博物館学雑誌 第28巻 第1号（通巻37号）45～52ページ 2002年12月

【報告】

群馬県立自然史博物館における燻蒸の見直しについて

The Revision of Fumigation in Gunma Museum of Natural History

野村正弘* 大森威宏*
Masahiro NOMURA Takehiro OHMORI

1 はじめに

土壌消毒剤や検疫燻蒸剤として重要な臭化メチルは、1992年に開催された「第4回オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書締約国会合」においてオゾン層破壊物質に指定された。1995年からその生産量・消費量を基準年（1991年）の実績値以下にするよう制限するとともに、2010年全廃までの削減スケジュールが決められていたが、1997年に開催された第9回締約国会合でスケジュールが前倒しされた。先進国においては、検疫及び出荷前処理などのほか不可欠用途を除けば、2005年1月1日をもって全廃することが決定された（図1）。

博物館の燻蒸は検疫には相当しない。不可欠用途の基準を表1に示すが、不可欠用途として申請し許諾を得るのはきわめて困難と考えられる。このままでは、群馬県立自然史博物館（以下、館と略す）が現在行っている臭化メチルおよび臭化メチル・酸化エチレン混合剤を使用した燻蒸は、事実上不可能になる。

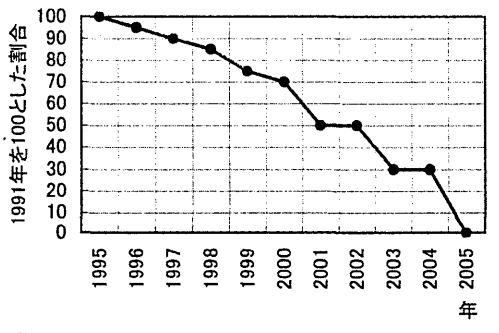

図1 臭化メチル全廃までの削減スケジュール

表1 臭化メチル不可欠用途の基準と決定手続

不可欠用途の基準
①臭化メチルが利用できないことにより、その（商品）市場に著しい混乱が生じるため、臭化メチルの使用が不可欠であること、かつ
②代替方法あるいは代替品がない、技術的にも経済的にも実行可能な技術などがないこと
③臭化メチルの不可欠な使用と放出を最小限とするあらゆる技術的経済的措置をとること
不可欠用途の決定手続
①上記基準に適合している臭化メチルの不可欠な用途を締約国が議定書事務局へ申請
②技術経済評価パネル（専門家会合）で、上記の基準に適合しているかを評価し、締約国会合に勧告

当館では、大きさ形とも多様で多量の資料に対し、短期間で確実な効果を上げることができることから燻蒸が行われてきた。日本という高温・多湿な気候では、虫および黴両方の生物被害を想定した対策が必要となる（三浦，2002MS）。第一には、薬剤を用いない方法を検討するべきではあるが、大型哺乳類

*群馬県立自然史博物館

平成14年1月25日受理

などの資料を処理することが可能な低酸素処理（木川ほか，1999）装置や高温または低温処理（木川ほか，1998）装置に、多額の費用を投じて速やかに切り替えることができないのが現状である。そこで、一時的に新たな薬剤での燻蒸に切り替え、保存処理について議論していくことにした。

以上のことから、当館では臭化メチルに変わる薬剤の検討を進め、ヨウ化メチルによる燻蒸を行ったので、その経緯をまとめた。また、作業の中で得られたいくつかの新知見を報告する。

2　代替薬剤の検討

前項で述べたように、使用する薬剤については虫および黴両方に効果のある薬剤の中から検討を行った。現時点で使用できる臭化メチルの代替薬剤としては、以下のものが考えられる。

以下に、それぞれの化学物質として特徴を、国際化学物質安全性計画が作成している国際化学物質安全性カード（国立医薬品食品衛生研究所，2002）より引用し簡単にまとめて記す。なお各物質にはICSC番号を付記したので詳細は、国立医薬品食品衛生研究所のホームページ（http://www.nihs.go.jp/ICSC/）上で国際化学物質安全性カードを検索していただきたい。

①プロピレンオキシド（ICSC No.0192）・アルゴン（ICSC No.0154）希釈剤

プロピレンオキシドは、引火点−37℃、空気中爆発限界2〜38.5 vol.%の気体である。蒸気は空気より重く、遠距離引火の可能性がある。塩基、酸、金属塩化物の影響かで激しく重合する。塩素、アンモニア、強酸化剤、酸と激しく反応する。TLV：2 ppm［TWA］、A 3（ACGIH, 2001）である。環境への影響は記載なしである。

アルゴンは、空気より重く酸素欠乏を引き起こす、単純窒息ガス（ACGIH, 2001）である。

②酸化エチレン（ICSC No.0155）・1, 1, 1,2-テトラフルオロエタン（ICSC No.1281）混合剤

酸化エチレンは、引火点の数値記載はないが引火性ガスとされており、空気中爆発限界3〜100 vol.%の気体である。気体は空気より重く、遠距離引火の可能性がある。酸、塩基、金属塩化物、金属酸化物の影響下で激しく重合することがある。多くの化合物と激しく反応する。TLV：1 ppm［TWA］、A 2（ACGIH, 2001）である。環境への影響は、水生生物に対して毒性があるとの記載がある。

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC 134a）は、高温面や炎に触れると分解して、有毒で腐食性のヒュームを生成する。環境への影響は、通常の使用法と異なる状況での環境中への放出を避けるとの記載がある。

③ヨウ化メチル（ICSC No.0509）単剤

引火点の記載はない。蒸気は空気より重く、酸素欠乏を引き起こすことがある。加熱や燃焼により分解し、ヨウ化水素を発生する。強酸化剤と激しく反応する。酸素（300〜500℃）、ナトリウム、亜塩素酸銀、トリアルキルホスフィンと激しく反応する。TLV：2ppm［TWA］（ACGIH, 2001）である。環境への影響は記載なしである。

まず、選定の絶対条件は以下の2点とした。

『環境負荷をできるだけ小さくしつつ、燻蒸効果を上げる』

『剥製・さく葉標本等生物資料のDNA破壊をできるだけおさえる』

前述のように、環境負荷の低減という見地から、臭化メチル全廃決定されたのであり、新たな薬剤を使用することが新たな環境負荷を生む結果とならないことである。薬剤メーカーによれば、ヨウ化メチルは回収法による燻蒸が基本となっている。そこで抑制濃度（2 ppm；国立医薬品食品衛生研究所，2002）以下になるまで希釈排気を認めないという仕様を提示することでこの条件はクリアできると判断した。

意外と知られていないが、ヨウ化メチルを構成する元素の1つであるヨウ素の2001年の日本の生産量はチリに次いで世界第2位で、世界の31%を占める（United States Geological Survey, 2002）。ヨウ素の主要産出国である日本が、率先して資源保護を行う必要があり、博物館もこれを十分認識して努力しなければならないと考える。

また、自然系博物館資料においては、従来資料の形態保存に重点が置かれたが、近年DNA保存の必要性が急速に高まってきている。小菅（2001MS）は、ケゼニゴケ・アカマツ・アラカシ・アブラナ・ホウレンソウ・ブナシメジ・ニワトリをヨウ化メチルおよび臭化メチル・酸化エチレン混合剤で燻蒸し、抽

表2 ヨウ化メチル爆発試験一覧

着　火　源	エネルギー程度	推定温度	試験実施濃度（爆発限界）	試験機関
高圧電源火花	15kv，1sec		不爆［3～71vol.%］	日本カーリット㈱
テスラコイル連続火花	100V，60sec		不爆［6～18vol.%］	日宝化学㈱
スチールウール燃焼法	60V	400℃以上	爆発［15～16vol.%］	日宝化学㈱
ニクロム線溶断法	20V，300Ω	800℃以上	爆発［14～18vol.%］	日宝化学㈱
マグネシウムフィラメント法	40V	1000℃以上	爆発［14～18vol.%］	日宝化学㈱

出した全DNAの状態、PCR増幅による燻蒸処理の影響、塩基配列解析における燻蒸処理の影響を未燻蒸資料と比較し検討している。一部の植物資料を除けば、基本的にDNAの回収量を低下させること、ヨウ化メチル燻蒸のほうが臭化メチル・酸化エチレン混合剤による燻蒸よりDNAへの影響が少ないことを指摘している。さらには、タンパク質を多量に含む動物資料においては、ヨウ化メチルがDNA抽出効率を低下させるタンパク質を変性させるため、DNA抽出効率が良くなるという利点も指摘している。よって、ヨウ化メチルによる燻蒸は、臭化メチル・酸化エチレン混合剤による燻蒸に比較して、DNA影響は小さく自然系資料に適した薬剤であると判断した。

次に、検討としては『爆発性気体の使用は不可』という条件を設定した。可燃性薬剤での燻蒸実験で火災が発生したということを伝え聞いている。作業には万全を期すことはもちろんであるが、不慮の事故による着火の可能性を確実にゼロにすることはできない。もし火災になった場合、焼失した資料は修復が不可能である。

群馬県富岡地域で燻蒸中に火災が起こった場合、迅速かつ特殊な消火は難しい。このような地域の消防体制も、ヨウ化メチルを選択した理由の1つである。

上記の条件で選定すると、現状では臭化メチルを主剤とする燻蒸薬剤に代わるものとしては、ヨウ化メチルしかない状況である。ただし、ヨウ化メチルも可燃域が存在する（表2）。14～18 vol.%かつ非常に高い着火温度のときのみという、限られた条件下のみに認められる。火花放電のような着火源に対しては、低濃度から高濃度までまったく爆発しない（日宝化学株式会社技術研究所，2001MS）。実際の燻蒸では、燻蒸空間が14～18 vol.%という高濃度になることはあり得ないので、ボンベや気化器の周囲を注意すれば、安全を確保することが可能である。

しかし、この薬剤にも不安がある。あまりに使用実績が少ないこと、人体への影響に関しては現在のところ詳細なデータがない（長谷川，1982；石津・山野，1993）ということである。

決定に先立ち、国内で初めて大規模に燻蒸を行った自然系博物館である兵庫県立人と自然の博物館に行き、ヨウ化メチル燻蒸に関する調査を行った。その結果、収蔵庫約5,000m³をヨウ化メチルで施行したが、若干の臭気以外、ほとんど問題ないとのことであった。また、ヨウ化メチル選定の経緯について聞いたところ、爆発性ガスは不可との多数意見でヨウ化メチルになったとのことであった。

以上の資料を参考にし、当館でもヨウ化メチルによって燻蒸を行うことを決定した。

3　保護具について

燻蒸作業立ち会いには、隔離式全面面体と三光化学工業社製隔離式1型吸収缶ヨウ化メチル用を保護具として使用した。労働衛生の観点から、十文字学園女子大学（元北里大学医療衛生学部）田中茂教授に保護具使用上の注意等を関係者全員に指導していただいた。また、曝露量の測定のため計測器と採尿検査を行っていただいた。尿検査のデータを表3に、採尿検査の項目のうち尿中のヨウ素量変化を示したグラフを図2に示す。被験者は筆者の野村である。12月10日は交代勤務のためデータが存在しないが、作業員は連続して計測している。作業員のように工程全体にわたり、現場作業に従事していたのではなく、作業の要所で確認作業を行うため、現場に立ち

表3 尿 検 査 値

作業日	尿採取時	尿比重	尿中クレアチニン	尿中沃素量 (mg/l)	尿比重補正 (1.016)	クレアチニン補正 (mg/g.Cre)
12月9日	作業前	1.024	1.776	0.801	0.534	0.451
12月9日	午前作業終了後	1.022	1.324	6.234	4.534	4.708
12月9日	午後作業終了後	1.025	1.645	1.018	0.652	0.619
12月11日	午前作業終了後	1.021	1.152	7.314	5.573	6.349
12月11日	午後作業終了後	1.023	1.628	14.350	9.983	8.814
12月12日	午前作業終了後	1.022	1.158	12.003	8.729	10.365
12月12日	午後作業終了後	1.015	0.855	18.499	19.732	21.636
12月13日	午前作業終了後	1.023	1.241	14.529	10.107	11.707
12月13日	午後作業終了後	1.022	1.368	16.862	12.263	12.326

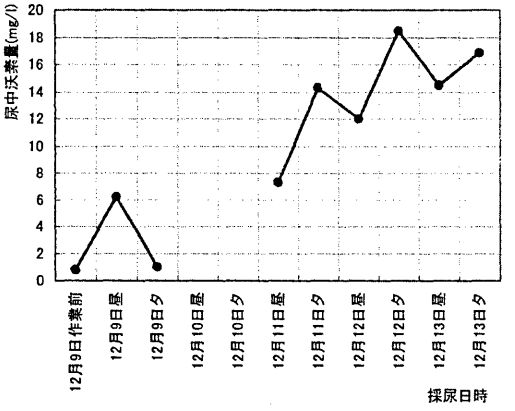

図2 採尿日時と尿中ヨウ素量との関係

入ったものである。

野村の通常時の尿中ヨウ素量は12月9日作業前の約1mg/lであるが、最大時には18倍を越える数値が認められる。作業員は、さらに多量の曝露量であることが推定される。今回、完全防備で望んだつもりであるが、最大18mg/lの値となった。石津・山野(1993)によって、ヨウ化メチル中毒による死亡例において、尿中ヨウ素量は90mg/lと報告されている。採尿時期の記載がないので、単純の比較はできないが、注意を要することは容易に判断できる。しかし、今回の数値が、どの程度の健康被害を及ぼすものかは今のところ不明である。

また図2から、ヨウ化メチルに曝露しても、非曝露時間で体内のヨウ素は排出されていることがわかる。多量に曝露した場合は、速やかに非曝露状態をとるよう務めることが必要である。肝臓や腎臓の機能が低下している場合はこの作用が小さくなることが予想されるため、十分注意が必要である。呼吸器・肝臓・腎臓に疾患をもつ人は、燻蒸作業(燻蒸立ち会い)に従事しないよう努めるべきで、管理職は従事させないよう監督すべきである。

また、正しい保護具を、正しく装着し細心の注意を払って作業に望む必要がある。田中教授は、文化財関係の燻蒸では、検疫薫蒸に比べ規模が小さいため、作業安全に関する認識が甘いのではないかと指摘している。同教授指導の面体の正しい装着法を図3に示すので、面体を使用される方は参考されたい。

全作業終了後、田中教授の指示により、作業員および筆者の吸収缶について、ヨウ化メチルの脱着の有無を検査した。使用した検知管は、北川式ヨウ化メチル検知管176Sである。方法は、吸収缶のインレット側を開栓して、アウトレット側(吸口側)を吸引孔を穿孔したゴム栓で密栓し、吸引孔から吸引採補して測定するものである。その結果、測定4缶のうち、2缶から明瞭な検知管変色による反応が認められた。そこで、測定4缶をメーカーに返送し、調査を依頼した。結果、検知管の変色はヨウ化メチルの脱着ではなく、一酸化炭素によるものと報告を得た(三光化学工業株式会社技術センター, 2002MS)。

後日、筆者らが新品のヨウ化メチル用吸収缶を、北川式一酸化炭素検知管106SCで、同様に検査したところ、50ppmを大きく上回る(この検知管の検知範囲は1～50ppmである)一酸化炭素を検出した。なお、一酸化炭素の許容濃度は米国で25ppm (ACGIH,

図3　全面面体の装着法

2001)、日本で50ppm（日本産業医学会，2000）である。また、新品の臭化メチル用の吸収缶についても、筆者が一酸化炭素検知管106SCでテストしたところ、同じように50ppmを大きく上回る結果が出た。さらに、破価時間近くまで使い込まれた臭化メチル用吸収缶でもテストしたところ、35ppmの一酸化炭素が検出された。さらに、他メーカーの製品でも同様な結果が出たとの情報（日宝化学株式会社，私信）も得ている。

以上のことから、作業の安全を守るはずの保護具

表4 隔離式1型吸収缶の通気時間と一酸化炭素濃度（温度20℃，相対湿度50％の新鮮空気を30l/minの流量で通気して測定）

吸収缶種類	No. 1		No. 2		No. 3	
	時間 (sec)	CO濃度 (ppm)	時間 (sec)	CO濃度 (ppm)	時間 (sec)	CO濃度 (ppm)
隔離式1型吸収缶ヨウ化メチル用	0	0	0	0	0	0
	30	41	24	22	22	73
	58	0	34	10	36	48
			47	0	48	0
隔離式1型吸収缶有機ガス用	0	0	0	0	0	0
	30	17	30	35	20	30
	50	0	48	0	30	30
					49	0

は、散布薬剤のヨウ化メチル（または臭化メチル）に対しては、吸着除毒できているものの、別の有害ガスである一酸化炭素を放出していることが判明した。一酸化炭素は、大気中濃度100ppm（0.01％）で中毒症状が出現し、0.15％で死亡する可能性があると言われている（大牟田労災病院一酸化炭素中毒情報センター，2001）。筆者ら2名が、完全に保護具（臭化メチル用吸収缶）を着用して、燻蒸庫運転を行った後に、吐き気・眠気・頭痛をもよおしたことも説明がつく。

一酸化炭素の発生源は吸収缶内部にある活性炭であることが推定され、一酸化炭素の放出量は連続通気約30リットル以上でその濃度がゼロになることがわかっている（表4；三光化学工業株式会社技術センター，2002MS）。当面は使用前にアウトレット側から吸引して通気を行った後（簡便には掃除機で吸うなど）、使用することで対処するしかない。これは博物館燻蒸に限った問題ではないので、大至急メーカーは対処していただきたい。

4 作業と結果

実際の燻蒸作業は2001年12月9日～15日で行われた。気温が低下しているこの時期、沸点温度の高い（42.5℃；国立医薬品食品衛生研究所，2002）ヨウ化メチルは投薬が困難になるのではないかと予想された。作業を始めてみると予想通り、気化させることが難しく、凝結した液体が少量ではあるが気送管内に出てくるという現象が起こった。すぐに、ボンベ温度が低い室温（17℃）に影響され、液温が低下していることに起因するものと考えられた。そこで、ヨウ化メチルボンベを加熱することで対処した。具体的にはボンベにリボンヒーターを巻き、気化器流入時のヨウ化メチル液温を30℃前後に保つことによって解消した。

以上の対処を行う中で、筆者らと燻蒸施工業者、薬剤メーカーで検討会議を行い、低温時の投薬おいては以下の装置設定が現実的で最も良いと考えられるとの結論を得た。まず、気化器から出たヨウ化メチルをポットに導き、ポットも加熱可能なようにしておく。このポットに対してエアーを導入し、気化したヨウ化メチルを速やかに希釈し、投薬するという方法である。これに加え、ボンベの加熱が行えればさらに良い。

完全に気化したヨウ化メチルでは問題が起こらないが、液体で流下した場合、塩化ビニルを溶解させるので注意が必要である。液体が接触する可能性がある箇所には金属やポリエチレンなどの溶解しない素材を使用する必要がある。

ヨウ化メチルは分子量が臭化メチルに比較して大きいため、残留しやすくなることが確認された。燻蒸終了後、収蔵庫内は検出不可能な濃度まで速やかに低下したが、昆虫ドイツ箱やプラスチックケースなど比較的密閉性の高い容器内では、抑制濃度以下に低下するまで数日を要するものもあった。この間、収蔵庫は立ち入り禁止とし、余裕を見て1週間、館空調設備にて連続排気運転を行った。

簡単ではあるが、ヨウ化メチルの資料への影響を検討した。ハロゲン銀を使用した感光剤（印画紙・フィルム）に影響が出る可能性が考えられたため、これを同時に燻蒸し、観察した。しかし、燻蒸終了後、目視では変化は見られなかった。現在まで経時変化を目視にて観察しているが、変化は認められていない。また、ヨウ素を多く含む海藻類も同様に観察した。こちらも目視による変化、経時変化は認められない。

臭気については若干の異臭が生じたが、どの資料との反応によるものかは特定できなかった。1週間の連続排気運転後にはまったく感じられないレベルになり、資料の異常等は内部報告は出ていないので、現時点では問題なしと判断される。

5 今後

今までは、必要な量をあまり正確に検討せず、慣習的に薬剤を散布し続けてきたように考えられる。これは、これだけ薬剤をまいておけば大丈夫という「心の安心」を買っていたといい換えることができるのではないだろうか。

たしかに、薬剤散布は効果の上がる方法ではあるが、現在薬剤以外の方法を検討し、積極的に採用していかなければならない時期にきている。高温法や低温法など比較的簡単に導入可能な方法あり、当館でも検討を始めたところである。

必要な時期に、必要な場所に、必要な量だけ薬剤を散布する。そのためには、環境測定が重要となってくる。当館でも2002年度から環境測定を開始している。

薬剤やその他の駆除方法を議論する前に、なによりも職員の意識変革が最も重要であると考えられる。資料保存の担当者だけでなく、関係職員全員で資料保存を推進する体制は必要である。

6 謝辞

日宝化学株式会社には、当館の燻蒸作業に立ち会い収集した貴重なデータおよび社内資料を提供していただいた。特許理化興業株式会社には、ヨウ化メチルを使用した燻蒸施工に関してご討論いただいた。十文字学園女子大学の田中茂教授・北里大学の小泉洋子氏には、作業安全に関するご意見をいただき、安全に関する指導をしていただいた。兵庫県立人と自然の博物館秋山弘之博士には、ヨウ化メチル燻蒸について貴重なご意見をいただいた。大牟田労災病院一酸化炭素中毒情報センターの志田堅四郎氏には一酸化炭素中毒に関してご教示いただいた。匿名の査読者には有益なご指摘をいただいた。以上の方々に、記して感謝する次第である。

[文献等]

ACGIH (2001) Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. Cincinnati.

石津澄子・山野優子（1993）沃化メチル取扱業務の健康管理．化学物質取扱業務の健康管理，338～345頁．財団法人産業医学振興財団．

長谷川弘道（1982）臭化メチル・沃化メチル．化学物質取扱業務と健康管理．143～150頁．財団法人産業医学振興財団．

木川りか・永山あい・山野勝次（1998）温度を利用した殺虫法(1)―低温処理および高温処理による殺虫効果の検討―．保存科学，38号，15～22頁．東京文化財研究所．

木川りか・永山あい・山野勝次（1999）低酸素濃度殺虫法―処理温度と殺虫効果の検討．保存科学，39号，9～14頁．東京文化財研究所．

国立医薬品食品衛生研究所（2002）国際化学物質安全性カード（ICSC）日本語版．[http://www.nihs.go.jp/ICSC/]

小菅桂子（2001MS）燻蒸処理による生物標本DNAへの影響．8頁．

三浦定俊（2002MS）博物館・資料館に於ける生物被害防止対策．群馬県立歴史博物館第20回文化財保存研修会資料．

日本産業衛生学会（2000）許容濃度等の勧告．[http://joh.med.uoeh-u.ac.jp/oel/index.html (英文].

日宝化学株式会社技術研究所（2001MS）ヨウ化メチルガスの爆発性について．1頁．日宝化学株式会社内部資料．

大牟田労災病院一酸化炭素中毒情報センター(2001)急性一酸化炭素中毒について．[http://www.

mutugoro.or.jp/~omutaro/CO1/CO1.htm] .
三光化学工業株式会社技術センター (2002MS) ヨウ化メチル用吸収缶の調査結果. 5頁. 群馬県立自然史博物館依頼調査資料.
United States Geological Survey (2002) Mineral Commodity Summaries online [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iodine/770302.pdf] .