

## 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25年6月13日現在

機関番号：84601

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22520705

研究課題名（和文） 金属成分の影響による劣化絵図面類の保存に関する研究

研究課題名（英文） A study on conservation of coloring maps which were damaged by the effect of metallic elements

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）：

紙に描かれた彩色絵図面類の顔料の劣化は、顔料の変色だけにとどまらず支持体である紙そのものの腐食現象にまで及んでしまうことが確認された。その原因は、顔料に含まれる金属成分である。とくに鉛の成分を含む顔料の黒色化と白色化の現象の違いは、過去の環境による影響が作用すると思われる。また、修復過程でくわえられる水分や、高温高湿の環境下での水分が劣化を促進させていると思われる事象も確認された。金属成分の劣化を抑制するには薬品による抗酸化処理が有効である。しかし、それ以上に劣化判定のシステムや保管環境などの整備と予防措置が必須である。

研究成果の概要（英文）：

That the degradation of the pigment in the coloring picture drawing class drawn on paper, would extend to the corrosion phenomena of paper itself is a support not only to only discoloration of the pigment was confirmed. The cause is a metal component contained in the pigment. I suspect the difference of the phenomenon of whitening and blackening of pigment containing components of lead, to act affected by environment, especially in the past. Moreover, events that may or water added in the recovery process, the moisture in an environment of high temperature and high humidity and that accelerate degradation was also confirmed. Anti-oxidation treatment by chemicals is effective to suppress the deterioration of metal components. However, preventive measures and maintenance of such storage systems and environments of the deterioration determination is essential for any more.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

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：史料学・絵図面・顔料の劣化

## 1. 研究開始当初の背景

絵図面や設計図面、パースなどはビジュアルな資料であり、展示資料としても活用される頻度が高い。しかし、絵図面の中の山々や

木々を表す緑色の緑青彩色の部分が茶変色や抜け落ちを多々目にする。この緑青の茶変色や腐食の現象は、緑青の銅成分の酸化によるもので「緑青焼け」と呼ばれている。他に

も、朱墨の鉛成分の酸化による黒ずみ、ブルーブラックなどの没食子インクの鉄成分の酸化による茶変色や抜け落ちなどのインク焼け（インク・コロージオン）など、記録素材や顔料の中には金属成分の酸化による劣化が経年により顕著なものが多くみられる。これらの劣化資料の従来の保存措置としては、支持体である紙の裏打ちを繰り返すという補強に終始してきた。しかしながらそれらの措置は酸化という化学的反応を喰い止める抜本的処理ではなく、抜け落ちそうになったら裏打ち紙を仕替えるという消極的保存措置である。

研究代表者はこれまで科学研究費の交付を受けて、平成 12・13 年度には、幕末から明治以降の彩色絵図面の劣化状態の調査を行ない、さまざまな彩色顔料の劣化原因の究明および保存処理方法に検討を加えてきた。平成 14・15 年度には、新しい記録素材である水性顔料や科学的な複写素材にも範囲を広げ、インクや合成顔料・水性染料の変色・褪色・剥落、メチルバイオレットの染料で反転印刷される「こんにやく版」やジアゾ化合物を使った「青焼き」の変色・褪色、さらに酸化亜鉛紙等を使った各種の「湿式コピー」の変色・褪色などの劣化症状の現状を確認し、さらに素材分析や劣化促進試験をはじめとした科学的な実験を進めてきた。その結果、温湿度などの環境の変化が及ぼす劣化促進への影響の大きいことが、特定のサンプル試験の実験を通して確認された。またさらに、平成 16・17 年度の研究では、近現代の図面資料に焦点をしばり、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。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、さらにその発展的研究として平成 18～20 年度の研究では、近現代のインク書き資料に焦点をしばり、そ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てきたが、いまだ課題として残っている金属成分を含む記録素材の劣化と保存の研究に取り組む必要性があった。

## 2. 研究の目的

近世の絵図面や近現代の設計図面類には、緑青の銅成分による緑青焼けや水銀を含む朱墨の黒ずみ、没食子インクの鉄成分によるインク焼け（インク・コロージオン）など、保管しておくだけでは経年劣化が進み支持体である紙そのものに腐食劣化が進行してくるものが多い。これらは顔料や記録素材に含まれる金属成分の酸化による腐食現象である。本研究では、幕末から明治以降の

図面資料に使われている顔料や記録素材の伝播や開発の歴史的経緯を検証するとともに、その劣化のメカニズムを解明し、劣化を予防する方法、またすでに劣化している資料の強化処理方法について研究を進め、その安全な実用化を図ることを目的とする。

本研究においては、保存処理過程において紙資料に加えた水分が、その後の金属成分を含む顔料の劣化にどのように影響していくのかも検証する。また、非水性処理の必要性を確認するとともに、まだ研究の進んでいない近現代の顔料や緑青焼けの安全な保存処理方法の開発を視野に入れて検討を加える。

## 3. 研究の方法

(1) 絵図面、設計図面等の劣化損傷状態および素材調査を行う。江戸時代の絵図面、明治以降の設計図面、錦絵などの実地状態調査を行い、劣化状態を確認する。また、劣化損傷の甚だしい大型図面や特有の記録素材を使用している資料については、X線検査システム・ケイ光 X 線分析装置などの分析機器を使用した非破壊分析をおこない、素材の成分の特定を行なう。

(2) 採取サンプル片の成分分析および実験サンプルの作製と劣化促進試験を行う。調査対象などにおいて、剥落紙片などの小片のサンプルを採取し、光学顕微鏡・走査電子顕微鏡・赤外分光分析・蛍光 X 線（元素分析）などの成分分析をおこなう。また、成分分析結果をもとに実験用の試料を作製し、各種薬剤での保存処理と劣化促進試験を行い適性を比較検証する。

(3) 顔料・記録素材の作製・伝来などに関する文献収集を行う。幕末から明治にかけて海外で開発された顔料が日本へ導入される伝播や、明治以降の記録素材に関する歴史的・技術的文献、国内外の紙資料の劣化に関する資料や文献などを収集し、時代的な記録素材の変遷を考察する。

(4) EU 圏を中心に研究の進行しているインクの劣化に関する研究についての最新情報を収集する。

## 4. 研究成果

### (1) 海外の先行研究との比較

記録素材に含まれる金属イオンが活性であると将来的な劣化が懸念されることから、金属イオンを非活性化する抗酸化処理が必要である。しかし、従来の多くの保存処理の過程では、水を使った洗浄処理や強化処理が施されており、水の影響による劣化の進行はさほど懸念されてこなかった。インク・コロージオンの研究は、中世以来のインク資料の劣化という課題を抱える EU 圏を中心に進められてきた。オランダの王立保存機関である ICN (Instituut Collectie Nederland) など

を中心とした先行研究は技術的には参考になるが、日本独自の素材に安易に適用できる手法ではなく、まずは日本国内での資料の劣化状況の把握と素材研究が必須である。EU圏で開発されたフィチン酸カルシウムによる没食子インクの抗酸化処理の手法は日本国内でもインク書きの洋紙資料に対して適用され始めているが、日本独自のインクや顔料、近代以降の記録素材、さまざまな用紙に添加されている成分などを検証しての予防的手法はまだ開発されていない。

本研究では、研究代表者が先の研究テーマとしてかかわってきた没食子インクの劣化と保存に関する研究を基盤として、さらに多種の顔料とくに金属成分を含む顔料の劣化について実地調査を進めた。具体的には、各機関で保管されている絵図面・設計図面・記録資料に挿入されている図面類などを対象に劣化症状の比較を進めた。

## (2)劣化顔料の成分分析

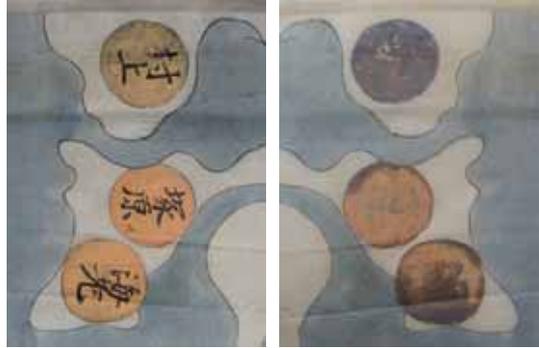
以下に黒化変色や銀鏡化などの劣化が顕著にみられた顔料の成分分析の結果を示す。いずれも成分中に鉛が成分として含まれており、鉄、銅とならんで鉛の酸化による黒化が多いことが推定された。これらの劣化の進行が促進されるのは高温高湿の環境によるものと推測される。(可搬型蛍光 X線分析(XRF)装置 アワーズテック株式会社 100FA-パラジウム(Pd)管球)

黒化が顕著にみられた顔料のXRF測定結果			
測定箇所	検出された元素	特徴的な元素	推定される顔料
赤黒色	Si,S,Ca,Pb	Pb	鉛丹
淡赤黒色	Si,S,Ca,Pb	Ca,Pb	胡粉・鉛丹
淡赤色	Si,S,Ca,Pb	Ca,Pb	胡粉・鉛丹
緑色	Si,S,Ca,Cu,Pb	Cu	銅系の緑色顔料
赤色(変色なし)	Si,S,Cl,K,Ca,Hg	Hg	朱
下地(顔料なし)	Si,P,S,Cl,K,Ca	-	
淡赤色	Si,S,Cl,Ca,Pb	Ca,Pb	胡粉・鉛丹

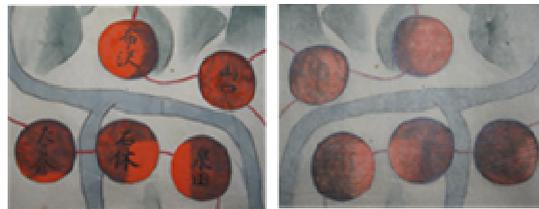
変色のみられなかった顔料のXRF測定結果			
測定箇所	検出された元素	特徴的な元素	推定される顔料
茶褐色	Ca,Pb	Ca,Pb	胡粉・鉛丹
淡青色	S,Cl,Ca	なし	有機染料か
淡緑色	Si,S,Cl,K,Ca	なし	有機染料か
茶色	S,Cl,Ca,Pb	Ca,Pb	胡粉・鉛丹
黄色	S,Cl,Ca	なし	有機染料か
赤色	S,Cl,K,Ca,Hg	Hg	朱
白色	S,Cl,Ca,Pb	Ca,Pb	胡粉・鉛丹?
緑色	S,K,Ca,Fe,Cu	Cu	銅系の緑色顔料
紫色	S,Ca,Pb	Pb	鉛丹?

顔料そのものの中に胡粉が混ざっていたのか、あるいは料紙の上に胡粉が下地として

塗られていたのか、によっても黒色化の症状が出る箇所は異なる(写真A)。また、同一の顔料のベタ塗り箇所内で黒色化の有無の境界線が明確な箇所もあり、これには何らかの異物(接していた挿入紙など)の影響が考えられる(写真B)。

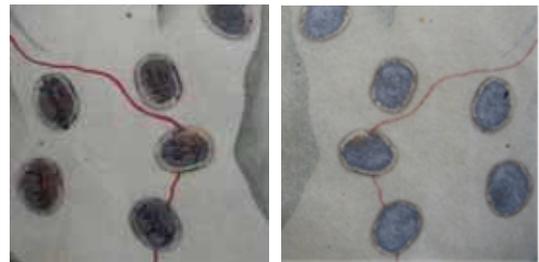


A. 淡赤色(裏面が黒色化 左が表面・右が裏面)



B. 赤色(部分的に黒色化 左が表面・右が裏面)

紙資料は吸湿性が高く、長期間の保管の間の湿気=水分の影響を大きく受けている。和紙で水濡れなどによって水分を含んだ箇所の茶変色が、それ以外の部分よりも顕著に確認されることが高温下での劣化促進試験でも確認された。過去の水濡れや高湿度環境下での含有水分の影響が、紙資料の場合は経年によって現れやすいということがいえる。



C. 赤色顔料の周囲は白色化・中央は黒色化・裏面は銀鏡化が顕著にみられる(左が表面・右が裏面)

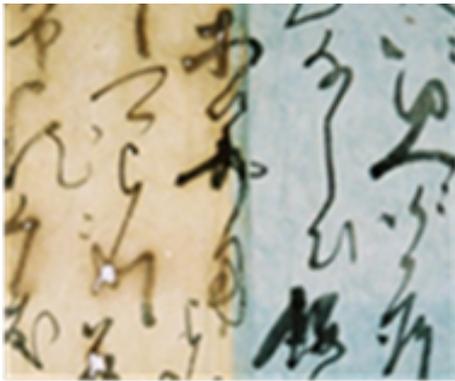
鉛丹が条件によって黒色化あるいは白色化して変色しやすい顔料であることは広く知られていることだが、どのような条件で黒色化あるいは白色化するのかについては壁面や建造物での数件の研究のみみられる程度である。紙資料については吸湿性が高く、支持体である料紙の影響を受けやすいことが想定されるが、とくに水濡れ痕もないのに何か所もの朱色顔料の周囲は白色化し、中央は黒ずんで黒色化し一部銀鏡化がみられ、裏面

は完全に銀鏡化している事例が確認された(写真C)。

鉛丹の黒変色は、鉛丹(Minim-Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)がプラトネライト(Plattnerite-PbO<sub>2</sub>)へ変質するため、また白色化はウラリオナイト(Laurionite-PbClOH)に変質するためと考えられる。これらの反応は高温高湿で促進されるが、さらに光による黒色化の促進も確認されている。ごく小範囲の鉛丹の塗り部分に異なる変色が生じている原因はまだ解明しきれていないが、紙中での水分の異動による影響ではないかと推測される。

### (3) 支持体の影響による劣化

また、興味深い劣化症状としては、同じ墨書と思われる筆跡が、料紙の種類によって劣化の症状が異なっているのを確認した(写真D)。このように貼り繋がっている料紙の境目で劣化症状がきれいに異なるのは、これまで前提としてきた環境の違いによる劣化症状の違いという後天的な理由だけでなく、料紙そのものの影響が少なからず検討されなければならないという示唆を含んでいる。



D. 同じ文書で料紙の違いによる腐食の違い

EU 圏での研究は没食子インクについて進められている。また、画材としてのインクの材質研究も進められている。EU 圏の一部のコンサバターからインク劣化が進行しているレンブラントのインク描きの素描画に裏打ちを行ったら、インクの変色、腐食などの劣化が促進されてしまったという経験談を聞いた。客観的な比較データとしては残されていなかったが、処理中に紙中に含まれた過剰な水分が化学反応を促進させてしまったということは推測される。

日本では和紙と墨に対して数百年のспанでも劣化しないという信頼があるが、少なくとも幕末から明治以降の墨書については剥落や滲み、変色などの劣化がみられた。製造技術の変遷にともなう墨そのものの変質、料紙に使われている添加剤などの影響についても今後研究を進める必要を確認した。

### (4) アーカイブとしての資料保存

アーカイブ関係の資料調査において劣化の措置が遅れている素材の一つが布資料である。民俗資料としての布製品ではなく、記録資料としての布資料、たとえば寄せ書き、垂れ幕、などである。多くがあり合せの材料で書かれた資料で、紫外線に暴露されることも多い。さらに布は板絵や紙製品より以上に染料系の顔料が使われていることが多いと思われるが、紫外線によって褪色しやすいことはもちろん、絹や綿などの繊維が劣化し始めると断裂を生じて資料そのものが崩壊してしまう(写真E)。この場合も、マジックなどの染料と布との劣化の相互作用をさらに確認していく必要を感じた。



E. マジックの劣化と虫損(支持体の布への影響が確認される)

近代アーカイブに多いマジック書き資料などの保存についても、研究データを提示し、長期保存するつもりならば必要となる措置について周知していくことが必要である。本研究の実地の調査過程で、調査ツール(チェック項目とマニュアル等)を試作した。今後は、保存機関における劣化予防のための保存システムの構築を視野に入れて、普及と利用の推進を図る必要性がある。

### 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2件)

- ① 金山正子、沖縄県伊江島反戦平和資料館での保存班活動ー現地のできる資料保存を考えるー、元興寺文化財研究所研究報告2012、査読無、2013、p13-22
- ② 金山正子、記録資料、文化財の保存・修復の半世紀(財)元興寺文化財研究所平成24年度秋季特別展図録)、査読無、2012、p42-47

[学会発表] (計3件)

- ① 金山正子、(ポスター発表)アーキビストの海外ボランティア活動(大西愛他共同発表)全国歴史資料保存利用機関連絡協

- 議会全国大会、群馬県高崎市、2011
- ② 金山正子、(口頭報告) Dry work of documents damaged by Tsunami water in Kamaishi City Hakk、Rescuing the Memory Lost in the Tsunami 2011、UNHCR Visitor's Center (ジュネーブ)、2011
- ③ 金山正子、(口頭報告) 資料を遺す修復技術－原資料の保存と活用を考える－、第96回全国図書館大会奈良大会第2分科会、日本図書館協会・奈良県・奈良市主催、帝塚山大学、2010

[その他]

ホームページ等

<http://gangoji.or.jp>

## 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

なし

### (3) 連携研究者

山田 卓司 (YAMADA TAKASHI)

財団法人元興寺文化財研究所・研究部・

研究員

研究者番号：30435903

高橋 平明 (TAKAHASHI NARIAKI)

財団法人元興寺文化財研究所・研究部・

研究員

研究者番号：60261210