

平成 21 年 12 月 28 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2006～2008

課題番号：18520529

研究課題名(和文) 近現代インク書き資料の保存に関する研究

研究課題名(英文) A study on conservation of modern documents which were written in ink

研究代表者

近藤 正子(金山 正子) (KONDOU MASAKO (KANAYAMA MASAKO))

財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：20311491

研究成果の概要(和文): 公文書館等で保存されている近現代資料の中には、すでに鉄成分の劣化の進んだインク書き資料が多くあることが確認できた。また、実際に没食子インクの製造法を実見し、その劣化のメカニズムについて検討を加えた。さらに劣化した資料への対処法としての修復処置方法に関して、現行手法にも課題を呈している。

研究成果の概要(英文): In modern documents stored in Archives, I was able to confirm that there were many documents which advanced of the deterioration of the iron ingredient. In addition, I confirm a manufacturing process of the iron gall ink and added examination about mechanism of the deterioration. Furthermore, about the restoration measures method as the actions to be taken to the document which deteriorated, it presents a problem in current technique.

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,000,000	0	1,000,000
2007年度	600,000	180,000	780,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,200,000	360,000	2,560,000

研究分野：人文学

科研費の分科・細目：史学・日本史

キーワード：(1)近・現代資料 (2)没食子インク (3)保存状態調査 (4)インク・コロージオン
(5)インク焼け (6)劣化促進試験 (7)鉄イオン (8)保存処理

1. 研究開始当初の背景

わが国の近現代インク書き資料の材質的研究については、先行した研究事例は見受けられない。そのような状況において、研究代表者近藤正子(金山正子)は近現代の記録資料の状態調査法の標準化を提言してきた(紙

資料を保存する - 状態調査法と保存管理プログラムの策定 金山正子 『元興寺文化財研究所研究報告 2001』p110-120、2002)。また、当該研究者らの蓄積してきた分析方法が、国立公文書館所蔵「公文附図」(重文指定)や沖縄県公文書館所蔵「琉球政府文書」の素材

分析といった(財)元興寺文化財研究所が調査委託された業務において反映されてきた(保存対策マニュアル-時代別劣化症状の特徴と保存対策(財)元興寺文化財研究所(金山正子執筆)『アーカイブズ第9号』(国立公文書館)p57-64 2002、保存対策マニュアル-支持体別劣化症状の特徴と保存対策(財)元興寺文化財研究所(金山正子執筆)『アーカイブズ第10号』(国立公文書館)p34-41 2002、保存対策マニュアル-記録素材別劣化症状の特徴と保存対策(財)元興寺文化財研究所(金山正子執筆)『アーカイブズ第11号』(国立公文書館)p44-60 2003、彩色図面の保存状況調査法 金山正子『元興寺文化財研究所研究報告 2004』p59-70 2005)国内における今後の課題は、近現代資料をその主たる所蔵資料とする公文書館などの資料保存機関が、いかにこれらの不安定な素材を長期保存すべく劣化を抑制し、資料の強化措置ができるかという点であった。いっぽう海外における研究動向は、レンブラントの素描画やパッサンの楽譜などのインク書きの歴史資料が深刻な腐食現象(インク・コロージョン)を呈している現状を踏まえ、劣化度の判定や劣化抑制についての研究がEU圏の共同プロジェクトで始動しはじめた(Ink Cor STABILISATION OF IRON GALL ONK CONTAINING PAPER, Durability of Paper and Writing, Slovenia, 2004)。

2. 研究の目的

研究の全体構想は、近現代紙資料の素材分析と歴史考証を踏まえ、資料にみられる劣化症状とその要因を把握し、それらの劣化を抑制する予防的処置を開発し、さらにすでに劣化した資料に対しては、それぞれの記録素材に適した保存処理技術を確立することである。

本研究においては、これまでの記録素材の劣化に関する研究を基盤とし、とくにインク書き資料の劣化に焦点を絞り、鉄や銅などの金属イオンを含む記録素材にみられる腐食現象を抑制する具体的方法について検討を重ねるとともに、すでに劣化症状の顕著な近現代インク書き資料の強化方法を検討した。これらは、保存処理が急がれるにもかかわらずその対処が遅れている。その一因は、劣化損傷状況の把握・素材分析および劣化抑制・強化の究明が進んでいないからでもある。本研究は、わが国において、今後大量に保存されていく近現代資料、なかでもこれまで放置されてきたインク書き資料の自然崩壊に歯止めをかけることを目的とするものである。

3. 研究の方法

- (1)近現代資料の劣化損傷状態の実地調査
- (2)採取サンプル片の成分分析

- (3)没食子インクの復元作製
- (4)没食子インク書きサンプルの作製および劣化促進実験・分析
- (5)近現代資料の保存に関する文献収集
- (6)海外の技術情報の収集
- (7)近現代資料劣化状態調査データの分析
- (8)他の彩色素材の劣化傾向の確認および分析
- (9)劣化抑制および強化措置方法の検討

4. 研究成果

日本における近代的図面資料の製作は、明治初期に政府に招聘されたお雇い外国人技術者たちによりもたらされた材料と技術指導に始まる。それまでの和紙と顔料で描かれた江戸時代の膠絵のものとは質的にも内容的にも異なり、新しい図面用紙、新しい記録素材、そして新しい表現手法が取り入れられてくる。それらが、やがて国産の特種用紙、水性染料、合成顔料などの開発および実用に変遷していく。本研究では近現代の図面資料に焦点を絞り、明治初期の図面作製材料や技術の伝播を検証し、トレーシングペーパーや図引き布などの図面用紙、インク・水性顔料などの記録素材の調査・分析を進めた。原資料の調査として重点を置いたのは、国立公文書館所蔵のトレーシングペーパーのインク資料、南方熊楠顕彰館所蔵の熊楠自筆インク書き資料である「ロンドン抜書」(和歌山県田辺市)などである。

また同時に、劣化進行にともなって資料に内在してくる劣化生成物の資料への影響を検討した。そして、資料の強化方法も視野にいれつつ、いかにして近現代図面資料の劣化を抑制できるのかを検討した。その一例としては、没食子インクの腐食現象を抑制するフィチン酸塩の効果があげられる。

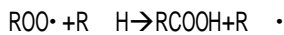
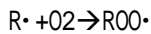
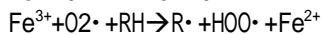
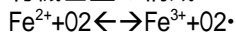
インクの種類は多種ありヨーロッパの秘伝の文献にはさまざまなインクのレシピが記されている。日本でなじみの深いものとしては、昔から使われてきた墨や松煙・墨汁などはカーボンインク(Chinese ink)、水に滲みにくいことから日本でも明治以降に使用されはじめたブルーブラックインクは没食子インク(Iron gall ink)になる。没食子とはブナ科植物の若芽にインクタマバチが産卵し、その刺激でできる虫こぶのことで、タンニンを多く含む。虫こぶからタンニンを抽出し、鉄硫酸塩、ゴム、水などと配合し、没食子インクが造られた。古代からその使用はみられたが、ヨーロッパでは12世紀末頃に普及し多種多様なインクが造られた。タンニンを硫酸鉄と混合することによってタンニン酸第一鉄塩複合体が形成され、紙の中に浸透してから酸素に触れることにより、徐々に酸化してタンニン酸第二鉄になり黒色化する化学反応を利用している。この化合

物は水溶性ではないので、水に滲まない性質を持つ。没食子インクは色彩がなく、書いても初めのうちは判読しづらい。そこで、没食子インクに染料で色をつけたものが、ブルーブラックインクで、1834年に英国のヘンリ・ステフェンがインディゴで色彩をつけたのがはじまりである。その後アニリンブルー色素の発明で、発色の良い青色のインクができ、このインクは、明治後期には日本へも輸入されていた。書かれた最初はインディゴやアニリン染料の青色だが、時間がたつとタンニン酸第二鉄の黒色に変化していく、ブルーブラックのインクである。

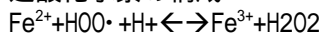
インクの劣化は、経年によって紙の上に記されたインク書き部分の鉄分の酸化が進行することにより、インクの色変色、裏面への移り、インク部分の硬化、結晶化、亀裂、欠落などの劣化症状が顕著になってくる。1970年以降の研究で、これは Fe^{2+} が Fe^{3+} に変化することにより有機物質が酸化する反応であることが調査や実験で検証されてきた。このような劣化症状をインクの腐食=インク・コロージオン(Ink Corrosion)という。

【インクの劣化の方程式】

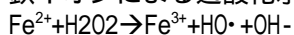
有機基盤の構成



過酸化水素の構成



鉄イオンによる過酸化水素の分解



「ロンドン抜書」のノートは、ほぼ縦 23.0cm 横 18.5cm 厚さ 2.5cm の大きさで、マーブル模様の厚紙の表紙と革の背表紙が付けられたほぼ同じ装丁のものである。筆記は黒インクがほとんどで所々に墨による書き込みがみられ、南方熊楠の筆記の特性であるが、ほとんど余白なく細かな均一な文字で両面にびっしりと書き込まれている。用紙そのものには茶変色はあまりみられないが、インクは耐光性・耐水性の高さが宣伝文句のブルーブラックインクが使われたようであり、すでにほとんどのページでインク部分の裏移りがみられる。しかし劣化症状は、開閉に耐えうる強度をもった比較的状态の良いものから、すでに度々の展示などでの開閉のたびに崩れてきているものまで、違いがみられる。用紙の質感はほぼ同じであるが、各冊のインク劣化は必ずしも一様ではなく、用紙に使われた酸性サイズ剤による微妙なサイジングの違いや紙の密度などの構造の違い、あるいはインクの配合なども影響していると思われる。

49冊の「ロンドン抜書」の保存状態調査を

行い、その際、各冊から1箇所ずつ本紙の表面の酸性度を測定したところ、pH値は3.26~4.29であった。細かく表面観察していくと、所々にインクの溜まりがみられ、その部分をマイクロスコプで観察すると、インクが硬化して収縮し、細かなひび割れがみられ、インク表面には白い結晶(結晶)が確認された。さらに注意深く観察すると、この白い結晶はインク部分だけではなく、インク部分の裏面に集中してみられる箇所が多くあり、中には用紙全体にキラ引きをしたように結晶が頁全体に散らばっているものもあった。これをサンプリングして成分分析したところ、アルミニウムと硫黄が検出され、硫酸アルミニウムの析出したものと考えられる。また、保管封筒内に落下していたインクの書かれていない用紙の小破片を分析したところ、アルミニウムとケイ素が検出され、用紙の平滑性をだす填料にクレイが使われていると思われる。また、硫酸アルミニウムは均一に含まれているようである。白い粉状の析出物は、硫酸バンドの影響によるものか、インクの成分である硫酸塩の影響によるものか、さらに用紙の酸性劣化とインクコロージオンの相関性を念頭において分析する必要がある。

素材分析としては、(1)インク腐食劣化の症状を分析し、酸性劣化した用紙から硫酸アルミニウムの析出物を確認した。(2)サンプル用紙の劣化促進実験を行なって得られた数種の劣化生成物について分析した。(3)市販のインク、および昨年度の海外のインク劣化資料の実地調査(オランダ)で収集したインクサンプルの劣化促進実験と比較検討をした。(4)インク劣化の予防措置である抗酸化処理の各種用紙、各種インクでの効果を比較検討した。インク劣化においては、必ずしもインクの劣化が単独で生じるものではなく、上質紙が強いしみ止め処理に起因する酸性劣化を生じた際の本紙そのものの脆弱化を伴うため、分析には注意を要する。

海外調査においては、EU圏を中心にプロジェクトの進行しているインク書き資料の劣化に関する研究についての情報収集および意見交換を行なった。主な訪問先は、プロジェクトの中心であるオランダ文化遺産研究所(The Netherlands Institute for Cultural Heritage)、レンブラント等のインク劣化資料を多数保存しているTeylrs博物館である。この訪問を通して、インク劣化資料の劣化抑制にフィチン酸塩の適用が必ずしも最善の方法ではないこと、むしろ水分の経年による影響が多であることなどを今後の検討課題として確認した。

EU圏での実績を踏まえて、日本でもフィチン酸塩カルシウム水溶液による紙資料の抗酸化処理が実用されつつあるが、ドイツの

ZfB 社では、水にしみやすい記録素材を使用している紙資料に使える非水性の抗酸化処理剤が開発されている。紙以外の文化財の場合でも、鉄製品や銅製品の抗酸化処理に金属イオンの封鎖剤であるキレート剤を使用することは常用されており、これからは紙の保存にも応用できると思われる。さらに鉄成分だけでなく銅成分が使われている緑色系の顔料やインクも多く、それらの劣化抑制についても研究を重ねる必要がある。

日本では古代中世から絵図面類や絵巻類では山々や木々の描写に必ずといっていいほど緑色顔料である緑青が使われてきた。この緑青の銅成分の酸化による茶変色や亀裂・腐食は、和紙を媒体とした安定性のある日本の前近代の紙資料のなかで、もっとも劣化の顕著な深刻な素材である。和紙資料の伝統的な修復技術においては、裏打ちの定期的な仕立て直しなどの物理的な強化の繰り返しによって被害を抑えているが、これらの根本的な劣化抑制処理の技術はまだ確立されておらず、今後の課題といえる。さらに、紙とインクや顔料の抗酸化処理ができて、すでに扱えないほど脆弱になってしまった資料の強化には、裏打ちや澹嵌などの裏面からの物理的な強化処置がさらに必要である。しかし、熊楠資料のように両面に余白のないほど細かい文字の書き込まれた資料の場合、片面を不鮮明にしてしまう裏打ちや澹嵌などの強化は不適切と言わざるを得ない。実際的には、資料の表裏を剥いで間に補強紙を挟むペーパースプリットによる最終的な強化が残された可能性である。国内におけるペーパースプリット技術の普及と安定化が早急に必要とされる場所である。

なお、今年度が本科研の最終年度であるが、今後も引き続きインクおよびそれ以外の記録素材の劣化状況の確認、劣化資料の強化処理および予防措置についての検討を続ける予定である。

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)

〔雑誌論文〕(計5件)

金山正子「アーカイブの資料保存」『元寺文化財研究所研究報告 2008』、2009、p39 p50、査読無

金山正子「紙資料の保存修復 - 出土炭化文書から近現代公文書の保存まで - 」『現代の公文書史料学への視座』(中京大学社会科学研究所) 2006、p49-70、査読無

金山正子「近現代紙資料にみられる酸性劣化とインク・コロージオン」『元興寺文化財研究所研究報告 2005』、p19-27、

2006、査読無

井上美知子・金山正子「紙資料の劣化を予測するための調査・分析」『元興寺文化財研究所研究報告 2005』、p29-37、2006、査読無

金山正子・井上美知子「琉球政府文書の素材調査報告書」『沖縄県公文書館研究紀要 第9号』、p137-155、2007、査読無

〔学会発表〕(計5件)

金山正子(口頭報告)「アーカイブズの資料保存 - 状態調査とその活用 - 」シンポジウム 図書館・アーカイブズにプリザベーション・マネジメントを着地させるには - 「調査と計画、そして実行」のケース・スタディ、2008.10.29、江戸東京博物館

金山正子(口頭発表)「近現代行政文書の保存と修復」シンポジウム未来への遺産-重要文化財「京都府行政文書」の保存と活用、2007.08.26、キャンパスプラザ京都

金山正子(口頭発表)「アーカイブズ劣化状態調査、保存管理のために何ができるか」東アジア近代史学会第12回研究大会歴史セッション、2007.06.24、東大駒場キャンパス

金山正子(口頭発表)「近現代の史資料の保存修復」第6回旧植民地に関するワークショップ、2006.9.23、新潟大学

金山正子・小村真理・井上美知子(ポスター)「近現代資料にみられる酸性劣化とインクコロージオンの研究(2)」文化財修復学会第28回大会、2006.6.3、国土館大学

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

近藤 正子(金山 正子)

(KONDOU MASAKO (KANAYAMA MASAKO))

財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：20311491

(2)研究分担者

小村 真理(OMURA MARI)

財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：10261215

井上 美知子(INOUE MICHIKO)

財団法人元興寺文化財研究所・研究部・研究員

研究者番号：70223279