

# 臭化メチル製剤による燻蒸後の資料への臭素の残留について

## - 素材試験 -

間湊 創・佐野 千絵

### 1. はじめに

これまで我国では優れた殺虫力、浸透力などの特徴から臭化メチルが文化財や記録史料の殺虫燻蒸剤として広範囲に使われてきた。特に、臭化メチルと酸化エチレンの混合剤による燻蒸は短期間で効果的に殺虫と殺菌が同時に行えることから、文化財展示収蔵施設などでは作品の新規受け入れ時や、毎年、あるいは隔年の収蔵品の定期燻蒸に利用されてきた。

臭化メチルを用いた燻蒸は、硫黄を含んだ物質（青焼き文書、毛皮、皮革、ゴム、写真など）以外の被燻蒸物の材料に大きな影響を与えないということを前提に行われてきたが<sup>1)</sup>、これら以外の材料への臭化メチル残留の可能性を検証する必要があると考える。これは繰り返し臭化メチル燻蒸されてきた文化財の今後の保存計画や、2004年末臭化メチル全廃後の代替燻蒸剤使用の際にも必要な情報となると考える。

本研究では臭化メチル、臭化メチルと酸化エチレンの混合剤のそれぞれによって燻蒸処理を行った試料を走査型電子顕微鏡（SEM）付属のエネルギー分散型X線分析装置（EDS）によって定性的な分析を行った。

### 2. 実 験

#### 試料

手漉き楮紙、紙焼き写真（FUJICOLOR PAPER）、カラスライドフィルム（FUJICOLOR）、絹布（JIS L1030 - 1 : 1998）、綿布（未晒し、晒）（JIS L1030 - 1 : 1998）。

炭素マウント、炭素蒸着

#### 燻蒸条件

臭化メチル 200g/m<sup>3</sup>

臭化メチル、酸化エチレン混合剤 100g/m<sup>3</sup>

32 ± 1%，75 ± 5%RHで恒量後、上記濃度で投薬し、24時間放置。燻蒸後、同様の温湿度条件で環境大気中に24時間放置。2001年試料作成、以後暗所保管、2年後測定。

#### 使用機器

走査型電子顕微鏡（JMS-5800LV, JEOL）付属EDS（DX-4, EDAX）

#### 測定条件

測定雰囲気は高真空。試料室内に5分以上放置後、測定。励起電圧20kV（紙焼き写真、カラスライドフィルムは10kV）。作業距離 [WD] 10mm。測定範囲10 \* 10 μm。測定時間200sec（紙焼き写真、カラスライドフィルムは100sec）。

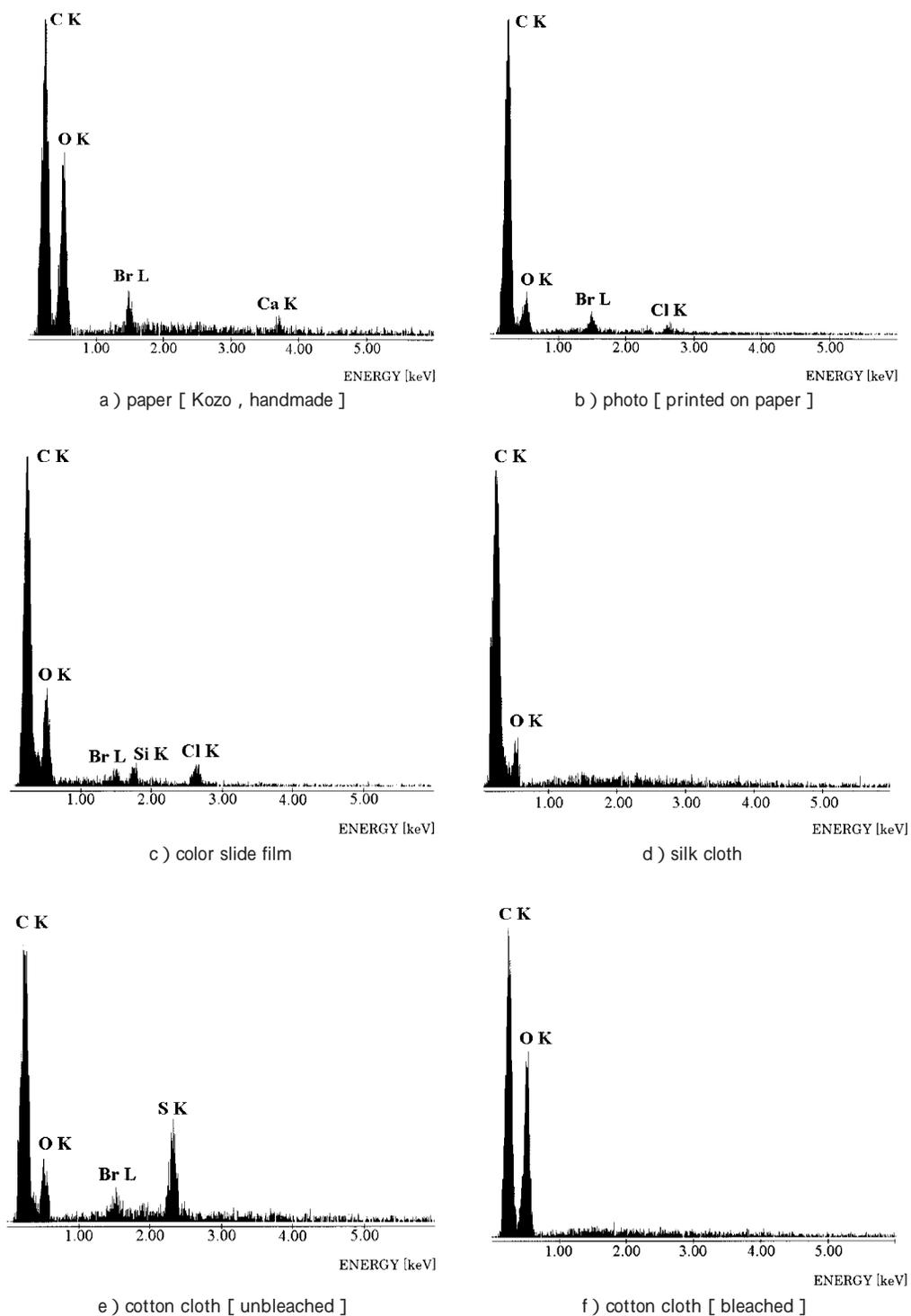


Figure 1 Qualitative analysis by SEM-EDS . Fumigated samples of a) paper [ Kozo , handmade ], b) photo [ printed on paper ], c) color slide film , d) silk cloth , and e) , f) cotton cloth [ unbleached and bleached ] .

### 3. 結果と考察

SEM-EDSによって臭化メチルで燻蒸した手漉き楮紙、紙焼き写真、綿布未晒、カラースライドフィルム試料で部分的に臭素が検出された (Figure 1)。臭化メチルと酸化エチレンの混合剤で燻蒸した試料では臭素は検出されなかった。検出されなかった理由は不明である。

検出された臭素は、常温で気体 (b.p. 3.56<sup>2)</sup>) であり、高真空雰囲気での測定であること、繰り返し測定、SEM試料室内放置後の測定においてある程度の再現性が見られたことから、空隙などへの臭化メチルの残留よりは表面への物理的な吸着、あるいは化学的な修飾の可能性が高いと考える。

綿布において未晒のもので臭素が検出されたのに対し、晒では検出されなかった。未晒綿布のスペクトルには硫黄のピークが見られるが、臭化メチルはアルカリ状態で硫黄化合物と反応することから<sup>3)</sup>、セルロースではなく、主に未晒綿布の含有する硫黄を含む化合物への反応の可能性が高いと考えられる。また今回紙試料として用いた手漉き楮紙はろ紙などと比べてリグニン、ヘミセルロース等の非セルロース含有率が比較的高いと考えられるものであったが、綿の場合と同様に結晶性の高いセルロースよりも、アクセシビリティの高いこれらの非セルロース成分においての反応である可能性が高いと考えられる。

紙焼き写真、カラースライドフィルムは支持体、バインダー等の多層構造でそれらに複数の化学物質が含まれ構成されており、反応物質の特定や吸着の機構など化学的考察は本研究のSEM-EDSによる定性分析のみでは難しく、他手法による分析が必要であると考えられる。

### 4. まとめ

臭化メチルを含む燻蒸剤によって臭素が特定の材料に残留する可能性が示唆された。物理吸着、化学修飾等の残留形態によっては遊離あるいは臭素酸の生成の可能性も考えられる。本実験は燻蒸剤の残留に関する定性的な素材試験までにとどめたため、吸着吸着の形態や反応機構、残留量などの定量的な判断はできないが、今後燻蒸条件、測定装置、材質などを考慮し、定量的な測定や残留臭素の化学的状態などを検討する研究が必要であると考えられる。

#### 謝辞

本研究を行うにあたって、試料燻蒸についてご援助いただいた液化炭酸(株)の後出秀聡氏と、試料作成についてお手伝いいただいた宮澤淑子氏に謝意を表します。

#### 引用文献

- 1) Zycherman, L. A., Schrock, J.R.: "A Guide to Museum Pest Control", Foundation of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works and the Association of Systematic Collection (1988)(訳書 ザイコルマン, シュロック共著, 杉山真紀子, 佐藤仁彦共訳 『博物館の防虫対策手引き』, 淡交社(2000))
- 2) "Matheson Gas Data Book", The Matheson Company, Inc. (1980)
- 3) "化学物質の安全性評価第3集", 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部, 化学工業日報社(1998)

キーワード：臭化メチル (methyl bromide); 燻蒸 (fumigation); 残留 (remains)

## Residual Bromine on Materials Fumigated with Methyl Bromide

Hajime MABUCHI and Chie SANO

Methyl bromide has been used as effective and comparatively safe fumigant for cultural properties other than that containing sulfur compounds . However , it is important to confirm the possibility of residual bromine on various kinds of objects since it may cause damage .

Samples of paper , photo paper , color slide film , silk cloth as well as bleached and unbleached cotton cloth were fumigated with methyl bromide and mixture of methyl bromide and ethylene oxide . Then qualitative analysis using SEM-EDS was done on them under vacuum condition.

Residual bromine was detected on all samples except silk and bleached cotton . Bromine was detected from unbleached cotton , but not from bleached cotton . It is clear that bromine is not adsorbed on cellulose while it might be on other organic compounds . Concerning paper , which is cellulose-based material , it is inferred that bromine is adsorbed at lignin or hemicelluloses , instead of cellulose .

It was not possible to distinguish physical or chemical adsorption and residual form in this study .