

# 美術品の劣化と保存に関する 包括的理論と方法論の確立

-不可逆過程の熱力学に基づく-

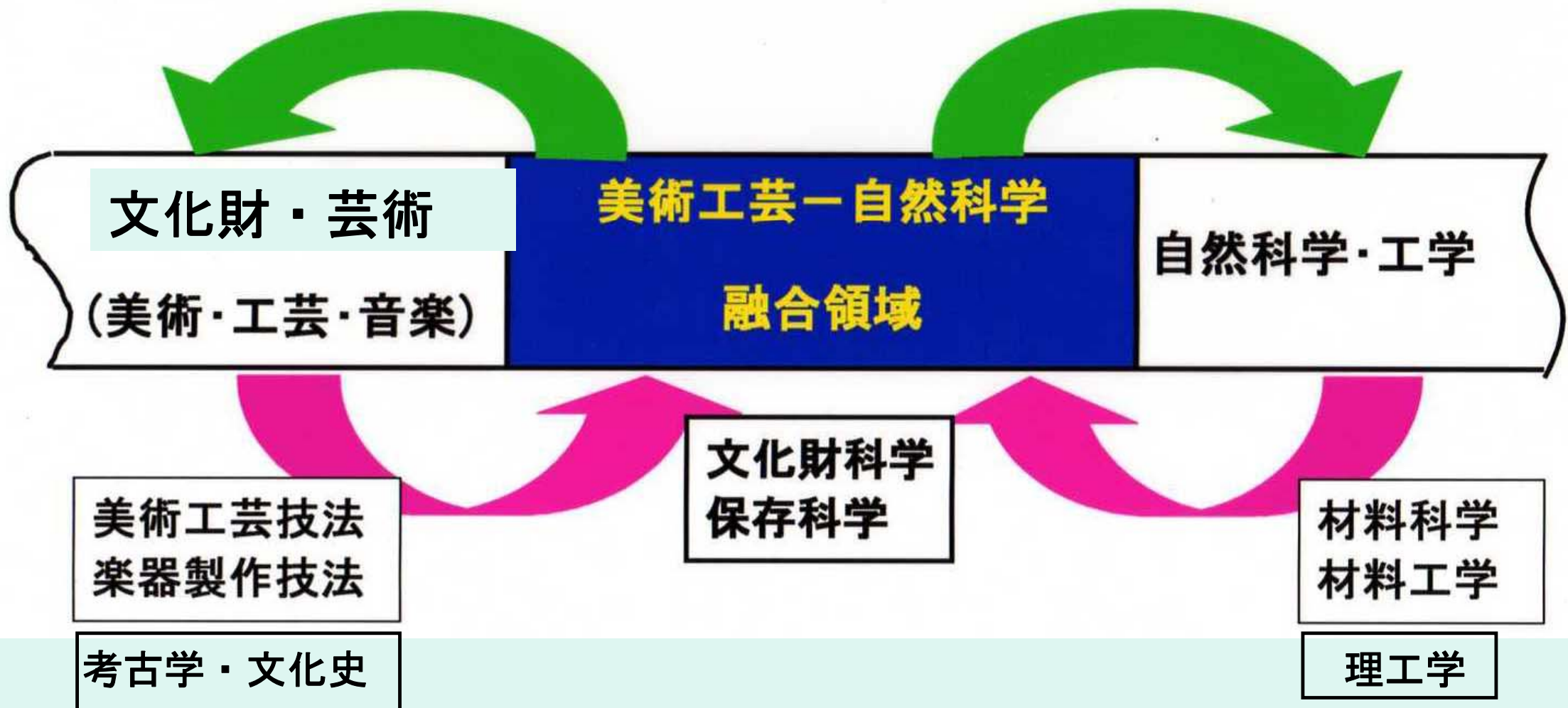
東京芸術大学美術研究科

北田正弘

# 文化財分野の自然科学的課題

- (1) 個別課題だけで、全体の自然科学的体系が  
確立されていない(基礎学問の確立)
- (2) 全体像を把握することで問題点、新しい課題、  
新しい保存技術等を見出すことが必要
- (3) 学術・技術水準を高め、先端材料科学の積極的  
導入による水準の向上が必要
- (4) これらに基づく創造的研究とこれを発展させた理  
論の体系化と技術開発の推進

# 文化財・芸術と自然科学融合領域の創成



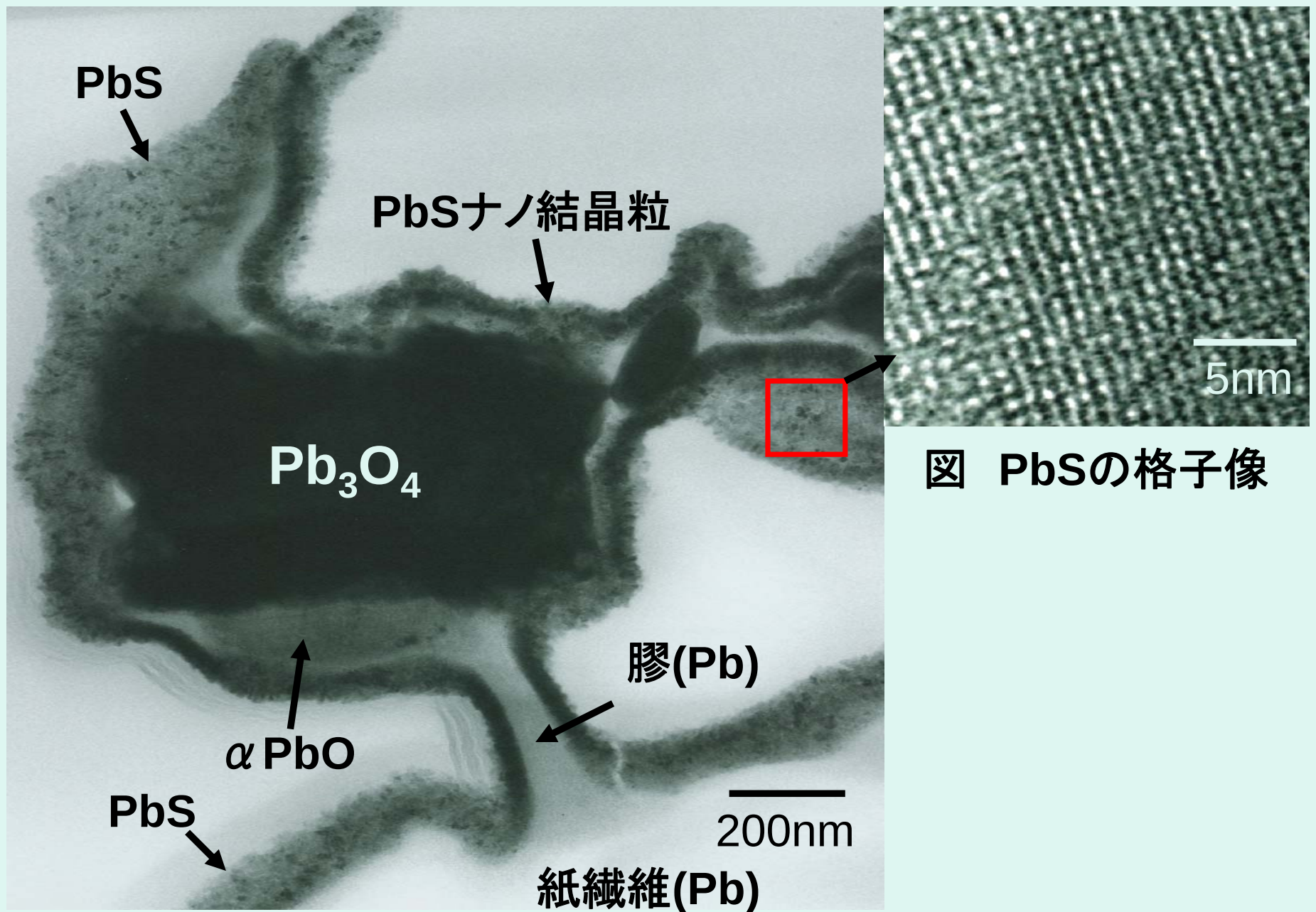


図 PbSの格子像

図 鉛丹黒化の原因物質の解明(ナノ科学の成果)

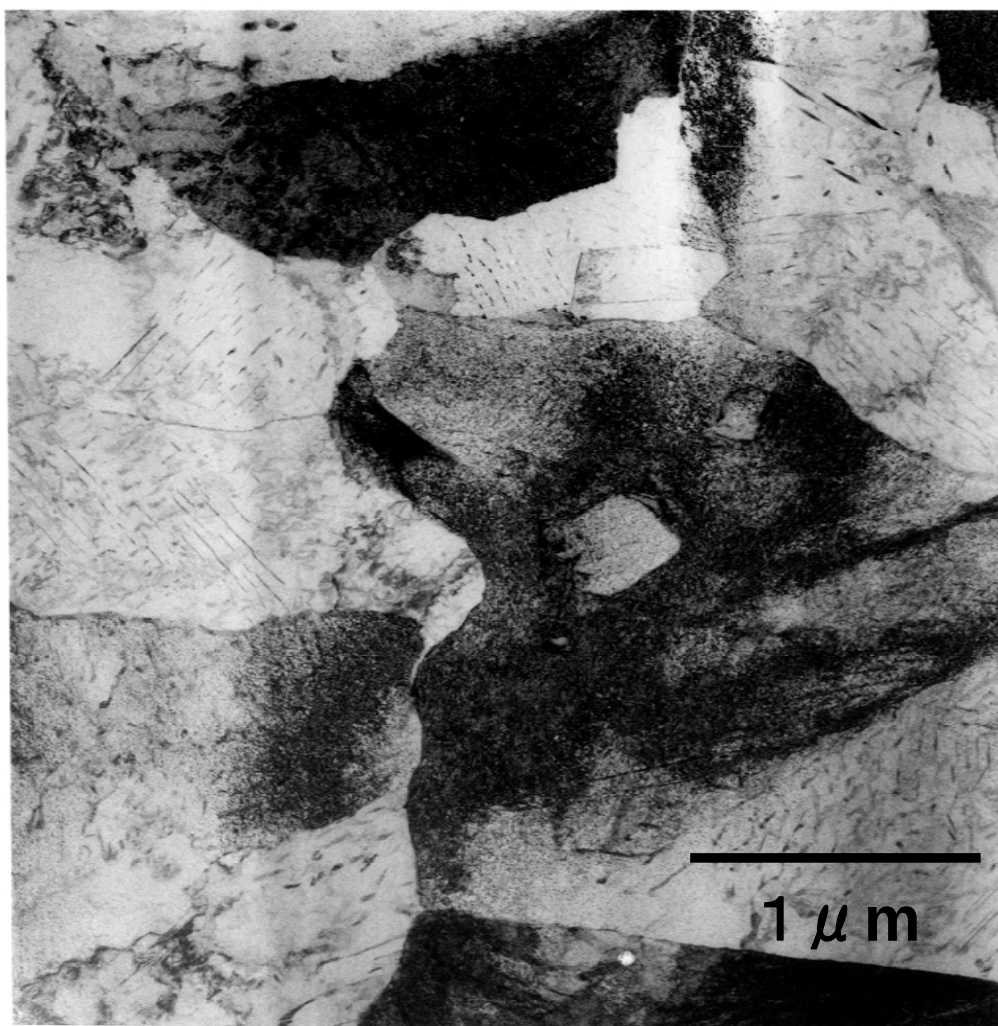


図 日本刀に見られる超鉄鋼組織  
(先端材料科学への寄与)

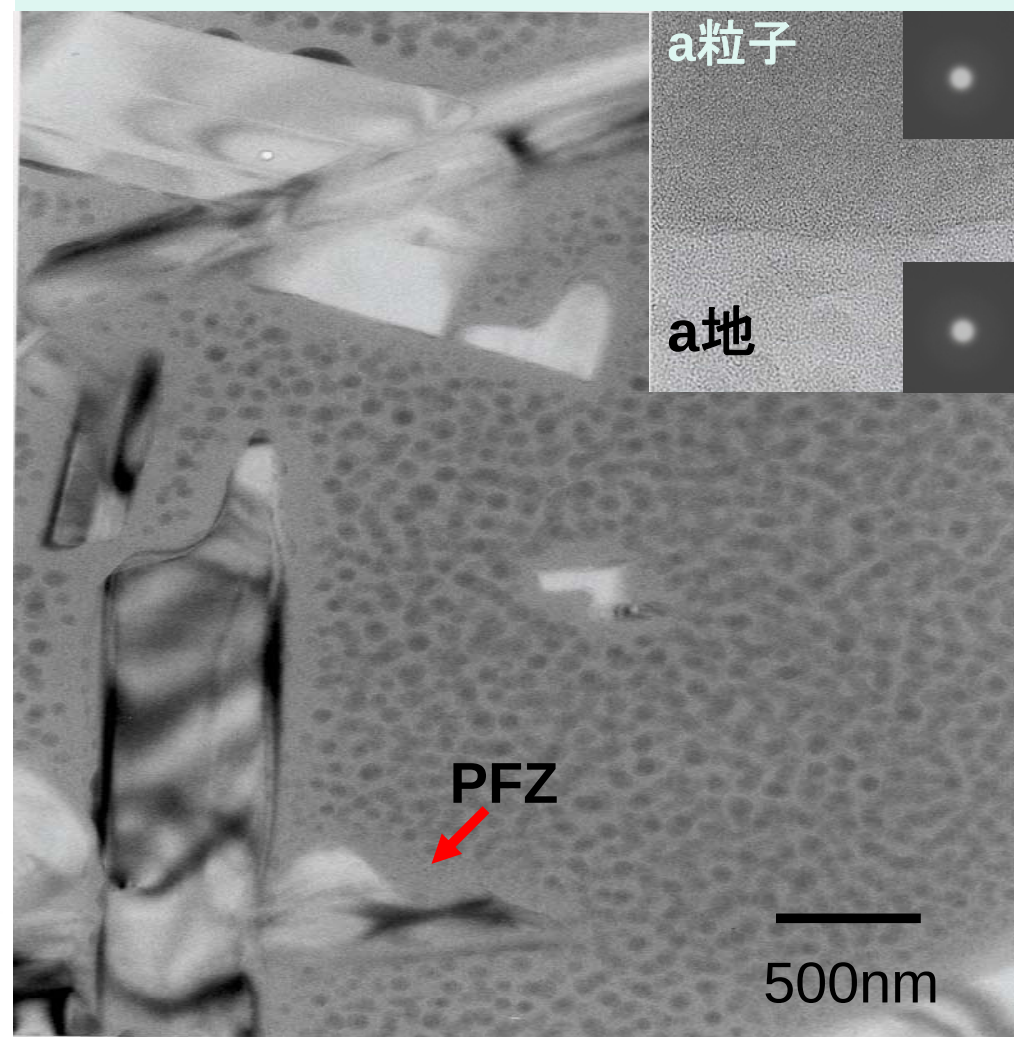


図 初期伊万里焼のCo青釉薬における  
アモルファス(a)地からアモルファス・  
ナノ粒子の析出(新現象の発見)

# 研究・技術的課題

- (1) 貴重な文化財保存に代表される保存科学研究と技術の世界的遅れ、**高度の専門家の育成**
- (2) 従来のままの**学問体系**ため、関連分野の自然科学的な学術水準が十分でない  
(世界的にオールド・サイエンスの状態にある)
- (3) **文化財は物質からなるが、物質科学的な基礎研究**が行われていない
- (4) 高水準の**研究者交流**がなく、情報公開が不十分
- (5) 人類あるいは国民財産保全の視点に欠ける

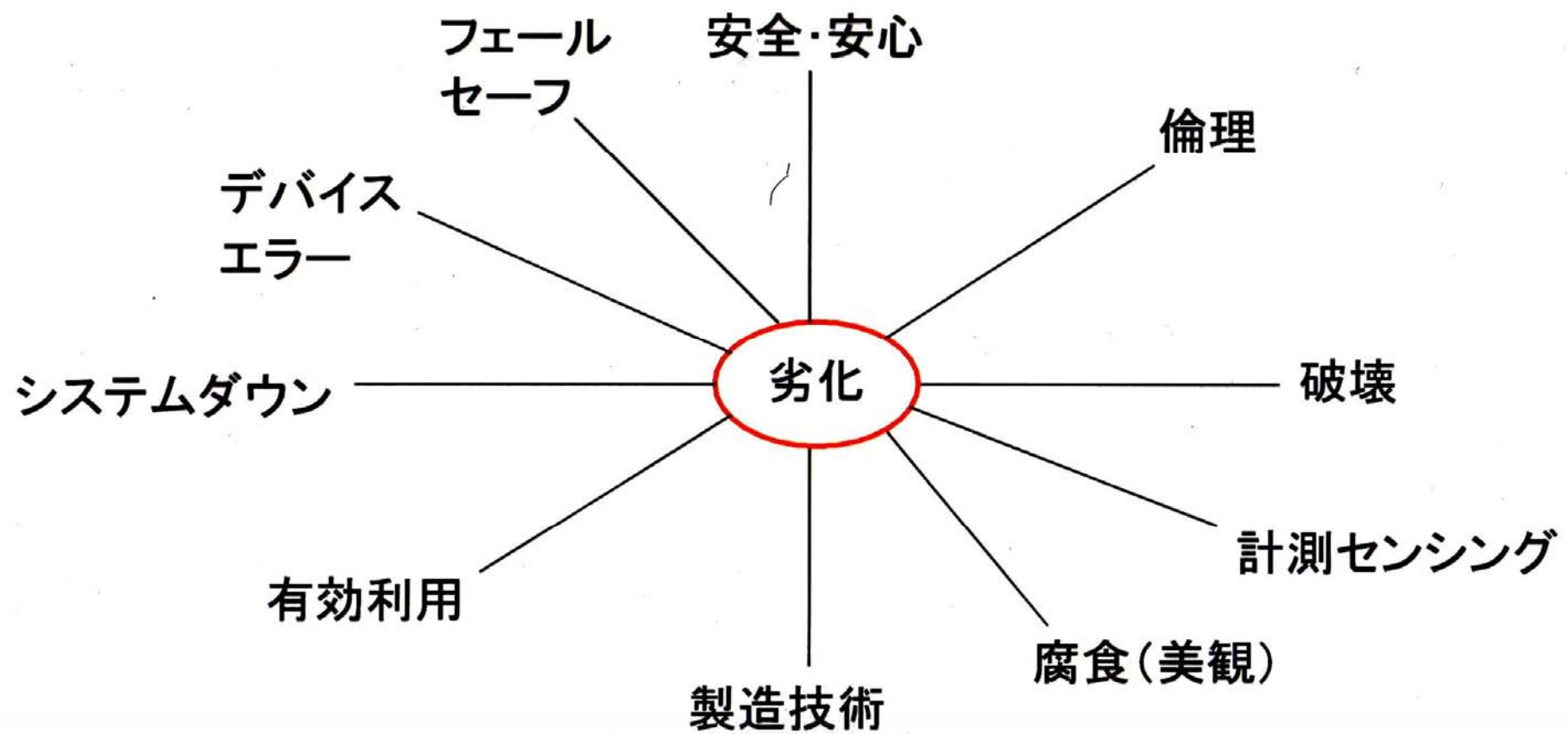


図 劣化を取り巻く諸課題

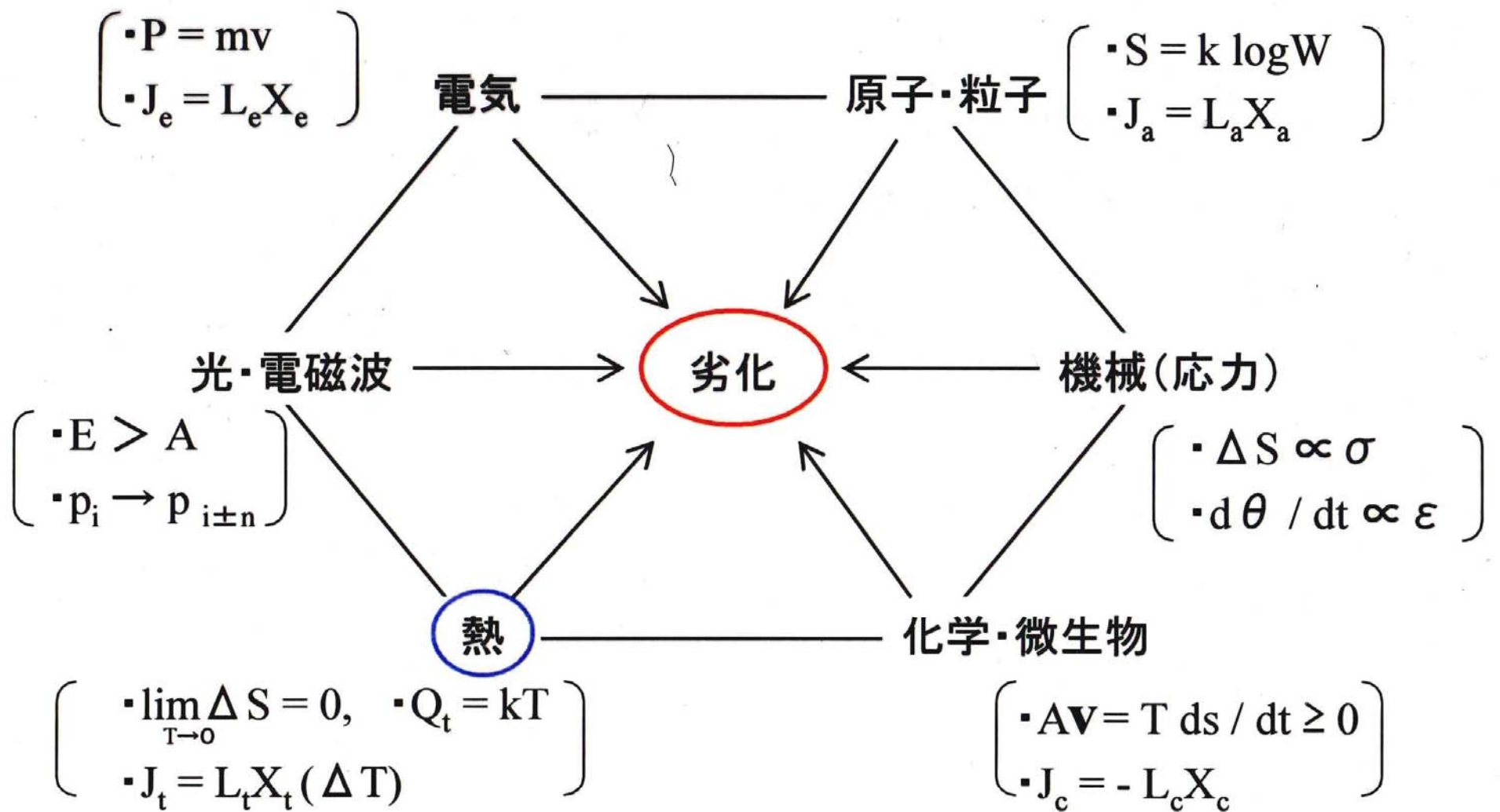


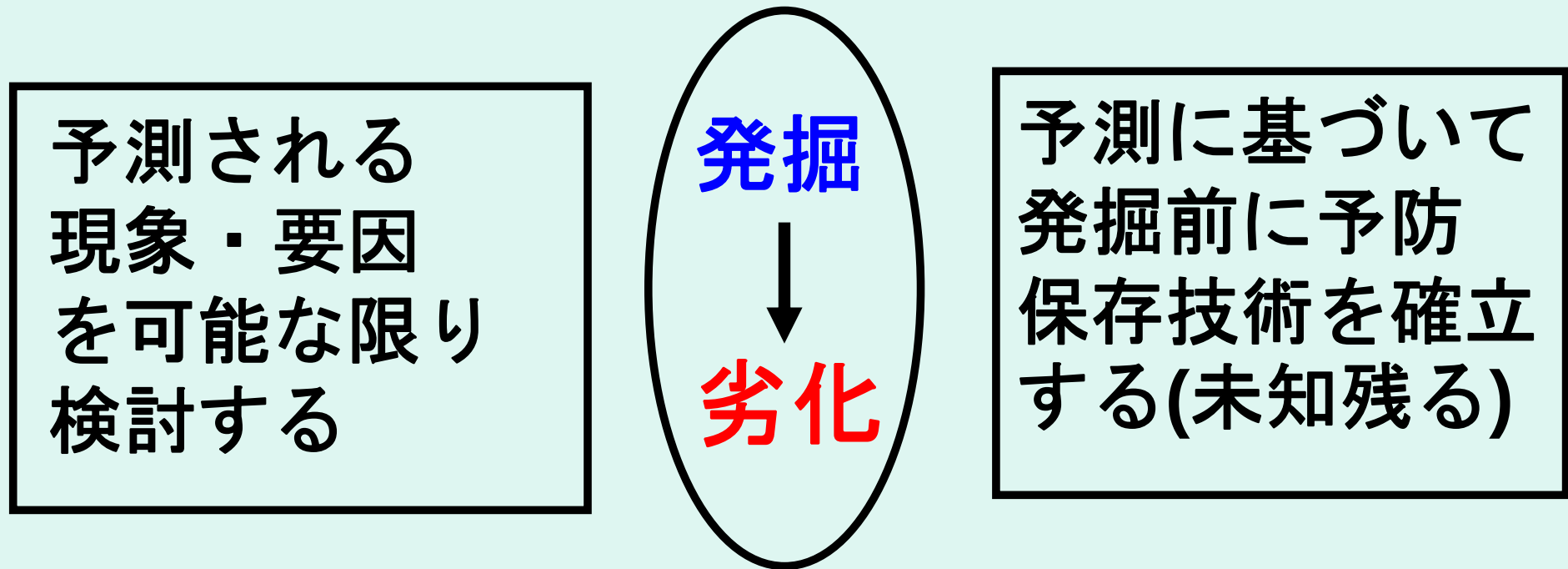
図 物質の劣化と物理量との関係

# 実際の劣化要因・事故要因

- 予測した要因以外の現象によることが多い  
⇒ 思いも付かなかった  
⇒ 物理・化学・生物学的要因の十分な検討
- 複数の現象が関与していることが多い  
⇒ 単純な劣化試験では見出せない
- 複数の現象が熱力学的に繋がっている(連結あるいは協同現象)ことが多い  
⇒ 現象論的な解析(現象方程式の $L_{ij}$ )  
$$J_i = L_{ij} \cdot X_j$$
  
⇒ 自然劣化と模擬実験の比較解析  
⇒ 逐次反応的現象の解析(初期⇒中期⇒後期)

# 予防保存科学の導入

- ・知られている要因以外の現象による劣化を予め考える科学(予防保存の科学)



# 劣化に関する基本的な問題

- ・生体を除くあらゆる物質の変化は**不可逆な過程**である
- ・この過程を正確あるいは完全に記述できるのは、不可逆過程の熱力学
- ・基本的学問として、文化財の劣化を不可逆過程で定量的に把握することが必要
- ・その指標として、**エントロピー**を考慮する

# エントロピー生成速度・ $\Delta S/dt$

- $\Delta S/dt \propto A \cdot d\xi/dt = Av > 0$

A:化学親和力、 $\xi$ :反応座標、t:時間、v:反応速度

- A と v の一般的関係

$A > 0$ で  $v > 0$ ,  $A < 0$ で  $v < 0$ ,  $A = 0$ で  $v = 0$

- 複数(i)の反応が起こるとき

$$\sum A_i V_i \geq 0$$

- 単一の反応では起きない反応が起こる、すなわち、

$A_1 V_1 > 0$ ,  $A_2 V_2 < 0$  であっても、

$A_1 V_1 + A_2 V_2 > 0$  であれば  $A_2 V_2 < 0$  は起こる

# 微小生物の関与する劣化

- ・黴、菌などの微小生物、動植物が関与する場合の熱力学的影響
- ・生物自体のエントロピーは  $-\Delta S$
- ・生物に影響を受ける絵画等は  $|\Delta S|$  の影響を受ける。  
一般の劣化に対して、

$$\Delta S + |\Delta S|$$

$A_v$ で表すと、

$$A_1 V_1 + |A_2 V_2|$$

- ・  $|\Delta S|$  あるいは  $|A_2 V_2|$  による劣化は短時間で最大値を示し、劣化率100%に近くなる

# 劣化実験等の課題

- $A_1V_1 + A_2V_2 + \dots > 0$ の計算と実験、および  $A_1V_1$ 、 $A_2V_2$ 等の個別実験
  - $A$ の研究:  $A = (A_1 + A_2 + A_3 \dots, A_1A_2A_3 \dots)$
  - ただし、実験室的な劣化試験だけでは実際の現象を解明できないことが多い
  - 自然環境における劣化試験(~実証実験)
  - 自然環境試験と実験室試験の突合せ
- これらの解析による劣化要因の解析

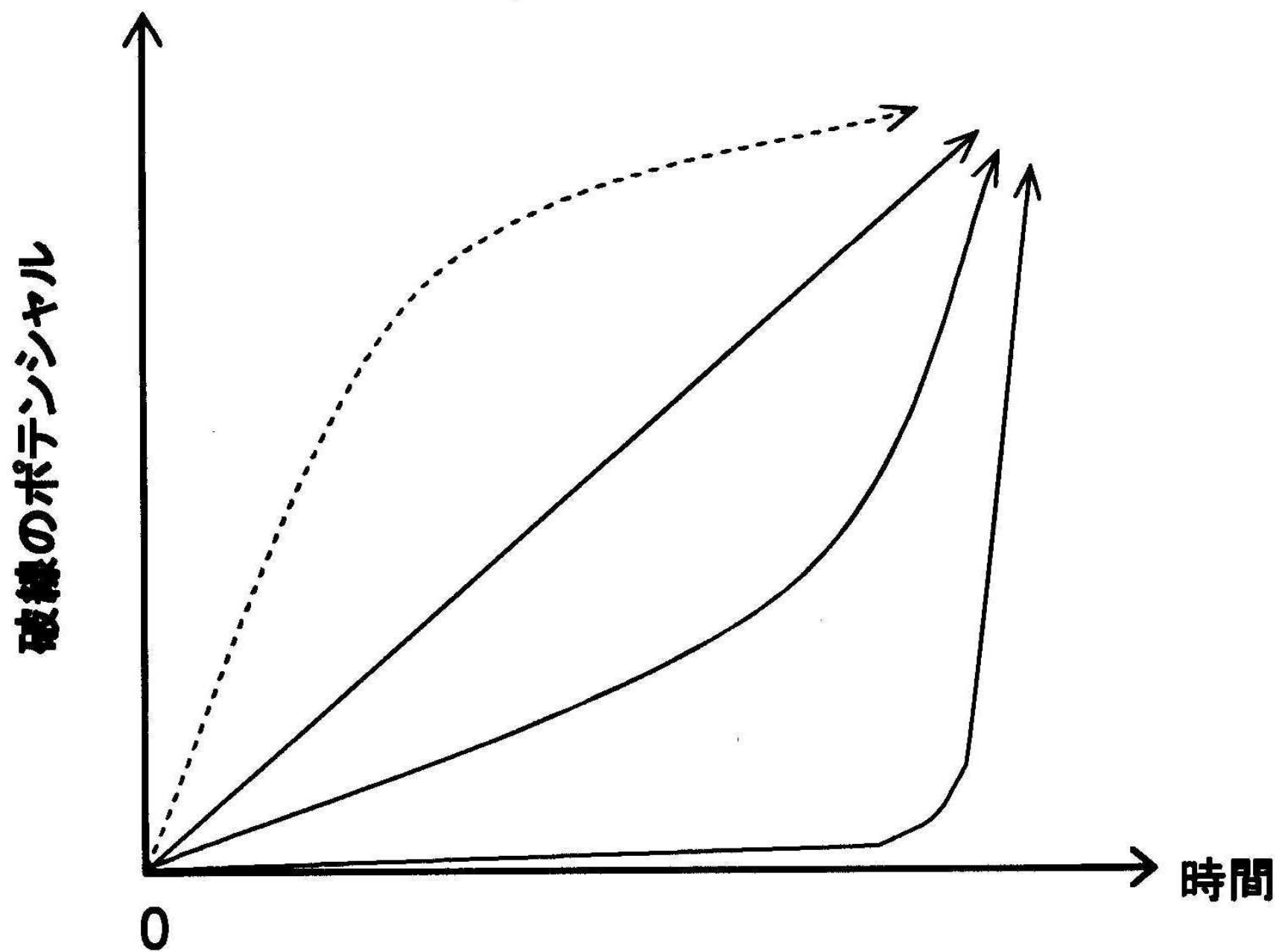


図 破壊ポテンシャルのモード

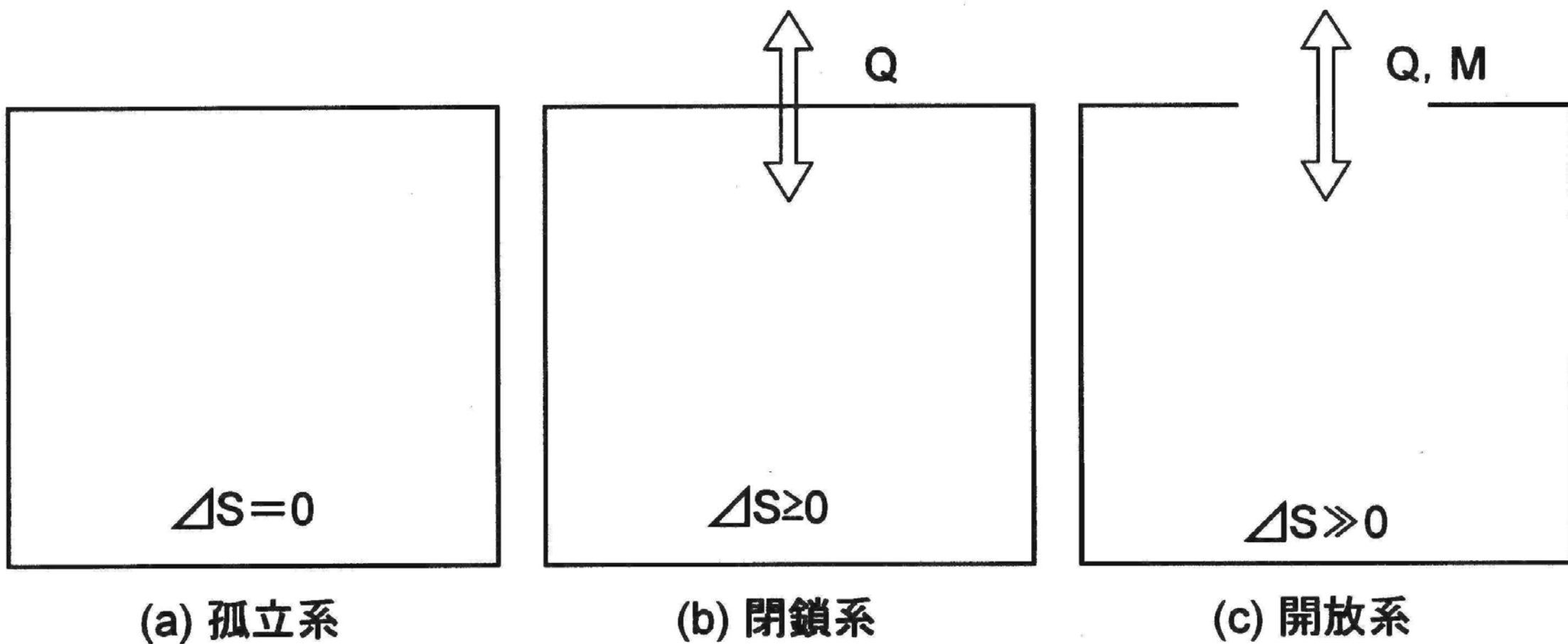


図 主な熱力学系     $Q$ : 熱,     $M$ : 物質

# 保存環境の熱力学的クラス(レベル) の提案と適用

- 保存・保全環境を熱力学的に段階分類する
- 分類の基本はエントロピー生成量の多少
- エントロピー生成量( $\Delta S$ )が多いほど大きなクラス(レベル)番号を与える
- クラス番号( $n$ )が大きいほど  $\Delta S$  は多い  
すなわち、

$$\Delta S_{n+1} > \Delta S_n$$

# クラス(レベル)分類案

- n=1: 孤立系  $\cdots \int \Delta S \cdot dt = 0$  または  $\Delta S/dt = 0$
- n=2: 準孤立系  $\cdots \pm Q \sim 0, \Delta S/dt \geq 0$
- n=3: 閉鎖系  $\cdots \pm Q > 0, \Delta S/dt > 0$
- n=4: 準閉鎖系  $\cdots \pm Q > 0, \pm M \sim 0, \text{ 全上(以下全)}$
- n=5: 中間系  $\cdots \pm Q > 0, \pm M \sim > 0,$
- n=6: 準開放系  $\cdots \pm Q > 0, \pm M > 0,$
- n=7: 開放系  $\cdots \pm Q \gg 0, \pm M \gg 0, \pm M_p \gg 0,$
- n=8: 生体開放系(1)  $\cdots \pm Q \gg 0, \pm M \gg 0, V_p > 0, M_l > 0$
- n=9: 生体開放系(2)  $\cdots \pm Q \gg 0, \pm M \gg 0, M_l \gg 0$
- n=10: 超開放系  $\cdots \pm Q \gg 0, \pm M \gg > 0, M_l \gg > 0$

ここで、Q:熱、M:物質、M<sub>l</sub>:物質損失、V<sub>p</sub>:バイオ・プロダクト

# 保存環境でクラスを模擬した実験の例(北田)

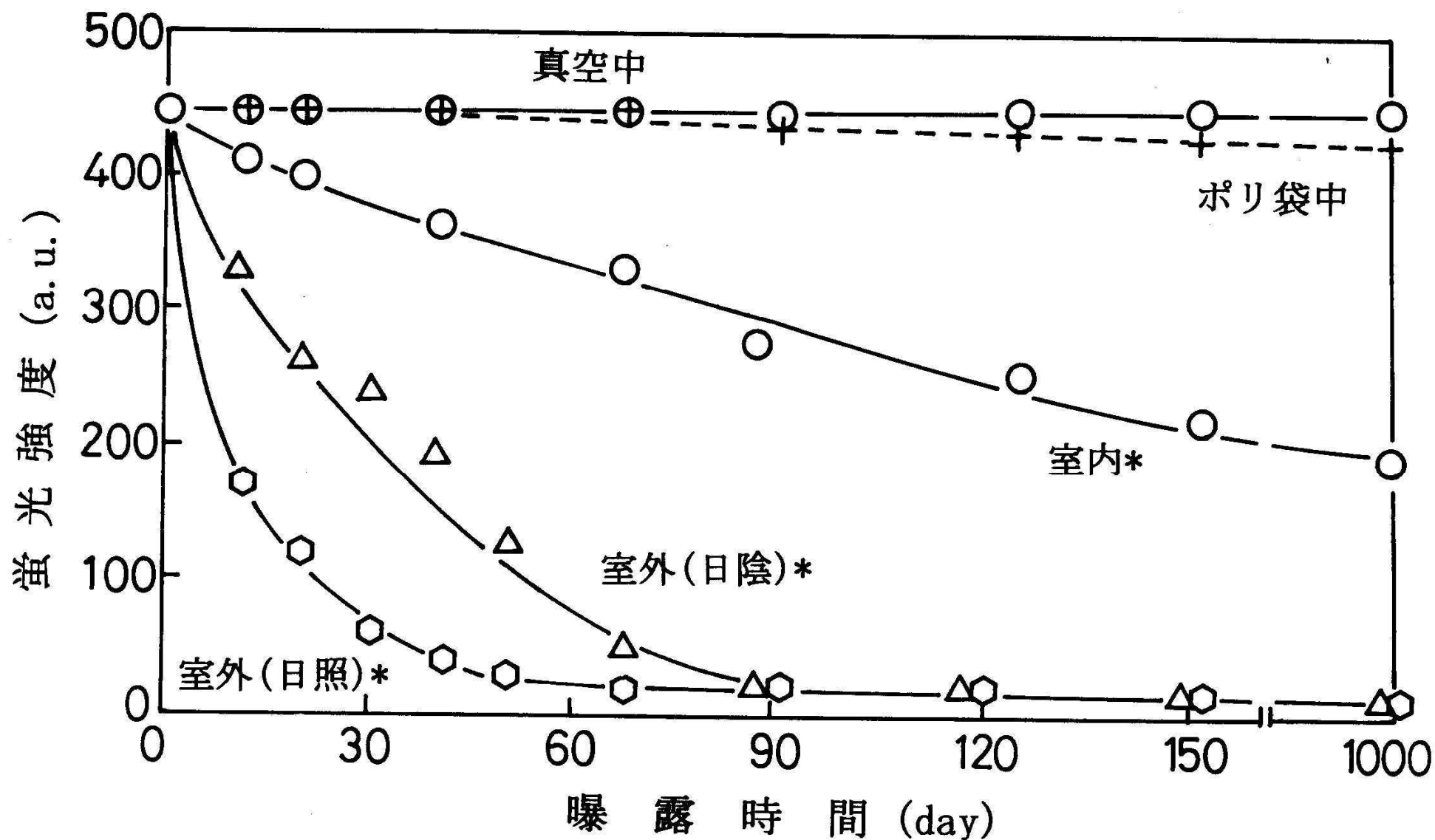


図 新聞用紙の大気曝露劣化と環境依存性

\* 東京郊外

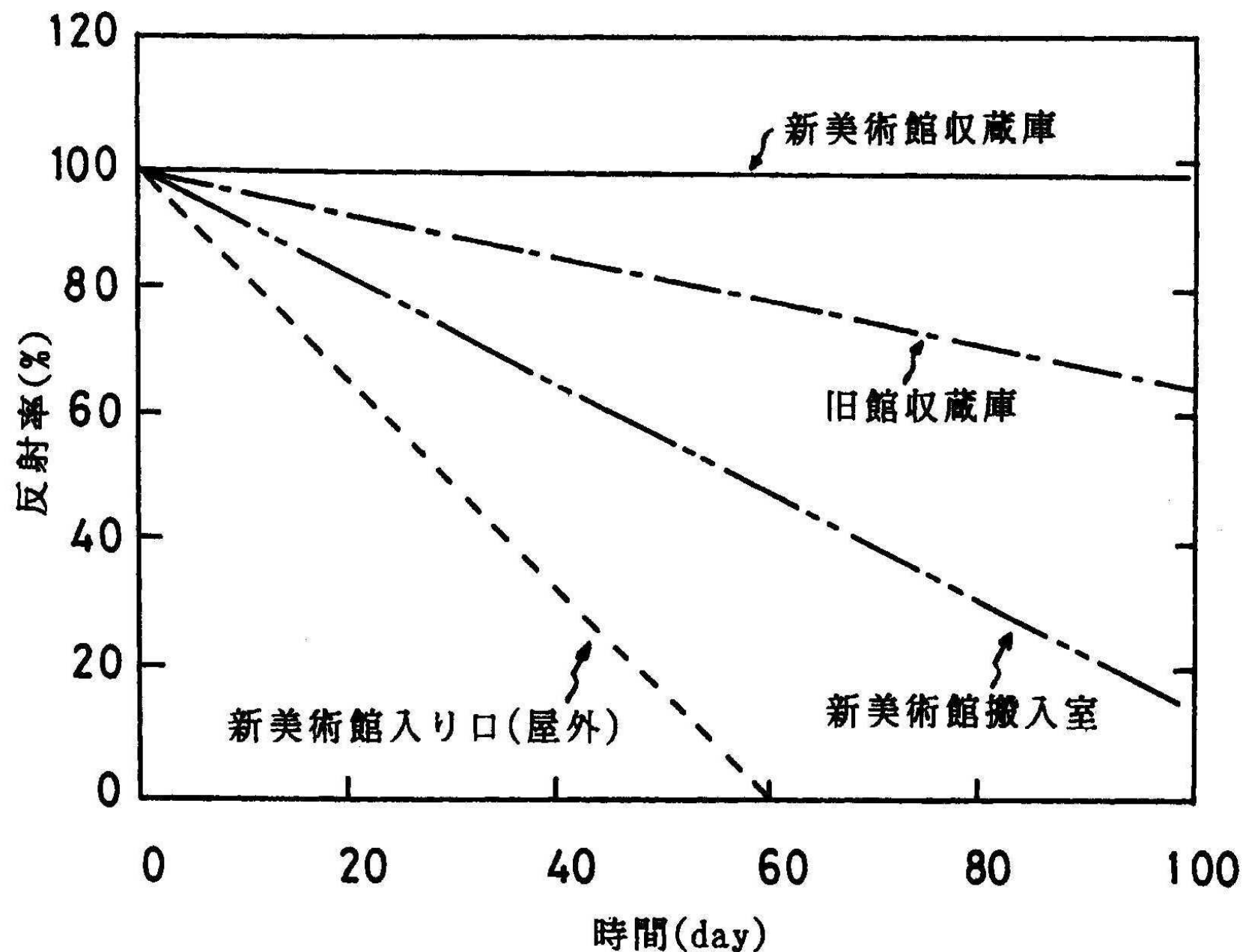


図4 Ag膜反射率(390–790 nm : Al膜100%標準)の大学美術館における放置場所依存性(1999年)および旧収蔵庫との比較(1998年 北田)

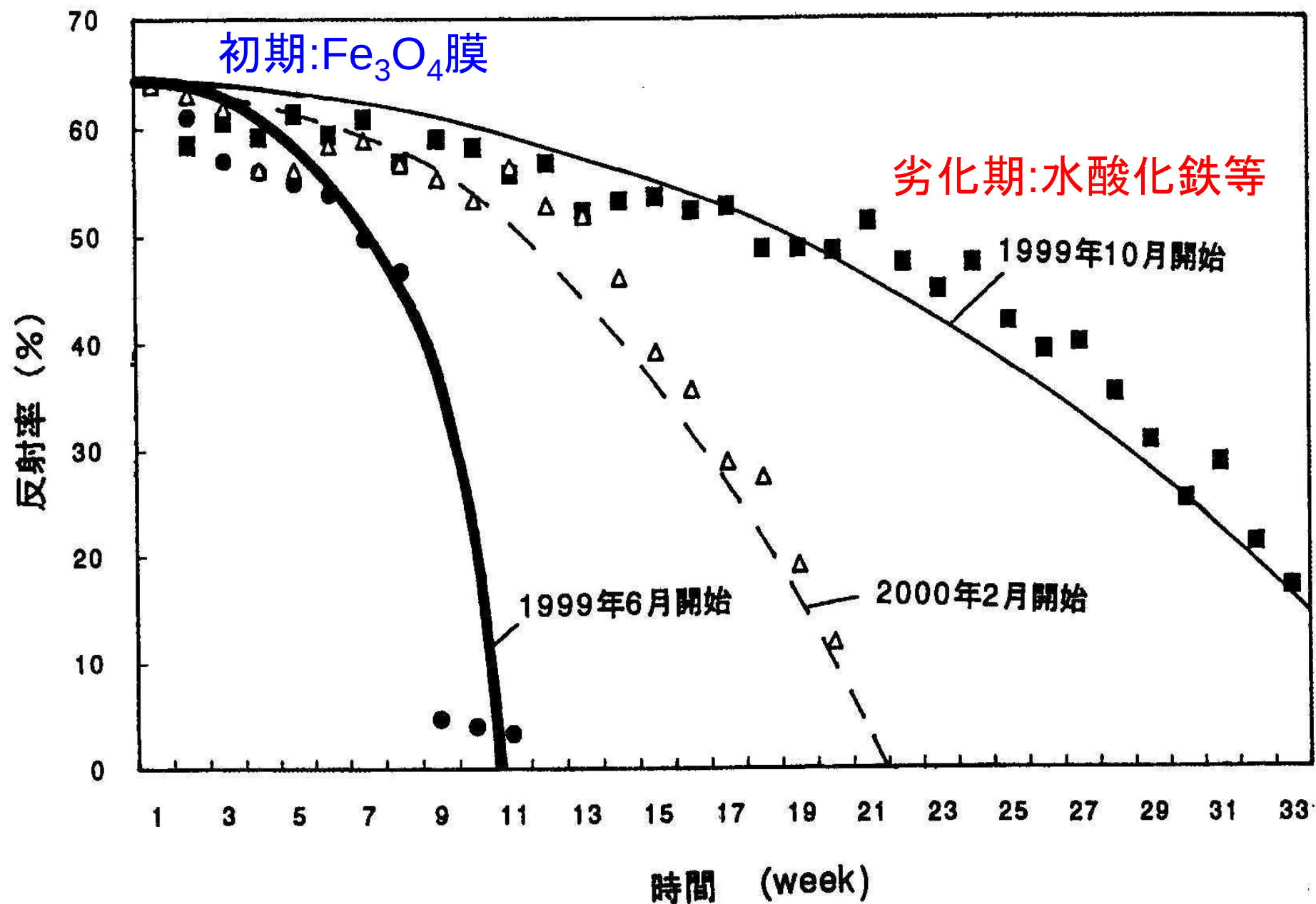


図 8 屋外（東京芸術大学上野キャンパス内美術館軒下，地上 2 m）に放置した Fe 膜の反射率（390－790 nm：Al 膜 100%標準）の変化（北田）

# エントロピー指標

厳密な  $\Delta S$  の値を求めることは難しいので、  
反応速度  $d\xi/dt$  を相対指標とする

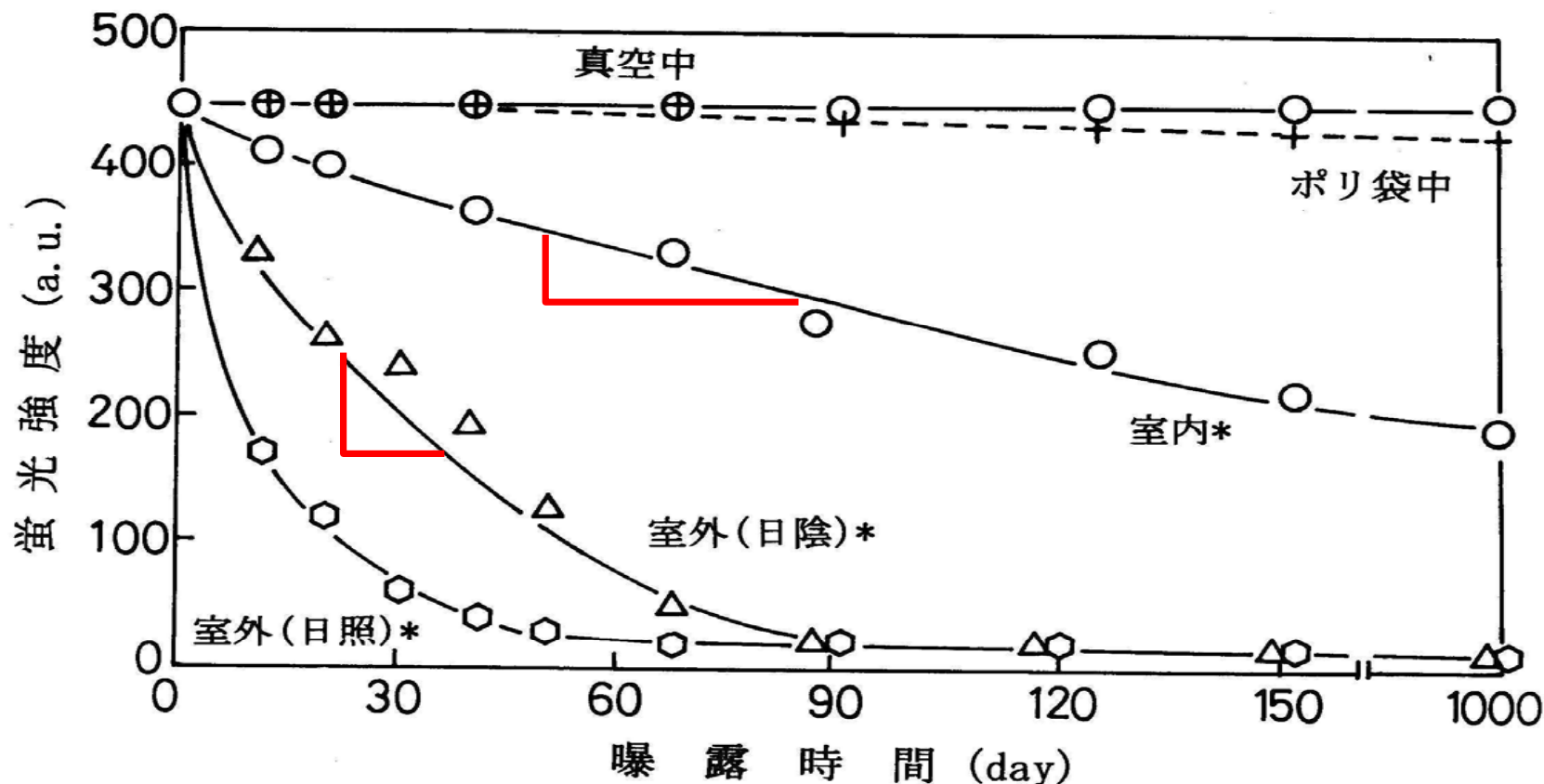


図 新聞用紙の大気曝露劣化と環境依存性

\* 東京郊外

# クラス(レベル)分類を基礎にした重要な課題

-発掘前にシステマティックに立てる全体計画-

(1)発掘前に発見文化財の価値を予測する

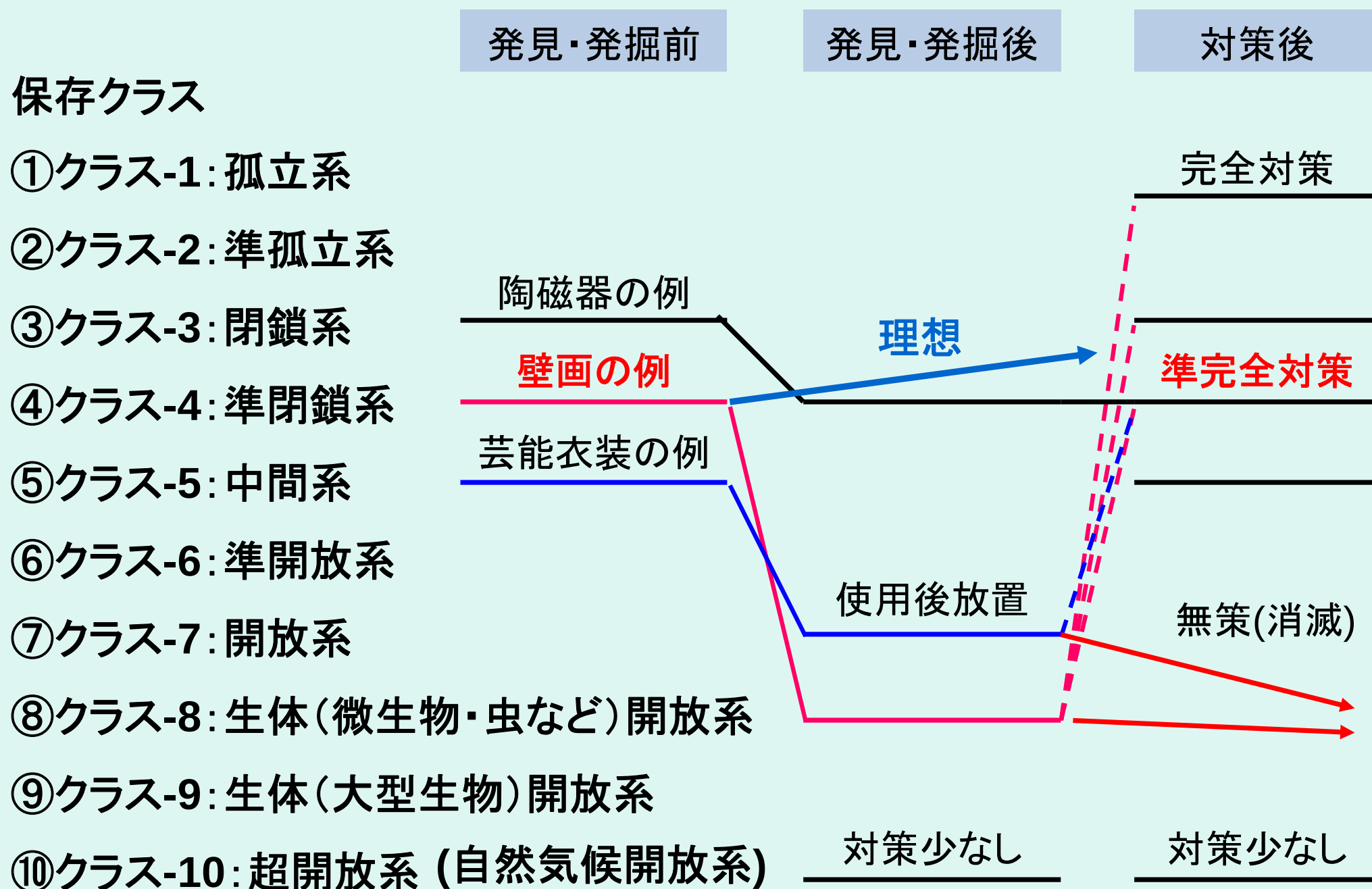
(2)発掘前に保存クラスを予測する

(3)予測と発掘品に基づいて、発掘後の短時間  
保存のクラスを決め、長期計画を立てる

(4)永久保存(長時間)のクラスを指定する

(5)指定に従い、最善の保存法を確立する

# 保存環境・発見・発掘から保存対策までのクラス変化



# 高松塚古墳壁画の問題点

- (1)発掘状態での自然科学的状态分析が不十分で、保存の計画も不十分であった
- (2)非常に美しい状態で保存されたと強調され、劣化についての分析結果を十分に示さなかった
- (3)実際は初期状態(100%)の30-40%の保存状態であり、発掘時にすでにかかなり劣化していた
- (4)発掘前、発掘後、永久保存の全体計画に欠け、これらについて自然科学的検討をしなかった
- (5)このため、解体・移転保存などで説得力ある自然科学的理由を早期に示せなかった



発掘時の壁画の一部(便利堂撮影の印刷資料による)



図 発掘時の劣化部分の解析例  
黒塗:上着の顔料逸失部、  
斜線:上着の顔料劣化部

# 美術工芸品・遺産等の劣化度

- 美術工芸品を保存あるいは保全するためには、現在の状態を把握することが不可欠だが、これまで十分に行なわれていない
- 把握の方法は数値的に行なう
- 全体あるいは領域ごとに算出する(マトリックス法)
- 数値に基づいて保存環境・修復等を決定する
- 修復等では前後の数値変化を予測する
- 修復後の新しい数値を算定する  
(旧数値+新数値等の評価もあり)

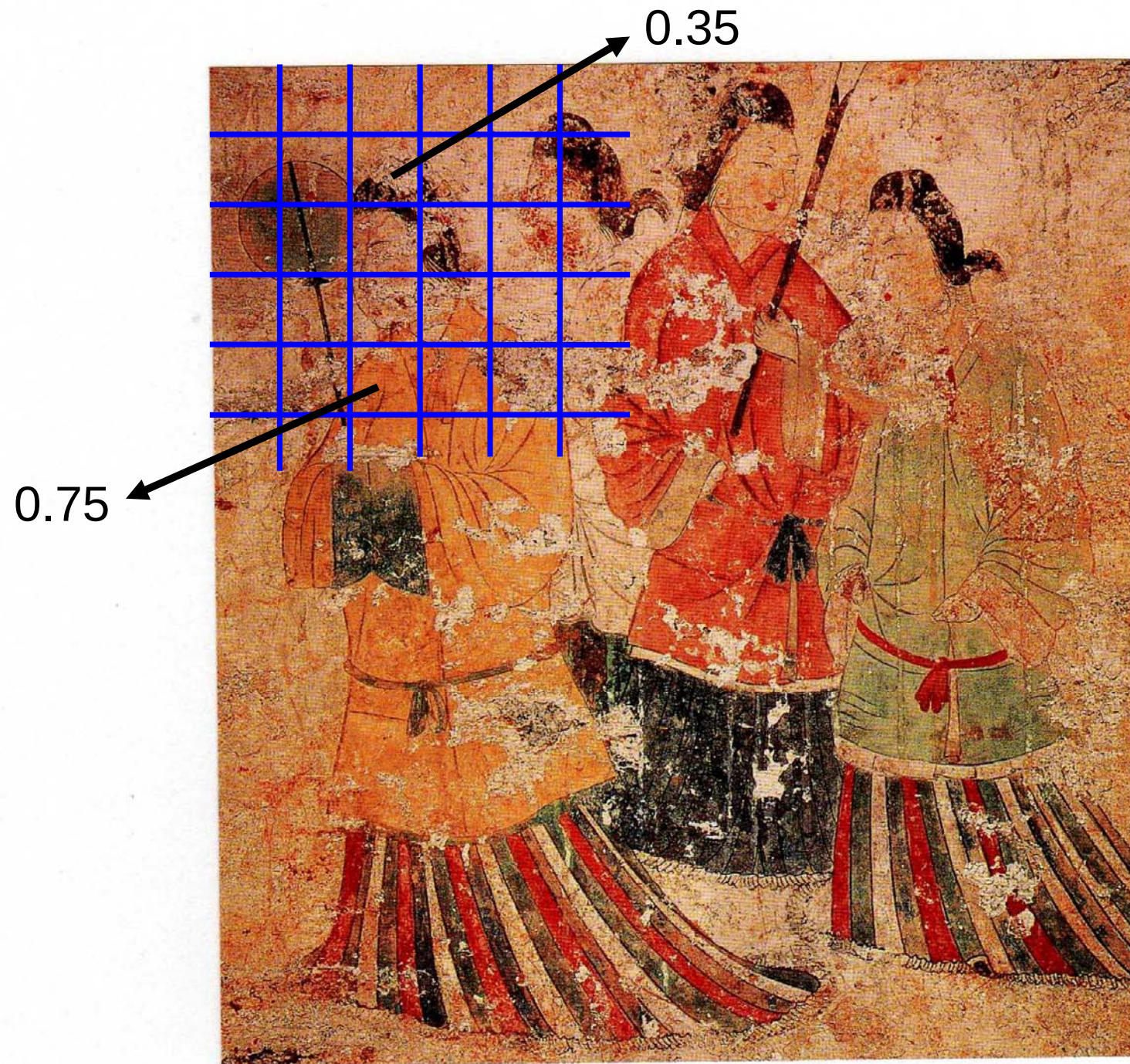


図 マトリックスによる劣化解析の例

# 残留度あるいは劣化度の算定案

- ・**残留度グレード**を作り、分類する。これによって、残留度・劣化度を算定する。美術的評価基準、標準試料の作製等が必要。
- ・残留度グレードの例(残留率)
  - G-1.....褪色、汚れ等が全くない(1.0)領域率( $A_1$ )
  - G-2.....褪色、汚れで25%(0.75)劣化した領域率( $A_2$ )
  - G-3.....褪色、汚れで50%劣化(0.5)した領域率( $A_3$ )
  - G-4.....褪色、汚れで75%(0.25)劣化した領域率( $A_4$ )
  - G-5.....剥離等で完全(0)に失われた領域率( $A_5$ )
- ・残留度・D

$$D=A_1+0.75A_2+0.5A_3+0.25A_4+0\cdot A_5$$

# 高松塚古墳の壁画の劣化速度

- (1)発掘前後の保存状態を劣化速度で比較
- (2)劣化モデルに、直線則、定常速度最小則を適用
- (3)初期状態を劣化率=0とし、発見時の劣化率を0.6-0.7と仮定する
- (4)発掘後の経時変化による劣化率を求める
- (5)劣化速度は次式で定義する

$$\text{劣化速度} = \text{劣化率} / \text{時間(年)}$$

\*以下の計算値は仮定等によって異なることに注意

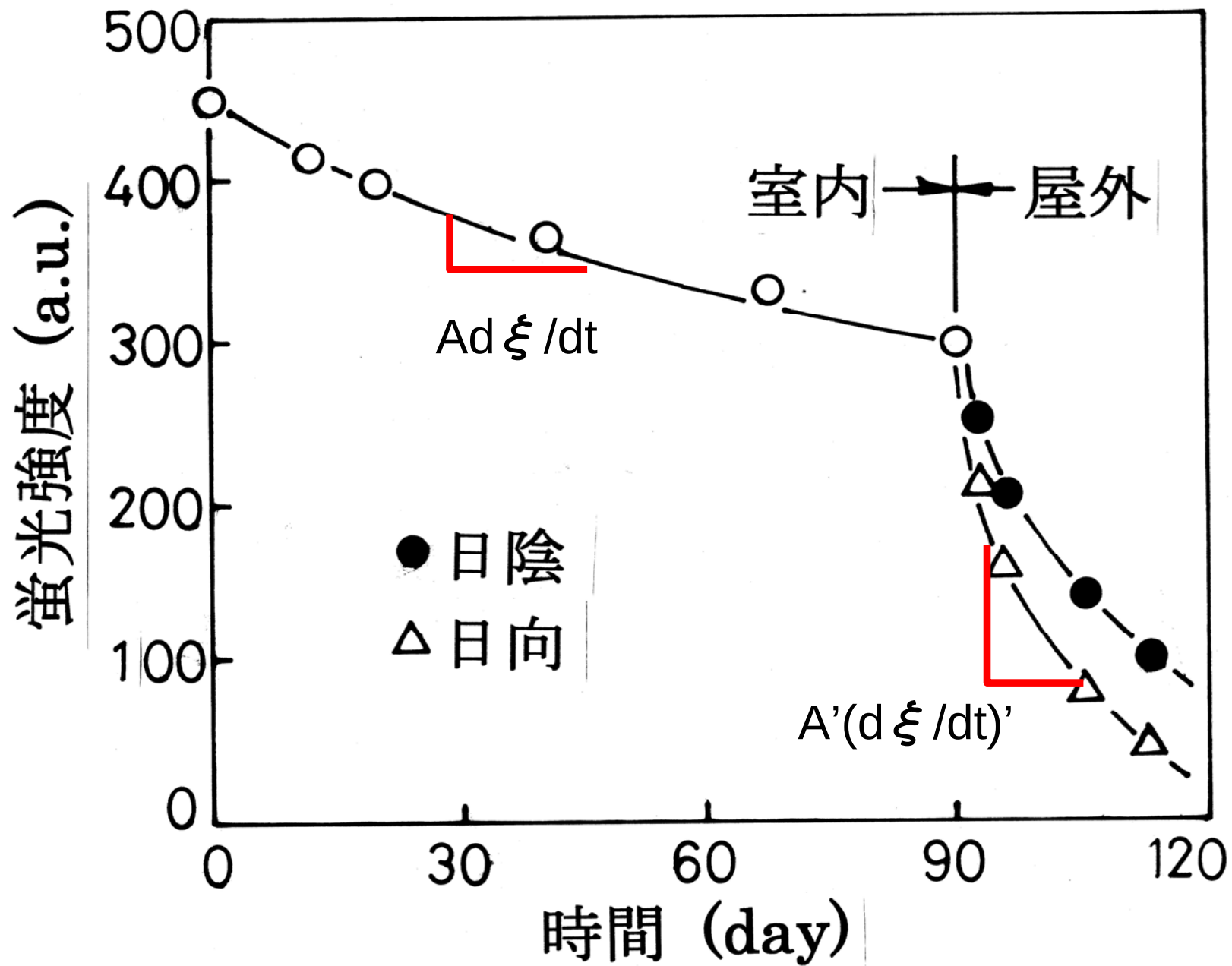


図 新聞用紙の劣化に及ぼす  
曝露環境の影響

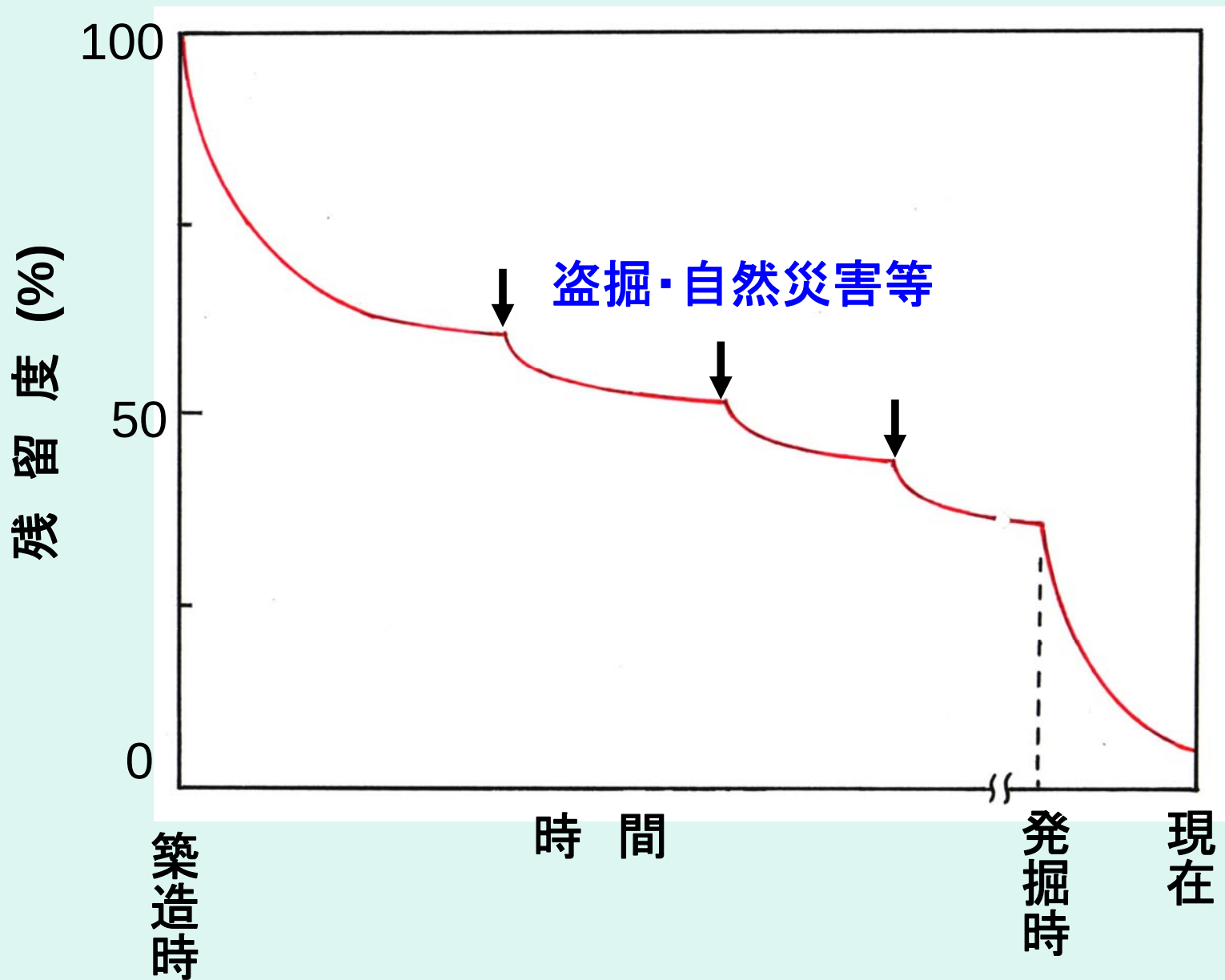


図 高松塚古墳壁画の劣化過程モデル

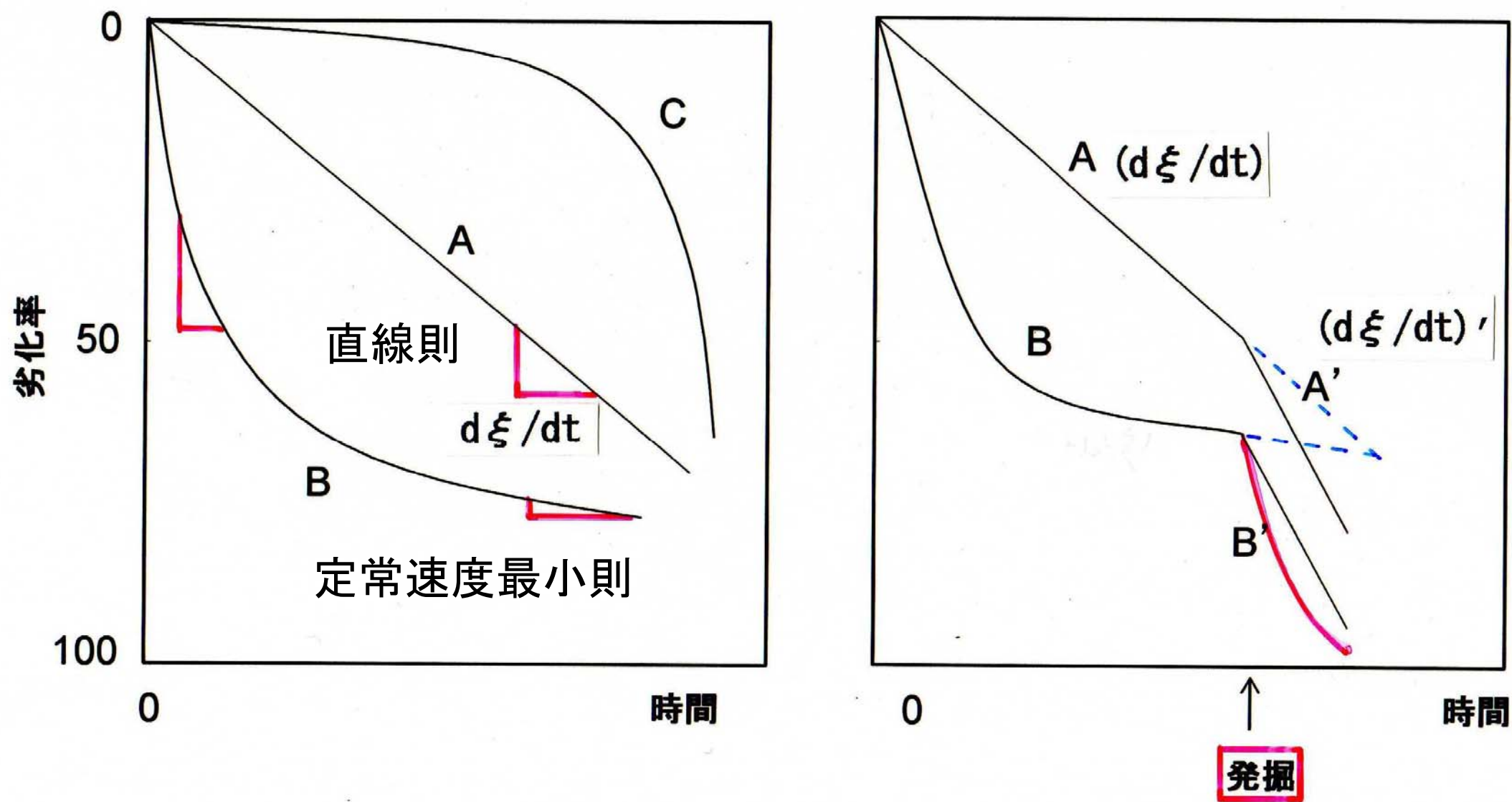


図 古墳壁画の劣化モデルと発掘の影響例

# 直線モデルによる解析例

- ・ 1300年で60–70%劣化したと仮定。劣化速度 $V_a$ は
$$V_a = (0.6-0.7) / 1300 = 4.6 \sim 5.4 \times 10^{-4} \text{ (/y)}$$
- ・ 発見から30年で95%まで劣化したと仮定すれば、この期間の劣化率は0.25 ～ 0.35で、劣化速度 $V_b$ は
$$V_b = (0.25 \sim 0.35) / 30 = 83 \sim 117 \times 10^{-4} \text{ (/y)}$$
- ・  $V_a$ と $V_b$ を比較すると
$$V_b / V_a \doteq 20$$

○直線モデルでは発掘によって劣化速度が1桁増大

# 定常速度最小モデルの例

- ・初期の劣化率が大きく、その後(中後期・発掘前)は定常的に劣化率が低く(準閉鎖系)、発掘後直線的に劣化と仮定

(1)中後期の劣化速度が1000年で5～10%の劣化と仮定

(2)劣化速度 $V_c$ は

$$V_c = (0.05 \sim 0.1) / 1000 = 0.5 \sim 1 \times 10^{-4} (/y)$$

(3)直線モデルに比較すると、

$$V_c / V_a = (0.5 \sim 1) / (83 \sim 117) \doteq 0.01$$

また、発掘後の直線モデルの $V_b$ に比較すると、

$$V_b / V_c = (83 \sim 117) / (0.5 \sim 1) \doteq 170$$

\*このモデルでは発掘によって2桁劣化速度増大

# 黴の問題

- (1) 保存系としてはクラス-8で、深刻な問題
- (2) 有色黴および透明黴は両者とも文化財の物質系を破壊し、劣化させる
- (3) 有色黴は直接的・顕現的に文化財の美術要素を破壊し、透明黴は間接的・非顕現的に破壊する
- (4) 劣化に関するエントロピーは開放系劣化の $\Delta S$ と黴の成長に関する $-\Delta S$ の絶対値の和になるので、劣化は加速される
- (5)  $\sum A_i V_i > 0$ 、 $AV < 0$ を含む可能性大

# 古墳壁画の黴による劣化速度の推定

仮定:

- (1) 黴は1週間(1/52年)で十分に繁殖する
- (2) 有色黴により1週間で絵が消失状態になる
- (3) 発掘後の残存率30%は黴で0%近くになる

劣化速度 $V_k$ は前式と同様に、

$$V_k = (0.25-0.35) / (1/52) \doteq 16 \text{ (/y)}$$

$$V_k / V_a \doteq 10^5$$

黴発生部では発掘前の5桁以上の劣化速度となる

# 今後の展望と課題

- 文化財保存の基礎学問の構築
- 不可逆過程の熱力学(反応種と過程)を基礎にした保存理論構築と方法論の開発
- 文化財構成材料のナノ構造解析まで含めた基礎学問とその体系化
- 自然環境および複合要因による劣化の材料科学的解明
- 文化財の最適保存に関する理論的あるいは材料科学的な方法論の開発

# 注

高松塚壁画に関する計算は、考え方を示したもので、計算値は仮定によって異なることに注意。数値は目安である。