

環境対応機能性フリット絵具に関する研究 (Ⅳ) 「硫化水素ガス反応特性について」

矢野 秀 樹^{1*}

森 秀 次^{2*}

中川 晴 雄^{3*}

山本 徳 治^{4*}

〔要 旨〕

この研究では、これまで扱った亜硫酸ガスや二酸化窒素のような主要な環境（大気）汚染ガスとは異なるが、生体的・局地的で極めて中毒性が高く強還元性の汚染ガスとして知られている硫化水素ガスと絵具との反応についてに検討した。

実験方法としては、硫化水素ガス反応装置を作成し、絵画絵具（環境対応機能性フリット絵具）や同描画試料などを対象に、それらの耐ガス特性などを求めた。実験条件は高湿度（99%以上）、高濃度（26vol%）の硫化水素ガス雰囲気であり、含鉛絵具や同絵具の描画試料の呈色変化を検討したところ、次のような結果となった。

①硫化水素ガスにより、全ての含鉛絵具試料のハンター白度（W）は、大きく低下し、変質（黒化）する。②絵具の変質（黒化）の程度は、その鉛含有量や粒度が異なるので一概に比較できないが、硫化水素ガス反応においても、環境対応機能性フリット絵具の変質（黒化）は少なく、絵具の種類により反応（安定）性に差があることが認められた。③描画試料については、同一組成の絵具であっても、粒径の大きい絵具で描画した試料の方が、変質（黒化）の程度は、大きく低下する。④硫化水素ガスによる変質（黒化）試料を集めて、粉末X線回折や蛍光X線分析などで反応生成物質を検討したところ、硫化鉛（黒色）や硫黄元素の存在が確認できた。従って絵具の変色（黒化）の原因は黒色の硫化鉛の形成によるものと思われる。⑤事例として温泉地において発生した絵画の変質原因を検討したところ、絵画の火山性硫化水素ガスへの暴露に伴う絵画に用いられた含鉛絵具表面における黒色の硫化鉛の形成によるものであることが推定できた。

なお硫化水素ガスは、火山活動や生体内活動・腐敗などの生物的原因によって偶発的、局所的に高濃度に発生する場合があることから、含鉛岩絵具や同絵具描画試料を扱う場合、その取り扱いや保存には、それらが硫化水素ガスに暴露しないように注意することが必要と思われる。

1 はじめに

* 環境対応機能性フリットに関する研究 (Ⅳ)

1 * 技術支援課専門員

2 * 酒井硝子株式会社部長（兼研究室長）

3 * ナカガワ胡粉絵具株式会社社長

4 * 京都府特別技術指導員

平成9～12年度の環境対応機能性フリット絵具研究においては、大気的主要な汚染ガスである亜硫酸ガスや二酸化窒素ガスの様な酸化性ガスに対する有鉛の試作フリット絵具（陶磁器、絵画用）の反応特性について検討した。その結果、陶磁器

表1 硫化水素 [hydrogensulfide] H₂S の主な特徴

<p>〈硫化水素の一般的特徴〉</p> <ul style="list-style-type: none"> • 火山ガスや鉱泉水に含まれ、硫黄を含むタンパク質の腐敗によって発生する。 • 無色、腐卵臭のある有毒気体で、目と皮膚を刺激する。 • 密度1.539 g/dm³ (0℃、1atm)、融点-85.5℃、沸点-60.7℃、臨界温度100.0℃である。 • 溶解度は255cm³/100 g 水 (20℃、1atm) で弱い2価の酸となる。エタノールに可溶である。 • 空気中で燃えると二酸化硫黄となる。 • 加熱すると400℃で分解しはじめ、1700℃で完全に水素と硫黄とになる。 • 還元性があり、空気中の酸素によって酸化され硫黄を遊離する。 • 適当な pH で金属塩水溶液に通じると各金属元素に特有な色の硫化物の沈殿を与える。 • 酢酸鉛 (Pb (CH₃CO₂)₂) 水溶液で湿した紙を黒変させ、硫化水素の検出に利用される。 <p style="text-align: right;">(理化学辞典より)</p>
<p>〈硫化水素の人体への作用〉</p> <p>(吸氣的)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 硫化水素は刺激性ガスで、ほとんどが呼吸気道を経て吸収され、急性の全身中毒症が起こる。 • シアン化水素 (猛毒) に匹敵する毒性がある化学性窒息性ガスである。 • 硫化水素の生体内酸化能力は大きく、血中ではたちまち消失する。 <p>(経口的)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 経口的に硫化水素や硫化物を摂取した場合は、生体中で急速に解毒されるので毒性は少ない。 • 腸管内でも硫化水素の発生があり、腸の蠕動 (ぜんどう) 運動をさかんにし便通をよくする効果がある。 <p style="text-align: right;">(産業中毒便覧より)</p>

絵具用に開発した高鉛の高化学的耐久性フリットを用いたフリット絵具が、これらのガス (亜硫酸ガス、二酸化窒素ガス) に極めて有効であるとの結論を得た。

この研究では、これまでのような主要な環境 (大気) 汚染ガスとは異なるが、生体的・局地的で極めて中毒性が高く強還元性の汚染ガスとして知られている硫化水素ガス (表1に特徴と人体への作用を示す。) について、硫化水素ガス反応装置を作成し、絵画絵具 (環境対応機能性フリット絵具) や同描画試料などを対象としてそれらの耐ガス特性などを検討した。

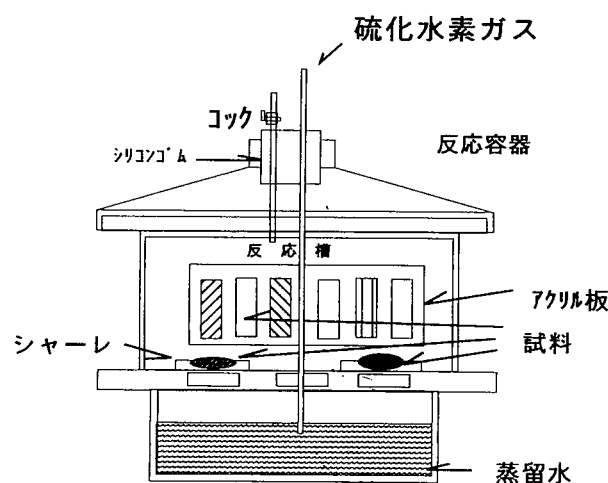
2 実験方法

2.1 硫化水素ガス処理及び各種機器分析

2.1.1 硫化水素ガス処理装置

図1に示す硫化水素ガス処理装置を作成して試料を反応器内に静置し、硫化水素ガス処理した。硫化水素ガスの処理条件は、硫化水素ガス源として和光純薬工業の固形硫化水素を80 g 使用した。

装置に用いた反応器の内容量は、4200mlであり蒸留水を400ml注入した。硫化水素ガスについては、固形硫化水素を加熱して、硫化水素ガスを発生させ、反応器内の空気を硫化水素ガスで置換した後、処理時間を測定した。なお、この研究における反



(ガス反応試験条件)
 硫化水素: 固形硫化水素 (和光純薬) 80 g 使用
 ガス置換及び測定: 反応器中の空気を硫化水素ガスで置換後反応時間を測定
 反応器内容量: 4200ml、蒸留水: 400ml
 硫化水素濃度: 約26vol% (硫化水素許容濃度: 0.001%)
 処理温度: 25℃ 湿度: 99%以上

図1 硫化水素ガス反応試験の概要

応容器内の硫化水素濃度は約26vol%（人の硫化水素許容濃度：0.001%）であり、処理温度は25℃、湿度は99%以上である。実験の概要を表2に示す。

2. 1. 2 粉末X線回折分析

反応生成物を粉末X線回折分析で同定したが、粉末X線回折分析（理学製ガイガフレックスRADⅢA使用）の測定条件は、Cuのターゲットを用い管電圧40KV、電流40mA、Niフィルタ、ステップ幅0.05度、検出器SCで、回折角度は、2度から70度の範囲である。

2. 1. 3 蛍光X線分析

絵具試料の構成元素については、蛍光X線分析法（理学製全自動蛍光X線分析装置3370型）で定性測定を行い確認した。測定は、アルミリングを用いた加圧成型法によるBからUまでの定性分析で、測定条件は、Rh管球（50KV、50mA）を用い分光結晶として重元素分析にはLiF、軽元素分析にはPET、RX40、RX50、RX70、Geを用

いた。特にNa、Mgの検出にはTAPを使用した。

2. 1. 4 粒度分析

絵具試料の適当量をビーカー（200ml）に分取し、蒸留水を添加して超音波により十分分散したうえでレーザ回折式粒度分布測定装置（島津製作所SALD-2000A）により測定した。測定においては、測定毎のフリット粒子の濃度を均一に保つように配慮した。

2. 1. 5 測色試験

絵具及び描画試料の測色は、測色試験装置（日本電色株Z-Σ80及びSQ-2000）を用いた。この測色においては、装置所定の標準板を用いた反射法により行い、試料毎にそれぞれ3回測定してその平均値を求めて評価データとした。

3 実験結果と考察

3. 1 研究試料について

研究では、研究試料として表3に示す環境対応機能性フリット絵具（NO.1）、市販有鉛白玉（耐酸）（NO.2）、ジルコン白色絵具（NO.3）の3種類の白色絵具試料を用いた。表3に研究試料の組成を示す。酸化鉛の含有量については、環境対応機能性フリット絵具（NO.1）が54.5%、市販有鉛白玉（耐酸）（NO.2）が、30.9%、ジルコン白色絵具（NO.3）が52.6%である。

描画用絵具については、表3の環境対応機能性フリット（NO.1）に、表5に示す3種類の顔料（M1～M3）を混合して、通常の新岩絵具の製法により作成した。描画試料の作成では、これらの絵具を用いて通常の日本画の作成方法により作成した。表6に描画試料に用いた顔料の成分（元素）を示す。

表2 実験の概要

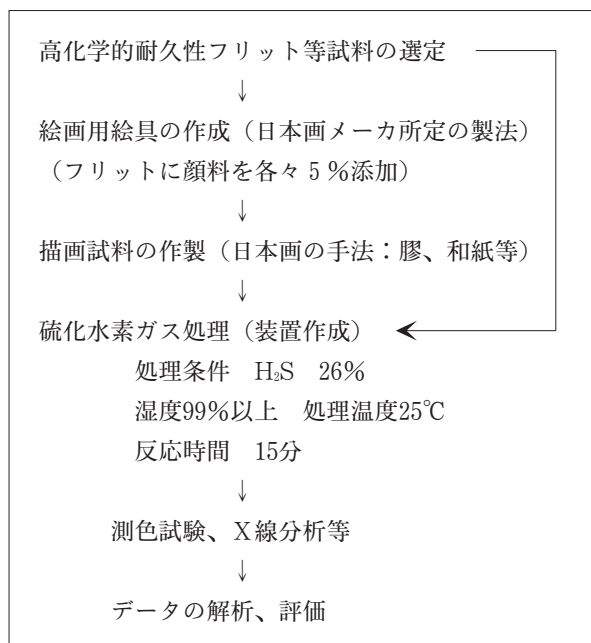


表3 絵具試料と化学組成 (mass%)

No.	試料	PbO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	その他	呈色
1	環境対応機能性フリット絵具	54.5	33.0	2.0	—	—	—	—	1.5	ZrO ₂ B ₂ O ₃	白色
2	有鉛白玉 (耐酸)	30.9	45.3	6.7	0.1	7.8	7.0	1.8	—	ZnO ZrO ₂	白色
3	ジルコン白色絵具 (岩白)	52.6	25.0	0.9	0.1	0.1	7.3	0.2	—	ZrO ₂	白色

表4 絵具試料の粒度

No.	メディアン径 (μm)	モード径 (μm)	任意%粒子径 (μm)	
			10	90
1	14.2	20.7	1.8	43.0
2	18.0	46.3	2.5	57.8
3	5.0	7.6	0.6	10.3

表5 顔料 (描画) 試料の組成 (mass%)

元素		重元素									軽元素								
No.	顔料	ZrO ₂	HfO ₂	Fe ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	SnO ₂	CeO	MoO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
1	M1					0.2		28.0			62.6	0.3		0.2		7.4	0.6	0.3	0.3
2	M2					0.4		98.6			0.5	0.3						0.1	0.2
3	M3	56.3	0.5	0.1	2.5		0.6		0.7	0.5	37.5	0.1	0.4		0.2			0.1	0.2

表6 顔料 (描画) 試料の成分 (元素)

元素	重元素	軽元素
No.		
1	Sn Cr	Na Mg Al Si SK Ca
2	Sn Cr	Al Si SK
3	Zr Pr Hf Ce V Mo Ti Fe	Al Si SK

表7 描画絵具試料の粒度

No.	サイズ (μm)	メディアン径 (μm)	モード径	任意%粒子径 (μm)	
				10	90
1	荒	55.7	126.0	2.5	167.0
	細	15.2	16.9	2.2	53.5
2	荒	124.1	126.6	65.9	162.3
	細	28.9	46.3	3.3	108.8
3	荒	113.8	126.5	44.9	148.5
	細	17.2	46.3	1.8	63.0

表4に絵具試料の粒度を、表7に描画用絵具の粒度を示す。絵具試料の粒径（メデียน径）は、市販有鉛白玉（耐酸）（NO.2）が18.0（ μm ）と最も大きく、ジルコン白色絵具（NO.3）が5.0（ μm ）と最も小さい。

絵具試料の呈色は、全て白色であるが、描画絵具はそれぞれ異なり、また各色とも粒度の異なる2種類の絵具（表7、「荒」「細」で表示）である。描画絵具の呈色としては、NO.1、NO.2が紫色系統色を示し、NO.3が黄緑色系統色を示す。なお描画試料においては、表9に示すように同一組成の絵具であっても粒度によってハンター白度は異なり、粒径の小さい「細」絵具のハンター白度

は、粒径の大きい「荒」絵具に比して大きい値を示す。

3.2 硫化水素による呈色の変化

3.2.1 絵具試料の呈色変化

硫化水素ガス処理15分における、絵具試料の呈色変化を表8、写真1に示す。写真1から分かるように、硫化水素ガス処理後、全ての試料に変色（黒化）が認められる。変色の程度（ハンター白度）については、未処理試料と比較して環境対応機能性フリット絵具（NO.1）では37.6%、市販有鉛白玉（耐酸）（NO.2）は54.5%、ジルコン白色絵具（NO.3）では61.6%低下する。この絵具

表8 絵具試料の硫化水素ガス反応処理前後の呈色変化

No.	状態	L	a	b	W	ΔW （処理後－未処理）
1	未処理	89.75	-1.91	3.04	89.14	-33.52
	処理後	58.01	3.66	13.88	55.62	
2	未処理	85.63	-1.41	1.79	85.45	-46.60
	処理後	38.99	0.58	4.11	38.85	
3	未処理	88.03	-2.64	4.85	86.82	-53.47
	処理後	33.49	1.36	4.16	33.35	

W：ハンター白度



写真1 硫化水素ガスによる試料の変化

の変色の程度は絵具の種類によりに差があり、ハンター白度の低下（黒化すなわち硫化水素ガスとの反応性）は、今回の処理条件では、環境対応機能性フリット絵具（NO.1）が最も小さく、ジルコン白色絵具（NO.3）が最も大きい値を示した。

ハンター白度の低下すなわち絵具試料の黒化の程度は、当研究試料の場合、その鉛含有量や粒度が異なるので一概に比較できないが、鉛含有量が54.5%、平均粒径が14.2 (μm) の環境対応機能性フリット絵具（NO.1）と、鉛含有量が30.9%、平均粒径が18.0 (μm) の有鉛白玉（耐酸）（NO.2）のハンター白度についてその未処理絵具との差を比較した場合、環境対応機能性フリット絵具が、-37.6%、有鉛白玉（耐酸）が、-54.5%であり、鉛含有量が少なく、平均粒径が大きい有鉛白玉（耐酸）の変動が、鉛含有量が多くかつ平均粒径が小さく反応性が高いと思われる環境対応機能性フリット絵具に比して大きく低下している。このことは、硫化水素ガス反応においても、絵具の種類により反応（安定）性に差があることを示している。

3. 2. 2 絵具試料の粉末X線回折分析

図2に絵具試料の硫化水素ガス処理前後の粉末X線回折分析結果を示す。図2から分かるように硫化水素ガス処理において粉末X線回折結果には顕著な相違が確認できなかった。その理由として、ガス反応生成物が、微細でアモルファスであること、また粒子の反応が表層のみの微量であることなどが考えられる。

しかし硫化水素ガス処理後に変色の著しい試料（NO.3）のX線回折像を良く観察すると、微弱な硫化鉛（PbS、矢印）の回折線（ 2θ (degree) : 30.1、43.1、図2中矢印）が認められ、硫化鉛が形成していることが確認できる。従って、試料の変色（黒化）は、この硫化鉛（黒色）の形成によるものと思われる。

3. 2. 3 絵具試料の蛍光X線分析

図3に蛍光X線分析における硫化水素ガス処理前後の各絵具試料のS（硫黄）- $K\alpha$ スペクトルデータを示す。図3からわかるように絵具試料のS- $K\alpha$ スペクトルは硫化水素ガス処理前には全く

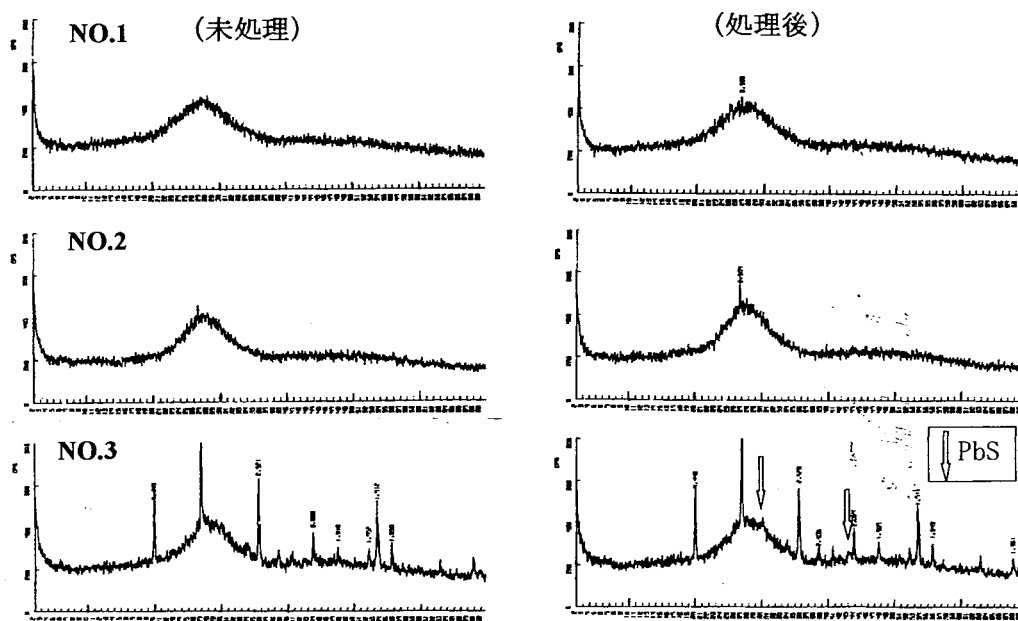


図2 粉末試料の硫化水素未処理・処理後試料の粉末X線回折データ

認められないが、硫化水素ガス処理後の試料には、いずれも S-K α スペクトルが認められ、硫化水素ガスに由来すると思われる硫黄の存在が確認できる。また、絵具試料の S-K α スペクトルの強度（硫黄の存在）を比較すると、環境対応機能性フリット絵具（NO.1）は、蛍光 X 線分析装置の元素印字以下レベル強度であり、市販有鉛白玉（耐酸）（NO.2）は 27 (cps)、ジルコン白色絵具（NO.3）は 51 (cps) となっていて、絵具試料の S-K α スペクトル強度について、NO.1 が最も小さく、NO.3 が最も強くあらわれより多くの硫黄が存在していることがわかる。このことは、絵具試料の呈色変化の傾向とも良く一致する。

3. 2. 4 描画試料の呈色変化

表 9、写真 2 に前出の環境対応機能性フリット絵具を用いた 6 種類の描画試料の硫化水素ガス処理時間 15 分後における呈色変化を示す。表 9、写真 2 から分かるように、硫化水素ガス処理後、全ての試料に変色（黒化）が認められる。

変色の程度（ハンター白度の変化）については、NO.1 については「荒」が未処理試料の白度に対して 8.7%、「細」が 60.3%、NO.2 については「荒」が未処理試料の白度に対して 7.6%、「細」が 32.9%、NO.3 については「荒」が未処理試料の白度に対して 8.5%、「細」が 28.5% 減少して全て変色（黒化）する傾向を示した。

また絵具粒度の相違に対するハンター白度（黒化の程度）の変化は、NO.1 では、「細」が「荒」の 6.9 倍、NO.2 については 4.3 倍、NO.3 については 3.4 倍となり、粒度の小さい「細」絵具のほうが大きく変色（黒化）する傾向を示した。すなわち、粒度の大きい絵具で作成された描画試料に比して表面積の大きい粒度の小さい絵具で作成された描画試料の方が、硫化水素と良く反応しての

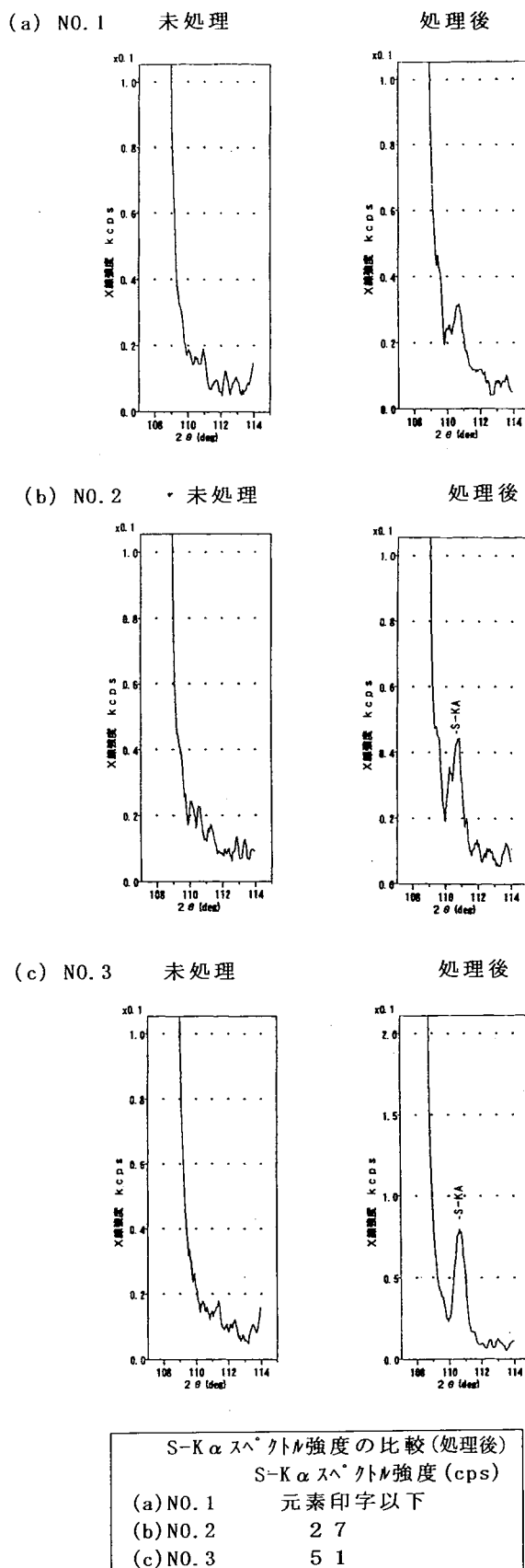


図 3 硫化水素ガス反応処理（15分）前後の試料含有硫黄の蛍光 X 線分析結果

表9 描画試料の硫化水素ガス反応処理前後の呈色変化

No.	サイズ	状態	L	a	b	W	ΔW (処理後－未処理)
1	荒	未処理	50.04	18.59	-1.07	46.68	-4.08
		処理後	44.44	13.25	5.70	42.60	
	細	未処理	72.08	11.48	-0.63	69.81	-42.09
		処理後	43.12	6.88	8.43	42.09	
2	荒	未処理	59.28	20.27	7.50	53.90	-4.07
		処理後	54.59	16.88	13.02	49.83	
	細	未処理	78.64	10.33	4.24	75.90	-24.96
		処理後	53.81	8.62	14.10	50.94	
3	荒	未処理	54.94	-19.47	22.29	46.09	-3.90
		処理後	46.20	-10.42	18.42	42.19	
	細	未処理	77.15	-14.02	20.36	66.34	-18.89
		処理後	49.04	2.16	12.65	47.45	

W：ハンター白度

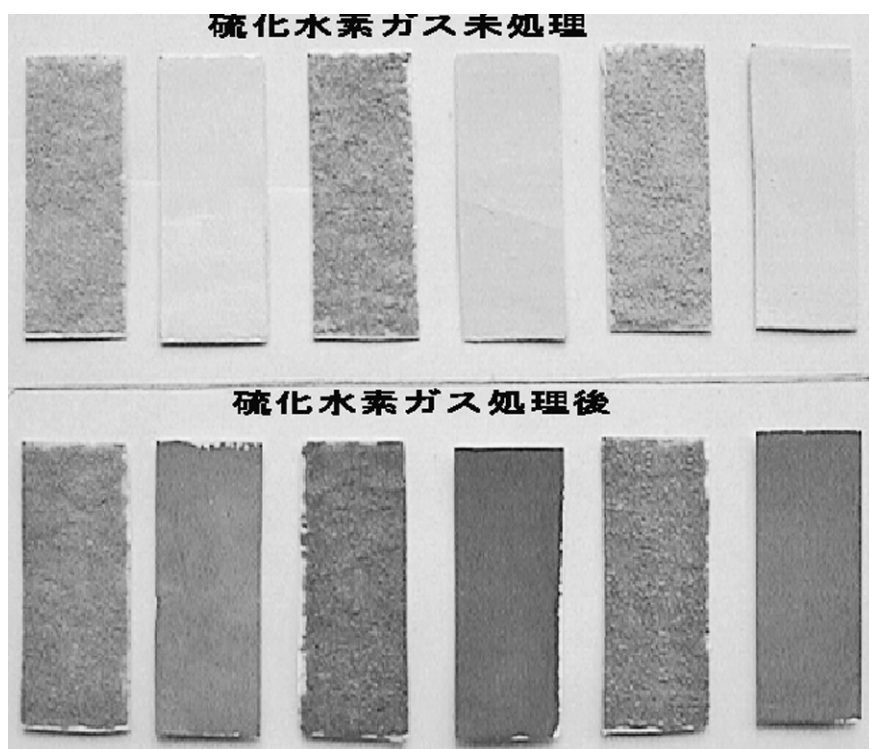


写真2 硫化水素ガスによる描画試料の変化

呈色変化が大きくなるのがわかる。

なお表10に今回用いた描画用絵具の4%酢酸水溶液(24時間処理)に対する耐酸性(800℃でセラミックス基板に溶融被覆したもの)を示すが、研究で用いた絵具試料の鉛溶出量は、1.7~5.5($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)であり、食品衛生法の鉛溶出許容値17

($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)と比較して概して少なく、耐酸性の良好な絵具といえる。

一般に鉛化合物(酢酸鉛など)は硫化水素と極めて反応性が良く硫化水素ガスの検出に利用されているが、この研究試料のように耐酸性が良好な鉛硝子フリットから構成される絵具の場合でも、

表10 描画絵具試料の化学的耐久性

No.	描画用絵具		外観		鉛溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	備考 (呈色)
			焼成直後	酸処理後		
1	NO. 1	細	白点 貫入	変化無し	3.5	桃
2		荒	白点 貫入	変化無し	3.0	桃
3	NO. 2	細	良 白点	変化無し	1.7	紫
4		荒	良 白点	変化無し	3.1	紫
5	NO. 3	細	良	変化無し	5.5	緑
6		荒	良	変化無し	3.1	緑

(事例) 硫化水素による絵具の変質
 発生場所 台湾台北縣北投 (北投温泉付近)
 発生時期 1998. 8~1999. 3
 変質の内容 殆どの絵具が変質 (黒化) する



写真3 北投温泉 (火山泉、泉質：炭酸硫黄泉)

硫化水素ガスに暴露した場合、絵具によりガス反応性に差はあるが、その反応を完全に防止出来ないことがわかる。

3. 3 火山性硫化水素ガスによる絵具変質の事例と原因

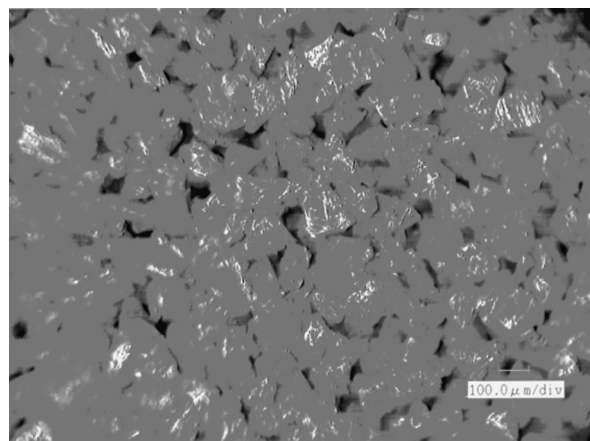
絵具変質の発生場所は、写真3に示す台湾台北縣北投地区の北投温泉付近である。発生時期は1999年8月~1999年3月であり、描画に用いられた殆どの市販岩絵具に変質 (黒化) が認められたケースである。この変質原因を特定するため変質した岩絵具を検討した。

ここで検討に用いたのは、写真4に示す当地で

変質した赤色岩絵具と未変質の赤色岩絵具である。この未変質の赤色岩絵具の成分と組成を表11、12に示す。この赤色岩絵具のベースは、PbOを20.8mass%含有する鉛硝子フリットであり、着色材としてCd-Se系酸化物の赤色顔料が用いられている。なお新岩絵具粒子の構成として、顔料の殆どは鉛硝子に被覆されている。

この赤色岩絵具の変質前後の顕微鏡写真を写真4に示す。写真4 (下) には、変質 (黒化) した岩絵具粒子が認められるがその中の一部には正常部分が残存している。この変質絵具試料について、その変質原因を特定するため、ESCA測定と粉末X線回折分析を行った。ESCAデータを図4

正常赤色絵具試料



正常部を含む変質部

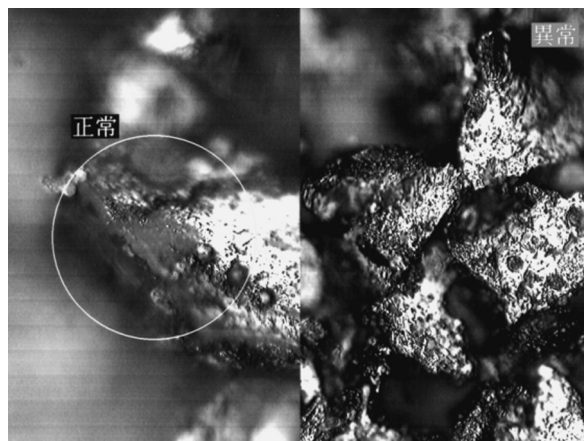


写真4 赤色絵具のCCD顕微鏡（キーエンス VH-7000）観察結果

表11 赤色絵具の構成元素

試料/元素	重元素	軽元素
赤色絵具	Cd Pb Se Fe	Ca S Si Al Na K

に、粉末X線回折分析結果を図5に示す。図4のESCAデータには、PbS試薬、正常部、変質部についてのPbとSの結合エネルギー付近のスペクトルが示されているが、変質部のそれぞれの結合エネルギースペクトルは、PbS試薬のスペクトルと良く一致することがわかる。このことから変質部には黒色のPbSの存在が推定できる。なお、赤色絵具試料中には硫化水素と反応して硫化物となり発色の可能性のある複数の元素が含まれている。これについて表13に赤色絵具に含まれる主な重金属元素の硫化物の呈色を示すが、黒色の硫化物としては、硫化鉛のみである。以上のことから、赤色絵具の変質（黒化）の原因としては、新岩絵具粒子の構成的特徴などを考慮すると硫化水素ガスによる絵具粒子表面における硫化鉛の生成によることがほぼ確実と思われる。

また図5、6に、PbS試薬と正常部、変質絵具試料の粉末X線回折分析結果を示す。図6にはPbS試薬と正常部、変質絵具試料の重ね合わせ

表12 赤色絵具の組成

成分	組成(mass%)
SiO ₂	36.2
Al ₂ O ₃	2.4
Fe ₂ O ₃	0.1
PbO	20.8
CaO	0.1
Na ₂ O	7.0
K ₂ O	6.6
SeO ₂	5.0
CdO	20.0
SO ₃	1.8

測定データを示す。粉末X線回折分析結果から、PbSは、正常部には認められないが、変質部の回折スペクトル線の一部は、PbS試薬の回折スペクトル線と良く一致しており、明らかに変質部はPbSを含有していることがわかる。

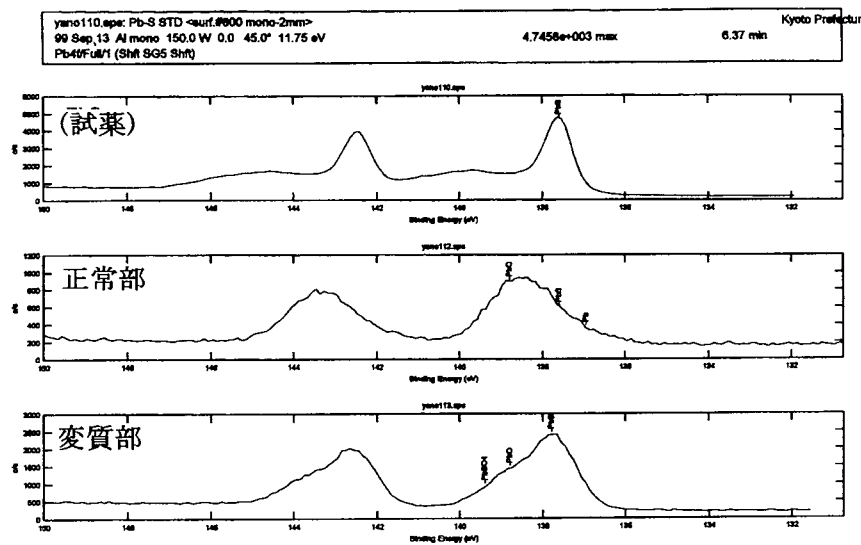
なおこの赤色絵具の耐酸性試験（4%酢酸24時間処理）による鉛溶出量は、172.2 (μg/cm²)であり、上述の環境対応機能性フリット絵具（1.7~5.5 μg/cm²）に比して概して良くない。

上記で特定した絵具の変質原因とこの地区の特殊事情（すなわち当地には火山活動に伴う強酸性の炭酸硫黄泉質の温泉（pH 1.6、SO₄含有量328

表13 赤色絵具構成元素の硫化物について (呈色)

硫化物	式量	呈色	融点 (°C)	溶解性 (水)
PbS	239.3	黒	1114	不溶
CdS	144.5	黄橙	980(N ₂ 中)	不溶
SeS	111.0	橙黄	118(分)	不溶
SeS ₂	143.1	褐赤、黄	< 100(分)	不溶

ESCA-DATA (Pb)



ESCA-DATA (S)

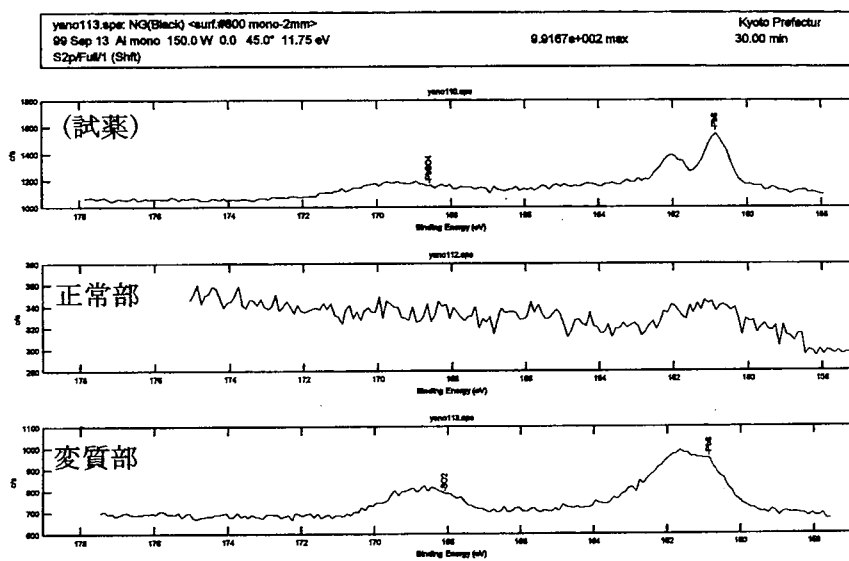


図4 赤色絵具の ESCA データ

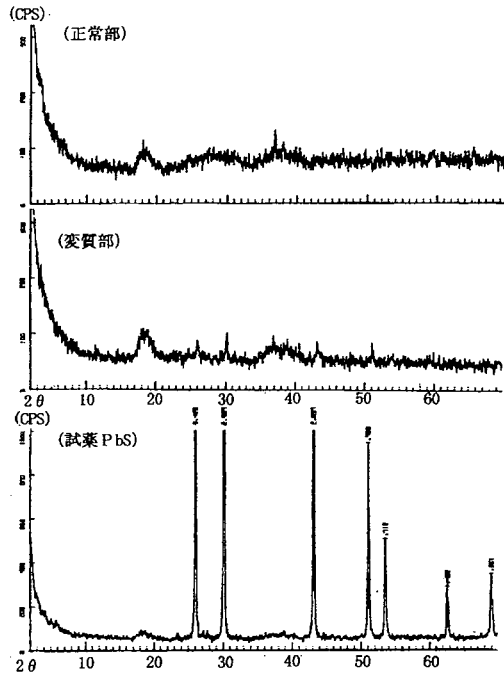
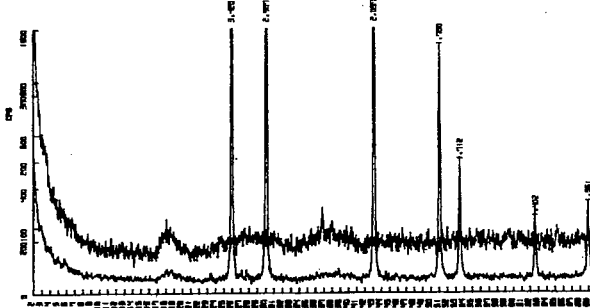


図5 赤色絵具（正常及び変質部）及び試薬 PbS の粉末X線解析分析結果

(絵具正常部と試薬PbSとの比較)



(絵具変質（黒変）部と試薬PbSとの比較)

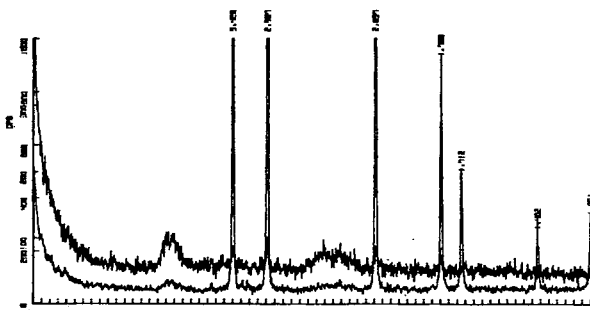


図6 赤色絵具（正常及び変質部）及び PbS (試薬) の比較検討結果

mg/温泉乾燥物1000mg)があること)などを考慮すると、地下の高温高圧の水蒸気と硫黄が反応して発生した硫化水素が地上に噴出して拡散し、この硫化水素ガスに温泉地付近で保存されていた描画試料が偶然に暴露されたため、描画試料の岩絵具が硫化水素ガスと反応しその表面に多量の黒色の硫化鉛が形成して呈色変化(黒化)したものである。

4. 結 論

硫化水素ガス反応装置を作成して、酸化鉛(PbO)を含有する絵具を高湿度(99%以上)、高濃度(約26vol%)の硫化水素ガス雰囲気中に挿入して、含鉛絵具や同絵具の描画試料の呈色変化を検討したところ、次のような結果となった。

- ① 硫化水素ガスにより、全ての含鉛絵具試料のハンター白度(W)は、大きく低下し、変質(黒化)する。
- ② 絵具の変質(黒化)の程度は、その鉛含有量や粒度が異なるので一概に比較できないが、硫化水素ガス反応においても、環境対応機能性フリット絵具の変質(黒化)は少なく、絵具の種類により反応(安定)性に差違があることが認められた。
- ③ 描画試料については、同一組成の絵具であっても、粒径の大きい絵具で描画した試料の方が、変質(黒化)の程度は、大きく減少する。
- ④ 硫化水素ガスによる変質(黒化)試料を集めて、粉末X線回折や蛍光X線分析などで反応生成物質を検討したところ、硫化鉛(黒色)や硫黄元素の存在が確認できた。従って絵具の変色(黒化)の原因は絵具表面における黒色の硫化鉛の形成によるものと思われる。
- ⑤ 事例として温泉地において発生した絵画の変質原因を検討したところ、絵画の変質(黒化)

原因は、火山性の硫化水素ガスの反応に伴う絵具表面に形成した黒色の硫化鉛によるものであることが推定できた。

なお今回の研究で取り上げた硫化水素ガスは、火山活動や生体内活動・腐敗などの生物的原因によって偶発的、局所的に高濃度に発生する場合があることから、含鉛岩絵具や同絵具描画試料を扱う場合、その取り扱いや保存には、それらが硫化水素ガスに暴露しないように注意することが必要である。

(謝辞・付記)

本研究の遂行に当たり、当センターの手塚技術支援課長、市村主研をはじめ、種々お世話となった関係者の方々にお礼申し上げます。特に顔料の蛍光X線分析につきましては技術支援課大橋専門員、ESCA測定につきましては研究開発課北垣技師の協力を得ましたことを付記します。

(参考文献)

- 1) 矢野(秀)・森・山本・中川・浅井・矢野(博)：京都府中小企業総合センター技報NO. 26 P. 31-37 (1998)、NO. 27 P. 44-49 (1999)、NO. 28 P. 56-66 (2000)

- 2) 菅井裕子：元興寺文化財研究所「創立三〇周年記念誌」P. 157-160 (1997年12月4日)
- 3) 高島・齊藤：窯業協会誌 83 [2] P. 81-86 (1975)
- 4) (1) 中小企業庁、中部通産局、九谷焼試験場：平成3年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト第3章上絵具の高品位化に関する研究(平成4年10月)
(2) 中小企業庁、中部通産局、多治見陶磁器意匠研究所：平成5年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト「陶磁器鉛害防止技術に関する研究」第1章-第4章(平成6年10月)
(3) 中小企業庁、近畿通産局、京都府中小企業総合センター：平成6年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト「環境対応セラミックス製品の開発」第IV章(平成7年10月)
- 5) 産業中毒便覧：医歯薬出版株式会社 P. 102-104
- 6) 工技連窯業連合部会近畿地方部会第4回窯業研究会(福井県工技センター窯業指導所)(2001.2.1)