

Research on the Metal Soap Phenomenon in Taiwanese Oil Painting — A Case Study of Kuo Po-Chuan's Early Paintings

吳盈君 / 國立臺南藝術大學博物館學與古物維護研究所副教授 Saskia Wu / Associate Professor, Graduate Institute of Conservation of Cultural Relics and Museology, Tainan National University of the Arts

廖芳琪 / 朱銘美術館典藏維護部助理修復師 Liao, Fang-Chi / Assistant Conservator, Collection&Conservation Dept., JUMING MUSEUM

摘要

在每一次的維護與修復過程裡,修復師不只是在執行清潔、撫平或是復位 的工作,更多的是在認識和面對不同的化學變化與自然老化的劣化狀況。在前 期研究階段,當修復師發現罕見的狀況時,便需要尋找國内外文獻或是前人的 修護經驗來進行比對與參考,確認並找出合適的清潔維護方針。

而本次維護的案例,便是以往常被誤認爲霉害、白霧化所忽略的劣化狀 况——「金屬皀」(Metal Soap)。早在十八世紀末便已有科學家在對金屬皀進 行研究,但時至今日,對於金屬皀的生成及變化仍有許多未知與未解,然而我 們仍然可以從金屬皂的型態樣貌及化學元素表現來推測與分辨。因此本文將著 重於對繪畫表面所出現的金屬皀現象進行探討,使用電子式顯微鏡進行觀察, 再透過 X 射線攝影 (X-ray) 與 X 射線螢光光譜分析 (XRF) 、掃描式電子顯微 鏡能量色散 X 射線光譜儀 (SEM-EDX) 對文物整體表面及破片樣本的切面進行 檢測,試圖佐證該劣化狀況是否爲金屬自,找出金屬自大量出現在郭柏川畫作 上的可能因素,並且利用同時期同背景的日本前輩畫家及陳澄波、李梅樹等人 的繪畫狀況與顏料研究進行比對與討論。



研究之畫作介紹

treatment. EDT

National Tail臺灣美術承襲東方傳統,一直以來以書法、國畫、膠彩畫為大宗, 在日本殖民時期,受到日本明治維新的教育政策與影響,開始有了更多 元的繪畫發展,許多對藝術有興趣的學子,紛紛前往日本,進入當時首 一一指的東京美術學校深浩,成爲臺籍留學生,著名的陳澄波、李梅樹 還有郭柏川皆是名列其中。

收稿日期:111年5月16日;通過日期:112年6月16日。

最後針對本次的研究成果進行分類與分析,探討適切的金屬皀清潔 及維護方法,並思考清除與移除金屬皀的必要性與可行性。

discussed.

關鍵詞:郭柏川、金屬皂、X 射線螢光光譜分析、修復處理、螯合劑

Abstract

Conservation is not only the restoration of artifacts but is also about facing new and unknown situations. Art conservators are always encountering different types of deterioration on different artworks. In this case, a type of deterioration called "metal soap" was observed, which is similar to mold and bloom. Actually, metal soap has been found on artworks long ago, and it has been studied by scientists since the eighteenth century, but no one had completely understood metal soap until now. Different methods need to be conducted to check and prove that metal soap is the culprit behind the noted problem.

In this research, X-ray, X-Ray fluorescence (XRF), and Scanning Electron Microscope with Energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) are used to inspect and analyze the paintings and their pigments to find out the cause behind the deterioration found on the paintings of Kuo Po-Chuan that were created before 1933. In addition to identifying the deterioration, how to clean and conserve the paintings is another important task that needs to be followed up and

Keywords: Kuo Po-Chuan, metal soap, X-Ray fluorescence (XRF),

本研究以郭柏川早期留日時期與入學前作品爲研究對象,郭柏川以1944 年後的宣紙油彩創作最具盛名,但在日本求學習畫時期所留下的油畫,卻是寥 寥可數,以致這些年來,對於郭柏川早期繪畫作品之研究實屬不多。所幸在 2018年,其女郭爲美女士於家中尋得父親珍藏在木箱中的多幅油畫作品,讓我 們能一窺郭柏川早期的繪畫作品,並成爲本次研究的主要對象。

表1:此次研究作品清單



然而這些畫作的表面,卻幾乎都有相似的白霧現象,原以爲是由於年久又 潮濕的典藏環境,導致畫面受潮、發霉。



圖1 畫作表面的白色結晶。

確的執行。



圖2 肉眼可見明顯的白色附著物覆蓋區域。



將畫作表面部分的附著物在顯微鏡下觀察,發現粉末為閃閃發亮的結晶 體,使用純水滴定並使用多種試紙進行檢測,發現硫酸鹽試紙變色迅速且顯 可知該結晶物富含高濃度的硫酸鹽



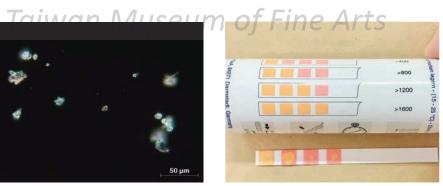


圖4 顯微鏡下的結晶體。

但在經過放大鏡觀察後發現,畫作表面並沒有菌絲或是絨毛狀的菌落特 徵,反而是有如灰塵的白色細小粉末,有的還有些白白亮亮的反光。於是研究 者決定先對繪畫表面的狀況進行確認及檢測,以利後續維護工作能夠有更加精



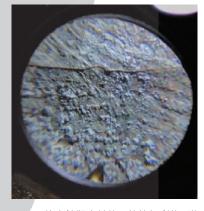


圖3 用放大鏡觀察並使用竹籤輕刮後,附 著物可剔除且有些微反光。

圖5 硫酸鹽試紙檢測。

因此本研究開始依照現有的關鍵字:白霧、結晶、硫酸鹽,進行文獻及資 料的搜尋,發現該表徵與名爲「金屬皂」(Metal soap)的劣化狀況極爲相似。

(一) 金屬皂成因與案例

金屬皂爲油畫中的油介質與顏料中的金屬成分相結合的產物,其中的不飽 和脂肪酸與金屬離子在化學作用、皂化反應後,集結形成結晶,或是從彩繪層 較爲脆弱的區域和空隙推擠、析出的灰白物質。常見的金屬皂元素爲鉛 Pb 和 鋅 Zn,相較於其他含金屬顏料,早期繪畫中使用大量的含鉛顏料,由鉛所構成 的鉛皂因而最早被發現,也是最廣泛被討論的金屬皂。直到十九世紀開始將氧 化鋅運用在繪畫上,鋅白所構成的鋅皂也開始陸續被發現,然而由於鋅白粒徑 比鉛白小,¹吸油性較高,比起鉛白更容易產生皂化反應,²形成金屬皂。

金屬皂的劣化可能會使得畫作表面佈滿霧白的粉狀結晶顆粒,這些顆粒是 來自於彩繪層中的油與金屬離子所生成的無機鹽化合物,作用後有的會遷移、 析出至繪畫表面,潮濕的環境及吸濕材質都可能促發生成,³與壁面上發現的鹽 相似,因而也被稱爲風化(Efflorescence)。⁴如此還會使得繪畫表面出現直徑約 100-200µm 如隕石洞、火山口狀的小孔洞,導致繪畫表面的微小缺失。⁵ 除此之 外,含鉛的顏料中都存在羧酸鉛,在不同的含鉛顏料中,與鉛白、那不勒斯黃 和鉛錫黃相比,密陀僧與鉛紅所產生的羧酸鉛較多,這些顏料不管是在油彩或 是蛋彩中,都會形成碳酸鉛。⁶它們在彩繪層中集結、再礦化(Remineralization),

- 1 Pratali, E. "Zinc oxide grounds in 19th and 20th century oil paintings and their role in picture degradation processes, CeROArt: Conservation, Exposition, Restauration d'objets d'art, 3, website: < https://journals.openedition.org/ ceroart/3207> (accessed on 2021.12.1). 70=76
- 2 Marine Cotte et al. "Lead soaps in paintings: Friends or foes?" Studies in Conservation 62. 1(2017).
- 3 在 Ordonez 等人 (1998) 、Keune 等人 (2016) 、Cotte 等人 (2017) 、Osmond (2019) 所著的多篇 ''Fine Arts 文獻中皆有提及環境溫濕度、光與熱與繪畫中吸濕材料等因素對於金屬皂生成的助益。
- 4 「風化」efflorescence 是指在牆壁或岩石表面發現的鹽,部分源自於基底材的水溶性化合物,通 過基底遷移至表面,它們可能與環境中的化合物反應或改變其水合狀態以形成一團可見物。學 者因而擴大該術語的範圍,包括無機鹽以外的化合物,並代指化合物的遷移過程及其最終產 物 ° Eugena Ordonez and John Twilley. "Clarifying the Haze: Efflorescence on Works of Art,"WAAC Newsletter, website: <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn20/wn20-1/wn20-108.html>(accessed on 2020.11.30).
- 5 Petria Noble. "A Berief History of Metal Soaps in Paintings from a Conservation Perspective," Francesca Casadioet al. Metal Soaps in Art: Conservation and Research(2019): 2.Francesca Caterina Izzo et al. "A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings." ChemistryOpen 10 (2021):905.
- 6 R. Mazzeo et al. "Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment-binder interaction in reconstructed paint films," Analytical and Bioanalytical Chemistry 392.1-2 (2008): 65.

使用 Protrusions 這個單字來專門描述鉛皂的突出物。7 金屬皂突出等劣化狀況。



Noble (insets)⁸ •





Nationa 圖7 靜物二之表面劣化狀況。

然後慢慢的向上推擠,導致繪畫表面的彩繪層突起、破裂甚至缺失。學者們會

在一些早期的繪畫中也能看到類似的劣化狀況,像是林布蘭的〈尼古拉斯· 杜爾博士的解剖學課〉(The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp)便有表面孔洞、

圖6 林布蘭 〈尼古拉斯·杜爾博士的解剖學課〉 金屬皂現象。 Credit: Mauritshuis (painting); Petria

類似的細小氣孔在郭柏川的畫作上也能明顯的觀察到:

7 Petria Noble. "A Berief History of Metal Soaps in Paintings from a Conservation Perspective," p.2.

8 Sarah Everts. "Art conservators struggle with microscopic eruptions in masterpieces," c&en, website: https://cen.website: (accessed on 2021.5.20).

此類金屬皂案例在西方油畫中不乏案例,例如在十八世紀畫家 Thomas Hudson 〈卡羅琳娜埃文的肖像〉 (Portrait of Carolina Ewen, c.1750)⁹ (圖 8) 和二十世紀初期畫家 Kate Elizabeth Olver 的〈前線歸來〉(*Return From the Front*, c. 1915)¹⁰ (圖 9) 這兩幅畫作上,可以找到許多的霧白細 小附著物,〈卡羅琳娜埃文的肖像〉的表面看起來是白白亮亮的點塊狀, 〈前線歸來〉則是呈現樹枝狀,但從文獻中可知兩者皆屬於金屬皂表面 風化的可能樣貌。¹¹

而與這些表面風化相似的劣化狀況則是能在郭柏川的自畫像上一覽 無遺:



圖10 自畫像之表面劣化狀況。

(二) 畫作金屬皂分析檢測

在本次研究中透過能夠檢測畫作元素的儀器X射線螢光光譜分析 (XRF)及掃描式電子顯微鏡能量色散 X 射線光譜儀(SEM-EDX)對畫 作整體進行檢測與調查,嘗試確認繪畫表面的劣化狀況是否爲金屬皂, 並找出是何種金屬元素造成此批畫作產生大量的金屬皂。 National Taiwan Museum of Fine Arts

- 9 Aviva Burnstock. "Taking Different Forms: Metal Soaps in Paintings, Diagnosis of Condition, and Issues for Treatment," Francesca Casadio et al. ed. Metal Soaps in Art: Conservation and Research (Cham: Springer, 2019), p.245.
- 10 Aviva Burnstock. "Taking Different Forms: Metal Soaps in Paintings, Diagnosis of Condition, and Issues for Treatment," p.246.
- 11 Eugena Ordonez and John Twilley. "Clarifying the Haze: Efflorescence on Works of Art," WAAC Newsletter, website: <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn20/wn20-1/wn20-108.html>(accessed on 2021.12.3).

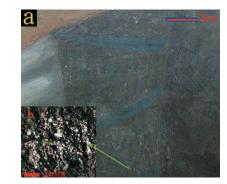


圖8 Portrait of Carolina Ewen表面皂化 結晶。圖片來源: Aviva Burnstock. "Taking Different Forms: Metal Soaps in Paintings, Diagnosis of Condition, and Issues for Treatment," p.245.



圖9 Return from the Front表面皂化霧白 樣貌。圖片來源:Aviva Burnstock. "Taking Different Forms: Metal Soaps in Paintings, Diagnosis of Condition, and Issues for Treatment," p.246.

首先使用 XRF 對畫作表面的金屬皂生長區域及各個顏色進行檢測,本研 究中所使用的手持式 XRF 只能檢測到比鈣元素重的元素種類,比鈣還要輕的 元素將會利用 SEM 做進一步的檢測。



從八幅作品的 XRF 檢測結果可以看到, 郭柏川在畫作上使用了大量的鋅 Zn 和鉛 Pb 元素: (依元素含量多寡由左至右排列)

表 2:八件油畫	畫檢測結果		
年代	繪畫主題	主要元素	次要元素
1926.10.13	裸女一	Ba ` Zn ` Ca ` Pb	Cu ` Cr
1926.10.30	裸女二	Ba ` Zn ` Ca ` Pb	Cu ` Cr
1927.05	靜物一	Zn ` Ba ` Pb	Fe ` Hg
1927.06	靜物二	Zn ` Ca ` Pb	Fe ` Hg
1927.12	靜物三	Zn ` Pb	Fe ` Co ` Cd ` Cr
1929.04	靜物四	Pb ` Zn	Fe`As
1930.10	自畫像	Pb ` Fe	Ca`Cr`Zn`As
1930	唐裝婦人	Fe ` Pb	Zn ` Hg ` Ca



儘管知道了畫作所含有的可能元素,但 XRF 為單點的元素分析檢測,無 法確認元素的鏈結,也無法看出各層顏料堆疊的順序及使用,因此我們從畫作 Notiono的邊緣及畫面上的破損處採樣,透過 SEM-EDX 對樣本的剖面進行分層檢測與 分析,試著找出各分層的顏料用色及其對金屬皂生成的可能影響。

而本次研究中所使用的 SEM 為 Phenom ProX G5 的桌上型電子顯微鏡, BSD 的分辨率為小於10nm, EDX 之檢測限制為 0.01wt%。

98 臺灣美術 125

INNOV-X SYSTEMS INC a-6500R BRAND: Innovatum MODEL: Innov-X Q-6000R

規格:10~40kV,10~50µA,小型X光管 鵭靶材 可檢測之範圍:鉀(K19)~鈾(U92) 檢測秒數:60s

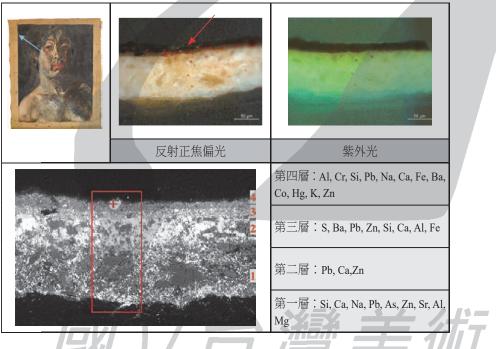


SEM-EDX Machine Model: Phenom ProX G5 Serial Number: MVE 042459 0117S Mode: 15kV - Point

以下為取樣位置與取樣分析結果:

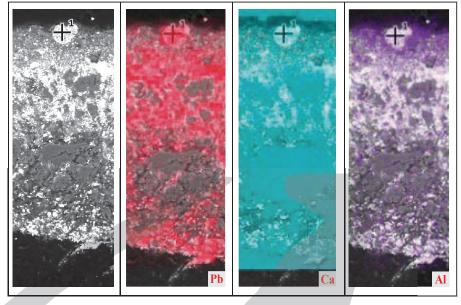
1. 裸女一(1926.10.13)

表 3:裸女樣本顯微觀察與 SEM-BSD 檢測結果



從 SEM 的檢測結果可以推測,表層的綠色可能使用到土綠、路綠。打底 ine Arts 層在紫外燈下看有明顯的分層,第一層可能是鈣白較多的粗打底,第二層可能 爲鉛白含量遠高於鈣白的細打底,第三層則可能使用鋅鋇白。

表 4: 樣本之鉛、鈣、鋁元素分佈(SEM-EDX)



從反射正焦偏光的照片中可以看到表層的中間有部分灰白的區域,使用 SEM-BSD 便可清楚的看到,在表層上有一顆微小的白色突起,經 mapping 比對 可知表層以 AI 鋁和 Ca 鈣的含量最高,但該點的 Pb 鉛含量極高,並將 AI 鋁元 素及 Ca 鈣元素排除至周圍。在前人研究中的 SIMS 檢測圖上可以發現金屬皂會 將某些元素向外排開(圖13),越接近聚集中心,生成該金屬皂的元素含量也 會越高,因而此樣本與金屬皂結晶型態相吻合。

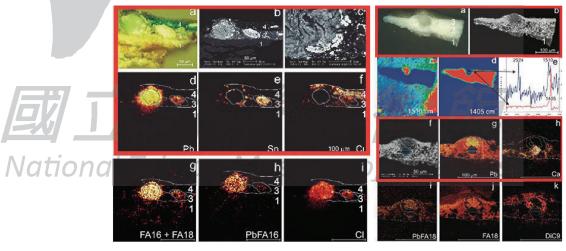
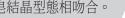


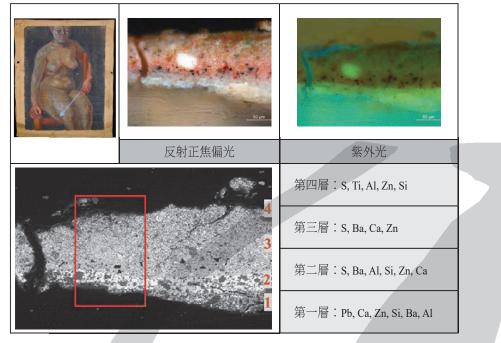
圖13 鉛錫黃、碳酸鈣混合鉛白的SEM、SIMS圖像。¹²

12 圖片來源: KatrienKeune&Jaap J. Boon."Analytical Imaging Studies of Cross-Sections of Paintings Affected by Lead Soap Aggregate Formation," Studies in Conservation 52. 3 (2007): 165-167.



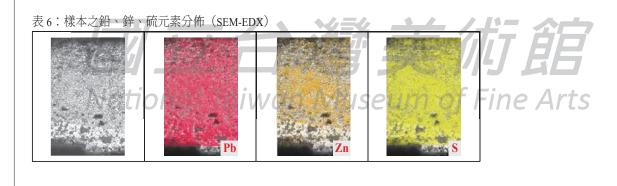
2. 裸女二 (1926.10.30)

表 5:裸女樣本顯微觀察與 SEM-BSD 檢測結果



從 SEM 的檢測結果可以知道,此幅畫以相同的幾個元素 Ba 鋇、Ca 鈣、Zn 辞進行創作,每一層可能因創作需要而使用不同的比例堆疊顏色。僅有打底層 含 Pb 鉛,可能是使用鉛白混合鈣白、鋅白及鋅鋇白等白色顏料作爲打底。

而在樣本的中間有一塊白色圓塊,在經過 mapping 判讀後發現,該區域含 有大量的 Pb 鉛、Zn 鋅、S 硫元素,且顏料顆粒比其他區域細小,儘管邊緣不 明顯,13 但顏料顆粒的數量和尺寸朝著該聚集處漸小,14 因而推測爲金屬皂。



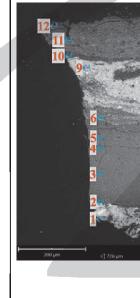
13 在 Francesca Caterina Izzo et al. "A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings," p.911,提 到氧化鋅在皂化初期的鋅基區域可能會邊界不明確,顏料密度相對較低,原子亮度降低(reduced atomic brightness) o

14 KatrienKeune&Jaap J. Boon,"Analytical Imaging Studies of Cross-Sections of Paintings Affected by Lead Soap Aggregate Formation,"p. 164.

3. 靜物一(1927.05)

表 7:靜物樣本顯微觀察與 SEM-BSD 檢測結果





從 X-ray 的圖像 (圖 14) 顯示此 幅作品下可能有另外兩幅相似的靜 物重繪,經過 SEM 觀察,確定畫布 National 上共有三幅繪畫。以鉛白作爲第一 層打底,第二層使用鋅白作二次打 底,第三層可能使用到少量的鉛紅

鉛白混合鋅鋇白將原本的顏色覆蓋

,而後在這層白色上方畫上粉色。

反射正焦偏光	紫外光
	第十二層:Zn, Si, Al, Fe, Pb
	第十一層:Zn, Si, Al, Fe, Pb, P, K
	第十層:Si, Al, Fe, Zn, Pb, K, Cr
8	第九層:Pb, Zn, As, Al
7	第八層:Zn, Pb, Si, As
, and the second se	第七層:Pb, Zn, As, Ca
	第六層:Zn, Cr, K, Pb, Si, Al
	第五層:Zn, Pb, Al, Si, Ca
Carlos -	第四層:Zn, Al, Pb, Ba, S
	第三層:Zn, Si, Pb, Ca
15kV - Point NOV 25 2021 19 32	第二層:Pb, Zn, Si, As
	第一層:Pb, Si, Zn, As, Ca

混合鋅白再疊上鉻黃色,但又使用



圖14 靜物X-ray圖像。

從取樣與 X-ray 的圖像位置推測,應是使用鋅白搭配鉛紅繪製了花朶,但又再 次的被一層鉛白蓋過去。最後可能選擇赭石與鋅白顏料進行調配,便成了現在 所見的褐色背景。

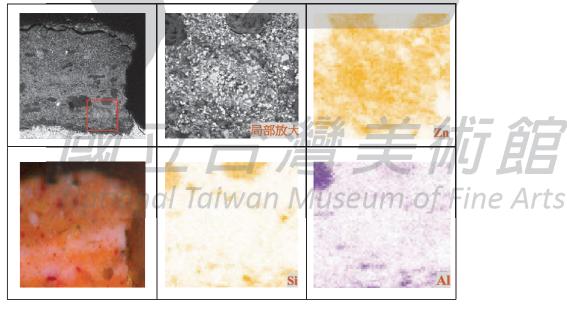
在使用鋅白作為二次打底的第二層中可以看到有黑色不連續的大小黑點, 經檢測含有大量的碳元素,推測是使用碳筆畫線稿的位置。

表 8:碳元素位置與 SEM-EDX 數

1. A. A. A.						
and the second	Element	Element	Element	Atomic	Weight	
1	Number	Symbol	Name	Conc.	Con c.	
and a superior and the superior	6	С	Carbon	50.46	37.70	
	8	0	Oxygen	45.68	45.46	
-	30	Zn	Zinc	3.20	13.03	
	14	Si	Silicon	0.42	0.73	
	82	Pb	Lead	0.24	3.09	

在經過 mapping 判讀後發現,在第10 層中有一塊單獨的白點,該區域聚集 大量的 Zn 鋅元素,儘管邊緣不明顯,但該區域有將 Si 矽、Al 鋁等元素向外排 除的跡象。另外從鋅元素聚集的位置可以發現,聚集處並非單一個點,而是有 好幾個密集的群體匯集而成,¹⁵與金屬皂形成狀態吻合。

表9: 樣本之鋅、矽、鋁元素分佈(SEM-EDX)

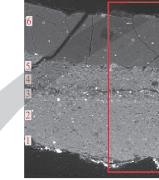


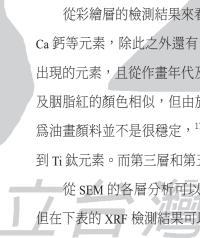
15 在 Francesca Caterina Izzo et al. "A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings," p.911,提 到「氧化鋅在 SEM 圖像顯示是由許多小的(半)結晶區域組成,每個區域具有 50-100 nm 大小的 層狀結構,沒有特定的取向。」此樣本檢測結果與該文中所提及的情況相似。

4. 靜物二 (1927.06)

表 10:靜物樣本顯微觀察與 SEM-BSD 檢測結果







National Taiwan Museum of Fine Arts

project/carmine/>(accessed on 2022.12.15).

反射正焦偏光	紫外光
	第六層: Al, P, Ca, Na, Si, Pb, As 第五層: Si, Al, Na, Ca, P, S, Pb, K, Cl, As, Fe, Ba 第四層: Si, Al, Ca, K, Na, Fe, Pb, Ti, Cl 第三層: Si, Na, Al, P, Ca, Zn, S, Pb, Ba, K, Cl, As, Fe 第二層: Si, Al, K, Ca, Fe, Pb, Ti, As 第 一層: Si, Na, Al, Pb, Ca, Cl, K, As

從彩繪層的檢測結果來看,此幅畫作含有大量的Si 矽、Al 鋁、Na 鈉、P 磷、 Ca 鈣等元素,除此之外還有 Pb 鉛、Ti 鈦、Fe 鐵元素。這些元素都是土壤中常 出現的元素,且從作畫年代及元素分布來看,表層的顏色偏深紅色,與茜草紅 及胭脂紅的顏色相似,但由於胭脂紅在十九世紀後較少見,¹⁶再加上胭脂紅作 爲油畫顏料並不是很穩定,¹⁷因而推測該顏料爲茜草紅。中間第二、四層檢測 到 Ti 鈦元素。而第三層和第五層可能使用到鋅鋇白調色,形成特別的橘紅色。 從 SEM 的各層分析可以知道,在桃紅色的表層顏料以非金屬元素爲主, 但在下表的 XRF 檢測結果可以發現,整幅畫作含有大量的 Zn 鋅元素:

¹⁶ 在慈濟大學「植物生理學」及「植物與人類社會」課程網站中提到「胭脂紅在十九世紀(1869 年),因爲茜素 (alizarin,在自然界中存在於茜草根内)人工合成成功而逐漸沒落,目前只有布 料、食品跟化妝品還會使用胭脂紅。」因而推測 1927 年所使用的非金屬紅色油畫顏料,以茜草 紅為主要。網址:< http://susan-plant-kingdom.blogspot.com/2014/09/cochineal.html>(2022.12.15 瀏覽)。

¹⁷ 除非將其儲存在乾燥的地方,否則顏料不是很穩定,且不耐光,即使在白熾燈/鎢絲燈照明 下也會褪色。不能在酸性和鹼性條件下使用。"Carmine," ColourLex, website: < https://colourlex.com/

表 11:靜物二 XRF 檢測結果

	編號	檢測結果
4/•24 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	Kuo24	Zn、Ca、Ba、Hg、Pb、Fe、Cu、Cr(簽名)
	Kuo25	$Zn \land Pb \land Hg \land Fe \land Cd \land Cr$
	Kuo26	$Zn \land Pb \land Hg \land Fe \land Cd \land Cu \land Cr$
	Kuo27	$Zn \land Ca \land Fe \land Pb \land Hg \land Ti$
(5) ×29	Kuo28	$Zn \land Ca \land Fe \land Hg \land Pb \land Ba \land Cr \land As \land M$
The second s	Kuo29	Zn ` Pb ` Ba ` Fe ` Ca ` Cr ` Hg ` Cu ` As

因此研究者選擇取下此幅畫作表面的結晶粉末進行元素分析,一來不會與 表層顏料的元素相混淆,二來也能知道表面的結晶是否可能爲文獻中所述畫作 內的金屬皂向表面析出的風化現象。

表 12:靜物二 SEM-EDX 元素分析結果

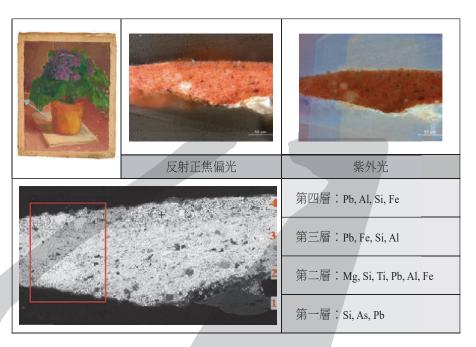
	Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
A TOL	8	0	Oxygen	52.73	38.04
	6	С	Carbon	26.26	14.22
	30	Zn	Zinc	12.18	35.91
	14	Si	Silicon	4.90	6.21
	13	Al	Aluminium	1.74	2.12
-	20	Са	Calcium	1.06	1.91
1947 - Point 010 4 2021 05 12	15	Р	Phosphorus	0.77	1.07
100 µm 4] 389 µm	16	S	Sulfur	0.35	0.50

在經過 SEM 的分析檢測,可以知道此幅畫作上的白色結晶粉末含有大量 的 Zn 鋅元素,也證實了此幅畫作有金屬皂向表面析出的風化現象,更可以直 觀的推測,此批表面覆蓋大量霧白附著物的畫作應也是有著相同的劣化狀況。Fine Arts



5. 靜物四(1929.04)

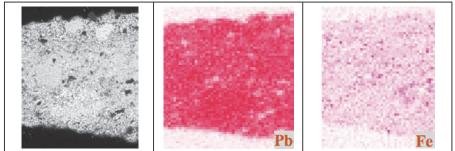
表 13:靜物樣本顯微觀察與 SEM-BSD 檢測結果



此彩繪樣本取自畫作邊緣的破損處,從反射正焦偏光的照片中可以看到此 幅作品的背景分層較爲單純,無多次打底疊色,X-ray的成像上也沒有出現重 繪或補筆的畫面,但在打底層與彩繪層中間有層薄薄的分層,以Ti 鈦爲主要 金屬元素。另外,從該畫作的 XRF 數據(表 14) 判讀,發現全幅均含有 As 砷, 很可能是使用著色力及覆蓋力強的鈦白來遮蓋富含 As 砷元素的有色打底層。

	Kuo9	Pb ` Fe ` Zn ` Ba ` As ` Ca
ARTS -		Pb ` Zn ` Co ` As ` Fe
	Kuo11	$\begin{array}{c} Pb \\ Tn \\ Co \\ Cr \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} Fe \\ Fa \\ Ti \\ Ca \\ Ti \\ Ca \\ Ti \\ Ta \\ Ta \\ Ta \\ Ta \\ Ta \\ Ta \\ T$
West ent	Kuo12	$ \begin{array}{l} Pb \land Zn \land As \land Ca \land Ti \land Cr \land \\ Fe \land Sn \land Cd \land Co \end{array} $
	Kuo13	Pb ` As ` Ca ` Fe ` Zn ` Cd ` Hg ` Co
聶影	Kuo14	Fe、Zn、Pb、Ba、Ca、Ti、 As、Co(簽名)

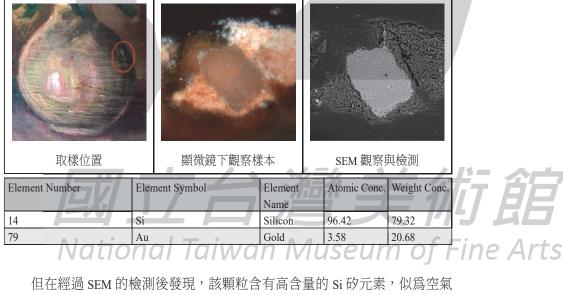
表 15: 樣本之鉛、鐵元素分佈 (SEM-EDX)



從反射正焦光與紫外光的照片中都可以看到中間偏左側的白色區域,在 SEM-BSD 的畫面中是沒有明顯的不同,但仔細觀察,可以發現該區域的顏料較 細小,經過 SEM-EDX 的 mapping 分析,鉛在此處的含量較高、分布較為密集, 而鐵在此處的分布則是明顯的避開鉛含量高的區域,因此推測白色區域可能是 由金屬皂匯聚而成。

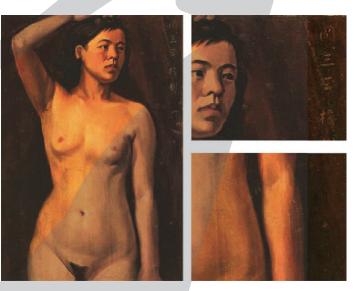
但事實上並非所有的白色聚集物皆是金屬皂,像是在這幅 1927 年的靜物 畫上取下的切面樣本,從顯微鏡下觀察,發現有疑似再礦化的情形。

表 16: 取樣顯微觀察



中的灰塵或是顏料中的礦物成分,¹⁸而非金屬皂。由此也能了解到辨別劣化狀 況及金屬皂成因的重要性。

楚的顯示出多幅畫作中含有金屬皂。







9&category=油畫>(2022.4.30瀏覽)。

從以上的分析結果來看,可以更加確定郭柏川的畫作中不僅是含有 大量的鉛 Pb 和鋅 Zn 元素,在彩繪層的樣本剖面照還能清楚的看到鉛 Pb 或鋅 Zn 元素所集結而成的聚集物。種種的檢測結果及劣化狀況表現都清

事實上除了郭柏川的油畫作品外,同時期在東京美術學校習畫的臺 籍畫家李梅樹、陳澄波,在他們的作品上也能看到疑似金屬皂的劣化狀 况,但畫作中是否真的存在有金屬皂仍需再行檢測與確認。

圖15 李梅樹,〈裸女(一)〉,1932,油彩、畫布,53.5×73.0 cm,圖片來源:李玉玲總編,《風 土民情--李梅樹作品展》(臺北:臺北市立美術館,1997),頁73。

圖16 陳澄波,〈勤讀〉,1928,油彩、畫布,80.5× 65.5cm,臺灣創價學會典藏,圖片 來源:〈認識陳澄波_作品_油畫〉,《財團法人陳澄波文化基金會》,網址:<https:// chenchengpo.dcam.wzu.edu. tw/AboutCCp_Arts_show.php?pageNum=1&totalRows=31

^{18 「}矽主要以含氧化合物的形式,作爲僅次於氧的最豐富的元素存在於地殼中,約占地表岩石的四 分之一,廣泛存在於矽酸鹽和矽石中。」因此可以知道沙塵及顏料中的雜質,都有可能含有矽 元素。來源:<https://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E7%A1%85>(2022.12.15 瀏覽)。

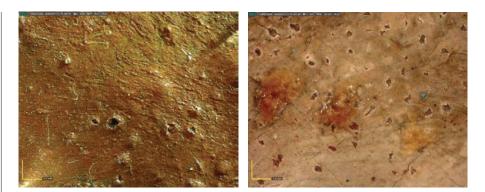


圖17、圖18 研究者後續田調過程中發現部分李梅樹作品疑似金屬皂的劣化氣孔突起狀況。

而這樣的劣化狀況,並不只在畫布基底的油畫上看見,在郭柏川的宣紙油 彩畫上,也發現到類似的灰白點狀物,證實金屬皂的生成與基底材的關係不大。

因此綜合上述分析研究者判斷可能是與該時期日本常用的油畫顏料有關, 因爲無論是在《明治後期油画基礎資料集成》(2004)或是陳澄波的油畫修復 報告中,在經過一系列的儀器檢測與分析後,都可以很清楚的看到繪畫中含有 大量重金屬元素。郭柏川的兩位師長岡田三郞助、藤島武二以及同時期旅日的 臺籍畫家陳澄波的繪畫裡,大部分的打底層與彩繪層都含有大量的鉛,其餘則 是鋅、鋇等元素,推測可能用到鉛白、鉛紅、密陀僧、鋅白與鋇系白色等顏料, 而同樣發現含有大量的鋅、鉛、銀等元素的郭柏川書作,推測也是使用了相同 顏料。

另外在《明治後期油画基礎資料集成》中也有對二十世紀初於東京美術學 校任教或就學的前輩畫家們的繪畫進行元素檢測,使用手持式 XRF 對畫作表 面執行多點分析,從分析結果中可知,除了上述的鉛和鋅元素,鉻、鐵、鈷 汞也是這些繪畫上常見的元素,從顏色及判讀的文字描述來看,可能有使用到 硃砂、氧化鐵系褐色、路線、路黃、鈷藍等顏料。 Vuseum of Fine Arts

回過頭來觀察這些郭柏川的油畫作品,可以發現其極少使用到正紅色, 多為桃紅、粉紅或是橘紅色,由此可見,其在使用紅色時多為混色使用。然而 衆多顏料中,硃砂與鉛白的混合是最常見的,顏色穩定、不會變黑或變暗,作 為肉體膚色的選用最為合滴,對於初學繪書、大量臨摹人體人像的美術科系學 生來說,是個較容易上手與發揮的顏料。再加上陳澄波所購買的顏料中也能看 到硃砂,因此可以推測郭柏川在創作時,也有很大的機會使用硃砂來作為紅色

J. I. BUMPODO 保護 成成

圖19 陳澄波1921年向日本美術社購買顏料 的訂購單。〈文房堂致陳澄波之信內附的油 畫顏料價格表〉,1921.12,紙質,中研院臺 灣史研究所典藏,圖片來源: <認識陳澄波 作品___個人史料〉,《財團法人陳澄波文 化基金會》,網址:<https://chenchengpo. dcam.wzu.edu.tw/AboutCCp_hisdata. php?category=書信>(2022.4.30瀏覽)。

顔料。另外在陳澄波的購買清單上還出現了 Carmine クリムソンレーキ以 及 madder lake ローズマダー/ピンクマダー¹⁹等有機紅色顔料,儘管兩種 有機顏料在使用 X 射線螢光光譜分析時無法直接被檢測出來,但從同時 期同校的臺籍書家所使用的顏料,以及郭柏川在此時期書作上出現的桃 紅色、粉色的成色來看,郭柏川也是極有可能使用到胭脂紅及茜草色來 進行創作。

爲推測及參考:

國立台灣美術館 National Taiwan Museum of Fine Arts

- 公論美術出版,1894),頁 221-228。

綠色的部分,大部分的綠色顏料時至今日仍然能在市面上找到,但 從郭柏川旅日習畫的年代來看,當時的樹脂酸銅應是已停產。在東京美 術學校的早期油畫研究中可以發現,多幅畫作中的綠色部分皆含有鉻 Cr 元素或是鈷 Co 元素,²⁰ 推測當時可能有使用到路緣及鈷綠等綠色顏料。 此外在郭柏川的畫裡也能看到使用大量的藍色,以年代上來看可能 有靛藍、群青、普魯士藍、鈷藍及天藍色。而在陳澄波的顏料購買清單 上也能找到購買藍色顏料 Indigo インジゴ、Ultramarine ウルトラマリン、 Prussian blue プルシャン、Cobalt blue コバルトブリー等紀録, 也再次證實 當年的書家是能夠自行購買、取得這些藍色顏料的。

於是將各幅畫中白色以外的可能使用色稍作統整,整理出以下表格 以試著找出郭柏川可能使用的常用色,但由於檢測的顏色不夠全面完整



19 在〈陳澄波全集第16卷·修復報告(II)〉中找到陳澄波當年所購買的顏料清單,其中 發現有 Rose Madder (ローズマダー) 與 Pink Madder (ピンクマダー) 兩種茜草色, 而在 (色 彩的履歷書〉中也有提到玫瑰紅茜草顏料,它是一種供藝術家使用的鮮亮粉紅色。因此 陳澄波購入的兩種茜草色可能便是當年顏料商所調配出色調不同的茜草紅以作爲販售。

20 佐藤一郎等執筆,《明治後期油画基礎資料集成東京芸術大学収蔵作品》(東京都:中央

畫作		紅	黄	緑	藍	其他	
1926.10.13	裸女一	赭紅 鉛紅		翡翠綠 鉻綠			
1926.10.30	裸女二	鉛紅	銘黃	孔雀石 路緑			
1927.05	靜物一	赭紅 鉛紅 硃砂	那普勒斯黃 黃赭石 鎘黃 鉻黃	孔雀石 銅綠 翡翠綠 銘綠		氧化鐵系褐	
1927.06	靜物二	赭紅 鉛紅 硃砂 茜草紅	黄赭石 檸檬黃 鎘黃 銘黃		普魯士藍 靛藍 群靑	氧化鐵系褐	
1927.12	靜物三	赭紅 鉛紅 茜草紅	那普勒斯黃 黃赭石 鉛錫黃 鎘黃、銘黃	鈷綠 鉻綠	普魯士藍 鈷藍 靛藍 天藍色		
1929.04	靜物四	赭紅 鉛紅 硃砂 鎘紅	雌黄 鉛錫黃 鎘黃 銘黃		普魯士藍 鈷藍 天藍色	鈷紫	
1930.10	自 _{自畫像} lation	Z Z	編黄 路黄 ian Mi	第 更 Iseum	普魯士藍 靛藍、天藍色		
1930	唐裝婦人	赭紅 硃砂 鎘紅	黄赭石 鉛錫黄 路黃	翡翠綠 鈷綠	普魯士藍 靛藍 天藍色		

從以上統整來看,可以找出畫作上常出現的顏料有: 1. 紅色:赭紅、鉛紅、硃砂; 2. 黄色:赭石黄、鎘黄、銘黄; 3. 綠色:翡翠綠、銘綠; 4. 藍色:普魯士藍、靛藍、天藍色; 以及氧化鐵系褐色。 這些顏料與陳澄波所留下的顏料採購清單大致吻合,也與東京美術學校的 師長前輩們的繪畫檢測結果有許多相似之處,因此可以推測這些顏料所調配出 的顏色,不只是郭柏川的常用色,可能也是二十世紀初的日本西洋畫常用色, 亦能了解當時這些顏料對於學生來說取得方式並不太難。 而另一方面,從Schilling (1998)及Schilling (1999)的文獻中可知,藤黑、 碳黑、赭石、茜素紅、二氧化鈦、鈷藍等顏料屬於慢乾顏料,有增加畫作表面 混濁、霧化的可能性。而這些顏色除了未納入檢測的黑色以外,恰好都是郭柏 川的繪畫上多次出現的顏色,再加上常使用的鋅白與鉛白,以及收藏環境為一 般住家環境,且放置於木盒中,潮濕的環境及吸濕材質都可能促使金屬皂的積 極生成,²¹由此也不難想像郭柏川的油彩畫作上爲何會出現大量的金屬皂。 (三) 金屬皂移除維護方針 這些金屬皂有的已嚴重影響到畫面的整體表現,遮蓋了物件原有的顏色, 在經過與委託者的多次討論後,決定將大面積的金屬皂移除,但由於金屬皂的 生成、劣化也會使得畫作表面彩繪層出現凸起、破損、粉化、遺失等劣化狀況, 因此在執行時,我們以盡可能清除表面的霧白現象爲目標,開始出現掉色情形 時,便停止清潔工作,待噴塗凡尼斯後,再以全色的方式對過於突兀的區域進 行局部修補。 National 在首次的溶劑測試中發現,使用水或酒精清除金屬皂的效果不顯著,待 測試位置乾燥後,霧白的區域仍會再次浮現。所以繼續測試了幾種修復上常用 的有機溶劑,其中檸檬酸與碳酸銨的清潔效果良好,只是檸檬酸的味道較爲刺 激,因此在第一幅維護的畫作上,選用 5%的碳酸銨作爲清潔溶劑。

主, 市, 前村川日期休日司化は田子苑州

²¹ 在 Ordonez 等人(1998)、Keune 等人(2016)、Cotte 等人(2017)、Osmond (2019)所著的多篇 文獻中皆有提及環境溫濕度、光與熱與繪畫中吸濕材料等因素對於金屬皂生成的助益。

而後經過多方的確認及文獻的記載,證實了螯合劑對於金屬皂的清潔與維 護上有很大的效用,尤其是檸檬酸和 EDTA 都有前人進行清潔測試與實驗觀察, 但由於檸檬酸在多年後有復發的可能性,因此在本次的維護工作中選擇使用較 多研究中有提及、使用的 EDTA 作為清潔溶劑。

乙二胺四乙酸, Ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt, 簡稱 EDTA, 其整體結構穩定,使用時藉著螯合的特性來改善物件的溶解性並消除腐蝕、鏽 清,一般修復上多用於無機材的清潔維護,近年來也開始運用在一些彩繪作品 上,作爲處理金屬氧化物、髒汗的溶劑。不過在油畫上使用時,更應注意溶劑 的酸鹼值及比例濃度,許多的顏料並不耐酸鹼,彩繪層也不厚,在未中和酸鹼 值的情况下,可能導致掉色或是色彩改變等彩繪層受損的情形發生。因此在使 用偏酸性的 EDTA 時,我們使用了鹼性的氨水作爲調和溶劑,並調配出文獻中 所建議的三種 pH 值:5.5、6.5 和 8.5²² 的 5% EDTA 溶液進行測試,發現不同的顏 色及區塊對於不同的 pH 值有不同的反應,像是 pH 值 5.5 的偏酸性的 5% EDTA 對紅褐色的清潔效果較佳,與文獻中所述將 pH 值 5.5 的 5% EDTA 使用在含鐵 的部分相吻合。而 pH 值在 7.5 以上的溶劑可能會過於強烈以致彩繪層受損, 因此在本次維護工作中,我們選擇使用偏中性的 pH 值 6.5 的 5% EDTA 溶液。

在清潔時需注意棉花棒不能過於潮濕或過於乾燥,過多的水分可能會導致 金屬皂的加劇,而過於乾燥的棉花棒在清潔過程中所沾附的書作表面結晶,可 能會被帶到畫作的其他地方,導致表面刮傷受損,因此在清潔時需小心注意。

但金屬皂眞的該淸除嗎?許多的文獻及實驗指出,金屬皂是由於顏料與油 質的化學作用所產生的,金屬皂的形成屬於油畫內部的化學平衡過程,將金屬 皂移除等同於破壞了整體的化學平衡,日後必然會再次的反應與生成,再加上 金屬皂在溫度起伏或是溫濕度高的環境中容易快速生長,受到臺灣的氣候及畫 作保存環境的影響,清潔後復發的可能性很高。因此在維護前需先對畫作進行 全盤的考量與討論:委託者或是收藏單位是否有合適的存放空間,畫作在維護-ine Arts 前後的差異是否可以接受,以及復發的可能性等等。確定執行清潔維護後,也 要確實的對畫作進行檢測與比對,以確認該劣化狀況實屬金屬皂。

清潔後將畫作存放在溫濕度穩定的環境中極爲重要,從 Royal Academy 所 執行的維護工作中,便有清楚的紀錄:使用 EDTA 清潔與維護後將作品放置於 溫度 20°C、相對濕度 50% 的環境中存放,經過4年後無復發或惡化的跡象。²³ 而近日有幸於維護工作的三年後再次觀賞當年維護的作品「自畫像」,整體 並無明顯金屬皂覆蓋痕跡,保存狀況良好,可知此維護方式與保存環境確實 可行。

二、結論

因典藏方支持之故,使這批畫作得到了一個完整研究檢測之後擬定修復 方案機會,爲國內少見之針對該時期畫家分析檢測之案例,讓研究人員得以一 窺早期書家使用顏料與作書習慣,留下珍貴臺灣繪書中少見的技術性藝術史記 錄^{,24}在此次研究調查過程中,也有與多位博物館的典藏研究人員與資深修復 師交換心得,發現除了郭柏川畫作之外,同期畫家也有許多畫作有類似情形出 現,惟作品多以展出為目的做修復維護,檢測分析通常礙於經費時程限制無法 有深入研究,然而,透過科學檢測,可以知道作品現在的狀態與推斷藝術家的 創作和修改歷程,完整的掌握書作病變原因,更能全面性地審視作品的脈絡與 故事。

參考書目

Springer, 2014. pp. 311-332. changes."Metrop Mus Art Bull 67 (2019): 12-19.

Chan, I. "The Materials, Techniques, and Conservation Challenges of Richard Serra's Oilstick Screen Ναποηα ine Arts Prints." In the Book and Paper Group Annual 32 (2013): 22-30.

Alysia Sawicka et al. "An Investigation into the Viability of Removal of Lead Soap Efflorescence from Contemporary Oil Paintings." K.-J. van den Berg ed. Issues in Contemporary Oil Paint. Cham:

Centeno SA, Mahon D. "The Chemistry of aging in oil paintings: Metal soaps and visual

²² 儘管在 Sawicka 等人(2014)所著的一文中提及 pH 值在 7.5 以上的溶劑容易導致彩繪層受損, 但在文中討論復發情形的部分,亦提及由 Royal Academy 所執行的維護中使用 pH 值 8.5 的 2.5% EDTA 進行清潔後,在溫濕度穩定的環境中保存4年的畫作並無復發。Alysia Sawicka et al, "An Investigation into the Viability of Removal of Lead Soap Efflorescence from Contemporary Oil Paintings," Issues in Contemporary Oil Paint (Cham: Springer, 2014), pp.311-332.

²³ Alysia Sawicka et al, "An Investigation into the Viability of Removal of Lead Soap Efflorescence from Contemporary Oil Paintings," pp.311-332.

^{(2022.4.20}瀏覽)。

²⁴ 技術性藝術史是整合了藝術史、科學檢測與文物保存修復等跨領域研究。徐鈺涵, 〈技術性藝 術史〉,《窺物誌》網址: <https://peekingbehind.chimeimuseum.org/theme/framework/2011231732778>

E. Platania et al. eds. "Investigation of mineralization products of lead soaps in a late medieval panel painting." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 228(2019): 1-8.

Francesca Casadio et al. Metal Soaps in Art: Conservation and Research. Cham: Springer, 2019.

- Francesca Caterina Izzo et al. "A Critical Review on the Analysis of Metal Soaps in Oil Paintings." Chemistry Open 10 (2021): 904-921.
- Gillan Osmond. "Zinc Soaps: An Overview of Zinc Oxide Reactivity and Consequences of Soap Formation in Oil-Based Paintings." Metal Soaps in Art: Conservation and Research. Cham: Springer, 2019. pp.25-46.
- Katrien Keune & Jaap J. Boon." Analytical Imaging Studies of Cross-Sections of Paintings Affected by Lead Soap Aggregate Formation." Studies in Conservation 52.3 (2013): 161-176.
- Leslie Carlyle."Paint Driers Discussed in 19-th Century British Oil Painting Manuals."Journal of the American Institute for Conservation 38.1 (1999): 69-82.
- Marine Cotte et al. "Lead soaps in paintings: Friends or foes?" Studies in Conservation 62.1 (2016): 1-22.
- Paner, C. M. "Chemical control of fungi infesting easel oil paintings at the University of Santo Tomas, Museum of Arts and Sciences." Prime Journal of Microbiology Research 2.4 (2012): 114-120.
- R. Mazzeo et al. "Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment-binder interaction in reconstructed paint films." Analytical and Bioanalytical Chemistry 392 (2008): 65-76.
- Schilling, Michael R., David M. Carson, and Herant P. Khanjian. "Evaporation of Fatty Acids and the Formation of Ghost Images by Framed Oil Paintings." WAAC Newsletter 21.1 (1998): 1-5.
- Schilling, Michael R., David M. Carson and Herant P. Khanjian." Gas Chromatographic Determination of the Fatty Acid and Glycerol content of Lipids. IV. Evaporation of Fatty Acids and the Formation of Ghost Images by Framed Oil Paintings." In Proceedings of the 12th Triennial ICOM-CC Meeting: Lyon(1999): 242-247.
- 吉田千鶴子,《近代東アジア美術留学生の研究:東京美術学校留学生史料》,東京都: ゆまに書房,2009。
- 佐藤一郎等執筆,《明治後期油画基礎資料集成東京芸術大学収蔵作品》,東京都 中央公論美術出版,1894。
- 卡西亞·聖·克萊兒 Kassia St. Clair,《色彩的履歷書一從科學到風俗,75 種令人神魂 顚倒的色彩故事》,蔡宜容譯,臺北:本事出版,2017。USEUM OF Fine Arts
- 王家誠,《郭柏川的生平與藝術》,臺北:臺北市立美術館,1998。
- 李玉玲總編,《風土民情-李梅樹作品展》,臺北:臺北市立美術館,1997。
- 廖芳琪,〈青紅皂白-郭柏川郭柏川旅日時期油畫作品保存維護研究〉,國立臺南藝 術大學博物館學與古物維護研究所,2022。
- 蕭瓊瑞主編,《陳澄波全集第16卷修復報告(II)》,臺北:藝術家出版社,2018。
- 蕭瓊瑞主編,《陳澄波全集第16卷修復報告(Ⅲ)》,臺北:藝術家出版社,2018。

網頁資料

- theme/framework/2011231732778>(2022.4.20 瀏覽)。
- ry= 油畫 >(2022.4.30 瀏覽)。
- 書信>(2022.4.30瀏覽)。

- html>(accessed on 2021.12.3).
- essed on 2021.5.20).



徐鈺涵,〈技術性藝術史〉,《窺物誌》網址: <https://peekingbehind.chimeimuseum.org/

陳澄波,勤讀,1928,油彩、畫布,80.5x65.5cm,臺灣創價學會典藏,圖片來源: 〈認識陳澄波 作品 油畫〉,《財團法人陳澄波文化基金會》,網址:<https:// chenchengpo.dcam.wzu.edu.tw/AboutCCp Arts show.php?pageNum=1&totalRows=319&catego

陳澄波, 文房堂致陳澄波之信內附的油畫顏料價格表, 1921.12, 紙質, 中研院臺灣史 研究所典藏,圖片來源: 〈認識陳澄波_作品_個人史料〉,《財團法人陳澄波文 化基金會》,網址: <https://chenchengpo.dcam.wzu.edu.tw/AboutCCp hisdata.php?category=

葉綠舒, 〈胭脂紅 (cochineal) 是怎麼來的?〉, 《老葉的植物王國》, 網址: < http:// susan-plant-kingdom.blogspot.com/2014/09/cochineal.html>(2022.12.15 瀏覽)。

"Carmine," Colourlex, website: < https://colourlex.com/project/carmine/>(accessed on 2022.12.15).

Eugena Ordonez and John Twilley. "Clarifying the Haze: Efflorescence on Works of Art," WAAC Newsletter, website: <https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn20/wn20-1/wn20-108.

Sarah Everts. "Art conservators struggle with microscopic eruptions in masterpieces," c&en, website: <https://cen.acs.org/articles/94/i21/Art-conservationists-struggle-microscopic-eruptions. html?fbclid=IwAR3-pt3dMwQn2kspDX4UaQd1tfW31N2OXiMiBXEiIsgjldSmVjasEOIiIKA>(acc