

〔報告〕 法隆寺金堂壁画写真原版のフィルム支持体に関する赤外分光分析

濱田 翠・早川 典子

1. はじめに

今回の調査対象の法隆寺金堂壁画写真原版とは、奈良県生駒郡斑鳩町にある法隆寺の金堂壁画を撮影した写真原版である。昭和24（1949）年の火災による焼損以前に、文部省法隆寺国宝保存事業部の保存事業として昭和10（1935）年に撮影されたものである。この写真原版は壁画焼損前の姿を伝える唯一の資料として貴重であることが評価され、「法隆寺金堂壁画写真ガラス原版 三百六十三枚」とともに「法隆寺金堂壁画写真原版 八十三枚」が平成27（2015）年3月に国の重要文化財に指定された¹⁾。

本写真原版は、平成28（2016）年度から平成30（2018）年度まで修理事業を行っている。本調査では、修理事業後の保存環境を考える判断材料にするために、写真原版のフィルム支持体を同定する必要があるため、赤外線分光分析を行った。調査対象の資料は「法隆寺金堂壁画写真原版」のうち写真フィルムである赤外線写真原版15枚である。

2. 白黒フィルムの構造と材質

一般的な白黒フィルムの構造を図1に示す。写真フィルムの表面から順に保護層、乳剤層、下引層、支持体、裏面加工層で構成されている。乳剤層は微細なハロゲン化銀結晶が分散したゼラチン層であり、下引層は乳剤と支持体の接着をよくする層である。また、最上層の保護層は乳剤層を損傷から守るためにごく薄いゼラチンが塗布されている。最下層の裏面加工層は、乳剤層を通過した光が反射しないように光を吸収しハレーションを防止したり、湿度の変化などでフィルムがカーリングするのを防いだりするために塗布されている³⁾。

支持体は一般的に大きく分けて硝酸セルロースと酢酸セルロース、ポリエステルがある。ポリエステルベースフィルムは主としてポリエチレンテレフタレート（PET）が支持体に用いられており、酢酸セルロースベースフィルムに代わって1955年から現在まで使用されているフィルムである。

硝酸セルロースベースフィルムは1889年に実用化され、1950年代まで用いられていた。しか

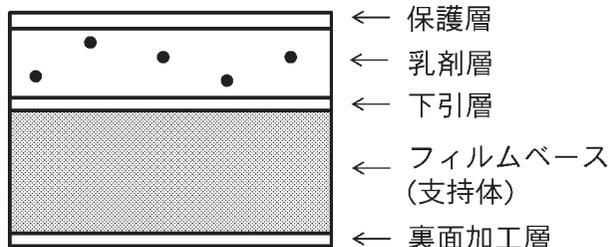


図1 白黒フィルムの構造
『写真の保存・展示・修復』武蔵野クリエイト³⁾（1996）をもとに作成した。

し、硝酸セルロースは自然発火性があり、また、非常に不安定な物質のため加水分解によってフィルムそのものが分解してしまう恐れがある。フィルムの分解が進むと、銀画像が不鮮明になったり、乳剤が茶褐色に変色したり、粘着性が生じたりする。さらに劣化が進むと全体が凝結して固形物になってしまい、最終的には粉状化する⁴⁾。

その後、1920年代に二酢酸セルロースベースフィルムが登場し、1948年に三酢酸セルロースベースフィルムが使用され始めた³⁾。三酢酸セルロースベースフィルムは、可燃性の硝酸セルロースに対して、難燃性の安全フィルム (safety film) として開発された製品で、1950年代には硝酸セルロースベースフィルムに取って代わった。このフィルムは硝酸セルロースベースフィルムより穏やかではあるが加水分解を起こす。この際、酢酸を発生させるため、辺りに酢酸臭がし、いわゆるビネガーシンドロームと呼ばれる現象が発生する⁴⁾。

加水分解は低温低湿であれば進行が遅く、JIS 規格の K7641:2008「写真—現像処理済み安全写真フィルム—保存方法」で長期・中期保存のための温湿度条件を定められている。ただし、硝酸セルロースベースフィルムはこの規格の適用範囲外としつつも、規定された条件と同じ保存条件が推奨され、適切な防火対策を施した設備に隔離して保存しなければならないと定められている。

3. 調査資料

分析に供した資料は法隆寺金堂壁画写真原板83枚のうち株式会社便利堂所有の赤外線写真原板の全フィルム写真15枚である。詳細は表1に記す。なお、表1は文化庁が本写真原板を重要文化財に指定した際に作成した「法隆寺金堂壁画写真原板目録」のうち赤外線写真に該当する箇所を抜粋した。表の品質の欄には全て「硝酸セルロース製赤外線フィルム」とされているが、科学的な分析をしておらず、撮影年代を考慮すると、酢酸セルロースの可能性も十分に考えら

表1 法隆寺金堂壁画写真原板目録

番号	名称(撮影部分)	品質	法量(縦×横)	画像法量(縦×横)
61	1号壁 全図	硝酸セルロース製赤外線フィルム	549×450	546×446
62	6号壁 全図	硝酸セルロース製赤外線フィルム	549×448	546×446
63	6号壁 阿弥陀如来 面相	硝酸セルロース製赤外線フィルム	548×448	543×441
64	6号壁 阿弥陀如来 面相	硝酸セルロース製赤外線フィルム	553×457	543×441
65	10号壁 全図	硝酸セルロース製赤外線フィルム	547×448	544×446
66	10号壁 薬師如来 面相	硝酸セルロース製赤外線フィルム	550×449	544×442
67	10号壁 日光菩薩 面相	硝酸セルロース製赤外線フィルム	550×448	543×441
68	10号壁 日光横の神将	硝酸セルロース製赤外線フィルム	550×450	544×441
69	11号壁 全図	硝酸セルロース製赤外線フィルム	550×448	545×444
70	11号壁 普賢菩薩 面相	硝酸セルロース製赤外線フィルム	550×448	543×440
71	12号壁 全図	硝酸セルロース製赤外線フィルム	550×448	546×445
72	12号壁 十一面菩薩 面相	硝酸セルロース製赤外線フィルム	550×448	545×445
73	1号壁 中央左端 弟子	硝酸セルロース製赤外線フィルム	162×119	156×113
74	10号壁(部分)薬師如来左手掌	硝酸セルロース製赤外線フィルム	163×118	157×118
75	10号壁(部分)中央下香炉左下端 獅子	硝酸セルロース製赤外線フィルム	163×118	158×118

れたため、赤外分光分析を行った。資料はフィルムの縁に少し銀鏡が見られるものもあったが、酸っぱい臭いは特に感じなかった。

また、参照試料として下記の試料を用いた。各試料とも溶液にしたものをシート状に乾燥させて、分析に使用した。

- ・参照試料1番：写真フィルム トップコート用ゼラチン（新田ゼラチン株式会社）
- ・参照試料2番：コロジオン溶液（Sigma-Aldrich 製コロジオン溶液）
- ・参照試料3番：酢酸セルロース（Sigma-Aldrich 製酢酸セルロース）

参照試料1番に関しては、写真フィルムには傷防止のために表面にゼラチンが塗布されており、今回の調査においてもゼラチンの吸収スペクトルが検出されることが考えられたため、参照試料として用いた。また、参照試料2番のコロジオンはバインダーに使用された材料の1つで硝酸セルロースをアルコールとエーテルに溶解したものである。硝酸セルロースを試料として用いるのは危険なため、コロジオン溶液を参照試料として用いた。参照試料3番の酢酸セルロースは資料が酢酸セルロースベースフィルムであったときの比較のために測定した。

4. 方法

ゲルマニウム ATR を用いた赤外分光分析を適用した。分析は、資料に ATR 部分のみを接触させて行った。写真1に測定箇所の一例を図示する。赤外分光分析によるフィルム支持体の識別方法は、フィルムの縁の「safety film」のマークやノッチコードなどの見た目で確認できるものがない場合に有効とされている方法である²⁾。機器は、ハンドヘルド4300 FT-IR (Agilent Technologies 製) を用いて分析を行った。

従来の赤外分光分析では資料の採取が必要であったが、今回使用した機器は可搬型の FT-IR であるため、現場での分析が可能である（写真2左）。照射径は直径1.3mmであり、その部分を資料に密着させて測定する（写真2右）。重さはバッテリーも含め2.2kgである。写真2左はパソコンにスペクトルを映しながら測定する場合であるが、パソコンに接続せずに測定することも可能である。

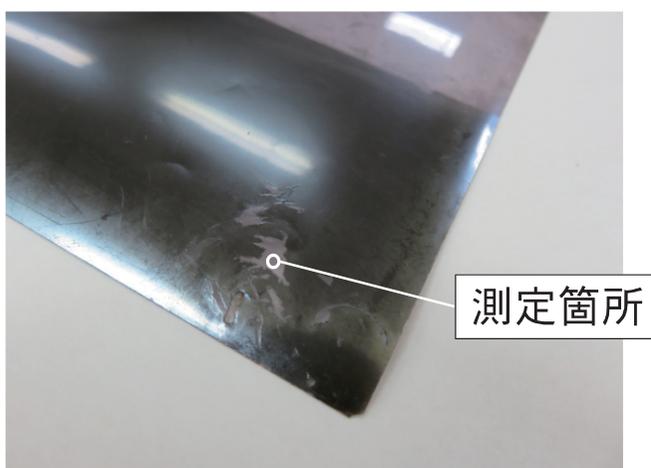


写真1 測定箇所の一例



写真2 ハンドヘルド4300FT-IRを使用した測定の様子(写真左)その測定部(写真右)
写真右の丸で囲んだ範囲が接触範囲である。

5. 調査結果と考察

参照試料の赤外吸収スペクトルを図2から図4に示す。最初に、写真フィルムの構造上、ゼラチンの吸収がある可能性が高いと考えられるため、図2参照試料1番のトップコート用ゼラチンのスペクトルについて述べる。図2では、 1540 cm^{-1} 付近、 1630 cm^{-1} 付近、 3300 cm^{-1} 付近にタンパク質に由来するピークが検出された。 1540 cm^{-1} 付近、 1630 cm^{-1} 付近はそれぞれアミドII、アミドIの吸収、 3300 cm^{-1} 付近は水酸基(O-H)とペプチド結合のN-Hが重なった吸収である。また図3参照試料2番のコロジオン溶液のスペクトルでは、 1640 cm^{-1} 付近(N=O結合由来)、 1270 cm^{-1} 付近(N-O由来)、 830 cm^{-1} 付近(N-O由来)に強い吸収があり、また 1160 cm^{-1} 付近、 1060 cm^{-1} 付近、 1000 cm^{-1} 付近にC-O由来の吸収がある(図3)。

上記の結果を踏まえ、本資料の調査結果を考察する。結果については、アミドの吸収の有無と硝酸セルロースの吸収の有無を表2にまとめた。全てのフィルム資料から 1540 cm^{-1} 付近、

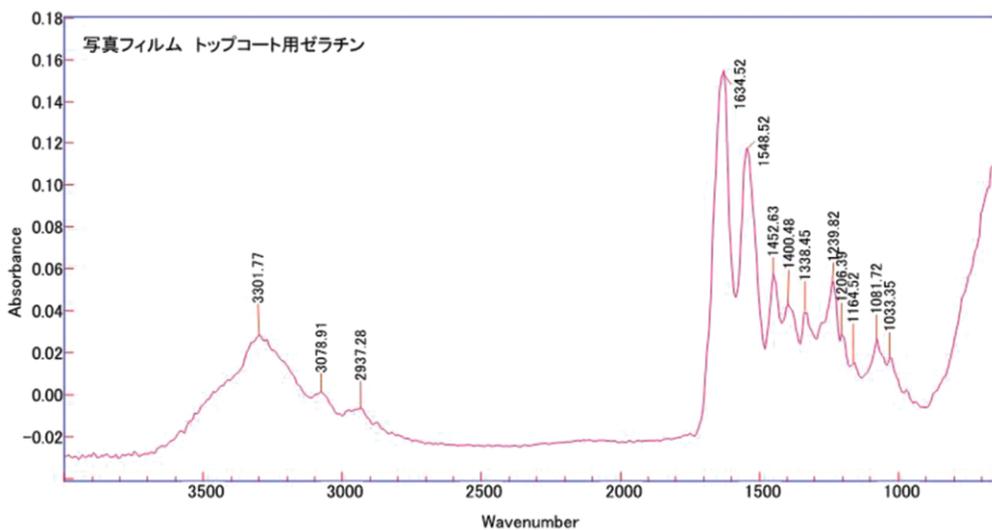


図2 参照試料1番(写真フィルムトップコート用ゼラチン)の赤外吸光スペクトル

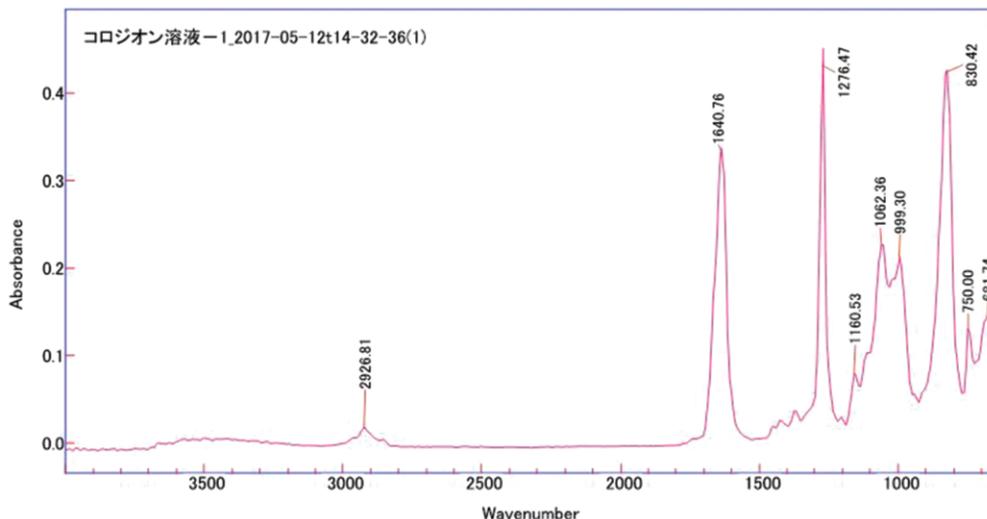


図3 参照試料2番（コロジオン溶液）の赤外吸光スペクトル

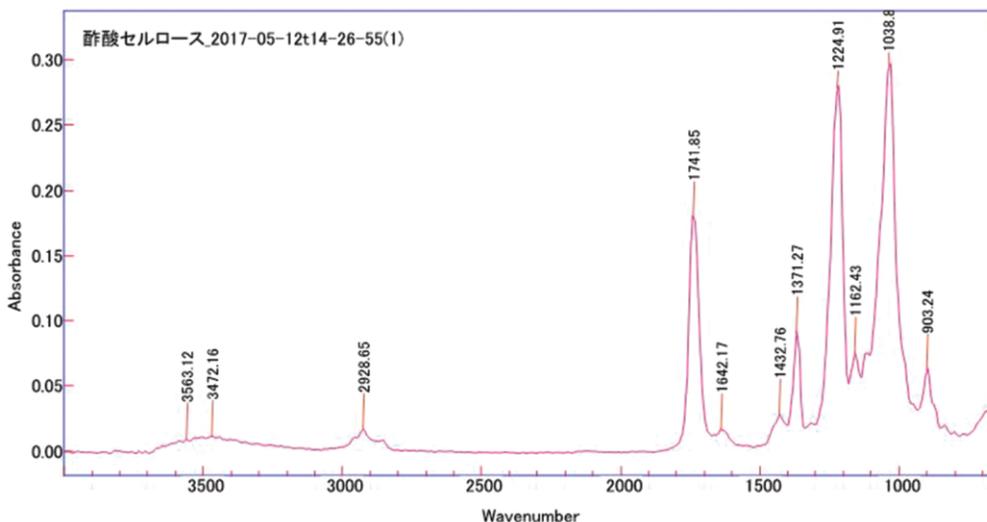


図4 参照試料3番（酢酸セルロース）の赤外吸光スペクトル

1630 cm^{-1} 付近, 3310 cm^{-1} 付近にタンパク質に由来すると考えられるピークが検出された。1540 cm^{-1} 付近, 1630 cm^{-1} 付近はそれぞれアミドII, アミドIの吸収, 3310 cm^{-1} 付近は水酸基(O-H)とペプチド結合のN-Hが重なった吸収と考えられる。これらの資料に存在するタンパク質はフィルムの乳剤に由来するものと考えられ, フィルムの表裏両面で検出された。図5にはタンパク質に由来すると考えられる吸収のみ確認できたスペクトルの一例を示す。また, 資料66番「10号壁薬師如来 面相」(図6)と資料69番「11号壁全図」(図7)では, 乳剤の剝離が見られたため, フィルム支持体を直接測定できた。この2点のスペクトルからはタンパク質のスペクトルと重なるように硝酸セルロースと考えられる吸収が確認されたため, 得られた

表2 測定箇所と分析結果

番号	名称 (撮影部分)	測定面	測定箇所	分析結果	
				アミドの吸収	硝酸セルロースの吸収
61	1号壁 全図	両面	ゼラチン層	○	—
62	6号壁 全図	両面	ゼラチン層	○	—
63	6号壁 阿弥陀如来 面相	両面	ゼラチン層	○	—
64	6号壁 阿弥陀如来 面相	両面	ゼラチン層	○	—
65	10号壁 全図	両面	ゼラチン層	○	—
66	10号壁 薬師如来 面相	表面	ゼラチン層の切れ目 (支持体)	○	○
67	10号壁 日光菩薩 面相	表面	ゼラチン層	○	—
68	10号壁 日光横の神将	表面	ゼラチン層	○	—
69	11号壁 全図	表面	ゼラチン層の切れ目 (支持体)	○	○
70	11号壁 普賢菩薩 面相	表面	ゼラチン層	○	—
71	12号壁 全図	裏面	ゼラチン層	○	—
72	12号壁 十一面菩薩 面相	裏面	ゼラチン層	○	—
73	1号壁 中央左端 弟子	表面	ゼラチン層	○	—
74	10号壁(部分)薬師如来左手掌	表面	ゼラチン層	○	—
75	10号壁(部分)中央下香炉左下端 獅子	表面	ゼラチン層	○	—

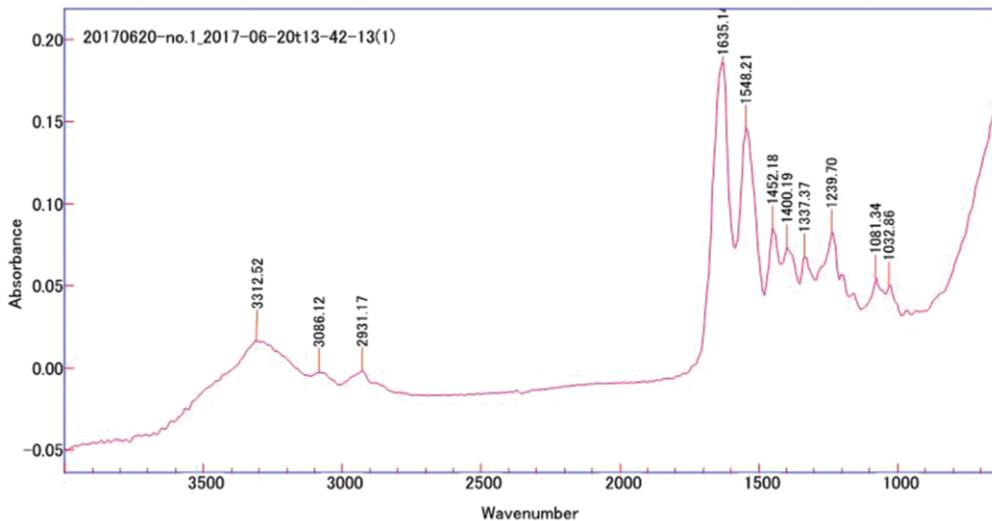


図5 61番「1号壁 全図」の赤外吸収スペクトル
ゼラチンと思われる吸収のみ確認できる。

スペクトルを演算処理し、ゼラチン由来の吸収との差を算出した(図8)。この差スペクトルからは、硝酸セルロースの特徴である 1640 cm^{-1} 付近(N=O結合由来)、 1270 cm^{-1} 付近(N-O由来)に強い吸収があり、また 1160 cm^{-1} 付近、 1060 cm^{-1} 付近、 1000 cm^{-1} 付近にC-O由来の吸

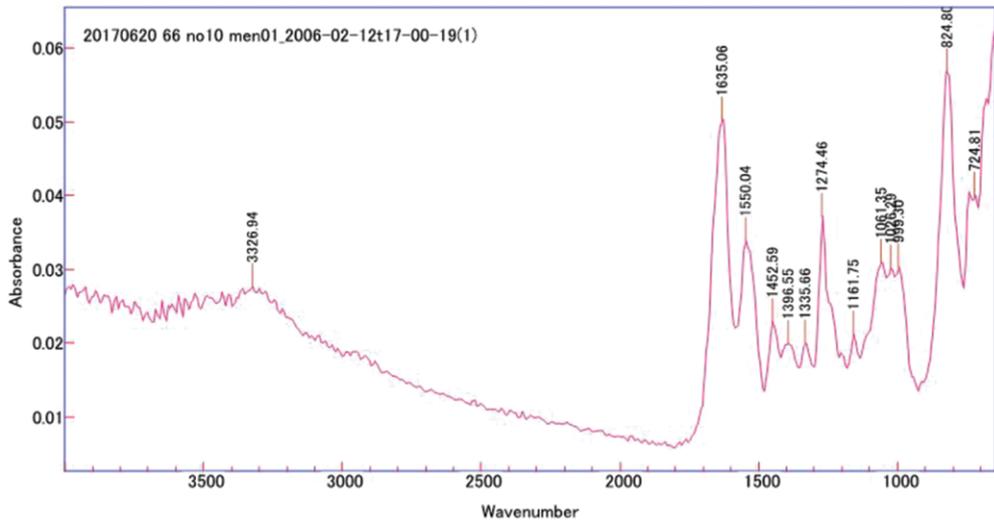


図6 66番「10号壁 薬師如来 面相」の赤外吸収スペクトル

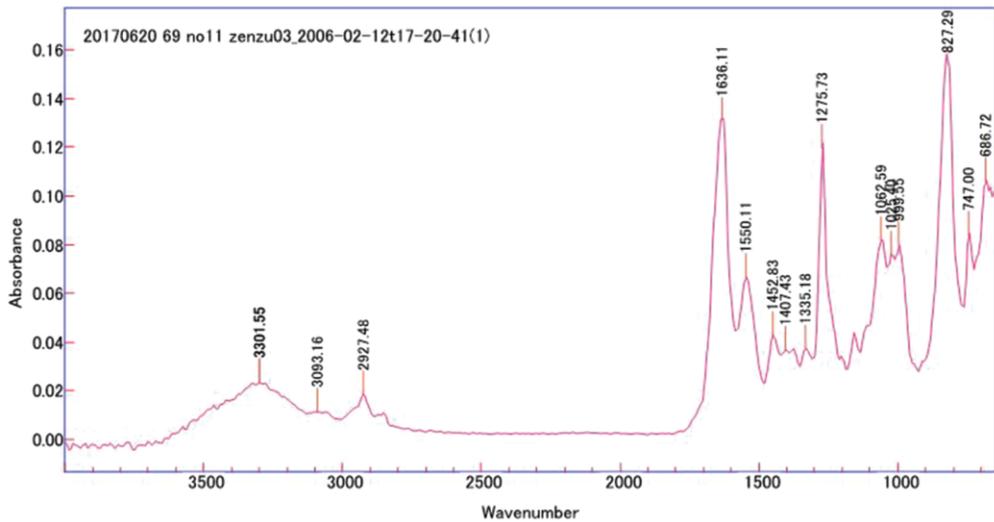


図7 67番「10号壁 日光菩薩 面相」の赤外吸収スペクトル

収があるのが確認でき、硝酸セルロースである可能性が高いと考えられる。また、酢酸セルロース（参照試料3番）との比較においては、参照試料3番のスペクトルには 1160 cm^{-1} 付近、 1120 cm^{-1} 付近、 1000 cm^{-1} 付近の吸収が確認できないため、これらの資料は酢酸セルロースベースフィルムである可能性は低いと考えられる（図4）。

他の13枚の資料については、表面の乳剤（タンパク質）の吸収が大きく、フィルム支持体のスペクトルは確認できなかった。しかし、硝酸セルロースベースフィルムを使用したと考えられる2点の資料と撮影方法、撮影状況の一致、例えば同様のメーカーで同様の型番のフィルムを使用していた等の確認ができれば、同様の支持体を使用していた可能性は高いと考えられる。

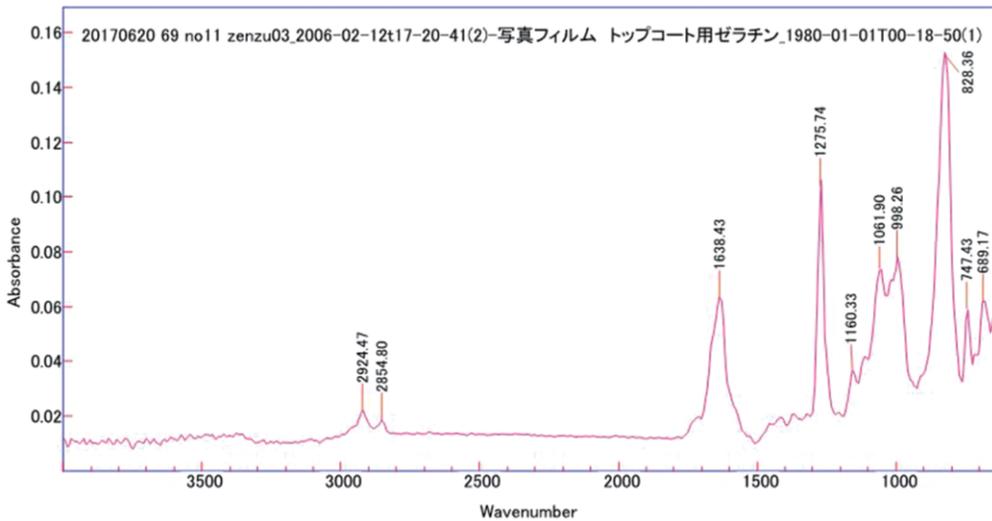


図8 69番「11号壁 全図」と比較試料1番（ゼラチン）との差スペクトル（差係数0.450）

6. おわりに

本調査結果より資料66番と資料69番から硝酸セルロースと考えられるスペクトルが検出され、硝酸セルロースベースフィルムの可能性が高い。また、他13枚の資料も撮影状況などの一致が確認できれば、同様の支持体を使用していた可能性が高いと考えられる。そのため、資料を適切な温湿度環境におき、防火設備が整った施設に保管されることが望ましいと考えられる。

謝辞

本調査にあたり、多くの方々にご協力を賜りました。資料の分析をご承諾くださった聖徳宗総本山法隆寺、文化庁、株式会社便利堂に感謝を申し上げます。また、資料を分析するにあたってご協力いただいた株式会社修美に重ねて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 西村寿美男：法隆寺金堂壁画写真原板 撮影と保存の経緯、日本写真学会誌、79、36-41 (2016)
- 2) ベルトラン・ラヴェドリン（翻訳：白岩洋子、監修：高橋則英）：写真技法と保存の知識 デジタル以前の写真—その誕生からカラーフィルムまで—、青幻舎 (2017)
- 3) 日本写真学会画像保存研究会編：『写真の保存・展示・修復』、武蔵野クリエイト (1996)
- 4) 岡田秀則：ナイトレート・フィルムの保存、マテリアルライフ学会誌、16、41-46 (2004)

キーワード：硝酸セルロースベースフィルム (nitrate film base) ;ゼラチン (gelatin) ;FTIR ;分析 (analysis) ; 法隆寺 (Houryu-ji) ;壁画 (wall painting)

Analysis of the Photographic Film of the Wall Paintings in Kondo, Horyu-ji

Midori HAMADA and Noriko HAYAKAWA

The photographs of the wall paintings in Kondo, Horyu-ji were taken in 1935 as a work of the national conservation project for the wall paintings. It is regarded valuable document as the only material which shows the paintings before they were damaged by fire in 1949, and the negative plates of the photographs were designated national important cultural property in 2015. The document includes 431 glass dry plates and 15 negatives of infrared photographs. Even though film bases of negatives in those days are thought to have been nitrate or acetate, the bases of the negatives of the infrared photographs are considered to be cellulose nitrate. Therefore, they were analyzed because it was necessary to identify materials for considering their preservation method.

The nitrate film base had been put to practical use since 1889 and was used until the 1950s. However, it has a risk of self-heating and must be conserved under appropriate conditions. The acetate film base which began to be used in 1948 tends to cause decomposition by hydrolysis, the so-called “vinegar syndrome.” Thus these two kinds of film should be conserved in environment under low temperature and low humidity.

Fifteen negatives of infrared photographs were analyzed, and it was found that their spectra of emulsion part showed similar spectrum to that of gelatin. Furthermore spectra of two of the fifteen bases also showed pattern similar to that of nitrate film base. If it can be confirmed that the other films were also produced in the same method, it may be possible to think that they used a similar support.