江戸時代後期の絵画和紙試料の Cu による劣化*

星 恵理子 北 田 正 弘

東京芸術大学大学院美術研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 7 (2003), pp. 336–341
© 2003 The Japan Institute of Metals

Effects of Cu on Degradation of Japanese Paper used for Painting Fabricated in the Late Edo Era*

Eriko Hoshi and Masahiro Kitada

Graduate School of Arts, Tokyo National University of Fine Arts and Music, Tokyo 110–8714

The effects of Cu-containing pigments on degradation of Japanese paper have been investigated. A hand-coloured wood-block print of the late Edo era is used as a naturally aged specimen. To clarify the degradation mechanism, sheets of modern Japanese paper painted with powdered malachite are aged in an environment of 353.15 K (80°C), 65%RH. Pigments are examined with XRD. Degradation of the paper is examined with a three-dimensional fluorescence spectrometer. Cu content in the specimen is measured by ICP–AES and EDS. The Cu concentrations of the cross-sections of naturally aged specimen decrease with increasing depth. In addition, the Cu concentrations at the same depth of the artificially aged paper increase with aging. These results show that the Cu species diffuse from the right to the wrong side of the paper. Although the green pigment of wood-block print contains Cu species and As species, only the Cu species has been detected in the fiber of the degraded part of the paper. The degree of degradation of the accelerated sample painted with malachite becomes higher than that of the unpainted sample. Therefore Cu is the main species that participates in the degradation of paper. The fluorescence intensity of the papers painted with malachite decreased with increasing aging time. This result shows that diffused Cu ions make impurity levels in the band gap of cellulose.

(Received March 12, 2003; Accepted May 2, 2003)

Keywords: copper-containing pigments, deterioration of Japanese paper, copper concentration, three-dimensional fluorescence spectrometer

1. 緒 言

塊状の金属を用いる鍛金・彫金をはじめとして、金属は美術工芸品の広い分野で使われている^{1,2)}。塊状以外では、金糸・銀糸のような箔あるいは薄膜、印金の微粒子、金箔(きんけし)のめっきなどがある。日本画、油画、陶磁器には多くの金属鉱物あるいは人工鉱物が使われており、金属元素が顔料の発達に大きな役割を果たしている^{3,4)}。

日本画などで観察される緑青(ろくしょう)焼けは、Cuを含む顔料によって起こる紙の変色および亀裂等機械的性質の劣化で、これは岩緑青などの緑色顔料が使用された部分に多くみられる。岩緑青は鉱物であるマラカイト($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)を砕いた塩基性炭酸銅粉である。緑青以外のCu含有緑色顔料(ベルデグリ:二塩基性酢酸銅 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$)による同様の現象も報告されており⁵⁾、その被害は紙だけに留まらず羊皮紙などでも確認されている⁶⁾。Mairinger⁷⁾らはアルカリ性ではフェーリング反応に類似する反応が紙の劣化原因の一つであると報告している。Egerton⁸⁾はCuなどの重金属イオンは酸素と水分の

存在下でヒドロペルオキシドや H_2O_2 を発生させ、これらの生成物によってセルロースの酸化反応が起こると指摘している。Banikら⁶⁾による緑青、ベルデグリなどのCu含有顔料の劣化試験では、赤外吸収スペクトルの変化から、Cuによるセルロースの酸化が示されている。また、劣化した部分には1価と2価のCuイオンが共存すると述べている。劣化の機構については、Cuイオンによりセルロースのグルコピラノース部分が開裂するルイス酸機構⁹⁾や、Cuイオンによるアルコキシラジカルの発生による機構¹⁰⁾などが考えられている。一方、緑青焼け現象において、表側に塗布した岩緑青のCu成分が紙の裏側あるいは裏打紙にどのように影響を及ぼしているのかについては詳しく研究されていない。

本研究の目的は、緑青焼けにおけるCuの挙動を明らかにし、保存修復に必要な基礎データを得ることである。このために、まず緑青焼けが確認された資料について、紙の劣化状態の観察とCu成分の関与について検討した。次に、劣化過程の観察と劣化機構の解明をするため、緑青を塗布した現代和紙を加速劣化させ、その過程を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 絵画試料

分析試料は江戸時代後期、1835年(天保6年)頃に制作さ

* 2000年10月1日日本金属学会秋期大会および2001年3月29日日本金属学会春期大会において発表

れた青面(しょうめんあるいはせいめん)金剛像と呼ばれる木版画の掛け軸である。Fig. 1(a)に表側の絵, Fig. 1(b)に裏側を示す。この絵柄は庚申会と呼ばれる中国から伝わった民間信仰で使われた。像の輪郭は木版の墨線で、その上に顔料が筆で彩色されている。緑色顔料を塗布された表面の本紙部分に対応する裏打ち紙部分は褐色に変色している。変色部の紙質は脆くなっており、その一部に亀裂が見られる。

顔料の形状は光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。顔料に含まれる元素の同定には、X線回折、エネルギー分散型X線分光器(SEM-EDS)を用いた。顔料および紙の色は可視紫外分光器で測定した。紙繊維の電子構造変化には3次元蛍光分光器を用いた。また、紙中のCu成分の分布を調べるために、試料の断面をEDSで測定した。ただし、紙の繊維は絡み合い、隙間があるため断面上を連続的に測定できないので、断面試料端からの距離と濃度の関係を求めた。

2.2 加速劣化試料

一般的な絵画断面の模型図をFig. 2に示す。日本画では、通常、絵を直接描く本紙の強度を高めるために裏打ち紙を貼る。本紙表面には撥水性を持たせるためにドウサと呼ばれる、明礬と膠の混合液を塗布する。顔料は膠を結着材として塗布する。また、本紙だけに絵が描かれる場合もあるが、鑑賞のために掛軸や屏風などとするので、このときに裏打ち紙

Fig. 2 Schematic illustration of cross-section of 'seimen-kongo'.

Fig. 9 Changes of colour of modern Japanese paper specimens aged in 353.15 K (80°C), 65%RH.

Fig. 1 A part of 'seimen-kongo' which was painted in the late Edo era. (A property of the one of authors; M. Kitada)
(a) right (surface) side, (b) wrong (back) side, stained parts (rokusho-yake).

Table 1 The composition of the accelerated aged specimens.

Specimens	Malachite	Dosa	Drawing paper	Backing paper
No. 1	○	○	○	○
No. 2		○	○	○
No. 3	○		○	○

Table 2 The materials of the accelerated aged specimens.

Composition	Materials
Drawing paper	<i>Ohmi-ganpi</i> paper, 24.1 g/m ²
Backing paper	<i>Honmino</i> paper, 16.8 g/m ²
Dosa	Glue solution 2.5%, Alum solution 0.4%, (pH 4.6)
Pigment	Malachite, CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂

が貼られる。

緑青焼けの基礎データを得るため天然産マラカイト粉塗布試料を作成し、恒温恒湿槽中で加速劣化させた。現象を分離して解析を容易にするために、種々の組み合わせの試料を作成したが、本論文では Table 1 に示す 3 種の試料で比較した。大別すると、紙自体の劣化、ドウサの影響、マラカイトの影響と、これらを複合したものである。Table 2 に用いた材料を示す。本紙は近江雁皮紙、裏打紙には本美濃紙、ドウサは膠と明礬の混合水溶液である。試料は全て 353.15 K (80°C)・65%RH で加速劣化させた。実験方法は絵画試料と同様であるが、上記の他 pH 測定、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) をした。紙中の Cu の抽出には硝酸水溶液を用いた。

3. 結果および考察

3.1 絵画試料

絵画試料から採取した緑色顔料の光学顕微鏡観察によれば、緑色顔料は粒径 10~30 μm の球状の粒子で、平均粒径は 23.5 μm であった。走査型電子顕微鏡像を Fig. 3(a) に示す。岩緑青(マラカイト粉)は Fig. 3(b) で示すように破砕された多面体であり、絵画試料に使われている顔料の形状とは異なる。Fig. 3(c) に示す顔料粒子は炭酸ナトリウム、亜砒酸、硫酸銅、酢酸から合成されるアセト亜砒酸銅¹¹⁾： $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ である。これは花緑青と呼ばれる人工顔料で、江戸後期から黄味がかった緑色を表現するのに使われ、表面に紐状紋様があって球状を呈する。絵画試料に使われている顔料は鉱物由来のマラカイト粉ではなく花緑青と推定される。

Fig. 4 で示す X 線回折像はマラカイト (JCPDS41-1390) の特徴的なピークと一致せず、アセト亜砒酸銅(花緑青： $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ JCPDS 31-448) と一致する。EDS による元素分析によれば、絵画試料の緑色顔料には Cu の他に高濃度の As が検出された。Cu/As 原子比を算出すると 2/3.6 であった。アセト亜砒酸銅の Cu/As 比は 2/3 である。天然産の岩緑青は通常 As を含んでいないので、絵画試

Fig. 3 SEM images of Cu-containing green pigments. (a) green pigment powder of 'seimen-kongo', (b) powdered malachite, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, (c) acetoarsenite (Hanarokusho), $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$.

Fig. 4 XRD pattern of green pigment painted on 'seimen-kongo'.

料に用いられた銅を含む緑色顔料はアセト亜砒酸銅(花緑青)の一種である。絵画試料の緑色顔料には Cu の他に As が含まれているので、緑青焼け現象には As も関与していることが考えられる。As の影響を明らかにするため、変色部および正常部の裏打紙の元素分析を EDS を用いて行った。劣化した裏打紙から Cu は検出されたが As は検出されなかった。したがって、緑青焼けには As は深く関与しておらず、Cu が主に関与している。

絵画試料の裏打紙の正常部と変色部の蛍光分光 3 次元スペクトルを Fig. 5 に示す。Fig. 5 中の A および B は励起光の 1 次反射と 2 次反射によるものである。(a) に示す正常部では励起波長 340~520 nm (3.66~2.39 eV) で 400~550 nm (3.11~2.22 eV) に広がる蛍光の山が現れ、ピークの中心位置は P で示す励起波長 400 nm (3.11 eV), 蛍光波長 450 nm (2.76 eV) である。これに対し、(b) に示す変色部では蛍光ピークがまったく見られなかった。これらの正常部と変色部

Fig. 5 Three-dimensional fluorescence spectra of the backing paper of 'seimen-kongo'. Two very high peaks A and B are first and second refractions of excitation light, respectively. (a) Original area and (b) degraded area.

Fig. 6 Fluorescence intensities from original area and degraded area of backing paper of 'seimen-kongo'.

の蛍光強度を Fig. 6 に示す。変色部で傾向ピークが得られない理由は、紙中に存在する Cu イオン周辺での光吸収現象と考えられる。正常な紙は絶縁体であり、そのバンドギャップは通常 4~5 eV¹²⁾ である。蛍光は、励起光によって励起されたセルロース中の電子が再結合するときに放出する光であり、Fig. 5(a) のピークは紙固有のバンド間遷移によるものと考えられる。これに対し、変色部ではセルロース中に拡散した Cu イオンがバンドギャップ内に不純物準位を形成し、励起光がこれらの不純物準位にトラップされたものと考えられる。紙は黒化しているので、可視光の広い範囲の光を吸収する伝導帯に近い n 型不純物準位の形成が考えられる。

紙の表面から裏面への Cu の移動状況を調べるため、変色部繊維断面の Cu 濃度分布を EDS で調べた。Fig. 7 に測定した紙断面の SEM 像を示す。紙の繊維は複雑に絡み合っているが、断面では繊維の間に 2~5 μm の隙間があり、連続体になっていない。このため、標準位置を決めて測定した。図に添えた数字と矢印が分析した標準位置を示し、1 が表面側、5 が裏面側である。Fig. 8 に紙断面の Cu の濃度分布を示す。紙には金属元素として Si, Al, K, などが含まれているが、これら以外の金属元素として検出されたのは Cu だけである。ばらつきはあるが Cu 濃度は表から裏に向かって減少している。表側の値のばらつきは裏側に比較して大きい。これは繊維が顔料と直接触れ合う部分が多いためと考えられ、裏側に向かうにつれてばらつきが減少する。このように、塗布された花緑青から Cu 成分が紙に移動し、繊維を伝わって徐々に裏にまで拡散している。また、表から裏に向かって勾配があることから、この試料の紙中における Cu の拡

Fig. 7 Cross-sectional SEM image of paper painted with green pigment of 'seimen-kongo'. Numbers indicate analytical positions.

Fig. 8 Distance-concentration profile of Cu for paper of 'seimen-kongo'. Distance numbers are indicated by arrows 1-5 in fig. 7.

散は飽和状態ではなく、現在も進行中と考えられる。

3.2 加速劣化試料

絵画試料の緑色顔料は As を含む花緑青であるが、花緑青は毒性のある As を含むため実験に用いることができない。また、和紙繊維中に拡散するのは Cu だけであるので、加速劣化実験は岩緑青(マラカイト粉)を用いた。Table 1 で示した試料のうち、日本画に使われている標準的条件に近い試料 No. 1 と、岩緑青を塗布していない試料 No. 2 を 353.15 K (80°C)・65%RH の雰囲気中に放置し、比較検討した。Fig. 9 は上記雰囲気中で 77×86.5 ks (77 days) まで放置した後の紙の表面の色変化を示す。試料 No. 1 のマラカイト粉を塗布した面では、見かけ上、色の変化はほとんどなかった。しかし、その裏面は放置時間が増すとともに茶褐色に変化した。これに対し、比較試料のマラカイトを塗らない No. 2 試料では若干薄茶色に変色するものの、その程度は No. 1 より極めて小さい。したがって、試料 No. 1 の裏面の変色はマラカイト中の Cu によるものと考えられる。

マラカイト粉塗布試料 No. 1 と和紙試料 No. 2 の裏打紙の蛍光分光分析で得られた蛍光スペクトルのピーク高さの放置時間依存性を Fig. 10 に示す。両試料のピーク高さは放置時間とともに単調に減少するが、No. 1 のピーク高さの減少は No. 2 より大きく、マラカイトの塗布によって紙の劣化が促進されている。

表面にドウサを塗布していない試料 No. 3 の裏打紙の Cu の濃度(紙全体の平均濃度)を ICPS で測定した結果を Fig. 11 に示す。Cu の相対濃度は放置時間とともに増加する。これは、本紙の表面に塗布されたマラカイト粉中の Cu が紙に移り、繊維の中を拡散しながら徐々に裏打紙に浸透していくことを示している。しかし、通常、水に溶けにくいマラカイト中の Cu がどのような状態で繊維中を移動していくのかは明確でない。考えられる Cu イオンの発生の端緒は、先ずセルロース中の水酸基の酸化によって発生するカルボン酸である。カルボン酸は水にプロトン进行与できる程度に強い酸である。カルボン酸から発生したプロトンがセルロースに含まれる水に供与されて酸性となり、マラカイトの分解を促す。

Fig. 10 Fluorescence intensity of modern Japanese papers at 353.15 K (80°C), 65%RH.

Fig. 11 Concentration change of Cu in backing paper (modern Japanese paper, specimen No. 3) measured by ICP.

これによって Cu イオンが発生することが考えられる。

試料 No. 3 の劣化実験前および、353.15 K (80°C)・65% RH に 77×86.4 ks (77 days) 保持した試料の断面 SEM 像を Fig. 12 に示す。劣化実験前(a)では繊維が層状になっているのに対して、77 日間劣化実験後(b)では、繊維が細かく砕かれたような状態になり、繊維内にもひび割れなどが見られた。これは繊維が脆くなって、断面を切断するときに破壊されたためとみられる。353.15 K (80°C)・65%RH に 11×86.4 ks (11 days), 42×86.4 ks (42 days) および 77×86.4 ks (77 days) 放置した試料の断面 Cu 相対濃度を Fig. 13 に示す。これらの Cu の濃度曲線の勾配は、放置時間の増加とともに小さくなる。これは Cu が紙の表から裏に向かって拡散し、放置時間とともに飽和状態に近づくことを示している。この結果は Fig. 8 で述べた結果とよく一致する。

加速劣化試験時間の増加に伴う試料の pH 変化を Fig. 14 に示す。用いた和紙の pH は、やや酸性の 6.5 で、放置時間とともに低下する。マラカイト粉塗布試料の pH は和紙試料(未塗布試料)より低下の度合いが大きい。pH 低下の原因として、先ず、膠や明礬の分解で酸が発生し、次にこの酸によりセルロースが酸化してカルボン酸が生成することがあげら

Fig. 12 Cross-sectional SEM images of modern Japanese paper specimens before and after aging at 353.15 K (80°C), 65%RH for 77×8.64 ks (77 days). (a) before aging. (b) after aging.

Fig. 13 Distance-concentration profiles of Cu for aged modern Japanese paper specimens maintained at 353.15 K (80°C), 65%RH for 11×8.64 ks (11 days), 42×8.64 ks (42 days) and 77×8.64 ks (77 days).

れる。このセルロースの酸化でマラカイト中の Cu が繊維中に拡散し、不純物準位の形成によって着色し、これとともにセルロースの原子間結合を破壊して、Fig. 12(b)で示したように繊維の破壊に至るものと推測される。

4. 結 論

和紙の緑青焼けに及ぼす Cu の影響について、江戸後期絵画試料と加速劣化試料について検討し、以下の結果を得た。

(1) 絵画試料に使用された緑色顔料はアセト亜硫酸銅(花緑青)に近い Cu 含有顔料である。試料裏面の和紙の変色部から検出されたのは Cu だけで、緑青焼けの主な原因は Cu である。試料断面の Cu 濃度分布は勾配を示し、Cu は紙の表側から裏側に向かって拡散している。蛍光分光分析から紙の変色はセルロース中に拡散した Cu がセルロースのバンド

Fig. 14 pH Change of modern Japanese paper (unpainted) and malachite-painted Japanese paper.

ギャップ内に不純物準位を形成し、光がこれらの不純物準位にトラップされるためと考えられる。

(2) 80°C・65%RH で加速劣化した現代和紙では、蛍光ピークの低下が若干みられ、セルロース中の電子のエネルギー状態が僅かに変化する。マラカイト粉を塗布した和紙では、Cu の拡散により変色の度合いが増す。裏打紙中の Cu の濃度は放置時間とともに増加した。これらの結果は絵画試料で得られたデータとよく一致する。マラカイト粉塗布試料の変色もセルロース中の Cu の不純物準位形成が主と考えられる。

X 線回折を手助けしていただいた日立中央研究所の今川一重氏、ならびに試料の作成にあたってご協力戴いた半田正博氏に感謝の意を表する。また、本研究の一部は守谷育英会研究助成金、吉田学記念文化財科学研究助成金により行ったもので、深く感謝する。

文 献

- 1) M. Kitada and S. Niiyama: Collected Abstracts of the 2000 Autumn Meeting of the Japan Inst. Metals (2000) 132.
- 2) M. Kitada, F. Kirino, T. Tsuru, K. Sugimoto and T. Matsushima: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 1356-1361.
- 3) C. Dae Suk and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 1157-1162.
- 4) C. Dae Suk and M. Kitada: J. Japan Inst. Metals **67**(2002) 47-52.
- 5) R. J. Gettens and G. L. Stout: Dover Publications, Inc. (1966).
- 6) G. Banik and J. Ponaholo: The Paper Conservator. **7**(1982/83) 3-7.
- 7) F. Mairinger, G. Banik, H. Stachelberger, A. Vendl and J. Ponaholo: *Institute of Paper Conservation*, (Cambridge, 1980) 180-184.
- 8) G. Egerton: Am. Dyestuff. Repter. **38**(1949) 608.
- 9) M. Bicchieri and S. Pepa: Restaurator **17**(1996) 165-183.
- 10) N. Hon: J. Polym. Sci., Polym. Chem. **14**(1976) 2513-2525.
- 11) T. Kuwahara and T. Ando: *Pigment and paint*, (Kyorituzensyo-60, Tokyo, 1953) 116.
- 12) S. Kohda, N. Tsuda, J. Nakada and Y. Matsushita: *Electronic Materials*, (Corona Publication Ltd., Tokyo, 1988) 101.