

平成 22 年 6 月 14 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19500873
 研究課題名 (和文) 燻蒸剤等各種殺虫・殺菌処理が文化財のタンパク質材質へ及ぼす影響の科学的検討
 研究課題名 (英文) Effects of Fumigants and Other Pest Controlling Methods on Proteinaceous Components of Museum Objects
 研究代表者
 木川 りか (KIGAWA RIKI)
 独立行政法人国立文化財機構・東京文化財研究所・保存修復科学センター・生物科学研究室長
 研究者番号：40261119

研究成果の概要 (和文)：燻蒸剤などによる文化財の殺虫・殺菌処理が文化財のタンパク質性の材質に及ぼす影響について、分子レベルで詳細な変化を検討した。その結果、臭化メチル、ヨウ化メチル、フッ化スルフルルなどの燻蒸剤は筋肉標本などに物性の上で変化を及ぼすことがわかった。一方で、膠、絹、カゼイン、皮革などについては、とくに顕著な変化は I R 分析では検出されなかった。燻蒸剤などの影響の多少はタンパク質の種類によって、大きく異なることがわかった。

研究成果の概要 (英文)：Effects of fumigants and the alternative treatment measures for eradicating museum pests on proteinaceous objects were studied in detail. A model soft tissue protein, freeze dried chicken muscle, was most affected by some fumigants, especially by methyl bromide, methyl iodide and sulfuryl fluoride (Vikane[®]). On the other hand, significant change in animal glue and two types of silk textile was not seen in this study. Sensitivity to the treatments seems to vary owing to characteristics and structures of proteinaceous materials treated.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2007 年度 | 1,400,000 | 420,000 | 1,820,000 |
| 2008 年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2009 年度 | 900,000 | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：保存科学・生物劣化

1. 研究開始当初の背景

文化財の殺虫・殺菌燻蒸剤の成分として、従来およそ 30 年間にわたって用いられてきた臭化メチルは、オゾン層破壊物質であることから生産・使用が 2004 年末に全廃され、文化財の殺虫・殺菌処理は各種の代替法に移

行しつつあった。殺虫・殺菌処理は、文化財に進行しつつある生物劣化を阻止するために必要であるが、薬剤を高濃度で使用したり、あるいは処理温度条件が通常の保存環境のものとは大きく異なったりと、文化財にとってある程度リスクを伴う処理でもあり、どの

ような場合にどのような処理を用いるかについて正確な情報をもとに、整理をする必要があった。それまでに研究代表者らが、さまざまな殺虫・殺菌処理が自然誌資料のDNAおよびDNA解析へ及ぼす影響を調査したところ、代替燻蒸剤等のヨウ化メチル、酸化エチレン製剤、酸化プロピレン、および従来使用されてきた臭化メチル、および臭化メチル・酸化エチレン混合製剤などの燻蒸剤による燻蒸処理は、フッ化スルフルルの場合を除き、資料のDNAに予想以上に大きな損傷を与えること、すなわち、自然史資料のDNA分子が壊れやすくなることにより、系統分類解析に必要なDNA分析を困難にすることを明らかにした。

2. 研究の目的

自然誌標本資料に含まれるDNAが、従来から行われてきた燻蒸によって影響を受けていたことが明らかになったが、文化財を構成するもうひとつの重要な生体高分子にタンパク質がある。文化財や資料を構成するタンパク質材質は、わが国の伝統的な絵画などに用いられている絹や膠、織物に使用される絹や羊毛、また、書籍に使用されている皮革、民俗文化財に使用される皮革、毛皮類、動物標本類、写真資料などに使用されているゼラチン類など、きわめて多岐にわたる。

しかしながら、これまで燻蒸剤の影響については、「臭いが発生する」あるいは「硬くなることもある」など、官能的な結果の記述が多く、他の分野で出されている結果から類推して「望ましくない」と判断されているケースがほとんどであり、文化財のタンパク質材質に対して、分子レベルあるいは、詳細な物性の変化などを系統立てて綿密に検討した研究例はほとんど見当たらない。そこで、本研究では、文化財の主要なタンパク質材質に及ぼす影響を系統立てて検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 殺虫、殺菌処理

2005年以前に使用されてきた臭化メチル製剤、およびその後も使用されているヨウ化メチル、酸化エチレン製剤、フッ化スルフルル、酸化プロピレンなどの燻蒸剤のほか、低酸素濃度処理、二酸化炭素処理、低温処理、高温処理などのノンケミカルな殺虫処理法を実施した。

(2) タンパク質材質

自然誌標本（筋肉部分）のタンパク質、絵画材料の膠、絵絹などに及ぼす影響を検討した。

(3) 分析方法

タンパク質電気泳動、アミノ酸分析、熱分析のDSC (Differential Scanning Calorimetry)、Tmic (Thermal microscope)、およびIR分析を用いた。

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

まず、構成分子の大きさの分布を視覚的にすることのできる電気泳動を用い、抽出したタンパク質成分の構成が、燻蒸などの処理前と処理後ではどのように変化したか、特定のタンパク質の低分子化や成分の消失がないかどうか等を調べた。その結果、臭化メチル、ヨウ化メチル、フッ化スルフルルなどの一部の燻蒸剤では、自然誌標本の筋肉などのタンパク質が変性などの作用を受け、可溶性画分のタンパク質量が減ることが明らかとなった（図1）。これと呼応して、不溶性画分のタンパク質が増えていることがわかったため、なんらかの原因で、タンパク質の変性などがおきていることが示唆された。

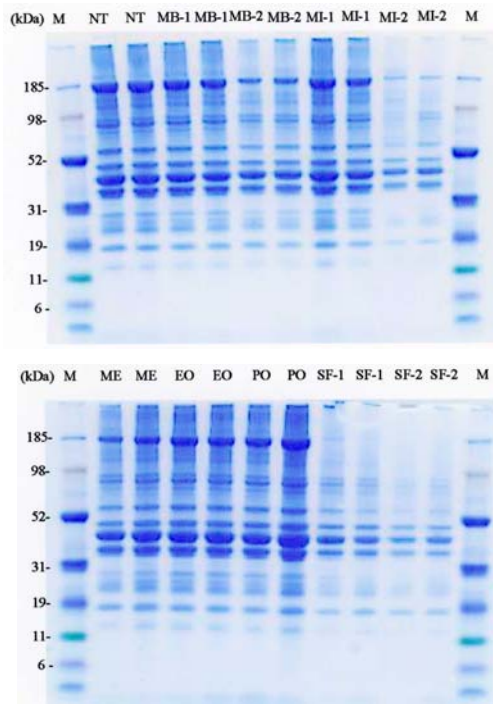


図1. 自然誌標本（筋肉部）を処理したのちのタンパク質電気泳動の結果

NT:未処理、MB:臭化メチル処理、MI:ヨウ化メチル処理、ME:臭化メチル、酸化エチレン混合剤処理、EO:酸化エチレン処理、PO:酸化プロピレン処理、SF:フッ化スルフルル処理

これに対して、絹や膠などでは、電気泳動によっては顕著な差異は見出されなかった(図2、図3)。

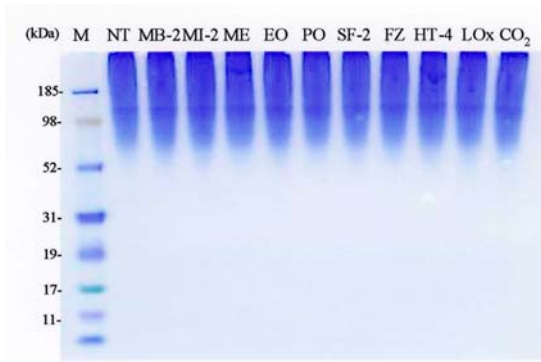


図2. 膠を処理したのちのタンパク質電気泳動の結果

NT:未処理、MB:臭化メチル処理、MI:ヨウ化メチル処理、ME:臭化メチル、酸化エチレン混合剤処理、EO:酸化エチレン処理、PO:酸化プロピレン処理、SF:フッ化スルフルル処理、FZ:低温処理、HT:高温処理、LO_x:低酸素濃度処理、CO₂:二酸化炭素処理

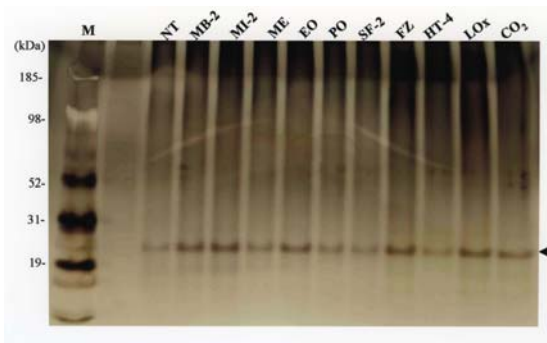


図3. 絹布を処理したのちのタンパク質電気泳動の結果

NT:未処理、MB:臭化メチル処理、MI:ヨウ化メチル処理、ME:臭化メチル、酸化エチレン混合剤処理、EO:酸化エチレン処理、PO:酸化プロピレン処理、SF:フッ化スルフルル処理、FZ:低温処理、HT:高温処理、LO_x:低酸素濃度処理、CO₂:二酸化炭素処理

さらに、アミノ酸分析によって、タンパク質電気泳動で変化がみられた筋肉標本のタンパク質については、一部のアミノ酸にメチル化が起きている可能性が示された(図4)。

また、DSCで筋肉標本試料をさらに詳細に調査した結果、タンパク質電気泳動ではわからなかった、使用した薬剤ごとの微妙な変化

の特色が検出されることがわかった。その変化の大小は、暴露量の多少に呼応していた。このような詳細な変化の検出については、本分析方法の有効性が示された形となった。

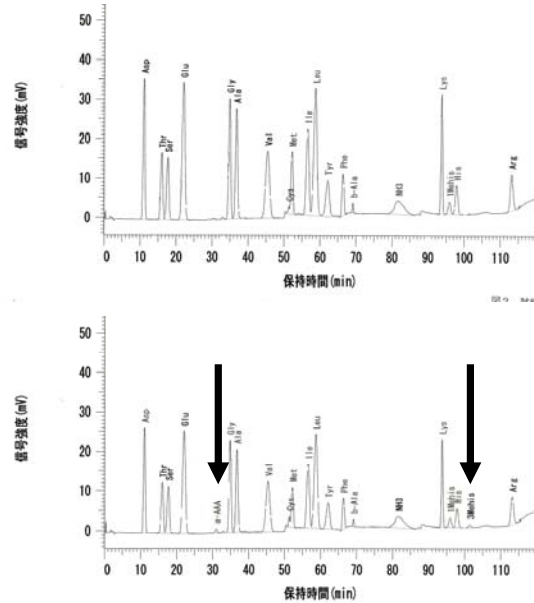


図4. 自然誌標本(筋肉部)を処理したのちのアミノ酸分析の結果

上:未処理、下:臭化メチル処理(ヨウ化メチル処理の場合も同様の結果が得られた) 矢印の位置に、メチル化されたアミノ酸が検出されている。

また、電気泳動やDSCで、大きな変化がみられていたフッ化スルフルルで燻蒸した筋肉標本については、IRの測定で、一部で共有結合性の変化が起きている可能性が示された。フッ化スルフルルについては、標本のDNAには、ほとんど影響を及ぼさなかったことと、これまでタンパク質材質への影響については、農業分野での小麦粉タンパク質への例などを除き、文化財分野でははっきりしたデータが示されていなかったことから、興味深い結果である。

一方で、膠、絹、カゼイン、皮革などについては、とくに顕著な変化はIR分析では検出されなかった。

以上、一連の結果から、タンパク質の種類や、材質の加工法の違いなどによって、燻蒸剤などの影響の多少は異なることが明らかになった。

(2) 意義、今後の展望

今回、一部の燻蒸剤などによってみられたタンパク質の変化は、実際の現場での文化財の殺虫、殺菌処理条件を用いた、初めての調

査結果であり、臭化メチルが全廃されたのちに国内、国外で代替薬剤として注目されているほかの燻蒸剤の影響と使い分けを整理するうえでも、きわめて意義深いデータといえる。以上の内容を現在、英文専門誌に投稿準備中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 木川りか、早川典子、Tom Strang、Gregory Young、木村広、燻蒸剤等各種殺虫殺菌処理がタンパク質材質(膠、絹など)に及ぼす影響の検討(2)、文化財保存修復学会、第30回記念大会、2008年5月17日-18日、九州国立博物館、大会発表要旨 p. 226-227.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木川 りか (KIGAWA RIKA)

独立行政法人国立文化財機構・東京文化財研究所・保存修復科学センター・生物科学研究室・室長

研究者番号：40261119

(2) 研究協力者

Tom Strang

Canadian Conservation Institute,
Senior Conservation Scientist

Gregory Young

Canadian Conservation Institute,
Senior Conservation Scientist