

燻蒸剤・忌避剤などが和紙の酸性度と色彩に及ぼす影響

佐野 千絵・吉田 和成・宮澤 淑子・三浦 定俊

1. 序

臭化メチルの製造停止を目前に控え、燻蒸に代わる生物被害処置法開発への期待が大きい。燻蒸の代替法としては低温処理法や低酸素濃度法などの物理的方法が研究されており、それらの手法が文化財に与える影響も検討されている^{1,2)}が、博物館資料の保存に携わる方々からの代替燻蒸剤開発への要求は依然として強い。しかし、文化財そのものに与える影響を少なくするために残留量のできる限り少ない殺虫殺菌ガスを用いる以上、燻蒸による殺虫効果や防黴効果は一時的なものであり、総合的な防虫防黴対策を採らない限り、資料は数年に一回の割合で燻蒸剤等に曝されることになる。このような保存のために行われてきた燻蒸が資料保存に与える影響についての検証は十分ではなく、代替燻蒸剤も含めて、各生物被害処置剤が文化財に与える影響を検証することは重要である。

燻蒸に関する研究としては、殺虫効果に関する研究のほか、燻蒸剤が各種の文化財材料に与える影響に関する研究が重要であり、それに関する研究もいくつか行われている^{3,4,5)}。その成果によって燻蒸剤及びそれに含まれる薬剤が文化財に影響を与えることが明らかになったが、これらの研究では主として無機物の化学変化を試験しており、有機物材料に関しては取り扱っていない。

燻蒸剤が有機物材料に与える影響に関しては酸化エチレンが及ぼす影響に関して研究が行われている^{6,7,8)}。ここでの結果から、酸化エチレンによって紙を構成するセルロースがアルキル化されること、そしてセルロースがヒドロキシエチルセルロースに変化し、その結果セルロースの強度が上昇するという現象が報告されている。また、現在使用されている燻蒸剤であるフッ化スルフリル（商品名：バイケン、ダウケミカル社製）に関しては、その中にわずかに含まれる不純物によってある種の紙は酸性化することが知られている⁹⁾。田口ら¹⁰⁾はヨウ化メチルに曝露した顔料の色差を測定し、またデンプンを塗布した紙やたんぱく質に関して色差測定を行なった。その結果、ほとんどの顔料の色差は曝露前の試料に対して1以下になり、コチニールや丹などは約1.5、またデンプンを塗布した紙やたんぱく質に対しても色の变化は認められなかったと報告している。しかしこれまでの研究では、曝露直後の変化のみ検討し、その後どのように変化するかなどに関しては調査されていない。

本研究は、本研究所のプロジェクト「臭化メチル燻蒸代替法に関する研究」の計画に添って、臭化メチル燻蒸代替薬剤が文化財に与える影響について知見を得ることを目的に、代替燻蒸薬剤等が和紙に与える影響を検証した。投薬直後だけではなく、保管期間中に文化財に影響を与えるおそれがあるかを知るため、劣化促進を行い、pH変化と色変化を求めた。

2. 実 験

2 - 1 . 供試試料

薬剤に曝露する和紙は、手漉きの楮紙（坪量約24g/m²）を用いた。

2 - 2 . 燻蒸処理

燻蒸処理に用いた薬剤は、下記の通りであるが、試験した時点で市場で入手が可能であった薬剤を用いた。またこれまでに行われてきた臭化メチル製剤で処置された資料の今後の変化についても検討するため、今後は使用できない臭化メチル製剤についても検討した。使用薬剤、商品名、製造会社名、実験に使用した燻蒸濃度を表1にまとめる。

表1 使用薬剤 一覧

使用薬剤	商品名	実験に使用した燻蒸濃度 (g/m ³)
酸化エチレン・臭化メチル混合製剤	エキボン	200
酸化エチレン	カボックス	200
フッ化サルフリル	ヴァイケン	200
酸化エチレン・1,1,1,2-テトラフルオロエタン製剤	エキヒュームS	200
酸化エチレン・ペンタフルオロエタン・ヘプタフルオロプロパン製剤	オキシヒュームNFR	200
二酸化炭素		200
シフェトリン炭酸製剤	ブンガノン	25
ヨウ化メチル	アイオガード	100

曝露は以下のようにして行った。デシケーター内に試料 (35.1 cm × 24.8 cm) を置き、温度32 ± 1 °C、相対湿度75 ± 5%で2日間恒量後、通常の殺菌条件燻蒸濃度 (約100g/m³) の2倍 (表1) の条件で薬剤を充填させ、そのまま同じ温度・湿度条件で24時間放置した。燻蒸後、ガス濃度が通常の引き渡し条件以下の濃度になるまで環境大気を通気し、ガス濃度が下がった後、同様の温湿度条件で24時間環境大気を満たしたデシケーター中で放置して過剰量のガスの放散を促した。劣化開始までの期間は、写真用の保管台紙中に封じて、室温で遮光保管した。

2 - 3 . 劣化試験

各薬剤に曝露した和紙を、テフロンチューブに吊り下げて、塩化ナトリウム飽和水溶液で相対湿度75%に調整したデシケーター中に保管し、80 °Cの恒温器に入れて劣化促進させた。劣化中は1週間ごとに試料を取り出し、各1cmを端部より切り出して試験に供した。劣化促進期間は最長12週間であった。

2 - 4 . pH測定

紙のpH測定は冷水抽出法もしくは熱水抽出法によって測定することがJISの規格とされているが⁽¹¹⁾、本研究では十分な試料量が得られなかった為、簡易測定で傾向を見ることとした。吉田ら⁽¹²⁾の研究と同様、pHメーター (HORIBA製B-212、再現性 ± 0.1pH) の測定部に1 cm × 1cmの試料片を置き、そこに蒸留水を滴下する方法で測定した。この測定法では水量の制御が難しく、そのために各測定の誤差は大きい。劣化1週間ごとに行った。各試料につき測定は8回行い、平均値を測定値とした。

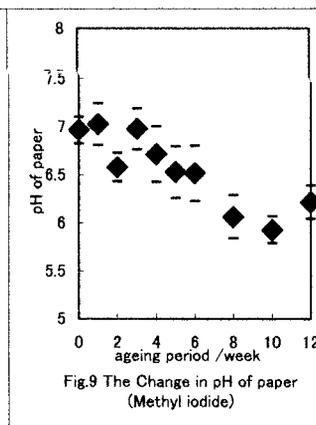
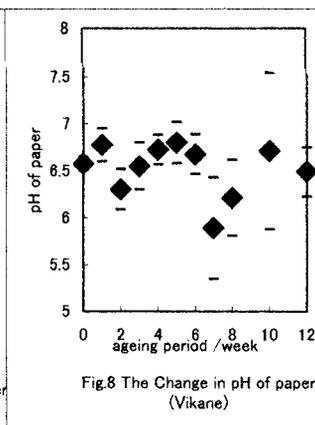
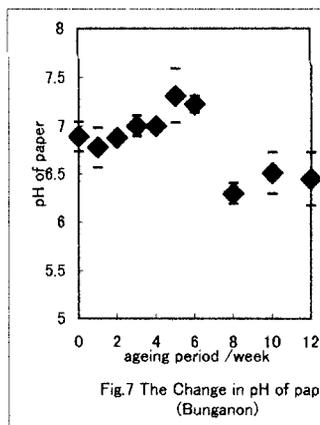
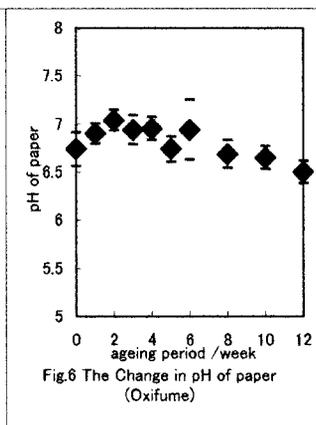
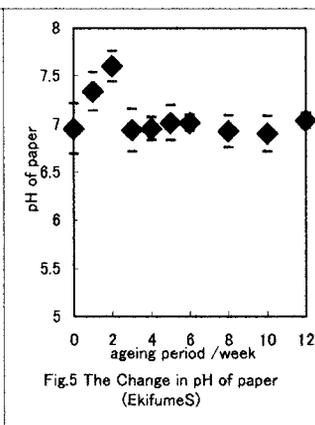
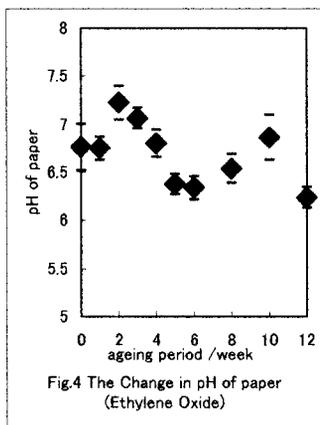
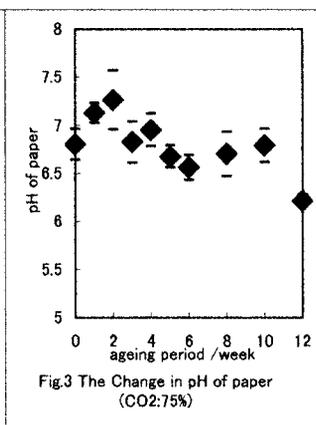
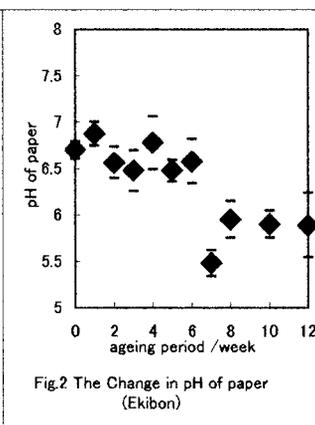
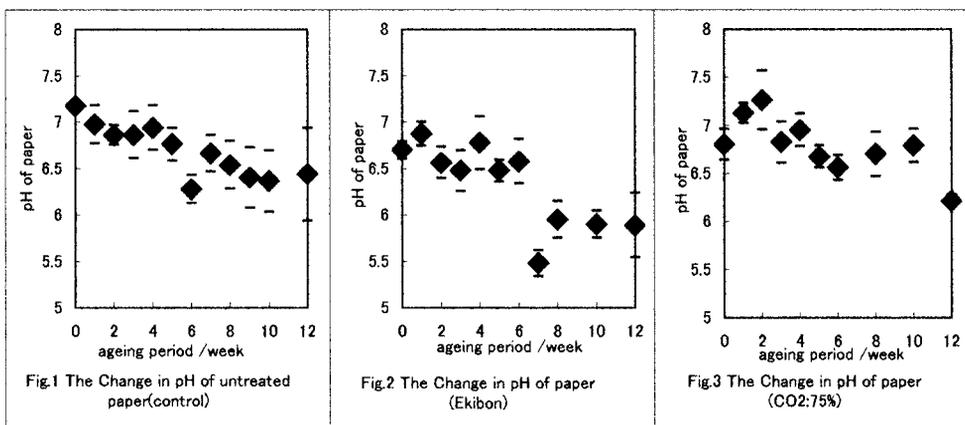
2 - 5 . 色差測定

分光色彩計 (日本電色工業社製SZ-80) と画像色彩計測装置 (日本電色工業社製ICA2000S) を用いて測定した。

3. 結果と考察

3-1. pH変化

Fig. 1 から 9 に劣化期間とpHの関係を示す。図中には、各測定の実差範囲も示した。一般的に劣化が進むと誤差は小さくなる方向となるが、今回の実験ではその傾向は認められず、劣化促進方法や測定法の限界を示していると考えている。



薬剤に曝露した直後、和紙のpHはいずれもわずかに変化した。以下に曝露直後のpHを列記する。未処理紙：7.2，エキボン：6.7，二酸化炭素：6.8，酸化エチレン：6.8，エキヒュームS：7.0，オキシヒュームNF：6.7，バイケン：6.6，シフェノトリン炭酸製剤（ブンガノン）：6.9，ヨウ化メチル：7.0。これらの測定値のうち、たしかにバイケンについてはこれまでも報告があるように、曝露直後はいくらかpHが下がっているが、その他の薬剤については測定法の誤差を考えると、曝露による影響は認められないと言える。また、曝露直後のpH値は、投薬薬剤そのもの、あるいは不純物として混在する化学物質の影響を受けやすいため、紙そのものの酸性度を得ているとは限らない。

劣化促進を行うと、薬剤に曝露していない未処理紙（Fig.1）についても、良く知られているように¹³⁾、劣化期間が進むにしたがいpHの値は減少を示した。

各薬剤に曝露した試料についても、劣化促進に伴いpHが低下した。バイケン曝露試料については8週以降の測定誤差が大きく、数値の信頼性に問題があるが、ここでは参考値として示す。特にエキボンに曝露した試料（Fig.2）では、未曝露の和紙以上にpH低下が見られ、何らかの残留薬剤影響があるものと推定される。その他の薬剤では、誤差が大きいこともあり、特に未曝露の和紙と大きな相違はなかった。

以上をまとめると、バイケン曝露直後の和紙にわずかながらpH低下が見られ、また劣化促進とともにエキボン曝露試料でpH低下が和紙よりもわずかに大きいという現象が見られた。

3 - 2 . 色変化

色差測定結果について、Fig.10～18に示す。

薬剤に曝露していない未処理紙（Fig.10）でも、良く知られているように、劣化期間が長くなるにしたがい、劣化前に比べて褐色化した。

未曝露の和紙を対照に、薬剤曝露直後の試料の色差を測定すると、Fig.19の結果を得た。しかし、5以上の色差となったエキボン曝露試料も実際には目視でわかる程の変化はなく、和紙の色むらが色差測定に与える影響を考えると、変化はなかったと判断してよいと考えている。

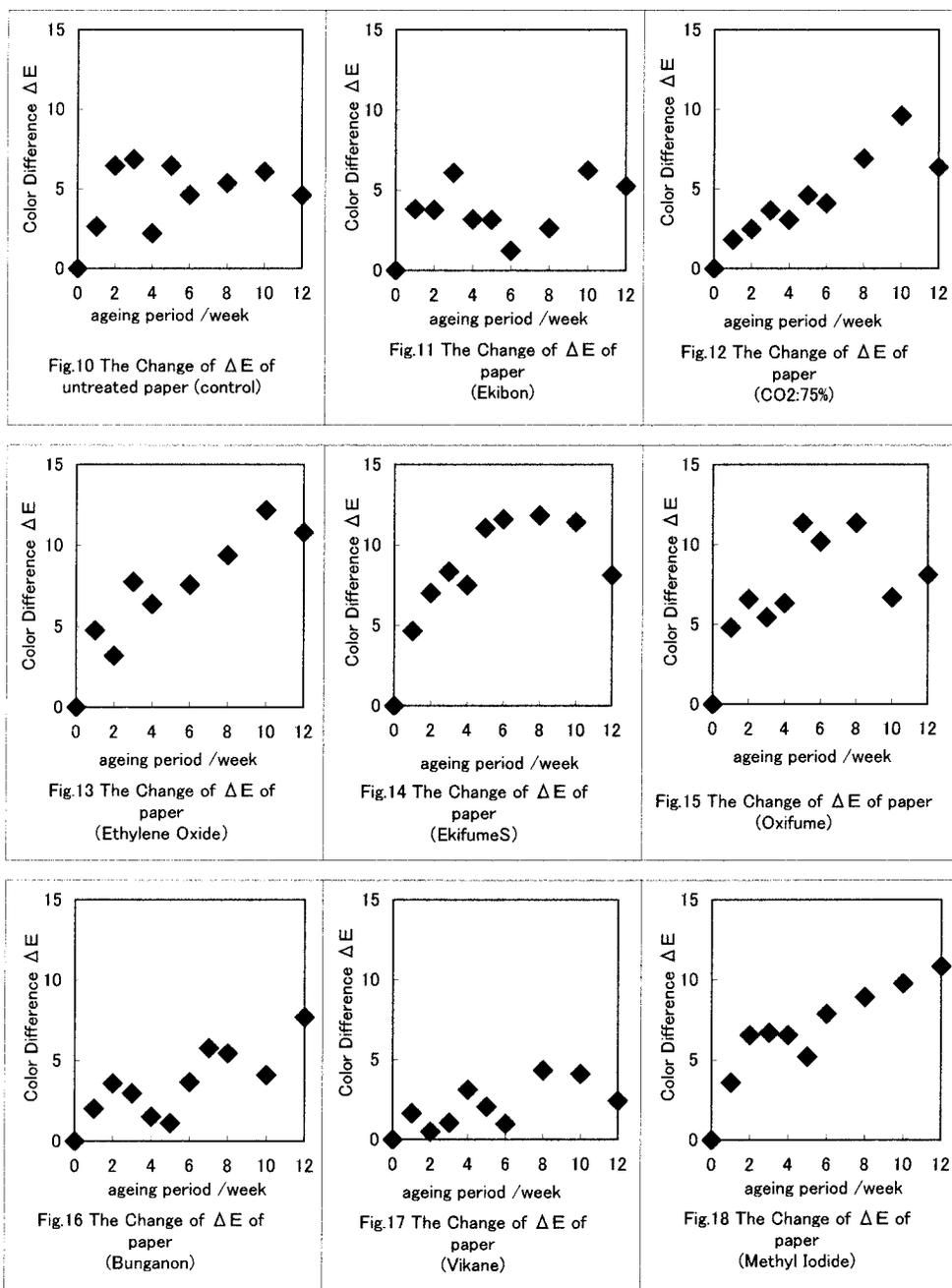
劣化促進によって、各試料の色差は増大する傾向を示すものが多かった。ここでの測定は、劣化促進開始前の試料を対照に求めた値で、未曝露和紙試料を対照として得た値ではない。未曝露試料も劣化とともに褐色化するが、同等の色差変化でおさまったものはエキボン、バイケン曝露試料のみであった。

しかし、劣化促進とともに起こる色味の変化の方向は各薬剤で異なった。Fig.20は、Fig.10～18と異なり、劣化促進12週間後の未曝露試料を対照に、12週間劣化促進後の各薬剤処理後試料との色差をまとめたものであるが、その色差は明らかに目でわかるほどに増大した。たとえばエキボン試料については、劣化促進前後の色差はあまり大きくないが、その変化の方向が未曝露試料と異なる色味となるため、明らかに異なる色に変化していくということがわかった。これは、劣化機構が明らかに異なるために生じる現象であり、何らかの残留物質の影響があるものと推定している。

以上のように、曝露直後の試料についてはほとんど変色は認められない試料でも、時間経過とともに変色が明らかになる可能性があることがわかった。

4 . まとめ

これまでの結果から、生物処置薬剤等に曝露することで楮紙のpH及び色が変化する可能性がわかった。特に、曝露直後に変色がなくとも、時間経過とともに色変化を生じる可能性がある



ことは、新しい知見であった。

本研究では、こうした現象の反応機構までは特定できなかったが、今後は時間経過とともに起こる変化についても検討が必要であることが明らかになった。実際の資料を追跡調査するとともに、残留物質として問題のある物質を解明し、その除去方法について検討することが必要であると考えている。また、このような化学物質の残留を最小限にとどめるために、以下のことを提唱したい。

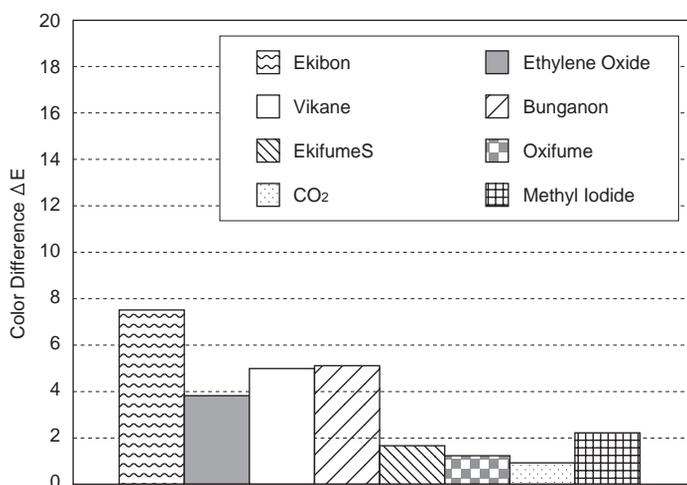


Fig.19 The Color Difference in Untreated Paper and Fumigated Paper (0 weeks)

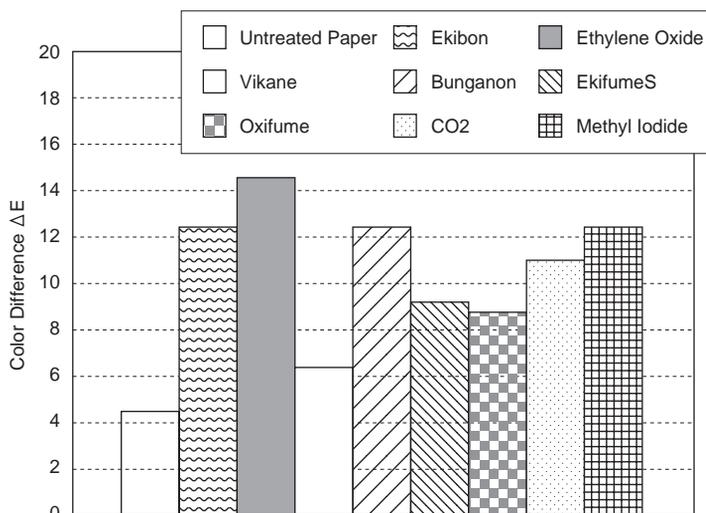


Fig.20 The Color Difference in Untreated Paper and Fumigated Paper (after 12 weeks)

イ 予防効果はないので、生物被害のない時点で、薬剤燻蒸は行わない。

ロ 低温になるに従い、気中濃度が下がり室内の局所に濃縮するおそれが増加し、また殺虫殺菌に必要な投薬量が大きくなり、その結果、室内気中に残留するガス量が増えるため、低温期に収蔵庫燻蒸はおこなわない。

ハ 燻蒸対象文化財に対する影響の少ない薬剤を選定し、繰り返し脱ガス処理をする。

残留薬剤量を低減し、作業者の安全を確保し、また確実に薬剤を捕集するなどの空気処理をして環境への負荷を低減するためにも、できる限り燻蒸庫燻蒸で対応できる方向を検討する必要がある。

もっとも重要なことは、被害のないように昆虫侵入の防止、拡散の防止と確実な点検・清掃など、施設と環境条件を整えて、被害の起こりにくい状態を達成することである。2004年12月31日の臭化メチル使用停止は、もう目前にせまっている。

謝辞

本研究を行うにあたり、試料の作製ならびに薬剤に関する基礎データを提供して下さいました液化炭酸株式会社開発センター 木村広氏、後出秀聡氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 木川りか：燻蒸処理に代わる文化財害虫の殺虫法：文化財の虫菌害，36，5 - 8 (1998)
- 2) 石崎武志，福村一成：日本の伝統的文化財材料に対する低温処理の物理的影響，文化財保存修復学会第22回大会講演要旨集，28 - 29 (2000)
- 3) 登石健三：非化学的殺虫法では済まぬ地域もある：文化財の虫菌害，36，3 - 4 (1998)
- 4) 森八郎，新井英夫：防虫・防霉剤の薬効と材質への影響，『表具の科学』東京国立文化財研究所編，144 - 159 (1977)
- 5) 木川りか，宮澤淑子，小泉雅子，佐野千絵，三浦定俊，後出秀聡，木村広，富田文四郎：各種防虫剤，防霉剤，燻蒸剤等の顔料・金属に及ぼす影響，文化財保存修復学会誌，43，12 - 21 (1999)
- 6) E. Florian, Mary-Lou : Ethylene Oxide Fumigation: A Literature Review of the Problems and Interactions with Materials and Substances in Artifacts, A GUIDE TO MUSEUM PEST CONTROL, pp.151 - 158, Foundation of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works and the Association of Systematic Collections (1988)
- 7) Gallo, F.P.: Methyl Bromide, ethylene oxide and ethylene formaldehyde: biological and toxicological problems related to treatment of library materials, Nuovi Annali d'Igiene, F. Microbiologia, 29 (1), 51 - 82 (1978)
- 8) 木村広：酸化エチレン製剤の文化財くん蒸への利用について，文化財の虫菌害，41，3 - 13 (2001)
- 9) 三浦定俊，木川りか，山野勝次：臭化メチルの使用規制と博物館・美術館等における防虫防霉対策の今後，月刊文化財，414，41 - 45 (1998)
- 10) 田口信弘，宮沢孝明，赤川茂樹：文化財における燻蒸とヨウ化メチルについて，文化財の虫菌害，41，14-21 (2001)
- 11) 木村実：2.3 紙の物理試験法 (2.3.1~2.3.6)，紙パルプ技術協会編 紙パルプの試験法 紙の製造技術シリーズ，109 - 212，紙パルプ技術協会，(1995)
- 12) 吉田和成，齋藤京子，稲葉政満：天然染料染紙の湿熱劣化処理による色彩及び強度の変化，文化財保存修復学会誌，43，31 - 46 (1999)
- 13) 尾関昌幸，大江礼三郎，三浦定俊：紙の劣化速度に関する検討，紙パルプ技術協会誌，39 (2)，233 - 242 (1985)

キーワード：燻蒸 (fumigant)；忌避剤 (repellent)；和紙 (Japanese paper)；酸性度 (acidity)；色差 (color difference)

PH and Color Change of Japanese Paper Exposed to Fumigants and Repellents

Chie SANO, Kazunari YOSHIDA, Yoshiko MIYAZAWA and Sadatoshi MIURA

In this study , pH and color change of Japanese paper exposed to fumigants and repellents are studied .

Pieces of *kozo* paper were exposed to some fumigants: mixed agents of methyl bromide and ethylene oxide (Ekibon[®]), ethylene oxide , mixture of ethylene oxide and 1,1,1,2-tetrafluoroethane (Ekifume S[®]), mixture of ethylene oxide, pentafluoroethane and petroleum gas (Oxifume NF[®]), sulfuryl fluoride (Vikane[®]) and methyl iodide (loguard[®]). A chifenthrin repellent which was mixed with carbon dioxide (Bunganon[®]) was also tested . After exposure under regulated conditions , samples were aged at 80 , 75%r.h. for acceleration up to twelve weeks , and the pH and color difference were measured.

Exposed to fumigants , color change to yellowish was observed in all samples . After accelerated ageing , acidity increased in some samples exposed to methyl bromide and to methyl iodide , but pH did not change at the initial stage of accelerated ageing of some samples exposed to ethylene oxide-based fumigants . Change in color was recognized in all samples after accelerated ageing .