

簡易油脂分析法を用いた文化財に使用された 乾性油の劣化状態推定の試み —遊離脂肪酸の検出方法を中心に—

中尾 拓弥¹・高木 秀明^{2, 3*}

文化財において固着剤や接着剤として多用される植物性油脂の遊離脂肪酸の簡易分析方法について、調査した。特に、油彩画に主として固着剤と使用されるリンシードオイル、ポピーオイル、そして、時折、固着剤に添加されるそれらを加工したサンシクンドオイル、スタンドオイルを対象の油脂とした。液体状態、固化状態の油脂を作成し、遊離脂肪酸の生成指標である酸価の測定を行った。今回の方法では、分析に供する試料量を多くしなければならないという結論に達した。今後、採取量を少なくする、そして、そのことによって、再現性や精度を犠牲にしない方法を探索する必要がある。

1 はじめに

乾性油は、油彩画をはじめ、漆工など文化財制作時の接着剤として多用される植物性油脂である。化学的分類においては、グリセリンと不飽和脂肪酸のエステル、トリグリセリドとされる(図1)。接着の機能の過程においては、トリグリセリド中の炭素-炭素二重結合(不飽和結合)が、酸素酸化により、隣接するトリグリセリドと炭素-酸素-炭素あるいは炭素-炭素結合を生成し、高分子化していく過程が推定されている(図2)[1]。一般的にトリグリセリドのエステル部分が開裂し、それに伴い遊離脂肪酸が生成することに、植物油脂の品質低下に結びつけられる(図3)[2][3]。脂肪酸部分の変化については、文化財制作時には接着剤に顔料など色材の他に様々な膜形成を助ける助剤を加えることも多いため、エステル部分が開裂し、遊離脂肪酸塩の生成も考えられる。これらをふまえて塗膜の不安定化に遊離脂肪酸の生成を推定されている[4]。塗膜の不安定化は、固着力あるいは接着作用の低下につながることから、遊離脂肪酸の生成状態を知ることは、文化財の保存管理をする上で有用な情報となりうると考えた。

油脂1g中の遊離脂肪酸を中和に必要な水酸化カリウムの量をmgで表したものを酸価と定義されており、具体的な測定法は日本農林規格や日本薬局方にも記載されている。ここでは、酸-塩基中和反応によって、酸の化学量と中和に要する塩基の化学量との間に等量関係が成立することを利用している(式1)。簡易測定キットは、あらかじめ、一定の酸価に相当する塩基性試薬と指示薬を密封した容器に入れられており、ここに対象の油脂を添加し、指示薬の色の変化を判定し、中和に相当する酸価よりも高いか低いかを推定しながら、酸価を特定していく手法をとるものがある。また、pH試験紙のように直接酸濃度を測定するものもある。



著者らは、本格的な理化学機器を必要としない、簡易測定キットのようなものであれば、文化財保存の現場で簡単に迅速に遊離脂肪酸量を推定できると考えている。今回、食品分析用のキットが市販されており、それらが文化財保存の現場で利用できるかどうか検討した。特に、固化した試料を測定する方法についても考察した。

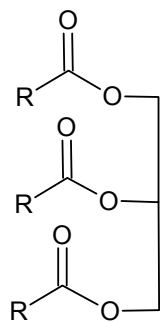


図1 トリグリセリドの構造

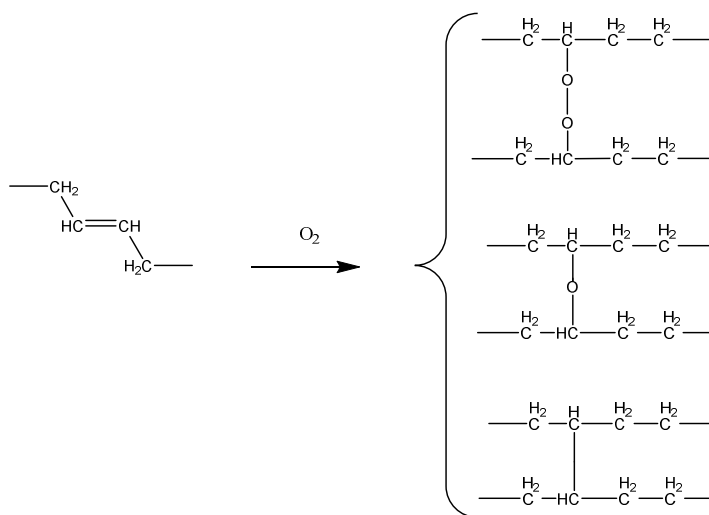


図2 不飽和脂肪酸部分 (RCOO-) の二重結合の酸化重合反応の推定式

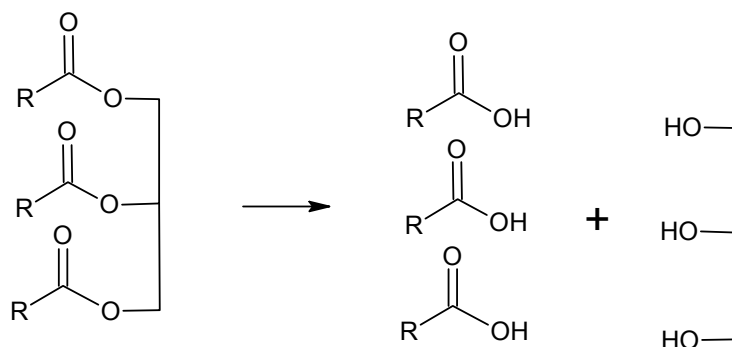


図3 トリグリセリドのエステル部分の開裂 (加水分解反応)

2. 実験

2-1 試料

リンシードオイルは、開封後10年経ったもの（古リンシードオイル）、購入直後のもの（新リンシードオイル）を用いた。ポピーオイルは、開封後10年経ったもの（古ポピーオイル）を用いた。両オイルとも目視による色および操作上における粘度については、違いはなかった。サンシクドオイル、スタンドオイルは、開封後10年経ったものを使用した。これらはいずれもホルベイン社製である。

2-2 油脂検査キットおよび試験紙、薬品

- ・簡易油脂検査キットシンプルパック油脂劣化度測定用（シンプルパック）

柴田科学株式会社製簡易油脂検査キットシンプルパック油脂劣化度測定用を用いた。酸価（Acid Value）が0.5以下、1.0、1.5以上が判定できるAV1、1.5以下、2.0、2.5以上が判定できるAV2、2.0以下、2.5、3.0以上が判定できるAV2.5、2.5以下、3.0、3.5以上が判定できるAV3を購入した。酸価はそれぞれのAVごとに青、緑、黄色の3段階のカラーチャート提示がされており、溶液の色調とチャートを比較して酸価を判定する。

- ・AV-CHECK

東洋濾紙製加熱油脂劣化度判定用試験紙AV-CHECKを用いた。酸価0（青）、0.5（深緑）、1.0（緑）、2.0（黄緑）、3.0（緑がかった黄）、4.0（黄）の6段階のカラーチャートで提示されており、この色調と比較して酸価を判定する。

- ・酸価滴定

滴定液として、和光純薬工業製容量分析用0.1 mol L⁻¹水酸化カリウムエタノール溶液（factor: 1.0）、指示薬として和光純薬工業製中和滴定用1%フェノールフタレインエタノール溶液を用いた。空気中の二酸化炭素の混入を防ぐために、和光純薬工業製二酸化炭素吸収用：1号ソーダ石灰を吸収管に詰めた。乾性油や油脂を溶解するための溶媒として、関東化学工業製特級ベンゼン、和光純薬工業製特級エタノール（99.5）を用いた。アズワン社製自動ビュレット（容量25 mL、品番6-266-05）を使用して滴定を行った。

2-3 測定方法

- ・シンプルパック

ノズル部を切り取り、ポンプ部を指で押してパック内の空気を出した。測定する液体油脂を目安線まで吸い上げ、中の検査液を10秒間よく振り混ぜ、その後1分間放置した。放置後カラーチャートの色と二層に分かれた液の上層と比較した。

- ・AV-CHECK

幅5 mm、長さ85 mmの試験片の先端に5 mm角の正方形の試験部がある。アルミホイルを敷いた使い捨てプラスチック容器に液体油脂を入れ、濃い青色の試験部全面に油脂が付くように浸した。その後、2秒間放置して、ペーパータオルで余分な油脂を取り除き、光沢がない

ことを確認した。最初の油脂が付着してから 30 秒間後に、色見本と比較し、酸価を判定した。

・酸価滴定

液体あるいは固体状の油脂を三角フラスコ中にて秤量し、ベンゼン 25 mL、エタノール 25 mL と 1 % フェノールフタレイン溶液を 1 滴加え、よく振って完全に溶かした。これらを 0.1 mol L⁻¹ 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、指示薬の薄桃色が 30 秒間続いたときを中和の終点とした。

酸価は、式 2 より求めた。

$$\text{酸価} = \frac{5.611 \times (A - B) \times f}{\text{試料脂質の採取量}g} \quad (\text{式 2})$$

A : エタノール性 0.1 M 水酸化カリウム溶液の滴定量 mL

B : 空試験でのエタノール性 0.1 M 水酸化カリウム溶液の滴定量 mL

f : エタノール性 0.1 M 水酸化カリウム溶液のファクター (力価)

2-4 固化試料の作成

よく洗浄した 1 穴ホールスライドガラスの穴の部分に、古リンシードオイルを約 1 mL 滴下し、穴全体に広げて 153 日間静置し、固化させ、固化試料を作成した。古ポピーオイルを同様に行った。

3 結果

・固化試料作成

リンシードオイルは 42 日目でひび割れがあったのに対しポピーオイルはひび割れがなかった。ポピーオイルは、表面が固化していたが、粘性があった。固化試料を測定するため、スライドガラスより採取した時、固化膜は柔らかくゴム状であった。リンシードオイルの固化膜の色は黄色、ポピーオイルは淡黄色であった。

・シンプルパック

古リンシードオイル、新リンシードオイル、新ポピーオイルは最小酸価を検出できる 0.5 以下、1.0、1.5 以上が判定できる AV1 を用いた。この古リンシードオイル、新ポピーオイルは、酸価が 0.5 以下ということだけは判定できる。スタンドオイルとサンシクンドオイルは、この試験方法で測定できる範囲の最大の 2.5 以下、3.0、3.5 以上が判定できる AV3 を用いた。この検査からこの 2 つの試料は、3.5 以上ということだけは判定できる。

表3-5 シンプルパックによる検査の結果

| 油脂 | 状態 | 酸価 |
|-----------|-------------------------|--------|
| 古リンシードオイル | ほぼ変化なし青 | 0.5 以下 |
| スタンドオイル | 薄い黄色 | 3.5 以上 |
| サンシクンドオイル | 濃い黄色 | 3.5 以上 |
| 新リンシードオイル | 薄い緑がかった青（ポピーオイルと比べ若干黄色） | 1~0.5 |
| 新ポピーオイル | ほぼ変化なし青 | 0.5 以下 |

・ AV-CHECK

本 AV-CHECK 法は、シンプルパックとは異なり、試験部に液体試料をのせ、しみ込んだ試料との化学反応を指示薬で観察するため、連続的な色調の変化と酸価が対応するようになっている。古リンシードオイルは、試験部の当初の青色からの変化はなかった。スタンドオイルとサンシクンドオイルが黄色に強く発色しており、検出上限を超えていると判断できるので、酸価 4.0 以上であると推定できる。新リンシードオイル、新ポピーオイルは、酸価 0 と 0.5 の間にあることがわかった。

表3-6 AV-CHECK の結果

| 油脂 | 状態 | 酸価 |
|-----------|------------|--------|
| 古リンシードオイル | ほぼ青色（変化なし） | 0 |
| スタンドオイル | 鮮やかな黄色 | 4.0 以上 |
| サンシクンドオイル | 濃い黄色 | 4.0 以上 |
| 新リンシードオイル | 青緑色 | 0~0.5 |
| 新ポピーオイル | 青緑色 | 0~0.5 |

・ 酸価滴定

空試験は、いずれも 0.20 mL であった。

液体試料、固体試料ともベンゼン、エタノールの順に加え、溶解させた。新リンシード、新ポピーオイル、固化リンシードオイル、固化ポピーオイルは、溶媒によく溶けた。サンシクンドオイルとスタンドオイルは、すぐには溶けなかった。サンシクンドオイルは、しばらく振ると溶液は淡い黄色となった。スタンドオイルは、エタノールを加えると白く濁った。固化試料は、完全には溶けきらず色が薄くなった状態で溶け残っていた。

固化させた油脂は同種の液体よりも高い酸価を示していた。

表3-7 酸価滴定の結果

| 油脂 | 採取量 /g | 滴定量 /mL | 酸価 ^a | 平均酸価 ^b |
|------------|---------|---------|-----------------|-------------------|
| スタンドオイル | 0.3100 | 0.65 | 8.1 | 8.5 |
| | 0.4821 | 0.91 | 8.3 | |
| | 0.5967 | 1.11 | 8.56 | |
| サンシクドオイル | 0.1166 | 0.31 | *5.3 | 7.0 |
| | 0.7322 | 1.11 | 6.97 | |
| | 0.5233 | 0.85 | 7.0 | |
| 新リンシードオイル | 15.0515 | 0.35 | 0.056 | 0.071 |
| | 15.2727 | 0.38 | 0.066 | |
| | 15.3417 | 0.45 | 0.091 | |
| 新ポピーオイル | 9.7156 | 0.21 | 0.0057 | 0.0056 |
| | 15.1407 | 0.22 | 0.0074 | |
| | 14.9443 | 0.21 | 0.0038 | |
| 固化リンシードオイル | 0.0279 | 0.15 | *--- | 2.1 |
| | 0.0263 | 0.21 | 2.1 | |
| | 0.0308 | 0.11 | *--- | |
| 固化ポピーオイル | 0.0422 | 0.32 | 16 | 16 |

^a酸価の算出には、空試験滴定量 0.20 mL を利用

^b平均酸価の算出には * を付した酸価は不採用

4 考察

シンプルパックと AV-CHECK による酸価の測定では、今回使用した油脂は、酸価が、検出下限であるか上限であるかの判定しかできなかった。この二つの方法をこのままの使用方法で、簡易分析として用いるのは困難であると考えられる。固化試料に対する適用方法の策定や種々の試料を酸価滴定によって測定し、油彩画から採取した試料に最適な測定用試薬の濃度幅の探索が必要になる。

酸価滴定の滴定量がリンシードオイルやポピーオイルで 1 mL を切っているので採取量をもっと増やすか滴定剤の水酸化カリウムの濃度を低くする必要がある。固体試料も同様に採取量を増やしたいところではあるが、今回の採取量を絵画から採取するとかなりの量となる。

開封前後の酸価の比較から遊離脂肪酸量の経時変化の有無を明らかにすることはできなかった。遊離脂肪酸量の増加する反応には、それを促進する物質が存在すると推測している。

リンシードオイルやポピーオイルの液体油脂と固化油脂との酸価の比較については、酸価滴定から酸価は、液体油脂に対して、固化油脂のほうが高い。この結果から固化していく過程に遊離脂肪酸が発生したものと考えられる。

遊離脂肪酸が溶液中にどのように抽出されているかも考慮する必要がある。スタンドオイルは、白濁した状態であり、リンシードやポピーオイルの固化試料は固体物が溶け残ったままで

あった。遊離脂肪酸部分が固体として滴定後も析出していれば、塩基との反応が起こらず、酸価が低くなる。

5 まとめ

油彩画に使用されるリンシードオイルやポピーオイル、サンシクンドオイル、スタンドオイルの酸価を簡易分析する方法を探索した。食品の品質管理用の簡易分析キットと酸価滴定とを液体試料に対して適用した。固着剤として多用されるリンシードオイルやポピーオイルの酸価は低く、より正確な酸価の測定には、条件を整える必要がある。固化試料の測定から、固化により、酸価が高くなる傾向があると推測した。加えて、固化の酸価も簡易に測定するためには、適切な溶媒を探し、シンプルパックに吸い上げる、AV-CHECK の試験紙に浸漬できるようにしなければならない。定性的に酸価が固化により高くなっていることから、遊離脂肪酸の量が増加していることが推測される。今回用いた、サンシクンドオイルは、リンシードオイルを日光にさらして加工されるため、加速された劣化状態の酸価を測定していると考えられる。有意差のある酸価を示したため、酸価を油脂の劣化状態の指標とすることが可能であると考えている。しかし、提案している簡易分析には、今回使用した簡易分析法では上限か下限しか測定できなかったため、酸価を4以上測定できるような簡易的な試験法を開発しなければならない課題がある。

謝辞

本研究の一部は、財団法人山陽放送学術文化財団第50回（平成24年度）学術研究助成および平成26年度吉備国際大学共同研究費の支援を受けて実施した。

参考文献

- [1] ホルベイン工業著, 絵具の科学, pp.54-55, 2004年, 中央公論美術出版.
- [2] ホルベイン工業著, 絵具の科学, pp.59-61, 2004年, 中央公論美術出版.
- [3] 油脂の劣化には、酸化による過酸化物の生成を調べる方法も多用される [8]。本論文で固化実験の時間スケールでは、完全固化の終点を見いだせていない。したがって、固化膜生成途中の過酸化物の生成と固化膜形成後の過酸化物生成による劣化の区別を明確に示すことができないと考えている。
- [4] ホルベイン工業著, 絵具の科学, pp.73-75, 2004年, 中央公論美術出版.
- [5] 宮沢陽夫・藤野泰郎編著, 生物化学実験法9 脂質・酸価脂質分析入門, pp.61-62, 2003年, 学会出版センター.
- [6] 宮沢陽夫・藤野泰郎編著, 生物化学実験法9 脂質・酸価脂質分析入門, p.64, 2003年, 学会出版センター.
- [7] 宮沢陽夫・藤野泰郎編著, 生物化学実験法9 脂質・酸価脂質分析入門, pp.53-54, 2003年, 学会出版センター.
- [8] 日本油化学会編, 5 油脂・脂質の劣化生成物, pp.187-196, 油脂・脂質・界面活性剤データブック, 2012年, 丸善.

所属：

¹ 吉備国際大学 文化財学部 文化財修復国際協力学科（〒 716-8508 岡山県高梁市伊賀町 8）

² 吉備国際大学 文化財総合研究センター（同上）

³ 吉備国際大学 外国語学部 外国学科（〒 700-0931 岡山県岡山市北区奥田西町 5-5）

* 責任著者