

論文

顔料の色変化に及ぼす環境の影響 (第2報)

Effect of Surroundings on the Colour Change of Pigments (Part2)

赤池 照子	Teruko Akaike	Tokyo Kasei University
佐藤 雅	Masa Sato	//
卜部 澄子	Sumiko Urabe	//

Abstract

Pigments used in cave paintings of ancient times, interior decorations of buildings, Japanese paintings, etc. change colour with the lapse of time.

We have conducted research into whether or not there is a difference in the change of the colour of such pigments, depending on atmospheric conditions to which they are subjected. In our experiment, 11 kinds of pigments considered to have been in use from of old were laid on 5 kinds of materials and put under 4 separate atmospheric conditions to examine their change of colour with age.

This report shows the results obtained 10 years after the start of our experiment. A colour computer, Model SM4, was used in determination of the colour of the specimens. After 10 year, the following results were obtained.

1. Pigments changed in colour and faded from exposure to light... Minium, Vermilion
2. Pigments which showed little difference in change of colour among 4 separate atmospheric conditions... Malachite, Carbon black
3. Pigments considered preferably kept in standard conditions ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$, $65\pm 2\%\text{RH}$)... Azurite, Minium, Cochineal lake
4. Pigments determined changed in colour by humidity... Calcium carbonate, White lead, Azurite

Same as above, but in a lesser degree... Ocher, Colcothar, Indigo blue

5. Pigments in the order of extent of colour change and fading in an exposing apparatus to sunlight and daylight... Minium>Vermilion>Ocher,Azurite, Indigo blue>White lead>Calcium carbonate >Malachite, Colcothar

(Some specimens of Cochineal lake and Carbon black have almost completely faded away.)

6. The materials on which the pigments were laid also had an effect on the change of colour.

要 旨

古代の洞くつの壁画, 建築物の内装, 日本画などに使われている顔料は, 時の経過につれて変色する。

我々は, そうした顔料が, さらにされる環境的条件によって, その変色に差異を生じるか否かについて研究を行ってきた。我々の実験においては, 古くから使われてきたと考えられる11種類の顔料が, 5種類の素材に塗布された上, 4つのそれぞれ異なった環境的条件下に置かれて, それらの色の経時変化が試験された。

この報告は, 我々の実験が開始されてから, 10年後に得られた結果を示すものである。カラー・コンピューター SM4 型 1 台が, 試料の色の測定に使用された。

10年後、次の結果が得られた。

1. 露光して変退色した顔料……鉛丹、銀朱
2. 4つの異なった環境的条件の間で、変色にほとんど差異を示さなかった顔料……緑青、油煙
3. 標準状態（20±2°C, 65±2%RH）に保つことが望ましいと考えられる顔料……群青、鉛丹、コチニールレーキ
4. 湿気により変色したものと測定される顔料……胡粉、鉛白、群青

同上、ただしその程度より少ないもの……黄土、べんから、紺

5. 太陽光および昼光に対する露光器の中において変退色した顔料の、その度合いの大きさによる順位……鉛丹>銀朱>黄土>群青、紺>鉛白>胡粉>緑青、べんから（コチニールレーキと油煙の試料のなかにはほぼ完全に消失したものもあった）
6. 顔料を塗布した素材もまた変色に影響を及ぼした。

1. はじめに

1972年に、6～7世紀のものと思われる高松塚の古墳が発見され、古墳内に彩色された壁画があることが確認された¹⁾²⁾³⁾。また、最近では（1994年）フランス南部地方で3万年前のものと思われるアルデシュ洞窟が発見され、岩壁には動物の彩色画が認められたことが報道された⁴⁾。これはすでに発見されているラスコーやルフニャックなどの彩色画に匹敵するものであるが、それらよりも更に古いものである⁵⁾。その他、スペインのアルタミラ、アフリカのタッシリ、ナジェール、中国の敦煌、インドのアジャンタなどの洞窟にも見られるように、いずれも彩色画が描かれている⁶⁾⁷⁾。これらが何のために画かれ、どのような色材を使ってどんな方法で描いたかは謎の部分が多い。しかし、壁画のほとんどの絵画的価値、洗練された色彩感覚は驚きに値するといわれている。

一方我が国でも、古墳の壁画ばかりでなく、寺院の天井画や仏像の着色をはじめ、板絵、襖絵から絵巻、日本画へと色材を使用する範囲が広がってきた。そうして、これら世界の古文化財の彩色に用いられた色材などについても科学的説明がおこなわれている。たとえば、登石、見城らの岩絵具の退色ほか多くの色材についての基礎的研究⁸⁾、また、古文化財に用いられていた色材の化学的同定もX線、紫外線、赤外線などの機器分析によりその本体も明らかにされている⁹⁾。近年それら壁画の経過年数の算定にはラジオカーボンデイトーイング（放射線炭素¹⁴Cによる年代測定）によって洞窟壁画等の制作された年代の割り出しも可能となり、古文化財の本体の真相も明らかにされつつある⁴⁾。古文化財が置かれている環境の影響については、最近では窟建軍らの敦煌莫高窟における大気降塵が壁画に

与える影響に関する基礎的研究⁹⁾も見られた。

我々は、これらの彩色されたものが置かれている環境の中で、現代までその色が保持されているもの、変退色したであろうと思われるもの、消失したと考えられるものなどがある点に着目し、どのような環境が色彩の保持に関係するかを検討する目的で実験を行った。第1報¹⁰⁾は、その方法と1年後の色変化を報告したが、実験材料は古代から用いられていたと考えられる11種の色材（現在は日本画の画材として用いられている）と色素を塗布する素材5種（雁皮、絵絹、絵絹のどう

表1 供試色素

色素	色素主成分	粒 度*	塗布顔料 ペースト pH**	色素+ 蒸留水 pH**	水可 溶分 %
コチニールレーキ	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₃	—	5.4	5.6	0.52
銀 朱	HgS	—	5.8	6.0	0
鉛 丹	Pb ₃ O ₄	—	5.8	5.8	0
べんから	Fe ₂ O ₃	—	5.6	5.6	0
黄 土	Fe ₂ O ₃ ・xH ₂ O	—	5.4	5.4	0
緑 青	CuCO ₃ ・Cu(OH) ₂	(9番)	5.8	5.8	0
群 青	2CuCO ₃ ・Cu(OH) ₂	(10番)	5.6	5.6	0
紺	C ₁₆ H ₁₀ O ₂ N ₂	—	5.6	5.4	0
鉛 白	2PbCO ₃ ・Pb(OH) ₂	—	5.8	6.0	0
胡 粉	CaCO ₃	—	5.6	5.6	0
油 煙	C	—	5.4	5.4	0

注：1.*（番）は、日本画材としての色材の粒子No.である。

2.** TOA-PH-METER-HM-7Bによる測定値、展着剤溶液pH5.4、蒸留水pH5.8であった。

3.コチニール、油煙、藍を除いた各色素は、X線回折分析結果をJCPDSカードの標準値と照合し、成分の同定をおこないべんから、黄土は純品を含み、その他色素は純品であることを確かめた。

4.色素は得応軒（東京、上野）で購入した。

5.上表は、本研究報告第1報のTable 1内の誤植を訂正した。

さ引き、木、漆喰）、展着剤は市販の膠（三千本）を用いた。色材を塗布した試験片は、4種の異った環境にそれぞれ置いた。本報は、これらの試料の10年後の

表2 供試色素計算匙1杯の質量

色素名	計量匙1杯の質量 (g)	色素名	計量匙1杯の質量 (g)
コチニール	0.442±0.045	緑 青	4.492±0.092
銀 朱	2.733±0.079	群 青	3.461±0.035
鉛 丹	6.737±0.395	鉛 白	2.335±0.064
べんがら	1.344±0.029	胡 粉	1.663±0.034
黄 土	1.839±0.075	油 煙	0.290±0.012
紺	0.980±0.015		

註 * 5回平均値

表3 色素・膠の塗布重量（乾燥皮膜）単位mg/cm²

素材 色素	紙	絹 (どうさ引き)	木	漆喰
コチニール	1.8 1.15 0.65	2.0 1.28 0.72	3.8 2.43 1.37	3.0 1.92 1.08
銀 朱	4.9 4.49 0.41	7.7 7.06 0.64	9.7 8.89 0.81	5.9 5.41 0.49
鉛 丹	11.5 11.09 0.41	12.7 12.25 0.45	14.8 14.27 0.53	11.0 10.61 0.39
べんがら	3.2 2.70 0.50	3.4 2.87 0.53	3.5 2.96 0.54	3.6 3.04 0.56
黄 土	5.7 5.02 0.68	6.1 5.37 0.73	6.3 5.55 0.75	5.7 5.02 0.68
緑 青	32.5 30.26 2.24	30.0 27.93 2.07	24.8 23.09 1.71	25.6 23.83 1.77
群 青	18.5 16.87 1.63	16.9 15.42 1.48	15.6 14.23 1.37	15.0 13.68 1.32
紺	2.4 1.92 0.48	2.4 1.92 0.48	2.0 1.59 0.41	2.8 2.23 0.57
鉛 白	19.2 17.35 1.85	20.9 18.88 2.02	19.7 17.79 1.91	20.4 18.43 1.97
胡 粉	16.2 14.08 2.12	15.5 13.48 2.02	16.9 14.69 2.21	15.2 13.22 1.98
油 煙	1.5 0.81 0.69	1.0 0.54 0.46	0.8 0.43 0.37	1.2 0.65 0.55

註 表中の数字は上段が塗布重量、中段がその中の色素の重量、下段が膠の重量。

色変化を測定した結果である。試験開始直後は試験片を年間4回測色し、その後は年間1回色の変化を測定して、現在は10年を経た。

本報は、主として実験開始から現在までの、試験片の色変化を検討した試験結果である。さらに実験期間中に疑問とされる測定結果について、その結果の解明となるように、小実験を追加した。これは引き続き次報で報告する予定である。

2. 実験方法

2.1. 素材

1) 雁皮、2) 絵絹（2丁ヒ）、3) 絵絹（どうさ引き）、4) 木（みずき、厚さ1.5cm）、5) 漆喰（昭和23年に建築した日本家屋の漆喰壁、厚さ平均1.5cm）、各試験片の大きさは5cm²とした。（雁皮、絵絹は三彩商店（東京）木は神奈川県工芸指導所提供）

2.2. 供試色素

コチニールレーキ、銀朱、鉛丹、べんがら、黄土、緑青、群青、紺、鉛白、胡粉、油煙の11種とした。内容の詳細は表1の通りである。

2.3. 展着剤

膠三千本を5g/100mlの割合で30℃の水で12時間浸漬後湯煎して完全に溶かし、濾過して展着溶液とした。

2.4. 試験片の作製

各色素を計量匙（2.5g用）3杯に展着剤溶液15mlを加えて、よく混合した。試料は温度25℃、湿度65%の室内で製作し、展着剤溶液は1日毎に調製した。素材片に展着剤で混ぜ合わせた顔料ペーストを平ばけでむらなく平均に塗布し、1回毎に乾燥、これを2回繰り返した。色素の密度が違うので計量匙1杯の質量を

表4 屋外暴露中の照射エネルギー・気温・湿度状況

照射エネルギー (HJ/m ²)				
年	紫外部	可視部	赤外部	
1985 最高	37.59	270.39	261.14	
最低	8.61	79.57	56.22	
1994 10年積算	2474.01	17848.87	16241.29	
備考：観測場所…スガ試験機（株）屋上、（東京、新宿） 北緯35°41′、東経139°42′、観測角度…水平（0°） スガ試験機（株）データ提供				
年	気温 (℃)	相対湿度 (%)	日照率 (%)	日照時間 (h)
1985 最高	39.1	93	47	10年間
最低	-2.5	12	39	18764.5
1994 平均	16.1	64	42.4	

備考：気象庁データによる

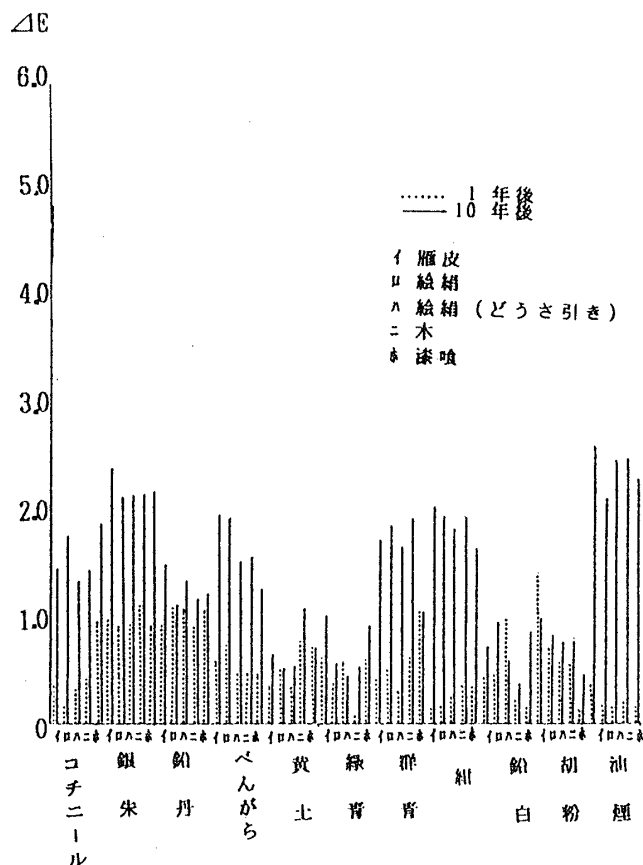
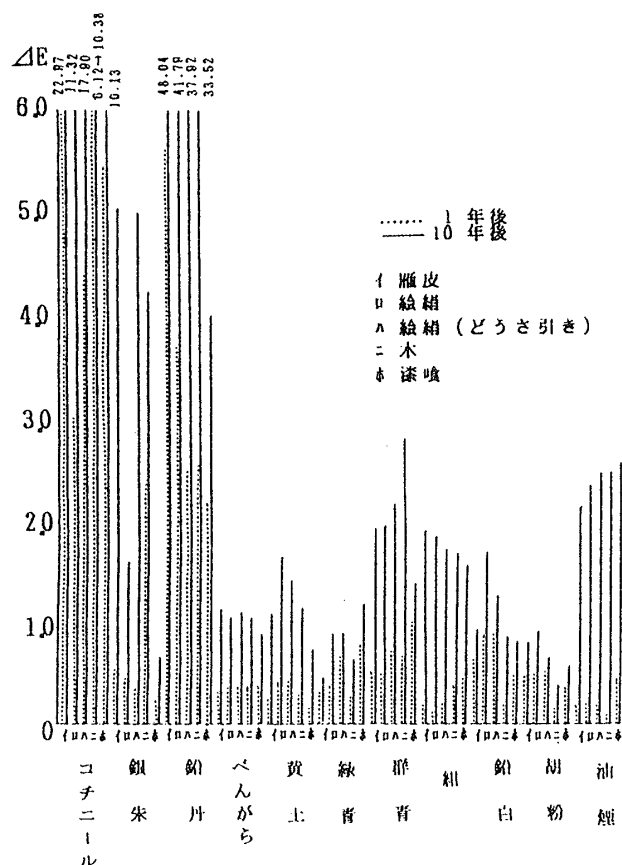
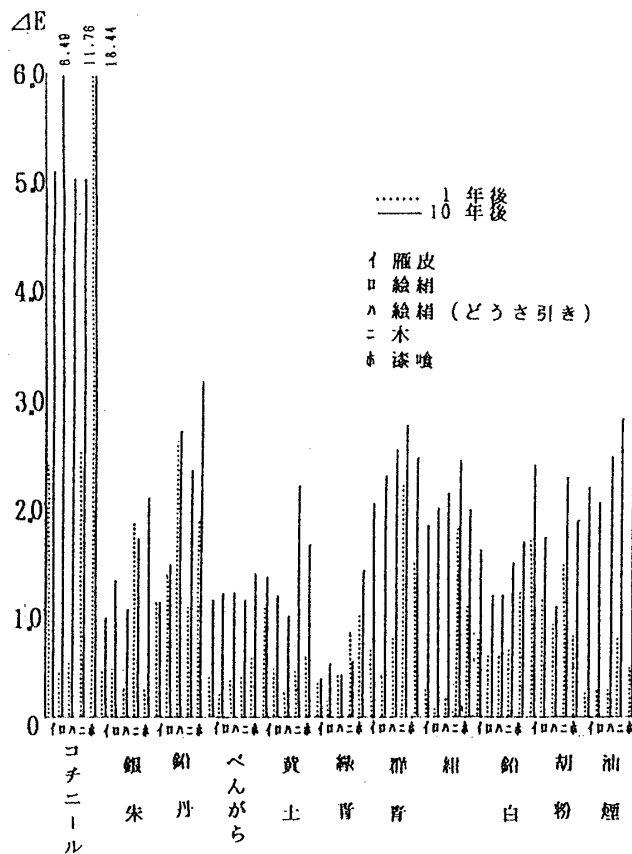
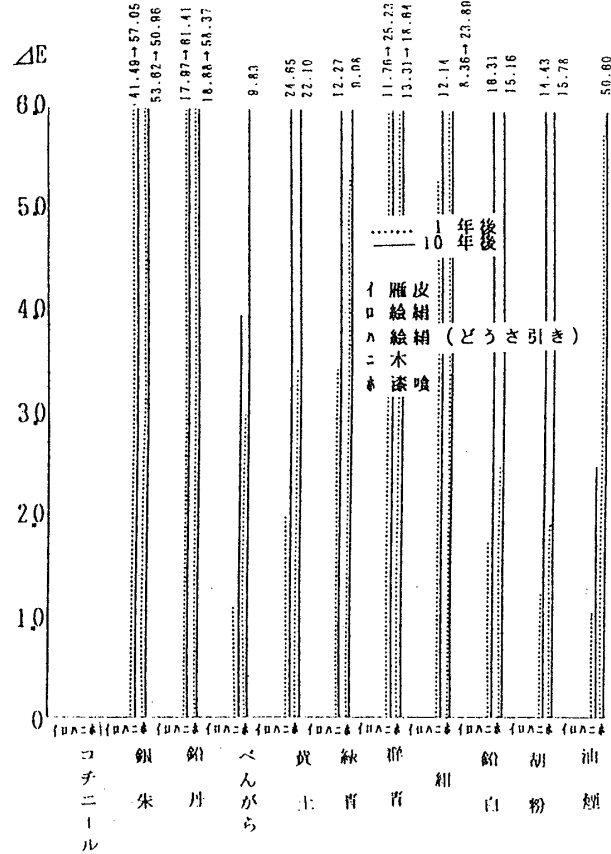
図1 試料の1年及び10年後の ΔE 値の変化 (A環境)図3 試料の1年及び10年後の ΔE 値の変化 (C環境)図2 試料の1年及び10年後の ΔE 値の変化 (B環境)図4 試料の1年及び10年後の ΔE 値の変化 (D環境)

表2に、また色素と膠の塗布分量（乾燥状態）を表3に示した。

2.5. 試料設置環境の条件

- ・A環境： 恒温恒湿室内（ $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ， $65 \pm 2\%\text{RH}$ ）
- ・B環境： 温度 $20\% \pm 2^\circ\text{C}$ ，湿度79%RH（硫酸アンモニア飽和溶液で調整）

A，B環境は、試料を大型ガラス製デシケーター（内径40cm体積24L）内に入れ、外側を黒い布で覆って光を遮断し、A環境の場合は密閉せず、B環境は密閉し恒温恒湿室内に静置した。

- ・C環境： 直射日光を避けた西向き室内に、防埃ケース（ $36 \times 26 \times 24\text{cm}$ ，密閉せず）に入れて自然放置。
- ・D環境： アンダーグラス屋外暴露台IS-1型（スガ試験機）を東京家政大学屋上（地上16m，南面，露光角度 30° ）に設置した暴露台に置いた。実験期間（10年間）中における照射エネルギー（スガ試験機提供）と平均気温，湿度（気象庁の気象データによる）を表4に示した。

2.6. 試験片設置期間と色変化の測定

設置期間は10年（'84～'94）。SMカラーコンピューター4型によりX.Y.Z，x.y， $L^*a^*b^*$ ΔE，マンセル記号を測定した。

3. 結果と考察

3.1. 試験片の環境別色変化

1) 図1～4に結果を示した。図1は温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 湿度 $65 \pm 2\%\text{RH}$ （A環境）の標準状態に設置した場合で、10年後でも全体に変化は少なかった。ΔE値は0.37（木に塗布した鉛白）～2.59（雁皮に塗布した油煙）で、経時的に見ても10年間は数値も安定していた。しかし、2年目にNBS単位の感覚的な表現¹¹⁾で言えば、わずかに色変化が認められる程度と測色されたのは群青，コチニールレーキ，銀朱，鉛丹，油煙を塗布した試験片で、他の色素の場合は安定していた。

更に実験開始1年目（図中点線）と10年のΔE値の差が大きい試験片はコチニールレーキ，銀朱，べんがら，群青，紺，油煙による試料であった。但し、その差はわずかΔEで1.0～2.0であった。また、1年目のΔE値が非常に小さい試料と1.0以上高くなったのが見られたが、これは所謂、ぬれ色（展着剤の水分が影響）と考えられ、この点は次報の補足実験を行った結果で報告する。1年目に値が小さい試料はコチニールレーキ，べんがら，黄土，緑青，紺，鉛白，油煙であり、これらの試料は吸湿が測色値を左右しない色

素であろうと考えた。

2) 図2は温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ，湿度79%RH（B環境）に置いた試験片の測色結果である。緑青の色変化が少ないこと，コチニールレーキのΔE値の異常な上昇，および油煙はA環境とほとんど変わらないことが特徴と見られた。これらの原因として考えられることは、コチニールには試験片表面にかすかに黴が発生し、はけで取り除き、肉眼で黴は除去した状態と確認して測色したが、この影響の異常値と考えられた。また、A環境に比べて高湿度のためか、吸湿性が高いと考えられる胡粉は、A環境に比べて全試料が約2倍以上ΔEは上昇した。高湿度でも試験片の色相に影響を与えなかった試料は緑青，油煙を用いた場合で、他の試料は1年後，10年後ともにΔE値は増加した。これは高湿度のために試料が吸湿して、所謂“ぬれ色”現象に類似した状態が測色された結果であろうと考えた。全試料を概観してΔE値は0.5～3.0の間に存在し、A環境に比べて1年目からΔE値は僅かに高かった。

3) 室内に置いた（C環境）場合を図3に示した。結果で目立ったものはコチニールレーキで、試料表面の暗色化によるΔE値の上昇と、鉛丹の暗色化による著しいΔE値の上昇である。銀朱も変色が認められ10年後でΔEは5.0で、1年後の変化との差が大きかった。変化が見られなかったのは胡粉，緑青とべんがらで肉眼では殆ど認められない程度の変化で（ΔE1.0以下），これらの変化の傾向は、A環境に類似していた。なお、各試料は5種の素材に塗ったが、漆喰の変化が他の素材より少なく、特に銀朱が少なかった。

4) D環境（屋上暴露台設置）の図4は木と漆喰に塗布した試料の場合のみを示した。試料を設置後，1年目は全試料が測色可能であったが，1年目ですでにコチニールレーキ塗布の木素材はΔE24.39，どうさ引きの場合は55.00で著しく暗色化した。2年後には、雁皮，絵絹，どうさ引きの素材は、素材そのものが日光でぜい化して測定不可能になった。10年目まで測定

表5 NBS単位と感覚値の関係

ランク	N.B.S.単位	感覚的な表現
1	0 ～ 0.5	ほとんど認められない (trace)
2	0.5 ～ 1.5	わずかに認められる (slightly)
3	1.5 ～ 3.0	相当に認められる (appreciably)
4	3.0 ～ 6.0	著しい (much)
5	6.0 ～ 12.0	きわめて著しい (very much)

可能であった試料は、木と漆喰に塗布した試験片のみであった。この環境での特徴は、コチニールレーキの木素材に塗布した試験片と、漆喰に塗布した油煙は色材が消失して素材の地があらわれた。また緑青の場合のように、木素材に塗布したものは10年後の測定値が、 ΔE 12.27で、漆喰では9.08であったが、紺は木素材が ΔE 12.14、漆喰は23.89であった。

表6 各試料の環境別に見たNBS単位のランク

色 素	環 境	木	漆 喰	計	木・漆喰 ΔE の平均
銀 朱	A	3	3	6	2.15
	B	2	3	5	1.83
	C	4	2	6	2.35
	D	5 以上	5 以上		54.01
鉛 丹	A	2	2	4	1.47
	B	3	3	6	2.72
	C	5	5	9	18.75
	D	5	5		59.89
べんがら	A	3	3	6	1.41
	B	2	3	5	1.22
	C	2	2	4	0.98
	D	4	5 以上		6.89
黄 土	A	2	2	4	0.90
	B	3	2	5	1.90
	C	2	2	4	0.90
	D	5 以上	5 以上		23.38
緑 青	A	1	2	3	0.71
	B	2	2	4	0.95
	C	1	2	3	0.92
	D	5 以上	5 以上		10.68
群 青	A	3	2	5	1.53
	B	3	3	6	2.85
	C	4	2	6	2.50
	D	5 以上	5		21.93
紺	A	3	3	6	1.79
	B	3	3	6	2.18
	C	3	3	6	1.68
	D	5 以上	5 以上		15.74
鉛 白	A	1	2	3	0.61
	B	3	3	6	1.55
	C	2	2	4	0.85
	D	5 以上	5 以上		15.74
胡 粉	A	2	1	3	0.26
	B	3	3	6	2.04
	C	2	2	4	0.48
	D	5 以上	5 以上		15.00
油 煙	A	3	3	6	2.37
	B	3	3	6	2.50
	C	3	3	6	2.49
	D	3	5 以上		30.42

この環境で10年後の最低値は、木に塗布した油煙が ΔE 2.48, べんがらが3.94, 最高値は鉛丹を漆喰に塗布した場合で, 58.37であった。

3.2. ΔE 値で見た各色素の変色度合

2, 3の例外を除き, 供試色素は塗布した素材に関係なく, 色変化はほぼ一定していた。

□環境の木と漆喰の試料は, 現在でも測定可能であるからA, B, C環境の木。漆喰試料も併せて, その試験結果を供試色素の代表として以下に説明した。

1) 表5はアメリカ国立標準局 (National Bureau of Standard) でスコフィールドジャッドハンターによってつくられた α - β 系の等色差表色系より計算された ΔE の単位 (NBS単位) と, この値を感覚値の関係で示したもので, 厳密にはNBS単位はこの α - β 系を用いた色差式からの色差の単位であるから, 他の色差式 (今回は $L^*a^*b^*$ 系) からの ΔE には使えないが, 便宜上他の表色系を用いた場合にも用いられることがある。こころみに, 本実験の測定値を表5の5段階のランクを1~5に分類し, 各試料の測定値をこの枠にあてはめて表6 (コチニールレーキを除く) をまとめた。各素材のうち表中の数値が大きいものは変色が大きいことになる。変退色が少なかったと判定された色素は緑青であり, べんがらく胡粉く鉛白く黄土, 群青, 紺く銀朱く鉛丹の順に変退色が大きかった。(ただし油煙は漆喰塗布試料に異常があったため除いた)

表7 ΔE 値で見た各環境試料の変退色順位

木 の 場 合												(数値 ΔE)	
試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
A	油煙	銀朱	群青	紺	鉛丹	ベントラ	コチニール	黄土	胡粉	緑青	鉛白		
	2.45	2.13	1.92	1.92	1.72	1.58	1.37	1.09	0.77	0.52	0.37		
B	コチニール	油煙	群青	紺	鉛丹	胡粉	黄土	銀朱	鉛白	ベントラ	緑青		
	4.98	2.78	2.86	2.40	2.30	2.23	2.17	1.60	1.46	1.10	0.51		
C	鉛丹	コチニール	銀朱	群青	油煙	紺	黄土	ベントラ	鉛白	緑青	胡粉		
	23.52	10.38	4.02	2.70	2.43	1.69	1.15	1.06	0.88	0.64	0.36		
D	コチニール	鉛丹	銀朱	群青	黄土	鉛白	胡粉	緑青	紺	ベントラ	油煙		
	61.41	57.05	25.22	24.65	16.31	14.34	12.27	12.14	2.94	2.48			

漆 喰 の 場 合												(数値 ΔE)	
試料	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
A	油煙	銀朱	コチニール	紺	ベントラ	鉛丹	群青	緑青	鉛白	黄土	胡粉		
	2.28	2.17	1.81	1.65	1.23	1.22	1.13	0.90	0.85	0.70	0.46		
B	コチニール	鉛丹	群青	油煙	銀朱	紺	胡粉	鉛白	黄土	緑青	ベントラ		
	18.94	3.14	2.43	2.22	2.06	1.95	1.85	1.63	1.62	1.38	1.33		
C	コチニール	鉛丹	油煙	紺	群青	緑青	ベントラ	鉛白	黄土	銀朱	胡粉		
	10.13	3.98	2.55	1.55	1.40	1.20	0.90	0.81	0.73	0.68	0.58		
D	コチニール	鉛丹	銀朱	油煙	紺	黄土	群青	胡粉	鉛白	ベントラ	緑青		
	58.37	30.96	30.60	23.89	22.10	18.64	15.78	15.16	9.83	9.08			

2) 顔料別に各環境測定値の平均を検討した結果、各顔料間でつぎの特長があることが判った。但し、屋外暴露試料は変色が著しいため除外した。

・本実験で設定した4環境の測定値があまり変らなかった顔料……緑青、油煙

・光の影響をうけて変退色が大きかった顔料……鉛丹、銀朱

・湿気の影響をうけて表面色がやや異なる(濡れ色傾向)と考えられた顔料……胡粉、鉛白、群青、黄土、べんがら、紺

・屋外暴露で最も変退色が著しかった顔料……鉛丹、銀朱で(木、漆喰に塗布したコチニールレーキ、漆喰に塗布した油煙は色素消失。これは表面色素がほとんど消失したが、霜降り状に残留した)、べんがら>緑青>鉛白>胡粉はΔEが低かった。

・A環境(恒温恒湿)に置くことが望ましいと考えられる顔料……群青、鉛白、コチニールレーキ

・なお、屋外で直射日光を受けた場合、油煙は木素材ではΔE値は2.48であるが、漆喰の場合は50.60で大差が見られた。べんがら、紺も木素材の場合にΔEは低い、反対に緑青、群青は漆喰に塗った試料がΔEが低かった。これは素材表面と顔料粒子が接着面での付着の安定性が異なる結果ではないかと考えた。

表7に4環境の木と漆喰に塗布した試料のΔE値で見た顔料の変退色順位を示した。

3.3. ΔE値とマンセル記号の対応

色変化は主としてΔE値(数値)で評価したが、肉眼観察の色相の変化の説明が不充分であるから、木と漆喰素材のΔE値と測定したマンセル記号を対応して検討した結果を表8に示した。

表8 各試料のマンセル記号の変化とΔE値(10年後)

環境	素材	10年後のΔE	実験開始前マンセル記号	10年後マンセル記号
コチニール	木	1.37	4.7R 3.2/10.5	4.9R 3.2/10.7
	A 漆喰	1.81	4.4R 3.0/ 8.9	4.7R 3.0/ 8.3
	木	4.98	4.8R 3.1/10.4	4.0R 3.4/ 9.8
	B 漆喰	18.94	4.4R 3.0/ 8.9	1.6R 3.0/ 5.3
	木	10.38	4.8R 3.2/10.4	3.7R 3.8/ 8.3
	C 漆喰	10.13	4.4R 3.0/ 9.4	4.4R 3.8/ 8.0
	木		4.7R 3.2/10.5	
	D 漆喰		4.4R 3.1/10.0	
	木	2.13	7.4R 5.1/11.7	7.4R 5.1/12.2
	A 漆喰	2.17	7.2R 5.2/11.9	7.3R 5.2/12.4
	木	1.80	7.3R 5.1/11.8	7.5R 5.1/12.0
	B 漆喰	2.06	7.3R 5.2/11.9	7.2R 5.2/12.3
銀朱	木	4.02	7.4R 5.1/11.8	7.9R 4.8/11.2
	C 漆喰	0.68	7.2R 5.2/11.9	7.2R 5.1/11.8
	木	57.05	7.3R 5.1/11.8	8.3R 2.6/11.3
	D 漆喰	50.86	7.4R 5.1/12.1	1.1YR 3.5/2.2
	木	1.17	8.6R 5.9/14.3	8.7R 5.9/14.5
	A 漆喰	1.22	8.5R 6.0/14.5	8.5R 6.0/14.7
	木	2.30	8.7R 5.9/14.2	8.8R 5.9/14.5
	B 漆喰	3.14	8.5R 6.0/14.6	8.5R 6.1/15.1
	C 漆喰	33.52	8.7R 5.9/14.0	9.1R 6.8/ 7.7
	木	3.98	8.5R 6.0/14.7	8.9R 5.7/14.0
	D 漆喰	61.41	8.7R 5.9/14.1	0.1R 3.3/ 2.8
	木	58.38	8.7R 6.0/14.4	9.4R 3.8/ 3.5
鉛丹	木	1.58	7.9R 3.8/ 6.1	7.7R 3.9/ 6.5
	A 漆喰	1.23	7.6R 3.9/ 6.0	7.4R 4.0/ 6.1
	木	1.10	7.9R 3.8/ 6.1	7.7R 3.8/ 6.3
	B 漆喰	1.33	7.5R 3.9/ 5.9	7.2R 4.0/ 6.1
	木	1.06	7.9R 3.8/ 6.1	7.7R 3.8/ 6.3
	C 漆喰	0.90	7.7R 3.9/ 5.9	7.4R 3.9/ 6.1
	木	3.94	7.9R 3.8/ 6.2	9.0R 3.6/ 6.3
	D 漆喰	9.83	7.5R 3.9/ 5.8	6.7R 3.5/ 3.8
	木	1.09	7.8YR 5.3/8.1	7.5YR 5.4/8.3
	A 漆喰	0.70	7.5YR 5.2/7.9	7.3YR 5.2/8.0
	木	2.17	7.8YR 5.3/8.1	7.4YR 5.4/8.0
	B 漆喰	1.62	7.6YR 5.2/7.8	7.3YR 5.3/7.8
マンカウ	木	1.15	7.7YR 5.3/8.2	7.5YR 5.3/8.1
	C 漆喰	0.73	7.5YR 5.2/8.1	7.3YR 5.2/8.1
	木	24.65	7.7YR 5.3/8.2	9.4YR 4.0/4.7
	D 漆喰	22.10	7.0YR 5.4/8.7	6.7YR 5.2/5.1
	木	0.43	3.8G 5.3/ 5.9	4.0G 5.3/ 5.9
	A 漆喰	0.90	3.7G 4.9/ 6.3	4.0G 4.9/ 6.2
	木	0.29	3.7G 5.3/ 5.9	3.8G 5.3/ 5.8
	B 漆喰	1.38	3.8G 5.1/ 6.4	3.8G 5.1/ 6.2
	木	0.55	3.8G 5.3/ 5.9	3.8G 5.3/ 5.8
	C 漆喰	1.20	3.8G 5.1/ 6.3	4.1G 5.1/ 6.1
	木	12.27	3.7G 5.4/ 5.9	1.6G 4.8/ 4.1
	D 漆喰	9.08	3.8G 5.0/ 6.3	2.4G 4.8/ 4.7
群青	木	1.95	5.2PB 3.5/10.8	5.6PB 3.5/10.3
	A 漆喰	1.19	5.5PB 3.8/11.3	5.7PB 3.8/11.1
	木	4.59	5.2PB 3.5/10.5	5.4PB 3.5/ 9.4
	B 漆喰	2.23	5.5PB 3.8/11.2	5.7PB 3.8/10.6
	木	3.42	5.2PB 3.5/10.5	5.5PB 3.5/ 9.7
	C 漆喰	1.40	5.5PB 3.8/11.2	5.7PB 3.8/10.9
	木	25.23	5.2PB 3.5/10.6	3.7PB 3.4/ 4.6
	D 漆喰	18.64	5.5PB 3.5/10.9	5.4PB 3.8/ 6.5
	木	1.93	9.9P 2.0/ 1.7	2.1RP 2.0/ 1.9
	A 漆喰	1.62	7.2P 2.1/ 1.8	0.2RP 2.2/ 1.9
	木	2.40	9.6P 2.0/ 1.7	1.0RP 2.3/ 1.7
	B 漆喰	1.95	6.5P 2.2/ 1.8	9.8P 2.3/ 1.9
紺	木	1.53	9.6P 2.0/ 1.7	1.7RP 2.0/ 1.9
	C 漆喰	1.51	6.1P 2.2/ 1.8	8.8P 2.2/ 1.9
	木	12.14	9.8P 2.0/ 1.7	3.4PB 2.8/ 1.7
	D 漆喰	23.89	6.8P 2.2/ 1.8	8.4YR 4.0/ 1.1
	木	0.37	5.7GY 9.7/ 0.2	5.3GY 9.7/ 0.2
	A 漆喰	0.85	0.8GY 9.8/ 0.3	0.3GY 9.8/ 0.3
	木	1.46	5.4GY 9.8/ 0.2	0.2GY 9.6/ 0.3
	B 漆喰	1.63	9.5Y 9.8/ 0.3	0.8GY 9.7/ 0.5
	木	0.88	5.2GY 9.7/ 0.2	5.9GY 9.7/ 0.2
	C 漆喰	0.81	0.7GY 9.7/ 0.3	0.4GY 9.8/ 0.3
	木	16.31	4.6GY 9.8/ 0.2	0.1Y 8.1/ 0.9
	D 漆喰	15.16	8.6Y 9.7/ 0.4	1.7Y 8.1/ 0.6
鉛白	木	0.77	6.4Y 9.3/ 0.3	6.7Y 9.3/ 0.4
	A 漆喰	0.46	5.9Y 9.4/ 0.4	6.0Y 9.4/ 0.5
	木	2.23	5.5Y 9.3/ 0.3	5.0Y 9.3/ 0.6
	B 漆喰	1.85	5.5Y 9.4/ 0.5	4.8Y 9.3/ 0.7
	木	0.38	6.0Y 9.3/ 0.3	8.3Y 9.3/ 0.3
	C 漆喰	0.58	5.8Y 9.4/ 0.4	6.8Y 9.3/ 0.4
	木	14.43	0.7Y 9.3/ 0.3	0.8Y 7.5/ 1.1
	D 漆喰	15.78	5.6Y 9.4/ 0.5	1.4Y 7.8/ 0.7
	木	2.45	9.7RP 2.0/0.4	0.6R 2.0/ 0.9
	A 漆喰	2.28	7.2RP 2.1/0.4	10.0RP 2.1/0.8
	木	2.78	0.4R 2.0/0.4	1.1R 2.1/ 0.8
	B 漆喰	2.22	6.6RP 2.1/0.5	10.0RP 2.1/0.8
油煙	木	2.43	8.7RP 2.0/0.4	0.3R 2.0/ 0.9
	C 漆喰	2.55	5.3RP 2.0/0.4	9.6RP 2.1/0.8
	木	2.48	9.9RP 2.0/0.4	0.9R 2.0/ 0.9
	D 漆喰	50.60	6.4RP 2.0/0.4	0.8Y 6.8/ 1.8

1) コチニールレーキはA環境では最も変化が少なく10年後の ΔE 値は1.37で、マンセル記号では実験開始前4.7R-3.2/10.5から10年後には4.9R-3.2/10.7であった。C環境では ΔE が10.38で、マンセル記号は4.8R-3.2/10.4→3.7R-3.8/9.3に変化した。色

相はC環境でやや赤紫味に変化したが、明度、彩度には大きな差はなかった。

2) 鉛丹はA, B環境とも ΔE 値は小さく、マンセル記号にも変化はみられなかった。C環境で ΔE は33.52であり、マンセル記号8.7R-5.9/14.0が10年後

に9.1R-6.8/7.7に変わり、明度が上昇、彩度が低下してくすんだ。D環境では ΔE 61.41でマンセル記号は明度3.3, 彩度2.8でC環境の場合より更に黒ずんだ。

3) 緑青はA, B, C環境ともほとんど変化はみられず、D環境では ΔE 値が12.27で、マンセル記号は色相がわずかに黄味がかかり、明度、彩度は低くなってややくすんだ。

4) 群青はA, B, C環境ともほとんど変らず、D環境では ΔE 値が25.23で、マンセル記号の明度、色相は全く変らないが彩度が実験開始前10.6が10年後は4.6になってくすんだ。

5) 紺はD環境で10年後に ΔE 値12.14の変化をみたが、マンセル記号では明度、彩度の変化は見られず、色相が青紫寄りに変った。

6) 鉛白はA, B, C環境ともほとんど変らないが、D環境で色相が4.6GYから0.1Yになり、黄緑がかった白が、黄橙味の白に変化した。

表8のうち、変化が目立った試料についてD環境における10年後のマンセル記号の変化を、 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図に図示した。(図5, 6)

図5, 6で見られるように、明度、彩度とも低下し

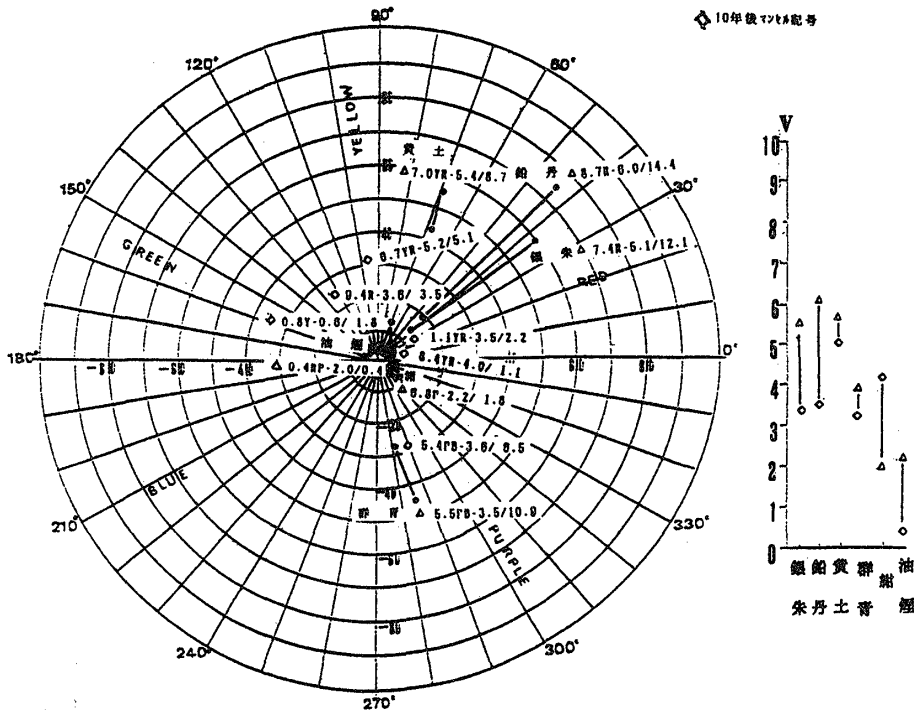


図5 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図上のマンセル記号の変化(10年後・D環境)(木の場合)

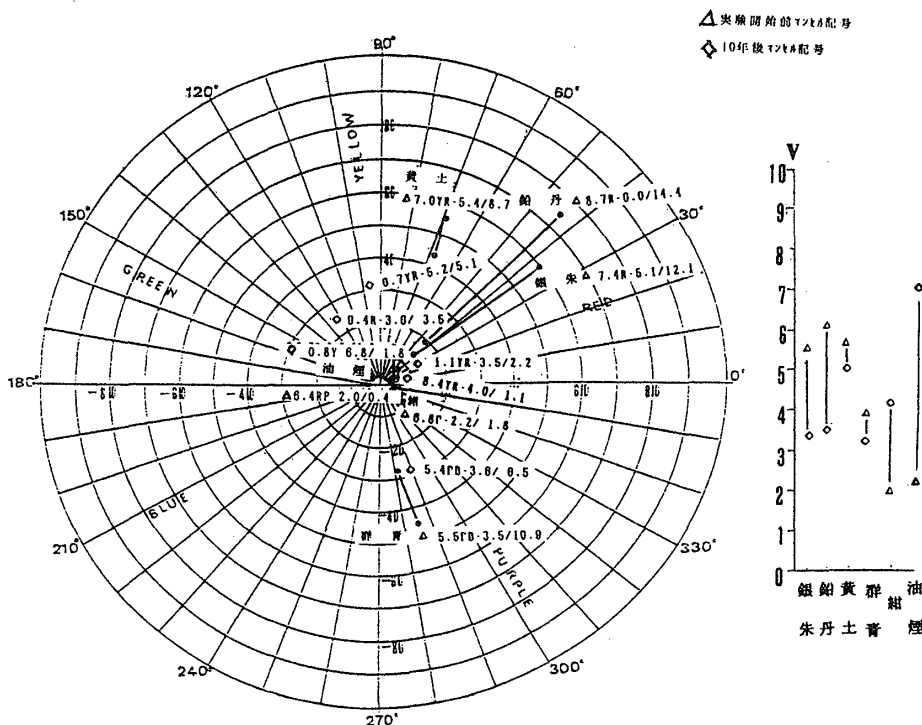


図6 $L^*a^*b^*$ 表色系色度図上のマンセル記号の変化(10年後・D環境)(漆喰の場合)

た鉛丹、紺は色相、明度の変化から紫味の色が黄赤系に変色し、明度もやや上昇の状態、さらに油煙は木素材塗布の場合は変化が少なく、漆喰の場合には色材が消失し、わずかに霜降り状に素材面に残っている表面を測色したため、処理前のマンセル記号6.4RP2.0/0.4(黒色)が0.8Y6.8/1.8(素材の黄味)に変わったなどの変化をみることができた。

4. まとめ

1. 設定した4環境に置いた試料片の変化の特徴は、A環境(恒温恒湿室内)では、試料の10年後の ΔE 値は最低が0.5以下で鉛白、胡粉、緑青、黄土が素材に関係なく色相が安定していた。最高値は油煙、銀朱の2.0前後で、わずかに色変化が認められる程度で、マンセル記号からも確認できた。

2. 温度はA環境と同じで、湿度79%のB環境では、わずかに黴を生じた試料(コチニールレーキ)の他は、 ΔE の最低値は緑青が1.0以下で最高値は鉛丹の3.0前後であり、他は1.0~2.5で、変化の傾向はA環境に類似していた。

3. C環境は、光の影響(間接光)と考えられるが、鉛丹、銀朱、コチニールレーキの変退色がみられ、マンセル記号からも明度、彩度が変化して表面色がくすみ、退色の状態がわかり、他の試料は ΔE の最低値0.5、最高値3.0であった。

4. D環境は、直射日光の影響で雁皮、絵絹、絵絹のどうさ引きは素材自身が損傷し、測色不能になったが、測定できた木、漆喰の試験片の結果から判別すると、 ΔE の最低値は、木に塗布した油煙が2.48、べんがらが4.0、最高値は漆喰に塗った鉛丹が58.37で大きな変化がみられた。

5. 以上1~4の結果からアルデシュやラスコー、ルフニャックの洞窟記録と考えあわせると、3万年~1万5千年の時間経過があったにもかかわらず、彩色画が残っていることは、洞窟内は気温の変化が少なく適切な湿度で、太陽光は遮断された環境であったことが想像された。本実験のA環境にみられた試験片の色の安定性から考えると、環境によっては顔料は非常に長い年月でも色を保持することができるであろうと想定できた。

6) B環境は79%の湿度で、高松塚古墳の発見当時の調査によれば、湿度98%で、確認された壁画の色は鮮やかにみえ(これは塗布した顔料のぬれ色の現象か)再度入室したときは少し色変りしていたと報告さ

れていた²⁾。実験結果では胡粉は、A、C環境に比べて約2倍以上の ΔE 値が測色され、これは吸湿のためではないか、しかし緑青と油煙はあまり変化が見られず、これは高湿度には影響されないものと考えた。

7) 本実験に用いた無機顔料は顕微鏡観察から岩石状にみられた緑青、群青は鉱物質、べんがら、黄土は泥状、鉛白、銀朱、鉛丹は金属質、油煙は微粒子状であった。紺、コチニールレーキは有機顔料であって、顔料の粒子の大小、比重、酸化或いは光線による影響などの、それぞれの性能が素材に塗布された状態にあられてくる。例えば岩石の緑青、群青は環境に支配されないが、群青は粒子が荒いので物理的に塗布面から脱落しやすい。金属質の銀朱、鉛丹は光線、酸化の影響で錆状で暗色化する。泥状のものは変色も少なく、素材との接着面で付着性が良い。油煙、コチニールレーキはD環境では各素材に塗布したコチニールと漆喰に塗布した油煙はとくに色素が昇華状態のように素材面から消失した。この状態はA、B、C環境では見られない現象であるから、試料が露光台でうけた太陽光の影響と考えられ、この点も確かめるために後日実験を試みた。この結果は次報で報告の予定である。環境によって昇華のような状態で消失するなど、顔料自体の変退色より塗布された素材と、展着剤も影響して、色の安定性が生じるものと思われた。この点から、古代人は洞窟画、壁画の素地や展着剤を工夫したであろうことが想定された。

8) 本実験では5種の素材を選んだ。素材別に考えると、顔料の色相に対する影響はほとんど考えられないが、塗布した顔料ペーストとの接着面の付着性と、例えば漆喰および木素材の吸湿性もやや影響すると考えられる結果がみられた。展着剤の効果については、これも補足実験を行なった。

9) マンセル記号を測定した結果では、微妙な色変化は解析できなかった。

10) 本実験で用いた顔料は、10年後にはそれぞれ状態が異っていた。光の影響で変退色した鉛丹、銀朱。実験で4つの環境の間で色の変化にほとんど差がなかった緑青、油煙。標準状態の環境におくことが望ましいと考えられた群青、鉛丹、コチニールレーキ。湿気の影響を受けて変色と測定されたと考えられる胡粉、鉛白、群青、黄土、べんがら、紺。さらに屋外において変退色が大きかった顔料は鉛丹、銀朱で環境にはあまり支配されず、色変化が少なかったものは緑青、べんがら、油煙(但し、D環境では素材面から消失し

た)であった。

なお、本研究は、'84年日本家政学会年次大会、'86年古文化財科学研究会大会、'88年古文化財科学研究会大会、'89年日本家政学会年次大会、'93年古文化財科学研究会大会に逐次口答発表を行った。また第1報の記載中に二、三の誤植が認められたので陳謝し、今回それらを訂正した。

最後に本研究をするに当りご協力いただいた東京都産業労働会館指導室中島健氏、またご指導ご協力いただいたスガ試験機株式会社常務取締役、製造部長木村哲也氏、実験に協力して下さいました下村夏姉と馬場由紀子姉に心から御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 例えば毎日新聞(1972年3月27日付朝刊記事)など
- 2) 小松原仁也他3名: 高松塚古墳彩色画の色彩の検討——模写壁画の測色データを通じて、色彩研究2-13(1989) VOL.36 No.2
- 3) 山崎一雄: 古文化財の科学, 思文閣(1987) P6~19, P62~74
- 4) "BEHOLD THE STONE AGE" TIME誌 P32-42(1995-2/13)
- 5) DOUGLAS MAZONDWICZ, 田口実訳: 世界の洞窟壁画—石器時代からの声—, 佑学社(1979)
- 6) 森本哲郎: タッシリ・ナジェール遺跡との対話図, 平凡社(1976)
- 7) 登 健吾他1名: 敦煌への道, 日本放送出版協会(1978) 60~169
- 8) 見城敏子他1名: 変退色防止の基礎的研究, そのI 色材協会誌37(1964) P133~138
- 9) 屈健軍他: 敦煌莫高窟における大気降塵が壁画等に与える影響に関する基礎的研究, 古文化財の科学VOL.37(1992) P29~35
- 10) 赤池照子他2名: 顔料の色変化に及ぼす環境の影響第一報, 日本色彩学会VOL.9 No.3(1985) P20~29
- 11) 近藤一夫監修: 染色の科学, 建帛社(1977) P15~16

(受付日: 1995年11月16日)

著者紹介



あかいけるこ
赤池照子

昭和6年8月9日生
東京家政大学, 被服専攻, 昭和29年3月卒
東京家政大学, 服飾美術科, 色彩意匠学研究室助教授
日本家政学会, 服飾美術学会, 色彩教育研究会, 国際服飾学会, 文化財保存修復学会(前古文化財科学研究会)



きとう まさ
佐藤 雅

昭和13年11月5日生
東京家政大学, 被服専攻, 昭和36年3月卒
東京家政大学, 服飾美術科, 色彩意匠学研究室助手
日本家政学会, 色彩教育研究会, 国際服飾学会, 文化財保存修復学会(前古文化財科学研究会)



うらべすみこ
ト部澄子

大正13年1月9日生
東京女子専門学校, 昭和19年9月卒
東京家政大学名誉教授, 繊維学会, 繊維製品消費科学会, 文化財保存修復学会(前古文化財科学研究会)