

〔報文〕 燻蒸製剤による金属表面の外観変化 — 評価手法の検討 —

神谷 嘉美*・加藤 寛・佐野 千絵

1. はじめに

臭化メチル・酸化エチレン製剤（商品名 エキボン）は、1960年頃から文化財燻蒸製剤として用いられてきた。しかし第9回モントリオール議定書締約国会議において、2005年に臭化メチルの製造・使用を全廃することで合意され、殺虫成分として混合されていた臭化メチルは使用できなくなった。これを受けて現在はIPM（総合的有害生物管理）法に則り、代替手法への転換が進められている。今こそ、文化財の新しい生物被害防除法の確立に向けて、文化財を害虫から守るために行われてきた「ガス燻蒸」という処置を再び見直す時期といえる。特にエキボンの燻蒸処置に依存してきた近年の生物被害対策について、薬剤がもたらす各種材質への影響を評価していくことは、新しい薬剤の開発・製造や使用する際の一指標として意味がある。

文化財の材質に及ぼす燻蒸剤の影響に関して、森らは金属（金、銀、銅、鉄、亜鉛、錫、鉛、アルミニウム、アンチモン）板への影響¹⁾、顔料・染料への影響²⁾を肉眼・顕微鏡などを用いて、燻蒸を行っていない無処理の試料と比較している。結果として、一般に金属は燻蒸剤の影響を受けやすいと報告し、諸種の顔料に対しては臭化メチルによる薬害はほとんど認められないとした。一方でいかなる金属に対しても共通に使用できるまったく安全な燻蒸剤というもの存在しないとしながらも、一般的に金属に対して影響が少なく使用可能な燻蒸剤はフッ化スフルリル・臭化メチルなどである³⁾と述べている。また木川らも複数の薬剤を使用して影響を目視により判断し、臭化メチルによる銅、鉄、亜鉛、鉛、アルミニウムの変化は見られなかった⁴⁾と報告している。

しかしながら前報⁵⁾では、漆芸技法に用いられる金属（5種：鉛、錫、銀、銅、鉛錫合金〔ハンド〕）に対して3種類の表面加工方法の試料を作成して、臭化メチル・酸化エチレン製剤の燻蒸による残留の影響を色彩変化から検証した結果、大まか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た。森は、文化財に及ぼす影響が混合燻蒸剤によってもたらされた場合は、その大半を占める臭化メチルと同様であると見なしてよい³⁾と述べている。これにない解釈すると、高濃度のガス曝露による促進劣化試験ではなくとも、臭化メチル混合製剤の燻蒸処置によって、金属の表面が変化する可能性はあると判断できる。ただし前回は正反射光を含まない測定方法から、大まかな外観の変化を捉えようと試みたが、色彩測定だけでは、非常に高光沢である金属試料の場合、測色値と視覚的的属性との関連は乏しいものとなる⁶⁾。色彩測定では一側面から変色の傾向を捉えたにすぎず、評価手法の検討は課題となった。

漆工芸品に用いられている金属部分の腐食が一部異常だ、という指摘が近年目視から観察されているが、これは目視観察時の「見え〔視覚的的属性〕」の印象をいかに測定値へ反映させられるか、という課題を浮かび上がらせた。非破壊・非接触分析が中心となる文化財分野では、目視による材質調査は欠かせない重要な評価手法である。しかし観察者によって異なる色に見えるなど、視覚の個人差による問題^{7,8)}がある。このような目視評価と計測値の「見え」の差異に関する研究は、金属の質感をもつ塗料の色彩管理分野に見られる⁹⁻¹¹⁾が、燻蒸による影響の報告の多くが目視による評価を中心に行ってきたことから、我々は色彩や光沢感など目視

*明治大学大学院理工学研究科博士後期課程

的評価手法に基づく情報によって、ある程度の金属変色の傾向を見出せる可能性があると考えている。

そこで今回、文化財燻蒸薬剤によって誘発される長期的な変化について、目視的手法から把握することを目的とし、光沢と色彩の測定により検討した。前報で使用した鉛、錫、銀、銅、ハンダの5種類の金属試料を対象とし、表面の加工方法が異なる場合の影響と、保管中の残留濃度が異なる場合の影響について、視知覚的属性の変化の傾向を考察した。なお本稿においては、金属試料の外観変化に伴う化学反応等の原因追及は一時保留とし、視知覚的属性に影響を与える色彩と光沢の変化について検討した結果を報告する。

2. 実験⁵⁾

本実験では収蔵庫保管中の燻蒸処置を想定し、保管中の残留ガスの影響を検討するよう計画した。引き出し等きっちり閉まった状態で燻蒸処置が行われた場合、ガスの残留した密閉空間に作品は保管されることになる。低濃度の燻蒸処置とはいえ、残留ガスの影響を長期にわたり受け続けた場合に、どの程度の変化が現れるのか比較できるように実験を組んだ。また、一般的に金属は時間の経過に伴い酸化などで錆びていく。そこで清浄な空気環境に保管していた場合、色彩や光沢の変化はどれほどの差となるのかを観察するため、金属の経年変色を想定した試料も検討した。

2-1. 試料

以下の試料を用意した。不純物や加工方法による差異などがもたらす、試料作製時の固体差が大きくなるので、全ての試料片は同時に作製し、同一環境において保管していたものを使用した。

① 未燻蒸試料

- (1)未燻蒸（参照）：各種試験片と同時に作製した試料の錆を除去した初期値測定用の試料片
- (2)未燻蒸（2年）：ガス燻蒸を行わず、清浄な空気環境にて2年近く保管した試料片

② 燻蒸試料

- (1)燻蒸（2年）穴あき：燻蒸後2年近く、穴あき容器中にて保管した試料片
- (2)燻蒸（2年）密閉：燻蒸後2年近く、密閉容器中にて保管した試料片

試料および燻蒸処置の詳細については前報⁵⁾に記載しているので以下に要約する。金属種は鉛、錫、銀、銅、鉛錫の合金〔ハンダ〕の5種類、試料寸法:30mm×60mm、試料厚は0.8mm（金属試料作成は榊大淵銀器へ依頼）とした。表面加工はロール/無地仕上げ、ロール/岩石仕上げ、ハンマー仕上げの3種類を行った。今回の測定で用いた未燻蒸試料は、未曝露の試験片を同一環境で空気を遮断し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。

薬剤濃度は殺菌仕様（20℃で100g/m³、48時間処理〔標準処理〕）とし、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%を混合した薬剤の商品名（液化炭酸（榊製））を使用した。20℃、60% RHに設定した恒温恒湿器に、一晩放置し恒量とした。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、実際の収蔵庫燻蒸を模倣した。

2-2. 試料の保管

試料は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て箱に入れ、約2年の間室内にて暗置保管とした。穴あき容器での保管は、残留ガス濃度が少なくなっ

ていく。一方で穴なし容器での保管は、燻蒸後のガス抜きがうまくいかずに残留した状況の再現を試みている。燻蒸ガスの残留量や低濃度による長期曝露の報告例は多くない¹²⁾ため、異なる2種類の容器を用いることにより、金属文化財を想定した試料表面の変化を観察した。

長期間の日時経過による変化の観察を行う場合、試料に他のガスの影響が少ない清浄な空気中での保管を理想とする。長期間の保存場所の選定は、これまでの環境調査から他の汚染ガスの影響をもっとも受けにくいことが分析で判明している東京文化財研究所内実験室の一角とした。とくに金属に大きな影響を与えるギ酸・酢酸といった酸性物質の発生がない点については、大気分析も併行して実施し監視した。夏場の温湿度の急激な変動の少ない環境で、常温(13～27℃)での保管となった。また、收藏されている漆工芸品の金属部分に関する指摘に端を発する研究であるため、同時に作製の各種金属試料(保管容器2種)1セットを、木材内装の收藏庫内で保管しているが、本報告では触れていない。

2-3. 試料表面の評価手法

本試験では、金属表面の変化の評価に関する過去の研究^{1,2,4,13)}や日本工業規格¹⁴⁾や、前報では用いていない装置による測定を試みていることから、燻蒸処置を行った各種試験片と同時に作製した試料を参考試料として使用した。この初期値測定用の試料は有機溶剤で錆の除去を試み、燻蒸試験を開始する前の性質を代表するよう、比較対象物と近い加工表面を持つ試料を選定した。約2年の長期保管による金属表面の経年変色を観察するため、未燻蒸のまま約2年保管していた試料と燻蒸試験を行った試料との比較を行った。

2-3-1. 表面観察

表面の加工によって、金属表面にはどのような変化が生じるのかを把握するため、DIGITAL MICROSCOPE VHX-200, PROFILE MEASUREMENT UNIT VHX-S15, レンズVH-100(全てKEYENCE製)を使用して、未処理試料の表面状態を100倍にて観察¹⁵⁾した。岩石加工やハンマー加工による凹凸の激しい表面に関して、通常の観察では位相差というべき焦点の差が生じた。しかし本研究に使用した装置には、焦点の異なる観察面に対し下層から上層までの距離を記憶させ、その距離間で記録した数十枚という画像を自動合成させる機能がある。

2-3-2. 色彩¹⁶⁾の測定

前回の色彩測定には、目視に最も近いといわれる視覚的な測定、つまり試料から正反射光を除外して、人間の眼で観察するのと同じように計測する単方向照明方式で行った。そこで今回は、試料表面に凹凸がある点と、高い反射率をもつ試料片が多い点から、拡散照明(積分球)方式が適していると判断して、d/8(拡散照明・8°受光方式)光学系を採用しているSPECTROPHOTOMETER CMS-500(村上色彩研究所製)を用いた。測定条件は色彩管理において一般的に使用される、D65光源および視野角条件10度とし、視知覚的な印象との相関性が高い正反射光を受光するSCI方式によって定量化を試みた。ブランク試料との色彩変化は、CIE1976L*a*b*色差式およびL*C*H*色差式¹⁷⁾を用いて求めた。測定は各試料1枚につき3回行い、その平均値を算出した。

2-3-3. 鏡面光沢度¹⁸⁾の測定

視知覚的属性の変化に影響を与える要素として、色について重要な属性となるのは光沢であり、光沢は反射光がどの方向にどの程度の強さで分布しているかによる角度特性に起因し

ている¹⁹⁾。そこで鏡面反射率(20度測定)により測定を試みていたが、非常に高光沢の試料片が多いために、測定不能の数値を示したり、測定値が安定しなかったりという問題点があった。そこで正式な測定方法¹⁸⁾ではないが、鏡面光沢度の基準となるガラス表面(可視波長範囲全域にわたり屈折率1.567)の値を1/10に落として、Gs(20°)法の測定を行った。測定装置はPORTABLE GLOSSMETER GMX-202(村上色彩研究所製)を用いて、6回測定した値から平均値を算出した。

なお本研究では視知覚的属性的変化に関して、外観変化の測定値から考察するため、有機溶剤によって錆の除去を試みた初期値測定用試料、燻蒸処置を行わず約2年間保管していた未処理試料、エキボン曝露後に穴あき容器で約2年間保管した試料、エキボン曝露後に密閉容器で約2年間保管した試料という4種類の金属片を使用して比較した。

3. 結果と考察

3-1. 表面の形状観察

仕上げ方法の違いによって金属表面がどのように変化するかを調べるために、銅試料の表面を(A)ロール/無地仕上げ、(B)ロール/岩石仕上げ、(C)ハンマー仕上げという3種類の加工を行い、その表面状態をマイクロSCOPEで観察した(写真1)。写真1中に引いてある点線で輪切りにした場合の断面の形状は、高さデータの波長から図化した(図1)。

加工法ごとに表面を観察していくと、ロール/無地仕上げはロールで伸ばした際についたと思われる縦線が、長く細かく走っている。特に銅試料のロール/無地仕上げをした金属片は、限りなく鏡面に近い状態であるが、100倍で観察すると、実際には無数の傷があるとわかる。ロール/岩石仕上げは深度合成機能のないマイクロSCOPEで観察すると、焦点は合にくいいため、試料表面の凹凸は激しいものと予想された。一方、目視での凹凸感と異なる印象となったのが(C)ハンマー仕上げであった。実際の試料を手にとると、ハンマーで叩く際に生じる凹みがくつき

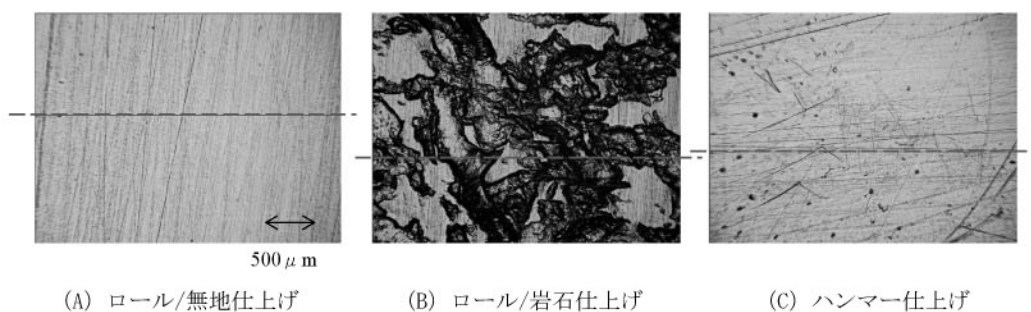


写真1 銅試料(未燻蒸)の加工ごとの表面状態

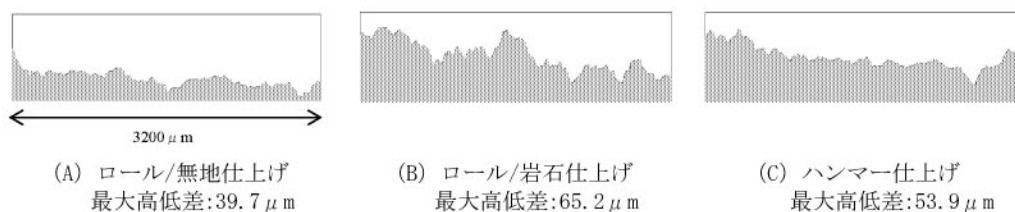


図1 銅試料(未燻蒸)の加工ごとの断面状態

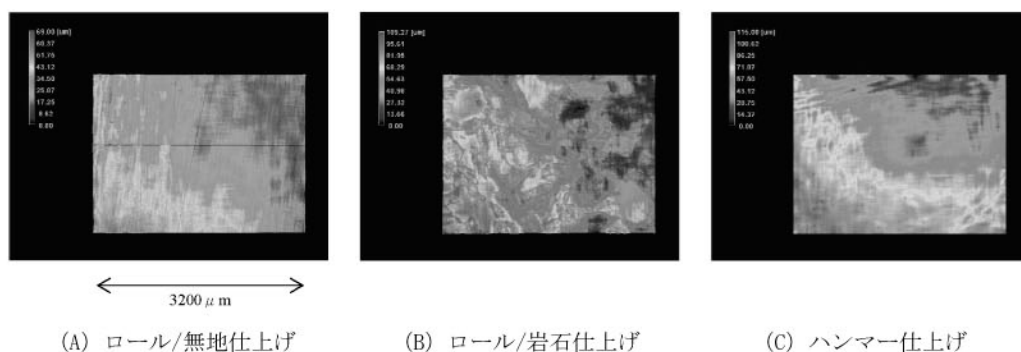


図2 銅試料表面に現れる加工ごとの高低差（高→赤，低→青）

りとなっているのだが、今回の表面観察では（A）ロール/無地仕上げに近い状態に見える。しかしハンマーがあたっている部分と推測できる部分には、不規則に走る短く細かい傷が観察された。また（A）と違う点として、ホール状のものが無数見られた。これは短い傷の周辺に分布しているように見受けられ、おそらくハンマーが試料に接触する際の物理的衝撃によって生じたものと推察する。

次に得られた高低差のデータによって、銅試料表面の画像を色分けした（図2）。試料の厚みは全て0.8mmとしてあるが、（A）ロール/無地仕上げ試料にもわずかな高低差をみることができ。ロールでの圧延により、高低のつき方は比較的縦長に伸びている。（B）ロール/岩石仕上げの試料表面は表面や断面の観察から、大きな高低差や荒れた状態を確認できるものと予想したところ、その通りの画像を得られた。他の加工に比べ最も高低差があり、凹凸のばらつきは不均一に分布している。（C）ハンマー仕上げ試料は、表面観察よりもはっきりとハンマーで叩いた後が観察できた。ハンマーによって円形上に凹みをつけられた試料の様子が非常によく現れている。したがって表面観察だけでは判断しきれなかったが、写真1（C）で観察されていた短い傷跡・それらの周辺に分布するように見られた小さなホールは、図2（C）よりハンマー接触に起因したものであろう。

3-2. 色彩の測定

色彩測定の結果については、銅、錫、鉛、銀、鉛錫の合金〔ハンダ〕の各変化を、偏色判定グラフにして加工別に図3としてまとめた。初期値測定用試料〔未燻蒸（参照）〕の計測値を基準として、各種金属試料の測色値を示した。図は上段から銅、錫、鉛、銀、ハンダの順で並び、縦方向では左の列から、ロール/無地仕上げ、ロール/岩石仕上げ、ロール/ハンマー仕上げとなるようまとめた。当初から予想していた通り、ロール/ハンマー仕上げに関しては、ハンマー跡の分布の差は試料片ごとに避けがたく、計測値に実際の色味が反映されにくい結果となった。大きな変色をみせた鉛試料のみ、唯一測定値の方向性と目視での印象は一致した。そのため以下の検討は、ロール/無地仕上げ試料とロール/岩石仕上げ試料を中心に考察する。

最も影響を受けやすいとの報告がある銅について見ると、燻蒸した試料の色差が大きくなった。ロール/無地仕上げの場合では、未燻蒸（2年）の ΔE^* =8.58に比べて、燻蒸（2年・穴あり）は ΔE^* =12.92、燻蒸（2年・密閉）は ΔE^* =14.74という結果となった。ロール/無地仕上げとハンマー仕上げでは未燻蒸（2年）と比較して、明度の低下・彩度の増加が観察された。保存

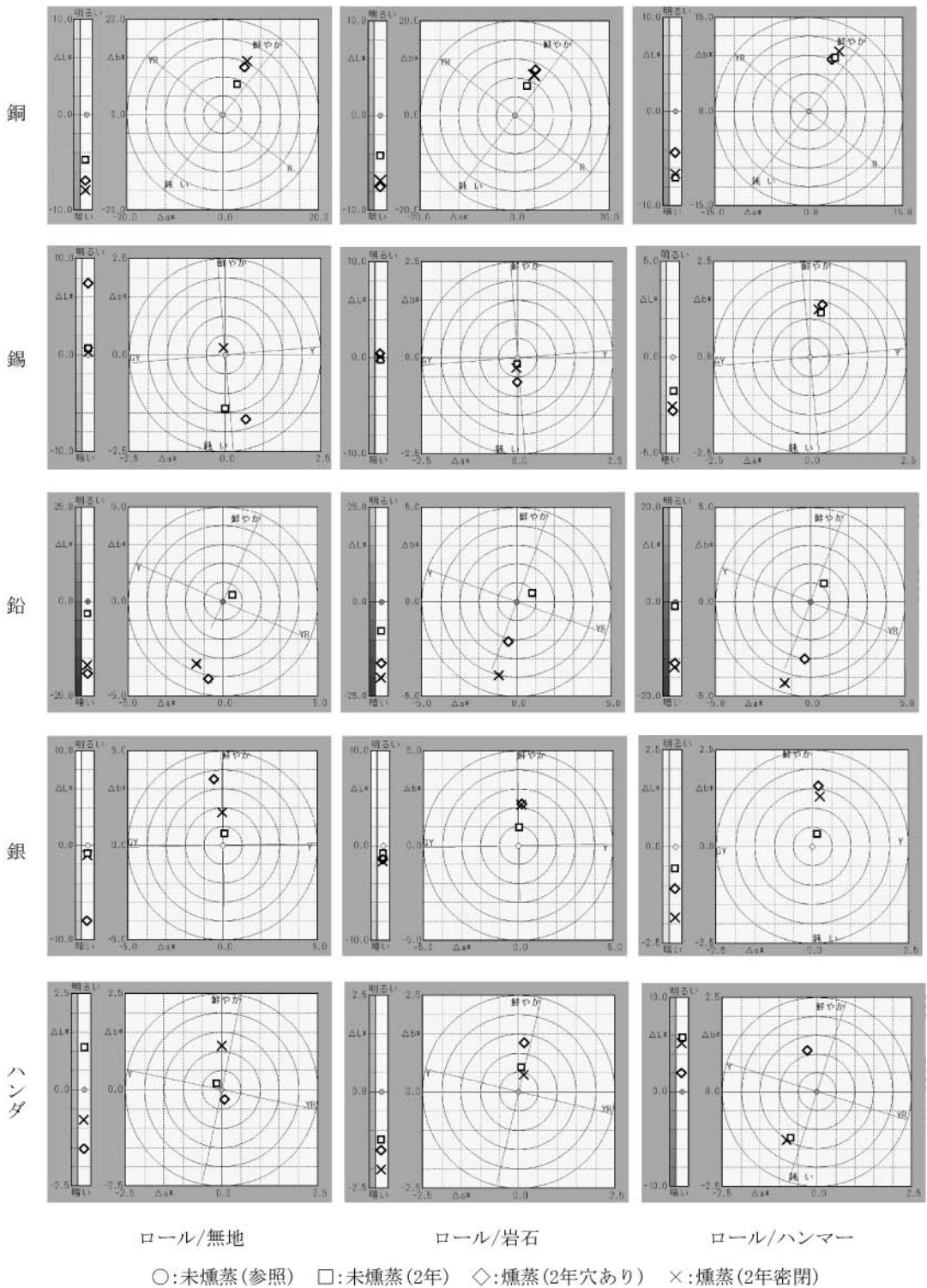


図3 金属種ごとの色彩の変化 (加工別)

容器の種類としては密閉、穴ありの順に変色している。前報では目視で変色に気づくほどの差に思えなかったが、約2年経った試料とブランクを並べると、赤み・黄色み成分が増加していると感じられる。特にエキボン燻蒸した試料2種は、かなり色味が強くなっていると認識でき、色の鮮やかさの増加という測定値にもよく反映されている。

錫については、先行研究の通り¹⁾銅試料よりも変化は小さい。しかし燻蒸した穴あり容器保管の試料には未燻蒸(2年)の試料と比較して、明度や赤み・黄色み成分が上昇する傾向となった。穴あり保管の場合に変化が見られる要因としては、酸素や空気中の水分の影響が大きいと推定される。ロール/ハンマー仕上げに見られる黄色み成分の増加は、視覚的にとらえられない程度のものだが、森らが指摘した褐色の錆¹⁾の発生に起因する可能性もある。ただし銅試料に現れたような臭化メチル・酸化エチレン製剤の燻蒸の有無による変色、という現象はほとんど見られない。未燻蒸の新しい試料に比較すると色は変化しているものの、長期間の保管によって錫そのものが変色している可能性が高いのではないかと推定される。

鉛については、加工別に見ても明度が大きく低下する傾向にあり、燻蒸した試料は明らかな変色を見せている。前回の色彩測定では、燻蒸前後の差がほとんど認められない程度の数値あったが、今回の計測値から残留製剤による影響が一番大きいと判断できる。三種類の加工に関係なく、未燻蒸(2年)試料では赤み・黄色みの増加が見られたが、燻蒸した試料では逆の色合い(緑・青み)へと変化していた。ロール/無地仕上げの場合を詳しく見ると、未燻蒸(2年)の $\Delta E^* = 3.14$ に比べて、燻蒸(2年・穴あり)は $\Delta E^* = 19.68$ 、燻蒸(2年・密閉)は $\Delta E^* = 17.41$ という結果となっている。燻蒸した後に穴あき容器へ保管していた試料が最も大きな変化となり、青みの増加が目視からも感じられた。ロール/岩石仕上げ試料とハンマー仕上げ試料では、無地仕上げ試料とは異なり、燻蒸(密閉) > 燻蒸(穴あり)となっている。またハンマー仕上げという加工において鉛試料は、他の4金属種に比べ、目視の印象をよく反映した結果となっている。燻蒸した試料に強く現れている明度の低下や、未燻蒸(2年)よりも変色している状態が計測値からも十分読み取れる。

銀に関してはほぼ影響がないと前報で報告したが、2年経過した試料を目視から観察すると、錫より変化していると判断できる。燻蒸の有無で比べると、若干エキボン燻蒸を行った試料片に変色傾向が見られた。やや白色度が増し、黄色みが増加していると分かる。特に穴あり容器にて保管した試料に、黄色み方向への変化は強く現れていた。前回の色彩測定では、ハンマー仕上げは、未曝露試料に比較して色差が大きく計測されたため、鉄製ハンマー使用による不純物混入の可能性もあると考えたが、正反射光を除去した際の影響が計測値に関与していただけであったと思われる。

先行研究^{1)~4)}であまり取り上げられない金属であるハンダは前報と同じく、色差、明度ともに大きな変化はないと判断できる。

以上の色彩測定からは、先行研究¹⁾で言われていた銅 > 錫、鉛 > 銀とはやや異なる結果となった。特に影響のほとんどない¹⁾と報告されていた銀試料において、わずかながらも変色の可能性を見出した。

3-3. 光沢の測定

図3として、測定の結果をまとめた。これはブランク試料の計測値を基準として、各種金属試料の光沢値から残存光沢率を算出した。上段から銅、錫、鉛、銀、ハンダの順で並べ、縦方向では左の列から、ロール/無地仕上げ、ロール/岩石仕上げ、ロール/ハンマー仕上げとなるようまとめた。加工ごとの棒グラフは、左端から「未燻蒸(参照試料)」、「未燻蒸(約2年経過)」

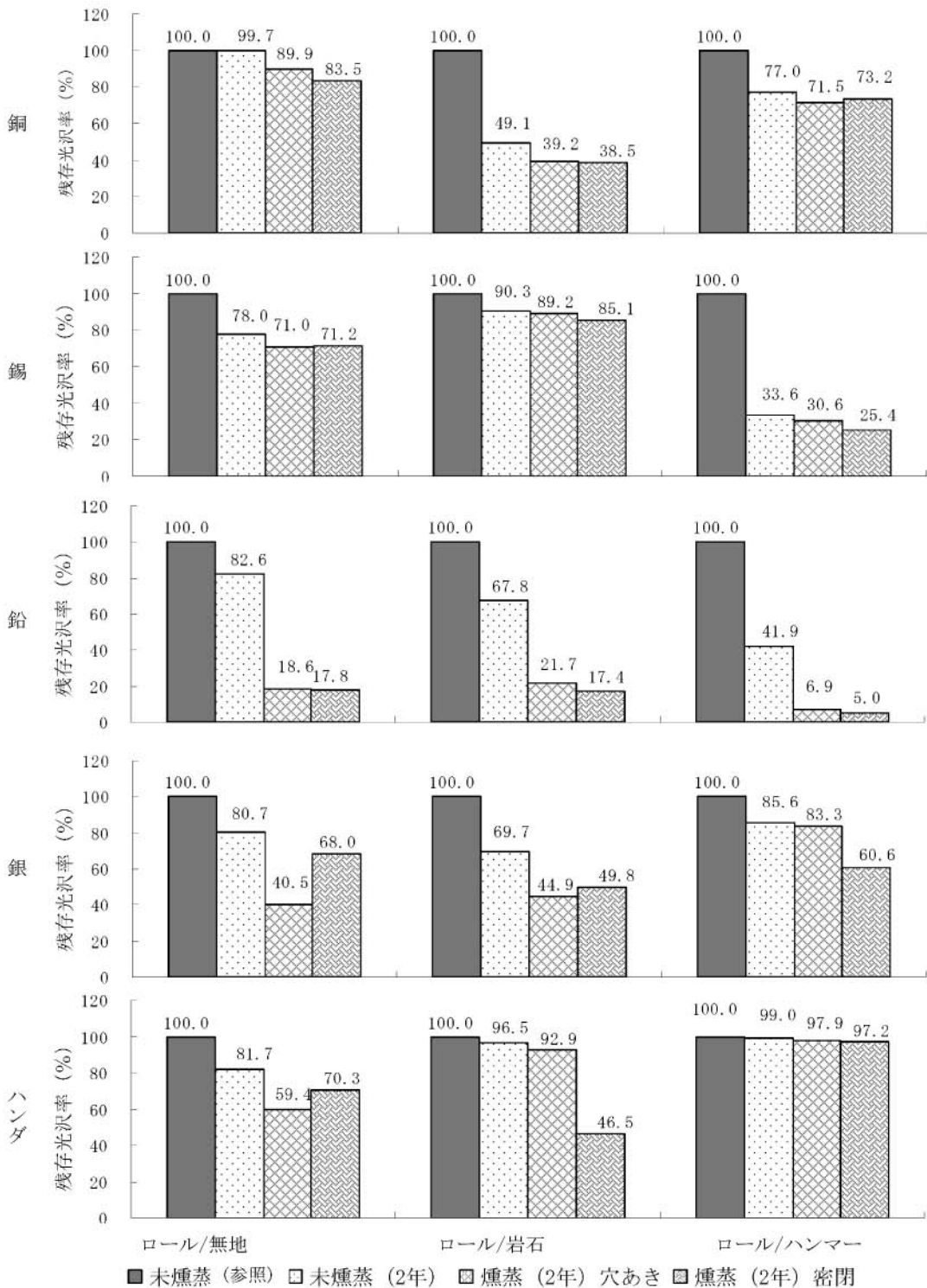


図4 金属種ごとの光沢の変化 (加工別)

「燻蒸（約2年穴あり容器にて保管）」、「燻蒸（約2年密閉容器にて保管）」という順番にて示している。

既述したように、従来の目視による判定では影響を受けやすいと報告されてきた銅試料は、「光沢」という属性に限ってみると、燻蒸による影響は色彩と比べて小さい。特に高濃度での燻蒸では光沢が減少するという報告³⁾もあるが、今回のような低濃度での燻蒸処置においても、加工ごとに比較すると、2年経過した未燻蒸の試料より10%近く、燻蒸した試料の光沢は低下した。ロール/岩石仕上げの試料では、燻蒸の有無に関わらず、約2年経過しただけで光沢が半分以下になっている。

錫試料では、色彩測定の結果と同じく、銅試料よりも変化は小さいものとなった。ただし色彩の変化とは逆に、密閉容器にて保存した試料のほうが光沢の低下傾向にある。またロール/無地仕上げよりも、ハンマー仕上げの試料に光沢の大きな減少が見られた点も、色彩変化とは異なっている。

最も注目すべき結果となったのは、鉛試料である。目視による判断や色彩変化から予想される以上の差異が現れた。全ての加工法において、燻蒸後の試料片には極端な光沢の低下が引き起こされ、保存容器で比較すると、密閉容器保管は穴あき容器保管よりも光沢に影響が出やすい。特筆すべき点として、鉛試料は燻蒸した後、時間が経過するほど変色が進み、光沢の低下を目視でも感じられるまでになっていた。2年経過した未燻蒸の試料と比べ、ロール/無地仕上げでは64%、ロール/岩石仕上げでは46%ほどの光沢の減少を見せた。鉛の変色は銅よりも小さい¹⁾と報告されてきたが、先行研究の多くは燻蒸試験を行ってから短期間での評価^{1,2,4,5)}だったため、本結果とは異なると考えられる。

銀試料でも長期的な観察によって、燻蒸処置が誘発する変化の可能性を見出した。燻蒸した後、穴あき容器に保存した試料の光沢が最も低下し、他の金属種と異なる結果となった。これは長期間の保管で薬剤の影響を受けて変色しただけでなく、酸素や空気中の水分の影響も受けやすくなり、酸化が進み光沢が落ちたと評価できる。湿度が高いと金属に影響を及ぼすだけでなく、燻蒸剤の化学的影響を助長する可能性もあることから、乾燥剤をいれたデシケーター内で長期間保管した場合での結果と比べることを今後検討したい。

ハンダ試料に関しては非常に柔らかい材料であるため、試料作製や調整の際に生じたと思われる接触跡が各試料にみられた。このため光沢の測定に一定の方向性を見ることは困難であった。

4. 結論

本研究は前報⁵⁾に引き続き、3種類の表面加工を行った5種類の金属に対して、臭化メチル・酸化エチレン製剤の燻蒸処置を行うことで生じた影響を色彩および光沢の変化から検証した。その結果、これまで影響の少ないとされてきた銀・鉛・錫にも、燻蒸処置により引き起こされたと考えられる変色傾向が見られた。色彩のみではなく光沢の変化と併せて比較することで、臭化メチル・酸化エチレン製剤の燻蒸処置後に、金属材料の外観が変化する傾向は前報⁵⁾より強く現れたといえる。金属に及ぼす燻蒸剤の影響についての先行研究は、高濃度での促進劣化試験¹⁾や、短期間での評価^{1,2,4)}が多かった。しかし2年以上経過した場合、取蔵庫内でも塩化物や硫化物による腐食の報告²⁰⁾があるように、本研究の結果でも、臭化メチル・酸化エチレン製剤の燻蒸試験後2年近く時間の経過した試料には、金属表面に何らかの化学的变化を誘発している可能性を見出した。特に高濃度の燻蒸による促進劣化試験によって報告された、銅>錫、鉛>銀という変色の傾向と、今回の結果である鉛>銅>錫、銀>ハンダという変化はやや

異なり、長期影響と短期影響の差という点で今後の検討を要すると考えられる。しかし、金属種によっては、ただ一回の臭化メチル・酸化エチレン製剤の燻蒸処置を行うだけで汚染因子の影響を受けやすくなることが明らかとなった。燻蒸処置の引き起こす長期的な変化の可能性は森も危惧¹⁾していたが、今回のような低濃度の燻蒸処置でも金属表面に変化をもたらした結果を見ると、薬剤の評価試験で長期的な検討の必要性を再確認した。

また本研究では、燻蒸処置を行った金属試料を清浄度が確認できている実験室内にて約2年暗置保管したが、通常の収蔵庫等室内では、室内の汚染度は屋外の10分の1になる²⁰⁾もの室内にも屋外と同じオーダーで存在する窒素酸化物²⁰⁾などや建材由来のギ酸・酢酸などの汚染因子の影響、収蔵庫内でも塩化物や硫化物による腐食の報告²⁰⁾があるように、各種汚染物質の影響を受ける可能性は否めない。さらに汚染物質等大気ガスの化学組成を監視しながらの収蔵庫内での劣化機構の究明などは今後の課題となる。またハンマー仕上げのように、表面の加工による試料差によって測定しにくいものもあり、現在、同一試料の経過の観察を行っている。

薬剤の開発や製造・使用を判断する際には、促進試験や短期間での評価を行うだけでなく、長期的な影響を評価する試験を併行して行うことは必要である。また表面状態の観察を目視によって評価することはもとより、その他複数の評価手法を併用しながら、変色の傾向を把握していくことが重要である。

本研究はプロジェクト研究「伝統的修復材料及び合成樹脂に関する調査研究」、プロジェクト研究「文化財の生物劣化対策の研究」の下で行ったものである。

謝辞

本研究における測定に関して、東京都立産業技術研究センターの木下稔夫氏にご指導していただき、エキボン燻蒸試験に関しては液化炭酸株式会社の木村広氏に、試料片の種類に関して北村昭斎氏に、ご協力、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) 森八郎: 第3節文化財に及ぼす燻蒸剤の影響, 文化財の虫菌害と保存対策, 230-237 (1987)
- 4) 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, 富田文四郎: 各種防虫剤, 防霉剤, 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)
- 5) 神谷嘉美, 加藤寛, 佐野千絵: 漆芸技法に用いられる金属への文化財燻蒸剤の残留影響評価-臭化メチル・酸化エチレン製剤の影響-, 保存科学, 45, 187-194 (2006)
- 6) 『色彩管理の基礎』, 財団法人日本色彩研究所編, 日本規格協会, 90-96 (1993)
- 7) 中野靖久: 等色関数の個人差による色の見え方の問題, 光学, 34, 6, 282-290 (2005)
- 8) 矢口博久: 明るさ分感度の個人差, 光学, 34, 6, 306-310 (2005)
- 9) 野村英治, 平山徹: ミクロ光輝度の官能評価と画像計測, 塗料の研究, 132, 22-35 (1999)
- 10) 平山徹, 山長伸, 蒲生真一: ミクロ光輝度の官能評価と画像計測 (第2報), 塗料の研究, 132, 22-35 (1999)
- 11) 川口洋一, 高橋輝好, 山長伸: メタリックカラーにおける質感再現方法, 塗料の研究, 145, 14-21 (2006)

- 12) 佐野千絵：博物館・美術館等の空気汚染—研究の現状と課題—，文化財保存修復学会誌，46，123-131（2002）
- 13) 江本義理，門倉武夫：文化財保存環境としての各地の大気汚染度の測定結果（第5報），保存科学，3，1-22（1967）
- 14) JIS Z 2381：大気曝露試験方法通則（2001）
- 15) JIS Z 2290：金属材料の高温腐食試験方法通例（2004）
- 16) JIS Z 8722：色の測定方法 - 反射及び透過物体色（2000）
- 17) JIS Z 8729：色の表示方法 - L*a*b*表色系及びL*u*v*表色系（2004）
- 18) JIS Z 8741：鏡面光沢度 - 測定方法（1997）
- 19) 瑛二郎：材料分析・測定装置（14）光沢計，材料技術，5，12，24-28（1987）
- 20) 江本義理：汚染空気による生成物の分析：保存科学，8，29-38（1972）

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

Change in Appearance of the Surface of Metals Fumigated with a Mixture of Methyl Bromide and Ethylene Oxide: A Study of Its Evaluation Method

Yoshimi KAMIYA^{*}, Hiroshi KATO and Chie SANŌ

A fumigant has been widely used as a measure to eradicate insect pests. The production of methyl bromide, which has been frequently used for fumigation in the field of cultural properties for about 30 years, was stopped in 2005 in Japan. Now it is necessary to evaluate the effect caused by its use on cultural properties in past fumigation.

In this study, the effect of fumigation is evaluated by examining the appearance of color change on metal surfaces. 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. In order to examine the color change, evaluation method was conducted by a colorimeter and a gloss meter.

Though the metal samples were fumigated at low gas concentration, there was a change on the surfaces. This result shows that there is a possibility of color change on metal surfaces by exposure to fumigants regardless of residue over a long term.

^{*}Department of Science and Technology, Meiji University