

印刷インキに用いられる有機赤色顔料への 室内汚染ガスの影響

森 克之*・佐野 千絵

1. はじめに

近現代の民俗資料として、ポスターやカタログ、図書資料などの印刷物もまた重要な資料のひとつである。我が国では明治初頭より本格的な印刷産業が始まり、現在に至るまで、印刷物は我々の生活と密接な繋がりをもっている。印刷物は生活必需品であるから、我々の時代を象徴する文化財の一つになりうるのである。

印刷インキは、耐光試験や耐湿度試験などさまざまな耐性試験が行われ、品質を日々向上させているものの、その主目的は綺麗な仕上がりの製品を、いかに大量に・安価に・高速で印刷できるかであり、その長期の保存性については十分な研究が行われていない。また、同種の顔料を用いた資料として写真、現代の印刷物の一つとしてインクジェット印刷物が考えられるが、これらについても大気汚染ガス(NO_x や SO_x 、オゾン等)による退色の研究がいくつか報告されているのみである¹⁻³⁾。

そこで本研究では、印刷物における色情報が民俗資料として展示された時に、周囲の環境、特に室内汚染ガスからどのような影響を受けるのかを探ることを目的に、印刷インキに用いられる赤色有機色素/顔料(ここでは色料と呼ぶ)の耐色性について検討した。

2. 実 験

2-1. 実験材料の選定

汚染ガスが印刷インキにどのような影響をあたえるのか、カラー印刷された絵葉書を室内汚染ガスであるギ酸、酢酸、ホルムアルデヒド、アンモニアに暴露して予備的な劣化促進試験を行ったところ、ギ酸、酢酸、アンモニアに暴露した絵葉書片のうち赤色に変色した(図1)。これを実体顕微鏡下で観察すると、赤色の顔料が黄色に変色、あるいは溶解していた(図2)。また、酢酸暴露試料では、いくらか赤色顔料が変色したとともに、アート紙中のカルシウム分と反応し酢酸カルシウムが結晶化し(図3)、ギ酸暴露とは反応の異なる変色も起こすことがわかった。



図1 カラー印刷物の劣化促進試験結果

*東京芸術大学大学院文化財保存学システム保存学(当時)

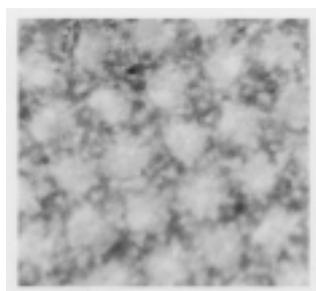


図2 ギ酸暴露部拡大写真

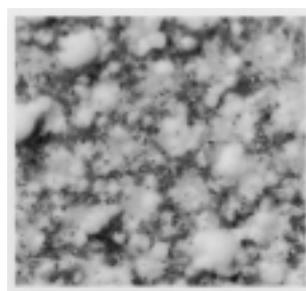


図3 酢酸暴露部拡大写真

しかし印刷インキは、乾性油や樹脂の種類、乾燥剤などの添加剤など、その化学組成が複雑で、またロットごとの変動もあり、第一段階目の検討には適していない材料である。そこで、印刷インキと同様な色料を使っている画材などのうち、比較的添加物の少ないソフトパステル、透明水彩絵具などの赤色画材15種103点を試験材料として選定した。ソフトパステルは顔料と凝集剤を混ぜて固形に押し固めただけの画材であり、顔料が表面に剥き出しになっている点で、試験材料として適していると判断した。主たる組成をもとに、実験に選定した色料を表1にまとめる。

表1 選定した色料のC.I.Noと組成

組成	C.I.No.
モノアゾ系顔料	Red 5, Red 23, Red 112
モノアゾレーキ	Red 48, Red 48:1, Red 48:2, Red 60
アリザリンレーキ	Red 83
アントラキノン顔料	Red 177

選定した各種画材をろ紙（定性ろ紙No.1）に一定量塗布し、乾燥後に1つの試料を2つに分け、その一方を参照試料とした。同一画材で多数の試験片を必要とする試験では、各試験片ごとに塗布量のばらつきのないように注意したが、各試験片の色差は0.09以内であった（標準偏差0.47）。

2 - 2 . 暴露試験方法

建物や展示ケースから放出される室内汚染ガスの中で、影響が大きいと推定されるギ酸・酢酸・アンモニア・ホルムアルデヒドによる変色について、暴露時間、空間の相対湿度を変えて、色差を測定した。暴露方法は以下の2通りの方法である。

- イ) ギ酸・酢酸・アンモニア・ホルムアルデヒドのいずれか 1種類が充満したデシケーター中に試験片を吊るして、一定時間放置した（試験中の室内温度は約 24 の常温）。サンプルは3時間ごとに採取した（以下、密閉空間と略す）。
- ロ) 試験ガスの発生源を試験片の暴露空間から切り離し、ポンプの吸引速度で濃度調節を行った。試料を暴露するデシケーターには、試験ガスが均一濃度でデシケーター内に充満するように工夫し、また試料交換はフローの気流を乱さないようにできる限り短時間で行った。サンプルは、1時間ごとに採取した。（以下、フロー空間と略す）

各物質の放散源には、市販の試薬（特級）を精製せずに用いた。暴露中の空間濃度は、検知

管（ガステック社製，酢酸用No.81およびアンモニア用No.3M）で，試験の前後に測った。検知管で測定できない高濃度の場合には，デシケーター中の一定容量のガスを採取して，超純水に通気・捕集し，得られた水溶液中の濃度をアンモニアについてはイオンクロマトグラフIC-7000（横河H P製），ギ酸および酢酸については有機酸分析システム（島津製作所製）で定量し，気中濃度に換算した。

2 - 3 . 色差測定

曝露試料は，積分球付き紫外可視分光光度計UV - 3101PC（島津製作所製）付随のカラー測定システムを用いて，照明条件：C光源，2°視野でカラー測定した。結果は， $L^*a^*b^*$ 表色系を用いて色差で記述した。

3 . 結果と考察

3 - 1 . 室内汚染ガス曝露による色差の変化

各種試験ガスに曝露した赤色色料の色差は表2のとおりである。判別のため，色差20を越える項に，網かけをした。この結果から，今回選定した赤色有機色料は，ギ酸に対する変色が大きいことがわかった。また，酢酸ガス曝露で変色の大きいものがあった。さらにアンモニアガスによってアリザリンレーキが変色しやすいことが分かった。全体として，モノアゾレーキが新築当初に博物館内に多い汚染ガスに弱い傾向がうかがえた。

表2 汚染ガス曝露前後の各色料の色差 E*ab

色料名	ギ酸	酢酸	アンモニア
Red 177	1	1	2
Red 112	2	5	2
Red 83	4	1	8
Red 48:1	12	3	2
Red 60	23	20	8

3 - 2 . ギ酸による赤色有機色料の変色の検討

赤色有機色料の変色には，室内汚染ガスのうち特にギ酸の影響が大きいことが明らかになったので，次に曝露時間と空間の相対湿度を変えて，色差を測定した。

曝露時間を変えた場合の試験結果を図4に示す。図の横軸の累積曝露濃度とは，曝露濃度（ppm）に実験を行った時間（h）を掛けたものである。縦軸の E^*ab は色差で，曝露前の色を基準とした。デシケーター内ギ酸濃度：約7400ppm，24 での曝露結果から，体質顔料に染料を染めつけたタイプのレーキ顔料の変色は早く生じ，特にアゾ基（-N=N-）をもつものは，容易にギ酸の影響を受けることがわかった。アントラキノン系有機顔料は，その化学構造から推察されるとおり，実際の曝露実験でも変色しにくかった。

図5に，凝集剤が異なる顔料の変色結果を示す（Red48：1，Red48：2）。両者は発色の元となっている化学物質は同じであるが，有機顔料として沈殿させる際にRed48：1はBa，Red48：2はCaを用いている。また，ソフトパステルとして棒状に固める際に用いる凝集剤は，製造メーカーへの電話による組成情報と同じく，Red48：1のパステルでは硫酸バリウムを，Red48：2では硫酸バリウムに加えて炭酸カルシウムも用いていることが分析でもわかった（図6）。また，Red48：2のパステルの熱重量分析を行ったところ930 付近で多量の重量減少があること，さらにRed48：2のパステルに酢酸を滴下すると泡が生じることからも，炭酸塩であ

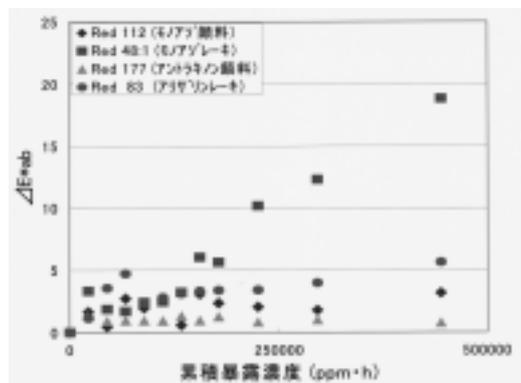


図4 各種赤色有機顔料のギ酸暴露による変色結果

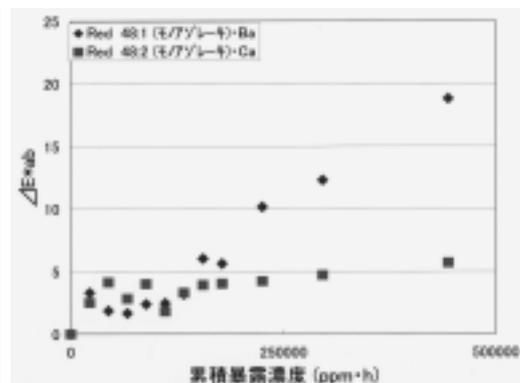


図5 凝集剤の違いによる変色結果

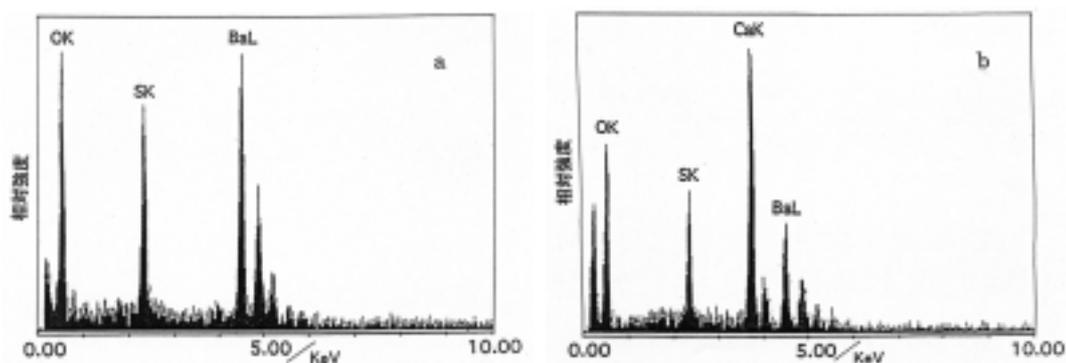


図6 パステルのEPMA分析結果

a : Red48:1
b : Red48:2

ることが支持された。図5に見られるように、Red48:2のパステルの変色のはじまりが遅いのは、パステル凝集剤の炭酸カルシウムが先にギ酸と中和反応をし、炭酸カルシウムが消費されてはじめて変色が始まるためであろう。

図7に相対湿度を変えて変色実験を行った結果を述べる。は高湿度状態（密閉空間，90% R.H.），は低湿度状態（フロー空間，35% R.H.）でのギ酸暴露結果であり、ギ酸濃度はほぼ同じ空間である。図に見られるとおり相対湿度が高いほど変色速度が大きくなるという結果が得られたが、これは高湿度空間ほど物質中の含水量が増加し、そこに溶け込んだギ酸が有機顔料と反応して変色が生じやすいためと考えられる。

3 - 3 . 膠着剤の有無による影響

図8に、同じ有機顔料(Red60)が含まれるソフトパステルと透明水彩絵具の暴露実験結果を示す。はソフトパステル，は透明水彩絵具である。透明水彩絵具は薄めると色差測定に紙の影響が強くと考え、リキッドタイプのものをそのまま薄めずに塗布して実験試料とした。結果は図に見られるとおり透明水彩絵具の変色が遅く、これは膠着剤として使用されているアラビアゴムが顔料を完全に隠蔽し、ギ酸と有機顔料との反応を遅くしているものと推察した。しかし、薄めた場合にはこの隠蔽効果がどの程度阻害されるか、確認する必要がある。

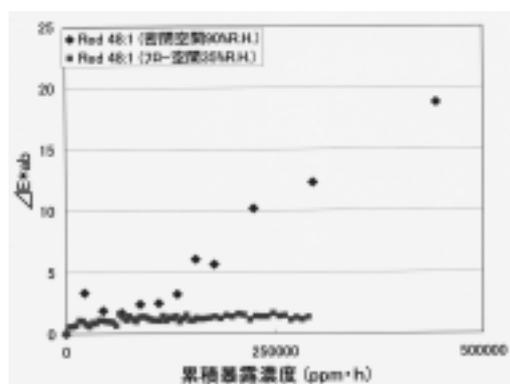


図7 相対湿度の差による変色結果

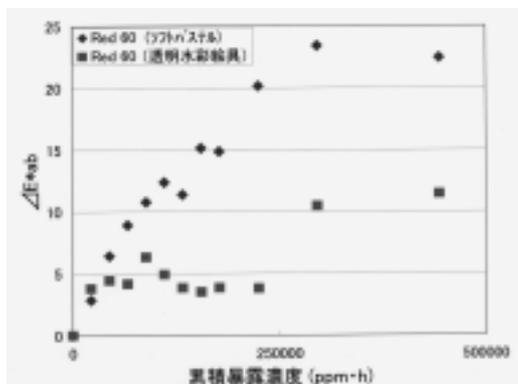


図8 混合物質の相違の変色結果

この結果から推測すると、印刷インキの場合はワニスや各種油と混合され、完全に隠蔽されていれば室内汚染ガスの影響を受けにくいと思われる。しかし混合(練り)が技術的に不完全であった場合はもちろん、経年劣化による油の劣化、特にアンモニアによる油膜への攻撃など、その寿命はさまざまな要因で変化すると考えられる。また、同時に混入される分散剤や酸化防止剤、乾燥剤などの混合物の影響も長期的には生じると予想され、印刷インキの保存のためには今回の有機顔料そのものの寿命の検討に重ねて、より一層の検討が必要である。また、酢酸ガスの暴露に対してアート紙に酢酸カルシウム結晶が生じることは、化学的には予想されたものの印刷物の保存の上で重大な問題であり、基材である加工紙そのものの研究も大変重要であることがわかった。

4.まとめ

室内汚染ガスによる印刷インキへの影響について検討することを目的に、予備的な検討を行った結果、今回実験に使用した色料のうち赤色をもっとも影響を受けた。また、室内汚染ガスであるギ酸・酢酸・アンモニア・ホルムアルデヒドのうち、ギ酸による変色が起こりやすかった。より詳細に検討するため、印刷インキと同じ赤色有機顔料を含む画材であり、室内汚染ガスの影響を受けやすいと考えられるソフトパステルを利用してギ酸の影響を検討した結果、以下のことが分かった。

- 1) 有機色料のうち、モノアゾ系顔料はギ酸により変色した。特にレーキ顔料は変色が早く生じた。
- 2) ソフトパステルの方が透明水彩絵具よりも容易に変色した。
- 3) ソフトパステルを棒状に加工するために使用された凝集剤の種類によって、変色のはじまりに差が生じた。
- 4) 高湿度ほど変色が速く生じた。

今回は、有機顔料の変色を検討するため、できる限り混入物質の少ない画材であるソフトパステルを用いて検討したが、やはり凝集剤として同時に存在する物質の影響を強くうけること、また顔料をくるむという形で膠着剤のある場合には色料は室内汚染物質から守られることがわかった。今回の実験結果は同時に、パステル画の展示にあたっては、額やケースの製作材料から放散される汚染ガスを確実に低減しなければならないとともに、室内から侵入するガスに対して防御することが必要であることを示唆したもので、パステル画の保存を考える上でも重要な知見になろう。

謝辞

顔料組成や成分についてころよく相談に応じてくださいました，株式会社ホルベイン工業技術部の荒木 豊氏，大日本印刷広報室斎田 玲氏に心より御礼申し上げます。また，印刷についての様々な知識を丁寧にお教えくださった，株式会社大塚巧藝社の笹原 邦彦氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 杉下龍一郎ら訳：よい保管と収蔵庫，『写真保存の手引き - 現像・保存・展示のしかた』，p.179 (1995)，雄山閣；{ Laurence E. Keefe, Dennis Inch：“The Life of a Photograph”，(1990)}
- 2) 河野純一：写真画像劣化の状態とその要因，“写真の保存・展示・修復”，日本写真学会画像保存研究会編，p.41 (1996)，武蔵野クリエイト
- 3) 石井鐵太・高橋則秀・松田義弘・原正人・金榮敏：カラー写真画像の安定性を探る - デジタルカラープリントの躍進と画像保存性の向上 - ，日本写真芸術学会誌，41-47 (1999)
- 4) 庄司浅水：『印刷文化史』，印刷学会出版部，(1959)
- 5) 片山賢二：『上手に使いこなす印刷インキ』，日本印刷新聞社，(1999)
- 6) 大日本印刷株式会社：『印刷のおはなし - その精緻な世界 - 』，日本規格協会，(2001)
- 7) 尾崎公治,根岸和広：『印刷の最新常識』，日本実業出版社，(2001)
- 8) 中原勝儼：『化学の話シリーズ9色の科学』，培風館，(1996)
- 9) 川上元郎：『色のおはなし』，日本規格協会，(1997)
- 10) ホルベイン工業株式会社：『絵具の事典』，中央公論美術出版，(1996)
- 11) ホルベイン工業株式会社：『絵具の科学』，中央公論美術出版，(1996)
- 12) ホルベイン工業株式会社：『絵具材料ハンドブック』，中央公論美術出版，(1997)

キーワード： 印刷物(graphic document)； 室内空気汚染(indoor air pollution)； ソフトパステル(soft pastel)； 赤色有機顔料(red organic pigment)；色差(color difference)

Effect of Indoor Air Pollutants on Red Organic Pigments Used as Ink in Graphic Documents

Katsuyuki MORI* and Chie SANO

There are many printed materials that are now recognized as historical documents. The authors felt some anxiety concerning their stability in storage conditions and found they were vulnerable to indoor air pollutants. Particularly, some red organic pigments changed their color in acidic conditions. So the authors tried to study the effect of indoor air pollutants on red organic pigments. In this study, pastel sticks, which are made of pigments and compounds for sticking them together, were used as experimental material.

Test samples drawn on filter paper were exposed in chambers filled with air pollutants: formic acid gas, acetic acid gas, ammonia gas and formaldehyde gas. The authors found that it was easy for some red organic pigments, which contain azo group, to change their color when exposed to formic acid and that a calcium carbonate-based compound provided good barrier to acidic pollutants.

* Graduate School of Conservation for Cultural Property, Tokyo National University of Fine Arts and Music

