

氏名	貴田啓子
学位の種類	博士（文化財）
学位記番号	博美第350号
学位授与年月日	平成23年3月25日
学位論文等題目	〈論文〉浮世絵顔料プルシアンブルーが和紙の劣化に及ぼす影響
論文等審査委員	
（主査）	東京芸術大学 教授（美術学部） 稲葉政満
（副査）	〃 〃（ 〃 ） 永田和宏
（ 〃 ）	〃 〃（ 〃 ） 上野勝久
（ 〃 ）	〃 〃（ 〃 ） 桐野文良
（ 〃 ）	〃 准教授（ 〃 ） 荒井 経

（論文内容の要旨）

1. 緒 論

江戸時代の浮世絵版画は数多く現存する。しかし、環境条件や材料自体の性質により、変褪色や強度の低下を生じているものもあり、材料の劣化についての研究は、その保存や修復において大きな意義を持つ。彩色材料を同定した報告はあるが、彩色材料及び紙の劣化を含めた研究例は数少なく、劣化のメカニズムなどの詳細については明らかでない。

本研究では、最初に劣化度の異なる同図柄の二枚の浮世絵版画の材料調査、状態を比較検討した。ついで彩色材料のひとつである、プルシアンブルー顔料 ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の劣化から生じた鉄 (Fe) イオンが和紙に及ぼす影響に焦点を絞り検討する。

2. 実験方法

江戸後期の浮世絵版画2点（歌川豊國(1786-1864)作、北田正弘蔵）、同図柄で劣化度の異なる資料を用いた。状態観察（肉眼、光学顕微鏡）、繊維同定（C染色液）、色測定後、各色部を約1mm²採取し、走査型電子顕微鏡観察、エネルギー分散型X線分析法、X線回折（XRD）法、フーリエ変換型赤外吸収分光法および三次元蛍光分光法により彩色材料を同定した。

楮紙（和紙）にプルシアンブルーを塗布し、浮世絵版画、青色部のモデル試料とした。Feイオン (Fe^{2+} または Fe^{3+}) を含む楮紙試料、およびこれらと同一pHのFeを含まない楮紙試料を作製した。さらに同種類のろ紙試料も作製した。試料を湿熱加速劣化（80℃、65%rh、1～8週間）した。紙中のFeイオン濃度 (Fe^{2+} 試験紙)、紙のpH、耐折強さ、セルロースの分子量（粘度法、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー））および酸化度（メチレンブルー法、蛍光ラベリング法）を測定した。ウロン酸（呈色法）および中性糖（ガスクロマトグラフィー）を定量した。

3. 結果および考察

3.1 浮世絵版画の状態観察および材料分析

劣化度の小さい浮世絵資料は、保存状態が良く彩色がほぼ残っている。一方、劣化度の大きい資料は、額装であり、大きく変褪色している。また、補彩箇所も多数みられる。資料の紙は楮繊維、赤色はベンガラ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) または紅花、黄色はウコンまたは黄土、茶色はベンガラ、白色は胡粉 (CaCO_3)、青色はプルシアンブルー ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) が使用されている。各色とも、場所により混色の可能性がある。

る。青色の一部は、藍または露草が用いられている可能性もある。劣化度の大きい資料の青色部における変退色部では、Fe濃度および顔料の結晶構造を示すXRDピークが減少し、CN基が消滅したことから、プルシアンブルーの分解を示している。

3.2 浮世絵モデル試料の加速劣化試験

プルシアンブルーは緑青などよりも、はるかに安定ではあったが、塗布試料中のFeイオン濃度は、加速劣化時間と共に増加する。紙中においてプルシアンブルーの分解によるFeイオンの解離反応の進行が明らかとなった。湿熱加速劣化したプルシアンブルー塗布試料の耐折強さおよび紙の主成分セルロースの分子量は、未塗布試料よりも早く低下した。これは、プルシアンブルーによる紙の劣化促進を示す。劣化速度の指標となる分子量の低下速度においても、Feイオンを含む試料およびプルシアンブルー塗布試料で速い。従って、Feイオンの存在による紙の劣化促進が示された。ろ紙試料では、湿熱劣化によりセルロース中のカルボニル基（酸化により生成する官能基）量が増加し、カルボニル基がさらに酸化されたカルボキシル基量も増加した。プルシアンブルーおよびFeイオンの影響により酸化反応が促進されている。従って、分子量低下は、酸化反応を主とする解重合の寄与が大きい。

未劣化の楮紙中のカルボキシル基は、ヘミセルロースの主成分であるキシラン中のウロン酸残基に由来するものが多い。加速劣化初期において、キシランが低分子化し、試料の測定前処理時の水洗工程で失われるため、ウロン酸は減少する。この減少量は、酸化により生成するカルボキシル基量を上回る。従って、ろ紙試料では増加したが、楮紙試料におけるカルボキシル基量は減少した。楮紙中のキシランの低分子化は、プルシアンブルーおよびFeイオンの影響により促進された。

ろ紙試料では、酸化反応がセルロースの表面近傍で優先的に起こり、楮紙試料ではこれに加えてウロン酸由来のヘミセルロースの減少が表面近傍で進行することが示唆された。プルシアンブルーおよびFeイオンの影響によりセルロースの分解反応が加速されるが、その影響は楮紙よりもろ紙のほうが大きい。これは、楮紙では、セルロースに次いで多く含まれるヘミセルロースにおいて分解反応がより促進され、主成分であり物性維持に最も寄与するセルロースの分解に及ぼすFeイオンの影響が、ろ紙よりも抑制されることを示す。

4. 結 論

江戸時代の浮世絵版画に用いられた青色材料のひとつはプルシアンブルーであり、劣化資料の同顔料は分解していた。浮世絵のモデル試料を用いた湿熱加速劣化試験では、プルシアンブルーは緑青などに比較して安定であったが、徐々に分解し同顔料に含まれるFeが紙中に放出された。これにより、和紙の物理強度低下を促進させる。劣化の最も大きな要因となるセルロースの分子量の低下は、Feイオンの存在により大きく促進され、セルロースのヒドロキシル基が酸化されていることから、酸化反応を主とする解重合の寄与が大きい。ヘミセルロースにおいても、Feイオンの影響により、その分解が促進された。ヘミセルロースの一部は繊維の表面に局在化し、セルロースの劣化を抑制することが示唆された。

(博士論文審査結果の要旨)

金属元素による紙の劣化現象は大きな問題であり、その原因と抑制方法に関する研究が必要とされている。本論文は鉄を含む青色顔料であるプルシアンブルーによる和紙の劣化機構を詳細に検討した研究である。

本論文では、最初に江戸後期の同一図柄の浮世絵版画2枚の顔料を分析している。この分析の中で青色顔料であるプルシアンブルーが劣化している可能性を明らかにした。

プルシアンブルーは、基材である紙に緑青焼けのようなひどい劣化を及ぼすわけではない。しかし、

モデル試料を作製し湿熱劣化処理すると、プルシアンブルーの一部が分解し、その結果として紙中に鉄イオンが放出され、この鉄イオンが紙の劣化を引き起こすことを明らかにしている。

多岐にわたる紙の劣化の分析手法を用いて、紙の色、pHそして機械的強度の変化を手始めとして、粘度法およびゲル浸透クロマトグラフィ（GPC法）によるセルロースの分子量変化、メチレンブルー法およびラベル化後のGPC法によるカルボキシル基およびカルボニル基量の変化、中性糖量およびウロン酸量の変化により紙の劣化がどのように生じているかを化学的に明らかにしている。なお、ラベル化後のGPC法の分析はウィーンのBOKU大学に留学して研究を行っている。

分析結果から、プルシアンブルーによる紙の劣化中には、セルロースなど多糖成分の酸化反応が起きていること、楮紙では、セルロースよりもヘミセルロースが優先的に分解することで、セルロースの劣化が抑制されている可能性を指摘し、また、ヘミセルロースが分解することで、ヘミセルロースに含まれるウロン酸が失われるために、見かけ上楮紙中の全カルボキシル基量は劣化が進むに従って減少していることを明らかにした。以上の結果は、洋紙に較べてヘミセルロースを多量に含む和紙の劣化の特徴を明らかにした点でも特筆すべき成果と言える。

以上、経年劣化試料に用いられている材料の分析に始まり、用いられていた鉄を含む青色顔料であるプルシアンブルーが劣化して鉄イオンが紙中に拡散して紙を劣化していることを詳細な分析から明示したことは高く評価できる。博士（文化財）の学位を授与するのに十分な内容の論文である。