

臨海環境における丹塗りの変色に関する研究

島津 美子・森井 順之・川野邊 渉

1. はじめに

我が国における木造文化財建造物の塗装のひとつに丹塗りと呼ばれる方法がある。この方法は、顔料として鉛丹 (Pb_3O_4) を、膠着剤として膠を使用している。鉛丹はまた、日本画などの絵画材料としても広く用いられている。しかしながら、鉛丹は変色しやすい顔料であり、赤橙色から白色あるいは黒色への変色がよく知られている。代表的な文化財建造物のひとつである巖島神社 (広島県宮島町) においても、丹塗りの変色が報告されている¹⁾。巖島神社における変色の機構は、赤橙色の鉛丹 (Pb_3O_4) が白色の水白鉛鉱 ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) に、白色のラウリオナイト ($\text{PbCl}(\text{OH})$) が埃を吸着し黒色に変色することが確認されており、それらの変色要因として水の関与が示唆されている²⁾。

巖島神社は、海浜に立地し、構造的にも床下に海水が浸入するなど、周辺環境の影響を受けやすい文化財である。それゆえ、経年劣化や災害復旧などのために、他の文化財建造物よりも頻繁な塗り直しが行われている。2001年にも塗り直しがおこなわれたが、その後数ヶ月ですでに変色が確認されている。修復技術部では、巖島神社に特有の立地条件、海に極めて近隣した環境であることに着目し、特に塗り直し後の変色原因について研究することとした。本稿では、巖島神社で実際に見られた変色の調査を行い、変色の再現実験から、鉛丹の変色と臨海環境との相関性および変色のメカニズムについての考察をおこなった。

2. 巖島神社における変色事例

巖島神社は、本殿を含む数社の社殿とそれらを結ぶ回廊から成り立っている。回廊部分には200本を超える円柱があり、その柱間には高さ70cmあまりの高欄が設けられている(写真1)。丹塗りが施されているのは主にこの柱と高欄であり、床板には塗装が施されていない。特に変色が目立った箇所は塗り直し前および後ともに、床板から約70cm上部、すなわち高欄を含む柱の下部であった。

2-1 塗り直し前の変色状態

柱および高欄が海に面した側では、塗膜層が薄くなり木地が露出していたり、塗装が剥離している部分などがあつた。また、残存していた部分も白味を帯びた赤橙色から白色の混在状態であつた(写真2)。

一方、建物側では、海側と同様の白色変色および剥離のほかに、黒色部分が多く観察された。写真3に見える黒色部分(以下、変色①)は、円柱と高欄部材の



写真1 巖島神社回廊

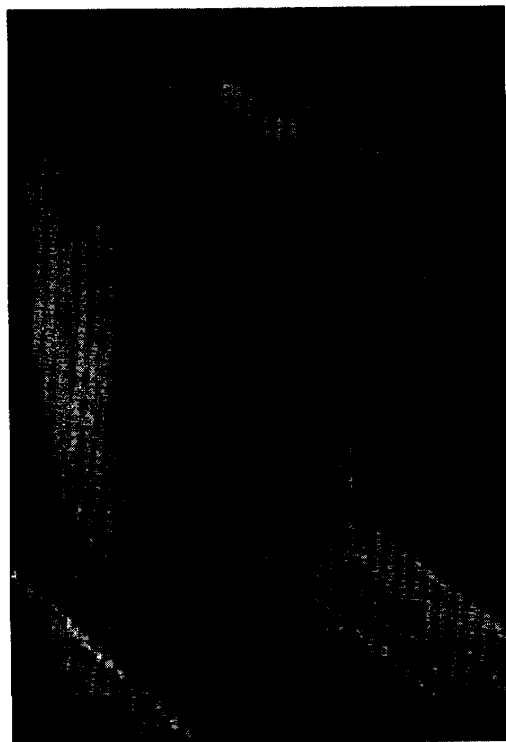


写真2 厳島神社高欄部分白色変色

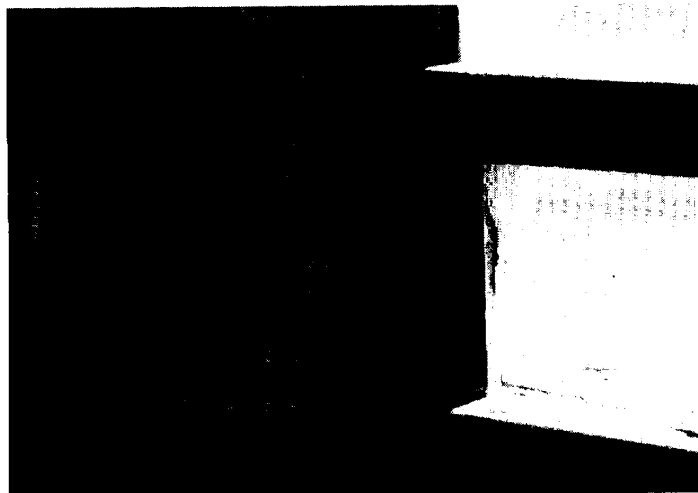


写真3 厳島神社黒色部分：変色①

接触箇所付近において特に顕著であった。この部分は表面に黒色微粉末が集積しており、軽く触れるだけでも黒色粒子が簡単に落下する状態であった。また、黒色粒子は表層にのみ存在し、下層は赤橙色が維持されていた。しかし、黒色粒子のみの層を剥離させることは

困難であり、層として剥離するには必ず下層の赤橙色層が付着した状態であった。

黒色変色として、もう一例、染みのような黒色が確認できた（以下、変色②）。これは、変色①とはやや異なり、表面の黒色部分が簡単に落下するようなこともなかった。

塗り直し前の状況では、以上4種類（薄桃色、白色、変色①および変色②）の変色が主に確認された。表1に結果を示す。

2-2 2001年の塗り直しについて

厳島神社における丹塗りは、鉛丹、水銀朱、膠を用いる仕様で行われていたが、耐候性の向上、色味の調節、作業性の向上などのために、新しい塗装材料も併用されていたようである。この変色状況についてはすでに2-1に記した。

2001年に塗り直しを行う際に、これらの材料や技法が明らかではなかったので、当初、上記の伝統的材料のみを使用する塗装を試みたが、急激な変色が部分的に生じた。原因としては、海水の飛沫、部材内への海水の浸潤などが考えられた。そこで、表面からの海水の影響に対しては各種の撥水処理剤を、部材内部からの影響に対しては各種の下地処理を行うこととした。このような対策を行い、再度、塗装を試みたが、数ヶ月以内に変色が確認された。ここでは、本塗装工事以前と2001年の再施工後に確認された変色状況に関して報告する。

厳島神社の柱はすべてヒノキ材を使用しており、2001年の塗り直しでは、3層から4層の赤色塗装が施されている。まず、木地固めのために、膠、ミルクカゼイン、プライマル樹脂の3種類をそれぞれ木地表面に含浸させ、その上に、顔料を塗布した。下塗り、(中塗り)、上塗りのうち、下、中塗りは鉛丹を、また、上塗りには鉛丹に数%の水銀朱を加えた丹朱（以下、丹朱）を使用している。これらの塗装の膠着剤としては、木地固めと同様に膠、ミルクカゼイン、プライマル樹脂を用いている。ミルクカゼインは牛乳中に存在するタンパク質で、膠着力が膠よりも強く、比較的耐水性がある。プライマル樹脂はアクリルエマルジョンの樹脂で高い膠着力が期待できる。

表1 巖島神社における変色

変色番号	変色状況	主に観察された場所	備考
変色①	黒色変色	塗り直し前/建物側/柱, 高欄	写真3
	白色	塗り直し前/建物側/柱, 高欄	写真2
変色②	黒色変色煤状	塗り直し後/建物側	
変色③	灰色	塗り直し後/海側/柱	写真4
結晶①	白色, 結晶状	塗り直し後/高欄	

表2 丹塗り手板仕様表

仕様番号 (屋内外各1)	ドーサ	下塗り	上塗り	撥水剤
1	プライマル	プライマル/生丹	カゼイン3%水溶液/丹朱	
2	プライマル	プライマル/生丹	カゼイン3%水溶液/丹朱	バイオウォーターガードM
3	プライマル	プライマル/生丹	カゼイン3%水溶液/丹朱	撥水剤N
4	カゼイン5%水溶液		カゼイン3%水溶液/丹朱	
5	プライマル	プライマル/生丹	膠3%水溶液/丹朱	
6	プライマル	プライマル/生丹	膠3%水溶液/丹朱	バイオウォーターガードM
7	プライマル	プライマル/生丹	膠3%水溶液/丹朱	撥水剤N
8	膠10%水溶液		膠3%水溶液/丹朱	

表3 再現実験における変色結果

仕様番号	変色	変色範囲	変色番号	備考
1-外	灰色, 黒色	一部	変色③	
2-外	灰色	一部	変色③	
3-外	水染み紋, 灰色	水染み紋; 全面, 灰色; 一部	変色③	
4-外	煤状黒色	一部	変色②	
5-外	灰色	表面1/4	変色③	
6-外	白色, 灰色	全面	結晶①, 変色③	写真6
7-外	白色の水染み紋, 灰色	水染み紋; 全面, 灰色; 一部	結晶①, 変色③	
8-外	煤状黒色, 白色	一部	結晶①, 変色②	写真5
1-内	濃赤橙色の水染み紋	全面	変色④	
2-内	濃赤橙色の水染み紋	全面	変色④	
3-内	濃赤橙色の水染み紋, 水染み紋	全面	変色④	
4-内	濃赤橙色の水染み紋	全面	変色④	
5-内	濃赤橙色の水染み紋	全面	変色④	
6-内	濃赤橙色の水染み紋	全面	変色④	
7-内	濃赤橙色の水染み紋, 白色	水染み紋; 全面, 白色; 一部	変色④	
8-内	濃赤橙色の水染み紋	全面	変色④	

さらに、撥水剤として、フッ素シラン系の撥水剤N（齋藤株式会社）とシラン系のバイオウォーターガードM（信越化学工業株式会社）が用いられている。

2-3 塗り直し後の変色状態

塗り直し後に確認された変色は2種類であった。ひとつは明らかに塩類と思われる結晶性物質（結晶①）であり、白色粉末状態で高欄部分を中心に付着していた。一方、白色から灰色（変色③）にかけての変色（写真4）が確認できたが、これは結晶①の粉末とは異なり、目視では、海水中の

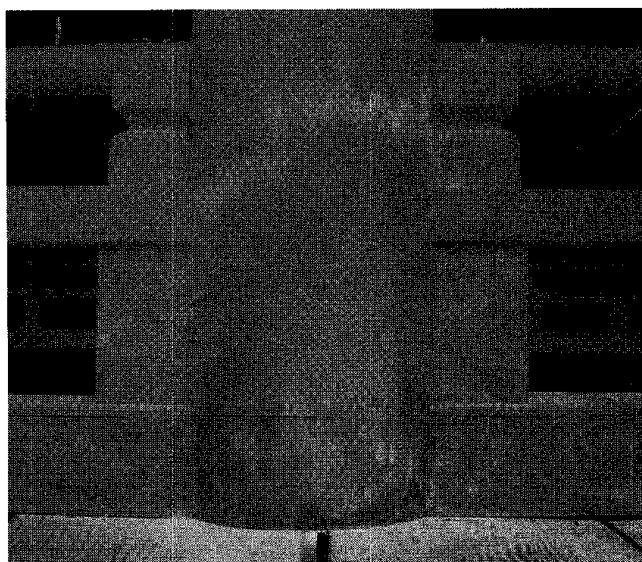


写真4 巖島神社塗り直し後：変色③

塵や塩類が付着した状態であるか顔料自体の変色によるものかの判別は困難であった。灰色の変色は床上部分から高欄部分以下に集中しており、塗り直し前の変色場所と同じ傾向にあるといえる。よって、変色の原因としては、海水の飛沫や木材中への浸透が推測される。

3. 再現実験

実験では、巖島神社で確認された変色原因を究明するため、まず前項で述べた海水の影響を考慮した。巖島神社における塗装仕様を基本とした丹塗り手板を作成し、臨海環境として、海水を噴霧することで、巖島神社で確認された変色と同様の変色を再現することを目的とした。そのため実験に使用する木材や顔料などの材料や仕様は、実際に巖島神社に使用および適用されている材料や仕様を基本に選択した。柱と同材のヒノキを用い、下塗りには鉛丹を、上塗りには丹朱をそれぞれ使用し実験手板を作成した。接着剤として、膠、ミルクカゼイン、プライマル樹脂の3種類を用い、さらに木地固めにおいても同様の材料を使用した。また、巖島神社における仕様と同様に、撥水剤として、撥水剤NとバイオウォーターガードMの2種類を用意した。

以上の材料を用いて、表2に示すような8仕様、各仕様2サンプルずつを作成した。仕様1～3および仕様5～7はドーサとしてプライマル樹脂を用い、下塗りにはプライマル樹脂を接着剤とした鉛丹を塗装した。上塗りは仕様1～3では膠を、仕様5～7ではミルクカゼインを接着剤として、それぞれ丹朱を塗布した。仕様4ではドーサおよび上塗りの接着剤の両方にミルクカゼインを、仕様8では膠を用いてそれぞれサンプルを作成した。

作成した手板は各仕様、1サンプルずつ、1組ずつを東京文化財研究所の屋外と屋内に設置し、1日1回、人工海水を噴霧し、丹塗りの変色過程を観察することとした。

人工海水は市販の人工海水（マリンアートハイ；千寿製薬）を用い、塩分濃度が海水とほぼ同濃度である2.7%の水溶液を調整した。夏から秋にかけての3ヶ月間のうち、雨水による洗浄を避けるなどの諸事情により実質的には約30日間曝露を行った。

4. 結 果

4-1 目視観察

屋内外のサンプルには明瞭な差異が観察された。屋内サンプルでは変色は確認できなかったが、一部色味が濃色化し濃赤橙色化している部分があり、水染みや濡れ色のような色むら（変色④）が観察できた。一方、屋外サンプルではすべてのサンプルにおいて変色を生じた。以下はすべて屋外サンプルについての目視観察結果である。表3に結果を示す。

上塗りの接着剤にミルクカゼインを用いた仕様1～4では、部分的に灰色変色が生じていた。また、上塗りの接着剤が膠であった仕様5～8では、比較的広範囲に灰色の変色を

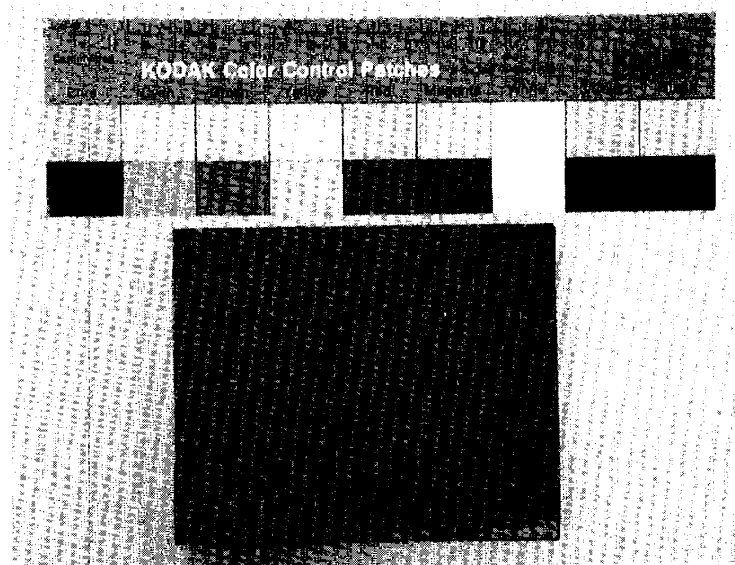


写真5 再現実験手板仕様8-外：変色②

生じており、とくに仕様5および6では表面のほぼ全面に変色が見られた。また、仕様8では、巖島神社にて観察された変色②と同様の黒い煤のような変色を生じた(写真5)。仕様1, 2, 5, 6の変色部分はいずれも灰色をしており、この変色は巖島神社において塗り直し後に確認された灰色変色(変色③)と類似している。

仕様1, 2と仕様5, 6を比較すると仕様1, 2の方が変色度合いが小さく、変色範囲も少ない。これらの仕様のうち、仕様2および仕様6には撥水剤Nが塗布されており、仕様1および5に撥水剤は塗布されていない。また、仕様1, 2は上塗りの膠着剤がミルクカゼインであるのに対し、仕様5, 6では膠を使用している。以上のことを考慮すると、撥水剤による変色防止効果よりも膠着剤の影響が大きく、仕様2, 6で用いた撥水剤Nの効果は認められないといえる。一方、仕様3および7において使用した撥水剤バイオウォーターガードMでは高い撥水効果が認められた。しかしながら、撥水作用による水滴痕がそのまま水染みあるいは塩類の付着として残存し、塗膜自体の美観は損なわれていた(表1参照)。

4-2 実体顕微鏡による観察

4-2-1 巖島神社採取サンプル

巖島神社において塗り直し前に観察された黒色変色部分、変色①を採取し、顕微鏡下にて観察をおこなった。その結果、赤橙色の鉛丹粒子と濃茶褐色粉末との混合状態に加え、ところどころに黒色粒子が集積している様子が確認された。

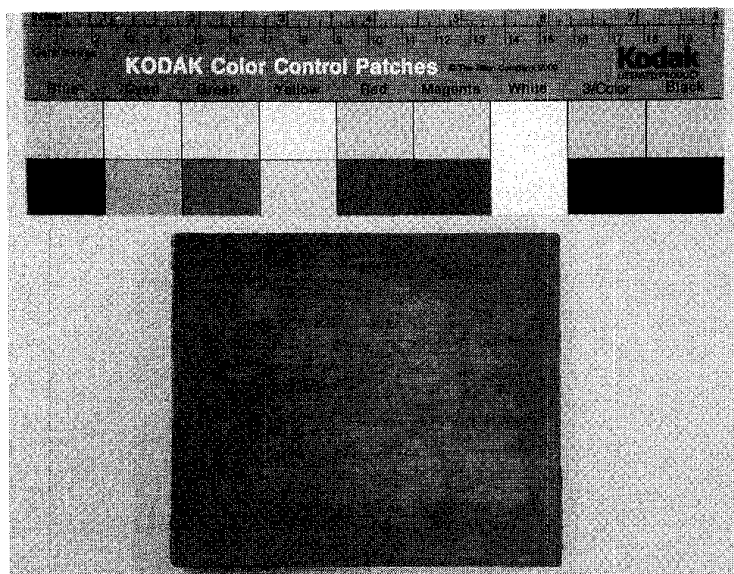


写真6 再現実験手板仕様6-外：変色③

に見えていることがわかった。さらに別のサンプルでは塩類の結晶が微細化し、塗装面全体に微粒子が広がっている状態も確認できた。この状態では、塗装面上の塩類が光を反射し、きらきらと光っている様子が観察された(写真7)。

さらに表面に付着した塩類の結晶が細粒化し、薄い白色の塩類層を形成しているように観察された。再現実験での変色部分を一部採取し、蒸留水にて水溶成分

4-2-2 再現実験手板採取サンプル

灰色変色層(写真6)は非常に薄く、変色層下部は鉛丹本来の赤橙色であった。しかし、変色層のみを剥離させることは困難であり、変色部分と塗装の表層部分は堅固に固着していた。また、変色部分は顔料の粒径と同程度の微粉末が集積して形成されていた。

次に屋内サンプルで観察された濃赤橙色(変色④)であるが、顕微鏡観察の結果、結晶性物質が付着し、その周囲が濃色化して濃赤橙色

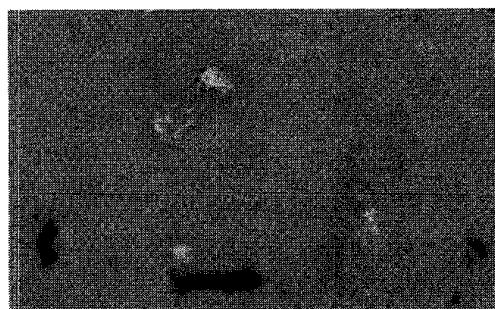


写真7 再現実験手板上析出結晶

の抽出を行ったところ多量の無色透明の立方晶が析出した。このことから析出物は塩化ナトリウムを含む塩類であろう。

灰色部分(変色③)を断面で観察したところ、塩類部分と顔料部分の境界面が明確ではなく、塩類と顔料との混合層ができてるように観察された。

5. 再現実験における変色メカニズムの考察

屋内サンプルで主に観察された濃赤橙色(変色④)は、付着塩類の顔料層への浸入が考えられた。塗装表面に人工海水を噴霧した後、水分が蒸発、塩類が付着した状態となるが、さらに繰り返し人工海水を噴霧していることで、表面に残留する塩類濃度は増大していく。次第に塩類が結晶を形成し、結晶周囲の塗面が濃色化していると考えられる。この時点で、塗膜全体としては赤みを増し、一見、水染みのように見えたと推測できる。

実験では濃赤橙色化した後も人工海水を噴霧し続けたため、顔料層に浸入できなくなった塩類の結晶が表面で潮解したと考えられる。結晶状態では無色透明な塩類であるが、潮解し、微粉末化することで白色粉末となり、表面に薄い塩類層を形成すると、見た目には全体に曇りがかったかのように白くなる。このとき、網目状に塩類が潮解、再結晶する場合と、全体が均一になる場合があるようである。前者の場合、網目部分が凹状態を形成するため、凸部分の影ができ、色味がやや暗色化することに加え、その凹部分に微細な粉塵などが吸着し、黒い煤が付着したような見た目となる(写真8)。また、後者の場合、白色化の傾向があり、塩類の微粉末が潮解、再結晶を繰り返すなかで、粉塵などを取り込むためやや灰色に近づくものと考えられた。

全体に、再現実験で生じた変色は、おそらく、表面の凹凸部分に塩類が入り込み、さらに人工海水の噴霧により塩類および膠着剤が溶解、再結晶あるいは再固化を繰り返すことによると考えられる。結晶であるか粉末であるかの塩類の状態あるいは埃等の吸着度合いの差異などにより、見た目の色が異なって見えるのであろう。また、仕様1と仕様5の変色度合いの差異から、膠着剤の溶解度や膨潤も変色に影響をおよぼしていると考えられる。

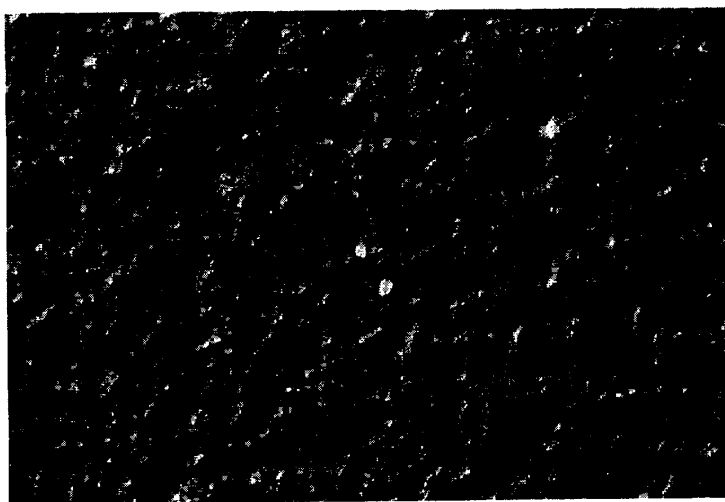


写真8 再現実験手板凹凸部分：変色②

6. 結 語

今回の再現実験では主に厳島神社塗り直し後に現れた灰色変色(変色③)が再現できた。部分的に黒色に近い部分があり、厳島神社塗り直し前に確認できた粉末状の黒色変色(変色①)に進行する可能性がある。また、今回観察された灰色変色(変色③)は、主に塩類の集積であると考察したが、部分的に水白鉛¹⁾と類似した変色も認められるため、顔料自体の変色についても考える必要がある。

今後は、X線回折などにより顔料成分の変化を確認し、変色の主な要因が塩類の集積であるか、顔料の変色であるか、また、ふたつの変色に関連性があるのかなどの疑問点について詳しく検証する予定である。

謝辞

巖島神社には、丹塗り塗装の観察と試料採取を快くご許可いただき、巖島神社技師調子晴久様には、現地で試料採取および実験に多くのご協力をいただきました。また、(株)さわの道玄の坪内脩氏、前田良一氏、田畑普平氏には回廊塗装工事に関する情報をお寄せいただきました。さらに東京文化財研究所の朽津信明氏には、鉛丹の変色メカニズムについて詳細なご説明をいただきました。ここに記して御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 朽津信明：鉛丹の変色に関する鉱物学的考察，保存科学，36，58-63（1997）

キーワード：丹塗り（red lead coating）；鉛丹（red lead）；変色（discoloration）；海水（seawater）
巖島神社（Itsukushima Shrine）

A Study of Discoloration of the Red Lead Coating (*ni-nuri*) on Historical Wooden Buildings in a Seafront Environment

Yoshiko SHIMADZU, Masayuki MORII and Wataru KAWANOBE

One of the traditional Japanese coating techniques found on historical wooden buildings, *ni-nuri*, applies *entan* (red lead: Pb_3O_4) and *nikawa* (animal glue). However, the discoloring phenomenon of *entan* has been well known. For instance, discoloration of *ni-nuri* has been reported at Itsukushima Shrine (Miyajima-cho, Hiroshima Pref.), which is located on a seafront. In order to investigate any association between this discoloration and the particular environment of the site, we carried out several model experiments in our laboratory.

First, we surveyed and documented the discoloration *in situ*. Then, we carried out laboratory experiments. To create a similar environment, we sprayed artificial seawater (commercialized seawater: salt mineral content 2.7 wt% water) on the *ni-nuri* wooden experimental pieces. These pieces showed discoloration which might be similar to that found at Itsukushima. Our microscopic analysis revealed that this discoloration (blackening phenomenon) on the surface area was related with salt crystallization from the seawater in some cases.

For further investigation, it will be necessary to examine the discoloration of *entan* pigment itself and the influence of salt crystallization on the discoloration of *entan*.