

日本画用画材に対する酸性溶液・アルカリ性溶液 およびホルマリンの影響

佐野 千絵・福岡 葉子・大野 彩*

1. はじめに

画材と薬剤の溶液系反応は、画材の組成がきちんとわかっている場合には、化学反応として読み解くことができる場合が多い。画材についての優れた研究成果集の1例として、National Gallery of Art, Washington から "Artists' Pigments - A Handbook of their History and Characteristics" (Edited by Ashok Roy, Oxford Univ. Press, (1993), 1 ~ 3 巻) には、歴史的に使用されてきた顔料の化学的性質も記載されている。日本語で読める成書としては『新装版 絵画材料事典』(R.J.ゲッテンス, G.L.スタウト著, 森田恒之訳, 美術出版社, (1999)) があり、各種顔料の耐酸・耐アルカリ性も記載されている。絵画材料を使う場合には、『絵画材料ハンドブック』(ホルベイン工業技術部編, 中央公論美術出版, (1997)) において、画材制作メーカーとしての立場から各種画材の耐酸・耐アルカリ性などを言及している。またこれらの成果を応用して、顕微鏡下での画材判別テストも行われている。一方、これらの成書には反応閾値などの情報は無い。

画材へのガス状薬剤の影響については、その薬剤をガス燻蒸に使用してよいか判断する際の試験としてこれまでも多数の報告がある¹⁻¹²⁾。また、室内汚染の文化財への影響を検証するため、数多くの研究が報告されている^{13,14)}。しかし、特殊な環境条件のもとで保存せざるを得ない古墳壁画に対しては、その高い相対湿度のため、ガス状で導入した薬剤が液状に戻り長く作用することも想定され、これまでの試験法では本当に変色などの影響がないか判断できないことが多い。そこで今回は、特殊な条件として古墳内での殺菌を含む修復処置の可能性を探るため、実際に処置に使う可能性のある濃度に調整された各種薬液の日本画用画材への影響を検討した。

2. 実験方法

アルカリ性物質として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムおよびアンモニア、酸性物質としてギ酸・酢酸を、またそのほか殺菌剤として使用されるホルマリンについて試験した。

溶液系での殺菌はアルカリ性条件下で生体としての菌類を分解する手法がたいそう有効で、一般住居ではしばしばこの手法が用いられている。水酸化ナトリウム、水酸化カリウムはいずれも次亜塩素酸系の殺菌剤とともに使用される薬剤である。また、水酸化カルシウムは漆喰の原材料のひとつであり、高湿度の環境下では画材と反応する可能性のある物質として、その反応性を検証するために選択した。アンモニアは、通常は殺菌目的で用いられることはないが、各種材料の酸性・アルカリ性の調整に頻りに用いられる薬剤であり、念のため検討することとした。

ギ酸・酢酸は室内大気汚染物質として室内大気中に 1 ppm 超の濃度で存在する場合もあり、水溶性のため、文化財の表面の結露水などに際限なく溶解・濃縮する可能性もあると考えた。また、ギ酸はアルカリ性環境下で酸素が豊富な条件では容易にホルムアルデヒドから生成され

* 武蔵野美術大学非常勤講師, 保存科学部協力研究員

ることが知られており、殺菌目的で用いられた場合、思わぬ高濃度のギ酸に文化財がさらされることも想定されるため、試験対象に選定した。

ホルマリンはホルムアルデヒドが水に溶けたものである。比較的適用範囲の広い殺菌剤であり、かつて高松塚古墳でも、また現在、キトラ古墳でも、殺菌目的でホルマリン・エタノール溶液（記名順に1：9の割合などで混合）を用いている。また両古墳については、パラホルムアルデヒドを加熱蒸散させてホルムアルデヒドガス燻蒸を行ってきた経緯がある。

いずれの薬剤も濃度しだいで反応性は大きく異なるが、今回は変色可能性を検討するため、高濃度で試験した。水酸化カルシウムは溶解度が小さいため1 mol/lに相当する量の粉末を懸濁させ、十分な時間経過後にその上澄み（飽和溶液）を用いた。また別途、懸濁液でも試験し、その変化を確認した。その他の薬剤は1 mol/l濃度にそろえた。実際の絵画は膠で表面が保護された状態にあり反応はより遅くなるが、今回は促進試験として比較的粒径の小さな（番手の大きい）画材をそのまま用いた。

画材として、松葉緑青、岩群青、ラピスラズリ、緑土（以上、天然鉱物系）、ウルトラマリン、鉛丹、水銀朱、白緑黄口、薄口白緑、塩基性炭酸鉛（II）（以上、合成顔料）、水干群青、水干濃黄、水干肌色、水干鳩羽紫、水干赤朱（以上、染付け顔料）、日本藍藍草、別上本藍（中身はインジゴそのもの）を使用した。ほとんどの画材は市販（得応軒、パーミリオンのみ文房堂）のものであるが、塩基性炭酸鉛（II）は試薬である（和光純薬特級）。

市販の画材約0.5gを約10mlの水にいれ、超音波振動を5分間与えたのち上澄みを捨てる操作を3回繰り返し、水溶性の不純物を十分に除いてから試験した。濃度調整済みの薬剤約0.6mlを水洗後の画材に滴下し、音、におい、そして色の変化を観察した。色については、直後と1ヶ月後に変化を確認したが、変色がすみやかなものが多かった。約1ヶ月後、反応後の各画材を水洗せずに膠水約0.3%で溶き、ドウサ引き済みの楮紙に筆で塗布して、色測定用の短冊とした。

色測定は、紫外可視分光光度計PC-3101PC 島津製作所製の色測定システムを用いて行った。照明はC光源、視野は2度の条件で測定した。

3. 結果と考察

音、においおよび目視での濡れ色の観察結果を表1にまとめる。また、色測定結果をL*a*b*表色系と色差 E、マンセル値で表したものを表2に示す。色差 Eが約5を超えると目視でも変化がわかるとのことであったが、今回の結果を比較すると、目視での観察ではわからなかった変色が多い。これは、目視での判断は濡れ色の状態で見ているのに対し、色測定は膠水で着彩した乾燥試料に対して行っているためであろう。濡れ色の場合には溶け出した色素なども同時に観察しており、そのため色目の判断が難しくなったものと考えられる。

以下、薬剤の一般性状を述べる。

アルカリ性物質のうち、アンモニアは配位能力があり、特に銅に対して強い反応性を示すことが化学的に予想される。また水酸化カルシウムはナトリウム塩やカリウム塩に比べて塩基性が小さい。

ギ酸は強酸、酢酸は弱酸であるが、いずれも炭酸よりは強い酸であるため、炭酸塩から炭酸ガスをたたく能力がある。

ホルマリンについては、溶液の状態では不純物として若干のギ酸・酢酸を含むため酸性を示すことが知られている。容易にギ酸に酸化されることから、還元力が強い。

この一般性状をもとに、施薬後数分～2時間の目視観察結果を概括する（表1）。

表1 施薬後数分～2時間後の顔料の変色(目視観察)

顔料名	NaOH	KOH	Ca(OH) ₂	アンモニア水	HCOOH	CH ₃ COOH	ホルマリン
天然 松葉緑青	黒色化	黒色化	黒色化	濃青色に溶解	発泡, Cu 溶出	発泡, Cu 溶出	不変
岩群青	黒色化	黒色化	黒色化	濃青色に溶解	発泡, Cu 溶出	発泡, Cu 溶出	不変
ラピスラズリ	不変	不変	不変	不変	脱色, 液白濁, 硫黄臭	脱色, 液白濁, 硫黄臭	不変
緑土	不変	液色黄緑色	液色やや黄緑色	液色黄緑色	硫黄臭	不変	不変
ウルトラマリン	不変	不変	不変	不変	脱色, 液白濁, 硫黄臭	脱色, 液白濁, 硫黄臭	不変
鉛丹	不変	不変	不変	不変	黒変その後退色	黒変その後茶錆色	黒変
合成 水銀朱	不変その後やや黒色化	不変その後やや黒色化	不変	不変	不変	不変	不変
白緑黄口	不変	不変	不変	不変	発泡	発泡	不変
薄口白緑	脱色, Cu 溶出	脱色, Cu 溶出	不変	Cu 溶出	発泡	発泡	Cu 溶出
塩基性炭酸鉛(II)	灰色化	灰色化	灰色化	不変	発泡	不変	不変
水干群青	不変	不変	脱色	液色青色	不変	不変	液色青色
水干濃黄	液色黄色, 顔料は橙色に	液色黄色, 顔料は橙色に	液色黄色, 顔料は橙色に	液色黄色, 顔料は橙色に	不変	不変	不変
水干肌色	液色黄色, 顔料は白色に	液色黄色, 顔料は白色に	液色黄色, 顔料やや脱色	液色黄色, 顔料やや脱色	発泡	発泡	不変
水干鳩羽紫	黄味がかかった薄紫色溶出	黄味がかかった薄紫色溶出	黄味がかかった薄紫色溶出	黄味がかかった薄紫色溶出	発泡, 液色紫色	発泡, 液色紫色	液色紫色
水干赤朱	不変その後やや黒色化	不変その後やや黒色化	不変	不変	不変	不変	不変
その他 日本藍草	液色藍色	液色藍色	液色藍色	不変	不変	不変	液色藍色
別上本藍インディゴ	不変	不変	不変	不変	不変	不変	不変

塩基性鉱物である松葉緑青, 群青は強塩基では分解, 有機酸では発泡して溶ける現象が見られた。今回使用したアルカリ性溶液濃度は, 実際に岩石の菌類処置にも用いられる濃度であり, 石に生えたカビ処置といえアルカリ洗浄を繰り返すのは避けるべことがわかった。反応速度については, 水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液では瞬時に反応するのに対し, 水酸化カルシウム溶液では数十分～数時間を経てはじめて変色が目視で確認できた。これはおそらく塩基性度の違いによるものであろう。

ラピスラズリはケイ酸塩鉱物であるため高濃度の酸性物質に触れると容易に分解することが知られており¹⁵⁾, 実験結果とは良い一致を見た。相対湿度の高い空間でこの画材が使われている場合には, 水に溶けやすい薬剤, たとえばホルムアルデヒド, ギ酸, 酢酸などは, もしガス状で薬剤を投入しても画材にも比較的すみやかに吸着して画材を分解する可能性があるため, 薬剤使用前に十分な画材の分析を行い, その影響を予測しておくべきであろう。なお, ウルトラマリンに関するその場分析事例として, 反射スペクトルを用いた手法について報告例がある¹⁶⁾。

塩基性炭酸鉛は, 本来の画材名では鉛白となるが, アルカリの水酸化物に対してはいずれも灰色化(L*値が減少)し, また強酸であるギ酸に対しては炭酸を解離して変化することがわかった。高松塚古墳壁画の表面仕上げには鉛白が用いられていると報告された¹⁷⁾が, プオン・フレスコ技法で塗布されていないことはこの結果からも明らかであり, どのような技術・材料で漆喰素地に塗布したのか, 今後の検討が必要である。

表2 施薬前後の色特性変化

サンプルIDは、以下のとおり。

0 基準(施薬前) 1 水酸化ナトリウム水溶液 2 水酸化カリウム水溶液
3 水酸化カルシウム水溶液 4 アンモニア水 5 ギ酸 6 酢酸 7 ホルマリン水

サンプルID	L*	a*	b*	E*ab	マンセル
0	44.6	-16.95	6.01	0	4.8G 4.3/3.3
1	33.85	-0.82	-1.38	20.74	7.6B 3.3/0.4
2	28.92	1.23	0.76	24.57	8.5R 2.8/0.2
3	33.33	-2.53	1.58	18.83	1.4G 3.3/0.6
4	43.64	-11.18	2.39	6.88	8.0G 4.2/2.2
5	30.62	-2.73	0.24	20.76	0.3BG 3.0/0.7
6	50.32	-14.98	3.34	6.62	7.9G 4.9/2.8
7	41.86	-15.51	4.98	3.26	5.5G 4.1/3.0
0	29.44	4.91	-22.76	0	5.8PB 2.9/5.0
1	37.61	-2.17	-2	23.4	4.1B 3.7/0.7
2	30.81	0.23	-0.69	22.6	8.0PB 3.0/0.1
3	28.72	1.76	-11.85	11.37	5.4PB 2.8/2.4
4	30.45	-2.59	-0.17	23.83	2.7BG 3.0/0.6
5	30.41	-1.27	-6	17.89	1.2PB 3.0/1.3
6	32.07	0.32	-11.68	12.27	4.0PB 3.1/2.4
7	31.1	4.12	-22.61	1.84	5.6PB 3.0/4.9
0	30.37	7.75	-22.7	0	7.1PB 3.0/5.0
1	39.07	0.7	-8.75	17.89	4.8PB 3.8/2.0
2	31.56	1.12	-5.27	18.69	6.3PB 3.1/1.0
3	37.15	7.33	-25.29	7.27	6.7PB 3.6/5.9
4	32.88	8.58	-23.6	2.79	7.3PB 3.2/5.3
5	40.95	0.45	4.33	29.94	1.8Y 4.0/0.6
6	47.82	-0.79	2.67	31.96	8.9Y 4.6/0.4
7	32.79	8.43	-24.5	3.09	7.1PB 3.2/5.5
0	27.41	0.34	0.08	0	N2.7
1	29.1	-0.12	0.88	1.92	5.9Y 2.8/0.1
2	29.84	0.64	-0.32	2.47	0.6RP 2.9/0.1
3	31.92	-0.71	1.66	4.89	1.4GY 3.1/0.3
4	35.64	0	2.08	8.48	3.7Y 3.5/0.3
5	28.05	0.98	0.01	0.91	7.8RP 2.7/0.2
6	27.93	0.58	0.62	0.78	3.2YR 2.7/0.1
7	29.26	0.23	0.7	1.95	9.3YR 2.8/0.1
0	41.25	28.62	25.89	0	9.9R 4.0/7.2
1	47.99	36.5	35.46	14.11	9.7R 4.7/9.6
2	43.61	26.17	22.8	4.6	9.5R 4.2/6.5
3	43.55	27.29	25.8	2.66	0.1YR 4.2/7.0
4	48.03	38.03	37.11	16.13	9.7R 4.7/10.0
5	43.2	26	23.77	3.9	9.9R 4.2/6.6
6	29.52	5.06	2.57	35.17	6.6R 2.9/1.0
7	39.82	7.58	8.88	27.1	2.8YR 3.9/2.0
0	40.65	25.37	20.71	0	9.2R 4.0/6.2
1	35.19	7.06	7.17	23.41	2.1YR 3.4/1.7
2	32.75	5.51	4.04	27.11	9.6R 3.2/1.1
3	34.81	19.28	13.51	11.09	8.6R 3.4/4.3
4	32.53	4.62	3.3	28.27	9.4R 3.2/1.0
5	33.33	14.48	8.66	17.81	7.5R 3.3/3.0
6	39.76	26.92	18.96	2.5	8.1R 3.9/6.3
7	39.82	24.16	19.8	1.72	9.3R 3.9/5.9
0	36.88	-20.18	3.92	0	7.8G 3.6/3.9
1	42.55	-10.78	5.73	11.13	2.2G 4.1/2.2
2	49.23	-11.62	5.73	15.13	3.4G 4.8/2.3
3	50.35	-27.11	3.13	15.17	9.8G 4.9/5.3
4	56.57	-19.14	8.58	20.27	3.6G 5.5/3.6
5	29.78	1.3	-0.42	23.04	2.8RP 2.9/0.2
6	44.3	-26.23	6.62	9.95	6.6G 4.3/5.0
7	44.16	-33.07	6.1	14.96	7.8G 4.3/6.2
0	74.38	-0.02	0.23	0	N7.3
1	49.78	0.45	4.07	24.9	1.4Y 4.8/0.6
2	49.59	-0.43	4.18	25.1	4.7Y 4.8/0.6
3	73.03	0.15	-0.16	1.41	5.5P 7.2/0.1
4	71.38	-0.42	3.18	4.22	4.7Y 7.0/0.4
5	61.52	-0.35	3.91	13.38	4.2Y 6.0/0.5
6	70.94	-0.04	1.31	3.6	2.4Y 6.9/0.2
7	47.32	-0.18	2.13	27.12	1.8Y 4.6/0.3
0	28.31	8.83	-19.03	0	8.4PB 2.8/4.2
1	30.33	-0.03	-16.29	9.49	3.5PB 3.0/3.5
2	35.25	0.24	-24.5	12.33	3.6PB 3.4/5.6
3	27.18	14.83	-29.34	11.99	8.2PB 2.7/6.9
4	27.84	6.69	-22.55	4.15	6.5PB 2.7/5.0
5	25.97	10.17	-23.49	5.22	7.7PB 2.5/5.3
6	26.93	10.12	-22.18	3.67	8.1PB 2.6/5.0
7	36.63	4.78	-10.13	9.92	8.8PB 2.6/2.1
0	63.86	6.11	60.2	0	2.1Y 6.2/8.9
1	45.25	28.03	33.98	38.92	1.8YR 4.4/8.0
2	49.16	30.12	35.09	37.72	1.2YR 4.8/8.5
3	59.23	12.2	53.98	9.86	9.7YR 5.8/8.6
4	43.47	29.92	30.96	42.87	0.6YR 4.2/8.0
5	61.47	5.53	55.67	5.03	2.1Y 6.0/8.2
6	64.77	3.76	57.95	3.37	2.8Y 6.3/8.4
7	59.69	5.14	51.06	10.09	2.2Y 5.8/7.5
0	58.48	13.76	24.71	0	4.7YR 5.7/5.0
1	66.29	-3.48	14.81	21.36	8.0Y 6.5/1.9
2	67.16	1.02	7.07	23.43	0.3Y 6.6/1.0
3	47.9	11.66	19.91	11.8	4.9YR 4.6/3.9
4	54.16	16.21	30.05	7.29	5.0YR 5.3/5.8
5	45.86	24.63	29	17.2	1.7YR 4.4/6.9
6	43.47	22.63	24.23	17.53	1.2YR 4.2/6.1
7	48.86	21.54	31.1	13.93	3.3YR 4.7/6.7
0	28.44	3.05	-2.14	0	8.3P 2.8/0.6
1	60.81	6.83	5.22	33.41	8.3R 5.9/1.9
2	53.86	21.26	-9.19	32.05	0.8RP 5.2/5.5
3	33	15.42	-12.62	16.85	6.5P 3.2/3.8
4	35.93	17.19	-11.75	18.66	8.1P 3.5/4.2
5	29.83	4.68	-2.55	2.19	0.2RP 2.9/0.9
6	28.52	8.27	-6.42	6.75	7.2P 2.8/1.8
7	31.54	13.37	-12.24	14.77	5.5P 3.1/3.3
0	32.7	18.98	7.56	0	4.2R 3.2/3.8
1	36.53	16.93	9.31	4.69	6.4R 3.5/3.6
2	33.72	17.7	8.62	1.95	5.5R 3.3/3.7
3	33.83	25.06	11.1	7.12	4.8R 3.3/5.3
4	33.25	20.31	9.23	2.2	5.0R 3.2/4.2
5	32.96	25.33	11.37	7.41	4.9R 3.2/5.4
6	35.43	28.21	12.03	10.62	4.4R 3.5/6.1
7	33.63	20.94	8.06	2.22	3.9R 3.3/4.3
0	27.11	1.38	-0.58	0	1.7RP 2.7/0.3
1	23.89	2.89	-1.89	3.79	9.1P 2.3/0.6
2	28.74	1.25	-1.64	1.95	2.9P 2.8/0.4
3	24.06	2.59	-1.78	3.5	8.7P 2.3/0.5
4	23.41	2.37	-1.93	4.06	7.1P 2.3/0.5
5	25.59	2.07	-0.71	1.68	2.9RP 2.5/0.4
6	25.55	1.2	-0.59	1.58	1.0RP 2.5/0.2
7	40.12	0.29	1.63	13.24	0.7Y 3.9/0.2

鉛丹は酸性物質に対して黒変し(L*値が減少),またホルマリンでも変色する物質のひとつである。水銀朱については,文献では酸・アルカリに不変とされているが¹⁸⁾,今回使用した画材ではアルカリ試薬により一部黒変が認められた。ベンガラについては文献では酸・アルカリに対して安定とあり試験対象としなかったが,含まれている不純物が反応する可能性もあり,今後は試験対象に加えることが必要と考えている。いずれにせよ赤色の表現が絵画にある場合,鉛丹,水銀朱,ベンガラあるいは色素系のいずれかであるかで試薬影響は大きく異なるため,その原材料をあらかじめ分析しておくことが,どんな処置をする上でも必要である。

染付け顔料は,色素を染め付けたものが多く,アルカリ性には比較的弱いものが多い。実験に用いた画材水干群青と水干赤朱はいずれも顔料系の画材との購入先での情報であったが,水干群青は銅系であることがアンモニアとの反応からわかった。また今回用いた画材水干赤朱はカドミウムレッドであるとの示唆があった。

藍については,化学物質のインジゴそのものは,いずれの薬剤に対しても大変強いことがわかった。しかし画材の藍草では,アルカリ性ではいくらか溶出が起こった。また,還元力のあるホルマリンに対しては比較的溶出が早くなり,また脱色した(L*値が増加)。ホルマリンの使用で藍草が脱色するかどうかは繰り返し検討する必要があるが,藍の使用の歴史は古いことから,殺菌処置でホルマリンやホルムアルデヒドを使用する必要性が生じた場合には,あらかじめ分析して藍か墨かを確定してから殺菌処置を決定することが必要となろう。なお,藍についても可視光反射スペクトルによる分析手法がすでに報告されている¹⁹⁾。

4. おわりに

いずれの薬剤も,何らかの影響を画材に与えることがわかった。もし画材の組成がすべてわかっていれば,その場所で使える薬剤を選択することも可能であろうが,不明な場合には,殺菌可能な薬剤のうちもっとも影響の少ない薬剤を選択せざるを得ない。その意味で青や緑の描画のある絵画に対してもっとも問題の少ない殺菌薬剤は,やはりホルマリンであると考えられる。また薬剤を使い分けていくためには,あらかじめ分析による原材料同定が必要であり,分析技術の進歩による過去の描画技術の解明が進めば,より安全な薬剤使用の可能性が生まれてくるであろう。

水に溶けた状態で画材に高濃度薬剤が接触することは,めったに起こることではない。しかし,殺菌や清掃などの管理作業,修復に用いられる薬剤として,また不運な事故として薬剤貯蔵タンクからの液漏れや水害なども『まったくない』とはいえない。あらかじめその反応性を検討しておくことは,薬剤処置の可能性を,また異常な事故とはいえず,その修復処置を検討していく上では必要なことであろう。

今後は,実際に殺菌等で使用される濃度で,あるいは気中濃度を実際の空間の濃度に調整して,日本画技法で製作された漆喰上の絵画について,その影響を検討する予定である。

参考文献

- 1) 森八郎・熊谷百三:文化財に対する燻蒸剤の薬害について I. 金属に及ぼす影響,古文化財の科学,8,17-21(1954)
- 2) 森八郎・熊谷百三:文化財に対する防虫剤・防霉剤の薬害について I. 金属に及ぼす影響,古文化財の科学,8,9-12(1955)
- 3) 森八郎・熊谷百三:文化財に対する燻蒸剤の薬害について II. 顔料に及ぼす影響,古文化財の科

- 学, 11, 21-28 (1955)
- 4) 見城敏子: 文化財の材質に対する防腐剤・防虫剤の影響 [I]フォストキシンの材質への影響 [II]パナプレート of 材質への影響, 古文化財の科学, 20・21合併号, 83-87 (1977)
 - 5) 見城敏子: 文化財の長期保存に関する研究 (第1報) (2)文化財顔料への酸素濃度の影響, 古文化財の科学, 25, 103-107 (1980)
 - 6) 見城敏子: 文化財の長期保存に関する研究 (第1報) (2)文化財顔料への酸素濃度の影響, 古文化財の科学, 31, 74-80 (1986)
 - 7) 佐野千絵: コンクリートから発生するアルカリ性物質について - アンモニア濃度簡易判定の試み -, 古文化財の科学, 37, 67-74 (1992)
 - 8) 佐野千絵: コンクリートから発生するアルカリ性物質について(II) - アマニ油および白緑のアンモニア暴露および実際の施設内での変化に関する電子スピン共鳴法による検討 -, 古文化財の科学, 41, 46-53 (1997)
 - 9) 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・佐野文四郎: 各種防虫剤, 防黴剤, 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)
 - 10) 木川りか・宮澤淑子・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)
 - 11) 佐野千絵・早川泰弘・三浦定俊: アリルからし油による顔料の変色とその機構, 保存科学, 42, 57-62 (2003)
 - 12) 佐野千絵・吉田和成・宮澤淑子・三浦定俊: 燻蒸剤・忌避剤などが和紙の酸性度と色彩に及ぼす影響, 保存科学, 43, 35-42 (2004)
 - 13) 小瀬戸恵美・佐野千絵・三浦定俊: ホルムアルデヒドによる無機顔料の化学変化, 文化財保存修復学会誌, 43, 22-30 (1999)
 - 14) Jean Tetreault: "Airborne Pollutants in Museums, Galleries, and Archives: Risk Assessment, Control Strategies, and Preservation Management," Canadian Conservation Institute, (2003)
 - 15) Ultramarine Blue, "Artists' Pigments - A Handbook of their History and Characteristics" National Gallery of Art, Washington, vol.2, pp.44, Edited by Ashok Roy, Oxford Univ. Press, (1993)
 - 16) 朽津信明: 開国以前に用いられたウルトラマリンブルー, 文化財保存修復学会第26回大会予稿集, (2004)
 - 17) 早川泰弘・佐野千絵・三浦定俊: ハンディ蛍光X線分析装置による高松塚古墳壁画の顔料調査, 保存科学, 42, 63-78 (2004)
 - 18) Vermillion, "Artists' Pigments - A Handbook of their History and Characteristics" National Gallery of Art, Washington, vol.2, pp.165, Edited by Ashok Roy, Oxford Univ. Press, (1993)
 - 19) 下山進: 日本の浮世絵版画に見られる青色着色料の非破壊分析, 文化財の保存と修復に関する国際シンポジウム - X線分析の最前線, (2004)

キーワード: 画材 (pigment) ; ホルマリン (formalin) ; 変色 (discoloration) ; アルカリ性物質 (alkalic reagent) ; 酸性物質 (acidic reagent)

Effects of Acidic Solution, Alkalic Solution and Formalin on Some Pigments Used in Japanese Paintings

Chie SANO, Yoko FUKUOKA and Misao OHNO*

Direct treatment of paintings by acidic/alkalic/oxidative/reducing agents is rarely executed. However, paintings stored in specific high humid conditions, like mural paintings of Takamatsuzuka Tumulus, are often attacked by fungi and are treated directly by reagents for sterilization and sanitation. In this report, effects of chemical reagent solutions on some pigments used in Japanese paintings are studied.

Sodium hydroxide and potassium hydroxide were selected because these two reagents are often mixed with sanitation goods commercially available for household use. Calcium hydroxide was also tested because it is a major component of the white plaster wall in Takamatsuzuka and Kitora Tumuli. Ammonium solution was also tested. In the case of acidic solution, formic acid and acetic acid were selected because these two reagents are always formed from formaldehyde and detected in formalin. Formalin, which is a major reagent for sterilization in the tumuli described above, was also selected.

Experiments were done as follows: each pigment powder after washing was dipped into a reagent solution and the color change was observed. After one month, each tested pigment powder was mixed with glue and was made into a sample piece. Color difference dE was measured after one month by Color Analyzing System/UV-VIS-NIR Spectrophotometer 3101 -PC, Shimadzu Corporation.

The experiment made it clear that hydroxides decomposed many pigments and that formalin itself rarely causes discoloration of pigments but that coexistent formic acid causes decomposition of many pigments like malachite, azurite and ultramarine. It was also made clear that some chemical reagents harmed some pigments. This is why chemical analysis of art objects should be done before treatment. It is also important to keep an art object under good condition to prevent biodeterioration.

*Musashino Art University

