

# Japan

Research project on Stucco Decoration and Clay Statues

令和5(2023)年度  
スタッコ装飾及び塑像に関する研究成果報告書

旧機那サフラン酒製造本舗土蔵

## 鏝絵の保存修復に関する研究



独立行政法人国立文化財機構  
東京文化財研究所

令和6(2024)年3月







令和5(2023)年度 スタッコ装飾及び塑像に関する研究成果報告書

旧機那サフラン酒製造本舗土蔵

# 鏝絵の保存修復に関する研究

独立行政法人国立文化財機構

東京文化財研究所

令和6(2024)年3月







# 目次

1. 調査の概要	5
1-1. 調査の目的	9
1-2. 調査の対象	10
2. 保存状態調査	9
2-1. 鍍絵の技法	15
2-2. 鍍絵の保存状態	15
3. 保存修復	15
3-1. 保存修復計画	19
3-2. クリーニング	19
3-3. 補強充填作業	21
3-4. 充填作業	25
3-5. 防錆処置	29
3-6. 注記事項	29
4. 鍍絵に使用された顔料の自然科学的調査	25
4-1. はじめに	27
4-2. 分析資料	27
4-3. 分析方法	28
4-3-1. デジタルマイクロスコープ	28
4-3-2. 蛍光 X 線分析	28
4-3-3. X 線回析分析	28
4-3-4. ハイパースペクトルカメラによる反射分光分析	28
4-3-5. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察・EDS 元素マッピング分析走査型電子顕微鏡観察	29
4-3-6. FT-IR	29
4-4. 調査結果および考察	34
4-4-1. 漆喰について	34
4-4-2. 黒色試料 (SK22-1)	36
4-4-3. 灰色試料 (SK22-2)	40
4-4-4. 赤色試料 (SK22-3、SK22-4、SK22-5)	41
4-4-5. 青緑色試料 (SK22-6、SK22-11)	42
4-4-6. 青色試料 (SK22-7 ~ SK22-14)	47
4-4-7. Cu と As について	53
4-4-8. ウルトラマリンブルーについて	53
4-5. 制作技法	54
4-6. まとめ	55
5. 今後の方針	57







## 1. 調査の概要

---



### 1-1. 調査の目的

国内における鍍絵は、過去に実施した調査の結果<sup>1</sup>、適切な保存修復方法が確立されていないことが明らかとなった。その背景には、鍍絵が左官職人の手によって生み出されるものであることから、修理もまた左官職人の手に委ねられてきた歴史があり、従事する職人の技量により様々な介入が繰り返されてきた経緯があった。しかしながら、近年において鍍絵は文化財としての価値が見出され、これを受けて傷んだ箇所処置を施す際にも明確な根拠のもと、オリジナル性を尊重した材料や介入方法の選択が求められる保存修復が必要とされる局面を迎えている。本調査業務は、「修理」とは一線を画した「保存修復」の概念\*を取り入れ、鍍絵に最適な介入方法の確立を目的とした。

#### \* 「修理」と「保存修復」の違い

どちらも「損なわれた価値を回復させる」という点では共通するが、「修理」は対象が本来備える機能性の回復を意味する。このとき、制作当初の状態や使用された素材に対する配慮はある程度に留められる傾向が強い。一方、「保存修復」は対象をある時点でのありさまに回復させることを意味する。このとき、「ある時点」をどこに設定するかについては議論が必要だが、状態や素材への配慮に重きが置かれる。この2つを文化財保存の観点からみた場合、後者は処置される際に使用される材料についても注意が払われることから自ずと高い適合性を示し、二次的損傷の発生を軽減させる。

### 1-2. 調査の対象

対象となる鍍絵は、大正 15(1926)年に、機那サフラン酒本舗の創業者である吉澤仁太郎（よしざわ・にたろう）からの依頼を受けて、左官・河上伊吉（かわかみ・いきち）によって制作されたものである（写真 1）。土蔵の鍍絵は 17 箇所の扉や鉢巻妻飾り（東面）、窓まぐさや軒下に配されており、これら全てを調査研究の対象とした。



写真 1 旧機那サフラン酒製造本舗土蔵外観（北面）

<sup>1</sup> 前川佳文、牛窪彩絢（2022）『スタッコ装飾及び塑像に関する研究』東京文化財研究所





## 2. 保存状態調査





### 2-1. 鍍絵の技法

旧機那サフラン酒製造本舗土蔵の配された鍍絵は、はじめに磨き上げ技法を用いて塗られた黒色下地の上に、漆喰を主材とする材料で立体的な装飾が造形されている。(写真2)

盛り付けられた漆喰は、彫刻作品のように動物が造形された箇所、曲線を織り交ぜながら動きを付けて雲や波の質感を表現した箇所、線刻を用いて植物の葉脈を表現した箇所など、様々な技術が取り入れられており、これらを組み合わせてそれぞれの鍍絵作品が構成されている。また、制作の課程において、一定の厚みを持たせる必要がある箇所には、漆喰の噛みつきを良くするために釘が芯材として打ち込まれており、動物の眼球にはガラス玉が埋め込まれるなど、随所に工夫がみられる。

漆喰は、乾燥する課程において収縮率の高い性質を有することから、ひび割れなどを起こさずに一定以上の厚みを塗り上げることの難しい材料である。この対策としてか、薄目の層を複数回塗り重ねて厚みを出し、最後の仕上げ層は漆喰の調合を変えて密度高く丁寧に塗り上げるといった工程が踏まれた箇所も見受けられる。

鍍絵には彩色が施されており、色彩のコントラストが立体的な視覚効果を与えている。目視による調査では、2種類の彩色技法が用いられていると考えられる。ひとつは、白色漆喰の上にセッコ技法(顔料に展色剤を加えて彩色する技法)による彩色。もうひとつは、漆喰に顔料を直接練り込んだ色漆喰を用いる技法である。基本的には、色漆喰で下地を築いたのち、セッコ技法で仕上げる手法がとられている。



写真2 恵比寿(南面、1階)

### 2-2. 鍍絵の保存状態

全体的な評価としては、著しい損傷は認められず、比較的良好な状態が保たれているといえることから、2004年の中越地震以降に実施された保存事業やその後の部分的な補修作業による効果がうかがえる。しかし、それぞれの鍍絵を個別に観察すると、局所的に損傷が認められる。

北面(軒下:唐草紋様、上段左から順:猪とススキ、虎と竹、鼠とオモト、牛と紅葉、下段左から順:馬と桜、犬と牡丹、羊と菖蒲)

軒下に配された唐草紋様の鍍絵装飾は、本来、背景の黒と漆喰の白のコントラストが際立つ仕上がりであったが、表面に付着した埃などの汚れによりグレー掛かった状態になっている。また、部分的に復元修理されており、オリジナルの箇所との色調バランスが大きく乱れている(写真4)。

1日を通して日陰に留まることの多い北面は、漆喰の剥離・剥落やセッコ技法による彩色の剥落が認められる(写真5)。幾つかの鍍絵は、画面を構成する各要素(動物や植物など)のうち局所的に漆喰素地が顕となり、保存状態の良い他面の鍍絵と比較した場合、配色のバランスに違和感を覚えることから、制作当初は彩色が施されていたと考えられる。

鍍絵が配された扉の周辺では複数箇所亀裂が発生しており、部分的に剥離が起きている。また、鍍絵の周囲を取り囲み帯状に配された黒色顔料は、その多くが過去の修理で塗り直されており、同様の塗料が本来磨き上げ技法で仕上げられた鍍絵の背景にも塗られている。これら補修時に塗られた塗料は部分的に溶け出しており、筋状の垂れとなって流れ出ていることが確認できる(写真6)。

漆喰が厚みをもつ箇所の固定や漆喰の定着を促すために使用された釘の周辺では、仕上げ層の漆喰に剥離・剥落が生じている(写真7)。





写真4 過去の復元修理跡と堆積した汚れ（軒下：唐草紋様）



写真5 剥落した彩色層（羊と菖蒲）



写真6 溶けて流れ出た黒色顔料（虎と竹）



写真7 釘の周辺で発生した漆喰の剥離（犬と牡丹）

北面において最も深刻な傷みが確認できたのは虎と竹を題材とする鍍絵である。一定の高さにまで盛り上げられた漆喰の上に仕上げ層が施されているが、それらの中で剥離が起り、一部はすでに剥落して失われている（写真8）。またそれが起因となるひび割れも確認できる（写真9）。発生の原因としては、仕上げ層の漆喰の材質や塗り方が盛り上げ層と異なることや、仕上げ層の表面に展色剤で彩色が施されてことで、水分の吸放出過程において差異が生じ、接合力が低下したことが考えられる。



左 写真8 仕上げ層の剥離・剥落

上 写真9 剥離・剥落から派生した起きたひび割れ



東面（鉢巻妻飾り：二匹の龍、上段左右：鳳凰雌雄一对、下段左：麒麟、下段右：玄武）

一对の鳳凰は、どちらも青色顔料を混ぜた色漆喰で造形したのち、立体感を出すためにセッコ技法で濃淡のことなる青色顔料が塗られているが、経年により大部分で剥落している（写真 10）。また、植物の葉に塗られた緑色顔料も同様に、その大部分が剥落している。鳳凰の羽にはところどころ緑色顔料により繊細な装飾が施されており、河上伊吉の細部への拘りがみられる（写真 11）。

背景の黒色顔料は複数回にわたる補修の痕跡を確認することができる。その一部は薄いフィルム状に捲れ上がっていることから（写真 12）、樹脂を含む顔料が使用されたと考えられる。また、下層部には、苔類や藻類の繁殖が確認できる（写真 13）。流れ出た黒色顔料が溜まった箇所にもみられることから、顔料に含まれる成分が原因となり発生したと考えられる。



写真 10 大部分で剥落した青色顔料



写真 11 緑色顔料を用いた繊細な装飾



写真 12 フィルム状に剥離した黒色顔料



写真 13 繁殖した苔類・藻類

下段に配された麒麟（写真 14）と玄武（写真 15）の鐔絵は、表面に付着した埃等の汚れが著しく、鑑賞の大きな妨げとなっている。また、単なる埃の付着に留まらず厚い層が形成されているように見てとれることから、過去の修理で何らかの補強剤が塗布された可能性がある。

左 写真 14

右 写真 15 鑑賞の妨げとなるほどに付着した汚れ





## 2. 保存状態調査

南面（軒下：唐草紋様、上段左：鳥と菊、上段右：うさぎと松、下段左から順：恵比寿、大黒天、鶴と亀、番いの鶴と松）  
南面において、恵比寿、大黒天、鶴と亀、番いの鶴と松の鏝絵が描かれた扉は屋内環境下にあることから、埃などの付着物は認められるものの、緊急を要する処置が必要と考えられるような損傷状況は認められない。一方、軒下に配された唐草紋様や鳥と菊、うさぎと松が描かれた鏝絵は、屋外に位置していることから鑑賞の妨げとなる汚れが目立つ（写真16）。しかしながら、漆喰の剥離や剥落といった症状はみられない。



写真16 鑑賞の妨げとなるほどに付着した汚れ [撮影：(株) グリーンシグマ]

### 3. 保存修復

---



## 3-1. 保存修復計画

事前調査や保存状態調査から得られた情報をもとに保存修復計画を立案した。主な項目は下記の通りである。

## ◇クリーニング

鍍絵の表面にみられる埃等の付着物の除去を目的とする。

## ◇補強充填作業

漆喰の剥落箇所周辺および内部に空隙が生じている箇所に充填材で補強する。

## ◇充填作業

漆喰が剥落した箇所や過去の修理事業で充填された材料を除去し、適合性の高い修復材料で処置を行う。

## ◇防錆処置

錆が進行した釘や針金の芯材および取手金具については防錆剤を塗布して処置を行う。

## 3-2. クリーニング

はじめに、毛先の柔らかい刷毛で表面に付着した埃や汚れを除去するドライクリーニングを実施した。続いて、ドライクリーニングでは除去できない付着物を水と海綿スポンジを使ったウェットクリーニングで洗浄した（写真 17）。



写真 17 ウェットクリーニングの様子

ドライクリーニング、ウェットクリーニングで除去できなかった埃や汚れを除去するために、炭酸アンモニウムを用いたクリーニングを行った。鍍絵は制作されてから 100 年近くが経過しており、その間に表面に付着した埃や汚れは、漆喰に含まれる成分や大気中に含まれる化学物質などから影響を受け、硬い皮膜のような形状に変化していた。炭酸アンモニウムは漆喰と付着物との層の間で作用し、その体積を膨張させることで結果、汚れを浮かす作用をもつ。

炭酸アンモニウムを使ったクリーニングには様々な方法があるが、今回のケースではクリスタル法と呼ばれる方法を選択した。これは、炭酸アンモニウムに水を加えてゆるやかなペースト状にしたものを直接対象物の上に刷毛で塗布して反応させる方法である（写真 18）。複雑な形状をもつ鍍絵に隅々まで反応を促すことができることから選択するに至った。



写真 18 クリスタル法の施工風景



### 3. 保存修復

薬品の反応時間については、軒下やまぐさに配された唐草紋様では10時間程度、扉に配された鍍絵では1～2時間程度を目安とし、不十分と判断できる箇所については状況をみながら時間を設定し同作業を繰り返した。これは、事前に行った試験クリーニングの結果による（写真21）。

いずれの箇所も、背景に塗られた黒色下地は、オリジナルと構成に塗布されたものが入り混じった状態にあり、樹脂を含む塗料が塗られた箇所では炭酸アンモニウムが反応してしまうことから使用を避けた。これに付随して、扉部分では、黒色下地への影響を防ぐことを目的に和紙を水で貼布した（写真19）。なお、この黒色顔料について明らかに先の修理で描き加えられたものと判断できる箇所については、中に含まれる成分が鍍絵の傷みに繋がる危険性があることから、可能な限り除去した。

また、顔料を科学分析した結果、銅含有緑色顔料の使用が確認されたことから、該当箇所についても使用を避けた。これは、銅含有緑色顔料に高いアルカリ性を示す炭酸アンモニウムを用いると、色の変色が起きるためである。



写真19 和紙による黒色背景の保護

薬品の反応が進んでからは、霧吹きで水を吹き付けながら水圧も利用し、海綿スポンジやブラシから生じる圧力を最小限に抑えながら浮いた汚れを機械的に除去した（写真20）。結果、セッコ技法で塗られた顔料層や漆喰そのものにダメージを与えることなく、クリーニングの目的である埃等の付着物を除去することができた。



写真20 クリーニングの作業風景 [撮影：フォトグラファー 塩澤秀樹]





写真 21 試験クリーニング

表面に付着した埃などの汚れは、特に屋外の文化財においては温湿度を調節する妨げとなり、ときに大きな傷みを招く原因となる。また、クリーニング前後の写真を比較しても分かるように、素材の質感や色の発色を大きく妨げる(写真 22)。

河上伊吉は鏝絵を制作するにあたり綿密な計算のもと、土蔵全体を意識した色の配置を考えたはずである。本来この土蔵が醸し出す統一感を取り戻すうえでも、鏝絵の保存を考えるうえでも、今回実施したクリーニングの工程は大変重要であったといえる。



写真 22 クリーニングの前後比較 左：犬と牡丹 右：馬と桜



### 3. 保存修復

#### 3-3. 補強充填作業

全体を通じて良好な状態が保たれているが、北面の猪とススキ、虎と竹の2箇所については非常に危険な仕上げ層の剥離や剥落が発生していた。周辺環境からの影響もあると思われるが、「2. 保存状態調査」の中でも触れたように、一番の原因は制作時における技法に関連していると考えられる。

補強充填に使用する材料には、消石灰にカゼイン（7%）を調合したカゼインカルシウムを使用し、必要な箇所には和紙で表打ちを行い剥落の防止処置を行ってから、充填材を注射器で注入した（写真23）。



写真23 注射器による充填材の注入

#### 3-4. 充填作業

鍍絵に使用される漆喰について科学分析にかけた結果、材料には消石灰に加えて石膏が混ぜられていることが明らかとなった\*。これを踏まえ、鍍絵制作時に使用された材料と同じく、消石灰と石膏の調合材料を使用した（体積比 消石灰：石膏＝2:1）（写真24）。虎と竹の鍍絵では、竹が造形された箇所ですべて剥落が生じており、造形的な統一感が大きく損なわれている。また、剥落箇所に隣接する漆喰は、先の補強充填作業で安定化させたものの、断面が露出していることから新たな剥離・剥落が発生しやすい。この状況を改善するため、欠損箇所を復元する形で充填することとした（写真25）。この時、充填箇所周辺のオリジナルの漆喰の状態を参考に、これを模した表面仕上げとするため、消石灰と石膏に骨材として珪砂を混入したものを使用した（体積比 消石灰：石膏：珪砂＝2:1:1）。（写真26）。



写真24 充填作業前後の様子

\*消石灰を単体で使用した場合には、つなぎ材であるスサを混ぜたとしても高い収縮率を示す素材であることからひび割れが発生しやすい。にも関わらず、ときに厚く盛り上げて造形する必要のある鍍絵の制作工程を考えれば、収縮を抑制する効果が得られる石膏が混入されていることは理にかなっている。また、明度高く仕上がる効果も得られる。



写真25 充填作業前後の様子



写真 26 剥落箇所の復元充填



### 3. 保存修復

過去に漆喰の一部が欠損した等の理由により部分的な修理がみられるが、適合性が低かったことによるひび割れや、使用された材料に含まれる成分の影響により変色が生じていた。こうした箇所については除去して充填処置を施すこととした。手順としては、鍍絵の制作手順に倣い、古い材料を除去したのち下地材を土・粘土にスサを加えた調合材で補修してから先述した調合材料で充填した（写真27）。



写真27 過去の修理箇所への充填処置手順

### 3-5. 防錆処置

錆が進行した取手金具などの金属部分は、まず金属ブラシで錆を落としてから、錆止め剤（商品名：サンデーペイント透明さび止め）を塗布した。また、周辺の漆喰の剥落が発生している釘は、錆止め剤を塗布してから、漆喰で充填した（写真 28）。

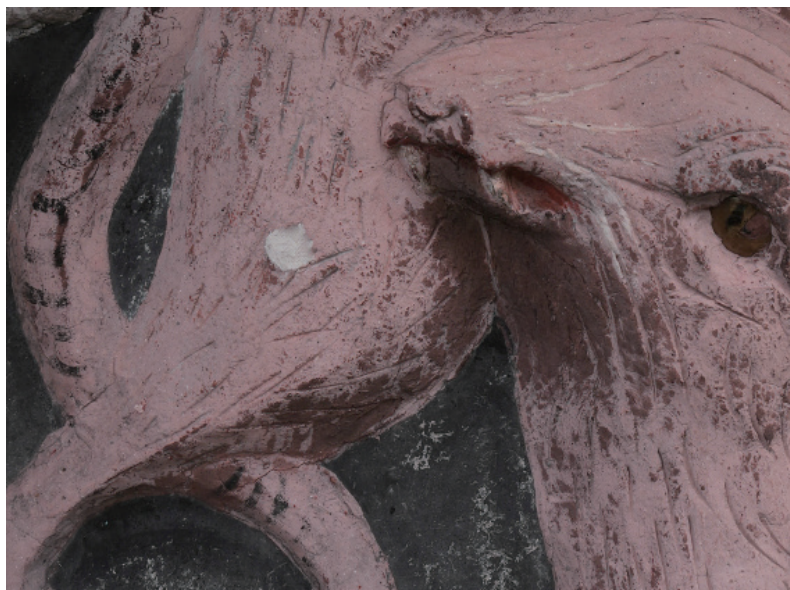


写真 28 釘錆による漆喰の剥落箇所の充填処置

### 3-6. 注記事項

クリーニングの段階において、東面、下段左に位置する「麒麟」と、南面、上段右に位置する「うさぎと松」は、目視による調査の段階では気付くことができなかったが、表面に付着した（または塗布された）硬い皮膜層で覆われていることが明らかとなった。業務期間中に完了させることを目的に作業を急げば、漆喰そのものを傷付ける恐れがあることから、この2箇所の鏝絵については来年度に実施することとした。





#### 4. 鑊絵に使用された顔料の自然科学的調査

---



#### 4-1. はじめに

サフラン酒本舗の鍍絵は大正 15 年に河上伊吉によって製作され、土蔵の内外の扉や破風に 17 枚の鍍絵が飾られている。鍍絵とは主に、漆喰を用いて壁面に鍍を用いて施した漆喰の浮彫彫刻のことを指し、漆喰とは消石灰（水酸化カルシウム： $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）と粘材のフノリ（海藻糊）、骨材のスサ（繊維）と水を混和させた建築材料である。消石灰は造形後に空気中の二酸化炭素と反応して炭酸カルシウムに変化し硬化する。

鍍絵は、伊豆長八の作品や文化財指定を受けている大分の鍍絵習俗の他、岩手県陸前高田の気仙左官、富山県の小杉左官、島根県の石州左官など各地の左官職人によって製作されており<sup>1)</sup>、漆喰に色土や顔料などの色材を混ぜ合わせ様々な表現が試みられている。鍍絵の自然科学的調査は伊豆長八の作品を中心に犬塚<sup>2)</sup>や今井<sup>3)</sup>らによって報告されているが、鍍絵に関する調査はまだ限定的である。

サフラン酒本舗の鍍絵が描かれた大正時代は、古くから日本画に用いられてきた岩群青などの顔料だけでなく、西洋から日本に輸入されたり新たに開発された顔料など様々な材料が登場し始める時期である。特に青色顔料は、西洋からスマルト、プルシャンブルー、ウルトラマリンブルーなどが輸入されるようになった事が知られており、サフラン酒本舗についても建物正面にある鳳凰についてはラピスラズリが使用されていると言われているが<sup>4)</sup>、その詳細は不明である。ラピスラズリは、瑠璃あるいはラズライトともいい、群青色をした七宝の一つとして古代より金と並ぶ非常に高価なものとされた鉱物である。これを粉碎・精製し顔料化したウルトラマリンブルーは非常に高価な天然顔料とされてきた。

昨年度の前川の調査により、屋外に作られた鍍絵は長年風雨に晒されたことで劣化していることが報告されている。青色で描かれた鳳凰の翼については、局所的に緑色部分や二種類の青色箇所が確認され、緑色部分についても、藍銅鉱から作られる群青が変質して部分的に緑色化した可能性と、異なる顔料が重ね塗りされている可能性が指摘されている<sup>1)</sup>。使用材料によっては修復材料と化学反応を起こしてかえって劣化してしまう可能性がある。また、鍍絵を分析し使用材料が明らかとなることによって、サフラン酒本舗で使用された技法や特徴を明らかにすることができる。

以上のことから、自然科学的手法を用いて採取した微量試料を分析することで、使用顔料や技法を明らかにし、修復方法検討の一助とすることを目的とした。以下に報告する。

#### 4-2. 分析試料

試料は全 14 点である。建物正面の鳳凰と麒麟、亀、南側の犬、馬、ヤギの鍍絵の劣化箇所から、微量に採取した。調査試料の一覧を表 1 に示し、それぞれの作品と採取箇所を図 1、サンプル試料を図 2 に示す。麒麟からは螺子穴から露出した箇所から腹部分の赤(SK22-3)と、体の青(SK22-8)を採取し、背景の黒(SK22-1)、爪先から白色(SK-2)、雲から薄青色(SK22-7)、眉の灰色(SK22-10)を採取した。玄武からは雲の青(SK22-9)、犬からは葉の緑(SK22-6)、馬からは首の赤 (SK22-5)、雲の青 (SK22-14)、ヤギからは花の赤(SK22-4)を採取した。また、正面上の左右の鳳凰から、翼の青色(SK22-12)と緑色(SK22-11)、雲の青(SK-13)を採取した。

#### 4-3. 分析方法

全ての試料に対して、1) マイクロスコープによる観察、2) 含有元素の種類から顔料を特定するために蛍光 X 線分析 (XRF)、3) 顔料を構成する化合物の同定するために X 線回折分析(XRD)を行った。青色と緑色の試料については、4) ハイパースペクトルカメラによる反射スペクトルの測定、層構造を明らかにするために SK22-10~SK22-14 については、クロスセクションを作成し、顕微鏡観察及び 5) 走査型電子顕微鏡(SEM)と EDS による元素マッピングを行った。また、6) FT-IR による展色剤の同定を行った。使用機器や条件を以下に示す。

##### 4-3-1. デジタルマイクロスコープ

使用機器：KEYENCE 社製 DIGITAL MICROSCOPE

VHX-9000

記載写真は、80 倍と 1000 倍の写真を使用

##### 4-3-2. 蛍光 X 線分析

使用機器：Bruker 社製 エネルギー分散型微小部

光 X 線分析装置 M4 TORNADO

・管球：Rh

・測定雰囲気：

大気(管電圧・管電流：50 kV・600  $\mu$ m 測定時間：180 秒)

真空(管電圧・管電流：15kV・200  $\mu$ m 計測時間：180 秒)

・照射径：20  $\mu$ m

##### 4-3-3. X 線回折分析

使用機器：X 線回折装置 マルバーン・パナリティカル社製 Empyrean

・管球：Cu

・管電圧・管電流 40kV・45Am

・X線照射径：10mm

・ $\theta/2\theta$  スキャン： $2\theta = 5^\circ - 70^\circ$

・スキャンスピード：0.62min/ $^\circ$  (青・緑色の面のみ 2.03min/ $^\circ$ )

試料から得られた回折パターンをICCDライブラリと照合することにより化合物の同定を行った。

##### 4-3-4. ハイパースペクトルカメラによる反射分光分析

使用機器：エバ・ジャパン社製ハイパースペクトルカメラNH-1S

・波長領域：400 nm~1000 nm

・撮影条件：スキャンスピード：10 (Line/s)、ゲイン：50、露光時間：99.96 (ms)

・光源：ハロゲンランプ (河北ライティングソリューションズ社製 JR-AKW/ 5EZ-47K)

試料に対し  $45^\circ$  の角度から 2 台のランプを用いて照射

## 4-3-5. 走査型電子顕微鏡(SEM)観察・EDS 元素マッピング分析走査型電子顕微鏡観察

使用機器：①Thermo Fisher Science 社製卓上走査型電子顕微鏡 (SK22-7~SK22-13)

②日立ハイテク社製 S-3700N・ENCA x-act (SK22-14)

- ・観察条件：BSE 観察
- ・加速電圧：観察 5kv /分析15kv
- ・測定雰囲気：低真空

## 4-3-6. FT-IR

使用機器：(株)島津製作所製 FT-IR AIM-8800

- ・分析方法：ダイヤモンドATR (SENS.IR TECHNOLOGIES 社製 Dura sample IR)
  - ・積算回数 16 回 測定範囲：700~4000cm<sup>-1</sup>, 分解能 4 cm<sup>-1</sup> アパーチャー径：100×100μm
- 試料から得られたスペクトルパターンを付属ライブラリと照合することにより同定を行った。

表 1. 採取箇所一覧

試料番号	採取試料の色	採取箇所絵	採取箇所
SK22-1	黒	麒麟	背景
SK22-2	灰	麒麟	雲
SK22-3	赤	麒麟	腹 螺子穴付近
SK22-4	赤	ヤギ	花
SK22-5	薄赤	馬	首
SK22-6	青緑	猫	葉
SK22-7	青	麒麟	腹 螺子穴付近
SK22-8	茶/青	麒麟	下部雲
SK22-9	黒/青	玄武	上部雲
SK22-10	青色層の上の茶色層	麒麟	頭
SK22-11	青色層の上の青緑の層	鳳凰(右)	左翼
SK22-12	青色層の上の濃い青色層	鳳凰(右)	右翼
SK22-13	青色層と灰色層	鳳凰(左)	下部雲
SK22-14	青と赤の混色層	馬	下部雲





麒麟



SK22-1 採取箇所



SK22-2 採取箇所



SK22-3 採取箇所



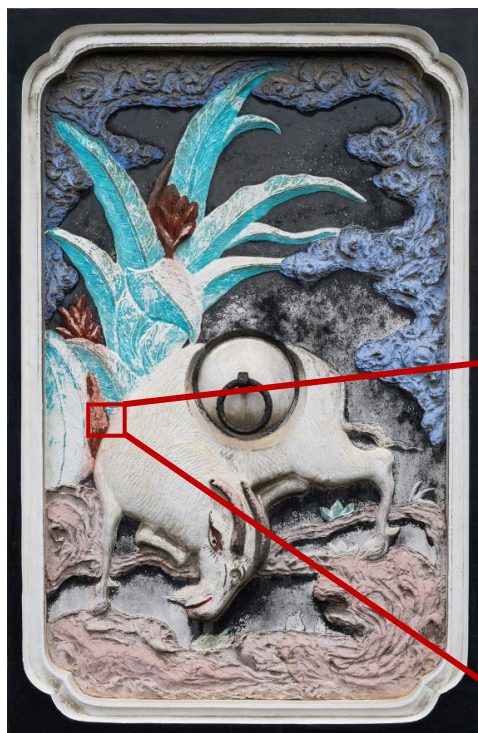
SK22-7 採取箇所



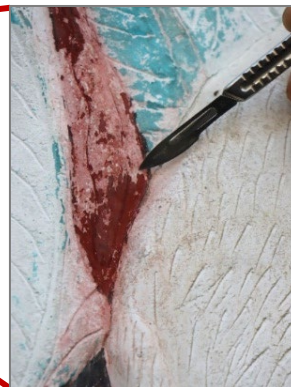
SK22-8 採取箇所



SK22-10 採取箇所



ヤギ



SK22-4 採取箇所

図1.各試料のサンプル採取箇所



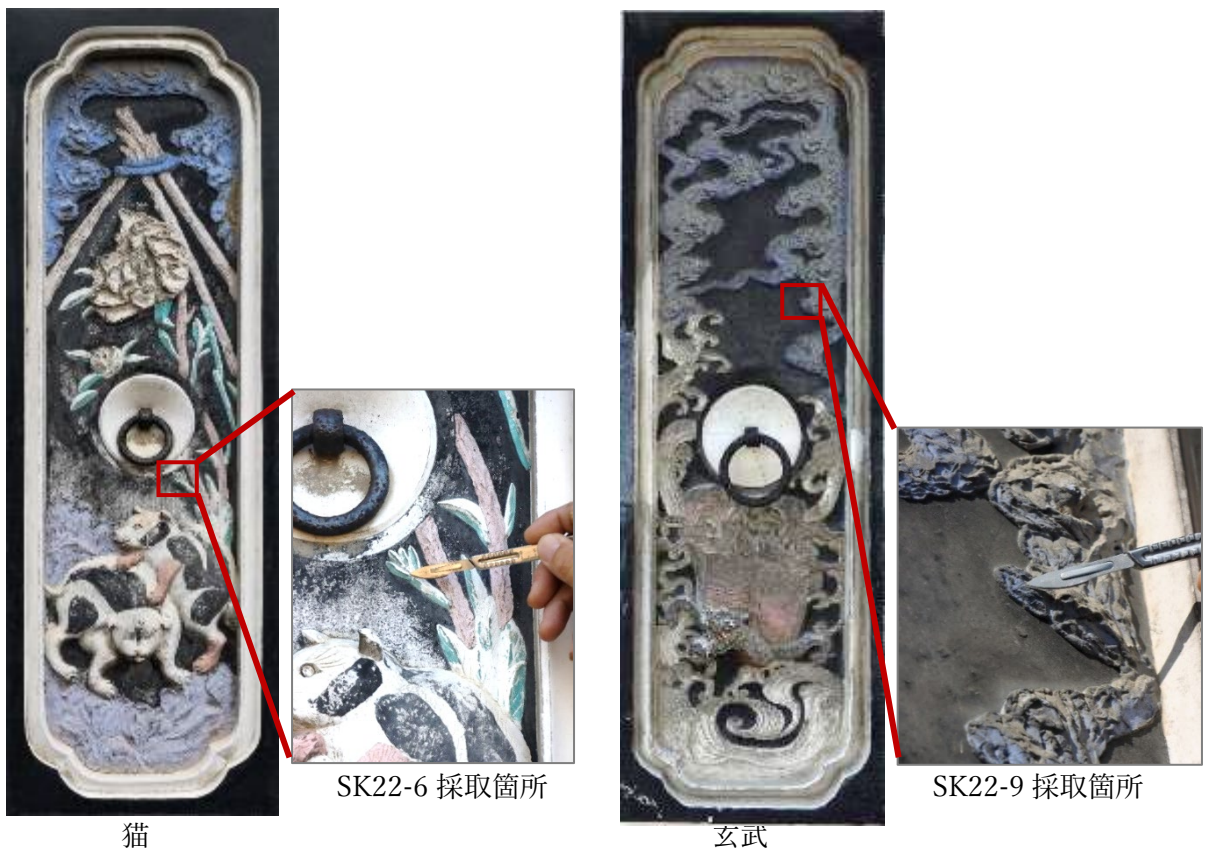
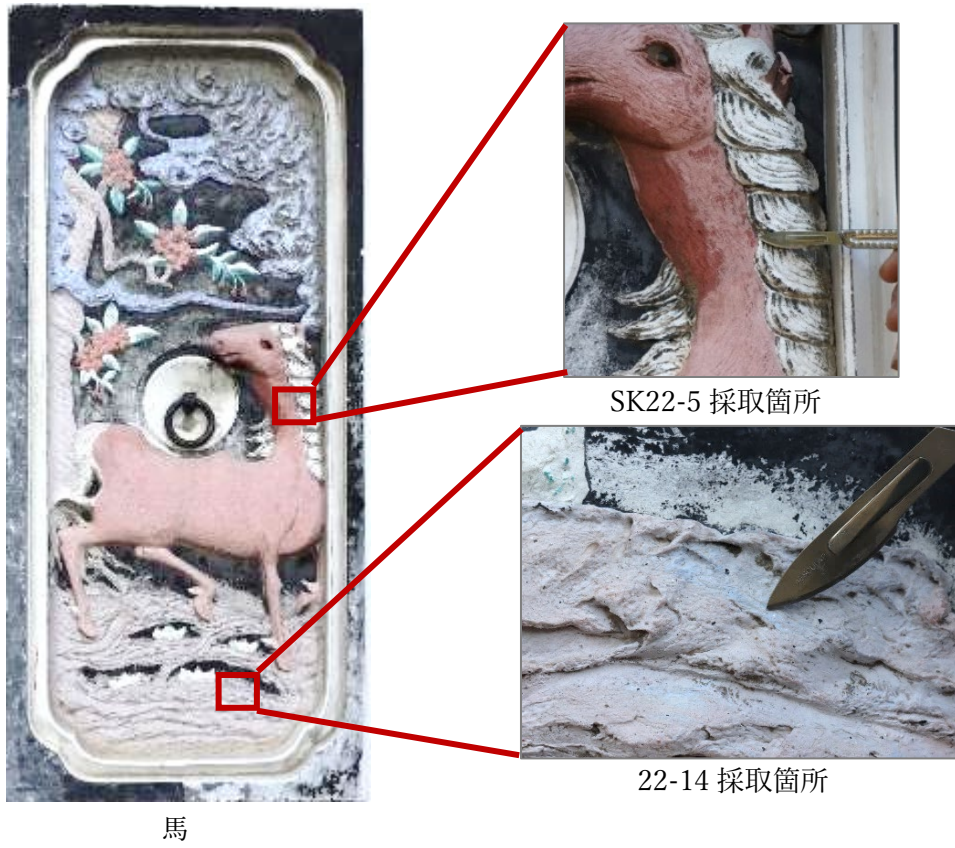
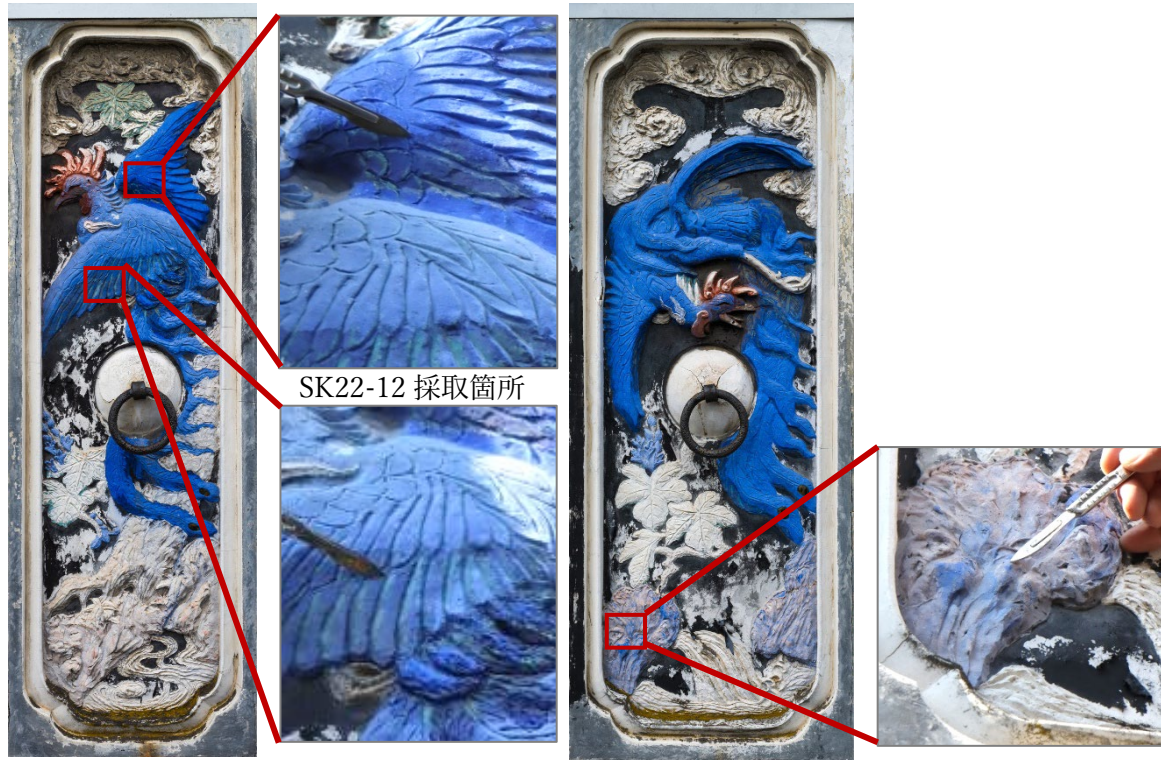


図1.各試料のサンプル採取箇所





鳳凰(右)

SK22-11 採取箇所

鳳凰(左)

SK22-13 採取箇所

図 1.各試料のサンプル採取箇所

SK22-1 表面	SK22-1 裏面	SK22-2 表面	SK22-2 裏面
SK22-3 表面	SK22-3 裏面	SK22-4 表面	SK22-4 裏面
SK22-5 表面	SK22-5 裏面	SK22-6 表面	SK22-6 裏面

図 2.各サンプル試料一覧

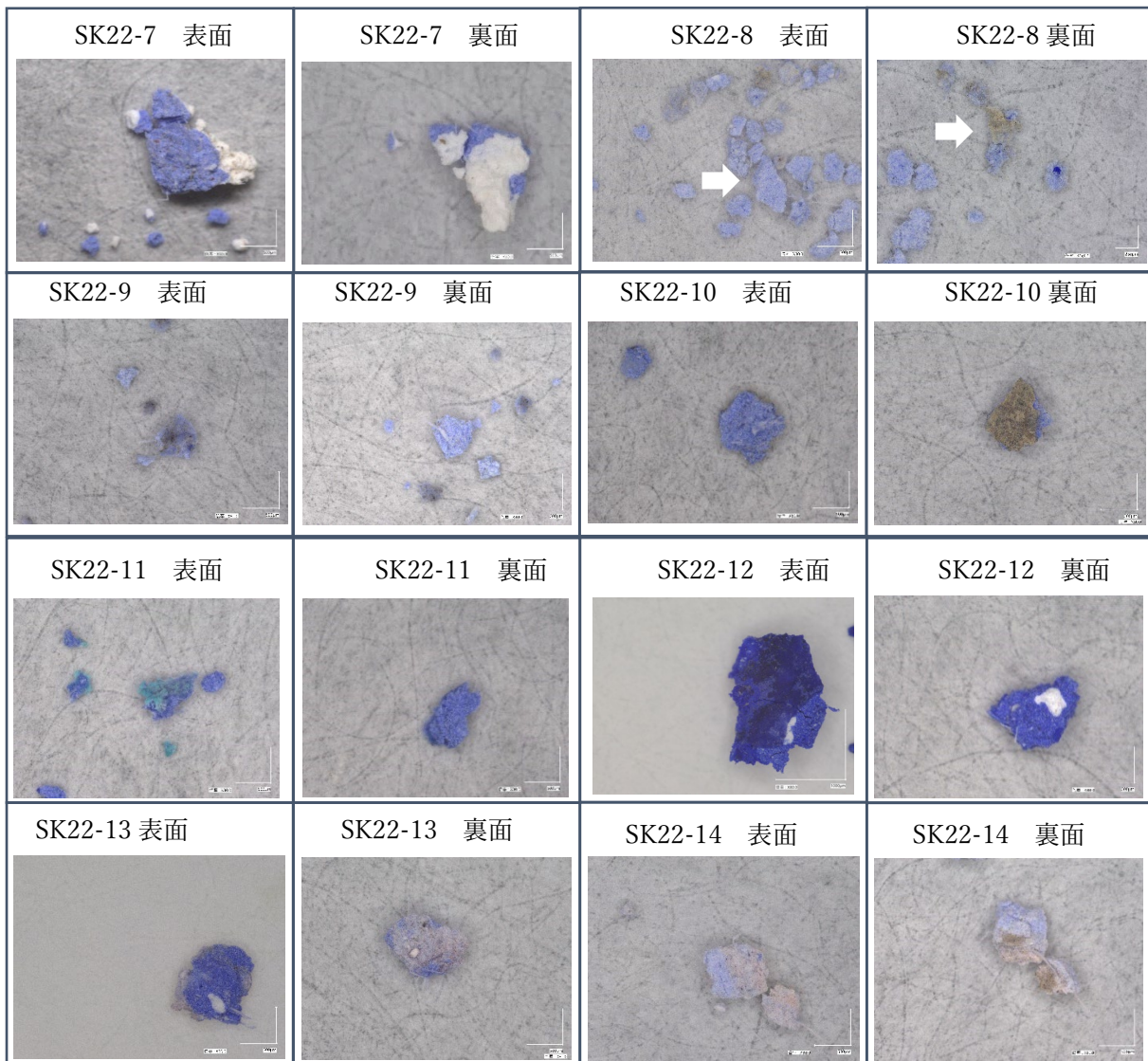


図 2.各サンプル試料一覧



## 4-4. 調査結果および考察

各試料について、その表面および裏面に対して蛍光 X 線分析と X 線回折分析を実施した。各試料の測定箇所から検出された各元素の強度 (cps) を表 2 に示し、X 線回折分析結果を表 3 に示す。

蛍光 X 線分析の結果ほとんどの試料から Ca、Fe、S、K、Ti が検出され、一部試料を除いた試料からは Cu、As、Sr が検出された。4-1 で詳細に述べるが、Al、Si、S、Ca、Fe、K、Ti、Sr については、漆喰や土壁に由来するものであると推測される。Zn については由来する化合物が検出されていないが、白色顔料として酸化亜鉛が微量に使用されている可能性などが考えられるが詳細は不明である。

## 4-4-1. 漆喰について

鏝絵は、漆喰を用いた浮彫彫刻の一種であり、その多くは色土や顔料などの色材で着色した漆喰を用いて色鮮やかに表現される。今回の調査では、表面に有色漆喰層を持つ試料を対象とした。その中では、SK22-2、SK22-4、SK22-5、SK22-7、SK22-12 の裏面に白色の漆喰層が確認された (図 2)。

顕微鏡による試料の詳細観察結果について、ここでは、SK22-5 の裏面の白色層を例に挙げ、その顕微鏡写真を図 4 (A) に示す。白色層は白色や無色透明の粒子からなることが確認された。有色の試料の中で、黒色の試料 SK22-1 と青色の試料 SK22-9 を例に挙げ、それらの顕微鏡写真を図 4 (B) と図 4 (C) に示す。これらの試料には、有色の粒子に加えて、白色や無色透明の粒子も多く混在していることが観察された。

XRF の結果、白色の漆喰層に有色の漆喰を加えたすべての試料からは、Ca が顕著に検出され、Fe、K、Si も共通して検出された (図 3)。また、S、Mn、As、Cu、Zn が検出された箇所もあった。微量元素として検出された K、Ti、Mn などは漆喰やスサに由来するものであると考えられる。

さらに、XRD 結果の一覧 (表 2) に着目すると、SK22-3 の表裏と SK22-9 の表を除き、ほとんどの試料の表と裏からは、Calcite カルサイト ( $\text{CaCO}_3$  炭酸カルシウム ICDD:00-05-0585) が検出された。SK22-3 の裏と SK22-9 の表面を含む一部の試料からは、Gypsum 石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ICDD:00-033-0311) が検出された。さらに、SK22-1 の表裏と SK22-6 の表裏、SK22-12 の表面からは、カルサイトと石膏に加え Weddellite シュウ酸カルシウム二水和物 ( $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ICDD: 01-083-5351) と Whewellite シュウ酸カルシウム一水和物 ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ICDD:00-20-0231) も検出された。

カルサイトは六方晶系の構造を持ったカルシウムの炭酸塩鉱物(炭酸カルシウム)で、自然界では石灰石や大理石の主成分鉱物であり、漆喰の原料に用いられる。石膏 (Gypsum) は硫酸カルシウムの鉱物、工業などの慣用名で、組成により結晶(二水)石膏、半水石膏、無水石膏の 3 種に分けられ、検出された二水石膏は漆喰として建築材料に用いられている。単斜晶系結晶の鉱物で、 $20^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると  $1/2$  水和物の焼き石膏、約  $400^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると無水物になる。両方とも白色、無色透明の結晶粒子を有するものである<sup>5) 6)</sup>。漆喰の主原料である消石灰は炭酸カルシウムを焼成して生成した生石灰に加水したもので、施工後に空気中の二酸化炭素と反応し硬化する際に水分が蒸発し、炭酸カルシウム(カルサイト)となる。石膏が漆喰中に混在する場合、炭酸カルシウムが空気中や周囲の材料等に含まれた硫黄と反応して形成されることがある。また、材料段階で酸化カルシウム(生石灰)に粉体を混ぜ合わせることもよっても生じる<sup>7) 8)</sup>。したがって、カルサイトと石膏が検出されたこと、および白色と無色透明の粒子の存在から、これらの試料が漆喰であることが確認され、有色の部分は色材と漆喰が混ぜられていることが示唆された。今回の調査では、試料に含まれているカルシウムと硫黄の分布が一致していない試料もあることから、周囲の硫黄と反応した結果である可能性があるが、材料として混ぜ合わせた場合



でもムラになる可能性があるため、石膏がどの段階で生じたのか詳細には不明である。

また、SK22-1、SK22-6、SK22-12 で確認されたシュウ酸カルシウムは、パーミヤーン仏教壁画や敦煌莫高窟などでも存在が報告されている<sup>9) 10)</sup>。これらは主に真菌や地衣類が生成するシュウ酸塩に炭酸カルシウムが反応して変質すると考えられている<sup>11)12)</sup>。シュウ酸カルシウムは無水物と一水和物、二水和物があり、どれも水に難溶性の性質を持つ。一水和物は単斜晶系の無色の結晶であり、二水和物は正方晶系で無色～白色の他、不純物により黄褐色や茶褐色の色味を呈する鉱物である<sup>13)</sup>。シュウ酸カルシウムの一水和物とシュウ酸カルシウムの二水和物の生成条件は、地衣類が生育する基質の化学的・物理的性質や温湿度などの環境と関係するという報告もある<sup>14)</sup>。今回採取した個所は隆起や亀裂、盛り上げ箇所、筒所の切れ目部分であったことから、雨水が流入しやすいと想定され、その影響によって生成されたと推定される。

以上、4-4-1 で支持体の漆喰層や有色層に含まれる漆喰について述べた。以下では、色ごとにわけて試料に使われた色材の結果および考察を述べる。



図 4. A:SK22-5、B:SK22-1、C : SK22-9の顕微鏡写真

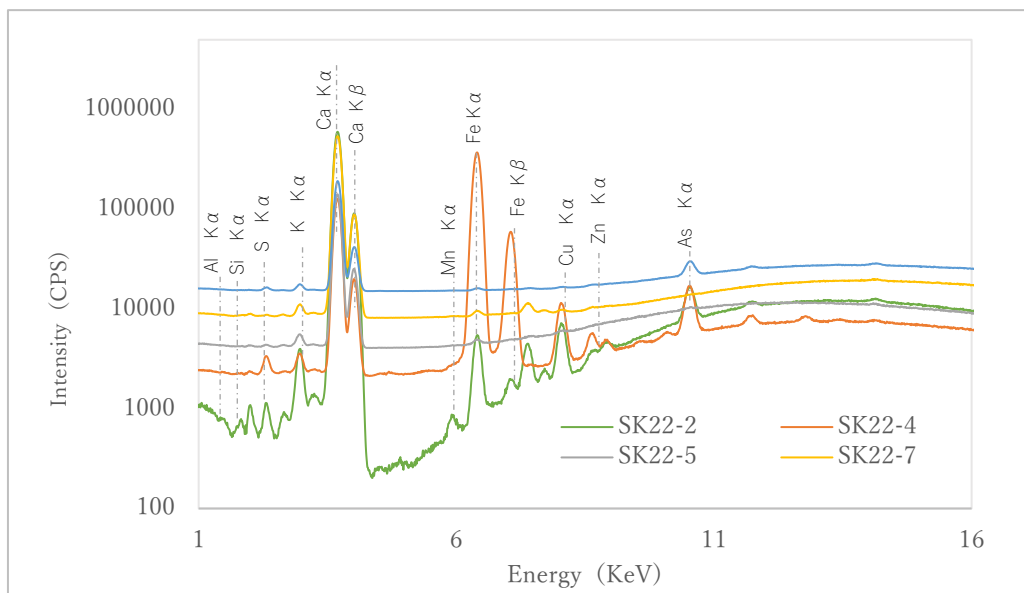


図 3.各試料の白色箇所蛍光 X 線スペクトル

※Al:アルミニウム、Si:ケイ素、S:硫黄、Ca:カルシウム、Fe:鉄、Cu:銅、As:ヒ素

4-4-2. 黒色試料 (SK22-1)

試料の中には、SK22-1が全体に黒色を呈している。この試料の顕微鏡写真をみると、試料は黒色粒子の集合体で構成されており塗膜状の試料である。両面ともに黒色粒子の中に、透明の粒子の他、赤色、青色、黄色、緑色粒子が確認された。表面には白色粒子が集合した塗膜状の部分が見られ、裏面には下地の漆喰が付着した箇所その他、試料の端では黄色い半透明の粒子が確認された(図 5)。

XRF の結果、Ca と Fe が顕著に検出され、微量元素として Si、S、K、Ti、Mn、Zn が検出された (図 6)。XRD の結果、表面から漆喰に由来すると推定されるシュウ酸カルシウムとカルサイトに加え、Graphite-2H グラファイト (C 黒鉛 ICDD : 00-033-1161) が検出された(図 7)。グラファイトは金属光沢を持った炭素の同素体の一つで、六角形網面構造をなす灰黒色の結晶である<sup>15)</sup>。人造黒鉛は石炭から製造されたコークスを主原料とし、3000°C程度の高温にて黒鉛化させて製造するもので、建築材料でも顔料として使用されている。

FT-IR分析を行った結果、ヒドロキシ基の O-H 伸縮運動に起因する 3000 cm<sup>-1</sup> 以降の高波数側でのブロードな吸収、炭素鎖等の C-H 伸縮運動に起因する 2936 cm<sup>-1</sup>、2858 cm<sup>-1</sup> の吸収の他、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体 (VC/VCa) に由来する C-O 伸縮領域の 1249cm<sup>-1</sup>、CH<sub>3</sub>変角振動領域の 1369.45cm<sup>-1</sup>、CH<sub>2</sub>変角振動領域の 1429.25cm<sup>-1</sup> のピーク、フタル酸エステル存在を示唆する 1737.86cm<sup>-1</sup> 付近の C=O 伸縮運動のピークが検出された(図 8、図 9)<sup>16)17)</sup>。また、黒色箇所では、カーボンが多く含まれる試料のATR スペクトルに見られるピークが低波側側にシフトするというスペクトルが見られた(図 10)<sup>18)19)</sup>。

以上の結果から、SK22-1 ではグラファイトが検出され、FT-IR でもカーบอนを多く含む試料に特有のスペクトルが検出されたことから、黒色顔料は黒鉛などの炭素系顔料が使用されたと推測される。Si、K、Ti、Mn については、漆喰や土壁に由来していると考えられる。

SK22-1 の展色剤として明らかとなった、塩化ビニル・酢酸ビニルの共重合体樹脂は、塗料、インキ、接着剤など広範囲の用途で使用されている合成樹脂<sup>20)</sup>である。フタル酸エステルは樹脂の可塑剤の 1 種として、広く用いられており<sup>21)</sup>、展色剤に含まれていると推測される。このことから、背景の黒色は後世に塗布されたと考えられる。



図 5. SK22-1 顕微鏡観察

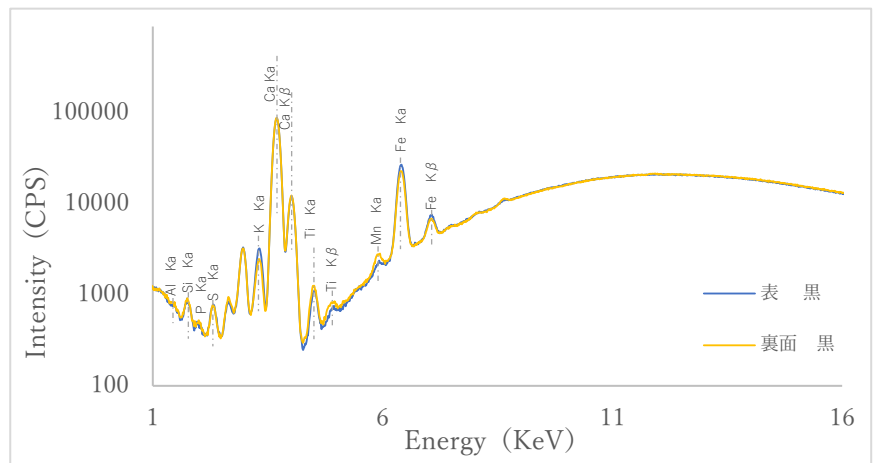


図 6. SK22-1 裏 XRD

スペクトル ※Al: アルミニウム、Si: ケイ素、S: 硫黄、K: カリウム、Ca: カルシウム、Fe: 鉄、Cu: 銅、Zn: 亜鉛 As: ヒ素

表 2. 各試料の蛍光 X 線分析の検出強度 (ネット値 (CPS))

試料番号	試料色	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Sr
SK22-1 表	黒	1	69	22	208	174	4318	188	33	3419	-	50	-	-
SK22-1 裏	黒	-	17	22	488	19	92939	104	86	3819	1565	638	2971	366
SK22-2 表	灰	-	-	19	56	-	59478	-	-	548	461	947	-	166
SK22-2 裏	白	-	17	22	488	19	92939	104	86	3819	1565	638	2971	366
SK22-3 表	赤	-	-	-	27	-	18529	6	1	9068	136	123	190	73
SK22-3 裏	白	-	526	1248	4427	546	3988910	-	6244	2805055	39509	43893	76246	20078
SK22-4 表	赤	-	5	4	143	-	5690	-	3	68281	535	851	815	58
SK22-4 裏	白	-	-	3	86	-	12023	-	-	41726	1030	272	1560	62
SK22-5 表	薄赤	-	-	-	33	-	2528	1	-	903	14	-	-	-
SK22-5 裏	白	-	-	4	12	-	13407	-	-	44	27	-	73	57
SK22-6 表	青緑	3	13	-	3	64	3368	48	37	3604	123007	-	83166	-
SK22-6 裏	青緑	3	18	7	3	29	1246	-	37	119	20219	-	4841	-
SK22-7 表	青	2	2	7	81	24	33999	10	9	399	426	53	1586	179
SK22-7 裏	白	4	0	19	27	-	53956	-	-	174	301	0	2029	266
SK22-8 表	茶	2	56	-	2035	75	27202	77	-	2154	81	152	0	-
SK22-8 裏	青	4	3	16	121	-	38083	-	-	152	41	0	130	-
SK22-9 表	黒	0	6	-	344	5	6334	16	-	380	-	-	-	-
SK22-9 裏	青	4	6	-	479	-	8203	8	-	301	-	-	-	-
SK22-10 青	茶	5	14	-	796	109	25666	62	58	6006	567	364	797	137
SK22-10 茶	青	-	76	-	34	488	17546	514	187	12583	1170	755	2423	1134
SK22-11 表	青緑	3	8	-	268	11	8176	51	35	1483	44639	-	37403	274
SK22-11 裏	青	3	18	5	530	13	39962	20	13	503	1717	-	40252	594
SK22-12 表	青	2	53	-	724	133	12165	94	27	2376	410	205	1746	306
SK22-12 裏	青	5	65	-	480	171	9849	107	19	1436	148	78	1439	349
SK22-13 表	青	2	6	-	78	38	22196	8	11	349	14	154	50	51
SK22-13 裏	灰	2	25	7	74	90	25805	47	28	2073	33	404	72	-
SK22-14 表	青/赤	-	75	18	49	178	52527	144	87	4450	142	405	193	170
SK22-14 裏	青/赤	6	126	14	36	539	42122	461	208	14224	187	621	478	118

表 3.各試料の XRD 分析結果一覧

	分析箇所	色	結晶構造		推定顔料等	ICDD
			化合物名	化学式		
SK22-1	表	黒	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Graphite-2H	C	黒鉛	00-033-1161
			Weddelite	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{2.35}$	シュウ酸カルシウム	01-083-5351
	裏	黒	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Quartz	$\text{SiO}_2$	石英	00-033-1161
Weddelite			$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_{2.35}$	シュウ酸カルシウム	01-083-5351	
SK22-2	表	灰	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Gypsum	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	石膏	01-072-0596
	裏	白	Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	漆喰	00-005-0586
			Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	00-003-0087
			Whewellite	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	シュウ酸カルシウム	00-016-0379
SK22-3	表	赤	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	弁柄	01-089-0596
	裏	赤	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	00-036-0432
Calcite			$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	漆喰	00-005-0586	
SK22-4	表	赤	Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	弁柄	01-084-9870
			Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	弁柄	01-084-9870
	裏	白	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	00-021-0816
SK22-5	表	薄赤	Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	漆喰	01-072-1652
	裏	白	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
SK22-6	表	青緑	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	00-033-0311
			—	$\text{C}_2\text{H}_3\text{As}_3\text{Cu}_2\text{O}_8$	花緑青	00-031-0448
			Graphite-2H	C	黒鉛	00-041-1487
			Weddelite	$\text{Ca}(\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.2}$	シュウ酸カルシウム	01-087-0655
	裏	青緑	—	$\text{C}_2\text{H}_3\text{As}_3\text{Cu}_2\text{O}_8$	花緑青	00-031-0448
			Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Gypsum	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	石膏	01-074-1433
Weddelite	$\text{Ca}(\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{2.2}$	シュウ酸カルシウム	01-087-0655			
SK22-7	表	青	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	00-033-0311
			Lazurite	$\text{Na}_{8.56}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$	ウルトラマリンブルー	01-077-1702
裏	白	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586	
		Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586	
SK22-8	表	茶	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
	裏	青	Gypsum	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	石膏	01-086-4542
			Lazurite	$\text{Na}_{8.56}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$	ウルトラマリンブルー	01-077-1702
SK22-9	表	黒	Gypsum	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	石膏	01-071-2701
			Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	漆喰	01-083-4631
	裏	青	Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	漆喰	01-083-4631
SK22-10	表	茶	Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	漆喰	01-083-4634
			Quartz	$\text{SiO}_2$	石英	01-083-2187
			Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	00-021-0816
	裏	青	Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	00-033-0311
			Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Lazurite	$\text{Na}_{8.56}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$	ウルトラマリンブルー	01-077-1702
SK22-11	表	青緑	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Gypsum	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	石膏	00-021-0816
			—	$\text{C}_4\text{H}_6\text{As}_6\text{Cu}_4\text{O}_{16}$	花緑青	00-001-0051
	裏	青	Calcite	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	漆喰	00-036-0432
			Gypsum	$\text{CaCO}_3$	石膏	00-005-0586
			—	$\text{SiO}_2$	石英	01-077-1703
Lazurite	$\text{Na}_{8.56}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$	ウルトラマリン	01-077-1702			
SK22-12	表	青	Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	漆喰	01-077-1702
			Gypsum	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	石膏	00-021-0816
			Lazurite	$\text{Na}_{8.16}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86}$	ウルトラマリンブルー	01-071-3699
			Whewellite	$\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	シュウ酸カルシウム	00-020-0231
	裏	青	Calcite	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	漆喰	00-036-0432
Lazurite	$\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$	ウルトラマリンブルー	00-037-0473			
SK22-13	表	青	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
			Lazurite	$\text{Na}_{8.16}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86}$	ウルトラマリンブルー	01-077-1702
	裏	灰	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
Lazurite	$\text{Na}_{8.16}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86}$	ウルトラマリンブルー	01-077-1703			
SK22-14	表	青・赤	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586
	裏	青・赤	Calcite	$\text{CaCO}_3$	漆喰	00-005-0586

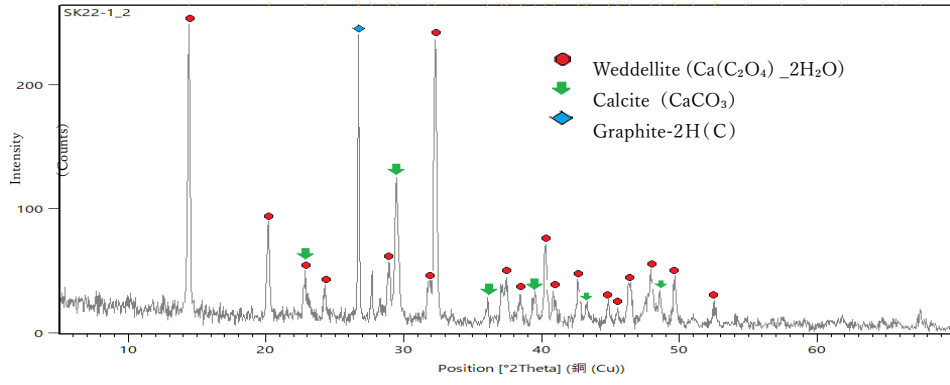


図 7. SK22-1 裏面の XRD スペクトル

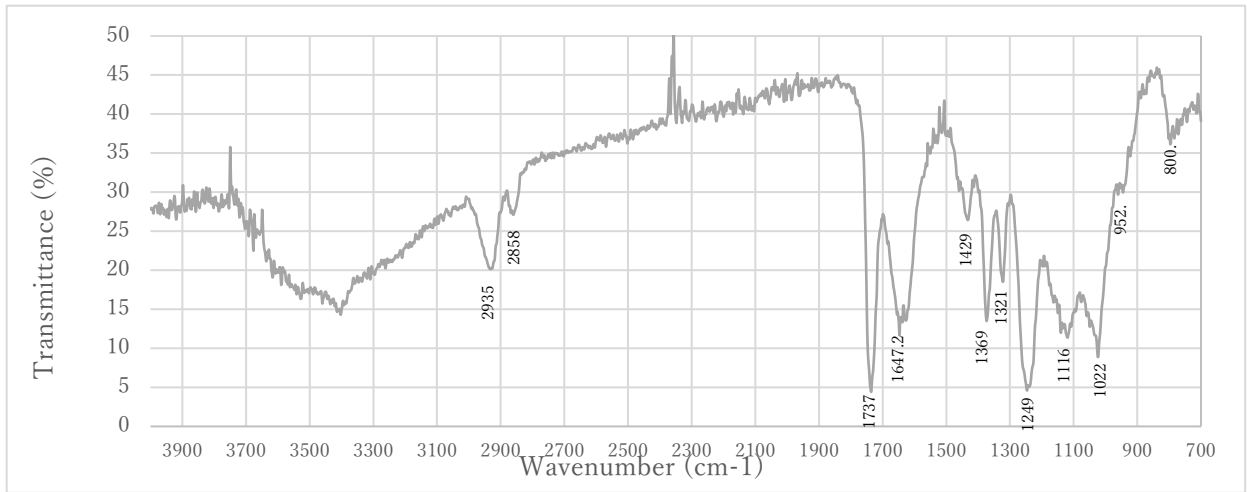


図 8.SK22-1 黒色部から得られた吸収スペクトル

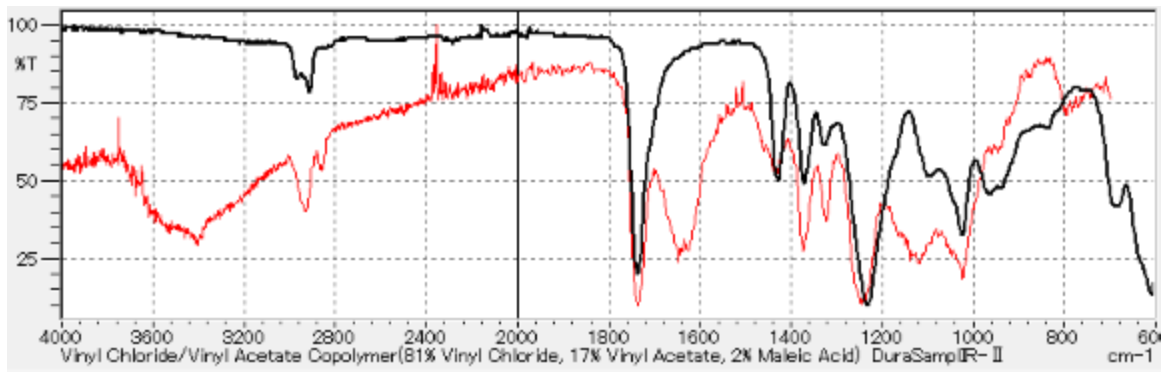


図 9.FT-IR による吸収スペクトル (黒：塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体樹脂 赤：SK22-1)



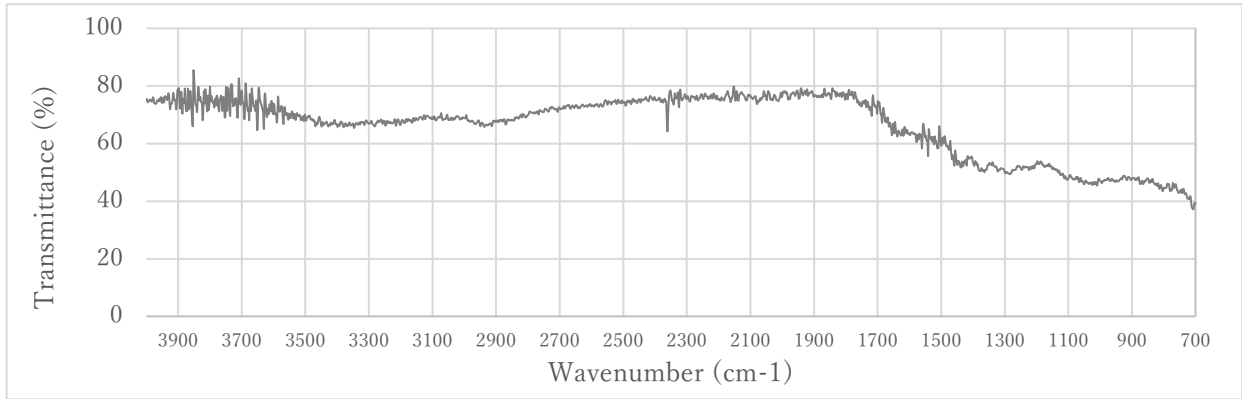


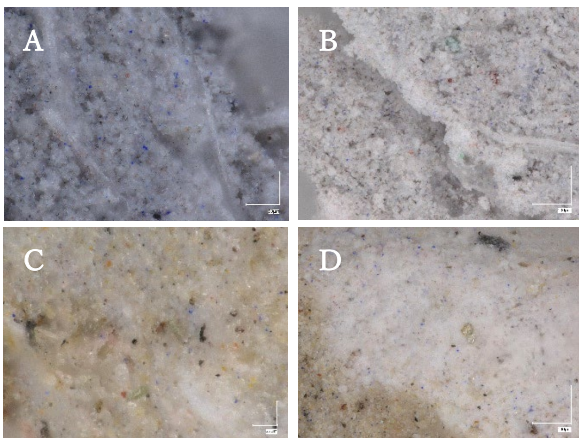
図 10.SK22-1 吸収スペクトル 低数波側にスペクトルがシフトしている

#### 4-4-3. 灰色試料 (SK22-2)

試料中、灰色層が確認されたのはSK22-2であり、土壁層の上に白色の漆喰層と灰色層が重なっている。灰色層は、灰色粒子を主とし、黄色、赤色、青色、緑色、黒色などの有色粒子が混在していた(図 11A)。表面層の他、表面層から白色層にかけて側面からスサ状物質の束が確認された(図 11B)。有色粒子は層の表面だけでなく内部にも確認された(図 11C、D)。裏面でも有色の粒子が確認されたが、表面と比較すると微量である。

XRFの結果、Caのほか、Feも顕著に検出され、微量元素としてMn、S、As、Cuが検出された(図12)。XRDの結果、表面および裏面からは、下地層 (4-1-1) の漆喰に由来すると推定されるカルサイトと石膏、裏面からはカルサイトとシュウ酸カルシウム 一水和物が検出されたが、彩色に由来する材料に対応する化合物は確認されなかった(図 13)。

以上の結果から、灰色層 (SK22-2) に使われた色材を考察すると、XRF で Fe や Mn が検出されていることから、左官材料として伝統的に用いられてきた酸化鉄系顔料、酸化マンガン系顔料の使用が可能性として挙げられる。また、4-4-2 で示した炭素から構成されている松墨などの墨の使用の可能性も考えられる。さらに、赤色、緑色、青色の粒子が確認されており、これら複数の色を混ぜ合わせることで灰色に見せた可能性があると推測される。



A:表面(×1000) B:表面(×500)C:裏面(×1000)D:裏面(×500)

図 11. SK22-2 顕微鏡写真

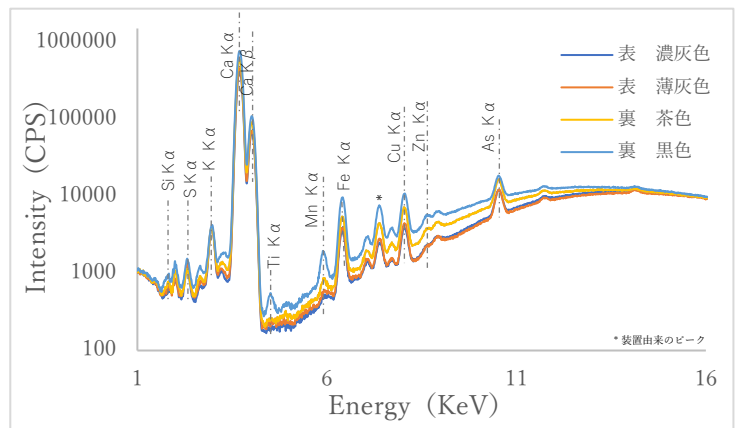


図 12.SK22-2 裏面 XRF スペクトル

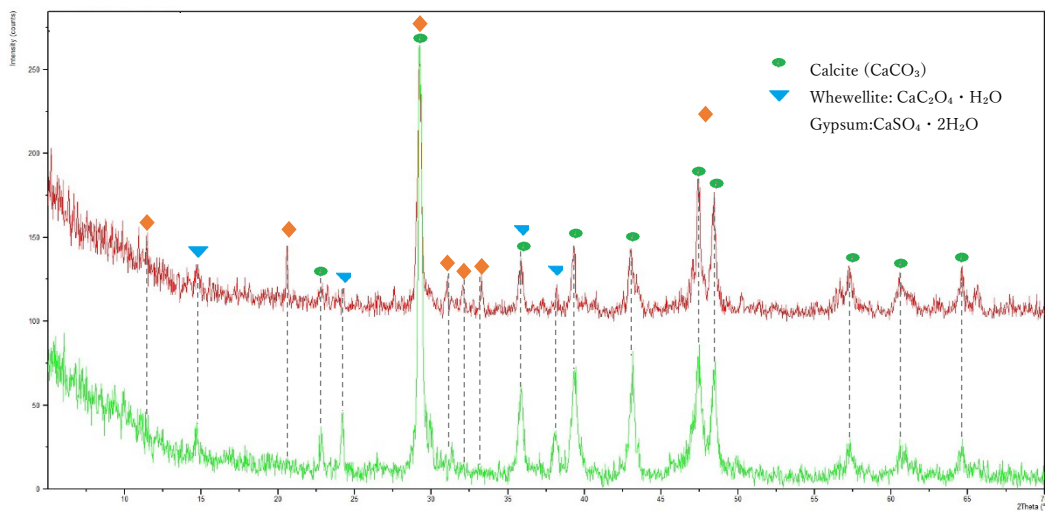


図 13. SK22-2 裏面 XRD スペクトル

(上から赤：SK22-2 表面 緑：SK22-2 裏面)

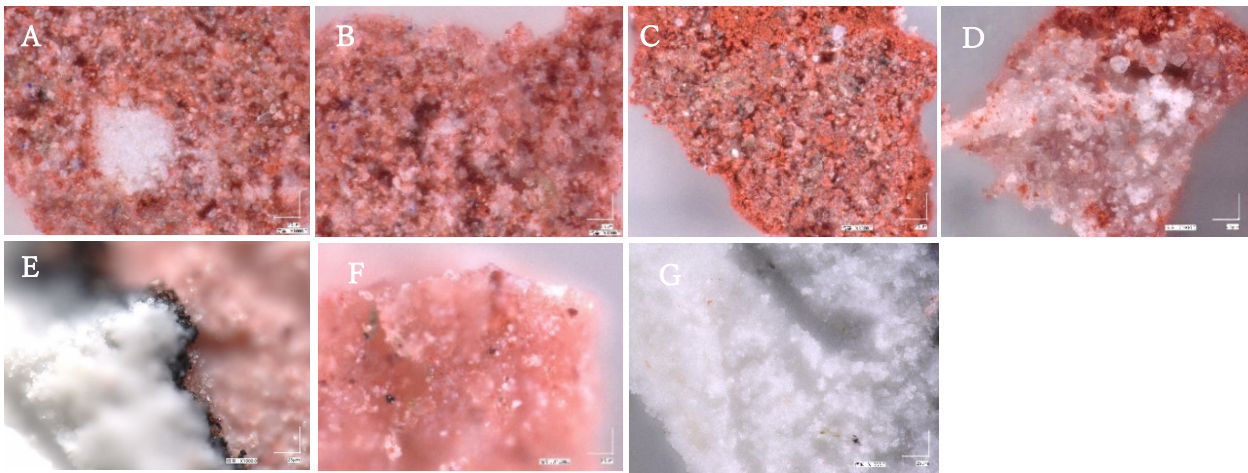
## 4-4-4. 赤色試料 (SK22-3、SK22-4、SK22-5)

試料中では、SK22-3 (麒麟の腹)、SK22-4 (花)、SK22-5 (馬の首) に赤色層と茶色層が見られた。顕微鏡写真から、SK22-4、SK22-5は漆喰の上に赤色層、SK22-3は赤と白色の粒子の有色層のみで構成された試料であることが明らかとなった(図2)。SK22-3 の赤色粒子に混在する白色粒子は均一ではなく、まだらに混在していた(図 14A、B)。SK22-4 では下地の漆喰層の上に濡れ色を呈した赤色粒子の層があり、その上に赤色粒子が確認された(図 14C、D)。SK22-5 は白色の漆喰層の上に黒色層、上層に透明粒子と薄赤色、赤色の粒子が混在する試料である(図 14E)。薄赤色の粒子は半透明で、試料によっては薄赤色層の上に透明の濃い茶色の層が見られた(図 14F)。

XRFの結果、全ての試料(SK22-3~5)ではCaに加え、他色の試料と比べFeが強く検出された(図15)。微量元素としてSi、S、Ti、Cu、Asが検出された。XRDの結果、SK22-3とSK22-4 の表面からHematite ヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  弁柄ICDD: 01-084-9870)検出された(図 16)。SK22-5 については、赤色顔料に関する化合物は検出されなかった。ヘマタイト(赤鉄鉱)とは暗鋼灰色~淡赤色の粒子で六方晶系の結晶構造を持つ酸化鉄物の一種  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  である<sup>22)</sup>。赤鉄鉱を原料にした酸化鉄系顔料は弁柄と呼ばれ、古代から色顔料として用いられている<sup>23)</sup>。

これらの結果から、赤色層(SK22-3、SK22-4)は、Fe が主要元素として含まれ、ヘマタイトという化合物の結晶構造を有することから、赤色顔料として弁柄が使用されたと推測される。Si、Ti については、漆喰由来すると推測される。Cu、As については 4-6 で検討する。

ヘマタイトが検出されていないSK22-5については、ヘマタイトが検出された試料(SK22-3とSK22-4)の顕微鏡観察およびXRFの結果に類似しているため、SK22-3とSK22-4に赤色顔料として用いられた弁柄の使用であった可能性が高いと考えられる。しかし、サフラン酒本舗が制作された大正時代には左官材料としてカルミンや新洋紅という名でコチニールレーキ等と推測される顔料が記載されている他、蘇芳については江戸末期を代表する伊豆長八が使用したと伝えられることから、そうした有機顔料の使用の可能性は排除できない<sup>24) 25)</sup>。



A:SK22-3 表面 B:SK22-3 裏面 C: SK22-3 表面 D: SK22-4 表面 E:SK22-4 表面 F:SK22-5 表面 G:SK22-5 表面

図 14.赤色試料の顕微鏡写真

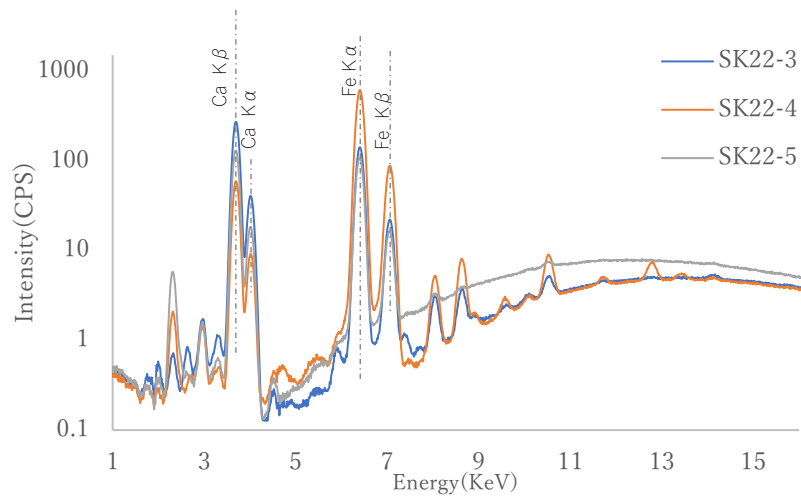


図 15.各試料の赤色箇所蛍光 X 線スペクトル

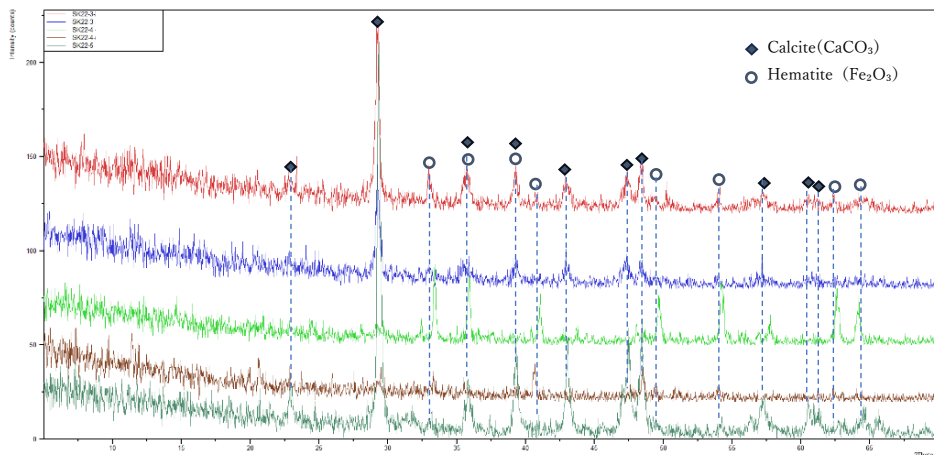


図 16. 赤色試料 XRD スペクトル

(上から 赤:SK22-3 表面、青:SK22-3 裏面、黄緑:SK22-4 表面、茶:SK22-4 裏面、緑:SK22-5 表面)



A:SK22-6 表面 B:SK22-6 裏面 C:SK22-11 表面

図 17. 青緑色の箇所からの採取試料

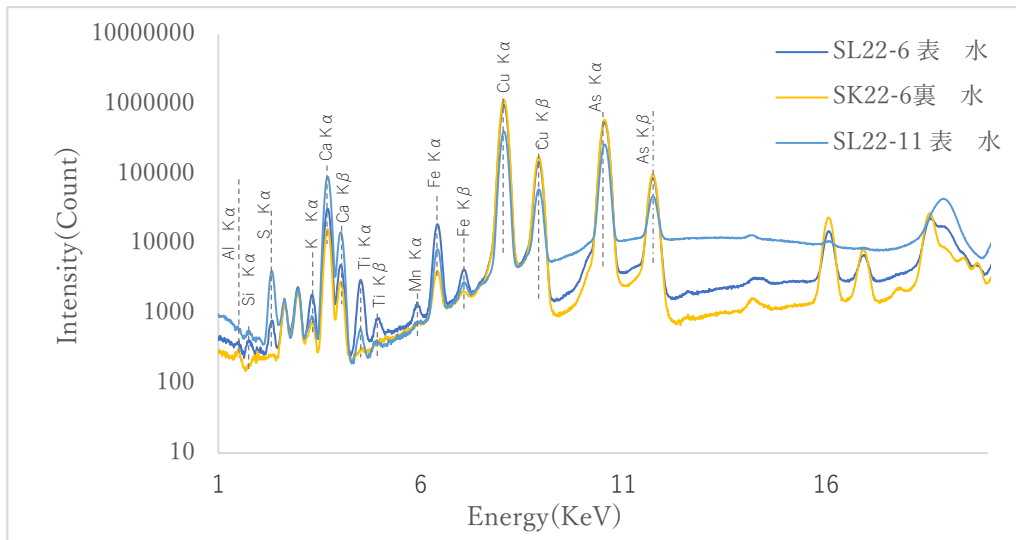


図 18.青緑色試料 XRF スペクトル

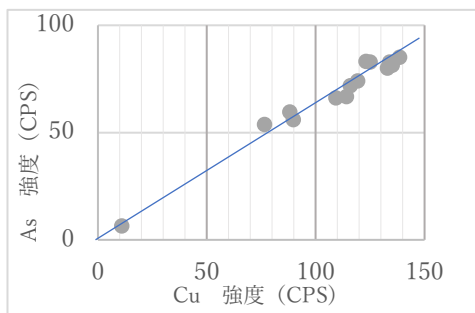
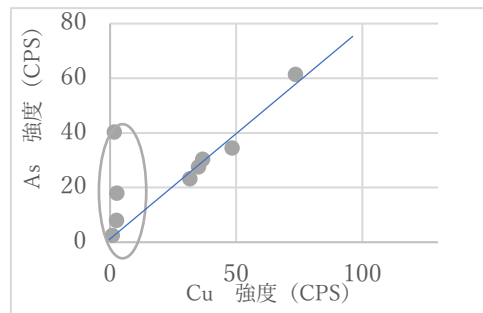


図 19. SK22-6 Cu-As 検出強度比



※丸は青色箇所

図 20. SK22-11 Cu-As 検出強度比

#### 4-4-5. 青緑色試料 (SK22-6,SK22-11)

植物の葉 (SK22-6) と鳳凰の翼 (SK22-11) に青緑色層が確認された。顕微鏡観察ではSK22-6の表面と裏面はどちらも目視で青緑色を呈し、その顕微鏡写真では、水色に近い緑色の粒子が多く観察された。その中には白色の粒子、黄色の粒子が混在し、黒色粒子が多く確認された(図 17A)。他の試料と比較すると空隙が大きく、脆い。裏面には下地である漆喰の付着が見られた(図 17B)。SK22-11 表面には、青色層の上に SK22-6 に似た水色層が確認された(図 2)。場所によっては青色層の色味が透けて見えている。また、下層部のものと思われる青色粒子も確認された(図 17C)。

XRF の結果、どちらの試料からも Cu と As が顕著に検出され、微量元素として Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Fe、Mn が検出された (図 18)。Cu と As の検出強度比の結果、SK22-6 では全ての測定箇所、SK22-11



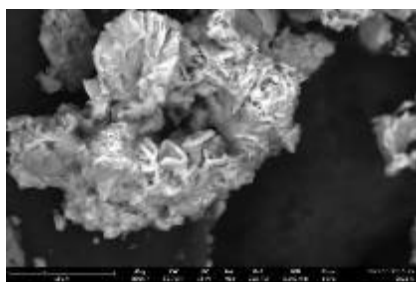


図 21. SK22-6 SEM 画像

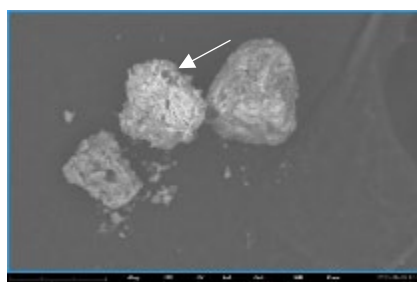
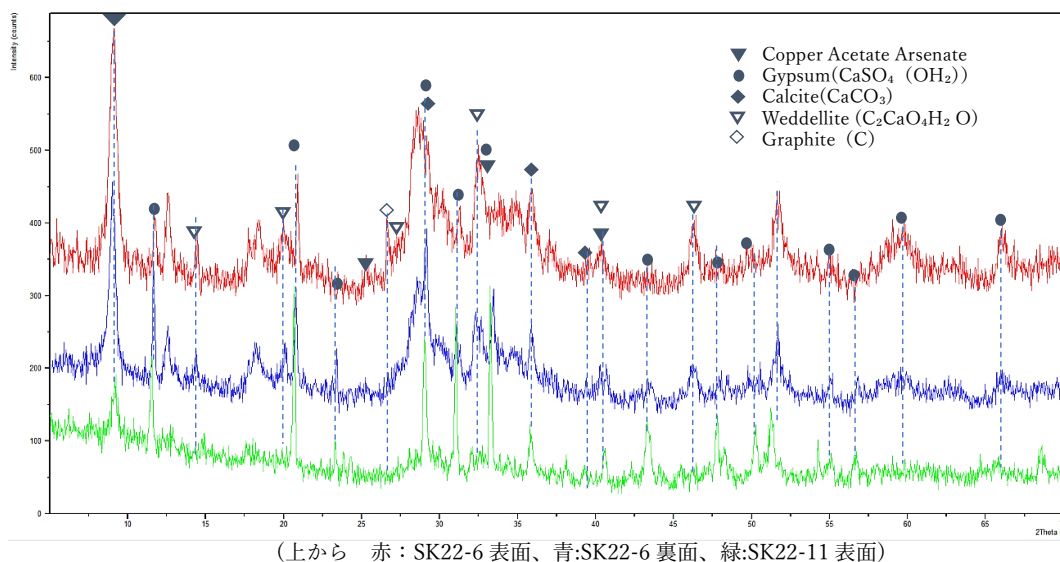


図 22. SK22-11 緑色粉体 SEM 画像



では表面の青緑色箇所のみで Cu と As の検出強度に相関関係が見られた (図 19、20)。Cu と As の強度比が複数個所で均一であったため、Cu と As が用いられた顔料の使用が示唆される。

さらに、Cu と As の粒子ごとの含有元素を明らかにするために、SEM-EDSを行った。走査型電子顕微鏡像を図 21、22 に示す。元素マッピングの結果を図 24、25 に示す。SK22-6 の青緑色粒子からは、Ca と S の他、As と Cu が検出された (図 21)。Si は、Ca の分布とは異なり、一部分で確認された。SK22-11 でも青色層・緑色層どちらからも全体から Ca と S が検出され、青緑色層では As と Cu、青色層の一部で As が検出された (図 22)。

XRD の結果、SK22-6 では表面からは、漆喰に由来する化合物が検出された他、Quartz 石英 ( $\text{SiO}_2$  ICDD:) が検出された。また、両面からは、 $2\theta 8.93^\circ$  でアセト亜砒酸銅 (花緑青:  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  ICDD31-0448) に帰属する回折ピークが得られた (図 23)。SK22-11 の表面からも SK22-6 と同様にアセト亜砒酸銅に帰属するピークが得られた。アセト亜砒酸銅とは酢酸銅と亜砒酸銅の複塩であり、1814年にドイツで製造された人工顔料エメラルドグリーン (和名: 花緑青) である。粒子は強い複屈折をする鮮やかな青緑色で、銅とヒ素の検出強度はほぼ同程度に得られることがわかっている<sup>26)</sup>。粒子は図 のように花様の球体をしたものが一般的であるが、製造方法によって少しずつ異なる<sup>27)</sup>。その他には、SK22-6 の表面からはグラファイトに帰属するピークも検出された。

顕微鏡で確認された色粒子と分析結果を照らし合わせると、青緑色の粒子は Cu と As から構成されるアセト亜砒酸銅であると推測され、黒色の粒子はグラファイトからなる黒鉛、白色の粒子は漆喰に由来する化合物であることが明らかとなった。SK22-6 の採取箇所を見ると濃い緑色の線を用いて葉脈を表現したと思われたが、分析の結果黒鉛が使用されていることが分かった (図 1 犬)。また、SK22-6、SK22-11 の色味は花緑青の色味と比較すると青味がかっているが、花緑青に代表される花のような結晶構造と少し異なる形状であったことから (図 21、22)、変質や劣化による変色が示唆された。



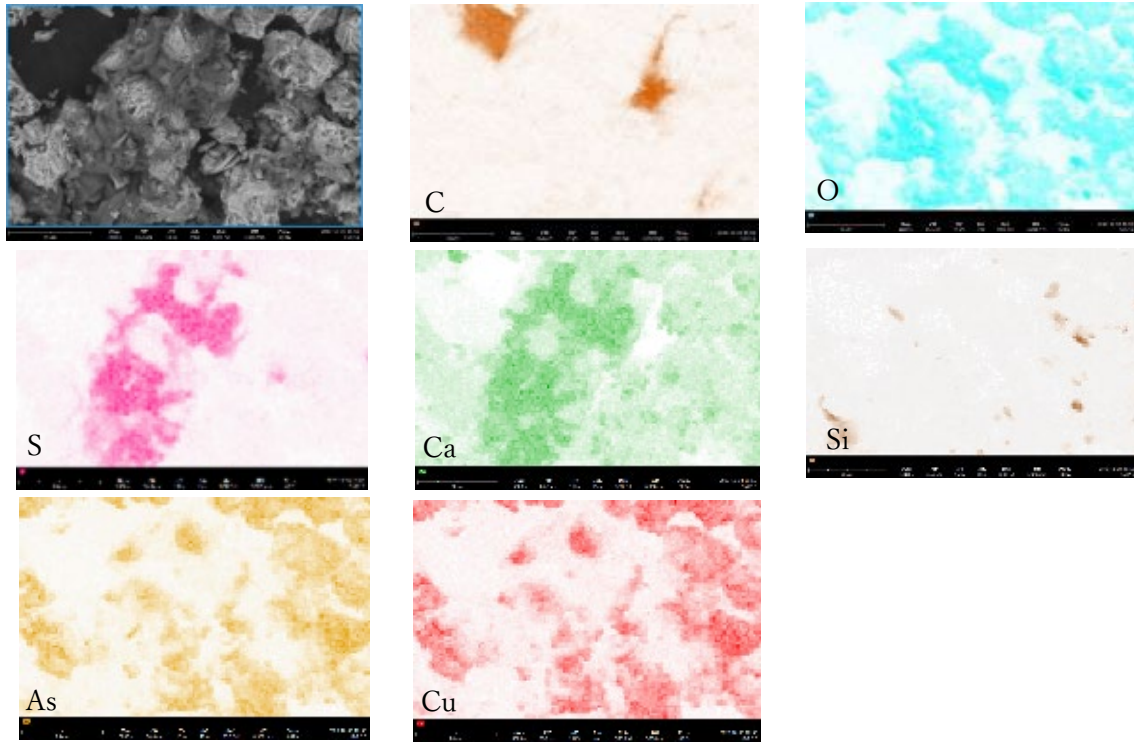


図 24. SK22-6 SEM-EDS 分析結果

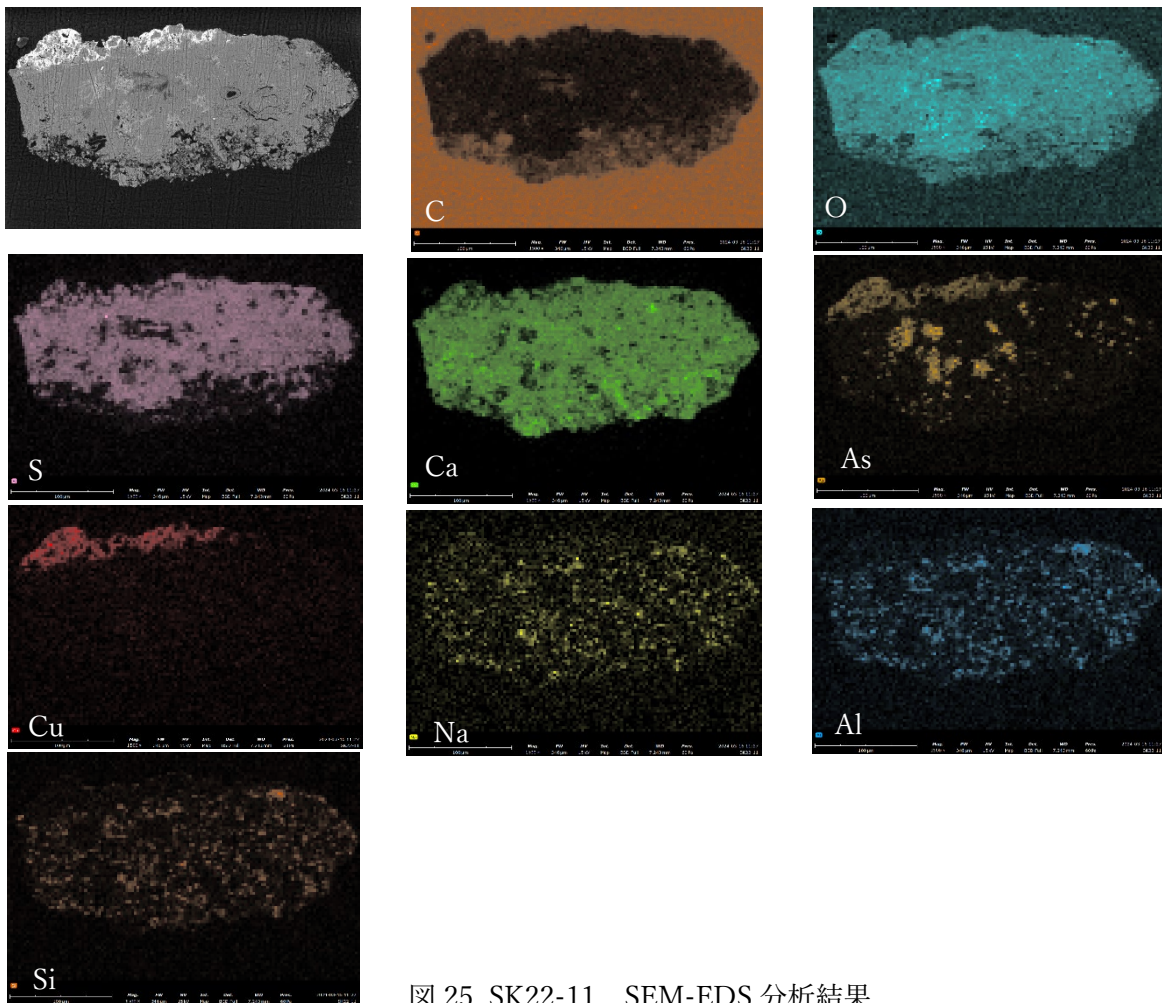
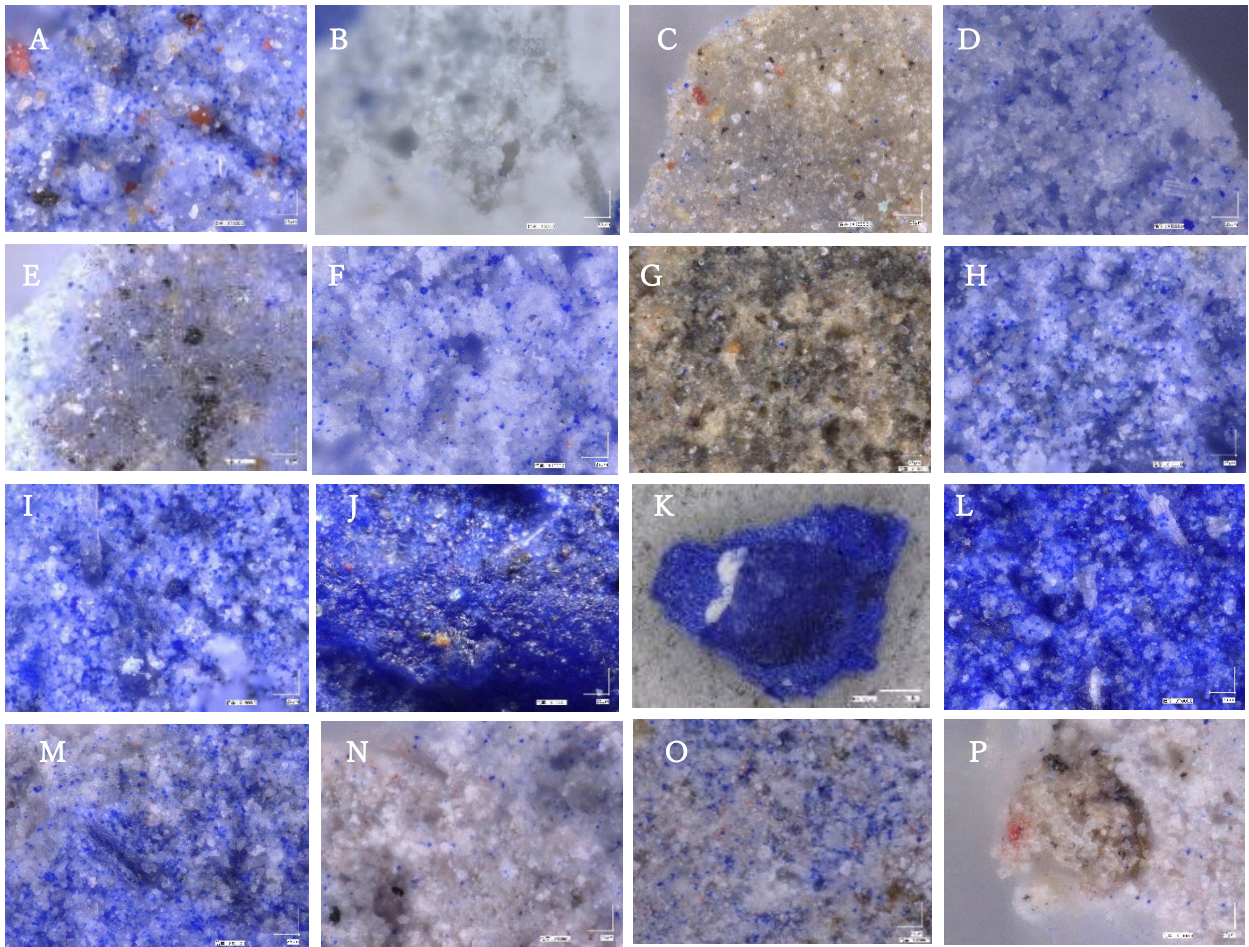


図 25. SK22-11 SEM-EDS 分析結果





A:SK22-7 表面 B:SK22-7 裏面 C: SK22-8 表面 D:SK22-8 裏面 E:SK22-9 表面 F:SK22-9 裏面 G:SK22-10 表面 H: SK22-10 裏面  
I:SK22-11 裏面 J:SK22-12 表面 K: SK22-12 表面(×500) L:SK22-12 裏面 M:SK22-13 表面 N:SK22-13 裏面 O:SK22-1 表面 P:SK22-14 裏面

図 26. 青色試料 顕微鏡観察結果

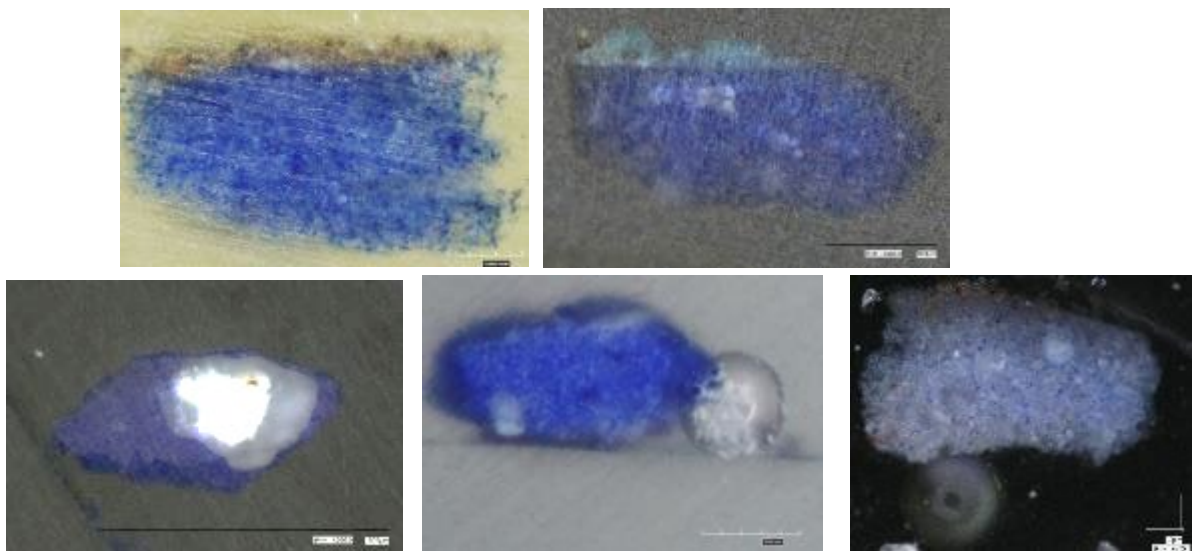


図 27.試料 SK22-10～SK22-14 クロスセクション

(左上: SK22-10, 右上: SK22-11, 左下: SK22-12, 中央下: SK22-13, 右下: SK22-14)

## 4-4-6. 青色試料 (SK22-7~SK22-14)

青色試料 (SK22-7~SK22-14) は、鳳凰や麒麟、雲に用いられている。顕微鏡写真を図 26、27 に示す。青色層は全ての試料で青色と白色の粒子が混在していることが分かった。SK22-7 の表面、SK22-9 と SK22-10 裏面では赤色粒子も確認された(図 26A,F,H)。SK22-8 表面、SK22-10 表面には茶色と黒い粒子の層があり赤や黄土、白色の粒子が点在している(図 26C, G)。SK22-9 表面では黒色粒子が点在していることが確認された(図 26E)。SK22-12 は三層構造で裏面から青色層、白色層、さらに濃青色の層が重なっている(図 26K)。濃青色は下層の青色層と比較すると色味が濃く青色粒子が集合し、わずかに赤や黄土色の粒子が付着していた(図 26J)。また、白色層では白色粒子と半透明の箇所が見られた(図 26)。SK22-13 は表面が灰色層、裏面が青色層という 2 層構造で、青色層内では青色と白色の粒子が混在し、下部に白色の鉱物のようなものが確認された(図 27)。SK22-14 は、両面ともに赤色と青色の粒子が混在し、裏面には土壁が付着していた。赤色層は赤色と白色粒子、青色層は青色と白色粒子が確認された(図 28)。

真空条件で分析した XRF の結果を図 28 に示す。全ての試料で Ca と Fe を主成分として、Al、Si、S、P、K、Ti、Mn、Cu、Zn、As が検出された。

次に図 29 に XRD 結果を示す。漆喰に由来するカルサイト、石膏、シュウ酸カルシウムの他、青色に関連する化合物として SK22-7、22-8、22-10、22-11、22-12、22-13 から Lazrite ラズライト ( $\text{Na}_{8.56}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$  ICDD:01-077-1702、 $\text{Na}_{8.16}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86}$  ICDD: 01-077-1703) に帰属する  $2\theta$  23.8 付近のピークが検出された。ラズライトとは方ソーダ石グループの鉱物で等軸晶系の青色の粒子を持つウルトラマリンブルーの原料である。人造ではカオリナイト、ケイ酸塩、硫黄、炭酸ナトリウム、炭素質還元剤を混合し作られる<sup>28)</sup>。青色試料 SK22-9、SK22-10、SK22-14 の青色層からは、漆喰に由来する化合物のみ検出され、青色に関連する化合物の結晶構造は検出されていない(図 25)。

各試料の元素マッピング結果を図 31~38 に示す。SK22-7~SK22-9 では青色粒子、SK22-10~SK22-14 でクロスセクションを元素マッピングしたところ、全ての試料で Ca と C の重なりが確認され、青色粒子・層で Na、Al、Si、S が重なる粒子が検出された。Si、S については Al、Na の検出箇所と異なる箇所での検出が見られた。また、SK22-7 と SK22-8 では K が検出された(図 27~図 34)。クロスセクション試料では、SK22-10 は、最表面の茶色い層から Al と Si、茶色粒子から Fe が検出された(図 21)。SK22-11 では、下層の青色層で Na、Al、Si、S が検出された他、上層の緑色層でも検出された As が部分的に検出された(図 22)。SK22-12 の最表層は青色層と同様の元素が検出され、特に S の検出が顕著に見られた。白色層からは、Ca と S が検出された(図 23)。SK22-13 は、全ての層から Ca が検出され、赤色粒子からは Fe が検出された。下部の白色物質からは、Ca が検出された。SK22-14 では、Ca と S が試料全体から検出され、青色粒子からは Al、Si、S、Na、赤色粒子からは微量であるが Fe が検出された。

各試料の青色層の反射スペクトルを図 30 に示す。全ての試料でウルトラマリンブルーの波長<sup>29) 30)</sup>の特徴と類似する、450nm 付近と 750nm より長波長で反射率が高くそれ以外の波長領域では反射率が低いという結果が得られた。SK22-8 はピークが飽和しているが、吸収位置に変化は見られなかった。塗膜のような濡れ色の SK22-12 表や青色粒子の含有量の多い SK22-11、12、の反射率が低く、白色粒子の含有量が多い SK22-8~SK22-10 の反射率が高いという傾向が見られた。

顕微鏡観察と分析の結果を踏まえると、ウルトラマリンブルーであると推測された。特に上層に花緑青の使

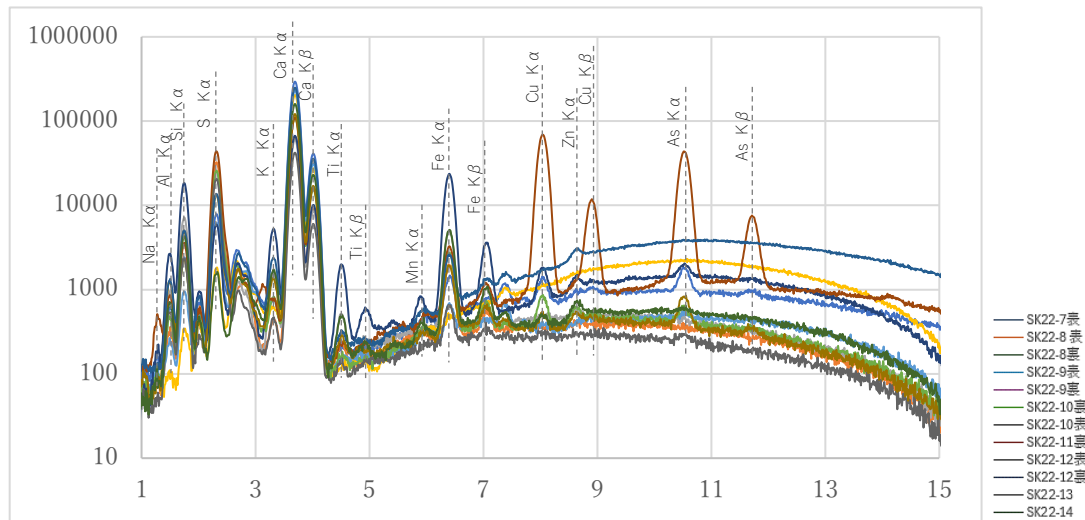


図 28. 青色試料 XRF スペクトル

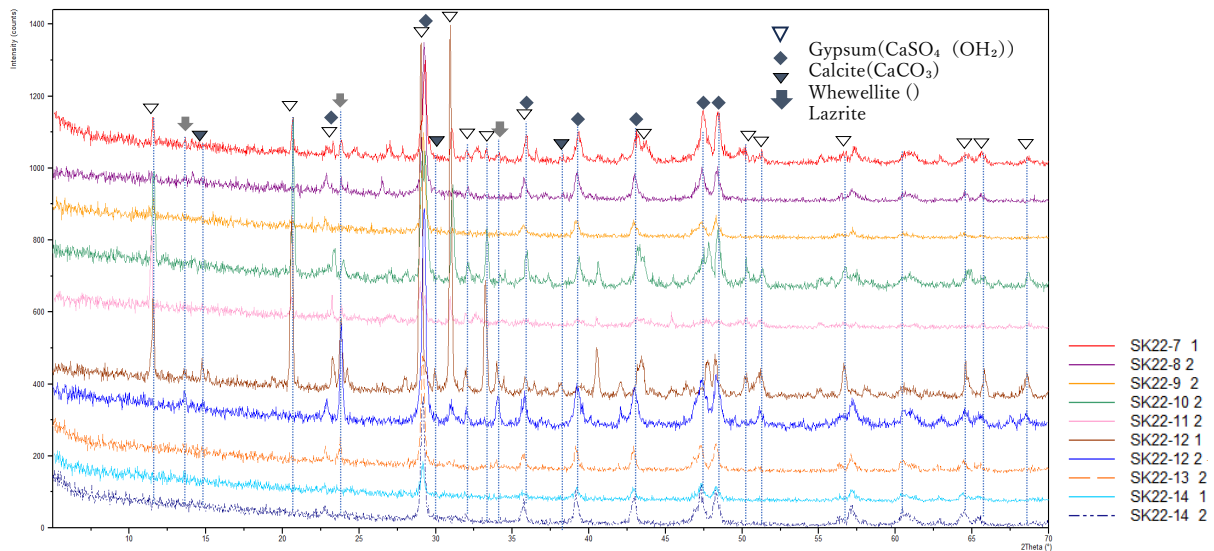


図 29. 青色試料 XRD スペクトル

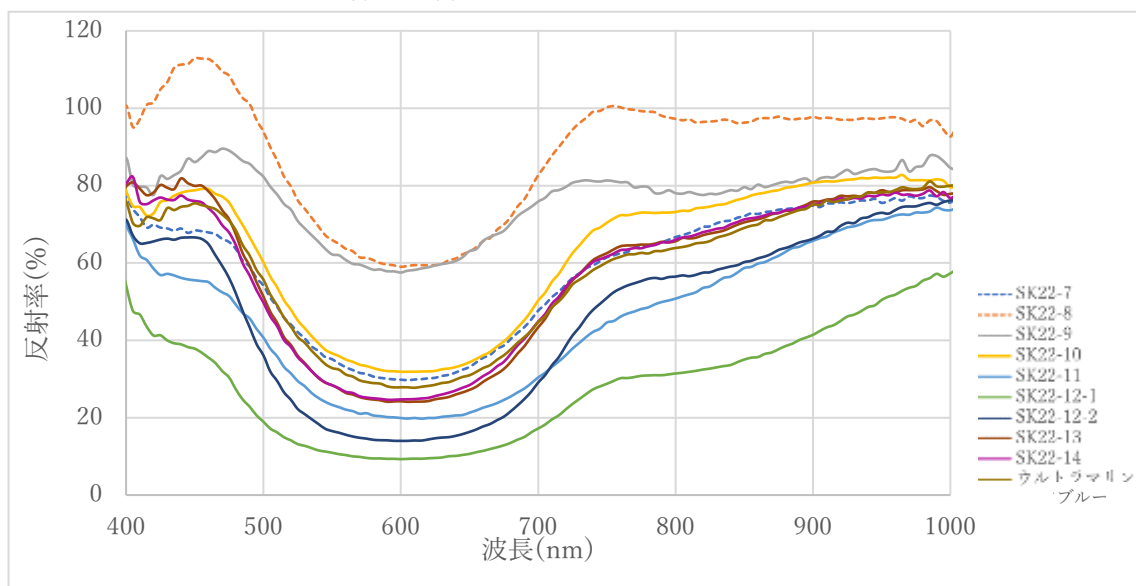


図 30. 各試料の青色層の波長領域の反射スペクトル



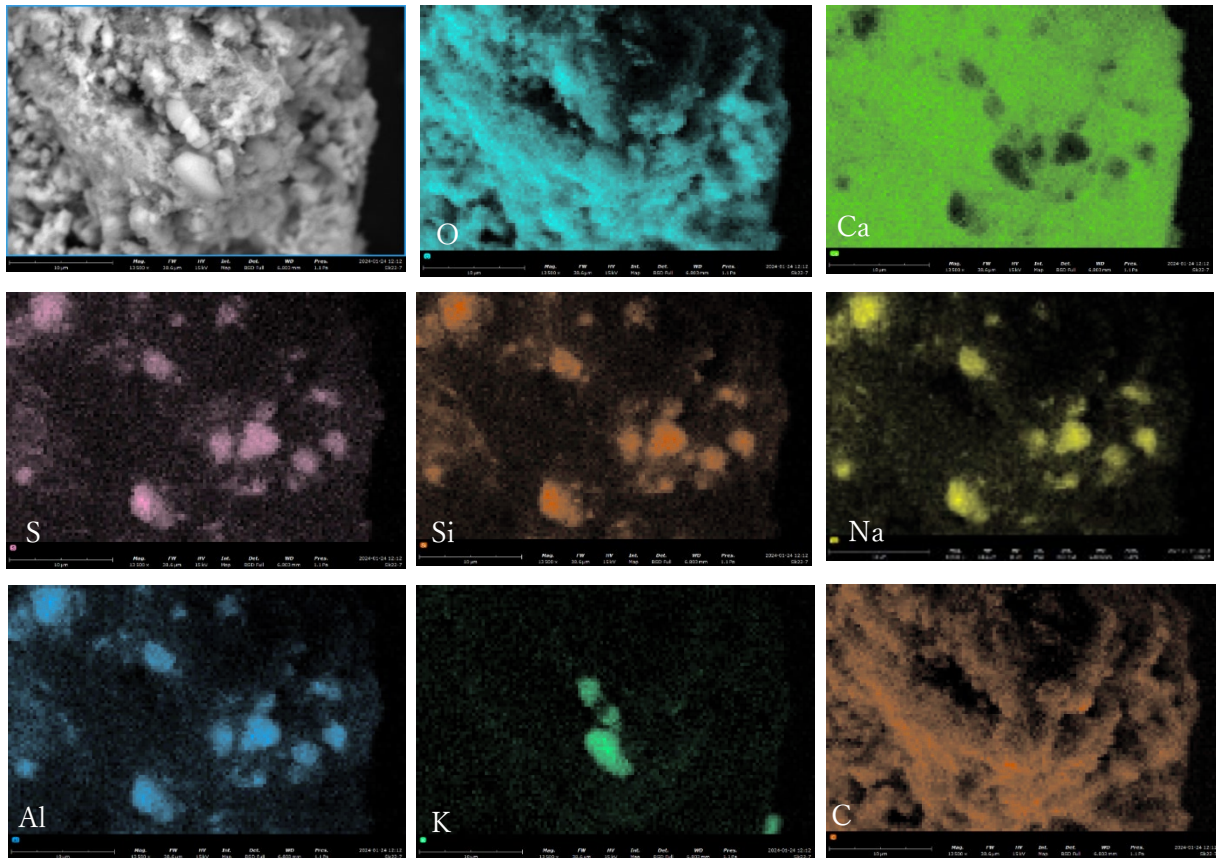


図 31. 22-7 表面 SEM-EDS 元素マッピング分析

用が推測される青緑色層を持つ SK22-11 でも、ウルトラマリンブルーが検出されアズライトなどの Cu 系顔料は使用されていないことが明らかとなった。青色に由来する化合物が検出されていない SK22-9、SK22-10、SK22-14 についても、反射スペクトルと SEM-EDS 元素マッピングの結果がラズライトを検出した他試料と類似していることから、ウルトラマリンブルーの使用が推定される。

SK22-7、SK22-13、SK22-14に見られた赤色粒子は、水銀朱に由来する Hg は検出されず Fe が検出されたため酸化鉄系顔料であると推測された(表2)。赤色粒子が混在する原因は SK22-7 と SK22-13、SK22-14 で異なる。採取箇所をそれぞれ見ると SK22-7 を採取した層の上には赤色層 (SK22-3) があるが(図2 馬)、SK22-13 は青色層の上に灰色層があり採取箇所を見ると青色層の上に灰色層が確認される(図2 鳳凰)。SK22-14 では青色層と灰色層は層構造ではなく1層の中で左右に分かれており、採取箇所を見ると青色と灰色が混ざり合っているように見える(図2 馬)。このことから、SK22-7 の赤色粒子は上層から落下して付着したもので、SK22-13 と SK22-14 は意図的に混ぜられたものであることが分かった。

SK22-7 や、SK22-12 の表面で確認された黄土色の粒子については、ヒ素が検出されていることからヒ素を主元素とする石黄の使用が推測されるが詳細は不明である。さらに、Al、Na と重ならない Si や SK22-7 と SK22-8 で見られた K の粒子は、長石など漆喰に含まれる砂利などに由来すると考えられる。また、試料ごとに Ca と S の分布を比較すると検出箇所が一致していない箇所が複数見られ、漆喰と石膏は不均等に存在していることが明らかとなった。

SK22-8、SK22-9、SK22-10 の表面層では茶色や黒色の粒子が見られたが、これらの層からは鉄が主成分として検出された。さらに、SK22-10 では Al と Si が主元素として分布していたことから、経年によって蓄積した土や埃などの付着物層であると考えられる。これらの層は最表面であり、SK22-9、SK22-10 の表面から検出された石膏は水に溶解しやすいことから、粉塵の付着がより起こりやすいと思われる。



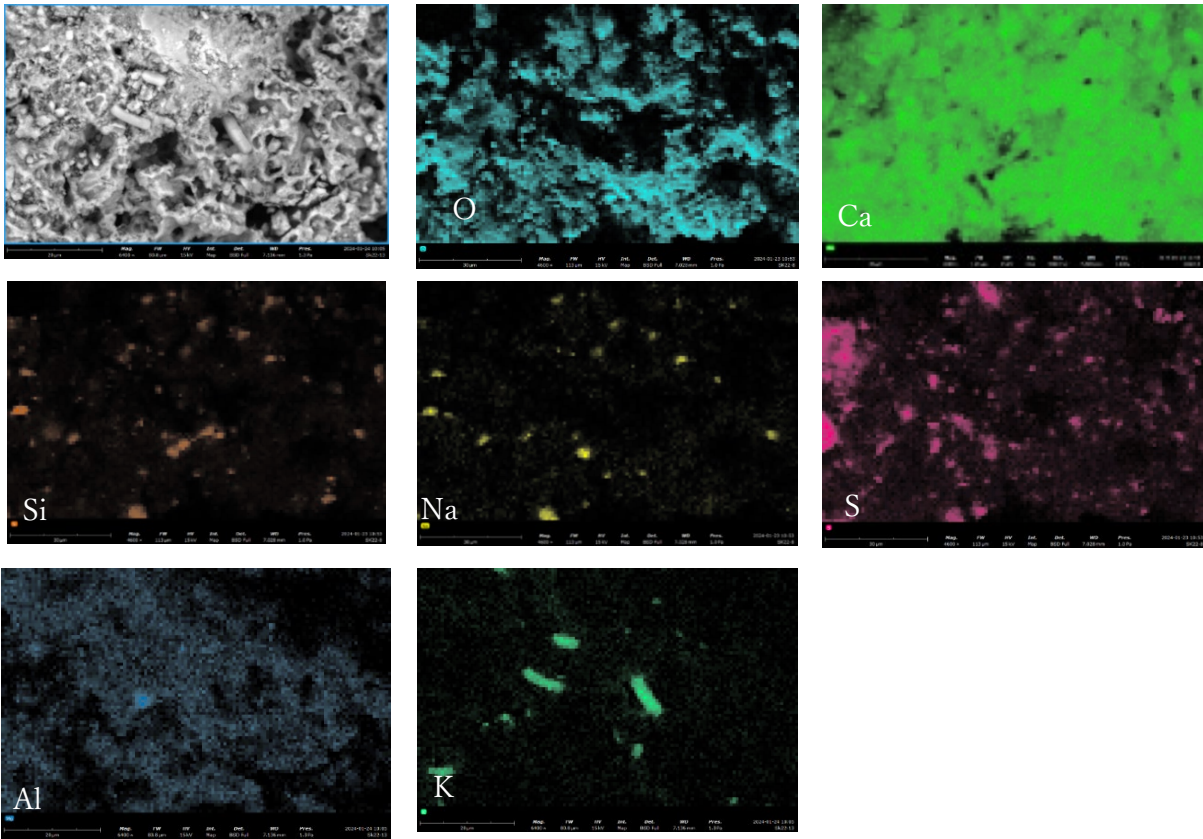


図 32. SK22-8 表面 SEM-EDS 元素マッピング分析結果

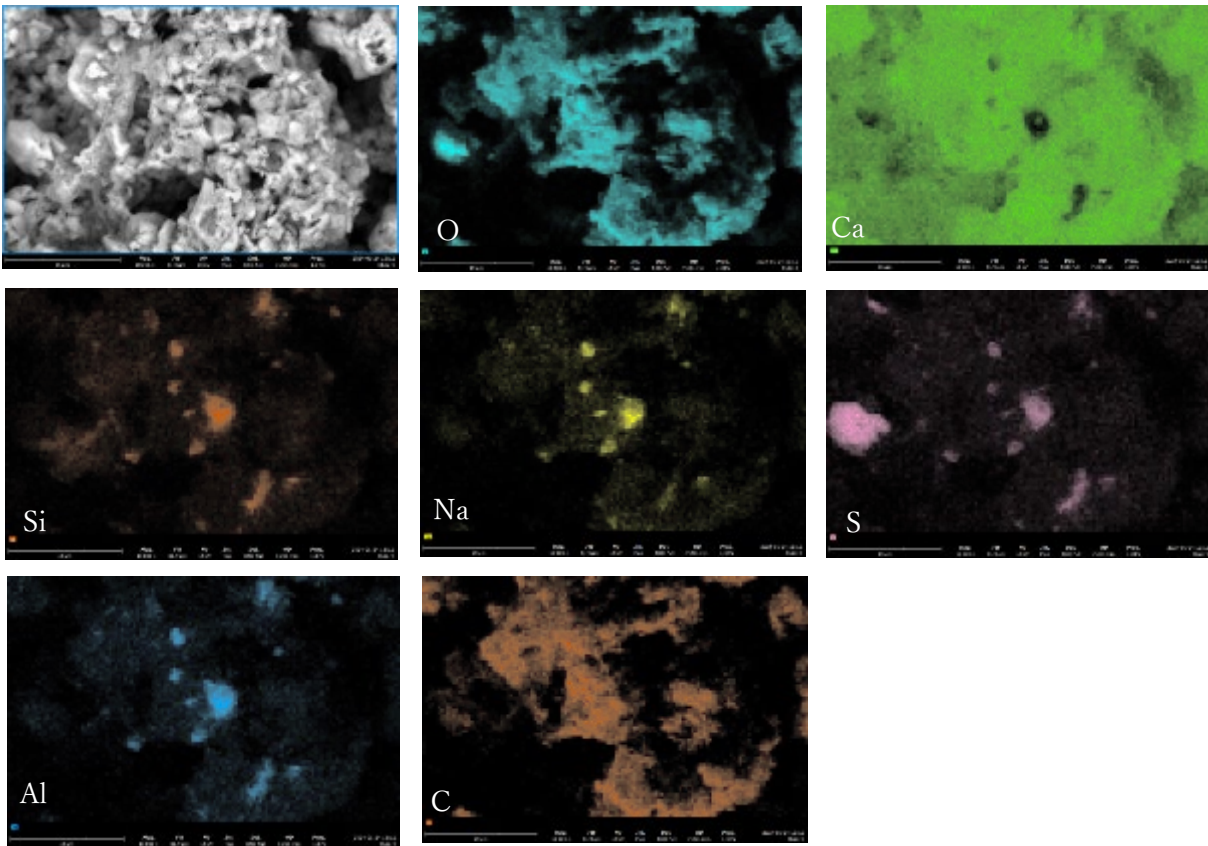


図 33. SK22-9 SEM-EDS 元素マッピング分析結果

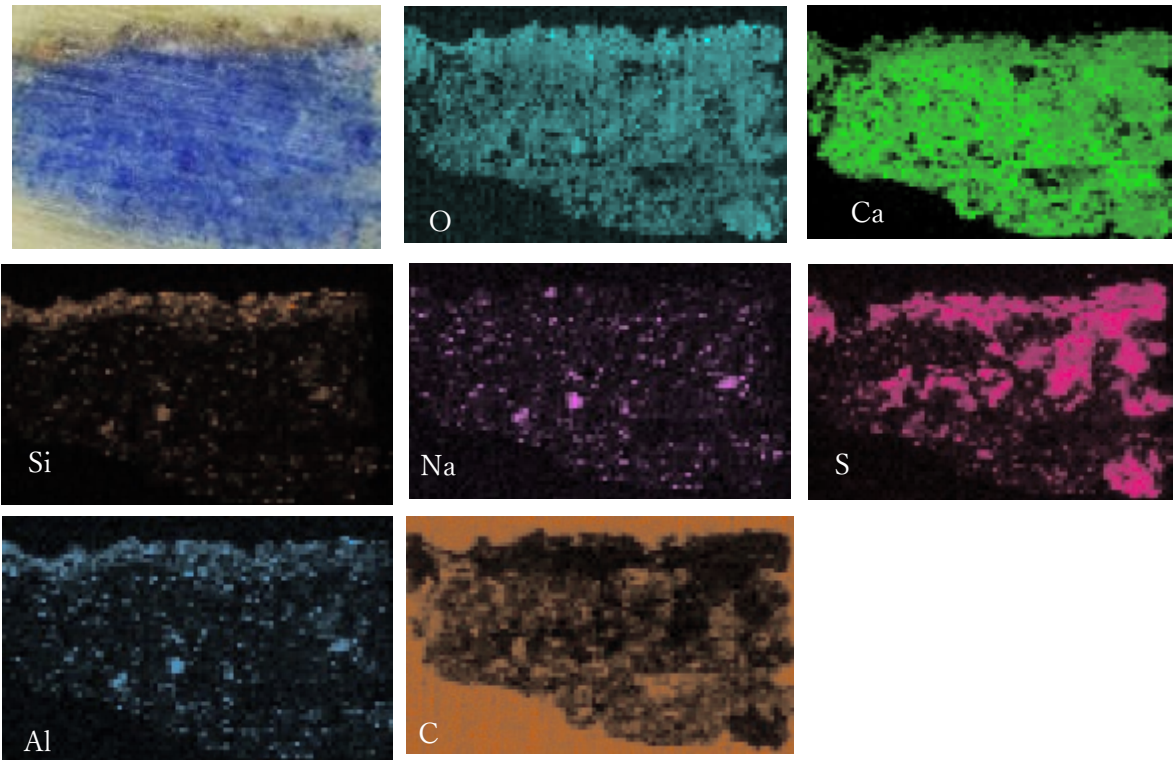


図 34. SK22-10 SEM-EDS 元素マッピング分析結果

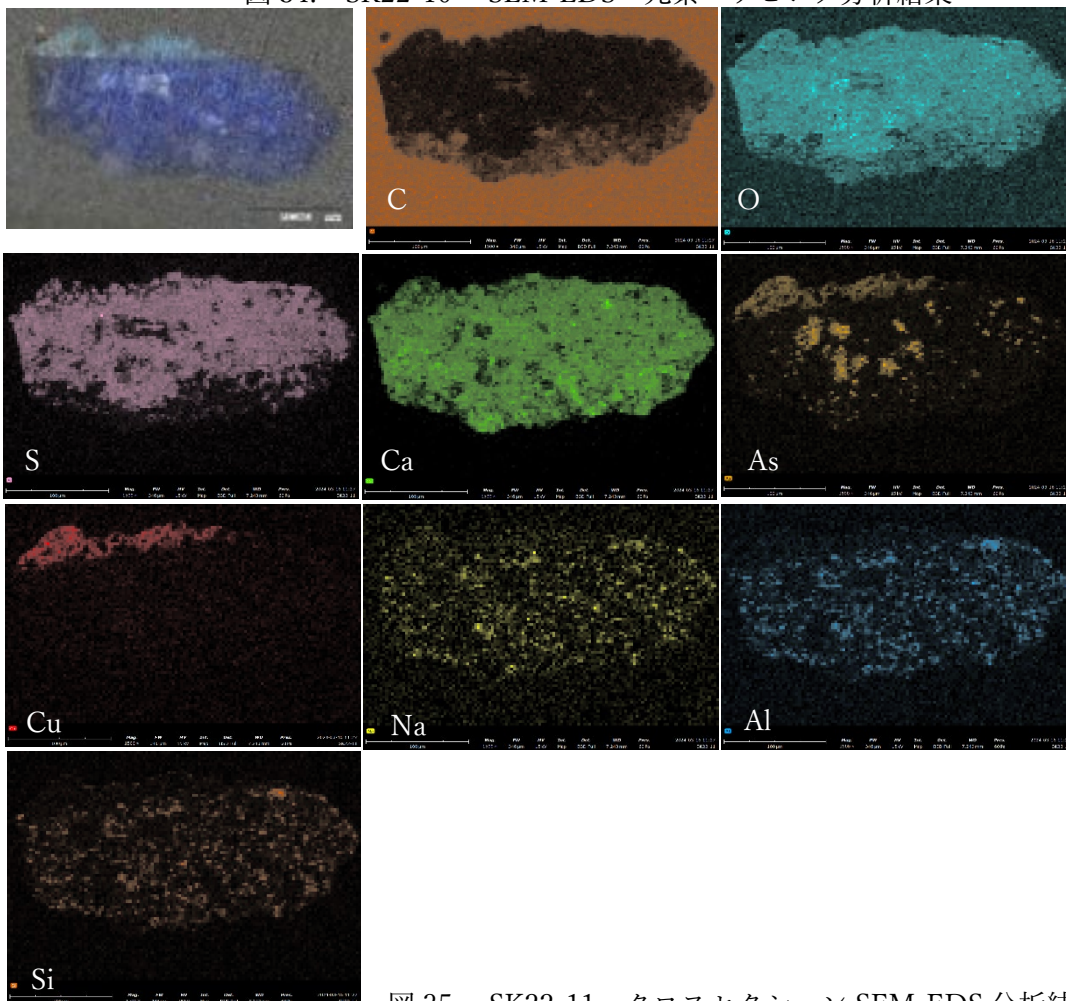


図 35. SK22-11 クロスセクション SEM-EDS 分析結果



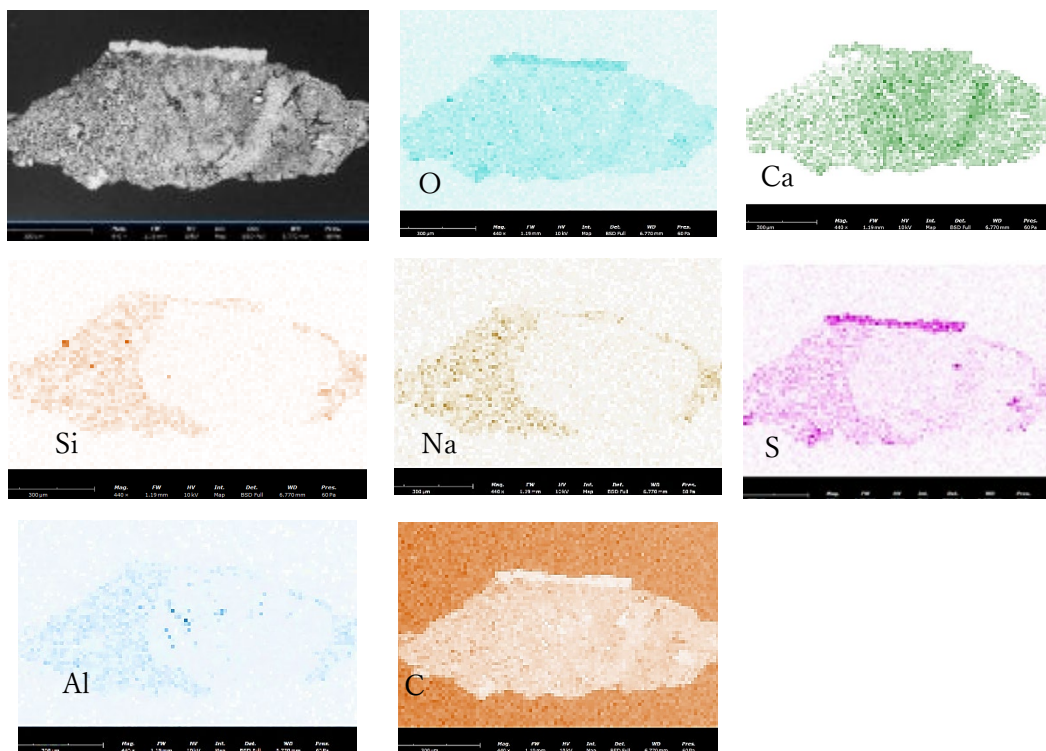


図 36. SK22-12 SEM-EDS 分析結果

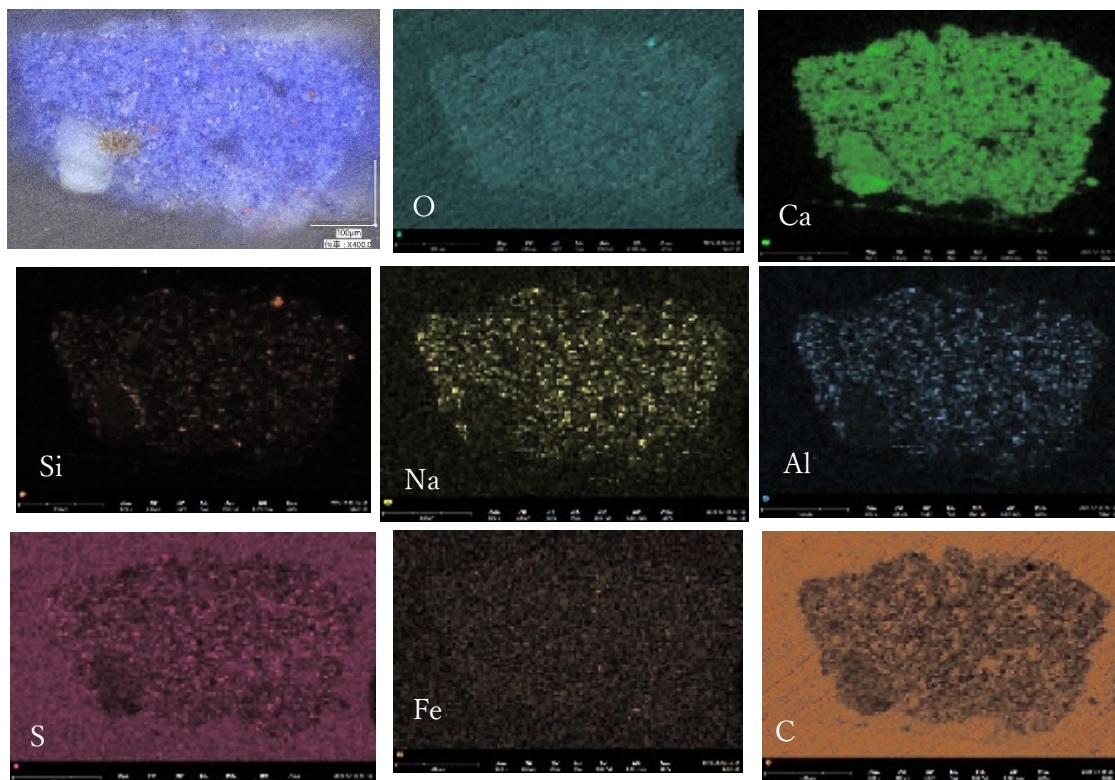


図 37. SK22-13 SEM-EDS 分析結果



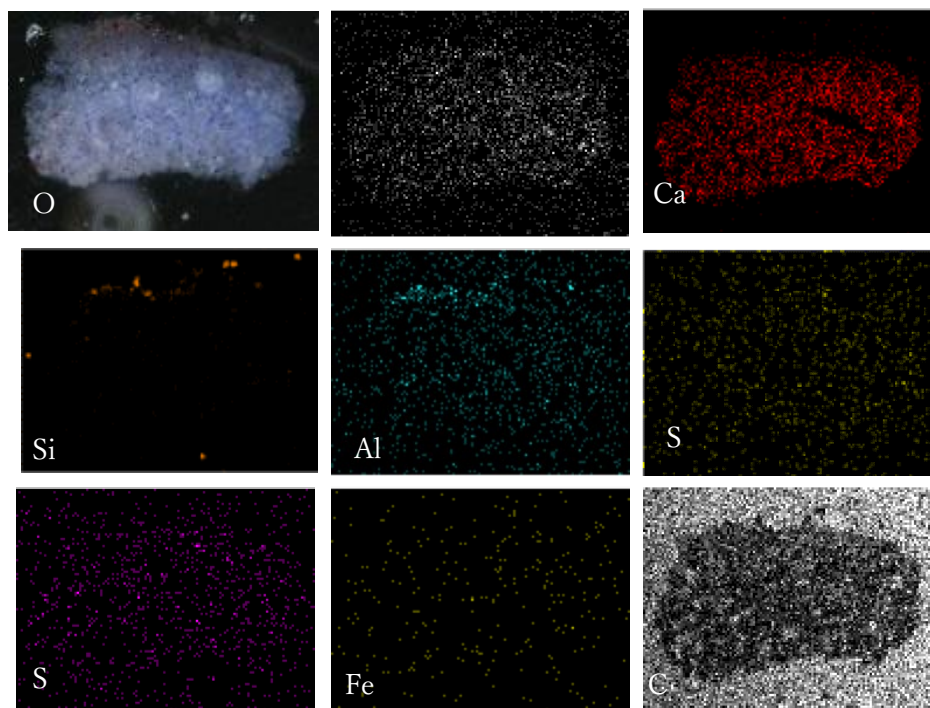


図 38. SK22-14 SEM-EDS 分析結果

採取した麒麟と玄武の鍍絵は道路に面した一階の窓に飾られていることから、特に粉塵が堆積しやすい環境に長年置かれたことによるものと推測される。SK22-13の青色層下部の白色粒子はCaとCの重なりが確認されたことから下地の漆喰層であると推測される。

#### 4-4-7. Cu と As について

今回の調査では銅系の顔料に由来する化合物が検出されていない試料からも、銅とヒ素が検出されている(表 2)。また、表面、裏面ともに主となる色とは異なる色の粒子が確認された SK22-1 や SK22-2、表面に黄色の粒子が確認された SK22-7、SK22-8、SK22-10、SK22-12 がある。SK22-10 では As の分布が確認されず、SK22-11 については、青色層で上層の花緑青に用いられたヒ素の分布が見られたが、硫黄とは重なっておらず、黄色粒子も確認されていないことから石黄などの顔料の使用は考えにくい。ヒ素が主元素である石黄が使用された可能性も考えられるが、詳細は不明である。

また、経年劣化によって上層の鍍絵から剥落した顔料粒子が付着したことによる検出と風雨による銅とヒ素のイオンが流れ出した可能性などが考えられる。今回分析を行った鍍絵には緑色が使用されており、鳳凰や亀、麒麟の上部には、緑色で描かれた龍の鍍絵が施されている。雨水によって銅像に含まれる銅イオンが流れ出すことは知られており、長期間風雨に晒されてきた影響により花緑青が使用されている鍍絵から銅とヒ素が流出し、周囲の漆喰内に染み込んだ可能性が想定される。

#### 4-4-8. ウルトラマリンブルーについて

サフラン酒本舗に使用されていると思われていたラピスラズリは、前述の通り古代より非常に高価なものとされ、粉碎・精製し顔料化したものがウルトラマリンブルーと呼ばれている。原料の産出地がアフガニスタンに限られていたため、日本では希少な青色顔料として珍重されてきた。近世日本ではラピ

スラズリの使用は見られず<sup>32) 33) 34)</sup>、1828年にドイツのグメリンにより初めて合成法が考案され合成ウルトラマリンブルーが普及して以降、日本でも開国後の江戸時代末期には流通していたとされ<sup>33)</sup>、文久3年に建造された成巽閣にも合成ウルトラマリンブルーが使用されている<sup>35)</sup>。建築材料としても、明治30年に出版された建築工事設計便覧では青色顔料の欄にはコバルト青、印度藍と並んで“ウルトラマリン即ち群青”と記載されており、明治22年出版の建築学階梯 巻之下では、“佛蘭西群青”、大正4年出版の建築工事仕様見積 附・参考図では“群青”の名で記載され、それぞれ原料の欄に（陶土、炭酸曹達、硫黄、木炭）と記載されていることから、合成ウルトラマリンブルーも左官材料として使用されていたことが分かる。今回の分析では、ウルトラマリンブルーがラピスラズリかどうかは不明であるが、合成ウルトラマリンブルーの可能性が高い。大分の鍍絵では青色は主に“キンベル”が使用されていたと伝えられている<sup>38)</sup>ことから、ウルトラマリンブルーを使用しているのはこの鍍絵の特徴の一つといえる。

#### 4-5. 制作技法

サフラン酒本舗の鍍絵（麒麟・ヤギ・犬・鳳凰・玄武）に使用されていた色材は、分析の結果、黒は黒鉛、灰色では酸化鉄・マンガン系顔料、赤は弁柄、緑は花緑青、青はウルトラマリンブルーであると推測された。さらに、鍍絵の彩色技法は、漆喰に顔料を混ぜ合わせて塗り仕上げの色漆喰と、漆喰の上に結合剤と顔料を混ぜ合わせ塗布をするスタッコ技法が知られており、サフラン酒本舗でもこれらの技法が使用されていることが顕微鏡観察で明らかとなった(表4)。顕微鏡観察の結果、サフラン酒本舗の鍍絵では、色漆喰は主に動物の体などに用いられ盛り上げ材としての役割を担っており、スタッコ技法が使用された個所の多くが、陰影や遠近感を持たせるために色漆喰の上に塗り重ねられていることが分かった。特に鳳凰の翼はスタッコ技法を用いてウルトラマリンブルーの上に花緑青やウルトラマリンブルーを更に重ねることによって遠近感などを表現している。青色の色漆喰の上に緑色の顔料を重ねる技法はサフラン酒本舗の屋内に描かれた大黒の着物の裾にも見られ、特徴的な表現であると思われる(図40)。

その他、SK22-6の葉については花緑青の色漆喰で形状を塗り上げ、さらに黒鉛をスタッコ技法で重ねている。SK22-13,14にみられる動物の下部に描かれた雲は、ウルトラマリンブルー色漆喰と酸化鉄系顔料の色漆喰を混ぜ合わせて微妙な色合いを表現していることが分かった。灰色試料については灰色粒子の他に、青色、赤色、緑色、黄色粒子が混在しており、様々な色を混ぜ合わせることで灰色を表現していると推測される。

表 4. サフラン酒本舗鍍絵に使用された推定顔料及び技法

試料名	顔料の色	推定顔料	推定技法	備考
SK22-1	黒	黒鉛	スタッコ技法	—
SK22-2	灰色	酸化鉄・炭素系顔料	色漆喰	青、赤、緑、黄粒子などを混合
SK22-3	赤	弁柄	色漆喰	—
SK22-4	赤	弁柄	スタッコ技法	—
SK22-5	赤	酸化鉄系顔料	色漆喰	—
SK22-6	黒	黒鉛	色漆喰	—
	緑	花緑青か	スタッコ技法	

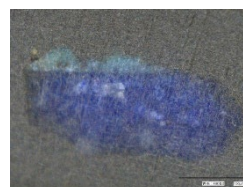


図 39. 鳳凰翼緑色断面図



図 40. 大黒 緑色使用箇所

SK22-7	青	ウルトラマリンブルー	色漆喰	—
SK22-8	青	ウルトラマリンブルー	色漆喰	表面層は埃か
SK22-9	青	ウルトラマリンブルー	色漆喰	表面層は埃か
SK22-10	青	ウルトラマリンブルー	色漆喰	表面層は埃か
SK22-11	緑	花緑青か	色漆喰	—
	青	ウルトラマリンブルー	色漆喰	
SK22-12	青	ウルトラマリンブルー	スタッコ技法	—
	青	ウルトラマリンブルー	色漆喰	
SK22-13	青	ウルトラマリンブルー	色漆喰	—
SK22-14	青	ウルトラマリンブルー	色漆喰	—
	赤	酸化鉄系顔料	色漆喰	

#### 4-6. まとめ

今回の分析により、サフラン種本舗の鍍絵には黒色については黒鉛などの炭素系顔料、赤色については弁柄、青色についてはウルトラマリンブルー、緑色については花緑青の使用が示唆された。ラピスラズリが使用されていると言われていたが、ラピスラズリを顔料にしたウルトラマリンブルーについては、天然のものであるかどうかは今回の調査では不明である。サフラン酒本舗の鍍絵の特徴的な技法としては、漆喰により形づくられた造形の上に、漆喰と顔料を混ぜ合わせた色漆喰や膠などの展色剤で溶いた顔料を重ねている点が挙げられる。対象ごとに描き方を変えおり、雲には色漆喰、植物にはスタッコ技法、動物などには、色漆喰の上にスタッコ技法を重ねることで立体感を出していると推測される。特に、鳳凰の翼については、立体感を強調するためにウルトラマリンブルーの色漆喰層の上に、濃く溶いた同顔料や花緑青と思われる顔料で塗り重ねているということが明らかとなった。

#### 謝辞

今回の調査で使用機器の使用方法や分析データの解析にご助言をくださった東京文化財研究所朽津信明室長、犬塚将英室長、紀 芝蓮アソシエイトフェローに感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 前川佳文・牛窪彩絢(2022)スタッコ装飾及び塑像に関する研究,東京文化財研究所
- 2) 犬塚 将英(2016.3)X線透過撮影による伊豆長八の作品の調査、保存科学 55号 P115-P124
- 3) 今井 成享(1993)入江長八の鍍絵技法 重要文化財 旧岩科学学校校舎の修理工事を通じて建築史学 21 巻 P119-123
- 4) 全国鍍絵サミット in 宇佐 記録集 2021
- 5) 化学大辞典編集委員会(1964)化学大辞典 2,共立出版
- 6) 化学大辞典編集委員会(1964)化学大辞典 5,共立出版
- 7) 大泉龍之輔(1897)建築工事設計便覧,建築書院
- 8) 中村達太郎(1888)建築学階梯 卷之下,米倉屋書店
- 9) 谷口陽子(2012)中央アジア・パーミヤーン 仏教壁画の分析 (1) シンクロトン放射光を用いた SR- $\mu$ FTIR, SR- $\mu$ XRF/ SR- $\mu$ XRD 分析, 国立歴史民俗博物館研究報告 第 177 集
- 10) 李最雄,(1991)莫高窟壁画の赤色顔料の変色に関する研究



- 11) Lichens, agents of monumental destruction Mark R. D. Seawar, *Microbiology today* vol30, Aug3, P110-112
- 12) Nikola Unković a, Suzana Erić b(2017), Biogenesis of secondary mycogenic minerals related to wall paintings deterioration process, *Micron*, Vol.100,, P1-9
- 13) 化学大辞典編集委員会(1964)化学大辞典 1, 共立出版
- 14) 化学大辞典編集委員会(1964)化学大辞典 7, 共立出版
- 15) 化学大辞典編集委員会(1964)化学大辞典 3, 共立出版
- 16) 山口則子 (1995) 高分子化合物の赤外吸収スペクトル I 汎用高分子, 東京女子大学紀要論集, 46 号, P1357-P1375
- 17) 竹内誠治(2013)反応解析に有効なタイムコース測定の紹介, 株式会社島津製作所 FT-IR TALK LETTER vol.21 P9-11
- 18) Thermo Fisher Scientific 株式会社(2003), FT-IR ATR による黒ゴムの分析 *Signal to News*, M05014
- 19) 株式会社島津製作所, (2019) フーリエ変換赤外分光光度計 FTIR の ATR 法によるエンジンオイル中の煤量測定, *Application News No. A604*
- 20) 日信化学工業 <https://www.nissin-chem.co.jp/products/0003/>
- 21) 塩谷啓一ほか (1993) 可塑剤, 色材 vol.66 P48-53
- 22) 化学大辞典編集委員会(1964)化学大辞典 5, 共立出版 P306
- 23) R.J.ゲッテンス; G.L.スタウト(1999), 絵画材料辞典
- 24) 結城素明(1938)伊豆長八, 芸艸堂 p 307
- 25) 河津七郎, 吉田全三, 建築工事仕様見積 附・参考図, 1915, 大日本工業学会
- 26) R.J.ゲッテンス; G.L.スタウト(1999), 絵画材料辞典
- 27) 早川泰弘 (2009) 銅系緑色顔料の多様性とその使用例, *保存科学* No.48 P109-117
- 28) ELISABETH WEST FITZHUGH (1997) *Artist's Pigments A handbook of Their History and Characteristics* vl.3
- 29) 化学大辞典編集委員会(1964)化学大辞典 1, 共立出版
- 30) 朽津信明ほか(1999)顔料鉱物の可視光反射スペクトルに関する基礎的研究, *保存科学* No.38 P108-123
- 31) 紀芝蓮・犬塚将英, 2023, 文化財の 2 次元的な分光分析を行うためのハイパースペクトルカメラの性能評価 *保存科学* No.61 P93-110
- 32) 島津美子(2021) 近世近代における群青と洋紅国立歴史民俗博物館研究報告 第 230 集
- 33) 朽津信明(2008)日本におけるプルシアンブルーの初期使用例とそれに関わる作品の使用顔料, 神戸市立博物館研究紀要 24 P35-40
- 34) FitzHugh, E.W.; Leona, M.; Winter J 2003 *Pigments in later Japanese paintings New series Vol. 1* (2003) Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, 2003 P21-22
- 35) 江本善理, 1972, 成巽閣の色壁, *保存科学* No.9 P1-P14
- 36) 河津七郎, 吉田全三, 建築工事仕様見積 附・参考図, 1915, 大日本工業学会
- 37) 滝大吉, 建築学講義録, 1898
- 38) 中村伸(1962)左官読本, 彰国社
- 39) 文化庁(2011)大分の鏝絵習俗
- 40) 鈴木 光, (2014) 明治以降を主とする左官構法の変遷に関する研究, 工学院大学大学院
- 41) 矢野道也(1904)絵の具製造法 明治 28 年, 博文館

## 5. 今後の方針

---





### 今後の方針

今回の保存修復調査では、鍍絵を文化財保存学の観点から捉え、国内では前例の少ない文化財保存修復士の見解による保存修復方針を確立することができた。また、全体の統一感に配慮した文化財保存事業を進めることの重要性を示すことができた（写真29）。

事業の過程において明らかになったこととして、鍍絵には仕上げとしてセッコ技法による彩色が施されていたが、その大部分が屋外という過酷な保存環境から失われていることが明らかとなった。今後は、残された彩色の保存や凝集力が低下した漆喰の補強に焦点を当てた保存修復方法の検討が必要であると指摘できる。また、彩色層が剥落したことにより、その周辺域に残存する彩色が更に剥落することや、本来鍍絵がもつ荘厳さが失われてしまうことに配慮して、補彩作業を検討することも重要といえよう。



写真 29 調査業務完了後の様子 [撮影：(株) グリーンシグマ]

### 謝辞

本研究は、長岡市から委託を受けて実施した「旧機那サフラン酒製造本舗土蔵鍍絵保存修復調査業務」から得られた成果も含まれます。研究を進めるにあたり、長岡市都市整備部都市施設整備課、長岡造形大学の津村泰範准教授、旧機那サフラン酒本舗保存を願う市民の会のみなさまには大変お世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。

■執筆担当

1. 調査の概要 / 2. 保存状態調査 / 3. 保存修復 / 5. 今後の方針：  
前川 佳文（東京文化財研究所 文化遺産国際協力センター 主任研究員）
4. 鍍絵に使用された顔料の自然科学的調査：  
白石 明香（東京文化財研究所 保存科学研究センター 研究補佐員）

独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所  
文化遺産国際協力センター技術支援研究室  
令和5(2023)年度 スタッコ装飾及び塑像に関する研究成果報告書

旧機那サフラン酒製造本舗土蔵  
鍍絵の保存修復に関する研究

編著者名：前川佳文、白石 明香  
発行年月：2024年3月  
発行：独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所  
〒110-8713 東京都台東区上野公園 13-43  
Tel: 03-3823-4898 / Fax: 03-3823-4867  
<http://www.tobunken.go.jp>





