紙 (2011年7月15日受領) (まだ湿っているもの, それを風乾させたもの)	湿ったもの 約65g 乾燥後のもの 約50g
B.	津波で被災した紙封筒 (2011年7月15日受領) (まだ湿っているもの, それを風乾させたもの)	湿ったもの 約4g 乾燥後のもの 約3g
C.	津波で被災したボール箱 (2011年7月15日受領) (まだ湿っているもの, それを風乾させたもの)	湿ったもの 約80g 乾燥後のもの 約65g
D.	3.5%食塩水に浸した報告書 (冊子体) (濡れたままのもの, 風乾させたもの)	濡れたもの 約300g 乾燥後のもの 約125g

* A-Cは2011年3月陸前高田で津波に被災し, 2011年7月まで濡れた状態でおかれていたもの。



写真1 ドラフト内で風乾中の被災資料の例



写真2 3.5%食塩水に浸した後, 実験に供した冊子体の例

2-2. 燻蒸処理条件

表2に殺菌ガス燻蒸の試験区を示した。

原則として（公財）文化財虫害研究所の処理仕様に則り、酸化エチレン製剤の場合は、酸化エチレン（EO）の空間濃度を1.0%に保持して48時間処理、酸化プロピレンの場合は、酸化プロピレン（PO）の空間濃度を1.6~2.0%に保持して48時間処理するという条件で、各々のガスで燻蒸を実施した。また、燻蒸を実施しない未処理の対照区（試験区1）を設定し、燻蒸後の生成物の分析値を比較するための基準とした。今回の処理は、酸化エチレンの燻蒸は2011年7月25日~27日の期間に、酸化プロピレンの燻蒸は2011年8月1日~3日の期間に約25~30℃の範囲で実施した。

燻蒸はガラスデシケータ容器（内容積約10L）中で実施し、酸化エチレン製剤は200g/m³を初期投薬、酸化プロピレンは48g/m³を初期投薬し、その後、経時的にガス濃度をガスクロマトグラフで測定し、必要に応じて追加投薬を実施した。処理の様子を写真3に示す。

ただし、通常の処理仕様に則り、一定の空間濃度を保つ条件で燻蒸ガスを投薬する場合、濡れたサンプルのほうがよりガスを吸着しやすいと考えられるため、濡れたサンプルについては、さらに（1）乾かしたサンプルの投薬量と同量を投薬（処理区3、6）、（2）濡れた（湿った）サンプルで一定の空間濃度を保つのに必要な量を投薬（処理区4、7）の2条件を設定した。

48時間のガス燻蒸処理後、サンプルはドラフト内で24時間排気、ガス抜きを行ったあと重量測定をして、次の分析に供した。

表2 ガス燻蒸処理区の各条件

処理区	試料, および 試料の状態	処理条件	総投薬量
1 (未処理)	風乾させた試料 A~D	未処理 (対照)	—
2 EO	風乾させた試料 A~D	(公財)文化財虫害研究所の処理条件に則り、EO濃度1.0%で48時間保持	540g/m ³
3 EO	湿ったままの試料 A~D	処理区2と同じ投薬量、投薬スケジュールで処理	540g/m ³
4 EO	湿ったままの試料 D	(公財)文化財虫害研究所の処理条件に則り、EO濃度1.0%で48時間保持	555g/m ³
5 PO	風乾させた試料 A~D	(公財)文化財虫害研究所の処理条件に則り、PO濃度1.6~2.0%で48時間保持	103g/m ³
6 PO	湿ったままの試料 A~D	処理区5と同じ投薬量、投薬スケジュールで処理	103g/m ³
7 PO	湿ったままの試料 D	(公財)文化財虫害研究所の処理条件に則り、PO濃度1.6~2.0%で48時間保持	153g/m ³

EO：酸化エチレン製剤 エキヒューム S（酸化エチレン15wt%+HCF-134a 85%混合ガス）、

PO：酸化プロピレン 試薬特級 関東化学(株)



写真3 デシケーター内での殺菌燻蒸処理

2-3. 分析方法

<燻蒸剤の残留量，および生成物の分析>

試料に含まれる燻蒸剤そのもの (EO, PO) の残留量，水分と燻蒸剤が反応することによって生成すると予想されるグリコール類 (EG, PG) の残留量，塩分 (塩化物イオン) と燻蒸剤が反応することによって生成することが予想されるクロロヒドリン類 (ECH, PCH) の残留量を，試料から溶媒でこれらの物質を抽出したのち分析した。

<酸化エチレン製剤燻蒸処理後の残留成分分析>

酸化エチレン (EO) および副生成物としてエチレングリコール (EG)，エチレンクロロヒドリン (ECH) のサンプル内残留量を測定するために，試料A, Dを裁断してガラスバイアル瓶に約2g (各々2片ずつ) をはかりとり，酸化プロピレンを内部標準物質として加えたエタノール溶液を10mL 加えて密栓し，ウォーターバス内で70°C，3時間振とう抽出を行った。抽出後の分析試料を70°Cで30分保持したあと，気相部をガスクロマトグラフに注入してEOの分析を行い，液相部をガスクロマトグラフに注入してEG, ECHの分析を絶対検量線法にて行った (方法1)。

<酸化プロピレン燻蒸処理後の残留成分分析>

酸化プロピレン (PO) および副生成物としてプロピレングリコール (PG)，プロピレンクロロヒドリン (PCH) のサンプル内残留量を測定するために，試料A, Dを裁断してガラスバイアル瓶に約2g (各々2片ずつ) をはかりとり，エタノールを10mL 加えて密栓し，ウォーターバス内で70°C，3時間振とう抽出を行った。液相部をガスクロマトグラフに注入してPO, PG, PCHの分析を絶対検量線法にて行った (方法1)。

<分析条件詳細>

EOの定量分析は，ガスクロマトグラフ (島津 GC-2014+Turbo Matrix HS40，検出器 FID，カラム 25%フレキシゾール8N8，クロモソルブ WAW 60/80mesh，3.2mm 径×3m，カラム

温度 50℃, 注入口・検出器温度 120℃, キャリアガスとして N₂, 150kPa, H₂ 50kPa, Air 50kPa を用い, 内部標準法 (酸化プロピレン) を用いて行った。

PO の定量分析は, ガスクロマトグラフ (島津 GC-14A, 検出器 FID, カラム 25%フレキシゾール 8N8, クロモソルブ WAW 60/80mesh, 3.2mm 径×2 m, カラム温度 50℃, 注入口・検出器温度 120℃, キャリアガスとして N₂, 40mL/min, H₂ 74kPa, Air 98kPa を用い, 絶対検量線法にて行った。

副生成物 (EG, ECH, PG, PCH) の分析は, ガスクロマトグラフ (島津 GC-14A, 検出器 FID, カラム 20%PEG-20M, クロモソルブ WAW 60/80mesh, 3.2mm 径×2 m, カラム温度 150℃, 注入口・検出器温度 200℃, キャリアガスとして N₂, 50mL/min, H₂ 70kPa, Air 70kPa) を用い, 絶対検量線法で定量した。

<クロロヒドリン類の分析 (方法2)>

クロロヒドリン類 (ECH, PCH) については, さらに残った試料を用いて, 試料全体に含まれる量についても定量を実施した。前述の分析で残った試料をほぼ全量, 1辺5~10mm程度に細断して秤量し, アセトニトリルを加えて浸透抽出してしばらく放置したのち, 吸引濾過し, ろ液を分取した。これを冷却放置して遠心分離し, さらに分取してガスクロマトグラフ/質量分析装置 (GCMS-SIM) にて定量を実施した。カラムには DB-FFAP (キャピラリーカラム) を使用した。

<試料中の塩分 (塩化物イオン) 含量の測定>

試験サンプル (紙試料) を約0.01g, 1.5mL 容量のプラスチックチューブに取り, 超純水 1mL を加え, 1時間攪拌した。その後, 遠心分離機で15分遠心分離し, 上澄み液を取り出し, フィルター (0.45μm 径) を通してろ過した。さらにこれを超純水にて100倍に希釈して, 25μL をイオンクロマトグラフィ (DAIONEX ICS-5000) にかけて測定し, 測定イオン含有量を, 紙1gあたりの塩化物イオン含有量に換算した。イオンクロマトグラフの分離カラムは, IonPac[®] AS20, 溶離液は KOH 5mM (0-5min), 流量は1.0mL/min にて, 5-30mM (5-15min), 30-40mM (15-23min) の条件でグラジェントをかけた。サプレッサーは ASRSR, 検出器には電気伝導度検出器を用いた。

3. 結果と考察

3-1. 燻蒸ガス成分そのものの残留

燻蒸を実施しなかった未処理のサンプルでは, 燻蒸剤 (酸化エチレン EO, 酸化プロピレン PO) いずれも検出されなかった。また, 今回実施した燻蒸のいずれの条件でも, これら燻蒸剤そのものの残留量は検出限界以下であった (表3, 表4)。

3-2. 副生成物, クロロヒドリン類の残留量

燻蒸を実施しなかった未処理のサンプルでは, 当然のことながらエチレンクロロヒドリン (ECH), プロピレンクロロヒドリン (PCH) のいずれも検出されなかった。これに対して, 風乾させたサンプルを燻蒸した場合には, クロロヒドリン類は検出限界以下のサンプルが多かったが, 10ppm 前後の値のクロロヒドリン類 (ECH, PCH) が検出された場合もあった (表3の処理区2, および表4の処理区5)。さらに, 湿った, あるいは濡れたサンプルを燻蒸した場合には, クロロヒドリン類が10ppm 前後から50ppm の範囲で検出された場合があった (表3

表3 EO, EG, ECH の残留分析結果

単位：ppm

処理区	サンプル	成分		EO	EG	ECH (方法1)	ECH (方法2)
		材料					
1 (未処理)	風乾	A	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
			2	N.D.	N.D.	N.D.	
		D	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
			2	N.D.	N.D.	N.D.	
2 (EO 1.0%保持)	風乾	A	1	N.D.	43	9	N.D.
			2	N.D.	52	N.D.	
		D	1	N.D.	43	16	N.D.
			2	N.D.	42	19	
3 (処理区2と同量投薬)	濡れ	(A)	1	N.D.	205	6	N.D.
			2	N.D.	127	N.D.	
		(D)	1	N.D.	192	52	39ppm
			2	N.D.	127	35	
4 (EO 1.0%保持)	濡れ	D	1	N.D.	335	32	25ppm
			2	N.D.	377	27	

EO：酸化エチレン，EG：エチレングリコール，ECH：エチレンクロロヒドリン，N.D.：検出限界以下

(備考) 処理区4では，供試験材料D(本)のみを処理。

ECH(方法1)：試料を約2g切り取って抽出を行い，ガスクロマトグラフで絶対検量線法にて測定。

ECH(方法2)：残りの試料ほぼ全量を細かく裁断して抽出を行い，ガスクロマトグラフにて定量。

検出限界：EO 1ppm，EG 3ppm，ECH(方法1) 1ppm，定量限界：ECH(方法2) 5ppm

の処理区3，4，および表4の処理区6，7)。

このことから，ECHのように発がん性など，強い毒性のあることが知られているクロロヒドリン類の生成量は，乾かした試料のほうが少なく，濡れていると多くなる傾向にあるといえる。

なお，このときに試料に含まれていた塩分(この場合は，塩化物イオンの測定量)は，被災資料(A)では塩化物イオン濃度でおよそ10~45mg/g(すなわち10,000~45,000ppm)，3.5%食塩水に浸した冊子体(D)ではおよそ10~20mg/g(すなわち10,000~20,000ppm)であった。

3-3. 副生成物，グリコール類の残留量

燻蒸を実施しなかった未処理のサンプルでは，グリコール類も検出されなかった。これに対して，風乾させたサンプルを燻蒸した場合には，ガス抜き後に燻蒸剤自体の残留は検出限界以下であり，クロロヒドリン類も検出限界以下のサンプルが多かったが，グリコール類(EGあるいはPG)は，約40~70ppmの範囲で残留が検出された(表3の処理区2，および表4の処理区

表4 PO, PG, PCH の残留分析結果

単位：ppm

処理区	サンプル	成分		PO	PG	PCH (方法1)	PCH (方法2)
		材料					
1 (未処理)	風乾	A	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
			2	N.D.	N.D.	N.D.	
		D	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
			2	N.D.	N.D.	N.D.	
5 (PO 1.6~2.0%保持)	風乾	A	1	N.D.	43	N.D.	N.D.
			2	N.D.	44	N.D.	
		D	1	N.D.	64	10	6
			2	N.D.	69	7	
6 (処理区5と同量投薬)	濡れ	A	1	N.D.	39	N.D.	N.D.
			2	N.D.	28	N.D.	
		D	1	N.D.	295	17	12
			2	N.D.	268	10	
7 (PO 1.6~2.0%保持)	濡れ	D	1	N.D.	498	12	9
			2	N.D.	589	12	

PO：酸化プロピレン，PG：プロピレングリコール，PCH：プロピレンクロロヒドリン，
N.D.：検出限界以下

(備考) 処理区7では，供試験材料D(本)のみを処理。

PCH(方法1)：試料を約2g切り取って抽出を行い，ガスクロマトグラフで絶対検量線法にて測定。

PCH(方法2)：残りの試料をほぼ全量を細かく裁断して抽出を行い，ガスクロマトグラフにて定量。

検出限界：PO 1 ppm，PG 9 ppm，PCH(方法1) 3 ppm，定量限界：PCH(方法2) 5 ppm

5)。また，濡れた(湿った)サンプルにいたっては，約300-600ppmものグリコール類の生成，残留が検出される場合もあった(表3の処理区4，および表4の処理区7)。このように，グリコール類は試料に含まれる水分が多いほど顕著に生成する傾向がみられた。これらグリコール類は，工業的に保湿成分として使用されることもあり，グリコールが多量に生成した場合は試料にこのような保湿成分が残って影響する懸念がある。したがって，殺菌燻蒸は資料をよく乾かして実施する必要がある。また，乾かしたとしても，まったくグリコール類が生じないわけではないことから，燻蒸は必要な場合にこのようリスクを認識したうえで実施する必要がある。

3-4. 副生成物の残留量：安全面からの考察

酸化プロピレンについては，現在のところ，燻蒸後の残留物についての基準は発表されていないが，酸化エチレンによる殺菌燻蒸については，残留物についての許容限度について基準が

出されている¹⁻³⁾。2010年に日本医療機器学会のガイドラインにも示されている米国食品医薬品局 (FDA) による酸化エチレン滅菌処理後の各物質の残留限度勧告値 (1978) (表5) では、たとえば眼内レンズの残留限度値は、酸化エチレン25ppm, エチレングリコール500ppm, エチレンクロロヒドリン25ppm とされている。

この基準に照らした結果、殺菌燻蒸前に資料を十分乾燥させた状態であれば、残留生成物について、クリーニングなどの作業や通常の手扱いは、健康上大きな問題となるレベルではないと判断された。

4. まとめ

津波や雨水によって被災した文化財では、カビやバクテリアなどによって、著しい生物被害を受ける場合があり、その後の取扱いを考慮した際には、殺菌燻蒸が必要となるケースもある。

今回の検討結果から、酸化エチレン、酸化プロピレンいずれの薬剤の場合も、事前に資料を十分に乾かして殺菌燻蒸を実施すれば大きな問題はないと考えられるが、燻蒸後のクロロヒドリン類、グリコール類の発生は、まったくないわけではなく、さらに濡れている状態では、いずれの物質もより多くの量が生成することが示された。したがって殺菌燻蒸は、それがどうしても必要と判断される場合に実施し、実施にあたっては濡れた状態での実施は避け、資料を事前に十分乾かしてのち実施することが重要である。

表5 EO 滅菌処理後のEO, EG, ECHの残留限度値 (単位 ppm)
米国FDAによる勧告値 (1978)

医療機器	EO	EG	ECH
体内に埋入する機器 小 (10g を超えない)	250	5,000	250
体内に埋入する機器 中 (10~100g)	100	2,000	100
体内に埋入する機器 大 (100g を超えるもの)	25	500	25
子宮内避妊器具	5	10	10
眼内レンズ	25	500	25
粘膜と接触する器具	250	5,000	250
血液と接触する器具 (体外使用のもの)	25	250	25
皮膚と接触する器具	250	5,000	250
スポンジ付き外科用手洗いブラシ	25	500	250

EO：酸化エチレン, EG：エチレングリコール, ECH：エチレンクロロヒドリン
「酸化エチレンガス滅菌における滅菌バリデーションおよび日常管理」(2010)参考文献1) より引用。

なお、「被災文化財の殺菌燻蒸およびクリーニング実施の注意点」および「海水で濡れた資料を殺菌燻蒸することによる発がん性物質発生のリスクの調査結果について」は、それぞれ2011年3月29日付、2011年8月26日付で東京文化財研究所のホームページ上で公開されている（添付資料1, 2）。

謝辞

分析に際しましては、日本液炭株式会社開発部、および(財)新日本検定協会に、大変お世話になりました。また塩分濃度分析の準備については、吉田和成氏に、試料の準備につきましては、小野寺裕子氏にご助力いただきました。記して感謝致します。

参考文献

- 1) 酸化エチレンガス (ethylene oxide gas: EOG) 滅菌における滅菌バリテーションおよび日常管理,「医療現場における滅菌保証のガイドライン2010」日本医療機器学会 pp.39-56, 2010年12月1日
- 2) エチレンオキサイド滅菌における滅菌残留物の許容限度の取扱いについて, 厚生労働省医薬食品局, 平成22年10月12日
- 3) Ethylene oxide, ethylene chlorohydrin, and ethylene glycol. Proposed Maximum Residue Limits and Maximum Levels of Exposure, Department of Health, Education, and Welfare, Food and Drug Administration. Federal Register. Part V. June 23, 1978

キーワード：燻蒸 (fumigation)；酸化エチレン (ethylene oxide)；酸化プロピレン (propylene oxide)；エチレングリコール (ethylene glycol)；プロピレングリコール (propylene glycol)；エチレンクロロヒドリン (ethylene chlorohydrin)；プロピレンクロロヒドリン (propylene chlorohydrin)；被災文化財 (disaster-affected objects)；津波による被災文化財 (tsunami-affected objects)；被災対応 (disaster response)

〈添付資料1〉

被災文化財について殺菌燻蒸、およびその後のクリーニングを実施する場合の注意点

2011. 6. 29.

東京文化財研究所 情報分析班

・浸水した文化財では、時間の経過とともにカビなどによる被害が顕著となりやすい。カビなどの被害が特に顕著な場合には、殺菌燻蒸を実施する場合が想定される。

殺菌燻蒸、およびそのあとの作品のクリーニング処置を実施するにあたっては、以下の注意点を守る必要がある

なお、文化財の殺菌燻蒸剤として（公財）文化財虫害研究所で認定されているのは、酸化エチレン製剤、または酸化プロピレン製剤であるので、それ以外は使用しない。

また、燻蒸の際の温度は20℃以上とし、昼夜の気温差の激しい時期ではなく、できるだけ夏季の実施が推奨される。また、燻蒸する空間の湿度を安定させるためには、できれば木製のすのこの上に資料を載せて処理するとよい。

1. 殺菌燻蒸実施上の注意点

(1-1.) 処理する文化財（資料、作品など）を、まず十分に乾かすこと

―― 文化財で使用可能な殺菌燻蒸剤（酸化エチレン、または酸化プロピレン製剤）は、いずれも水分が多いと、水と反応し、エチレングリコール、またはプロピレングリコールといった粘ちょう性のある液体に変化する。これが作品や資料に付着すると、保湿性のある液体に覆われ、作品などの深刻な汚染のもとになり、またかえって微生物被害を受けやすい状況を生み出すこともあり得る。グリコール類が生成した場合、修復における接着作業などもきわめて困難となることも予想される。

また、水分が多いと、水分にこれらのガスが多く吸着されるために、空間のガス濃度が保てず、適正な燻蒸処置ができないばかりか、大量の燻蒸ガスを投薬することにもつながる。

濡れた状態は絶対に避け、乾かしたのちに燻蒸処理を実施することが大切である。

(1-2.) 燻蒸が終わったら、ガス抜きをしたあとでも、風通しのよいところにしばらくおいて、十分に換気すること

―― 酸化エチレン、酸化プロピレンは、吸着しやすいガスなので、燻蒸が終了したあとも、風通しのよいところにおき、こもった空間で作業しないように注意する。

2. 殺菌燻蒸後のクリーニング実施上の注意点

(2-1.) 燻蒸しただけでは、健康被害を防げないので、燻蒸後も十分な装備をして作業を実施すること

―― 殺菌燻蒸すると、微生物が死滅するため、感染症に起因する病原性の心配は軽減されるものの、飛散するカビの菌体や胞子そのものを物理的に吸入することによるアレルギー反応や肺疾患の健康被害の危険性は、燻蒸後も継続する。

したがって、燻蒸したからといって、安心せず、カビが顕著な作品などを扱う作業の際には、十分な装備（防塵マスク（少なくとも国家検定規格 DS2 以上の性能、または米国 NIOSH 規格 N95 以上の性能を有するものを使用のことで、中でも活性炭入りのものが望ましい）、作業着、頭髪をカバーする使い捨ての手術用キャップなど）を装着することを怠らず、作業後の手洗い、うがいを徹底する。また、防塵マスク使用の際は、よく装着方法を読み、正しく装着する練習を行っておく。

また、作業する空間については、食事や休憩をする休憩室とは空間を厳密に分け、汚染された作業着のまま休憩室に入るとは避け、ほかの空間を汚染しないよう注意する。^(*)

一度、カビのアレルギーに感作してしまうと、少量のカビでも発作がおきるようになってしまう。とくに、アレルギー体質やぜんそくの方は嚴重な注意が必要であり、ご自身がそうでなくとも、家族にそのような体質の方がいる場合には、汚染された衣類などによる二次被害をおこさないよう、注意が必要である。

(*) 熱中症予防のための注意： ただし、夏場の作業では熱中症の危険性があるため、こまめに休憩をとり、休憩時には意図的に水分を補給するようにし、温度の高い日には保冷剤を首の後ろにあてるなど、熱中症予防の工夫をする。

(2-2.) 作業現場の環境管理にも留意すること

―― 各自の装備だけでなく、作業を行う環境の管理も必要である。特に乾式クリーニングなどでカビが飛散する場合、それをできるだけ排気する工夫と集塵する工夫が必要である。空気清浄機は文化財用にはフィルター式のものだけが使用できるが、フィルターの管理には留意する。一般的なエアコンのフィルターではカビの胞子レベルの粉塵については十分な集塵はできない。ただし、カビの胞子レベルの浮遊塵でも、翌朝机上や床面のふき取りを行うことで、前日の作業で飛散したカビの集塵としての高い効果が期待できる。

〈添付資料2〉

平成 23 年 8 月 26 日

被災県教育委員会文化財課
関係団体

海水で濡れた資料を殺菌燻蒸することによる
発がん性物質等発生のリスクの調査結果について

東北地方太平洋沖地震
被災文化財等救援委員会
事務局長 石崎 武志

平成 23 年 7 月 22 日付で「海水で濡れた資料を殺菌燻蒸することによる発がん性物質発生のリスクについて」と題する文書を東北地方太平洋沖地震被災文化財救援委員会事務局長名で被災県教育委員会文化財課、関連団体様宛にお送りいたしました。皆様にはご留意いただいているところですが、燻蒸の結果生成する物質について、以下のように検討致しましたので、ご報告いたします。

- 1) 被災美術品文化財等にカビの被害が甚大な場合、応急処置にあたる作業者の健康のためには、カビなど微生物による病原性を除外する点で資料の殺菌燻蒸を実施するほうが望ましいケースがあります。しかし、その一方では、海水に由来する塩を含む材質を燻蒸すると、例えば発がん性があるとされるエチレンクロロヒドリンなど、人体に毒性のある化学物質が生成することが推測されたため、燻蒸後の安全性を検証するために、救援委員会では海水に浸水した紙などをサンプルとし、燻蒸による生成物について調査を実施しました。
- 2) 殺菌目的に使用する燻蒸剤には酸化エチレン、酸化プロピレンの2種類があり、海水に浸水したサンプルについて、それぞれ乾いた状態、濡れた状態で、2種類の薬剤で燻蒸したのち、生成物質（クロロヒドリン類、グリコール類）の分析を行いました。
- 3) 燻蒸後のいずれも生成物は、乾いたサンプルでより少ない傾向が認められました。とくにグリコール類は濡れたサンプルでは顕著に生成量が多くなり、クロロヒドリン類も濡れたサンプルでより多く生成する傾向がみられました。
- 4) 酸化エチレン燻蒸による生成物については、医療関係のガス滅菌による生成物の残留限度値に照らして検討しました。また、酸化プロピレン燻蒸については、現在、生成物については残留限度値が設定されていませんが、酸化エチレン燻蒸の場合の基準を参考に検討いたしました。その結果、いずれのガスの場合も、事前に資料を十分乾かして燻蒸を実施した場合には、生成物の残留値は、通常の取扱上は、問題ないレベルと判断されました。

酸化エチレン、酸化プロピレンいずれの薬剤の場合も、事前に資料を十分に乾かして殺菌燻蒸を実施すれば、大きな問題はないと考えられますが、燻蒸後のクロロヒドリン類、グリコール類の発生は、まったくないわけではなく、さらに濡れている状態では、いずれの物質もより多くの量が生成します。したがって殺菌燻蒸は、それがどうしても必要と判断される場合に実施し、実施にあたっては濡れた状態での実施は避け、資料を事前に十分乾かしてのち実施するようにご注意ください。

Problems in Disaster Response of Seawater-soaked Objects: Evaluation of a Risk on Generation of Chlorohydrin and Glycol by Ethylene Oxide or Propylene Oxide Fumigation in Tsunami-soaked Paper Objects and Books

Rika KIGAWA, Chie SANO, Yoshinori SATO, Masahide INUZUKA,
Noriko HAYAKAWA, Tomoko KOTAJIMA, Emiko YAMANASHI,
Atsushi TANAKA, Masayuki MORII, Ken OKADA and Takeshi ISHIZAKI

In disaster response of water-soaked objects, microbial contamination by bacteria and fungi is a serious problem, especially with objects that are left for a long time before recovery. Early response is the best way for the rescue of affected objects, but in the severe tsunami damage over extremely vast areas affected by the Great East Japan Earthquake in March 2011, many paper-based objects including paintings had been left for a month or occasionally for months before they were rescued. In some cases, there was much fungal damage on such objects, although, as a whole, seawater-soaked paper objects seemed to have less fungal damage than those soaked in fresh (rain or river) water. But there were cases in which severe fungal infestation was seen on paintings that had been left for months. As such objects were occasionally contaminated by wastes, treatments with germicides (which also have fungicidal effects) such as EO (ethylene oxide) or PO (propylene oxide) were considered.

However, it was expected that such fumigants might react with water or chloride which is included in seawater to generate highly toxic ethylene chlorohydrin (ECH) or glycols which can attract water. Therefore the risk of generation of such chemical residues in seawater-soaked paper objects and books was investigated, partly with those actually affected by tsunami in Iwate prefecture.

Some samples were dried before fumigation while others were kept wet. Consequently, ethylene chlorohydrin (ECH) and propylene chlorohydrin (PCH) were under detection level in most of the dried paper samples. But 20-50ppm of ECH was detected in books which were EO-fumigated in wet condition, and 10-20ppm of PCH was detected after PO-fumigation in wet condition. About 40-70ppm of glycols (ethylene glycol (EG) or propylene glycol (PG)) were detected even in samples fumigated in dried condition, and much more glycols (100-400ppm of EG or 250-600ppm of PG) were detected in books fumigated in wet condition. As a whole, generation of chlorohydrin and glycols was less in samples fumigated in dried condition and the residual levels of the chemicals did not seem to be highly risky compared to the recommended residual limits set by FDA, US (1978). Therefore, it is recommended to fumigate objects in well-dried condition if such sterilization is necessary.