

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：82620

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K16342

研究課題名(和文) 紙質文化財にみられる緑青焼けに対する修復処置方法の開発

研究課題名(英文) Development of restoration technique for paper corrosion in paper artifacts

研究代表者

大原 啓子(貴田啓子)(Kida, Keiko)

独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所・保存科学研究センター・客員研究員

研究者番号：20634918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： 群青顔料または真鍮泥による「焼け」の劣化現象について「緑青焼け」と比較すると、群青顔料使用では、変色およびセルロース分子量低下が緩やかに進行した。また、真鍮泥使用では、いずれの劣化現象も、緑青顔料よりも早く進行した。一方、変色の経時変化と、セルロースの分子量経時変化では、異なる挙動を示し、変色とセルロースの分子量低下を伴う劣化は、異なる機構で進行することが示唆された。

緑青顔料の水溶性銅イオン量は、粒度、顔料の種類、また媒材である膠の性質に依存し、銅イオン量と緑青焼けの促進程度には、強い相関があったことから、性質の異なる膠を選択することで、焼けの影響を制御できる可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

緑青焼けの主要因である銅イオンが紙の劣化に及ぼす影響を調べる上で、緑青のみならず銅含有顔料として群青顔料および真鍮泥の劣化現象に着手し、これらを比較検討することにより、「緑青焼け」との類似点、相違点が見つかった。一方、紙の劣化を促進する顔料由来の銅イオンについて、顔料-膠分散液中の銅イオン濃度を測定することにより、彩色材中の水溶性銅イオン溶出量が、顔料の粒度、種類、または膠の性質により異なることを見出し、文化財の修復処置では確実な除去が必要であることを示した。また、性質の異なる膠を修復処置に用いて、銅イオン溶出量を制御できる可能性を見出し、処置方法改善に寄与する結果となった。

研究成果の概要(英文)： Regarding the deterioration phenomenon of "corrosion of paper" caused by Gunjo or mud of Shintyu, discoloration of paper and a decrease in molecular weight of cellulose proceeded slowly with the use of Gunjo pigment. On the other hand, when mud of Shintyu was used, both deterioration phenomena proceeded faster than the Rokusho pigment. It was also suggested that the discoloration and the molecular weight of cellulose show different behaviors, and that discoloration and deterioration accompanied by the decrease of the molecular weight of cellulose proceed by different mechanisms.

The amount of water-soluble copper ions in the Rokusho pigment depends on the particle size, the type of pigment, and the nature of the glue, which is the medium. Since there was a strong correlation between the amount of copper ions and the degree of paper corrosion promotion, by selecting different glues, we found the possibility of controlling the attack of corrosion.

研究分野：保存科学 文化財保存

キーワード：紙の劣化 cellulose 緑青焼け

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本には、和紙および絹を基底材とし、各種の彩色材を用いて描かれた絵画、または書物などの古く貴重な文化財が現存するが、経年により劣化したものも多い。日本画にみられる深刻な劣化現象のひとつである「緑青焼け」は、銅 (Cu) を含む顔料によって起こる基底材の変色および物理的性質の低下を示す劣化である。日本画用岩絵具では、岩緑青 (緑青) ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) および群青 (群青) ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) が、それぞれ緑色および青色の顔料として古くから用いられているが、これらの使用箇所では「緑青焼け」の現象が観察される。ヨーロッパでは、銅を含む緑色の顔料である Verdigris が古くから使用されているが、同様の劣化現象がみられる。遷移金属に起因する基底材の劣化現象としては、鉄 (Fe) を含む Iron gall ink による「インク焼け」がよく知られる。「インク焼け」は、ヨーロッパにおいて 18~19 世紀の Iron gall ink を使用した資料中の、インク使用箇所における基底材 (紙、革など) の劣化が激しく、書物においては文字部分が抜け落ちるほどの劣化を引き起こす現象である。インク焼けした資料は、その数が膨大であったため、大きな問題となり、対処方法についての研究・開発が著しく進んだ。

2. 研究の目的

「緑青焼け」は、銅を含む顔料由来の銅イオンが触媒となり、基底材の劣化の反応を著しく促進し、変色、脆弱化を伴う現象とされる。本研究では、日本の書画における修復処置として、現行の裏打紙取り替え工程、および水洗工程に着目し、「緑青焼け」に対する処置としての効果を評価する。また、水洗浄後にゼラチン水溶液による処置を試み、その効果を明らかにする。一方、「緑青焼け」劣化現象の主要因である銅イオンの拡散の影響を検討するため、緑青のみならず銅含有顔料の焼けによる劣化現象についても緑青と比較し検討する。

3. 研究の方法

基底材として和紙、またはろ紙を使用し、銅を含む日本画に用いる顔料として、粒度の異なる数種の緑青顔料、群青顔料、および真鍮泥を使用した。顔料を基底材に塗布し、湿熱加速劣化処理により「焼け」の劣化現象を再現した。なお、顔料塗布試料について、真鍮泥塗布量は緑青顔料塗布量の 1/5 である (真鍮泥 : 0.002 g/cm^2 、緑青顔料 : 0.01 g/cm^2)。真鍮泥を緑青と同重量塗布すると、盛り上がった状態となり、現実的な塗布量でないため、少ない塗布量で作成した。一方、媒材に使用する膠についても、性質の異なる膠を使用し、緑青顔料を塗布した試料を作成した (表 1)。劣化後の試料について、紙の変色の程度を調べるため、紙試料裏面の色を測定した。紙の主成分セルロースの劣化を評価するため、SEC - MALS により分子量分布測定を行った。洗浄工程を想定し、緑青焼けの主要因とされる銅成分については、安定性を確認するため、各種の緑青顔料における顔料膠溶液中の銅イオン含有量をポストカラム法イオンクロマトグラムにより測定した。銅イオン含有量の測定試料は、日本画の技法に従い、顔料に少量の膠を添加し、顔料膠分散液を試料とした。

表 1 膠とその抽出前処理

膠	原料	抽出前処理
ニカワ A	不明	アルカリ処理
ニカワ B	魚鱗	酸処理
ニカワ C	魚皮	酸処理
ニカワ D	牛	前処理なし

4. 研究成果

(1) 加速劣化紙試料のセルロース分子量

加速劣化後の紙試料裏面にみられる褐色化は、顔料を塗布した部分に特異的にみられ、緑青、群青、真鍮による焼けの現象がいずれも目視観察により、明確に確認できた。しかし、いずれの試料も、紙試料裏面は、表面の顔料の色に影響を受けるため、測色値では評価できなかった。そこで、各試料の紙のセルロース分子量を測定し、劣化の評価を行った (図 1)。粒度の異なる緑青顔料を塗布した楮紙において、劣化前は、 $M = 2.0 \times 10^6$ にピークトップをもつ分子量分布を示す。湿熱劣化後、セルロースの分子量分布が低分子側にシフトした。緑青焼けのみられる緑青 9 番塗布の試料では、楮紙のみの試料よりも、分子量が低下し、粒度の最も細かい白緑を塗布した試料は、セルロースの分子量低下が最も大きかった¹⁾。また、群青顔料塗布試料においても、緑青顔料塗布試料と同様に、楮紙のみよりも分子量低下が早いことを確認した。加速劣化初期より、群青塗布試料は、緑青塗布試料よりもセルロース分子量の低下は小さく、加速劣化 8 週まで、同傾向を示した。また、2 種の顔料による変色の経時変化と、セルロースの分子量経時変化では、挙動が異なることが明らかとなり、変色の劣化機構とセルロースの分子量低下を伴う劣化は、異なる機構で進行することが示唆された²⁾。一方で、真鍮泥塗布試料は、緑青顔料よりも塗布量が少ないにもかかわらず、分子量分布は低分子側にみられることから、低分子化が進行している (図 2)。従って、真鍮泥が紙のセルロース分子量低下を引き起こす影響は、緑青顔料よりもはるかに大きいことが示唆された。銅亜鉛合金の真鍮

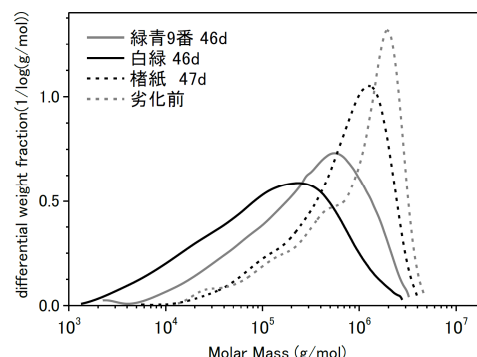


図 1 各種緑青塗布楮紙のセルロース分子量分布 (劣化処理 : 80、65%rh、46 日間)¹⁾

と、塩基性炭酸銅である緑青では、紙の低分子化を引き起こす銅成分の挙動が異なることが推察される。また、真鍮の銅含有量の異なる本金紛泥（89%銅）と準金泥（85%銅）を比較すると、銅含有量の大きい本金紛泥塗布する紙試料のほうが、セルロースの低分子化がわずかに大きかった³⁾。

(2) 緑青顔料膠分散液中の銅イオン量¹⁾

粒度の異なる緑青顔料について、顔料膠溶液中の銅イオン含有量を測定した（図3(a)）。全ての顔料において、銅イオンを検出し、特に粒度の最も小さい白緑では、膠水溶液中に水溶性の銅イオンが多く存在することがわかった。

(3) 各種膠と銅イオンの相互作用⁴⁾

緑青顔料の銅成分は純水中では、ほぼ溶出しないが膠水溶液中では銅イオンとして溶出したことから、膠と、緑青由来の銅イオンとの相互作用に着目した。性質の異なる膠水溶液中において（表1）、緑青顔料の銅イオン溶出量が異なっていることがわかった（図3(b)）。アルカリ処理を経て、膠のコラーゲン側鎖のカルボキシル基量が多いことが予想されるニカワAを用いた試料で、銅イオン溶出量が最も多かった。

性質の異なる膠を媒材として、緑青顔料を塗布した紙試料を、湿熱加速劣化させ、緑青焼けによる劣化を評価した。銅イオン溶出量が最も多いニカワAを用いた試料で、紙の色の経時変化、およびセルロース分子量の低下が最も大きく、緑青焼けによる劣化が大きいことを示した。

これより、銅イオン溶出量の少ない膠の使用により緑青焼けの進行を低減できる可能性を見出した。

(4) まとめ

群青顔料による「群青焼け」、真鍮泥による「真鍮焼け」の劣化現象は、「緑青焼け」と類似の様子が見られた。しかし、「焼け」の劣化現象について、変色およびセルロース分子量低下速度を比較した結果、群青顔料使用の場合は、いずれの劣化現象も、緑青顔料よりも緩やかに進行した。また、変色の経時変化と、セルロースの分子量経時変化では、異なる挙動を示し、変色の劣化機構とセルロースの分子量低下を伴う劣化は、異なる機構で進行することが示唆された。一方、真鍮泥使用の場合は、いずれの劣化現象も、緑青顔料よりも早く進行し、銅含有量の大きい本金紛泥による影響が最も大きかった。

緑青顔料の水溶性銅イオン量は、粒度、顔料の種類、また媒材である膠の性質に依存し、銅イオン量と緑青焼けの促進程度には、強い相関があることが示唆された。特に、緑青焼けの修復処置に、性質の異なる膠を選択することで、焼けの影響を制御できる可能性を見出した。

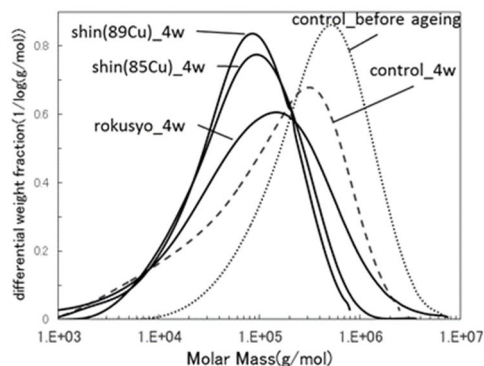
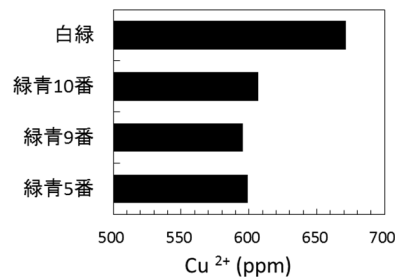
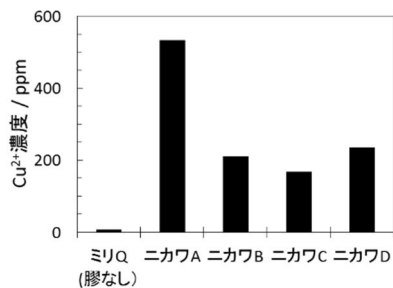


図2 湿熱加速劣化4週後の真鍮泥塗布する紙の分子量分布（80、65%rh、4週間）³⁾



(a) 粒度の異なる緑青顔料¹⁾



(b) 性質の異なる膠

図3 各種膠-緑青顔料分散液中の銅イオン濃度⁴⁾

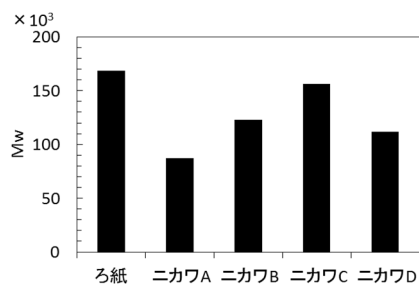


図4 緑青塗布する紙の重量平均分子量(Mw)（80、65%rh、8週間）⁴⁾

< 引用文献 >

- 1) 貴田啓子、柏谷明美、稲葉政満、早川典子：「粒度の異なる緑青顔料が和紙の劣化に及ぼす影響」マテリアルライフ学会第27回研究発表会要旨集(2016)
- 2) 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子：「群青顔料が紙の劣化に及ぼす影響」文化財保存修復学会第40回大会要旨集(2018)
- 3) 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子：「真鍮泥が紙の劣化に及ぼす影響」文化財保存修復学会第41回大会要旨集(2019)
- 4) K. KIDA, A. KASHIWAYA, M. INABA, N. HAYAKAWA: "Effect of copper ions derived from Malachite pigment on deterioration of Japanese paper Substrate" The Sixth Symposium of the Society for Conservation of Cultural Heritage in East Asia(2017)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 貴田啓子・堀まなみ・大場詩野子・古田嶋智子・池田和彦・犬塚将英・早川典子	4. 巻 57
2. 論文標題 ジェランガムゲル処置による紙資料への影響	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 保存科学	6. 最初と最後の頁 123 ~ 131
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 貴田啓子、岡泰央、稲葉政満、早川典子	4. 巻 28(2)
2. 論文標題 緑青焼け絹本絵画における裏打紙の劣化現象	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 マテリアルライフ学会誌	6. 最初と最後の頁 41-48
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子
2. 発表標題 ドウサによる和紙の劣化抑制について
3. 学会等名 第85回紙バルブ研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子
2. 発表標題 群青顔料が紙の劣化に及ぼす影響
3. 学会等名 文化財保存修復学会第40回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Keiko KIDA, Akemi Kashiwaya, Masamitsu Inaba, Noriko Hayakawa
2. 発表標題 Retardation effect in the Copper Corrosion damage to Japanese paper by Dosa
3. 学会等名 IIC-Beijing
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子
2. 発表標題 紙の緑青焼けに及ぼす銅成分と膠について
3. 学会等名 文化財保存修復学会第39回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 貴田啓子・堀まなみ・大場詩野子・古田嶋智子・池田和彦・犬塚将英・早川典子
2. 発表標題 ジェランガムゲル処置した紙の残留物に関する調査
3. 学会等名 文化財保存修復学会第39回大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子
2. 発表標題 和紙の緑青焼けに及ぼすドウサの効果
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第28回研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Keiko KIDA, Akemi KASHIWAYA, Masamitsu INABA, Noriko HAYAKAWA
2. 発表標題 Effect of copper ions derived from Malachite pigment on deterioration of Japanese paper Substrate
3. 学会等名 The 6th International Symposium of the Society for Conservation of Cultural Heritage in East Asia (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩田直美、貴田啓子、関正純、稲葉政満
2. 発表標題 雁皮紙の酸化劣化に及ぼす煮熟剤の影響
3. 学会等名 マテリアルライフ学会 第22回春季研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 貴田啓子、柏谷明美、稲葉政満、早川典子
2. 発表標題 緑青および焼緑青が和紙に及ぼす影響～灰汁中の銅イオンの存在～
3. 学会等名 文化財保存修復学会第38回大会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 貴田啓子、柏谷明美、稲葉政満、早川典子
2. 発表標題 緑青顔料由来の銅成分が和紙の劣化に及ぼす影響
3. 学会等名 マテリアルライフ学会第21回春季研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 紙の緑青焼けに及ぼす銅成分と膠について
2. 発表標題 貴田啓子・柏谷明美・稲葉政満・早川典子
3. 学会等名 文化財保存修復学会第39回大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----