

# アリルからし油による顔料の変色とその機構

佐野 千絵・早川 泰弘・三浦 定俊

## 1. はじめに

化学物質による人への健康影響，地球環境への負荷の見直しが進む中，天然物質の利用に関心がますます高まっており，海外でもその利用について抗菌作用の点で検討されている<sup>1)</sup>。しかし，その作用機作が十分に解明されないまま使用されているものも多く<sup>2)</sup>，文化財の長期保存に使用する場合には，長期的にみた影響の検討が十分に必要であり，むやみに試験的に使用することは避けたほうが良いと著者は考えている。

例えば，ヒノキ・ヒバなどは優れた抗菌性能を持つことが知られているが，これらヒノキ科にのみ見いだされるツヤプリシンのようなトロポロン類が耐久性成分であり，同時に心材の着色成分としても単離されている（このうち，ヒノキチオール $C_{10}H_{12}O_2$ はトロポロン類の1物質で，台湾ヒノキ材に赤色の鉄(Ⅲ)錯塩として含まれることで知られる）。これらトロポロン類は昇華性で，フェノールと似た性質を持ち，解離定数 $10^7$ 程度の1塩基酸として作用すること，また容易に各種金属と錯体を作ることで良く知られ<sup>3)</sup>，そのため文化財収蔵庫仕上げ材には一般的にヒノキは使用しない。また，酸性物質は多くの種類の文化財に速やかに変色，錆の発生をもたらすため，文化財と同一空間中で密閉しない使い方が要求される。

これら天然物質のうちアリルからし油 $CH_2=CHCH_2NCS$ は，わさびの抽出成分で優れた抗菌作用を持ち，比較的その抗菌作用が良く研究されている物質のひとつである。お弁当などの抗菌剤としても利用されており，また，掃除機のごみパックの中に入れて菌の繁殖を防ぐなどの目的で家庭用の需要が高まっている素材のひとつである。かつて，この抽出物質を文化財保存用に使えないか開発メーカーである(株)カレックスから打診があり，当所の示した指針に沿って会社側が自主的に試験を行った結果，利用できないことが明らかになり，現在も文化財保存用としては市場に出ていない。

この報告は，その研究の経緯を明らかにする中で，商品開発にあたって開発側にどのような試験結果の提出を求めべきかひとつの指針を示すと共に，防菌剤など文化財の近くで用いる薬剤への試験方法について明らかにすることを目的とするものである。

## 2. 研究の経緯

平成9年にさかのぼるが，アリルからし油を用いた商品（商品名ワサオーロ）の開発会社である(株)カレックスから，文化財保存用の抗菌剤としての使用の可能性がないかどうか，保存科学部へ持込があった。会社側はその段階で人造絵の具<sup>※1)</sup>を用いて曝露試験を行っていたが，岩絵具・合成絵の具<sup>※2)</sup>での試験を行っていなかったため，以下の点に注意するよう指摘して，開発者側の試験にまかせた。

- ①天然鉱物を原料とする岩絵具，特に反応の早い銅化合物および鉛化合物，たとえば，および鉛を含み変色しやすい合成絵の具に対する曝露試験を行うこと。
- ②試験空間の薬剤濃度は，防菌剤としての有効濃度を下限として，促進試験のために10～100倍程度まで行うこと。
- ③試験温度については，薬剤の飛散・変質のおそれから促進試験を行わず，文化財の保管条

※1) 方解末や水晶に染料で色をつけたもの

※2) 合成ガラスとも呼ぶ。ホウケイ酸ガラスに金属酸化物を加えて溶融して得るが，融点を下げるために鉛化合物を加える。人造絵の具と合成絵の具の両者を新岩絵の具と称する。

件の 20～22℃ あたりの常温とすること。

- ④試験空間の相対湿度は、文化財の保管条件の 60%RH を目安とすること。実際の保管空間で結露することもありえるので、90%RH を超えるような高湿度下でも試験することが望ましい。
- ⑤顔料サンプルは、膠着剤の影響や被覆による反応の鈍化を避けるため、粉体のまま使用すること。粒径については、微細なほど化学物質気体との接触面積が大きく反応が早いいため、白あるいは番手の大きなものを使うこと。ろ紙に刷り込んで成形すると扱いやすいが、ろ紙は同一ロットを同一空間で恒量にして用いること。

その後、開発者側が自主的に試験した所、群青・緑青・鉛丹の岩絵具および淡色の新岩絵具(岩紅, 岩桃, 淡口紫, 黄緑など)に変色が認められ(写真1, 表1・2), 文化財分野への利用は無理と判断したとの連絡があった。また曝露試験サンプルが寄せられ, 変色の原因が知りたいとのことであった。

変色機構を知ることは誤用を避けるうえで重要な情報であり, 文化財保存上でも有用であるため, 検討を開始した。

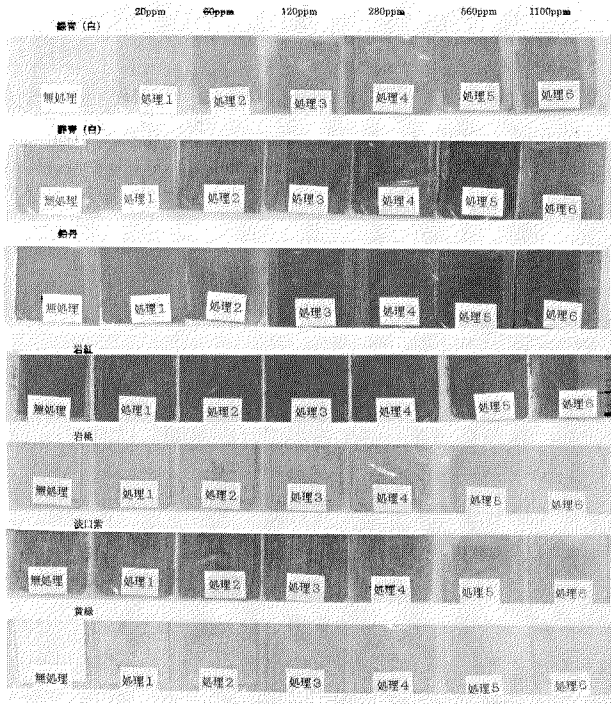


写真1 アリルからし油による変色試験結果

### 3. 実験方法

曝露試験は(株)カレックスの高田氏が行った。試験方法を以下に記す。

ろ紙片(3cm×3cm)に表2の絵の具14色をスパーテルで塗りつけて作成した。表1の濃度に希釈したアリルからし油/精製ヤシ油溶液をφ12cmシャーレに50ml入れ, デシケーター(約15ℓ容量)内に静置した。50℃で24時間放置後, デシケーター内に試験片および鉛片を

設置し、50℃で劣化促進させた。変色は目視で確認した。

変色評価試験後の試料について、変色機構を調べるため、さらにX線回折分析および蛍光X線分析による元素分析を行った。また、変色そのものは水分含水率の変化や表面形状、表面への異物の沈着でも起こるため、現状の化学形を変えずに分析できる手法として、電子スピン共鳴法(esr)による状態分析を行った。

蛍光X線分析およびX線回折分析では、試験粉体をろ紙上から採取して測定した。esrではセルロースからのノイズは無視できるため、試験ろ紙をカットして石英試料管に挿入して測定した。

#### 4. 結果と考察

図1に群青の参照試料と曝露試料のX線回折分析結果を示す。曝露していない参照試料と曝露後の試料には変化がなかった。短時間で反応したために反応生成物がアモルファスとなって信号が得られないのか、生成量が主成分に対して少量(30%以下)、あるいは結晶形に影響のあるほどの変化がないのかは判断できないが、変色機構についての情報は得られなかった。

群青の参照試料と曝露試料の蛍光X線分析結果を表3に示す。銅/Cuの信号で規格化したところ、ほんのわずかであるが、硫黄/Sの信号が有意差を持って増加していることがわかった。

図2に群青の参照試料と曝露試料のesrスペクトルを示す(室温)。曝露試料ではCuの超微細構造に基づく信号(Cuのスピンは3/2なので、4本)が見られるが、このことからCuのまわりの配位が変化して変色したものとわかった。g値から、Cuが歪んだtetrahedral構造を取っている化合物が生成していると推定された。

表1 デシケーター内アリルからし油蒸気濃度推移(単位ppm)

	アリルからし油/精製ヤシ油溶液濃度(kg/ml)					
	0.625	1.25	2.5	5	10	20
3日後	25	63	134	285	579	1178
1週間後	21	62	128	279	564	1120
2週間後	17	62	122	279	566	1097
3週間後	13	59	109	257	521	903
5週間後	9	41	76	226	473	766

注)この計測に基づき、以後、蒸気曝露濃度を少ない値から順に、20ppm,60ppm,120ppm,280ppm,560ppm,1100ppmと呼ぶ。

表2 5週間後の変色

		アリルからし油蒸気曝露濃度(単位ppm)					
		20	60	120	280	560	1100
群青(白)	岩絵具	+	+	+	+	+	+
緑青(白)		+	+	+	+	+	+
鉛丹		±	+	+	+	+	+
袋緒		-	-	-	-	-	-
黄土		-	-	-	-	-	-
胡粉		-	-	-	-	-	-
朱	人造絵具	-	-	-	-	-	-
ベンガラ		-	-	-	-	-	-
藍		-	-	-	-	-	-
岩紅	合成ガラス	-	±	±	±	+	+
岩桃		+	+	+	+	+	+
淡口紫		±	±	±	±	±	±
黄緑		+	+	+	+	+	+
コチニール	染料	-	-	-	-	-	-
鉛板	金属	+	+	+	+	+	+

-:変色なし, ±:わずかに変色, +:変色あり

表3 参照試料および曝露資料の蛍光X線分析による元素分析結果/群青

元素番号	元素	元素名	ライン	参照試料	曝露試料	Δ*
13	Al	アルミニウム	Kα	13.669	15.017	-0.24
14	Si	ケイ素	Kα	58.088	66.535	1.39
20	Ca	カルシウム	Kα	34.978	40.444	1.17
29	Cu	銅	Kα	1777.416	1988.166	0
16	S	硫黄	Kα	67.839	98.274	20.01

\*Cu信号で規格化後の曝露試料と参照試料の差

セイコーインスツルメンツ(株)

微小部エネルギー分散型蛍光X線分析装置SEA5230E

X線管球: Mo(モリブデン)

管電圧・管電流: 50kV・1000μA, 測定雰囲気: 真空



図1 参照試料および曝露資料のX線回折分析結果  
 (株)マックスサイエンスX線回折装置M18XHF  
 X線管球:Cu(銅), 管電圧・管電流:40kV・200mA

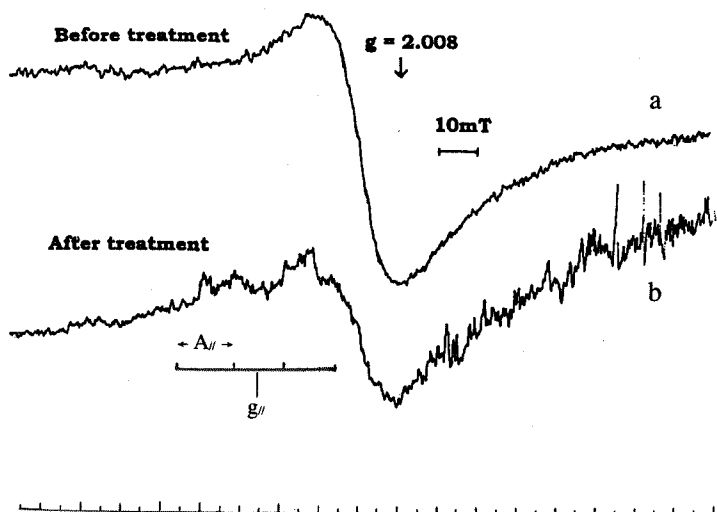


図2 参照試料および曝露試料のesrスペクトル(室温)  
 (株)JEOL, 電子スピン共鳴装置RE-1X  
 a 曝露前 b 曝露後 ( $g// = 2.26$ ,  $A// = 13.6$  mT)

また、室温条件下の固体試料でこの分裂が観察されることから、この生成物は相互に十分に距離が離れた状態にある、すなわち生成量は少ないことがわかる。以上より、薬剤の曝露によりCuにSが配位してCuの構造が変わり、変色したことがわかった。

## 5. ま と め

抗菌剤アリルからし油の充満した空間に曝露した岩絵具のうち、変色が認められたものには硫黄の沈着があり、そのうち緑青・群青については、銅周辺の配位が変化して変色したことがわかった。

今回の事例では、開発側の適正な判断に助けられ、市場に提供される前に必要十分な試験を行うことができたが、今後も同様な新商品開発と文化財保存分野への参入もあり得よう。このような場合、長期保存を前提とした文化財保存分野独自の試験を課すことが必要である。

特に岩絵具など歴史的に用いられた材料への曝露試験は必須であるが、天然鉱物は合成した化学物質に比べて不純物が多く、また結晶形の不安定な比率のものも多く見られ、予想しない条件で変色が生じる。今回の曝露試験は現在入手できる画材を利用して行ったが、実際の文化財はもっと不安定な化学形の混合物であり、また現在使用されていない画材も過去に使用されていたと推測されることから、その影響は予測しにくい。作用の明らかではない不確実な薬剤の新規の使用は、十分に検討してから行うべきであり、特に従来、文化財保存のために用いられたことのない天然物質の使用には慎重に、また歴史的に使用していても使用対象を限定して用いるべきであると考えらる。

## 謝 辞

本報告にあたり、曝露試験を実施された(株)カレックス 営業部第1課高田麻美氏に感謝いたします。

## 引用文献

- 1) Rosanna Kuon, Silvia Aguero, Eliana Quispitupac: Potencial efecto biocida de *Lupinus mutabilis* Sweet 'tarwi' (Fabaceae) en la conservacion de bienes culturales, Preprints of ICOM-CC 13th Triennial Meeting, pp.51-57 (Rio de Janeiro, 2002)
- 2) 牧野壯一, 全炯日, 田淵博之, 白幡敏一: 糊穀酢液の抗菌作用とその応用(短報), J.Vet.Med.Sci., 62(8), 893-895
- 3) 原口隆英ほか, 『木材の化学』, (1985), 文永堂
- 4) 田邊三郎助, 登石健三監/西川杏太郎編, 『美術工芸品の保存と保管』, (1994), フジテクノシステム

キーワード: アリルからし油 (allyl isothiocyanate); 変色 (color change); 緑青 (malachite); 殺菌剤 (germicide); 電子スピン共鳴法 (esr)

# Change in Color of Natural Rock Pigments and Lead-containing Glass Pigments Used for Japanese Paintings Induced by Germicide and Its Mechanism

Chie SANO, Yasuhiro HAYAKAWA and Sadatoshi MIURA

Under storage conditions, it is normal to suppress fresh air ventilation for preventing damage caused by humidity variation. However, air would be thickened with pollutants from materials that exist in space. It is important to investigate any new material which is planned to be used even if it is hoped to work as an insecticide / insect repellent / germicide.

Allyl isothiocyanate is an extract from wasabi, Japanese horseradish, and has a great effect as a germicide. CAREX, Inc. developed and trades Wasaouro®. Once they tested 14 kinds of pigments to see whether Wasaouro® could be used to protect cultural materials following methods of experiment that we suggested. They found that Wasaouro® causes discoloration of some Japanese pigments. Thus, they gave up using it for cultural property, but they brought their test samples and requested that we explain why the pigments changed color.

As a result of X-ray fluorescence method, sulfur accumulation was found. S-Cu bonding was assumed by g-value gained by electron spin resonance method. It was supposed that the mechanism of the color change in copper-containing pigments was as follows: isothiocyanate group approached copper, causing structural change in the pigment molecule.

As a result, we have realized that precaution against the use of new materials is also needed even in the use of medicinal herbs or untested natural extracts.