

〔報告〕 低酸素濃度殺虫法に用いる RP 剤 K タイプからの有機酸発生

佐藤 嘉則・岡部 迪子・犬塚 将英

1. はじめに

文化財分野で行われる低酸素濃度殺虫法とは、窒素やアルゴンなどの不活化ガスを導入し、あるいは脱酸素剤を封入して密閉空間（容器）内の酸素濃度を0.3%未満に下げた低酸素濃度環境下で一定期間置き、文化財害虫を殺虫する方法である^{1,2,3)}。脱酸素剤を用いる殺虫方法は、酸素ガス不透過性（ガスバリア性）の材料で作られた袋に、殺虫対象となる文化財と脱酸素剤を入れてヒートシーラーなどで密閉封入し、密閉袋内の酸素が脱酸素剤によって取り除かれることで低酸素濃度殺虫処理が可能となる。本法は、他の殺虫処理法と比較すると、高度な専門知識・機材・技術を要せず簡便に小規模でも処理を行うことができ、人体への悪影響も少ないという利点から処理条件が検討され、現在広く用いられている^{4,5,6)}。

脱酸素剤を用いた殺虫方法が文化財に適応される以前に、脱酸素剤が作り出す低酸素雰囲気や脱酸素反応に伴う化学物質の生成の有無について、それらが同じ密閉空間に置かれる文化財の構成材料へ影響を及ぼさないかという観点から調査研究が行われ、文化財への安全性が確認されたうえで用いられている⁷⁾。しかしながら、東北歴史博物館より脱酸素剤（RP 剤 K タイプ、三菱ガス化学株式会社）を用いた際に『脱酸素剤由来と推定される酸性の揮発成分（ギ酸の可能性が高いが不確実）が検出された』という情報が寄せられたため、本脱酸素剤からの有機酸の発生についてそれぞれ独立して、緊急的に調査を行うこととした。及川氏らの実験結果⁸⁾については、東北歴史博物館研究紀要を参照されたい。

2. 材料と方法

脱酸素剤は、RP 剤 K タイプ（RP-20K、三菱ガス化学株式会社）を用いた。本品は一般的な文化財の低酸素濃度殺虫処理に用いられるもので、脱酸素剤 1 個で 2 L の空気中の酸素の除去が可能な製品である。本品は、水分中立型とされ、密閉袋内で放湿したり、吸湿したりすることは無いとされていたが、近年の製品では吸湿することが確認され、過乾燥による文化財劣化への注意喚起とそれを防ぐために調湿剤と併用することが呼び掛けられている⁹⁾。これは脱酸素剤の原材料である天然鉱石の特性が採掘場所により変化したこと⁹⁾を理由に挙げられているが、本試験においても製造ロットの違いで結果が異なる可能性があることが前提条件となる。

密閉袋は、ガス採取袋として汎用性のあるポリフッ化ビニル樹脂製バッグ [テドラー (R) フィルムバッグ, 10 L 容, シングルコック付] を用いた。処理に際しては、まずテドラーバッグの一端を開封してバッグ内に RP 剤 K タイプを加えたのちヒートシーラーを用いて密閉した。次に、送・脱気用エアポンプ (APN-S052LV-1, 流量3.0 L/min, 株式会社イワキ) を用いて、テドラーバッグのコックから内部に約10 L の実験室内空気を送気し、コックを閉じて密閉した (図 1 a)。

一定時間経過後のテドラーバッグ内の有機酸濃度は検知管法によって測定した。具体的に

は、テドラーバックのcockと北川式検知管（酢酸・ギ酸 美術館用有機酸910, 光明理化学工業株式会社）とエアースAMPLINGポンプ（ASP-1200, 光明理化学工業株式会社）の吸引口とをシリコンチューブで繋いだ後でcockを開き、吸引流量200 mL/minの設定で6 L（約30分間）吸気した（図1 b）。吸引後に、検知管の淡桃色から淡黄色に変色した部分の数値を目視で読み取り、定法に従いテドラーバック内の有機酸濃度（酢酸濃度換算, ppb）を算出した。

RP剤Kタイプの封入数は、10 Lに対して0, 1, 2, 3, 4, 5, 10個の条件で行い、密閉してから5日後に有機酸濃度の測定を行った。このとき、RP剤Kタイプの封入数0個はブランク値とした。次に、RP剤Kタイプの封入数を10 Lに対して5個とした条件で、2.5, 10, 15, 30日後の有機酸濃度の測定を行った。

予備実験において検知管の読み取り値を超える濃度の有機酸が認められた対象（10 Lに対して1, 2, 3, 4個）については、本試験の際にテドラーバック内の空気を100 mL採取し、新たなテドラーバックで10倍に希釈して2日間静置してバッグ内の濃度を均一にした後に、同じ方法で有機酸濃度測定を行った。

なお、すべての実験は25℃の定温で行い、体積濃度と重量濃度の換算は25℃, 1気圧とした。また、すべての処理は3連で行い、それぞれの平均値（ μN ）と標準偏差（ σN ）を求め、ブランクの平均値（ $\mu 0$ ）と標準偏差（ $\sigma 0$ ）を差し引いて、有機酸濃度（ μ , $\mu = \mu N - \mu 0$ ）と標準偏差 [σ , $\sigma = \sqrt{(\sigma N \times \sigma N + \sigma 0 \times \sigma 0)}$] を算出した。

3. 結果と考察

有機酸濃度と文化財への影響について、Tétreault et. al (1998) は、酢酸濃度が $430 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えると鉛が腐食する¹⁰⁾ことを報告しており、この結果をもとに日本では東京文化財研究所からガイドラインがまとめられ、酢酸濃度 $430 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下（体積濃度では170 ppb以下）が展示・收藏環境の空気質におけるのぞましい値として提案している¹¹⁾。

RP剤Kタイプの封入数を1, 2, 3, 4, 5, 10個とした場合のブランク値 [8 ± 3 ppb ($21 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)] を差し引いた5日後の有機酸濃度（酢酸濃度換算）を図2に示す。RP剤Kタイプを1個封入した時、有機酸濃度が629 ppb ($1,544 \mu\text{g}/\text{m}^3$)と最も高く、封入個数が増えるにつれて有機酸濃度は減少した。一般的な低酸素濃度殺虫処理に用いられる規定量である5個を封入した場合は、有機酸濃度が209 ppb ($511 \mu\text{g}/\text{m}^3$)であった。通常の用法ではないが、

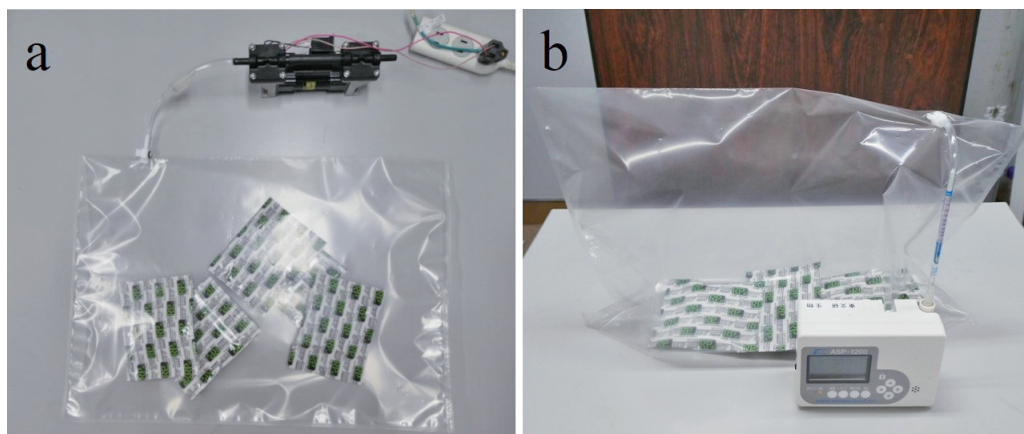


図1 RP剤Kタイプの有機酸濃度測定実験

規定量の倍量である10個を封入した場合は、有機酸濃度は65 ppb ($160 \mu\text{g}/\text{m}^3$) となった。

封入した個数の増加に伴い、生成する有機酸濃度が減少することから、RP 剤 K タイプは酸素と反応して有機酸を生成・放出するが、混在する吸着材によって生成した有機酸が再吸収されることに因ると考えられる。

次に、RP 剤の封入数を規定量である10 L に対して5個とした条件で、2.5、5、10、15、30 日後の有機酸濃度（酢酸濃度換算）の変化を図3に示す。2.5日後（262 ppb, $642 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）,

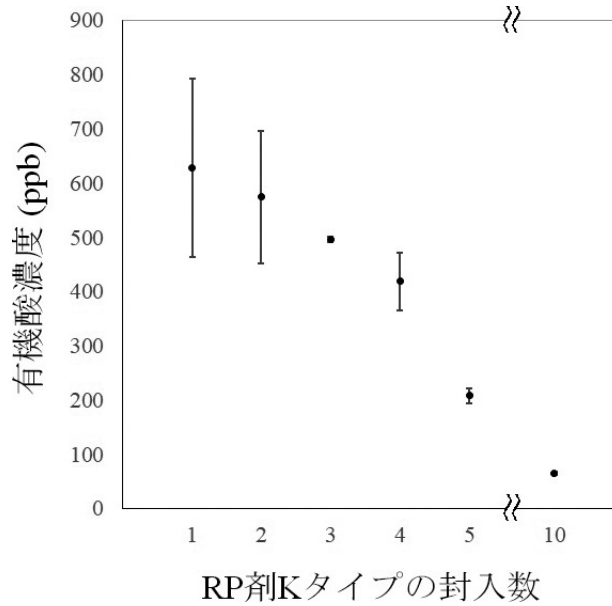


図2 RP 剤 K タイプの封入数と有機酸濃度

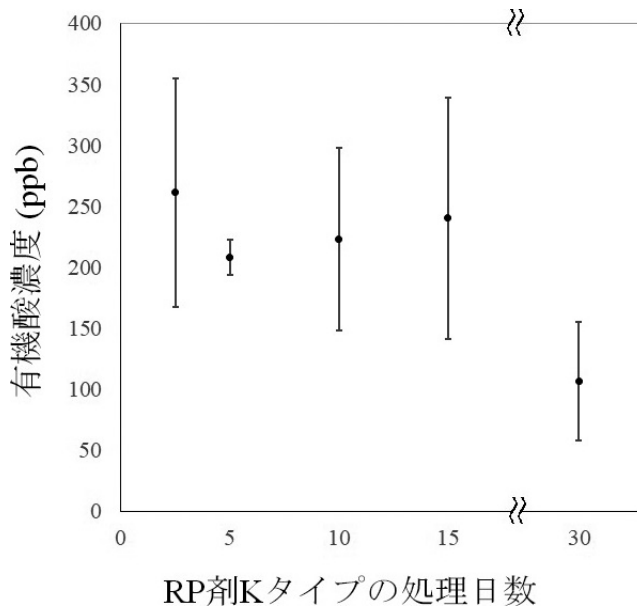


図3 RP 剤 K タイプの処理日数と有機酸濃度

5日後 (209 ppb, 511 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 10日後 (223 ppb, 548 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 15日後 (241 ppb, 590 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の有機酸濃度は誤差を考えると有意な差異は認められなかった。30日後では、有機酸濃度は107 ppb (262 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、展示・収蔵環境の空気質におけるのぞましい値、有機酸濃度 (酢酸濃度) 170 ppb 以下を下回った。

時間経過に伴う有機酸濃度変化は、密閉後に内部に存在する酸素が脱酸素剤と反応して有機酸が生成するため初期に濃度が上昇するが、酸素が消費されて有機酸の生成が止まると脱酸素剤に混在する吸着材によって有機酸が徐々に吸着されていくため、時間経過に伴って緩やかに有機酸濃度が減少し、30日後にはのぞましい有機酸濃度を下回ったと考えられる。本試験では実験操作の理由からテドラーフィルムを用いたが、実際の殺虫処理では酸素の透過性がより低いエスカルフィルム等が用いられるため発生する有機酸量はより少ない可能性がある。30日後の結果から、すでにRP剤Kタイプを規定量で封入して長期保存をしているものについて、処理の初期段階で高濃度の有機酸に曝された可能性はあるが、必ずしも現時点においても高濃度の有機酸に曝されているとは限らないことを示唆している。その一方で、テドラーフィルムからの有機酸の透過については評価できていないため、エスカルフィルムで長期保存したものが必ずしものぞましい値以下であるとは言い切れない。

4. まとめと今後の課題

本研究では、低酸素濃度殺虫法として普及しているRP剤Kタイプを用いた殺虫処理方法において、処理中の密閉袋内で有機酸が生成していることを確認した。有機酸濃度は、規定量を入れた場合、封入から2.5日後と早期に高濃度となり、時間経過とともに減少していき、30日経過後には低濃度になることを確認した。また、RP剤Kタイプの封入数が規定量よりも少ない場合には、より高濃度の有機酸に曝されることも確認した。

規定量の場合を含むいくつかの条件において、展示・収蔵環境の空気質におけるのぞましい値 [有機酸濃度 (酢酸濃度で170 ppb 以下)]¹¹⁾ を超過する濃度であったことから、処理期間中に高濃度の有機酸に文化財が曝される可能性が高いことが明らかとなった。

今後は、同一商品の異なる製造ロットや他の脱酸素剤についても検討する必要がある。他機関においても同様の試験が行われ再現性が確認されることが望まれる。本研究では、迅速性を求めたために簡易な有機酸濃度測定に留まったが、RP剤Kタイプから生成する有機酸の詳細な成分分析は文化財の構成材料との化学反応を考えるうえで非常に重要であり、現在メーカー側も検討を進めているため今後も新しい情報を収集していく必要がある。現段階では、結論として有機酸に脆弱な文化財の殺虫処理にRP剤Kタイプを用いることには慎重な検討が必要である。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、有益なご助言を賜りました筑波大学大学院の松井 敏也氏、東北歴史博物館の及川 規氏、三菱ガス化学株式会社の村林 茂氏と新見 健一氏、奈良文化財研究所の高妻 洋成氏ならびに九州国立博物館の木川 りか氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Selwits, C. Maekawa, S.: Inert Gases in the Control of Museum Insect Pests, Getty. Conservation Institute (1998)

- 2) 木川 りか、山野 勝次、三浦 定俊、前川信：窒素等不活性ガスによる文化財殺虫処理装置の試作と処理例、保存科学、38、1-8 (1999)
- 3) 木川 りか、宮澤 淑子、三浦 定俊：簡易型窒素発生装置と脱酸素剤の併用による中規模の低酸素濃度殺虫処理、保存科学、42、72-78 (2003)
- 4) 木川りか、永山あい、山野勝次：低酸素濃度殺虫法—処理温度と殺虫効果の検討—、保存科学、38、9-14 (1999)
- 5) 木川りか、山野勝次、三浦定俊：第2章 臭化メチル燻蒸代替法をめぐる文化財の加害生物防除法について、東京文化財研究所編、文化財害虫事典総論、クバプロ、208-223 (2004)
- 6) 村林茂：文化財保護への酸素濃度制御技術の応用、文化財の虫菌害、59、19-21 (2010)
- 7) 木川りか、宮沢淑子、朽津信明、佐野千絵、山野勝次、三浦定俊：脱酸素剤の文化財顔料等に及ぼす影響、保存科学、37、23-33 (1998)
- 8) 及川規、森谷朱：脱酸素剤を使用する場合の留意点—水分中立型脱酸素剤由来の揮発成分とその文化財材質への影響—、東北歴史博物館研究紀要、22 (2021) (印刷中)
- 9) 村林茂：脱酸素剤の種類・特徴と使用上の留意点、文化財の虫菌害、77、14-20 (2019)
- 10) Tétreault, J., Sirois J., Stamatopoulou, E.: Studies of lead corrosion in acetic acid environments. *Studies in Conservation*, 43, 1, 17-32 (1998)
- 11) 東京文化財研究所：美術館・博物館のための空気清浄化の手引き (2019)、https://www.tobunken.go.jp/~ccr/pub/190410aircleaning_guideline.pdf (最終閲覧日2021.3.31)

キーワード：殺虫処理 (Insecticidal treatment)；低酸素濃度殺虫法 (low oxygen treatment, anoxia pest control)；脱酸素剤 (oxygen absorber, oxygen scavenger)；有機酸発生 (organic acids generation)

Organic Acid Generation from Oxygen Scavengers Used for Anoxia Pest Control Method

SATO Yoshinori, OKABE Michiko and INUZUKA Masahide

The present research conducted an emergency examination on odor emission from K-type RP oxygen scavengers utilized in low oxygen treatment, as a report has been received that the oxygen scavengers emit organic acid while conducting the treatment. Using several 10 L oxygen impermeable film bags, the generation of organic acid were observed by checking the relevance of the number of oxygen scavengers enclosed and the period enclosed. As a result, it was found that the organic acid concentration tended to increase when the number of oxygen scavengers enclosed was less than the specified amount and the organic acid concentration tended to decrease as the number of enclosed oxygen scavengers increased. When a specified amount of oxygen scavengers was enclosed, the density of organic acid was $511 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which is over the suggested density for exhibition and storage ($< 430 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

From these results, it has been clarified that cultural properties are likely to be exposed to high concentrations of organic acids during insecticidal treatments using oxygen scavengers. In the future, it will be necessary to analyze the detailed components of organic acids generated from the oxygen scavenger and to study the production of organic acids for others. As a temporary conclusion, careful considerations should be made before using K-type RP oxygen scavengers for cultural properties vulnerable to organic acid.