

漆芸技法に用いられる金属への 文化財燻蒸薬剤の残留影響評価 — 臭化メチル・酸化エチレン製剤の影響 —

神谷 嘉美・加藤 寛・佐野 千絵

1. はじめに

2004年末をもって臭化メチルは生産中止となり、1960年頃から文化財燻蒸に頻繁に用いられていた臭化メチル・酸化エチレン製剤（商品名 エキボン）も使用されない状況となった。文化財の生物被害防除については、IPM（総合的有害生物管理）法に則っての代替手法への転換を東京文化財研究所は進めている。しかし保存科学部生物科学研究室は過去に、顕著な生物被害に悩まされている現場の保存担当者からの強い要望を受けて、ガス燻蒸を文化財保護分野に導入してきた。

ガス燻蒸の導入に際して、森らは二硫化炭素、四塩化炭素、クロルピクリン、メチルブロマイド（臭化メチル）、青酸、ホルムアルデヒドの金属板への影響¹⁾、顔料・染料への影響²⁾を検討して、燻蒸後数十日以内の変化について報告した。この中で、金属板への影響試験は金、銀、銅、鉄、亜鉛、スズ、鉛、アルミニウム、アンチモンの9種類の高純度試料に対して行い、表面性状として金属光沢を持つ状態に研ぎあげたものを、かなり高濃度のガス体に二昼夜曝露させて試験したと記述されている。結果として、高濃度の臭化メチル曝露では、鉄>亜鉛、アルミニウム>銅、スズ、鉛>アンチモン>金、銀の順で影響が認められた。高濃度のガス体への曝露結果で促進劣化試験として十分な有効性はあるが、実際にガス燻蒸に用いられる濃度での試験については精査した報告はこれまでになく、また残留ガスの効果に着目した低濃度での長期曝露に関する試験報告はない。

臭化メチル全廃を迎えた今、ガス燻蒸による代替薬剤の各種材質への影響についての検討が急務である。しかし同時に、過去の燻蒸による文化財への影響を評価することも重要であり、燻蒸に依存した近年の生物被害対策について評価すべき時期と言えよう。臭化メチル製剤による被害事例については、写真など硫黄を含む資料について影響がありメルカプタン臭がつく、動植物資料のDNA損傷が起こるなどがある。しかし、一部の漆工芸修復家から漆工芸品の金属部分のさび方が近年おかしい、との指摘があり、原因の解明とともに今後の修復手法についての検討を始めている現状である。

本報告は、文化財燻蒸薬剤の残留影響を評価する目的で、漆芸技法に用いられる金属への臭化メチル・酸化エチレン製剤の影響を検討したので報告する。

2. 実験

今回の実験は、この先行実験の結果を基に、漆工芸品の加飾に用いられる可能性のある鉛、錫、銀、銅、ハンダの5種類について、表面加工方法が異なる場合の影響、残留濃度が異なる場合の影響について明らかにできるよう計画した。

2-1. 試料

各種の金属試料作成は、株式会社大淵銀器へ依頼した。金属種は鉛、錫、銀、銅、ハンダ（鉛スズ合金）の5種類、試料寸法：30mm×60mm、試料厚は0.2mm、0.8mmの2種類とした。表面加工方法により表面積や不純物の混入状況が異なり、ガス状物質との反応速度に大きな影響があると考え、ロール/無地仕上げ、ロール/岩石仕上げ、ハンマー仕上げの3種類について試験した。この中で、ロール/岩石仕上げがもっとも表面積は大きくなり、不純物の混入量も多い。一方、ロール/無地仕上げについては、ハンドリング時の指等の接触により表面状態の均質性が保ちにくく、光沢の大きい分、試料の均質性が保ちにくい傾向がある。

2-2. 燻蒸試験

蓋を開けた状態で燻蒸した後に、蓋を閉めて保管するよう計画した。外気交換状態の異なる2種類の保管容器（穴あき容器、穴なし容器）を用い、各容器には、厚みと加工方法が同じ5種類の金属試料1セットを、互いが接触しないよう容器に固定し（図1）、曝露薬剤濃度がわずかに異なった場合の影響を受けないようにした。燻蒸後は、穴あき容器は自然にガスが抜けていくため残留ガス濃度が少なくなっていく。これに対して穴なし容器での試験は残留状態が長く続く状態となるが、これはきちんと作られている木製引き出し等が閉まった状態で燻蒸が行われ、その後のガス抜きがうまくいかずに残留した条件を想定したものである。金属試料は固定前にアルコール、アセトンで油脂等の除去を試みた。

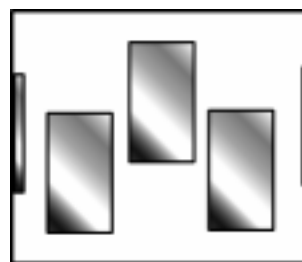
燻蒸剤はエキボン（臭化メチル85%、酸化エチレン14%、その他1%を混合した液化炭酸株の薬剤）を使用した。収蔵庫保管中の燻蒸処置を想定して、薬剤濃度は殺菌仕様（20℃で100g/m³、48時間処理〔標準処理〕）とした。

20℃、60%RHに設定した恒温恒湿器に、保管容器を蓋を開けた状態で一晩放置（図2）し、恒量とした。投薬はデシケーターの蓋を閉めて、ガス注入を行った。燻蒸処理中は、恒温恒湿器の温度を48時間かけてゆっくり5℃下げて最終的に15℃としたが、これは実際の施設でしばしば行われた冬季の燻蒸作業を想定し、48時間投薬中に庫内温度が下がることを模倣して行った。燻蒸処理後ただちにガスを開放し、恒温恒湿器内に24時間放置した。

返送後の試料は、段ボール梱包の蓋を一度開けて各保管容器の蓋を開けずに全数を確認後、再び段ボール梱包のまま、室温で約半年保管した。



（保存容器の断面）



（試料の固定：上面）

図1. 試料の調整

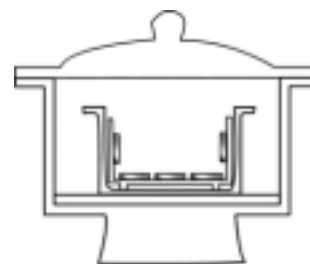


図2. ガス投薬前

2-3. 試料表面の評価手法

金属表面の外観を色彩によって管理する際には、通常の測色条件における色の測定・評価だけでは正確ではないが³⁾、本研究では燻蒸試験を行った試料の大まかな外観変化の傾向をまず捉えることを目的とし、一般に使用される測定条件下において定量化した。測色はNF333型簡易型分光色差計（日本電色工業(株)製）により、D65光源および視野角条件10度で測定した。色差計での測定は各試料1枚につき6回行い、その平均値を算出した。今回の測定で用いた参照試料は、未曝露の試験片を同一環境で空気を遮断して保管したものを使用しており、各試験片の曝露前の試験データではない。

3. 結果と考察

エキボン燻蒸前を基準として、燻蒸後の外観状態の色差を算出した。外観の変化については写真1（上段：錫片試料，下段：鉛片試料）に、向かって左から燻蒸前試料，燻蒸後穴あき容器にて保管の試料，燻蒸後に密閉容器にて保管の試料という順番で示す。色測結果については、鉛，錫，銀，銅，ハンダの各変化を表1～5にまとめる。また二重記載となるが、本研究でもっとも着目している鉛に関しては、明度および色度指数による変化を図3として示す。

各金属片の燻蒸後の色差と明度の変化を中心に、以下に検討する。しかし試料準備の段階で厚みの薄い0.2mmについては変形が生じやすく、また指触なども起こりやすく、取り扱い上の不備から計測値に一定の方向性が出ないことは当初から予測されたが、結果として、色差 $\Delta E^*(ab)$ 、明度 L^* ともにやはり統一した変化が読みとれなかった。そのため以下の検討は、0.8mmの結果を元に考察する。

先行研究によって影響を受けやすいとの報告があった銅（表1）については、試料厚みの大きな0.8mmについては密閉>穴あきの順に色差が大きくなっており、予想通りの変化であった。しかしいづれも目視で変色に気づくような変化ではない。0.2mmの試料の色差が大きくなっている原因は、銅はやわらかいため取り扱い上の不備が起こりやすいことに起因するものと思われる。

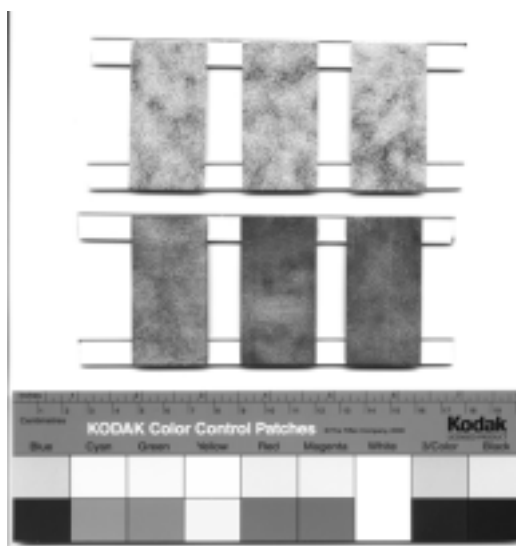


写真1. 岩石加工した錫および鉛片試料の燻蒸による変化
（左から燻蒸前、燻蒸後穴あき容器保管、燻蒸後密閉容器保管）

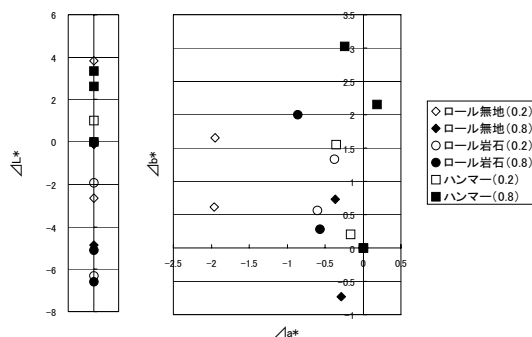


図3. 鉛試料における加工法および厚さごとの明度と色度指数の関係

錫については（表2，写真1上段），穴ありの場合には酸化が進み光沢が落ち，残留薬剤濃度差以上に酸素や空気中の水分の影響が大きいと推定される。しかし，明らかに未処理の試料と比較して色に変化しており，長期間の保管では薬剤の有無は何らかの変色を誘引していると推定される。

銀に関しては（表3），先行研究通り，ほぼ影響がないことが確認できた。しかしハンマー加工については未曝露試料と比較して色差が大きく，明らかな変色を起こしている。ハンマーの材質は確認していないが一般的には鉄製ハンマーを用いることを考えると，ハンマーから微量の鉄が不純物として打ち込まれていることが影響している可能性もあると考え，さらなる検討を予定している。

鉛については（表4，写真1下段），目視すると参照試料に対して明度の落ちた印象の試料＝暗い試料が多かったが，色差測定からは燻蒸前後の差がほとんど認められない程度の数値で，残留薬剤による影響は比較的小さいことが明らかとなった。近年，収蔵庫等で漆工芸品の高揚げ技法に用いられた鉛板の腐食などの現象に遭遇するが，収蔵庫内のホルムアルデヒドやギ酸・酢酸濃度を測定すると比較的濃度の大きな空間で保管されている場合があり，この腐食原因はおそらく，木材起因の有機酸などの影響の方が大きいのではないかと考えている。

ハンダについては（表5），色差，明度ともに大きな変化はなかった。

以上の結果をまとめると，薬剤残留を想定して長期の変色について金属片へのモデル実験をおこなったが，実際に用いられてきた燻蒸濃度においても，銅については変色の可能性，スズについては長期的には何らかの影響があることがわかった。また銀については不純物の影響が出やすい可能性が新たにわかった。

表1. 銅片試料の色変化

試料	L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$	$\Delta C^*(ab)$	$\Delta H^*(ab)$
ロール/無地0.2t-参照試料	19.07	3.59	3.29	0	0	0
ロール/無地0.2t-穴あり	23.53	4.44	4.2	4.631	1.242	0.086
ロール/無地0.2t-密閉	25.21	4.69	3.22	6.238	0.819	0.737
ロール/岩石0.2t-参照試料	56.49	14.52	14.58	0	0	0
ロール/岩石0.2t-穴あり	51.32	15.19	18.36	6.439	3.252	2.04
ロール/岩石0.2t-密閉	54.56	16.82	19.29	5.586	5.016	1.52
ハンマー 0.2t-参照試料	28.43	6.58	6.54	0	0	0
ハンマー 0.2t-穴あり	25.15	5.54	5.67	3.549	-1.35	0.126
ハンマー 0.2t-密閉	40.4	11.03	11.74	13.789	6.831	0.418
ロール/無地0.8t-参照試料	34.33	6.2	9.24	0	0	0
ロール/無地0.8t-穴あり	32.08	7.93	8.63	2.903	0.593	1.736
ロール/無地0.8t-密閉	30.47	8.3	8.41	4.472	0.689	2.15
ロール/岩石0.8t-参照試料	52.75	13.44	16.66	0	0	0
ロール/岩石0.8t-穴あり	52.23	14.65	18.97	2.659	2.563	0.481
ロール/岩石0.8t-密閉	47.68	13.71	15.52	5.204	-0.697	0.942
ハンマー 0.8t-参照試料	29.09	7.57	7.68	0	0	0
ハンマー 0.8t-穴あり	29.05	6.75	7.26	0.922	-0.871	0.302
ハンマー 0.8t-密閉	32.63	7.96	8.86	3.752	1.127	0.524

表 2. 錫片試料の色変化

試料	L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$	$\Delta C^*(ab)$	$\Delta H^*(ab)$
ロール/無地0.2t-参照試料	31.84	-0.13	-5.71	0	0	0
ロール/無地0.2t-穴あり	40.45	-1.63	-4.8	8.787	-0.642	1.633
ロール/無地0.2t-密閉	33.25	-2.43	-6.2	2.742	0.948	2.152
ロール/岩石0.2t-参照試料	65.01	-0.02	2.38	0	0	0
ロール/岩石0.2t-穴あり	68.65	-0.55	3.22	3.773	0.887	0.448
ロール/岩石0.2t-密閉	60.63	-0.56	2.74	4.428	0.417	0.498
ハンマー 0.2t-参照試料	44.67	-1.24	-2.64	0	0	0
ハンマー 0.2t-穴あり	37.87	-1.55	-1.6	6.886	-0.689	0.838
ハンマー 0.2t-密閉	42.45	-1.69	-1.25	2.658	-0.815	1.213
ロール/無地0.8t-参照試料	40.44	-0.63	-0.28	0	0	0
ロール/無地0.8t-穴あり	23.19	0.47	-0.59	17.288	0.065	1.141
ロール/無地0.8t-密閉	39.09	0.99	-2.47	3.04	1.972	1.88
ロール/岩石0.8t-参照試料	69.2	-0.52	2.9	0	0	0
ロール/岩石0.8t-穴あり	63.93	-0.52	3.42	5.296	0.513	0.085
ロール/岩石0.8t-密閉	70.15	-0.63	4.33	1.72	1.429	0.118
ハンマー 0.8t-参照試料	30.7	-1.52	-2.66	0	0	0
ハンマー 0.8t-穴あり	38.4	-0.46	-2.37	7.778	-0.649	0.887
ハンマー 0.8t-密閉	41.38	-0.64	-2.99	10.721	-0.006	0.94

表 3. 銀片試料の色変化

試料	L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$	$\Delta C^*(ab)$	$\Delta H^*(ab)$
ロール/無地0.2t-参照試料	55.61	0.18	-1.37	0	0	0
ロール/無地0.2t-穴あり	64.16	-2.52	-1.09	8.971	1.364	2.347
ロール/無地0.2t-密閉	60	-2.03	-2.26	4.995	1.656	1.713
ロール/岩石0.2t-参照試料	73.6	0.6	0.99	0	0	0
ロール/岩石0.2t-穴あり	74.58	-0.57	3.4	2.853	2.29	1.391
ロール/岩石0.2t-密閉	75.64	-0.47	3.68	3.542	2.552	1.366
ハンマー 0.2t-参照試料	36.68	0.14	-0.4	0	0	0
ハンマー 0.2t-穴あり	51.95	-0.07	1.97	15.454	1.547	1.807
ハンマー 0.2t-密閉	42.89	-0.66	-1.92	6.443	1.606	0.608
ロール/無地0.8t-参照試料	28.59	1.3	0.3	0	0	0
ロール/無地0.8t-穴あり	33.96	-0.05	-2.93	6.41	1.596	3.116
ロール/無地0.8t-密閉	30.28	-0.62	-2.32	3.662	1.067	3.068
ロール/岩石0.8t-参照試料	75.61	0.34	1.46	0	0	0
ロール/岩石0.8t-穴あり	76.31	-0.17	4.18	2.855	2.684	0.673
ロール/岩石0.8t-密閉	77.87	-0.12	3.59	3.139	2.093	0.607
ハンマー 0.8t-参照試料	43.2	0.9	1.17	0	0	0
ハンマー 0.8t-穴あり	54.35	0.09	2.04	11.213	0.566	1.045
ハンマー 0.8t-密閉	55.12	-0.02	1.7	11.967	0.224	1.038

表4. 鉛片試料の色変化

試料	L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$	$\Delta C^*(ab)$	$\Delta H^*(ab)$
ロール/無地0.2t-参照試料	35.69	1.75	-3.66	0	0	0
ロール/無地0.2t-穴あり	33.05	-0.21	-3.05	3.344	-1	1.793
ロール/無地0.2t-密閉	39.52	-0.2	-2.01	4.604	-2.037	1.541
ロール/岩石0.2t-参照試料	45.69	1.14	-0.11	0	0	0
ロール/岩石0.2t-穴あり	39.37	0.54	0.46	6.374	-0.436	0.703
ロール/岩石0.2t-密閉	43.77	0.76	1.22	2.366	0.292	1.352
ハンマー 0.2t-参照試料	36.38	0.22	-3.03	0	0	0
ハンマー 0.2t-穴あり	35.02	0.06	-2.82	1.385	-0.217	0.15
ハンマー 0.2t-密閉	37.99	-0.13	-1.48	2.262	-1.552	0.34
ロール/無地0.8t-参照試料	37.28	0.17	-2.54	0	0	0
ロール/無地0.8t-穴あり	32.42	-0.12	-3.27	4.923	0.727	0.299
ロール/無地0.8t-密閉	37.15	-0.2	-1.81	0.829	-0.725	0.38
ロール/岩石0.8t-参照試料	51.87	0.94	0.11	0	0	0
ロール/岩石0.8t-穴あり	45.26	0.08	2.11	6.959	1.165	1.839
ロール/岩石0.8t-密閉	46.77	0.37	0.39	5.139	-0.409	0.486
ハンマー 0.8t-参照試料	36.04	0.04	-4.63	0	0	0
ハンマー 0.8t-穴あり	38.68	0.23	-2.47	3.416	-2.149	0.285
ハンマー 0.8t-密閉	39.39	-0.2	-1.61	4.517	-3.008	0.362

表5. ハンダ片試料の色変化

試料	L*	a*	b*	$\Delta E^*(ab)$	$\Delta C^*(ab)$	$\Delta H^*(ab)$
ロール/無地0.2t-参照試料	38.43	1.58	-4.08	0	0	0
ロール/無地0.2t-穴あり	34.82	-1.81	-1.94	5.395	-1.722	3.62
ロール/無地0.2t-密閉	36.52	-0.69	-2.62	3.306	-1.666	2.123
ロール/岩石0.2t-参照試料	51.04	0.65	0.16	0	0	0
ロール/岩石0.2t-穴あり	57.44	0.65	1.69	6.58	1.141	1.019
ロール/岩石0.2t-密閉	58.52	0.98	1.98	7.705	1.54	1.025
ハンマー 0.2t-参照試料	36.18	0.24	-4.24	0	0	0
ハンマー 0.2t-穴あり	35.26	-0.89	-2.99	1.92	-1.127	1.253
ハンマー 0.2t-密閉	37.67	-0.8	-3.17	2.109	-0.977	1.127
ロール/無地0.8t-参照試料	35.46	0.4	-2.19	0	0	0
ロール/無地0.8t-穴あり	36.64	-1.12	-2.27	1.926	0.305	1.491
ロール/無地0.8t-密閉	36.92	-1.34	-3.33	2.541	1.363	1.571
ロール/岩石0.8t-参照試料	60.63	0.52	0.64	0	0	0
ロール/岩石0.8t-穴あり	48.56	-0.05	-0.38	12.126	-0.441	1.082
ロール/岩石0.8t-密閉	62.38	0.38	1.91	2.167	1.123	0.61
ハンマー 0.8t-参照試料	32.93	0.55	-2.81	0	0	0
ハンマー 0.8t-穴あり	35.76	0.28	-3.83	3.02	0.977	0.399
ハンマー 0.8t-密閉	37.42	-0.3	-3.02	4.575	0.172	0.859

金属片作成の際に付着したと推察される手油や、酸化による変色といった薬剤曝露前の各試料における誤差が影響することが多く、今後の試験については、試料準備により一層の注意が必要であることがわかった。また試料の厚み別に比べると0.8mm厚の試料は、目視観察で色・光沢を強く見せており、その違いが色測値における差となって現れている。金属表面における外観変化は色測定のみでは難しく、複数の手法による分析を併用する必要があると考える。

4. 結論

本実験では、5種類の金属に対して3種類の表面加工方法の試料を作成し、臭化メチル・酸化エチレン製剤の燻蒸による影響を色彩変化から検証した。大きな傾向として明度および色度指数の変化が各試料に見られ、臭化メチル・酸化エチレン製剤の燻蒸により、金属材料の色が変化する可能性が示唆されたといえる。また表面の加工方法による影響は、無地・ハンマー加工による試料での変化が試料差に依存するため、加工法ごとの比較は今後の課題としたい。しかしながら先行研究で影響の少ないと報告されていた銀試料においては、加工方法を変えたことによって、不純物の影響が出やすい可能性を見出せた。

以上、臭化メチル・酸化エチレン製剤による外観変化を扱ったが、今後は測定手法などをさらに検討して、ヨウ化メチル、フッ化スルフルルなど他の燻蒸製剤による金属試料の変化を調査する予定である。

なお本研究はプロジェクト研究「伝統的修復材料に関する研究」、プロジェクト研究「臭化メチル代替法に関する研究」の下で行ったものである。

謝辞

本研究におけるエキボン燻蒸試験は、液化炭酸株式会社開発部の木村広氏にご協力いただきました。また漆工品修復の北村昭斎氏に、試験片の設定などについて詳細にご教示いただきました。ここに記して謝意を表します。

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)
- 3) 財団法人日本色彩研究所編: 『色彩管理の基礎』, 日本規格協会, 90-96(1993)

キーワード: 臭化メチル(methyl bromide); 燻蒸(fumigation); 金属(metal); 残留(remains); 変色(tarnish)

Effect of a Fumigant on Metal Used in Urushi Art Techniques — The Case of Mixture Fumigant of Methyl Bromide and Ethylene Oxide —

Yoshimi KAMIYA, Hiroshi KATO and Chie SANŌ

The production of methyl bromide, which has been used frequently for the fumigation of cultural properties, was stopped at the end of 2004. However, it is necessary to evaluate the effect caused by its use in past fumigations of cultural properties.

In this study, the effect of fumigation was revalued by the appearance of color change on objects. Five kinds of metal samples—lead, tin, silver, copper, and solder—were processed in three ways each: simply rolled flat, processed to make a rock-like surface, and beaten with a hammer. These samples were fumigated with a mixture of methyl bromide and ethylene oxide. The change in the surface color of these samples was examined.

The results showed that there was a possibility of color change on metal surface by exposure to fumigants.