

〔報告〕 油絵具を構成する各種材料のカビ抵抗性試験

相馬 静乃*・佐藤 嘉則・米村 祥央*

1. はじめに

平成28(2017)年度、東北芸術工科大学文化財保存修復研究センターは、成田禎介《船着き場》と奈良岡正夫《朝陽》2点の油彩画の修復作業の委託を受けた。両者の絵画面上にはカビの被害が確認され¹⁾、同一の画面上でも使用された絵具が異なる箇所、カビの発生量に明瞭な差が認められた¹⁾。上述から、油彩画に発生したカビが、絵具の種類によって生育に影響があると推測された。

これに関連する先行研究として、福田らは、油絵具とアクリル絵具の種類ごとのカビ発生量を比較し、土または酸化鉄を原料とした市販油絵具でカビが盛んに発育する傾向がある研究結果を報告している²⁾。

しかし、著者らの先行研究も含め、カビ抵抗性試験(以下、抗カビ性試験)に市販絵具を使用しており、市販絵具に含まれる展色剤に使用されている乾性油の種類や含有量の影響については検討が不十分であった。

油絵具に使用される材質とカビの発生量の関係性は、絵具の選択や保存のうえで重要な情報となり得るが、当該分野では詳細が明らかにされていないのが現状である。

そこで本研究では、顔料の種類、展色剤の乾性油の種類とカビの発育との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 試料および実験方法

2-1. 抗カビ性試験

2-1-1. 試料作製

本研究で用いた20種類の顔料を表1に示す。ここに2種類の展色剤を混合して調製したものを自作絵具とする。2種類の展色剤は、リンシードオイルを主とした展色剤[83%(w/w)リンシードオイル, 10%(w/w)スタンドリンシードオイル, 3%(w/w)ダンマルガム, 3%(w/w)蜜蝋, 1%(w/w)シッカチフクルトレ]とポピーオイルを主とした展色剤[83%(w/w)ポピーオイル, 10%(w/w)スタンドリンシードオイル, 3%(w/w)ダンマルガム, 3%(w/w)蜜蝋, 1%(w/w)シッカチフクルトレ]である(表2)。顔料と展色剤の混合比は顔料:展色剤=1:1とした。また、顔料を加えない展色剤のみの対照(NP)も作製した。自作絵具は、顔料20種類×展色剤2種類の計40種類に展色剤のみの対照を加えて合計42種類を作製し、実験に供した。

抗カビ性試験に用いる試料は、次の方法で作製した。まず、30 mm×30 mmの大きさに切断した濾紙片に、42種類の自作絵具を、版画用ローラーを用いて塗布した。その後、55℃で24時間乾燥させたものを試料とした。各試料は30分間紫外線照射下で表面を殺菌し、試験に供した。

*東北芸術工科大学

表1 抗カビ性試験に用いた顔料の一覧

顔料名	試料略号	組成
顔料なし (no pigment)	NP	—
マルスブラック	MB	酸化鉄
アイボリーブラック	IB	骨炭 (炭素・リン酸カルシウム)
プルシャンブルー	PB	フェロシアン化第二鉄カリ
バーミリオン	VE	水銀朱 (硫化水銀)
ビリジャン	VI	水和酸化クロム (ギネー緑)
クロムイエロー	CY	クロム酸鉛
オキサイドグリーン	OG	酸化クロム
ローアンバー	RU	酸化鉄 (天然土)・マンガン
ローシェンナ	RS	水和酸化鉄 (天然土)
バートアンバー	BU	酸化鉄 (天然土)・マンガン
バートシェンナ	BS	水和酸化鉄 (天然土)・少量のマンガン
イエローオーカー	YO	水和酸化鉄 (天然黄土)
テルベルト	TE	珪酸鉄 (天然緑土)
ジンクホワイト	ZW	亜鉛華 (酸化亜鉛)
チタニウムホワイト	TW	チタン白 (酸化チタン)
シルバーホワイト	SW	鉛白 (塩基性炭酸鉛)
コバルトバイオレットディーブ	CV	リン酸コバルト
コバルトグリーンディーブ	CG	酸化コバルト・酸化亜鉛
コバルトブルーディーブ	CB	アルミン酸コバルト
オーレオリン	AU	亜硝酸コバルト・カリ (コバルト黄)

表2 抗カビ性試験に用いた展色剤の組成*

リンシードオイルを主とした展色剤 (% (w/w))		ポピーオイルを主とした展色剤 (% (w/w))	
リンシードオイル	83	ポピーオイル	83
スタンドリンシードオイル	10	スタンドリンシードオイル	10
ダンマルガム	3	ダンマルガム	3
蜜蝋	3	蜜蝋	3
シッカチフクルトレ	1	シッカチフクルトレ	1

*一般的な市販絵具では、赤・茶・黒等の濃色はリンシードオイル、白や淡色はポピーオイルを使用して展色剤が製作される^{3,4)}。

2-1-2. 供試菌の選抜と孢子懸濁液の調製

供試菌株は、《朝陽》から分離した34株¹⁾の中で比較的生育速度が速い2株 (NRO-IB-5株とNRO-SO-8株)を選抜した。2株は先行研究では遺伝子解析情報に基づく簡易同定に留まっていたため、本研究で形態学的な特徴や培養性状を確認し、それぞれNRO-IB-5株を *Aspergillus penicillioides*^{5,6,7)}、NRO-SO-8株を *Aspergillus vitricola*⁸⁾と同定した (図1)。各菌株はジクロラン・グリセロール (DG18) 寒天平板培地で10日間培養後、界面活性剤を含む生理食塩水 (0.5 ml L⁻¹Tween80, 8.5 g L⁻¹NaCl) をコロニー上に滴下し、孢子を回収した。

その後、胞子数が約 10^6 /mL になるように調製し、各菌株の単一胞子懸濁液を作製した。

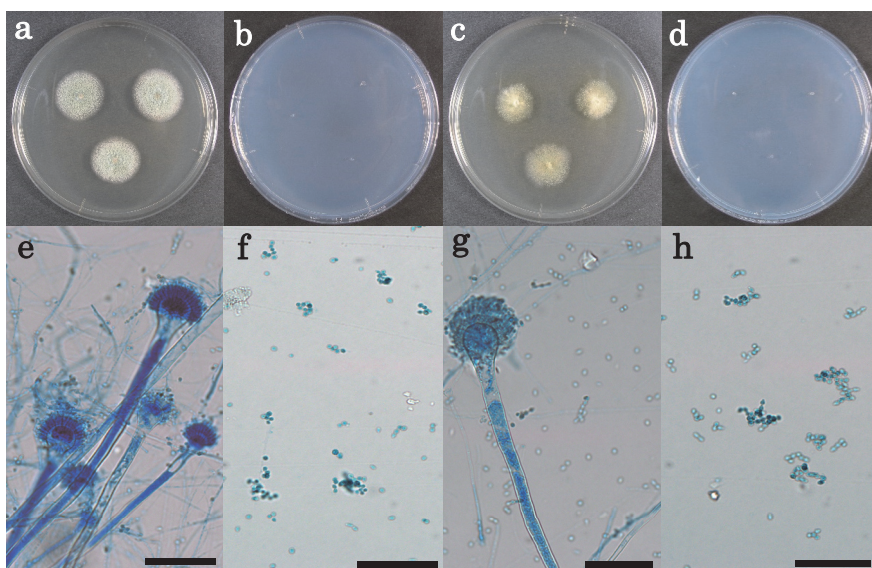


図1 供試した2株の形態学的特徴と培養性状。a-b, e-f: NRO-IB-5株, c-d, g-h: NRO-SO-8株。
a, c: M40Y 培地 (25 ℃, 21日間後), b, d: Cz 培地 (25 ℃, 21日間後), e, g: 分生子柄, f, h: 分生子。スケールバーは50 μ m を示す。

2-1-3. 抗カビ性試験の培養条件

抗カビ性試験は、DG18寒天平板培地の表面中央に先に作製した42種類の自作絵具を塗布した試料を静置し、そこに単一胞子懸濁液を0.1 mL ずつ滴下し、シャーレ全体が均一になるようコンラージ棒で塗り広げた(図2)。培養は25 ℃, 21日間行い、途中7日毎に試料表面を目視観察および実体顕微鏡下で画像記録をした。

抗カビ性評価を行うにあたり、試料の左角上部5 × 5 mm の範囲内で発育した菌糸の被覆面積を、Adobe 社製 Photoshop を用いて計測した。なお、試験は2種類の供試菌株で3回行い、計測した菌糸の被覆面積をもとに発育面積比(%)を算出した。

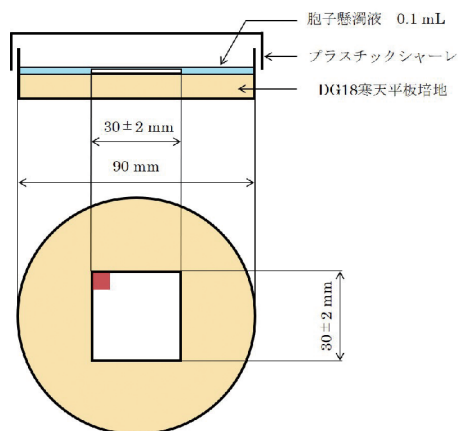


図2 抗カビ性試験の模式図(赤塗部分が観察した範囲を示す。)

3. 結果と考察

3-1. 抗カビ性試験結果

リンシードオイルを主とした展色剤とポピーオイルを主とした展色剤における *Aspergillus vitricola* NRO-SO-8株の各顔料での試験結果を図3に示す。まず興味深い結果として、今回対照として用いた顔料を含まない展色剤のみ（NP）において顕著な発育阻害が認められた。そして、顔料を加えることで多くの場合に発育が促進されることが明らかとなった。具体的には、マルスブラック（MB、酸化鉄）、アイボリーブラック（IB、骨炭〔炭素・リン酸カルシウム〕）、ブルシャンプルー（PB、フェロシアン化第二鉄カリ）、ビリジャン（VI、水和酸化クロム）、クロムイエロー（CY、クロム酸鉛）、オキサイドグリーン（OG、酸化クロム）、ローアンバー（RU、酸化鉄・マンガン）、ローシェンナ（RS、水和酸化鉄）、バーントアンバー（BU、酸化鉄・マンガン）、バーントシェンナ（BS、水和酸化鉄・マンガン）、イエローオーカー（YO、水和酸化鉄）、テルベルト（TE、珪酸鉄）、チタニウムホホワイト（TW、酸化チタン）、シルバーホホワイト（SW、塩基性炭酸鉛）、オーレオリン（AU、亜硝酸コバルト・カリ）であり、展色剤の主成分がリンシードオイルの場合とポピーオイルの場合でほぼ同様の傾向を示した（図3）。一方、コバルトバイオレットディーブ（CV、リン酸コバルト）、コバルトグリーンディーブ（CG、酸化コバルト・酸化亜鉛）、コバルトブルーディーブ（CB、アルミン酸コバルト）では対照よりも強い発育阻害が認められ、顔料による顕著な生育抑制が確認された。バーミリオン（VE、硫化水銀）では展色剤の種類によって結果が異なり、リンシードオイルを主成分とした展色剤において、対照よりも強い発育阻害が認められたが、ポピーオイルでは生育を促進した。ジンクホホワイト（ZW、酸化亜鉛）は有意な促進も阻害も認められなかった（図3）。

次に、リンシードオイルを主とした展色剤とポピーオイルを主とした展色剤における *Aspergillus penicillioides* NRO-IB-5株の各顔料での試験結果を図4に示す。リンシードオイルを主とした展色剤での顔料によって有意な生育阻害が認められたものは、マルスブラック、バーミリオン、コバルトバイオレットディーブ、コバルトグリーンディーブであった。一方、ポピーオイルを主とした展色剤では顔料の添加に伴う生育促進効果が認められ、NRO-SO-8株と類似した傾向を示した。顔料による顕著な生育抑制が確認されたものは、ジンクホホワイト、コバルトバイオレットディーブであった。また、展色剤の乾性油種類が異なる試料の比較では、リンシードオイルを主とした試料の方が、全体的に高い抗カビ性がある結果となった。本研究で、展色剤の種類にかかわらず、2つの供試菌株で共通して強い生育阻害が認められた顔料はコバルトバイオレットディーブのみであった（図5、6）。この結果は、カビ被害を受けた油彩画、奈良岡正夫《朝陽》においてコバルトバイオレットのみが用いられたと推定される絵画部位にカビの発生が認められなかった観察結果¹⁾を支持する結果と考えられた。しかし、コバルトブルー、マダーレーキ、コバルトバイオレットが用いられたと推定される絵画部位においてはカビの発生が認められていることから¹⁾、混合した顔料における抗カビ性については今後の課題として挙げられる。コバルトバイオレットディーブほど顕著ではないが、ジンクホホワイト、コバルトブルーディーブ、コバルトグリーンディーブでも共通して一定の生育阻害が認められたことから、亜鉛やコバルトを主成分とする顔料には高い抗カビ性があると考えられる。ジンクホホワイトは、乾性油の種類によって、乾燥時に脂肪酸と反応して金属石鹸を形成するため、その金属石鹸がカビの栄養源となりカビの発育が促進されるという報告があるが⁷⁾、今回の実験ではそのような傾向は認められなかった。

今回の試験で、対照として用いた展色剤だけの試験区に抗カビ性が認められたことと、展色

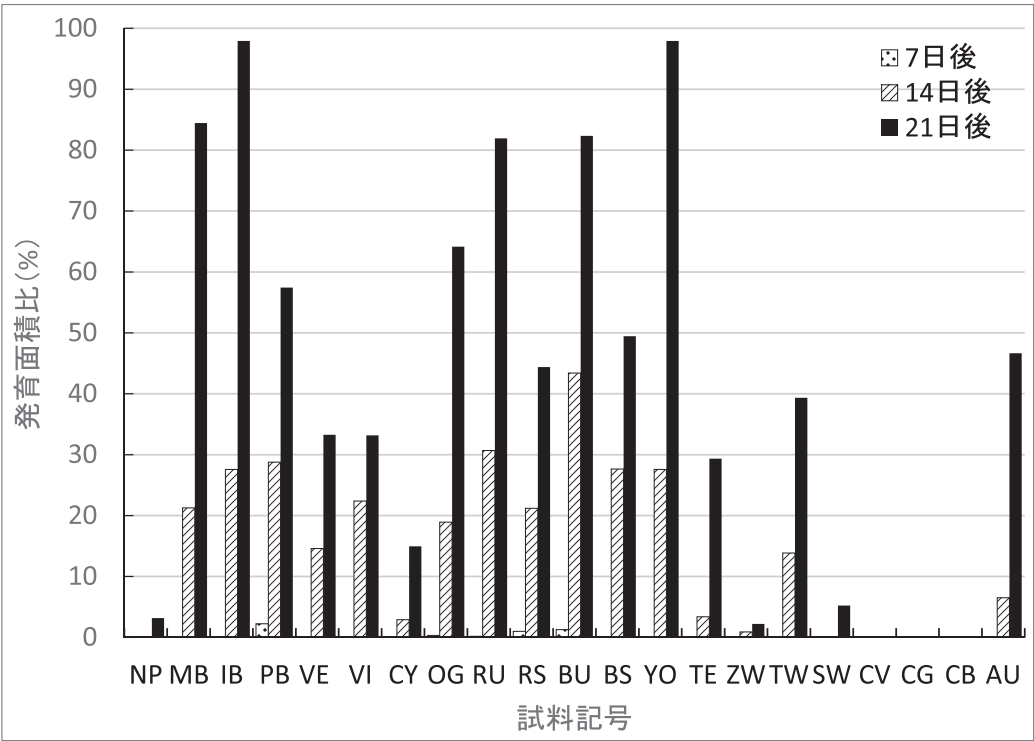
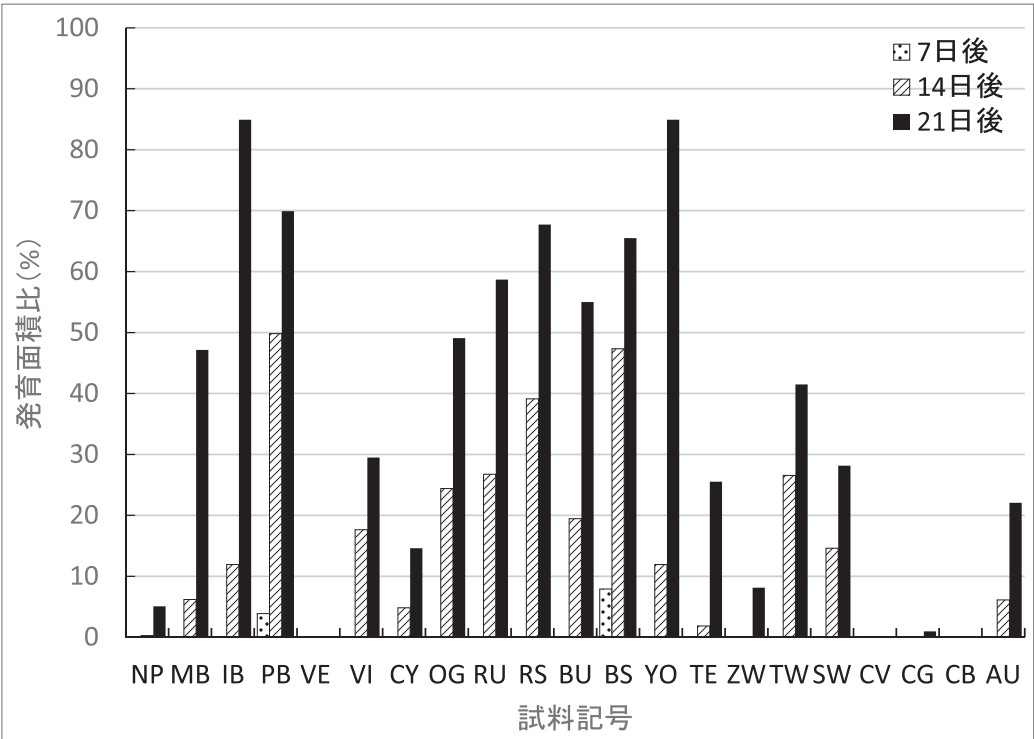


図3 リンシードオイルを主とした展色剤（上）とポピーオイルを主とした展色剤（下）における *Aspergillus vitricola* NRO-SO-8株の各顔料での抗カビ性試験結果

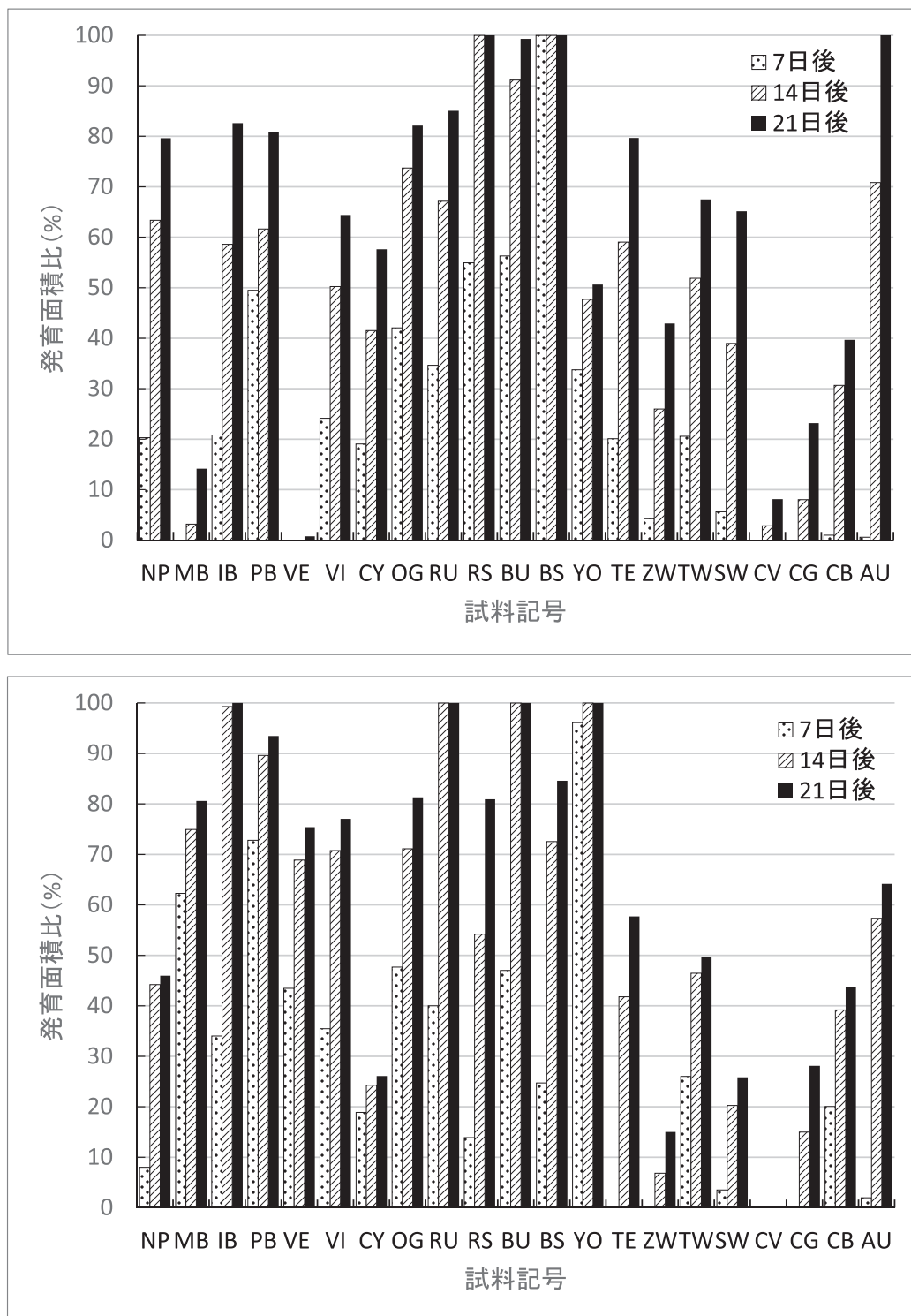


図4 リンシードオイルを主とした展色剤（上）とポピーオイルを主とした展色剤（下）における *Aspergillus penicillioides* NRO-IB-5株の各顔料での抗カビ性試験結果

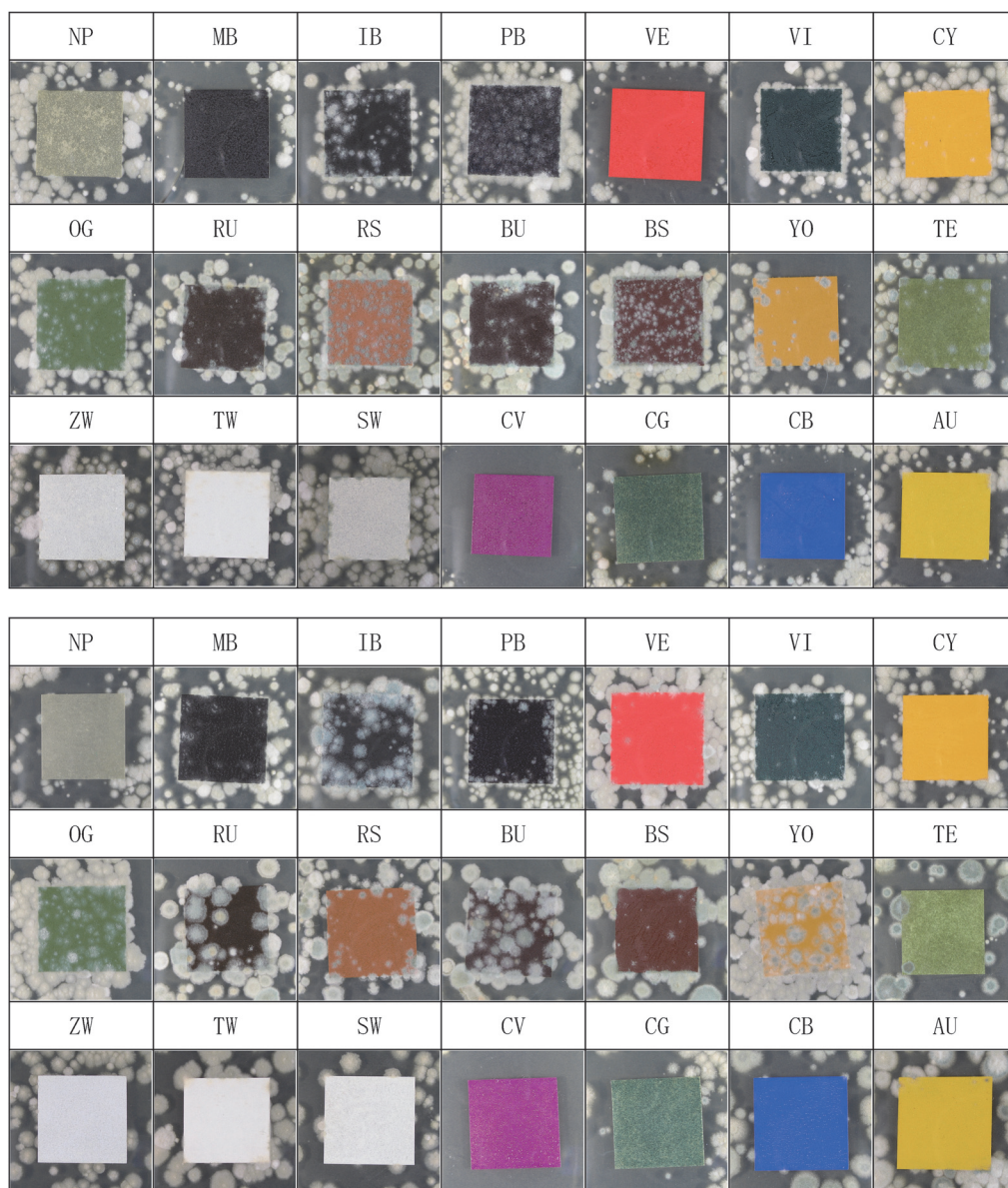


図5 リンシードオイルを主とした展色剤（上）とポピーオイルを主とした展色剤（下）における *Aspergillus vitricola* NRO-SO-8株の各顔料での培養性状（25℃，21日間後）

剤に添加した一部の顔料は展色剤の抗カビ性を抑制する（生育促進をする）ことが明らかとなった。その効果を特に強く示した顔料は、アイボリーブラック、プルシャンプルー、オキサイドグリーン、ローアンバー、ローシェンナ、バーントアンバー、バーントシェンナ、イエローオーカーであり、炭素、リン酸カルシウム、水酸化鉄、酸化鉄、マンガンを主成分とする顔料に共通した性質であると考えられる。

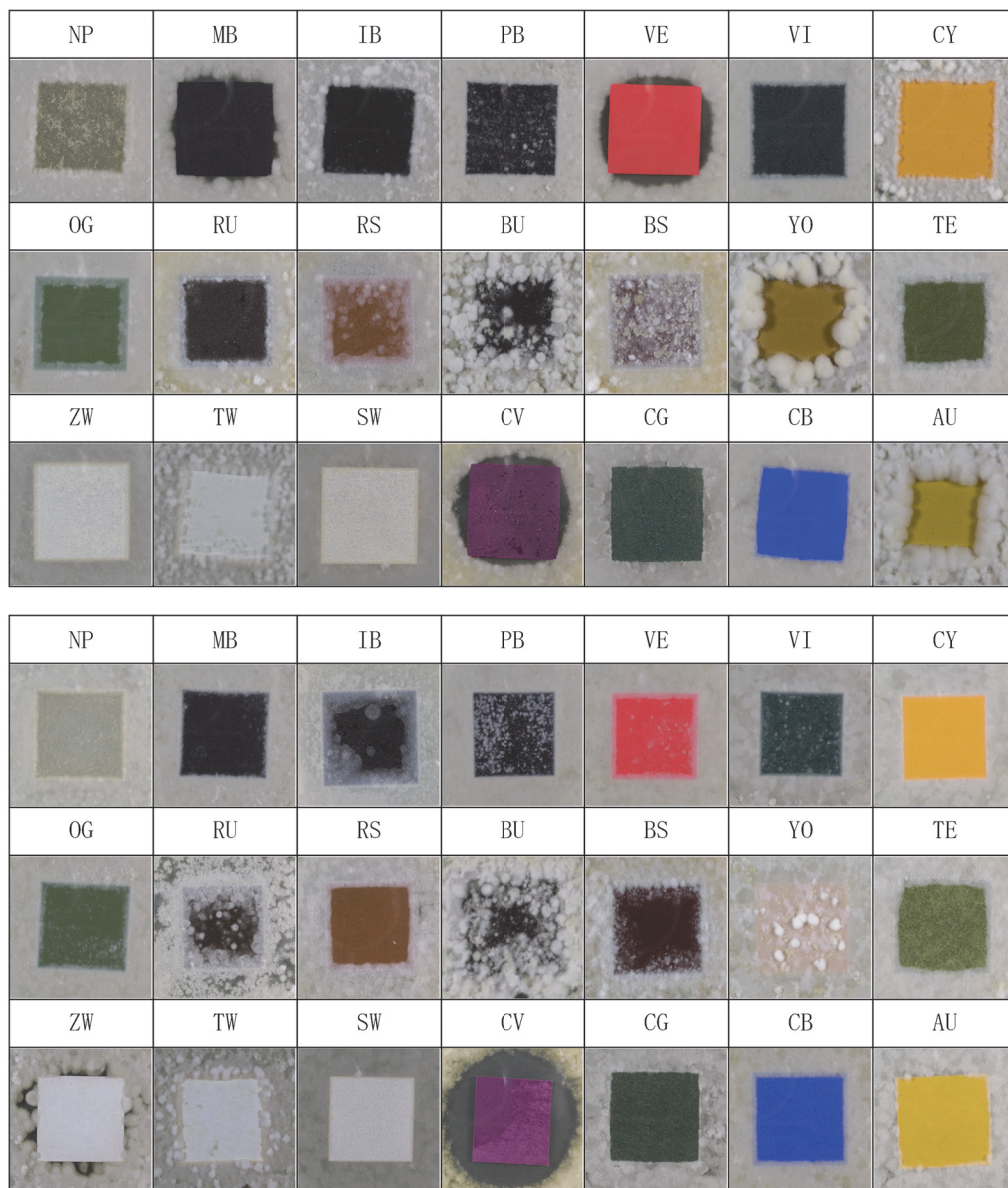


図6 リンシードオイルを主とした展色剤（上）とポピーオイルを主とした展色剤（下）における *Aspergillus penicillioides* NRO-IB-5株の各顔料での培養性状（25℃，21日間後）

4. おわりに

本研究では、修復作業を行った2点の油彩画、成田禎介《船着き場》と奈良岡正夫《朝陽》に発生したカビが絵具の種類により選択的に発育する傾向があると推測されたため、顔料と展色剤における抗カビ性試験によってカビの発育の差異を調査した。油彩画に用いられる展色剤に、抗カビ性が認められたという知見は新規性があり、抗カビ性が一部の顔料の添加によって緩和されることも本研究によって見出された。その一方で、コバルトや亜鉛を主成分とする顔

料では、展色剤のみの抗カビ性を上回る高い抗カビ性を示すものもあった。これまで市販絵具を用いた実験では、顔料によって展色剤の種類や配合比が変化していたため、顔料そのものの抗カビ性を評価する研究は無かったが、本研究によって顔料の種類によって生育を促進するものと、阻害するものがあることが明らかとなった。

油彩画では、顔料は混合して用いられることから、顔料を混合した際にどのような抗カビ性を示すかについては検討の余地がある。また、本研究では実際の油彩画から分離された菌株を供試したが、用いた2菌株でも結果が異なるものが多く認められたことから、他の菌種で同様の試験を行うことも、顔料の種類と抗カビ性を一般化する際に必要な研究であると考えられる。また、今回の試験では、絵具を濾紙に塗布し、酸化重合で固化させたものを試料とした。故に、油彩画の支持体を厳密に再現したものではない。一般的な油彩画の支持体と近い条件、例えば、試料の支持体を濾紙ではなく、麻布とした場合や、支持体に膠で前塗りを行った場合などには、大きく異なる結果が得られる可能性に留意する必要がある。

謝辞

本稿の発表についてのご理解とご承諾を賜りました、油彩画の所蔵者である臼井恵二様に心から御礼申し上げます。また、データ作製にご協力いただきました、東北芸術工科大学の佐川朋子氏と吉澤実優氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 相馬静乃、佐藤嘉則、米村祥央：油彩画に発生したカビの同定と各種顔料における抗カビ性評価、保存科学、57、133-144 (2017)
- 2) 福田安住、上野淑美、橋本一浩、川上裕司：油絵具とアクリル絵具の色材ごとのカビ繁殖比較、文化財保存修復学会 第32回大会研究発表要旨集、文化財保存修復学会、(2010)
- 3) ホルベイン工業(株)：絵具の科学、中央公論美術出版、(1994)
- 4) ホルベイン工業(株)：絵具の辞典、中央公論美術出版、(2010)
- 5) 宇田川俊一、椿啓介、堀江義一、三浦宏一郎、箕浦久兵衛、山崎幹夫、横山竜夫、渡辺昌平：菌種図鑑 上・下、講談社 (1987)
- 6) 新井英夫：紙質類文化財の保存に関する微生物学的研究 (第1報) 紙の褐色斑 (foxing) から糸状菌の分離、保存科学、23、33-40 (1984)
- 7) Tamura M., Kawasaki, M. and Sugiyama, J., Identity of the xerophilic species *Aspergillus penicillioides*: Integrated analysis of the genotypic and phenotypic characters, The Journal of General and Applied Microbiology, 45, 29-37 (1999)
- 8) Ohtsuki, T.: Studies on the glass mould V. On two Species of *Aspergillus* Isolated from Glass, The botanical magazine, Tokyo, 75, 436-442 (1962)
- 9) 村上浩二、岡野雅子、斎藤裕子、今村友紀、高橋和宏、岩路仁：カビに侵食された油彩画の断面微細構造、日本防菌防黴学会誌、42、日本防菌防黴学会、(2014)
- 10) ホルベイン工業(株)：絵具の科学、中央公論美術出版、(1994) ホルベイン工業(株)：絵具材料ハンドブック、中央公論美術出版、(1997)
- 11) マツダ油絵具カラーチャート：<http://www.matsuda-colour.co.jp/product/artistoilcolor.html> (2019年1月8日確認)
- 12) 桑原利秀、安藤徳夫：顔料及び絵具、共立出版、(1972)

- 13) 高島浩介：かび検査マニュアルカラー図譜、テクノシステム（2002）
- 14) White T.J., Bruns T., Lee S., Taylor J.: Amplification and direct sequencing of fungal ribosomal RNA genes for phylogenetics. *In*: PCR Protocols: a guide to methods and applications. (Innis, M.A., Gelfand, D.H., Sninsky, J.J., White, T.J., eds). Academic Press, New York, USA: 315-322 (1990)
- 15) Altschul, S.F., Madden, T.F., Schäffer, A.A., Zhang, J., Zhang, Z., Miller, W., Lipman, D.J. : Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs. *Nucleic Acids Research*, 25, 3389-3402 (1997)
- 16) Kumar S., Stecher G., and Tamura K.: MEGA7: Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 7.0 for bigger datasets. *Molecular Biology and Evolution* 33, 1870-1874 (2016)
- 17) Saitou N., Nei M.: The neighbor-joining method: A new method for reconstructing phylogenetic trees. *Molecular Biology and Evolution* 4, 406-425 (1987)
- 18) Felsenstein J.: Confidence limits on phylogenies: An approach using the bootstrap. *Evolution* 39, 783-791 (1985)

キーワード：油彩画 (oil painting)；顔料 (pigments)；抗カビ性 (antifungal activity)；アスペルギルス ペニシリオイデス (*Aspergillus penicillioides*)；アスペルギルス ビトリコラ (*Aspergillus vitricola*)

Antifungal Activity Tests of the Basic Materials Used for Oil Paintings

SOMA Shizuno*, SATO Yoshinori and YONEMURA Sachio *

As previous studies have presumed that outbreak of molds on oil paintings selectively develop depending on color, the present study investigated the difference of development under antifungal testing using pigments and mediums.

The results have shown that pigments containing cobalt and zinc as major components have higher antifungal ability compared with oil painting samples that are applied only with mediums. Furthermore, this study suggests that mediums used in oil paintings are resistant to molds, and thus application of corresponding vehicles could alleviate antifungal activity.

Previous experiments using commercially available paints have proven that the types of mediums and mixing ratio change depending on the pigment used. Nonetheless, evaluation of each pigment regarding their antifungal ability was understudied, even within the area of study. However, this research enabled to show that some types of pigments could facilitate or inhibit mold development.

As pigments are usually mixed when applied to oil paintings, further research could be done on the antifungal ability of mixed pigments. Additionally, this research was conducted using fungal strain isolated from real oil paintings, but different results have been shown from many of them. Therefore, additional experiments using different bacterial strains could be conducted in order to further understand the relation between types of pigments and their antifungal ability.

*Tohoku University of Art & Design