

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 4日現在

機関番号：12606

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011年度

課題番号：21500987

研究課題名（和文） 絵画に生じた結晶様物質に関する研究 ―顔料と媒剤の関連性および修復処置について―

研究課題名（英文） Study of analysis of the crystalline-like substances observed on the surfaces of paintings - relevance of pigments and medium, and restoration

研究代表者 鈴木 富士子 (SUZUKAMO FUJIKO)

東京芸術大学・大学院美術研究科・非常勤講師

研究者番号：60532497

研究成果の概要（和文）：本研究は、絵画表面に発生する結晶様物質の劣化生成物の生成過程を解明し、材料の特徴や保存環境の影響を明らかにすることを目的に行われたものである。研究期間3ヶ年で、絵画作品の調査・分析を行い、また、調査から技法・材料の違いによる、生成物の発生原因を追及するため媒剤の異なる絵具試料を用いて湿熱劣化実験を行った。調査結果からは制作の技法・材料の違いにより、生成物の形状などに違いが認められ、分析結果から生成物の多くが複数の化合物であることが分かった。本研究から絵画の保存環境や修復処置を検討する際の指針を示す事ができたと考える。

研究成果の概要（英文）： This study was conducted with the purpose to elucidate the product process of degradation products of crystal-like substance that occurs on the surface of painting, to clarify the effect of material characteristics and conservation environment. In a three-year study period, we performed a survey and analysis of paintings. And we experimented hygrothermal aging test; in order to pursue the cause of product occurs, using a sample of different paint of some medium. From research results, we that there is a difference in the shape and color of the product were found. And, we found that many of the products are more than one compound from the analysis results. We think we can show the guideline when considering a conservation environment and restoration of paintings from this study.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：絵画、結晶様物質、顔料と媒剤、保存環境、修復処置

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、2004年より「油彩画修復

における補彩絵具の保存性に関する研究―媒剤の異なる補彩絵具の劣化について―をテーマに研究を行ってきた。油彩画修復に用

いる補彩絵具は古くは油絵具が用いられていたが、可逆性の問題などから近年では溶剤型の合成樹脂を媒剤に用いた絵具が広く使用されている。補彩絵具の媒剤の違いによる劣化の相違について調べるため、紫外線照射試験、湿熱劣化試験、耐寒試験を行った。その結果、湿熱劣化試験で乾性油（リンシードオイル、ポピーオイル）、天然樹脂（マステック、カナダバルサム）、合成樹脂（ポリビニルアルコール、アルデヒド樹脂）を媒剤に用いた絵具試料の一部に劣化生成物である結晶様物質の生成が観察された。また、結晶様物質が確認された上記の媒剤を用いた絵具試料は、顔料の違いによって生成した絵具、生成しない絵具があった。このことから結晶様物質の生成には環境条件の他、媒剤と顔料に何らかの相関関係があることが推察されるという結果を得た。

これまで、油彩画作品の絵具層に発生した結晶様物質に関する事例報告および研究がなされてきたが、結晶様物質が生成過程の解明には至っていない。上述したように、これまで様々な媒剤による補彩絵具の劣化に関する研究を行ってきたが、その中で、湿熱劣化試験結果から、劣化生成物である結晶様物質の生成が確認された。結晶様物質は油彩画の媒剤である乾性油の他、天然樹脂、合成樹脂を用いた絵具試料の一部から確認されており、これまで事例が報告されている油彩画作品に発生した結晶様物質と共通した原因によるものと推察した。そしてこの結晶様物質の生成過程を解明することにより、今後の修復に役立てることができるとはならないかと考えた。

2. 研究の目的

絵画作品の絵具層に生じる損傷の一つに結晶様物質の生成がある。これまでも絵画作品に生じた結晶様物質に関する事例が報告されているが、結晶様物質の生成過程の解明および修復処置の研究には至っていない。生成過程を解明することで、材料の有する特徴や保存環境の影響が明らかとなり、これは保存環境を最適化する上で重要である。また、結晶様物質が生成した絵具の物性変化を調べることは、適切な修復処置にも繋がる。

近年では油絵具を用いた油彩画作品の他、アクリル絵具による作品も多くみられ、制作材料は多様化している。先行研究で行った湿

熱劣化試験で乾性油の他、合成樹脂を媒剤に用いた絵具試料の一部にも結晶様物質が確認されていることから、合成樹脂を媒剤に用いた絵具による作品についても検討すべきではないかと考えた。そこで本研究では、乾性油の他、合成樹脂を媒剤に用いた絵具についても考察した。また、結晶様物質が生成された絵画の適切な修復処置についても考察した。

文化財の修復は作品を甦らせることと同時に、永く作品を残していくことを目的に行われる。そのためにも文化財保存の観点からは作品の保存性について考慮することは重要であり、且つ劣化を遅延させる処置が重要である。本研究は日本特有の環境下における保存性を提示し、更には適切な修復処置を考察するものであり、文化財保存修復に貢献することを目的として行った。

3. 研究の方法

①過去の修復記録の調査

過去に生成物が確認された作品の修復記録や事例報告等の文献調査を行った。調査結果から、絵画制作の技法・材料別に生成物の発生状況等の傾向を考察した。

②生成物が発生した作品の調査

様々な技法・材料により制作された絵画作品の調査を行い、制作技法や使用材料の違いによって生成物に相違があるか、それぞれの特徴について調査を行った。本研究では油彩画、アクリル画、テンペラ画など 50 点以上の絵画作品の調査を実施した。その結果、生成物の形状や色、発生状態は様々であり（図1）、同じ作品上に複数の種類の生成物が発生していた作品も確認された。



図1 絵画表面に発生した生成物

③実験

環境の影響を検証する目的で、絵具試料を用いて湿熱劣化試験を行い、結晶様物質の生成過程の解明を目指した。また、結晶様物質の分析および生成物が生成された絵具の物性変化を観察した。そしてこれらの結果から結晶様物質が生成された絵画の適切な修復処置について検討した。

近年では絵画の制作材料は多様化していることから、本研究では、乾性油の他、合成樹脂を媒剤に用いた絵具についても検討した。

〈実験1〉

- ・試料：市販の油絵具（1社・24色）、アクリル絵具（4社・各12色）、エナメル塗料（4社・各7色）
- ・条件：70℃、RH90%
- ・使用機器：Espec社製 ライトスペック恒温器LU113

実験の結果、油絵具ではチャイニーズレッド、クリムゾンレーキ、エメラルドグリーンノーバ、パーマネントグリーンディープ、ウルトラマリンディープ、プルシャンブルーに多くの生成が確認された。アクリル絵具では、チャペルローズ、バーントシェンナ、パーマネントレッド、コバルトブルー、スカイブルー、バイオレッド、ジェットブラック、フタロブルー、フタログリーン、マゼンタ、ブライトグリーン、ウォームグリーン、バーントシェンナで生成が確認されたが、メーカーによって生成の度合いに違いがみられた。

〈実験2〉

- ・試料：油絵具（1社・24色）、アクリル絵具（4社、各7色）、エナメル塗料（4社、各7色）を用いた。
- ・条件：70℃、RH90%と70℃、RH30%
- ・使用機器：Espec社製 ライトスペック恒温器LU113

実験の結果、油絵具の試料ではRH30%では24試料のうち、13試料で生成物が確認された。一方、合成樹脂を媒剤としたアクリル絵具およびエナメル塗料の試料は、生成の度合いに違いはあるが、殆どの試料に生成物が確認され、実験1で行ったRH90%よりもRH30%の条件下の方がより生成量の度合いが大きい結果を得た。これは、作品調査を行った結果、油彩画は温湿度の影響を受けやすい環境で保存された作品に生成物が多く確認されたのに対し、合成樹脂絵具および塗料を用いて制作されたアクリル画などは美術館など温湿度が安定した環境で保管されている作品で生成物が確認されたことを裏付ける結果であり、媒剤の異なる絵具によって、生成する要因が異なることを示した興味深い結果を得ることができた。

〈実験3〉

劣化生成物が発生したアクリル画の調査作品の中に、同一作品で、生成物が多数発生していた箇所と、殆ど生成物が確認できない箇所があった。作品の制作者に確認したところ、生成物が発生した箇所はニスを施さず、生成物の発生が認められなかった箇所にはニスを施したことが分かった。このことから、絵画表面のニスの有無と、劣化生成物の発生と関連性を検証するため、アクリル絵具およびエナメル塗料を用い、ニスを塗布した試料とニスを塗布しない試料を作成し、下記実験を行った。なお、ワニスはグロスワニス、マットワニスの2種類を用いた。

- ・試料：アクリル絵具（2社、各7色）、エナメル塗料（4社、各7色）に、グロスワニス、マットワニスを塗布
- ・条件：70℃、RH30%
- ・使用機器：Espec社製 ライトスペック恒温器LU113

実験の結果、アクリル絵具、エナメル塗料の殆どの試料で、ワニスを塗布していない試料よりも、塗布した試料の方が生成物の発生の度合いが低くなることが分かり、ワニスの塗布が生成物の発生を抑制する可能性を示唆した。但し、グロスワニスとマットワニスの違いにより、僅かながら発生の度合いが異なることから、今後は更にワニスの種類や他の条件下における実験を行い、ワニスの有効性について検証する必要があると考える。

④分析

生成物が発生した調査作品から採取した生成物および、湿熱劣化実験により試料に発生した生成物の分析を行った。評価方法を下記に示す。ラマン分光分析については、より詳細な結果を得るため、平成23年度から実施した。

（評価方法）

- ・色彩測定（反射スペクトル）：分光光度計 UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER UV-2450（SHIMAZU）
- ・表面観察：デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製）
- ・フーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）：NICOLET AVATAR, 370DTGS（Thermo Electron Corporation）
- ・X線回折：X線回折装置 ULTIMA III（リガク株式会社製）

- ・薄層クロマトグラフィー分析 (TLC 呈色法)
- ・ガスクロマトグラフィー分析：ガスクロマトグラフィー定量分析装置 (GS/MS) Agilent, 6890N
- ・走査型分析電子顕微鏡付属 X 線分析 (SEM-EDX) : HITACHI,S-2460N
- ・ラマン分光分析：顕微ラマン分光装置 (Bruker Optics)

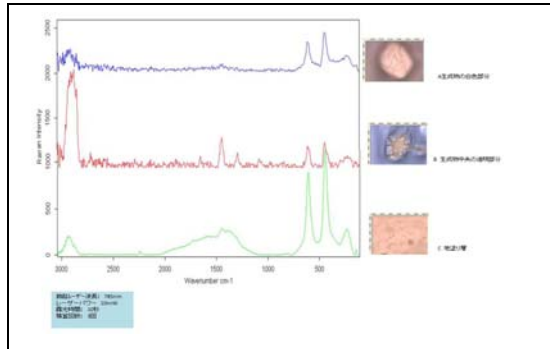


図2 地塗層と劣化生成物のラマンスペクトル

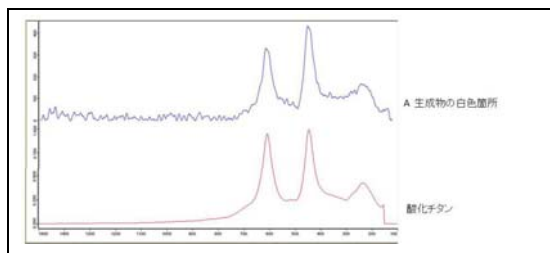


図3 生成物の白色箇所ラマンスペクトル

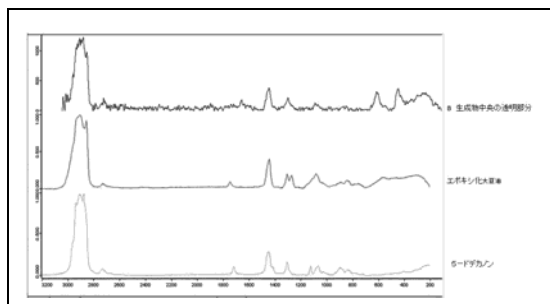


図4 生成物の透明箇所のラマンスペクトル

〈分析結果〉

平成 21 年度～平成 23 年度にかけて結晶様の劣化生成物が確認された油彩画、アクリル画、テンペラ画の調査を行い、絵画に発生した生成物の分析を行った。この結果、生成物は使用媒剤の違いにより状態や形状の異なる種類が確認された (図 1)。また、使用顔料の違いによって発生状態に相違がみられ、顔料と媒剤との関連が要因の一つと推察された。

乾性油を媒剤に用いる油彩画に発生した生成物は形状等の特徴および分析結果に相

違があることから、発生原因についても同一

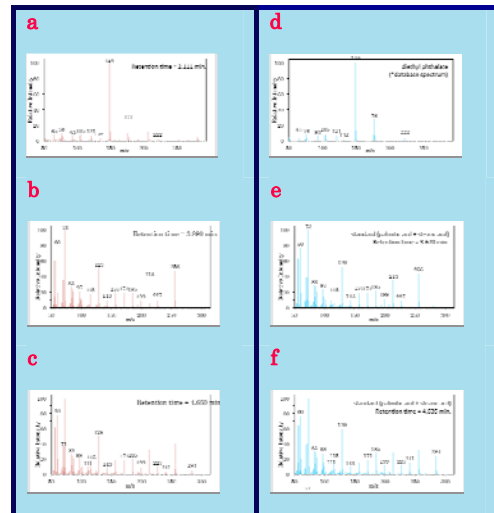


図5 質量スペクトル (GC/MS)

a,b,c 調査作品の生成物

d,e,f 標準物質

ではなく、複数の要因により発生したと推察される。また、油彩画に発生した生成物の多くは画面上に付着した状態であったが、調査した画布に描かれた油彩画の中に、絵具層の下層から劣化生成物が隆起した状態で発生した作品が確認された。生成物は、中央の白色箇所の周囲に透明な層が確認された。そこで、生成物の白

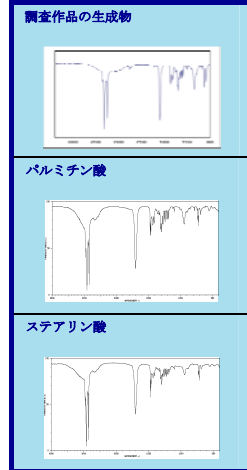


図6 FT-IR スペクトル

色箇所、生成物の透明な箇所、および地塗り層の分析を行った (図 2)。その結果、生成物の白色箇所および地塗り層はルチル型酸化チタンと推定されるピークを確認した (図 3)。この結果から、画面に発生した生成物は地塗り層と同じ成分を主体とする物質であると推測される。また、生成物の透明な箇所は、図 4 に示すように、エポキシ樹脂化大豆油などの中鎖の脂肪酸エステル、および、中鎖脂肪酸の可能性があると示唆された。エポキシ化大豆油は PVA の熱安定化に寄与する可塑剤である。本作品は市販のキャンバスに描かれており、市販キャンバスは一般的に目止めに PVA を使用している。PVA の可塑剤として使用されるエポキシ化大豆油は表面に配合剤が移行してブリードやブルーム現象が生じる傾向があることが指摘されており、本作品も何らかの影響によって下層から上層へ移行することによって地塗り層

が隆起し、絵具層を突き抜けた状態になった可能性が考えられる。本作品の分析結果は、生成物が絵具層の下層からの影響により発生した可能性を示唆する興味深い事例である。

合成樹脂を媒剤に用いるアクリル画に発生した劣化生成物は、共通して絵画表面に付着した状態で生成していたが、形状等は様々で異なる物質が確認された。調査作品の中で最も著しく生成物の発生が確認された物質の分析結果からは、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) で、 1698 cm^{-1} 付近にカルボニル基の吸収が見られ、更にガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) の分析を行った。その結果、脂肪酸のパルミチン酸およびステアリン酸が同定されるスペクトルが確認された他、微量のフタル酸ジエチル同定された (図 5)。また、フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) もパルミチン酸およびステアリン酸のスペクトルと一致する (図 6)。これらの結果から、生成物は数種の添加剤や樹脂などが複合的に含まれたものと推察された。

テンペラ画の生成物に関しては、共通して FT-IR 分析の結果、高級脂肪酸を含む可能性を示唆した。また、その他のピークも確認されたことから、高級脂肪酸を含む複数の化合物と推察された。

4. 研究成果

平成21年度～平成23年度にかけて結晶様の劣化生成物が確認された油彩画、アクリル画、テンペラ画の調査分析を行った。この結果、生成物は使用媒剤の違いにより状態や形状の異なる種類が確認された。また、使用顔料の違いによる相違がみられ、顔料と媒剤との関連が要因の一つと推察された。種々の分析結果からは、調査作品のアクリル画の生成物から可塑剤として使用される微量のフタル酸ジメチルを検出し、材料による影響も起因すると推察した。なお、調査した画布に描かれた油彩画の中に、絵具層の下層から劣化生成物が隆起した状態で発生した作品が確認された。調査作品の絵画表面に発生した劣化生成物は、白色箇所は地塗りに使用されたと思われるTiが検出された。また、生成物の透明な箇所はラマン分光分析により、中鎖脂肪酸エステル、及び、脂肪酸といった複数の有機化合物が含まれていると予想された。実際に可

塑剤として使用されるエポキシ化大豆などは中鎖脂肪酸エステル的一种であり、エポキシ化大豆油が何らかの影響により表面に移行し、絵具層表面に析出した可能性が示唆された。

その他、生成過程を検証することを目的とし、試料に市販の油絵具、アクリル絵具、エナメル塗料を用い、温度 70°C 、RH90%、RH30%の2つの条件で湿熱劣化実験を実施した。その結果、油絵具はRH90%の高湿度の方が多くの試料で生成物が確認され、アクリル絵具およびエナメル塗料の試料は、いずれの条件でも多くの試料に生成物が確認されたが、RH30%の条件下でより生成の度合いが大きい結果を得た。これは作品調査の結果、油彩画は温湿度の影響を受けやすい環境で保存された作品に生成物が多く確認されたのに対し、アクリル画は美術館など管理された環境下にある作品で生成物が確認されたことを裏付ける結果であり、制作材料の違いにより生成要因が異なることを示した。また、アクリル絵具、エナメル塗料の試料に2種類のワニス塗布した試料を用いて行った劣化実験の結果、ワニスを塗布した試料の方が生成物の発生度合いが低くなることが分かり、ワニスの塗布が生成物の発生を抑える有効性を示唆した。但し、グロスワニスとマットワニスの違いにより、僅かながら発生度合いが異なることから、更にワニスの種類や他の条件下における実験を行い、ワニスの有効性について検証する必要があると考える。

本研究により、油彩画、アクリル画、テンペラ画といった、様々な技法材料で制作された絵画作品に発生した劣化生成物の特性、および成分の同定がなされた。発生原因を解明するには更に調査・分析を継続して行う必要があるが、本研究から絵画の保存環境や使用材料、更には修復処置を検討する際の指針を示す事ができたと考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3件)

① 鈴鴨富士子、秋山純子、蔵品真理 「絵画に生じた劣化生成物に関する考察-絵具層の下層からの発生事例-」文化財保存修復学会第34回大会研究発表予定(平成24年6月30日、於：東京)

② 鈴鴨富士子、秋山純子、蔵品真理 「絵画

に生じた劣化生成物に関する考察-合成樹脂絵具および合成樹脂塗料を中心に-」文化財保存修復学会第 33 回大会研究発表要旨集 pp.128-129(2011)

- ③鈴嶋富士子、秋山純子、蔵品真理、金鍾旭
「絵画に生じた劣化生成物に関する考察-油彩画およびアクリル絵画の事例をもとに」文化財保存修復学会第 32 回大会研究発表要旨集 pp.80-81(2010)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴嶋 富士子 (SUZUKAMO FUJIKO)
東京芸術大学・大学院美術研究科・非常勤講師

研究者番号：60532497

(2) 研究分担者

蔵品 真理 (KURASHINA MARI)
東京芸術大学・大学院美術研究科・非常勤講師

研究者番号：40532479

(3) 研究分担者

秋山 純子 (AKIYAMA JUNKO)
独立行政法人国立文化財機構九州国立博物館・学芸部・アソシエイトフェロー

研究者番号：10532484