

にかわの劣化と顔料の変褪色

見 城 敏 子

緒 言

日本では夏期における高温高湿から冬期における低温低湿に至るまで広範囲の温湿度変化があり、その上展覧のため絶えず変動する外気にふれ且つ自然光や人工照明に曝露されているため、障壁画には変退色、表面の亀裂や剝離などの種々の劣化が見られる。

筆者は特に群青、緑青の変褪色、にかわの劣化など基本的な障壁画の劣化を単純化した条件の下で研究した。

実験は次のように行なった。(1)鹿, 三千本, ウサギの各にかわのフィルムを作成, その劣化を追跡, (2)日本紙に10%にかわ溶液を塗布し, これを種々の湿度環境中に放置した時の日本紙の強度を測定, (3)群青および緑青をにかわと混合して種々の湿度下で紫外線を照射し, 湿度と紫外線との相乗作用の有無を調べた。

実験方法及び結果

(1) 群青, 緑青の変褪色

相対湿度 (R.H.) 75, 55, 33% のデシケーター中に群青および緑青をにかわ (三千本) と混合し, 色紙に塗って乾かした試料を1年6ヶ月後放置した結果, 湿度が高い程少々黒味がかってくる。これに紫外線を照射すると暗室中に放置したものより変化が大きくなり, 湿度が高い程影響はさらに大きく, 青味も黒味も増して来る。群青と緑青とを比較すると群青の方がより黒味が多くなり, 変退色が速い (表1~4参照)。

表—1 緑青 (No.9)

試 料	x	y	Y
初 期	0.194	0.157	8.5
暗室 (75%放置)	0.186	0.175	8.0
紫外 (")	0.200	0.200	8.0
暗室 (55%放置)	0.185	0.166	8.0
紫外 (")	0.195	0.173	8.0
暗室 (33%放置)	0.183	0.163	8.0
紫外 (")	0.184	0.174	8.0

白群 表—2

試 料	x	y	Y
初 期	0.248	0.254	30.5
暗室 (75%放置)	0.241	0.258	30.0
紫外 (")	0.270	0.300	30.0
暗室 (55%放置)	0.243	0.252	30.0
紫外 (")	0.250	0.270	30.0
暗室 (33%放置)	0.240	0.253	30.0
紫外 (")	0.254	0.272	30.0

備考 1年6ヶ月
紫外線照射 (ブラックライト)

表—3 緑青 (No. 9)

試料	x	y	Y
初期	0.254	0.400	22.0
暗室 (75%放置)	0.249	0.407	22.0
紫外 (")	0.269	0.438	19.5
暗室 (55%放置)	0.247	0.403	22.0
紫外 (")	0.257	0.419	"
暗室 (33%放置)	0.247	0.403	"
紫外 (")	0.257	0.410	"

表—4 緑青 (No. 6)

試料	x	y	Y
初期	0.234	0.406	14.0
暗室 (75%放置)	0.246	0.430	14.0
紫外 (")	0.274	0.435	14.0
暗室 (55%放置)	0.246	0.415	14.0
紫外 (")	0.258	0.26	14.0
暗室 (33%放置)	0.246	0.424	14.0
紫外 (")	0.246	0.431	"

(2) にかわの劣化

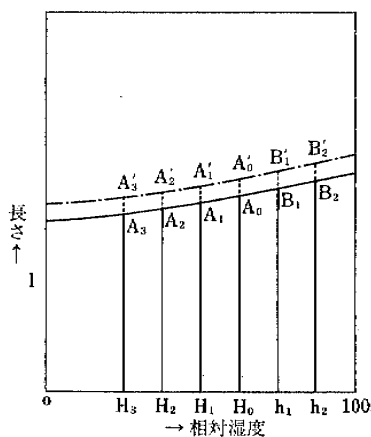
にかわ塗布した日本紙の強度

引張試験は未処理および各種処理を行なった $1.5\text{mm} \times 200\text{mm}$ の短冊形日本紙 (白雲紙) 試料について行なった。

日本紙自体の部分的不均一性のため、および塗布処理の不均一性 (勿論均一塗布に心がけたが) のために、同種の試験は10回繰返し、特に離れたデーターを除いて平均値をとった。

一般に引張り強度は破断時にかかる最大荷重で示されるが同一形状の試料に対し、絵画等美術の損傷に関してはこの強さのみで判断するのは当を得ない。

軸装品が外部からの張力に屈して損傷する単純な場合は、この強度に意味があるが額装においてはむしろ伸びの方が問題となる。



図—1

図—1のように R.H. : H_0 でたるみもなく、また張力もない l の長さの紙が額面をなしていたとすると (A_0 点で示される状態), R.H. の $H_1, H_2, H_3 \dots h_1, h_2$ の変化でこの紙は $A_1, A_2 \dots B_1, B_2 \dots$ の縦軸で示される長さに変化するであろう。この各 R.H. の紙に引張り試験を行なって、 $A_3', A_2', A_1', A_0', B_1', B_2'$ まで伸びるとすると、この曲線の高さが l より大きいような湿度範囲で額は安全である。(実際問題では二次元でおこなうが) 従ってこの場合は紙の伸びが大切であり、我々は軸装の場合と額装の場合とをはっきり分けて強さを問題とせねばならない。これは大変複雑となるので、今は仮に折中的に次のように考えることにする。

今回の測定では最大荷重 (g) と破断時伸び (mm) の10回の測定値の平均値を示し、この点と原点を結ぶ線分の長さを便宜上引張り強さと考えることにする。

5, 10, 15, 20%の濃度のにかわ (三千本) を日本紙に塗布した結果、5, 10%の濃度ではなめらかに塗布することが出来るが、15%以上になると非常に伸びがわるくなる。また紙の上にかわの色がつく。また同じ濃度でも何回もかさね塗りするとにかわの色がつき、強度も低下する。この試料を R.H. 75, 55%のデシケーター中に放置したものを1年6ヶ月後に引張強度試験を行なうと図—2~5 のようになり、日本紙とドーサ引きした日本紙とを比較すると後者の方が

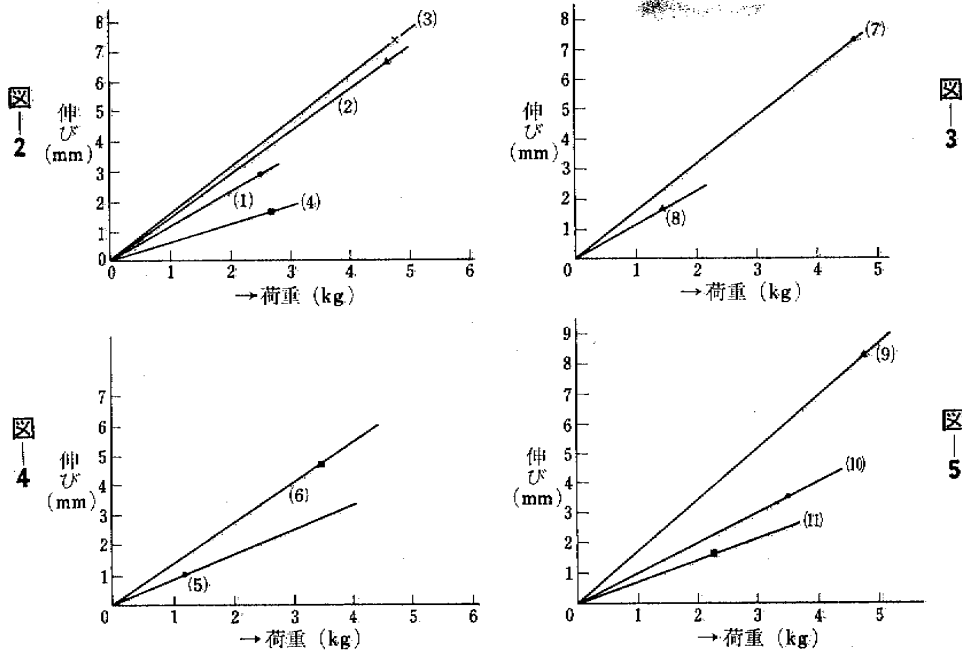


図-2~5 引張試験の図

	相対湿度
1. ドーサ引きなし日本紙(10%にかわ溶液 15g/17×20cm)	R.H55%
2. ドーサ引きなし日本紙(10%にかわ溶液 15g/17×20cm)	"
3. ドーサ引きした日本紙(10%にかわ溶液 17g×20cm)	"
4. ドーサ引きした日本紙(20%にかわ溶液 5g/17×20cm)	"
5. ドーサ引きなし日本紙	"
6. ドーサ引きした日本紙	"
7. ドーサ引きした日本紙	75%
8. ドーサ引きなし	"
9. ドーサ引きした日本紙(10%にかわ溶液 5g/17×20cm)	"
10. " "	75%→55%
11. " "	75%→40%

強い。日本紙に10%のにかわ溶液を塗布したものはドーサ引きしたものと強度は殆んど変わらない。

ドーサ引きした日本紙に10%のにかわ溶液を塗布したものは引張強度が日本紙だけの場合よりも強くなり、高湿度程強くなる。20%のにかわ溶液を塗布したものは逆に強度が低下する。特に低湿度に放置したものはその影響が顕著にあらわれる。

日本紙に10%のにかわ溶液を塗布した試料を R. H. 75%に長時間(一週間放置)したものを R. H.

55, 40%の所に置きかえ、30分後、1時間後に引張強度試験をした結果、R. H. 55%では30分位では影響は少ないが、40%では引張強度が減少する(図-5参照)。そして切断面を見ると図-6のようになる。

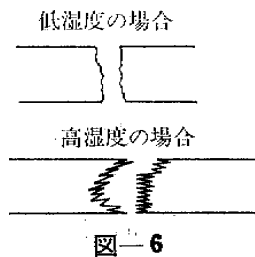


図-6

紫外線に照射した試料は湿度に関係なく、茶褐色に着色し、手でさわるだけでポロポロになる。

2-2 三千本、鹿、ウサギにかわについて、

10%のにかわ溶液は暫くして、gel 状に固化する。これを 30°C の室温に放置する。10日目迄はこの状態が続くが11日目に腐敗の臭があり、gel が軟化して、粘度のないジャブジャブの液状となり、薄く塗って乾かしても、フィルム状にならない。

上記の各にかわ溶液を直後および3日毎に 100 ml のビーカー中に 20 ml をながしこみ、R. H. 40% の所に放置し、一定速度で送風した。作成直後の三千本、鹿にかわは一昼夜で完全に乾燥し、図-7のようにビーカーにひびが入り、乾燥と共にビーカーは粉みじんにわれる。にかわには亀裂が入らない。ウサギにかわは図-8のようににかわの方に細かく亀裂が入り、



図-7 ビーカーが粉みじんにわれる

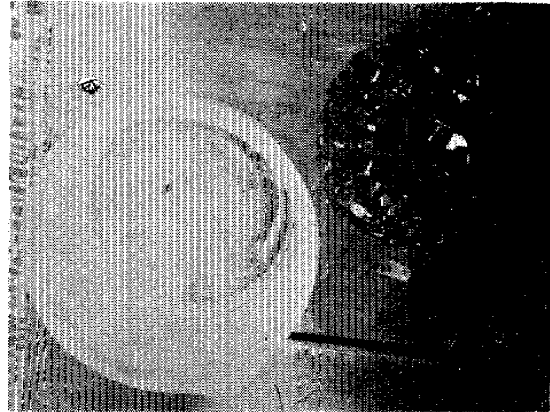


図-9 にかわがザラメ状になる

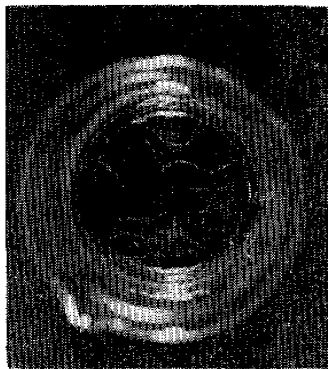


図-8 にかわに亀裂が入る

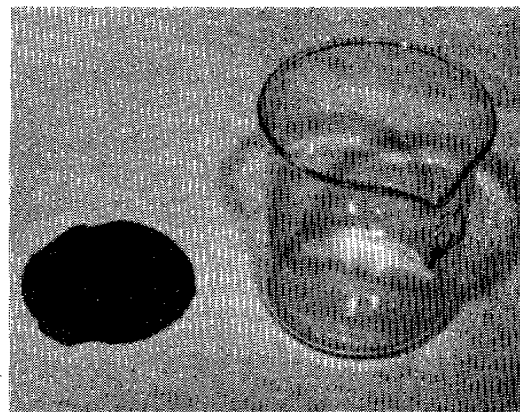


図-10 腐敗する寸前のにかわの固化状態

ビーカーの方に影響がない。図-9のように乾燥するに従ってザラメ状の細い固型になる。作成3日目の場合、鹿、三千本にかわは初めと同じ現象であるが、ウサギにかわは、僅かに亀裂が入るだけであった。6日目の場合、三千本、鹿にかわはにかわに細かく亀裂が入り、乾燥するに従ってザラメ状の細い固型になる。くさる寸前の三千本にかわはビーカーもにかわも亀裂が入らず、図-10のように盛りあがったにかわの固型になる。乾燥するに従ってビーカーからはがれた。

10%のにかわ溶液はすべて30°Cに放置したものは時間経過と共に粘度がなくなり、10日近くなるとにかわが腐敗し、ゲル状に固化せず液状となる。10°C以下に放置したものは1ヶ月放置しても粘度は落ちずにかわと水が一緒になじみ、三千本、鹿にかわは接着力が出る。2ヶ月後になると三千本、ウサギにかわのゲルの一部が液化してくるが、鹿にかわは変化はしていない。(鹿にかわは防腐剤が入っている)

2-3 粘弾性によるにかわの劣化

塗膜を引っ張ると、その外力(応力)さからって縮もうとする力と流すまいとする力が生じる。

塗膜はこのように両種の性質すなわち弾性と粘性の性質をいっしょにもつ粘弾性体で、そのため複雑ないろいろの性質を呈する。そこで各種のにかわの性質を知るために動的粘弾性測定器(Vibron)によって測定し、塗膜作成1ヶ月後および2年後の粘弾性率を示す(図-11参照)

粘弾性率について見ると、各にかわとも比較的なだらかな山形を示しており、にかわ中に種々の結合機構のあることを示している。また極大値Tgはこの塗膜のガラス転移点(ポリマー分子は互いに分子間力によって強く引き合い、凍結されて固まっている。外部から熱が与えられ

ると、熱エネルギーによって原子の振動が激しくなり、分子が動きやすくなる。そしてある湿度に達すると分子を形成する原子集団、すなわちセグメントが運動し始める。この温度をガス転移点という)を示すが、三千本、鹿共に2年後はTgが低下し、塗膜が劣化していることを示すのに対し、ウサギはほとんど変化がないことを示している。

2-4 赤外吸収スペクトルによるにかわ塗膜の劣化

10%の三千本にかわ溶液をポリエチレンシートに0.01mmの厚さに塗布し、乾燥させ、はがして塗膜を作成し、R.H. 75, 55, 33%の湿度の中に放置し、2年6ヶ月後の結果を見た。

図-12, 13のように塗膜は初期に3000~3500 cm^{-1} の波長領域に幅広い吸収帯があるが、日がたつに従って、この吸収帯の幅が狭くなり、鋭くなると共に低湿度程吸収の深さが浅くなる。また400~1540 cm^{-1} には、にかわ独特の複雑な吸収曲線が見られるが、この領域の透過率は2年6ヶ月後、R.H. 75%の場合は殆んど変化がないが、

R.H. 55%では1/2減少し、33%では更に減少している。しかしいずれの吸収曲線の形もそのまま保たれている。

赤外吸収スペクトルのにかわ独特の吸収曲線の形が湿度の相異や時間の経過に関係なく不変である点、および湿度の低い方が3000~3500 cm^{-1} 付近のOHの吸収の減少が大きく且つ400~1540 cm^{-1} の全体的な吸収の減少(主としてH₂Oに由来すると考えられる)が多い点から

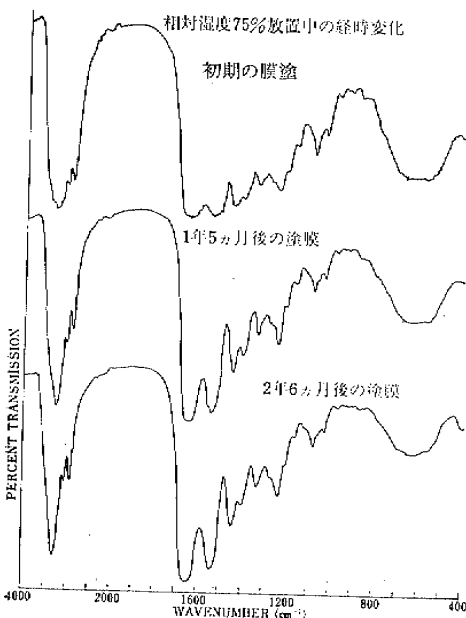


図-12 相対湿度75%放置中の経時変化

2-6 顔料とにかわの関係

密陀僧(一酸化鉛)と10%にかわ(三千本)溶液とをよく混合し、5mm厚さに試料を作成する。

乾燥直後の赤外吸収は図-15のように1560~1580 cm^{-1} 付近の吸収はなく、1630 cm^{-1} に吸

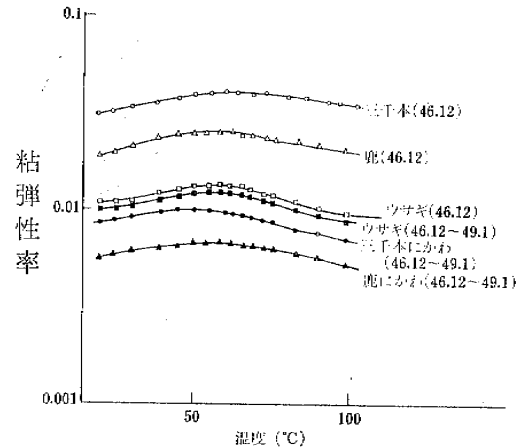


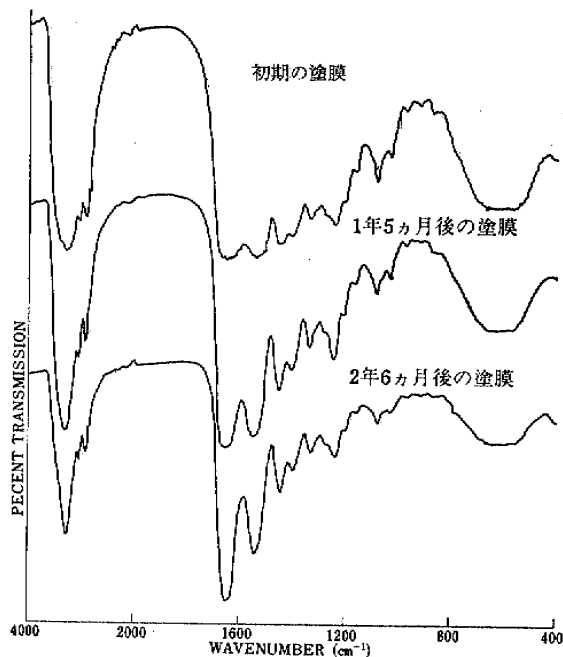
図-11 各種のにかわの劣化

見て、にかわ塗膜の経時変化は主として塗膜からの水分の蒸発が主で、にかわの分子構造には殆んど変化がないことを示している。このことは外観々察結果が極めて明瞭に示している。すなわち塗膜の状態を観察すると、R.H. 75%ではナイロンが熱にとけた後の様にまるく穴があきしっとりしている。55%に放置した塗膜は亀裂が入り、弾力性がない。33%の塗膜は亀裂が入り、塗膜を形成しない。

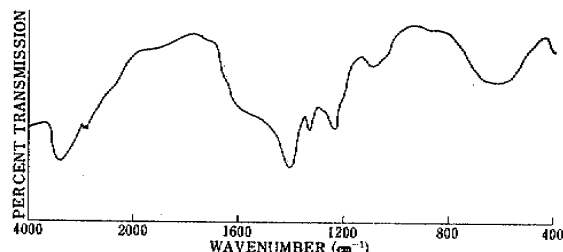
2-5 紫外線によるにかわの劣化

調整した紫外線透過管に試料を入れ、紫外線を照射すると紫外線照射の経過と共ににかわ塗膜は初め乾燥し、更に時間が経過すると、少しずつ褐色を呈し、粘着性が消失してコナゴナになる。

赤外吸収スペクトル(図-14)から明らかなように1645, 1535 cm^{-1} の吸収が殆んど消失し、明らかににかわ独特の構造が分解していることがわかる。



図—13 相対湿度55%放置中の経時変化



図—14 紫外線による塗膜の劣化

収が見られる。8ヶ月後も初期と殆んど変りがない。図—17のように1年5ヶ月後の赤外吸収を見ると、R. H. 33%は殆んど初期と変りないが、55%で 1630 cm^{-1} 付近の吸収が殆んど消失して、 1580 cm^{-1} 付近と、 $760, 660\text{ cm}^{-1}$ 付近の小さい吸収が僅かに現われ、R. H. 75%になると $1400, 1560\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 付近、 $1675, 760\text{ cm}^{-1}$ の吸収が顕著になる。

図—18のように10年10ヶ月後の赤外吸収スペクトルでは $1400\text{ cm}^{-1}, 680\text{ cm}^{-1}$ にそれぞれ顕著な吸収が見られ、 1040 cm^{-1} にも小さい吸収があり、これらの吸収は高湿度程大きく、しかもこれら吸収曲線は塩基性炭酸鉛(図—16)と同じ形である。すなわち密陀僧のにかわ塗膜は空气中に長期間放置することにより、 $1560\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ の波長領域の吸収は湿度が高くなる程消失すると共に $1400\text{ cm}^{-1}, 680\text{ cm}^{-1}$ の吸収が著しく増加し、この変化は高湿度ほど速いことがわかる。このように高湿度程 $1560\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ が消失するということはにかわが水分劣化することを意味する。 $1560\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ のにかわの吸収の消失はにかわの低分子量物質への分解と考えることもでき、この分解の過程でその分解生物と顔料との相互作用によってにかわがさらに変化し、同時に顔料も変化することが考えられる。またにかわが劣化してにかわ膜の連続性が失われると、当然にかわ膜で被覆、保護されていた顔料が雰囲気と直接々触し、その影響を受けやすくなるはずである。この結果密陀僧の塩基性炭酸鉛への変化($1400\text{ cm}^{-1}, 680\text{ cm}^{-1}$ の吸収の増加)が促進されると考えることができる。従って水分によりにかわも顔料も(特に密陀僧の場合共に劣化することになる。このことは塗膜を見れば図—19のように R. H. 33%の時は淡黄色で表面の層はフィルム状である。55%は顔料の表面は白色で内部は極くわずか黄味がかかり、フィルム状である。75%になると完全に表面内部も白色でフィルム状でなく、チョーキングして粉ばい。

(3) 丹、白緑、群青(10年10ヶ月後の結果)の変退色

丹は R. H. 33%, 55% は初期とほとんど変化がない。75%になると丹色が白色に変化し、粉ばい。白緑は湿度が高くなる程、剥落が大きい。R. H. 75%になると殆んど剥落する。

群青は湿度に関係なく、表面の変退色はあるが、剥落はない。

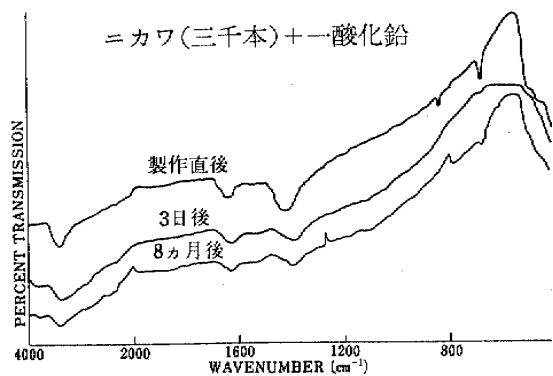


図-15 密陀僧とにかわをねった試料の赤外吸収スペクトル

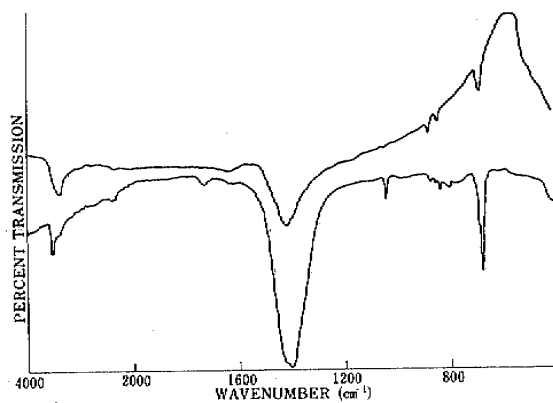


図-16 密陀僧 (上) および塩基性炭酸鉛 (下) の赤外吸収スペクトル

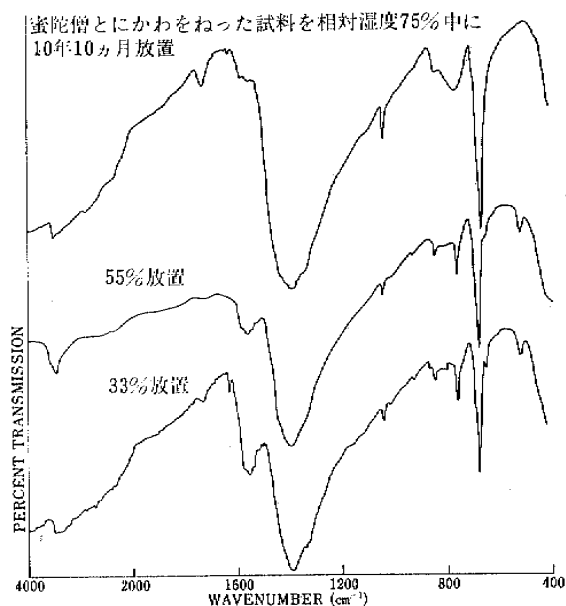


図-18 密陀僧とにかわをねった試料の10年10ヵ月後の赤外吸収スペクトル

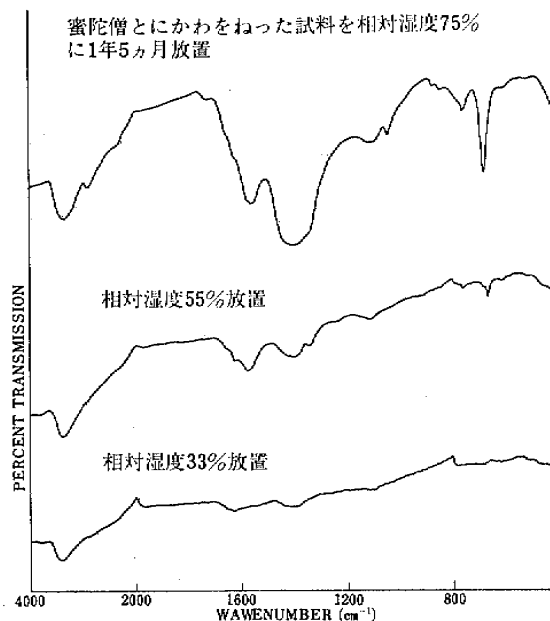


図-17 密陀僧とにかわをねった試料の1年5ヵ月後の赤外吸収スペクトル

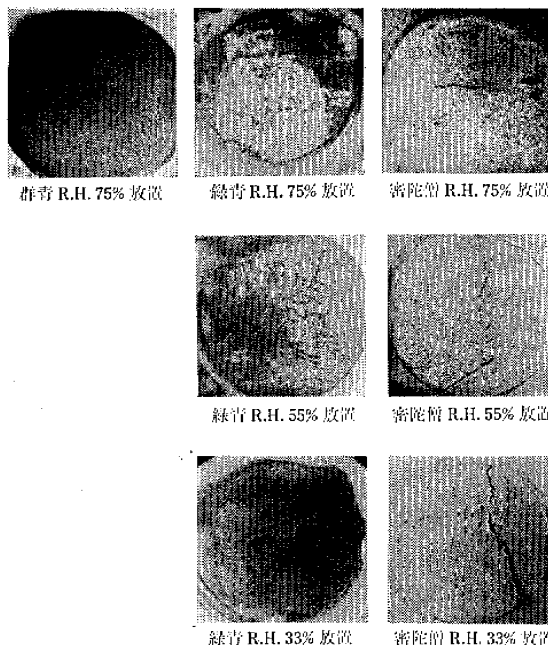


図-19 10年10ヵ月放置した試料の写真

考 察

にかわの変化

10%のにかわ溶液を日本紙に塗布したものとドーサ引きしたものが同程度に日本紙の強度を

増加するのは、共に紙の繊維間によく浸透して繊維との間の架橋を行うためであろう。20%の

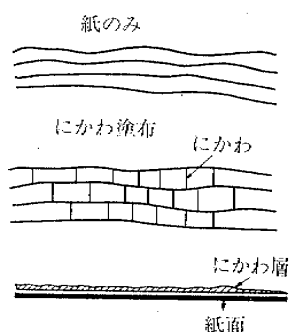


図-20

にかわ溶液がこの強化作用を示さないのは濃度が高すぎて紙面に均一に塗れないことと、濃度が高いためににかわ水（水中ににかわが溶解している）の形を取らず、水／にかわ（にかわの中に水が分散している意味）形になっているため、紙の繊維中へ十分ににかわが浸透していかず、従って図-20のような架橋構造ができないので紙の強度増加に寄与しないことになる。逆に紙の上に濃いにかわ溶液が乗っているだけでこれが乾くと、にかわ層が紙からはなれ易くなる。しかし湿度が高いと、にかわの吸湿性のために空気中の水分を吸収して局部的に濃度が下がり、このため水／にかわ→にかわ／水の変化がおこって紙繊維中への浸透がおこる

ため、高湿度の方が紙の強度が上がることになる。またにかわによる紙強度の増加は上述のようににかわ分子による紙繊維間の架橋によるものであるが、にかわ自身、完全に乾かすとパリパリになることからわかるように、湿度のない場合は硬くてもろい膜となる。しかるに水分が或程度存在するとこの水分がにかわの中の—CO—NH—結合または—NH₂、または—COOH あるいは—COONH₄（塩結合）の部位に水素結合によって結合して、各結合間の糊付けの役目をするため柔軟性が生じ、紙に対して適度な強度を与える。従ってにかわによる繊維の強化には湿度が不可欠であることがわかる。

しかし、あまり温度が高すぎるとにかわが水の中に溶解して溶液となるため、フィルム形成できず、従って紙強度を増加しなくなると考えられる。

故にかわによって紙を強化する場合、空気湿度は60~70%が適当と思われ、にかわ濃度は10%以下でなければならぬと考えられる。

一方赤外吸収スペクトルが示しているようににかわ塗膜の経時変化は主として、水分量の変化であり、75%では塗膜がしめっぽく、所によって膜強度が落ち（水分量が多いため）穴がいたりするおそれがあり、また R. H. 55%では水分が不足であり、亀裂が生じるので、にかわ塗膜の保存環境の最適湿度は 60~70% の極く狭い範囲に限られるように思われる。但しこれは膜の場合のことで、膜は僅かの局所歪で割れが生ずるほど 55% では脆いことを示しているが、顔料中に用いられたにかわは局所歪がおこらぬ位に小さく分散して存在すると考えられることもあるので直に絵具には当てはめ難い。ただ 55% ではにかわはかなり脆く、絵具にも要注意であることを心に止めておく必要がある。実際に顔料その他と混合して用いられる場合、例えば密陀僧の場合に見られるように、空気中の炭酸ガスとの相互作用がおこり易いような顔料の混合塗膜の場合には湿度の高い方が顔料の変質がひどく、従って低湿度の環境が望ましい。

一般に文化財の保存に好適とされている湿度は R. H. 55~60%で、経験上はこれまでににかわ脆化による不都合は別段おこっていないが、にかわだけにやや含水を高めるため、R. H. 55~60%の比較的低湿度下でも、十分な水分を保持するための操作（例えば保湿剤の共存など）がより良好な保存を可能とするが、これについては今後検討するつもりである。

にかわの場合一部を腐敗させて使用する場合があるが、腐敗生成物にもしもの湿度調節作用があるとすれば、このような使用法が科学的見地から十分意味があることと考えられるがこれについても今後研究する予定である。

紫外線を照射すると、初期には水分が蒸発し、更に照射するとにかわ分子構造がこわされて、粘弾性がなくなり、粉状となる。

ウサギ, 鹿, 三千本にかわの比較

(1) 溶液作成直後の場合湿度40%で乾燥すると, 鹿と三千本はほぼ同じ性質でピーカーを破壊し, にかわに亀裂を生じた。これは少くともにかわとガラスの接着力が大でしかも乾燥時期の初期(にかわの水分含量の大きい時)には凝集力にはにかわ>ガラスであり, さらに乾燥して水分が減少すると(R. H. 40% 強制乾燥……もし 60~70% で乾燥すれば, 多分にかわには亀裂が生じなかったであろう)にかわ<ガラスとなってにかわにひびが入る。

ウサギの場合には同じ条件でにかわにだけ亀裂が入り, ピーカーは不変故, この場合はウサギにかわとガラスとの接着力は強い(剝離しないから)が, 水分の含量のあらゆる範囲でウサギにかわ<ガラスのためにウサギにかわのみが亀裂を生じた。

(2) にかわ溶液作成後, 30°C に放置すると約 10 日で腐敗することがわかる。作成後 6 日目の場合三千本にかわではにかわ膜に亀裂が入り, 乾燥するにつれてザラメ状に分裂し, ピーカーに変化はない。

これは少しずつにかわが腐敗し, にかわ分子が分解し, 低分子になるため, にかわ膜の強度が低下し, しかも水分が少なくなった時は自己接着性(造膜性)がなく, 小さいブロックになってしまうためと解される。このような現象は低分子物質の特性である。腐敗の実験から 10°C 以下の場合には腐敗 1 ヶ月後も腐敗(分子の分裂)はおこらない。

顔料とにかわ

顔料とにかわ塗膜との相互作用には水分が大きな影響を及ぼすことは前述の密陀僧の場合で明らかであるが, 顔料の種類によっては水分の影響はそれほど顕著でない。しかし全般的に顔料が共存する場合は水分が多いとにかわ塗膜は変質し易い。(密陀僧, 丹の変色, 白緑の剝落)。

これは水分がない場合にはにかわの網目構造中に顔料粒子が単に点として捕獲されているにすぎず顔料粒子とにかわ分子間の接触が少ないが, 水分があると含水にかわ連続膜中に粒子が散在した形となり, この連続膜中では酸化還元, 炭酸ガスの吸収等の化学反応が水媒質によって促進されると共に, 水で適度に可塑化され付着性の増加したにかわフィルムが個々の顔料粒子に吸着される可能性も生じ, 従って吸着性の大きい粒子の場合にはにかわ塗膜が基質から剝落することが起こり得る。

このような変化は勿論, にかわと顔料との量的比率によって左右されるものであるから, 顔料によって最適にかわ濃度を見出すべきであろう。

結 論

にかわは複雑な蛋白質であり, 多数のアミノ酸のポリペプチド構造を持っており, その塗膜の性質は環境湿度(従ってこれと平衡な塗膜内の水分濃度), 共存物質の質と量などによって, 著しく影響され, 塗膜の強度, 基質への付着, 柔軟性などの物理的性質は塗膜のもっている水分によって左右される。また紫外線照射すると膜の水分がとれて, 更にかわの分子構造が破壊されることがわかった。

にかわの単独塗膜の場合には相対湿度 60~70% が亀裂も起らず, 膜の軟化も生じない最適環境であるが, 種々の顔料を添加したにかわ塗膜では55%以下の低湿度の方が一般に顔料(特に今回実験した無機顔料)の変質が少い。

にかわを塗った日本紙は明瞭に紙の強度を増し, この場合は R. H. 30~40%の場合より75%の方が遥に強化作用が大きかった。すなわちにかわを塗膜としてではなく, 多孔性(または繊維状)基質内部に分散し, 基質分子と緊密に接触させて使用する用途では基質がにかわ分子間の支持物となるので水分によるにかわの融合作用が最も効果的に行なわれ, 従って高湿度程強

度が高くなる（基質自体の強度が水分によって劣化しない限り）ことが明らかである。

もう一つの本研究の成果は従来不可能と思われていたにかわの種類判定または分類に粘弾性測定が大いに貢献できることを明らかにした点であろう。すなわち Vibron による粘弾性の測定およびその経時変化の傾向から、鹿にかわと三千本にかわが極めてよくにたレオロジー的挙動を示すのに対し、ウサギにかわのみは特異な性質を示した。未だデータが少く断定することは危険であるが、今後このような粘弾性の測定が文化財保存の研究にとって重要な手段になると信ずる。

にかわは前述のように極めて複雑な分子構造を持つため、赤外吸収から一々その帰属を決めることは困難であり、むしろ水分の影響が極めて大きいので、水との相互作用をさらに掘り下げることにより、にかわ自体の特質をさらに明らかにすることにより、にかわの文化財への利用およびにかわを使用した文化財の保護対策に大きな指針が与えられるように思われる。このような分野の研究を行なうには、核磁気共鳴吸収、あるいは近赤外などの水素結合の程度に直接関連する測定が必要となろう。

上記基礎実験から、二条城、南禅寺、西本願寺、天球院についてのべる。

二条城

朝日、西日が当たる障壁画の部分が最もわるく、大きな裂けが見られ、日中、陽が高くなり、日光の当たらない南側の部分は劣化が比較的少い。実際に朝日の当たる場所の温湿度（石川技官から提供された資料による）は変化が激しく、基礎実験で日本紙にかわを塗布した試料を相対湿度75%から33%の所におきかえて、引張強度試験を測定した結果、引張強度（図-5, 6参照）が小さく、切断面も鋭くなるという結果と一致しているように思われる。また群青、緑青の変退色も黒味がかかり、光の影響が出ている。これに反して黒書院の武者かくしの間は、年中暗く、従って温湿度変化も少ないと思われるが、実際に群青や緑青は鮮やかな青、緑を呈しており、胡粉等の顔料の剝離も殆んど見られない。

以上の事から光、温湿度変化の影響の大きいことがわかる。基礎実験で湿度が高い程、緑青が剝落するという結果が得られているが、遠侍二の間は緑青の剝落がひどいところから一般に湿度が高い様に思われる。遠侍一の間では緑青の剝落は見られず、表層のみ黒緑青色に変色し表層の剝離した部分の内部は鮮やかな緑青であった。

以上のように、二条城は全般的に湿度が低く（石川氏湿度表参照）光の影響が大であった。

南禅寺

全般に湿度の高い（石川氏湿度表参照）影響が出ている。裂けの状態も二条城の低湿度における裂けではなく、基礎実験でのべた様に図-6のように一般に高湿度での湿度急変の時に起こる亀裂が見られる。

湿度が高いので緑青の剝落はあるが、剝落止めを施し、高湿度でも一定湿度が保たれるように出来るだけ外気と遮断することが望ましい。

天球院

年中、障子をしめて、光、風を遮断しているため、温湿度の変化は少い。また障子の隙間から、光、風が入る様な所は障子の上に更にカーテンをしているので、光の劣化が少く、金箔も比較的よくのこっているし、群青、緑青の変色も少ない。全般的によく保存されている。

西本願寺

対面所から白書院一の間に至る途中に装束の間の小さな一室は障壁画がよく保存されている。四方障壁画にかこまれ、年中暗く人の出入りもないので温湿度も殆んど変化がないので、群青、緑青も鮮やかな色を呈し、裂けもない。

以上の書院造りの障壁画の観察をまとめて見ると、光を遮断し、温湿度を出来るだけ一定にするという事が大切である。例えば二条城、南禅寺の様に光線が室内にまで入りこむ所では、景観をそこなわない様に、すだれ等をたらし光をさけ、風を防ぐ（湿度変化の防止）のも一時的保存法の一つである。

筆者の考えでは、現在の位置に障壁画をそのまま保存するのが意義があるので、湿度を一定にする調整-gel. 剤を入れた陳列ケースを作って展観する方法も価値があると考えられる。



図-21 二条城 日の当たる所にある障壁画の亀裂

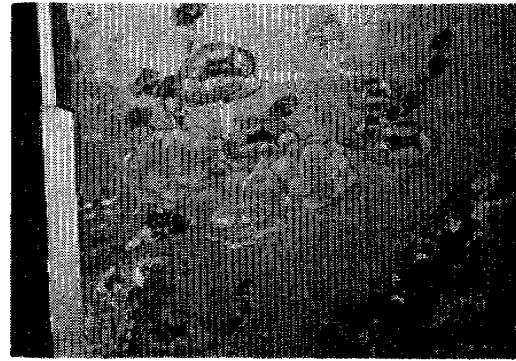


図-22 南禅寺 湿度の高い所にある障壁画の亀裂

Résumé

Toshiko KENJO : Basic Experiments concerning Deterioration of Glue and Discoloration of Pigments, and Discussion on the Actual Condition of Wall Panel Paintings on the Basis of their Results

Discoloration of azurite and malachite.

For one and a half years samples of azurite and malachite, which had been mixed with glue solution, then applied to substrates and finally dried, were kept in 3 separate desiccators in which the relative humidity (R. H.) was 75, 55 and 33% respectively. During this period it was observed with both pigments that the higher the humidity, the darker the color became. When they were exposed to ultra violet rays the discoloration increased and it was also observed in this case that the higher the humidity, the greater the discoloration. Of the two pigments, azurite showed greater discoloration than the other.

Deterioration of glue

Glue is protein which possesses a complicated polypeptide structure consisting of many different amino acids. Therefore, the properties of its film are markedly affected

ted by the environmental humidity (in parallel, by its water content being in equilibrium with the humidity) and by the type and the concentration of coexisting substances. The physical properties of the glue film, such as strength, adhesion to the substrate and flexibility, depend upon its water content. It was found that when irradiated with ultraviolet ray the film lost some of the water and sometimes the molecular structure of the glue was broken. In the case of glue itself, relative humidities ranging from 60~70% were optimum at which point its film showed no cracks nor softening. On the other hand, in the case of pigment layers containing glue as the adhesive, deterioration of the pigments was less when relative humidities were no more than 55%. It was also found that Japanese paper was markedly strengthened when coated with glue and the strengthening effect of glue was by far greater at R. H. of 75% than at R. H. of 30 to 40%.

Discussion about the conditions of wall panel paintings based on the results obtained from the experiments

The author tried to consider the result of the observation of the wall panel paintings at Nijō-jō castle, Nanzen-ji temple, Nishihougan-ji temple and Tenkyū-in temple. In these paintings, azurite had generally become darker and deeper in color due to direct sunlight and high humidity, and malachite exfoliated in many of the paintings due presumably to high humidity. Additionally, some of the paintings which were directly struck with the sunlight at every sunrise and sunset showed cracks. Since musha kakushi-no ma room at kuroshoin in Nijō-jō castle is dark in all seasons, it can be assumed that the change in the temperature and the humidity is very small. We actually found there that malachite and azurite seemed bright green and blue respectively and that exfoliation of pigments such as chalke could scarcely be found.

Through the above observation and discussion of the wall panel paintings in the shoinzukuri type rooms, it can be said that it is necessary to stop the sunlight from directly striking the paintings. Furthermore, temperature and humidity must be kept as constant as possible. In such places where the sunlight falls even into the interior of the room, as in Nijō-jō castle and Nanzen-ji temple, as a provisional method for preserving the paintings we can recommend that reed screens and the like will be hung in such a way that the scenery is not impaired and sunlight and air are prevented from entering, so as not to allow the humidity to change. Since the author believes that it is important to keep the wall panel paintings at their present locations, she suggests that as a useful exhibition method display cases are constructed for them containing a zeolite type substance capable of maintaining a constant humidity.