



緑青は毒？

SCE・Net 梅村文夫

E-69

発行日

2016.10.1

上の写真は、お茶の水のニコライ堂の写真である。教会や神社仏閣の屋根が緑色を帯びていることを良く見る。中世の時代に作られた銅鏡や硬化も緑色を帯びている。これらは、いずれも長い時間をかけて形成された銅の錆の色である。銅の錆は、その色から「緑青」と言われる。



鎌倉の大仏様と自由の女神

右上の写真は、鎌倉の大仏と自由の女神の写真である。ニコライ堂の緑青も含め、同じ銅の錆であるが色が異なる。これは、曝されている環境（湿度、温度、日照条件、風向きや海塩粒子の影響）の違いや、銅合金の組成が異なるためであろう。

ところで、有名な言語学者の金田一京助先生、金田一春彦先生らの国語辞典で「緑青」を調べると「銅製の器物の表面に生じる緑色、有毒なさび」と説明されている。権威ある国語辞典で、緑青は毒物と説明されている。

そのためか、何十年以上古い話であるが、京都のあるお寺の池に、ローマのトレビの泉をまねて、10円玉硬貨が多数投げ入れられた。それを見たお寺の住職は、緑青で池の鯉が死ぬ恐れがあるとして、「お魚が死にますので、硬貨は池に投げ込まないようお願いします」と立て札を立てた。



天竜寺の池と新聞記事

天竜寺の池に建てられた立札と新聞記事

私の専門分野は金属材料の腐食・防食技術である。そのため、しばしば腐食や錆の講義をする。その際に、受講生に「緑青は毒ですか？」と質問すると、何人かの人が緑青は「毒」と答える。若い人より、お年をとられた人の方が、緑青は毒と答える割合が多い。小さい子供の頃、親に「銅の硬貨を舐めるな、緑青は毒だから」と教えられた人が、お年寄りには結構いるようである。ところで、緑青は本当に毒なのだろうか？

銅合金に発生した緑青の成分を分析すると、塩基性硫酸銅、塩基性炭酸銅であることが分かる。大気中、あるいは地中の二酸化硫黄成分や炭酸ガス成分と銅が反応して出来た錆である。ところで、これらの化学成分はいずれも毒物ではない。日本伸銅協会は、かなり前になるが、衛生局に緑青のマウス試験を依頼し、緑青が毒物に相当するかどうか、その真偽を確かめた。その結果、緑青は毒物ではなかった。

では、如何して緑青は毒物と思う人がいるのだろうか？ そのことを解く鍵は、歴史的に最も古くから使われてきた銅合金「青銅」の成分を調べれば、そのヒントがつかめる。さて、古い時代順に代表的な青銅の組成を次に示す。

1. 古代エジプトの矢尻	銅 77%	錫 23%		
2. ローマの鐘 (1200 年代)	銅 71%	錫 27%		
3. 奈良の大仏	銅 93%	錫 2%	鉛 0.5%	砒素 3%
4. 鎌倉の大仏	銅 71%	錫 10%	鉛 14%	
5. 現在の青銅 (JIS)	銅 (主成分)	錫 2~11%	鉛 0~6%	亜鉛 1~11%

1~5の青銅の成分から分かるように、青銅の成分は、地域や時代によって異なっている。鉱山から採掘される鉱石の違いによって、歴史的な青銅の成分は異なるのであろう。ところで、奈良の大仏の青銅には砒素が3%含まれている。当時山口県に大きな銅鉱山があり、そこから採掘された銅を使って、大仏が作られた。山口県の銅の鉱石には錫や鉛とともに砒素をかなり含んでいた。そのため、山口県にあった銅鉱石から作られた青銅はヒ素を含有することになった。砒素は空気中の酸素と結びつき酸化物を作る。砒素の酸化物はきわめて猛毒であり、わずかの量を含むだけで人は直ちに死ぬ。砒素酸化物と聞くと「和歌山毒物カレー事件」を思い出す人がいるであろう。1998年の地域の夏祭りで、何者かにより砒素の酸化物がカレーに混ぜられ、それを食べた人のうち4人が死亡した。主婦の林真須美が砒素をカレーに混ぜたとされている。

奈良時代の山口県の鉱山から採掘して、作成された青銅の緑青の表面には、当然、砒素の酸化物が含まれていたと考えることが出来る。このような緑青を口に含めば、当然カレ

一事件と同じことになる。緑青が毒という話は、砒素を含有する青銅が作られた歴史的な事実であり、その事が長い間、その後も伝えられてきたものとする。現在の青銅やその他銅合金には砒素が含まれていないので、現在の緑青は毒ではない。

何十年以上も前の事になるが、京都のお寺で「お魚が死にますので、硬貨は池に投げ込まないようお願いします」と立て札を立てたが、全くそのような心配はなかったのだ。

蛇足ですが、鎌倉の大仏は緑色の緑青で覆われているが、奈良の大仏には緑青は形成されず、酸化銅が形成され、黒色をしている。奈良の大仏は、大仏殿に設置されているため、直接雨に曝されることはない。そのため、緑青が形成されず、酸化銅が形成されたのであろう。緑青が形成されるためには風雨にさらされる必要があるのであろう。