

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：12606

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24501256

研究課題名(和文) 絵画に発生する劣化生成物の研究 - 発生原因と修復処置について -

研究課題名(英文) Study of the deterioration product which occurred to an oil painting -about the cause of the occurrence, and restoration-

研究代表者

鈴鴨 富士子 (SUZUKAMO, FUJIKO)

東京藝術大学・大学美術館・講師

研究者番号：60532497

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は絵画に発生する劣化生成物の発生原因を解明し、材料の有する特性や保存環境の影響を明らかにすることを目的に行った。更に適切な修復処置を提示すると共に、発生の予防を提言することを目指した。本研究において絵画作品の調査・分析の他、湿熱劣化実験を実施した。また予防修復処置としてワニス塗布の効果を検討した。本研究から劣化生成物の予防処置や適切な保存環境を検討する際の指針を示すことができたと考える。

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 addition we aimed at the appropriate repair and prevention. We experimented hygrothermal aging test; in order to pursue the cause of product occurs, using a sample of different paint of some medium. In addition we have considered the effect of varnish as a preventive. We think we can show the guideline when considering a conservation environment and restoration of paintings from this study.

研究分野：文化財科学

キーワード：絵画 劣化生成物 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。油彩画修復に用いられる補彩絵具の媒剤の種類は様々で、媒剤の違いによる劣化の相違について調べるため、光、温湿度等、様々な条件下で劣化実験を行ったところ、湿熱劣化実験の高湿度条件下において、全12種類の媒剤の絵具試料のうち、乾性油2種、天然樹脂2種、合成樹脂2種を媒剤に用いた試料の一部に劣化生成物が確認された。また、同じ媒剤でも顔料によっては劣化生成物が発生しないことが確認された。この結果から、これまで報告された絵画作品に発生した結晶様物質と共通の要因により発生した可能性があると推察した。

そこで、2009年度から絵画に生じた結晶様物質に関する研究として、劣化生成物が発生した絵画作品の調査および調査作品の生成物の分析を行い、更に既製の油絵具、アクリル絵具、合成樹脂塗料を用いて湿熱劣化実験を行った。劣化生成物が確認された調査作品は、美術館、教会および個人蔵の作品であり、美術館のように管理された環境下であっても、油彩画、アクリル画、テンペラ画について劣化生成物が発生することが確かめられた。劣化生成物の色味は透明、白色、淡黄色のものがほとんどで、除去が容易なもの、絵具層の下から突出したように発生し除去しにくいものなど、作品によって異なる特徴が認められた。また、これらの劣化生成物は絵具層の色により、発生度の合いが異なることが確認された。

調査作品から採取した劣化生成物について種々の分析を行った結果、劣化生成物は針状・柱状・微粉末状など様々な形状で、同一作品に異なる形状の生成物が発生している作品もみられた。また、劣化生成物の全てが結晶体ではなく、非結晶体も確認された。劣化生成物の成分については、アクリル画や油彩画の一部の作品とテンペラ画の生成物から、パルミチン酸・ステアリン酸といった脂肪酸を主成分とすることが、GC-MS、FT-IR、ラマン分光により明らかとなった。アクリル画の中には少量のフタル酸ジエチルが確認された作品もあった。その他の劣化生成物については、ほとんどが数種類の化合物の複合物であると推察された。有機物質と無機物質の混合物も多く認められ、無機物質・有機物質を同時に測定できるラマン分光を分析に加えたことで、より詳細な結果を得ることが

できた。



図1 油彩画に生じた形状の異なる劣化生成物

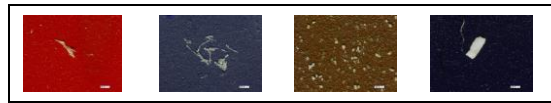


図2 アクリル画に生じた形状の異なる劣化生成物

### 2. 研究の目的

絵具層表面に発生する結晶様の劣化生成物は、絵画作品の損傷の一つとして、国内外で事例が報告されている。先行研究の結果から、劣化生成物の生成に温湿度等、保存環境の影響が要因の一つと推察される。

本研究においては保存環境の他に、材料の影響を考察し、劣化生成物の発生原因および生成過程の解明を目指した。また、劣化生成物が発生した絵具試料の物性変化を調べ、適切な修復処置を提示すると共に、発生の予防について検討した。本研究の結果から、今後の絵画材料開発へ指針を示すことが可能であると考えられ、文化財保存修復へ貢献することを目的として行った。

### 3. 研究の方法

研究方法とし、①劣化生成物が発生した作品の調査、②過去の事例に関する調査、③劣化実験、④分析を実施し、これらの結果から劣化生成物の発生要因等について考察した。調査作品の劣化生成物および劣化実験の評価方法は、デジタルマイクロスコープによる表面観察、赤外線吸収スペクトル測定、X線回折、ガスクロマトグラフィー質量分析、ラマン分光測定など種々の分析により生成物を総合的に評価した。

#### ① 劣化生成物が発生した作品の調査

先行研究で実施した油彩画、アクリル画、テンペラ画を中心に技法・材料の異なる絵画作品に劣化生成物が発生した作品の調査を継続して行った。作品調査の際は、目視調査の他、可能な場合は蛍光X線分析の他、劣化生成物の採取を行った。本研究期間で実施した調査作品には、20世紀に入り多く見られるようになった、複合材料、異質素材を使用したミクストメディアと言われる絵画作品についても含まれている。調査を実施した複合材料により制作された絵画は、油絵具の他にセメントや砂などを混合して制作されており、白色の粉状で作品下層から発生し、表面に析出していた。生成物は比較的容易に除去できるものとできないものが混在していた(図3)。分析の結果、劣化生成物からはカルシウム、ケイ素が検出されたが、これはセメ

ントの成分と一致するものであり、制作に使用したセメントに由来するものと推察され、セメントが硬化する際に生成する水酸化カルシウムやエトリンガイトの二酸化炭素との中和反応により生成し、絵画表面に析出したものと考えられた(表1、図4)。この事例から近現代に数多く見られる複合材料により制作された絵画作品に劣化生成物が確認された事例として、使用材料の特性および保存環境の両面の影響が示唆された。

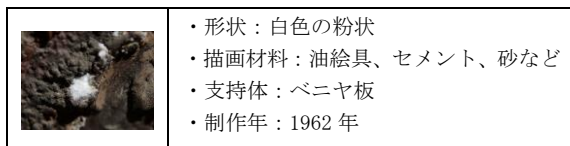


図3 複合材料で制作された絵画作品の調査結果

表1 EDX分析結果

元素	原子数濃度 [%]				
	B	C-1	C-2	D	E
Ca	72	57	74	67	54
Si	17	30	14	24	22
Al	1	6	2	3	13
S	9	4	9	3	3
Mg	1	2	1	2	5
Na		1		1	2

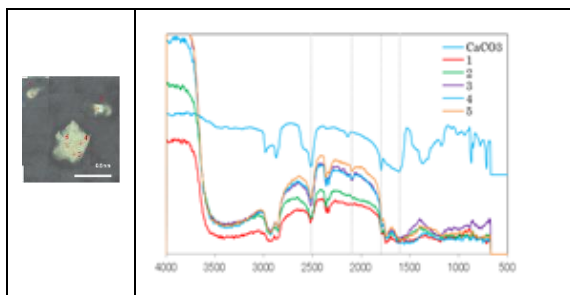


図4 FT-IR 反射スペクトル

### ② 過去の事例に関する調査

国内外において、絵画に発生した劣化生成物に関する事例報告や関連論文等の文献調査を行い、制作された時代や技法・材料に関する傾向を考察した。

### ③ 劣化実験

劣化生成物の発生要因として保存環境による影響がその一つと考えられることから、湿熱劣化実験を実施し、劣化生成物の生成過程の観察を行った。劣化実験の評価方法はデジタルマイクロスコープによる表面観察、分光光度計による色彩測定、顕微赤外線吸収スペクトル測定、X線回折などの分析により生成物を総合的に評価した。

本研究において実施した実験は以下の通りである。

#### 〈実験1〉

合成樹脂を媒材とした材料で制作された調査作品に、ワニス塗布した箇所と塗布していない箇所で生成物の発生の度合いが異なる作品が確認された。そこで劣化生成物の発生の

予防処置として、ワニスの塗布が有効であるかを検証するため、絵具サンプルを用いて湿熱劣化実験を行った。試料にはアクリル絵具(4社・各12色)、エナメル塗料(4社・各7色)を用いた。その結果、多くの試料でワニスと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確認された。そこで本研究において、更にワニス塗布の油彩画への有効性を観察する目的で油絵具を試料に用いて実験を行った。

- ・ 試料：市販の油絵具(1社・24色)
- ・ ワニス：10%ダンマル樹脂ワニス
- ・ 条件：温度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、ワニスを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確認され、ワニス塗布が生成物の発生を抑制する可能性を示唆した。今後は更にワニスの種類および他の条件下にて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。

#### 〈実験2〉

先行研究で環境の影響を検証する目的で、絵具試料を用いて①70℃、RH90%および②70℃、RH30%の2つの条件において湿熱劣化試験を行い、劣化生成過程の観察を行った。本研究において更に①40℃、RH90%および②40℃、RH30%の異なる条件において湿熱劣化実験を実施し、環境の影響を検証した。

- ・ 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：①40℃、RH90% ②40℃、RH30%
- ・ 使用機器：Espec社製 ライトスペック恒温器LU113

実験の結果、先行研究で行った①70℃、RH90%および②70℃、RH30%の条件下とほぼ同様の結果を得た。油絵具ではチャイニーズレッド、クリムソンレーキ、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、バイオレット、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、ブライツグリーン、ウォームグリーン、バートシェンナで生成が確認されたが、メ

一カーによって生成の度合いに違いがみられた。このことから、劣化生成物の発生には湿度変化の影響がより大きい要因であることが示唆された。

#### 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。評価方法は試料の状態に合わせ、下記の分析を組み合わせ、総合的な評価を行った。

劣化生成物の多くは絵具層表面に付着した状態で発生しているが、一部下層から発生が確認された生成物（図 6）の発生状態の構造を観察する目的で、マイクロ X 線 CT 画像の観察を実施した（図 5）。画像を観察したところ、生成物は絵具層部分から隆起し、絵具層を押し広げている様子がみられ、下層に空隙が確認された。また更にクロスセクション画像（図 7）からは、地塗り層の上層の白色の絵具層（ジンクホワイト）から表面に析出していることが認められた。表層に析出した劣化生成物の FT-IR 分析結果から、亜鉛石鹼に特有のスペクトルが確認された（図 8）。このような総合的な調査・分析により生成物の特定を可能とし、成果を得ている。

（評価方法）

- ・ 表面観察：デジタルマイクロスコープ（キーエンス社製）
- ・ 顕微フーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）（サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 Nicolet iN10）
- ・ 走査型分析電子顕微鏡付 X 線分析（SEM-EDX）：HITACHI,S-2460N
- ・ X線回折：X線回折装置 ULTIMA III（リガク株式会社製）
- ・ マイクロ X 線 CT（Bruker Optics 社製）
- ・ 蛍光 X 線分析（XRF）（Thermo Fisher Scientific 社製携帯型成分分析計 Thermo-Niton XL3t-900S-M）
- ・ 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
- ・ ラマン分光分析：顕微ラマン分光装置（Bruker Optics 社製）

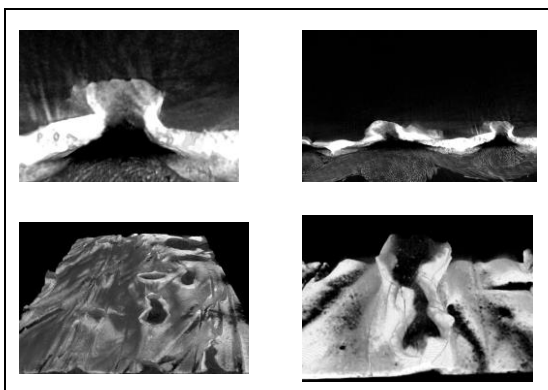


図 5 マイクロ X 線 CT 画像

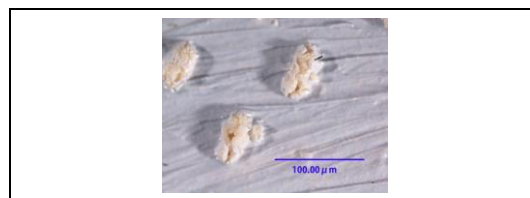


図 6 下層から発生した劣化生成物



図 7 クロスセクションの顕微鏡画像

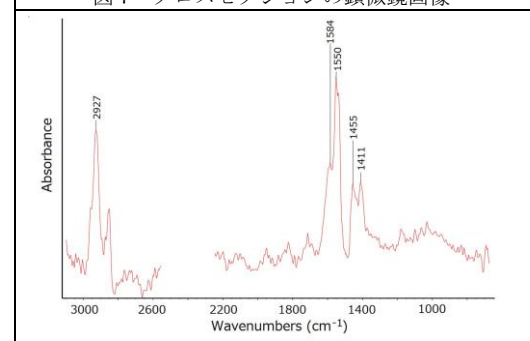


図 8 劣化生成物の FT-IR スペクトル（反射法、差スペクトル）

#### 4. 研究成果

本研究では、絵画作品の中でも油彩画、アクリル画、テンペラ画を対象に使用材料の違いによる劣化生成物の発生について検証してきたが、これまで実施した調査結果から、油彩画とアクリル画の生成物は色や形状の異なる様々な種類が確認され、発生原因も複数あると考えられる。また、特定の色の絵具に発生する傾向があることから、顔料と媒剤との関連性があることが推察された。

なお、発生の要因を検証する目的とし、先行研究で油絵具、アクリル絵具、エナメル塗料を用い、温度 70℃、RH90%、RH30%の条件で実験を行ったが、本研究において更に温度 40℃、RH90%、RH30%の条件で実験を行った。また、劣化生成物の発生の予防としてワニスの塗布の効果を検証する目的で、アクリル絵具を用いた湿熱劣化実験を先行研究で行い、劣化生成物の発生を予防する可能性を示唆する結果を得た。同様に油絵具サンプルを用いた実験を実施し、ワニス塗布による予防の可能性について考察した。

調査作品の劣化生成物および劣化実験の評価方法は、デジタルマイクロスコープによる表面観察、顕微赤外分光分析、EPMA、X線回折などの分析から総合的に考察したが、本研究において新たに X 線マイクロ CT を用

いて生成物の構造を観察し、油彩画作品の一部に確認された絵具層の下層から発生した生成物は、亜鉛石鹼の生成により、絵具層表面に隆起していることが確認できた。

本研究により、様々な材料および技法を用いて制作された絵画作品に発生した劣化生成物の特定および成分の同定がなされた。近現代においては複合的材料を用いて制作される作品も多く、使用材料も複雑化していることから、今後も更に調査・分析を継続して行う必要があると考える。本研究から絵画の保存環境や使用材料、更には予防的処置について指針を示すことができたと考える。

## 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 4 件)

- ① 鈴嶋富士子、蔵品真理、秋山純子 「絵画に生じる劣化生成物に関する考察-予防的修復処置について (I)」『文化財保存修復学会第 35 回大会研究要旨集』 pp. 294-295 (2013)
- ② 鈴嶋富士子、蔵品真理、秋山純子 「絵画に生じる劣化生成物に関する考察 -合成樹脂絵具および塗料の湿度による影響について-」『文化財保存修復学会第 36 回大会研究要旨集』 pp. 284-285 (2014)
- ③ 鈴嶋富士子、蔵品真理、金鍾旭、秋山純子 「複合材料で制作された絵画に発生した劣化生成物について」『文化財保存修復学会第 37 回大会研究要旨集』 pp. 278-279 (2015)
- ④ 鈴嶋富士子、蔵品真理、秋山純子、赤田昌倫 「油彩画に発生した劣化生成物の構造に関する考察」『文化財保存修復学会第 38 回大会研究要旨集』 (2016. 6. 25 ポスター発表予定)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

鈴嶋 富士子 (SUZUKAMO FUJIKO)

東京藝術大学・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)

東京藝術大学・大学院美術研究科・非常勤講師

研究者番号：40532479

### (3) 連携研究者

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：1053248