

# 李梅樹水彩作品《李金印先生肖像》中結晶生成物的成因與探討

Scientific Investigation of Crystalline Deposits in Lee Mei-Shu's Watercolor Painting *Portrait of Lee Chin-Yin*: Formation, Analysis, and Conservation

王瓊霞

Wang, Chiung-Hsia

國立臺灣師範大學文物保存維護研究發展中心資深修復師

張元鳳\*

Chang, Yuan-Feng

國立臺灣師範大學藝術學院美術學系專任教授

文物保存維護研究發展中心主任

## 摘要

2022年適逢臺灣前輩畫家李梅樹（1902–1983）120歲冥誕，國立臺灣美術館精心籌辦「畫筆下的真實—李梅樹 120 歲藝術紀念展」。三件罕見的早期家族水彩肖像畫首次公開亮相。這些畫作採用西式紙張與水彩顏料，不僅顯示李梅樹在進入正規藝術學院前便已積極投入創作，並對西方繪畫媒材一定的熟悉性，作品因此極具歷史與藝術價值。展後，李梅樹文教基金會隨即委託進行修復。其中，李梅樹為父親七十歲壽誕時繪製的全身像《李金印先生肖像》年代超過百年，作品在修復前已有嚴重受潮變形、顏料層損傷、黃化等狀況，特別

---

\* 為本文之修復計畫主持者。

是作品出現了不尋常的結晶物。

經由 X 射線螢光光譜 (XRF) 檢測不明結晶物後發現含強烈鋅 (Zn) 訊號，推論與畫作媒材中的氧化鋅 (鋅白) 有關。一般來說，氧化鋅劣化常見油畫作品，會導致顏料層皂化或龜裂，但在水彩畫中極為罕見。本研究結合修復觀察、高畫質數位顯微、攜帶式 X 射線螢光光譜 (Handheld XRF)、X 射線繞射 (XRD) 科學儀器調查與國際文獻佐證，得出這些不明結晶物的成因。畫作中的氧化鋅 (鋅白) 顏料，遭受到環境空氣污染二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ ) 影響時，發生化學反應產生亞硫酸鋅 (Zinc sulfite)。環境濕度高或畫作受潮時，亞硫酸鋅進一步轉變為亞硫酸鋅水合物 (Zinc sulfite hydrate)，並以結晶顆粒的形式析出在畫作表面。這類具有水溶性且極為不尋常的結晶顆粒，不僅破壞作品的視覺完整性，更因是臺灣罕見修復案例，使得修復執行面臨相當大的挑戰。本案以優先完成作品的安全修復後，才陸續彙整相關文獻與本案研究成果，以作為後續研究與修復業界的實務參考。

**【關鍵詞】** 水彩、結晶物、科學檢測、氧化鋅、二氧化硫

## 一、前言

李梅樹（1902-1983）是臺灣重要前輩西洋畫家之一，也是臺陽美術協會草創重要推手之一，<sup>1</sup>對臺灣藝術發展極具深遠影響力。以 1927 年〈靜物〉和 1928 年〈三峽後街〉先後入選第一、二屆臺灣美術展覽會（臺展），在臺灣當時最具權威的美術展覽初露鋒芒和奠定聲望。1929 年，考取了日本東京美術學校（今東京藝術大學），並師從長原孝太郎（1864-1930）、小林萬吾（1870-1947）及岡田三郎助（1869-1939）日本畫壇多位大師。李梅樹在留日期間（1929-1934）汲取日本美學養分，並在學院系統中精進西方寫實技法。作品〈小憩之女〉在 1935 年第九屆臺展中獲得「特選」與「臺展賞」殊榮，在臺灣藝術界的地位達到新高峰。李梅樹一生專注於融合西方寫實技法與臺灣本土題材，<sup>2</sup>更具對社會關懷與責任感，為後世提供寶貴的藝術文化的傳襲。

本文將從研究李梅樹藝術歷程到三幅早期水彩作品的創作背景，輔助釐清李梅樹早期水彩的繪畫創作技法和材料的使用，最後將著重在《李金印先生肖像》這件水彩作品不尋常的結晶物現象。畫像創作年代約在 1924 年，曾遭受水損傷害，受水損的繪畫表面出現非黴菌性的不明結晶物，這現象透過修復前的光學攝影（可見光和非可見光）和科學儀器分析（X 射線螢光光譜儀、高畫質數位顯微鏡、X 射線繞射儀），對繪畫媒材、結晶物的化學成分及結構進行各項調查以釐清其可能成因。

值得注意的是，在修復前檢測中發現這三幅肖像畫都在人物部分使用了大量的鋅白顏料，在《李金印先生肖像》作品上的這些異常結晶物上檢測出氧化鋅的無機訊號。因此，再次透過科學檢測深入調查，並不斷地搜尋國外文獻後，找出水彩作品上鋅白顏料劣化衍生出未知物結晶的相似案例。這三件家族肖像畫的修復工作，是李梅樹文教基金會為「洄·家—李梅樹繪畫生命再延續」展覽而進行委託修復。

---

<sup>1</sup> 1934 年由陳澄波、顏水龍、楊三郎、廖繼春、李梅樹、陳清汾、李石樵、立石鐵臣等八人共同發起創立「臺陽美術協會」，這是在日本統治時期的一個關鍵時刻，以民間美術團體協會形式成立，標誌著臺灣藝術家在尋求自我認同和推動本土藝術的一個重要里程碑。參考資料：臺陽美術協會誕生：一起妝點臺灣的春天吧！[https://archives.ith.sinica.edu.tw/collections\\_con.php?no=301](https://archives.ith.sinica.edu.tw/collections_con.php?no=301) (瀏覽日期：2025/01/08)

<sup>2</sup> 同 2。

為了確保能如期展出，三件家族畫像作品必須在展前完成修復。因此，本文得以在修復順利完成後著手整理各項調查研究資料。

## （一）東京美術學校前的創作學習歷程

本文研究水彩作品是李梅樹在 1921 至 1924 年間，即進入東京美術學校接受正規訓練前所繪製的早期作品。李梅樹 1902 年出身於臺北三峽（舊稱三角湧）商賈家庭。父親李金印（1855-1925）是經營米糧貿易有成的商人，經濟富裕在當地具有相當社會地位。由於父親入贅劉家，長李梅樹 17 歲的大哥劉清港（1885-1930）跟隨母姓。在李梅樹 19 歲時劉清港成為三峽第一位臺灣人公醫，專注醫療及熱心於鄉里事務和公益。長兄如父的劉清港十分支持李梅樹並鼓勵他前往東京美術學校學習西洋畫。<sup>3</sup>

李梅樹因家境環境薰陶從小就對藝術有濃厚興趣，年少習得傳統水墨工筆便展現出繪畫潛力，<sup>4</sup>進入三角湧公學校（1910-1916，六年學制）學習時開始接觸了西洋美術教育。經筆者翻查史料發現李梅樹可能早在 1913 年<sup>5</sup>12 歲時就已接受日籍年輕教師遠山巖（1890-未詳，1913-1916 任教於三角湧公學校）<sup>6</sup>指導接觸鉛筆素描及

<sup>3</sup> 資料引自「清梅杏緬：三峽公醫劉清港」紀錄片：

<https://haishan.ntpu.edu.tw/%E7%B4%80%E9%8C%84%E7%89%87%E9%A1%9E/%E3%80%8C%E6%B8%85%E6%A2%85%E6%9D%8F%E7%B7%AC%EF%BC%9A%E4%B8%89%E5%B3%BD%E5%85%AC%E9%86%AB%E5%8A%89%E6%B8%85%E6%B8%AF%E3%80%8D%E7%B4%80%E9%8C%84%E7%89%87/> (瀏覽日期：2025/01/15)

<sup>4</sup> 李梅樹從小醉心於三峽地區信仰、社會中心祖師爺廟的雕刻和彩繪藝術，少年時期即能用毛筆畫出精細工筆人物圖。湯皇珍著，《三峽·寫實·李梅樹》，（臺灣：雄獅圖書股份有限公司，1993 年），頁 12-17。

<sup>5</sup> 相關史料皆紀錄李梅樹於 1914 年受業於遠山巖，但經查詢臺灣總督府職員系統比對，當時 1913 年三角湧公學校共有兩名新上任「教諭」（日籍正式教師之職稱，有別於臺灣人正式教師職稱「訓導」）一為校長小山戒三、二為遠山巖，所以有可能李梅樹最早接觸西式美術教育年代可往前推至 1913 年。引用資訊：《臺灣總督府文官職員錄》，遠山巖。

<https://who.ith.sinica.edu.tw/search2result.html?h=Div84d1G9sRzHX4%2BIUNIQ7Y7Kesz9yT7gdYeue3oPmXralyUs8kRISgKTZMvFKrO>。遠山巖在臺活動紀錄至 1945 年臺灣光復為止(時任臺北州七星國民學校校長) <https://www.ptes.tp.edu.tw/files/11-1000-126.php>。(瀏覽日期：2025/01/20)

<sup>6</sup> 根據公學校教職員履歷書得知：遠山巖（明治 23 年 9 月 15 日生）福岡縣人，大正 2 年 1 月 30 日取得臺灣總督府國語學校臨時講習科修了和乙種臺灣公學校教諭タルコトヲ免許サル。同年 1 月 31 日任臺灣公學校教諭，給月俸 20 圓及三角湧公學校勤務ヲ命ス。大正 5 年 5 月 2 日樹林公學校勤務勤務ヲ命ス。引用資訊：「教員檢定出願免許狀授與ノ件（遠山巖）」（1921-01-01），〈大正十年臺灣總督府公文類纂十五年保存第五十七卷教育〉，《臺灣總督府檔案·總督府公文類纂》，國史館臺灣文獻館，典藏號：00007020002X018。

<https://onlinearchives.th.gov.tw/index.php?act=Display/image/1928938XR8NJPw#0JV3> (瀏覽日期：

水彩畫。1912 年（李梅樹入學公學校第三年）修頒《臺灣公學校規則》從「手工圖畫」科改為「圖畫」課程，針對兒童圖畫的啟蒙課程由淺入深循序漸進教育，引入西式美術基礎技法與培養學童美感涵養。當時並無明確圖畫專門統一教材，直到 1920 年，臺灣總督府才首度編印一系列三年級到六年級公學校學生所使用的圖畫教科書，<sup>7</sup>（圖 1）包括臨摹（學習描繪、構圖、透視、光影）、幾何畫（學習使用製圖器具）、寫生（訓練觀察能力）、繪圖上色（培養色彩觀念）及裝飾文字、海報、賀卡等美術設計概念。在 1900 年代台灣現代美術的啟蒙之際，李梅樹也接觸學習到這些西方美術知識與技法基礎。



圖 1 台灣現存最早的公學校圖畫教材：圖畫帖 v.3-v.6，大正 10 年（1921）臺灣總督府出版。

每冊共有 16 圖，本組圖僅從中挑選第三、五學年部分圖示呈現。<sup>8</sup>

李梅樹 1915 年至 1918 年期間從公學校農業實業科畢業。儘管當時前往日本留學是深造美術的主要途徑，但實際門檻甚高。他最終選擇進入臺灣總督府國語學校

2025/01/22)

<sup>7</sup> 引用資訊：[公學校圖畫帖—兒童用第三學年]。《數位典藏與數位學習聯合目錄》。

<http://catalog.digitalarchives.tw/item/00/5a/c4/32.html> (瀏覽日期：2025/01/28)。

<sup>8</sup> 引用資訊：[公學校圖畫帖]。《數位典藏與數位學習聯合目錄》。

<https://catalog.digitalarchives.tw/Search/Search.jsp?QS=%A4%BD%BE%C7%AE%D5%B9%CF%B5%A9%AB&ShowPage=5> (2024/07/28 瀏覽)。方林，《日據時期 台北師範學校的美術教育 1900's-1920's (上)》，(台北市：國立臺灣藝術教育館，1995 年)，頁 4-6。

師範部就讀（1920 年改為臺灣總督府臺北師範學校），這條升學之路也成為臺灣第一代前輩畫家們大多選擇的管道。

李梅樹在國語學校期間（1918-1922）受安東豐作（未詳，1916-1921 任教臺北師範）、江間常吉（1888-未詳，1922-1924 任教臺北師範）、田村美壽（1885-未詳，1922-1923 任教臺北師範）教師指導學習水彩、油畫的圖畫課程。<sup>9</sup>也因國語師範學校是以培育公學校師資的綜合性學校，圖畫僅占整體課程一小部分，於是在就讀期間從日本郵購《講義錄》自習油畫與美術知識，閱讀《（水繪）みづゑ》雜誌。<sup>10</sup>

《みづゑ》是日本近代重要美術雜誌，創刊於 20 世紀初日本水彩興盛時期，最初以水彩畫為主，1910 年代後期逐漸涵蓋西方畫、日本及東方繪畫。對臺灣藝術有深遠影響的石川欽一郎（1871-1945）曾在雜誌上發表水彩技法、材料與作品保存知識，並以畫作展示臺灣市井風景。<sup>11</sup>可知《みづゑ》應是李梅樹早期研究水彩的重要媒材資料來源。

石川欽一郎曾兩次來到臺灣（1907-1916、1924-1932），擔任臺灣總督府陸軍部通譯官，兼任臺北中學校和總督府國語學校的美術教員。李梅樹就讀國語學校的在校期間（1918-1922），當時石川欽一郎已返回日本不在臺灣。<sup>12</sup>可想李梅樹會特別從海外訂購日本美術雜誌，藉由自主學習彌補在校期間沒有受到石川親自指導的遺憾，想獲得第一手的繪畫知識。1920 年，黃土水《山童吹笛》入選日本第二屆帝展時，深深激勵李梅樹立志日後去日本學習美術的心願。由於父親不支持他踏上藝術道路，只能從國語學校畢業後先擔任公學校教職。直到 1924 年，石川欽一郎再度受邀來台擔任美術教師，積極推廣水彩畫。那年，李梅樹把握暑假參加石川的「暑期美術講習會」，結識倪蔣懷、藍蔭鼎、陳植棋、李石樵、李澤藩、葉火城、楊啟東、陳英聲等一群重要的美術同好。他們跟石川學習繪畫技法且四處寫生，石

<sup>9</sup> 方林，《日據時期 台北師範學校的美術教育 1900's-1920's（上）》，（台北市：國立臺灣藝術教育館，1995 年），頁 38。

[https://teric.naer.edu.tw/wSite/ct?mp=teric\\_m&xItem=1799862&ctNode=645](https://teric.naer.edu.tw/wSite/ct?mp=teric_m&xItem=1799862&ctNode=645)（2024/07/28 瀏覽）。

<sup>10</sup> 薛燕玲策展及專文撰稿，《畫筆下的真實—李梅樹 120 歲藝術紀念展》，（臺灣：國立臺灣美術館，2022 年），頁 202。

<sup>11</sup> 《「みづゑ」の世界》記事を読む 石川 欽一郎イシカワキンイチロウ  
<http://mizue.bookarchive.jp/kiji/index.html>（瀏覽日期：2025/01/28）。

<sup>12</sup> 同 9。

川的英式繪畫風格著重自然寫實、色彩、強調光影氛圍深深影響李梅樹，<sup>13</sup>在公學校任教的同時，李梅樹勤勉創作，1927年李梅樹盛裝出席石川一手催生的「台灣水彩畫成立大會」，參會者後來也多成為台灣重要第一代西畫畫家。1927-1928年間以油畫作品〈靜物〉、〈三峽的町裡〉先後入選第一、二回臺展，展現向藝術創作發展的決心。最終，在1929年如願前往日本最高藝術學府—東京藝術大學（當時稱東京美術學校）西洋畫科，正式踏上藝術之路。

## （二）三幅家族肖像畫的意涵

這三幅水彩肖像畫是李梅樹的早期作品，描繪對象為他的父親和兄長，目前皆為李梅樹家族珍藏，鮮少對外展出。經考證，繪製年代依序為：1921年〈劉清港〉、1922年〈顯考諱金印諡德乾李公之像〉和1924年〈李金印先生肖像〉。其中，只有〈顯考諱金印諡德乾李公之像〉在畫像背面有明確落款年份；〈劉清港〉及〈李金印先生肖像〉在作品上並無年代款識，主要是搜尋相關史料輔助年代識別（圖2）。

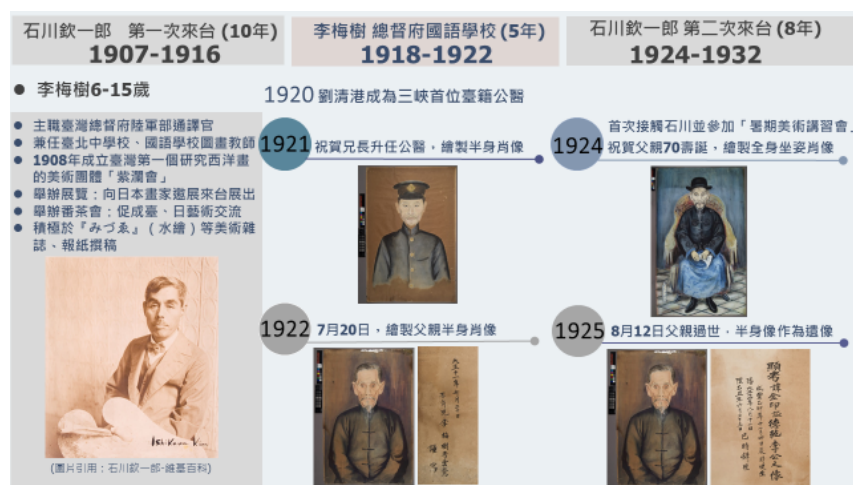


圖2 李梅樹早期三件家族肖像水彩作品繪製年代及與石川欽一郎接觸的時間軸對照表

圖片來源：筆者自製。

### 1. 〈劉清港〉

劉清港（1885-1930）是李梅樹的兄長，早年接受漢學教育，後入讀三角湧公學校。1905年，他以優異成績考取臺灣總督府醫學校，專攻診斷學與內科學。1910年

<sup>13</sup> 薛燕玲策展及專文撰稿，《畫筆下的真實—李梅樹 120 歲藝術紀念展》，（臺灣：國立臺灣美術館，2022 年），頁 189、202。

畢業後，先後任職於基隆醫院及三井合名會社。1912 年，劉清港創辦了三峽第一家西醫院「保和醫院」。積極投入醫療事業，曾赴日本進修傳染病學，並在 1919 年霍亂疫情期間擔任檢疫委員，負責防疫工作。1920 年，成為三峽首位台灣人公醫。雖然這幅畫像沒有落款，但推測是李梅樹為了慶祝兄長升任公醫而特別繪製的。根據相關史料記載，這幅《劉清港》肖像被視為李梅樹最早的水彩人物肖像畫，創作於 1921 年（圖 3）。<sup>14</sup>修復前檢測調查發現，這幅作品是繪製在有浮水印的西式紙張上；透過 X 光螢光光譜儀（Handheld XRF）檢測出畫中整個人物部分都有強烈鋅白（ZnO/氧化鋅）反應，傅立葉轉換紅外光譜儀（FTIR）的分析出公醫制服顏料則是使用普魯士藍（Prussian blue）繪製而成。<sup>15</sup>

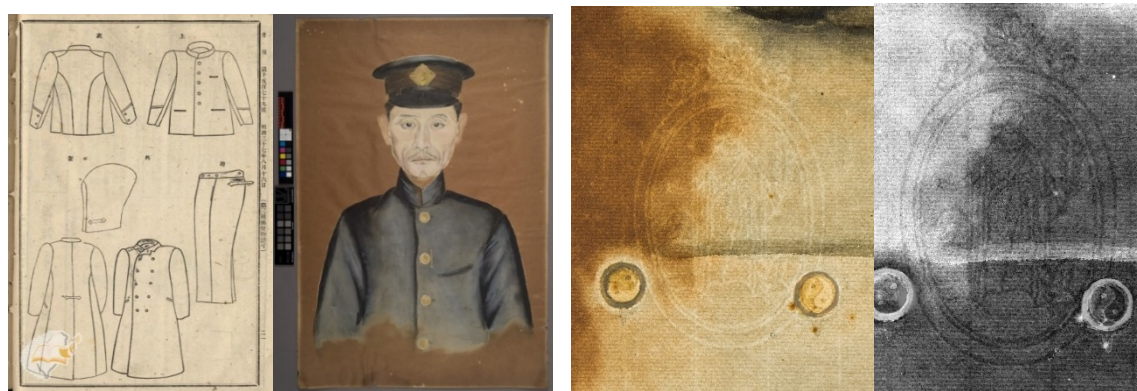


圖 3（左一、左二）〈劉清港〉半身畫像，身著深藍色立領公醫制服，與 1904 年臺灣總督府頒布的公醫制服<sup>16</sup>款式相符。（右一、右二）透光攝影：紙張內的浮水印，經 90 度旋轉與黑白影像數位處理後可見圖案為人物。

## 2. 〈顯考諱金印謚德乾李公之像〉

李梅樹為父親所繪製的正面半身肖像畫，描繪了當時 68 歲的李金印。畫像神情肅穆，身著深藍色漢服，雙手安放在前。根據畫作背面的左下落款，該畫作完成於大正 11 年（1922）7 月 20 日，在完成畫像後三年遭遇父親李金印逝世（1925）另

<sup>14</sup> 詹凱琦，《現代美術建設新鄉里：日治時期李梅樹美術活動與人物畫研究》，臺北：國立臺灣大學文學院藝術史研究所碩士論文，2013，頁 9-14。

<sup>15</sup> 發現紙張有明顯簾文(Laid and Chain line)、浮水印(watermark)資訊，可推知此作品紙材應為西式紙張。本作品制服上藍色顏料經 FTIR 檢測出 2090 波數的波峰，經比對與普魯士藍 FTIR 的特徵羥峰相吻。王瓊霞、張元鳳，《李梅樹三件紙本水彩報告書》（國立臺灣師範大學文物保存維護研究發展中心修復報告書，2024 年），頁 8-18。

<sup>16</sup> 引用資訊：臺灣總督男爵兒玉源太郎（1904-08-16）。[件名:臺灣公醫服制]。《數位典藏與數位學習聯合目錄》。<http://catalog.digitalarchives.tw/item/00/48/ba/da.html>（瀏覽日期：2025/01/28）

外後題「顯考諱金印謚德乾李公之像」並載生卒時辰，應是此畫作被家族轉為紀念用的遺像。此畫像（圖 4）透過 X 光螢光光譜儀（Handheld XRF）同樣檢測出整個人物都有強烈鋅白（ZnO/氧化鋅）訊號反應。

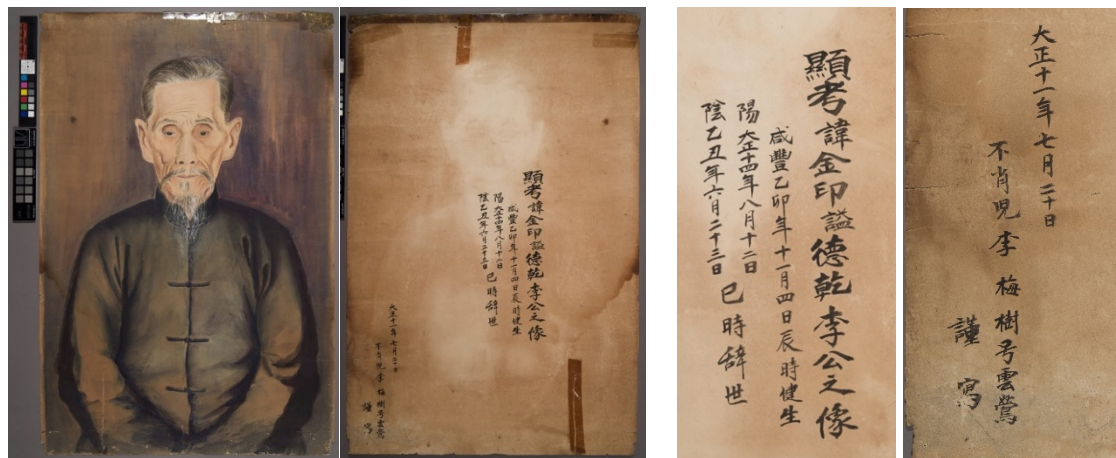


圖 4（左一、左二）〈顯考諱金印謚德乾李公之像〉修復前 正面、背面（右一、右二）背面落款：  
大正十一年七月二十日 不肖兒李梅樹 號雲鶯 謹寫、顯考諱金印謚德乾李公之像 咸豐乙卯年十一月  
四日辰時健生 陽大正十四年八月十二日 陰乙丑年六月二十三日 巳時辭世。

### 3. 〈李金印先生肖像〉

正是本文所要探討有著不尋常結晶物的畫像。筆者推測繪製年代可能是在李梅樹參加石川欽一郎舉辦「暑期美術講習會」後，特別為父親李金印七十大壽<sup>17</sup>前準備的祝壽畫像。畫像是一幅正面坐姿的全身像，李金印身穿長袍馬褂，腳著黑色尖頭跟靴，頭戴黑色紳士圓禮帽<sup>18</sup>（款式接近 Bowler 或 Derby 帽）。畫中人物端正坐姿，雙手安放於雙腿上，左手持有一方白色帕巾，呈現莊重且端正的姿態。畫像上能體現出李金印身為商賈身份的品味，看出當時台灣正值日本時期上層階級逐漸西化的社會趨勢。<sup>19</sup>值得注意的是，畫作左下方以「不肖 梅樹 謹寫」署名。「不肖」一詞源自「不肖兒」，傳統上表示子孫未能承繼家業或賢良風範的意思。李梅樹接

<sup>17</sup> 根據 1924 年 12 月 29 日報紙報導劉清港與李劉梅樹兄弟為慶祝父親七十壽辰與母親六十生辰，預計隔年元旦舉辦祝壽宴，劉清港免費為鄉里病患診療及捐款推行公益等。報紙原文為「劉家祝壽三峽公醫劉清港氏。偕其弟梅樹君。今回欲為其尊人七十榮壽及萱堂還曆之辰。舉行祝壽禮。卜明年元旦起。開演梨園三日間。又今後對庄內疾病醫藥之難者。一概免費。為之治療。並贈金員為之養荷。及提出數百圓。作庄中義舉云。」，〈海山特訓/劉家祝壽〉，《臺灣日日新報》1924.12.29[04]。

<sup>18</sup> 紳士禮帽 <https://collections.nmth.gov.tw/CollectionContent.aspx?a=132&RNO=2013.020.0304>（瀏覽日期：2025/02/20）。

<sup>19</sup> 葉立誠，〈二十世紀臺灣服飾—變遷因素之探討〉，《臺灣文獻》，南投市：國史館臺灣文獻館，第五十三卷第二期，2002，頁 51-98。

連藉由為父親繪製的兩幅肖像畫中，表達了對父親的致意與祝壽之情，更藉由署名向至親表露其內心的藝術志向。（圖 5）



圖 5（左）《李金印先生肖像》修復前 全幅、（右）畫作左下方以「不肖 梅樹 謹寫」落款署名。

## 二、〈李金印先生肖像〉異常結晶物的發現和探討

由於年代久遠，修復前作品均出現不同程度的劣化情況。檢視《李金印先生肖像》時，正面畫意人物上方顏料有大面積變色，同時在外框的三夾背板上有明顯的水損潮線痕。進一步拆框後，發現作品背面上半部有大面積黑色污損附著，並伴隨紙張嚴重黃化、褐斑等情況。起初推測是受水損受潮的黴菌感染現象，但經側面光源檢視畫作，對應水損區域的作品正、背兩面都有凹凸的顆粒狀物質，這些物質並無黴菌特有的菌絲或黴斑。

由於此現象極為罕見，東方繪畫作品表面常見的非原始材料生成物，如：褐斑（由生物真菌或紙張中金屬離子所引起）及黴斑（由高濕度環境誘發）等，<sup>20</sup>通常能從繪畫材料或保存環境的影響推斷出原因。然而在《李金印先生肖像》畫像上的顆粒生成物，是筆者從事修復工作多年來初次遇到，因此，打算再參考其他兩件作

<sup>20</sup> 夏滄琪，《紙於至善—紙質科技文物保存維護手冊》，（臺灣：國立科學工藝博物館，2003 年 12 月初版），頁 50-53 頁。

品進行綜合性的媒材交叉檢視，輔助透過科學儀器深入推論生成物的可能成因。為了進一步確認這些生成物的成分，先從作品背面劣化區域進行生成物的取樣，經由手持式 X 射線螢光光譜儀（Handheld XRF）進行分析。分析顯示這些生成物中具有強烈的鋅（Zn）元素螢光訊號，經不斷搜尋國外研究文獻後，找出可能與鋅白顏料（Zinc Oxide/氧化鋅）劣化有關。

## （一）基於修復需求的科學檢測

李梅樹所繪製的三件家族肖像作品，修復前的調查紀錄皆使用可見光（正面光、側面光和透光）與非可見光（紅外光及紫外光）攝影檢視，藉由科學性儀器可攜式 X 射線螢光光譜儀（Handheld X-Ray Fluorescence Spectrometer）、數位顯微鏡（Digital Microscope）輔助，檢測作品的繪畫材料、顏料的推測識別以及劣化潛在問題。根據前一節得知，李梅樹在赴日接受正式美術學院求學前，便已開始使用西式紙張<sup>21</sup>與水彩顏料創作。以下是本研究〈李金印先生肖像〉的媒材分析：

### 1. 基底材紙張分析

〈李金印先生肖像〉畫作無落款年代，根據前述推論，創作年代約於 1924 年左右。本作品使用水彩顏料（詳見下節說明）繪製在西式紙張。<sup>22</sup>畫作尺寸為長 96 公分、寬 58 公分、紙張厚約 0.05 公分左右。目視紙張約略為白色帶黃、質地平滑、無光澤感、具有防水性。修復前經側面光檢查畫作背面可見紙張紋理清晰且均勻（圖 6 左）。另，觀察到紙張因受潮吸濕，出現了顯著的西式紙張膨脹後的波浪（Undulation）現象<sup>23</sup>（圖 6 右）；綜合以上各項特徵後推論紙張應該是屬於機制紙（Machine-Made Paper），並且可能是含有鋅白的塗佈紙（Coated Paper）。

<sup>21</sup> 同 15。

<sup>22</sup> 因作品紙張有一定厚度，畫意全面性使用顏料創作關係，無法經由透光辨識到紙張是否有簾紋（Laid and Chain lines）或浮水印（Watermark）的特徵。

<sup>23</sup> Gerhard Banik and Irene Bruckle, *Paper and water: a guide for conservators* (Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011), pp. 106-107.

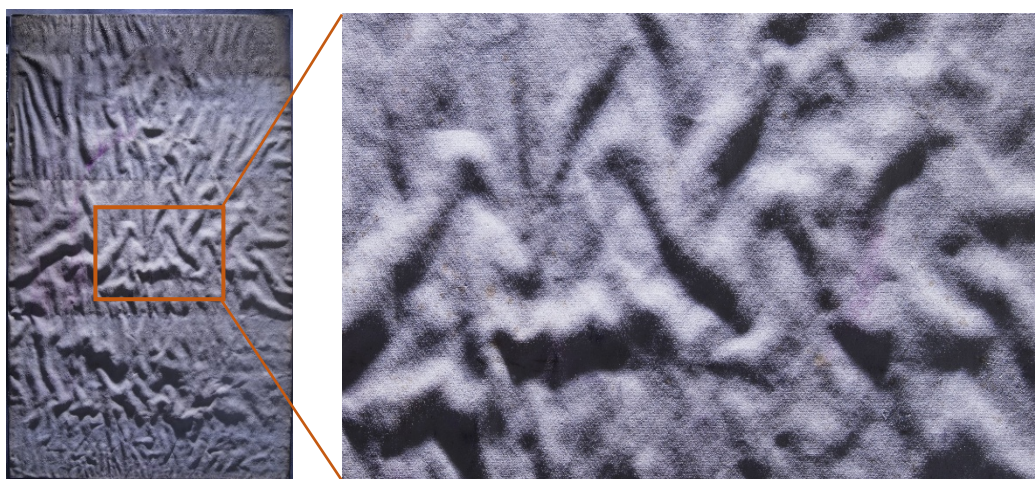


圖 6（右）〈李金印先生肖像〉修復前背面側面光全幅、（左）局部放大：紙張有表面紋理，肌理近似冷壓紙張乾燥後的質感（Cold Press）。<sup>24</sup>

圖片來源：2023 年 4 月攝於國立臺灣師範大學文物保存維護研究發展中心及筆者自製。

本案使用手持式 XRF 檢測本作品顏料時，發現整張畫像的顏料層均呈現明顯的鋅（Zn）元素訊號。此發現有了初步推論：李梅樹在這三件家族肖像畫中，皆採用鋅白作為顏料層底下的紙張打底層，而非僅作混色使用。這與先前對〈劉清港〉和〈顯考諱金印諡德乾李公之像〉兩件作品的人物顏料層分析結果一致。然而，進一步分析〈李金印先生肖像〉畫面左下角的落款「不肖 梅樹 謹寫」（為李梅樹另外貼附的白色造型紙張，並以藍色顏料繪製造型飾紋與題字），發現該紙張上顯示同樣近似強度的鋅（Zn）元素（圖 7）。同時，將畫意各處的白色顏料與落款區域的白色紙張進行紫外光比對，卻獲得了不同的紫外螢光（Ultraviolet Fluorescence）<sup>25</sup> 反應，於是有了作品主體紙張和落款處的貼附紙張可能來自相同的紙源，且皆為以鋅白為主成分的塗佈紙（圖 8 至圖 11），這項推論不是只有鋅白作為人物打底或混色顏料使用的可能性，也為作品鋅白劣化成因提供更多關鍵來源。

<sup>24</sup> 蔡斐文等：《紙質文物專有名詞圖典》（臺灣：文化部文化資產局，2023 年 12 月），42 頁。

<sup>25</sup> 在文物檢視中常利用紫外線照射來激發物體產生螢光；由於不同物質在紫外光照射下會表現出特定的螢光反應，可藉此特性檢測與區分畫作上材料或劣化狀況。Antonino Cosentino, "Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination" *Conservar Património*, 21 (June 2015), pp.58-59.

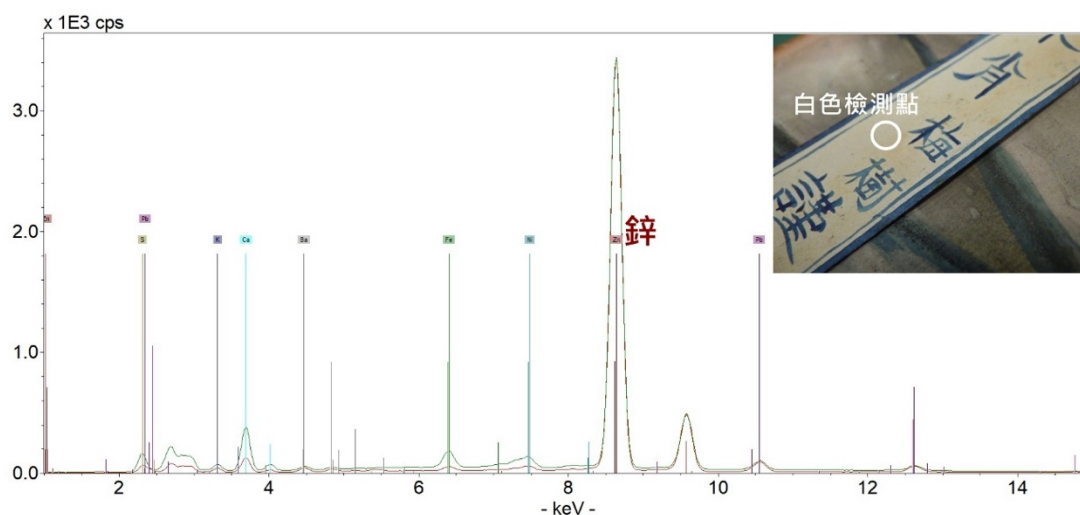


圖 7 將〈李金印先生肖像〉畫面左角落款（另貼附的白色紙張）與作品背面紙張 XRF 圖譜重疊比對分析，結果是兩者的無機成分組成相同，特別是鋅元素的訊號強度幾乎一致。

圖片來源：筆者自製（紅色圖譜為背面紙張、綠色圖譜為白色檢測點）。

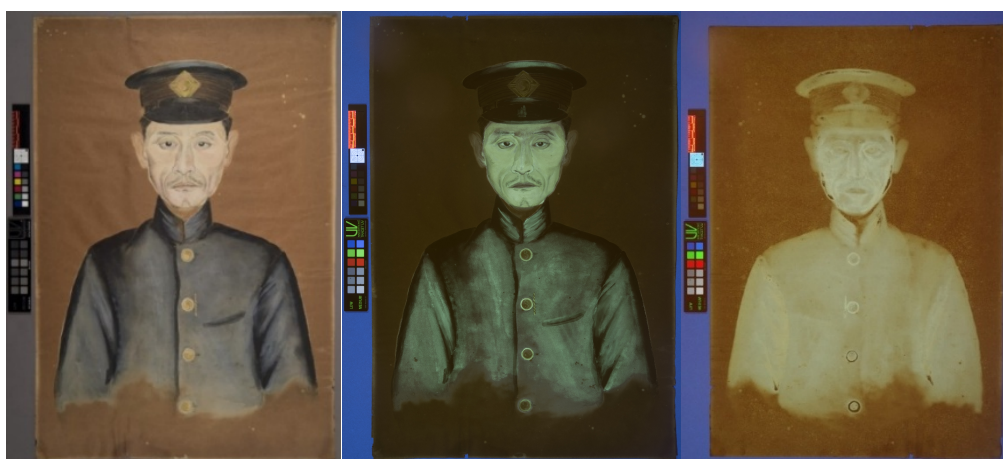


圖 8（左）〈劉清港〉修復前 正面光；（中）修復前 紫外光 正面：人物區域上的顏料吸收紫外光後，產生黃色螢光反應，經比對 XRF 圖譜後是以鋅（Zn）元素訊號為主、（右）修復前 紫外光 背面：可見人物區域的黃色螢光更為顯著。然而，黃色螢光也正是鋅白（Zinc White）顏料的螢光特徵<sup>26</sup>。UV 波段：365nm。

<sup>26</sup> Cosentino, "Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination", pp.59.



圖9（左）〈顯考諱金印諡德乾李公之像〉修復前 正面光 正面；（中）修復前 紫外光 正面：人物區域上的顏料吸收紫外光後，產生黃色螢光反應，尤其額頭、臉頰、鬍鬚的黃色螢光更為顯著，經比對 XRF 圖譜後作品中的每種顏料內都含有鋅（Zn）元素反應訊號、（右）修復前 紫外光 背面：黃色螢光也是在人物區域範圍內呈現。UV 波段：365nm。

塗佈紙（Coated Paper）指的是在紙張表面施加塗料，以提升紙張的平滑度、白度及不透明度。塗料或稱填料，主要是由顏料、黏著劑及添加劑組成，能填補紙張纖維間的孔隙，使紙張表面呈現更細膩的質感效果，加入一定數料填料亦以降低紙張成本。據國外文獻指出，早期塗佈紙的塗層顏料種類很多元，包括磷酸鈣（Ground Bone Ash）、鉛白（White Lead）、碳酸鈣（Calcium Carbonate）、石膏（Gypsum）、氧化鋅（Zinc Oxide）、氧化鈦（Titanium Dioxide）與黏土（Clay）等成分。<sup>27</sup>此外，在 Reyden 的文獻有其他學者的報告指出鋅白（Zinc White）約在 1775 年開始被使用，並將鋅白形容為「極白、明亮且不透明」的材料。Reyden 研究更提到 1890 年開始使用鋇作為塗佈顏料之一，並與硫化鋅（ZnS）以 7：3 比例混合成鋅鋇白（Lithopone）。直到 19 世紀工業商業化生產後，1933 年氧化鋅（ZnO）逐漸成為塗佈新材料之一<sup>28</sup>也廣泛運用在美術畫材，後續因鋅白有印刷上問題被性能更優越的二氧化鈦取代。<sup>29</sup>

<sup>27</sup> Mary Baker, Dianne van der Reyden, and Nancie Ravenel, "FTIR Analysis of Coated Papers" *The Book and Paper Group Annual*, V.8 (1989), pp. 1-2.

<sup>28</sup> Dianne van der Reyden, Erika Mosier, and Mary Baker, "Pigment-Coated Papers I: History and Technology" ICOM Committee for Conservation Paris, (1993), pp. 493.

<sup>29</sup> 田素瑛，〈平印油墨的組成—顏料的介紹〉，《印刷科技季刊》，第九卷第四期（台北：中央印製廠出版，1993 年 6 月），頁 3。

綜合上述分析，鋅白作為塗佈紙材料的應用時間軸，與本作品的創作年代（1924 年）大致吻合。根據 XRF 及紫外光檢測分析結果，本作品中鋅元素（Zn）的來源不僅限於水彩顏料層，更應涵蓋了紙張本身的塗佈成分。雖然，同樣為鋅成分但紫外螢光反應有所差異（圖 10-11）初步推論可能是來自不同的製程方法：水彩顏料中的鋅白與紙張塗佈填料中的鋅白。



圖 10（左）〈李金印先生肖像〉落款處與手絹在可見光下看起來都是白色，對照（左）紫外光卻有著不同的螢光反應；椅披、指甲、手絹、馬褂、地板皆呈現明顯黃色螢光，落款「不肖梅樹 謹寫」紙張處則為白色螢光。UV 波段：365nm。



圖 11（左）指甲、手絹處：紫外光下呈現鋅白顏料特有黃色螢光特徵、（右）落款處也是鋅成分但在紫外光下螢光呈色為白。UV 波段：365nm。

以鋅為基底為白色顏料主要有三種：氧化鋅（Zinc Oxide, ZnO）、硫化鋅（Zinc Sulfide, ZnS），和俗稱立德粉的鋅鋇白（Lithopone,  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ ）。這三種顏料常被用作造紙工業中的塗佈填料，也廣泛應用於繪畫材料中。本研究以手持式 XRF 檢測〈李金印先生肖像〉作品紙張基底成分（圖 7），雖然有鋇（Ba）元素的

訊號但強度低，推論並非來自硫酸鋇（Barium Sulfate）<sup>30</sup>的訊號。此外，XRF 同時在紙張中檢測到硫（S）元素，硫究竟是來自造紙中的施膠劑<sup>31</sup>或是外來物，因此同樣對不明結晶物進行了採樣分析，後續 XRF 也同樣顯示硫與鋅在結晶顆粒共存結果。進一步相關分析與探討，詳見下面第三節「異常結晶物的特徵與型態」。

## 2. 顏料檢測結果

本研究使用手持式 XRF（Handheld XRF）X 射線螢光分析儀器對作品顏料進行組成元素分析，所使用的設備為 Bruker Tracer III-SD 分析儀。X 射線光源為銦（Rh）靶材，操作條件為電壓 39 kV、電流 30  $\mu$ A，檢測時間 120 秒，檢測視窗 3 mm，未使用濾片或真空配件。手持 XRF 分析儀僅限於檢測無機顏料，有機顏料及輕元素無法檢測到。顏料經扣除背景紙張圖譜後得出以下推論結果：

表 1 〈李金印先生肖像〉顏料層分析推論，表格來源：筆者自製。

| XRF 檢測點位置圖                                                                          | 編號   顏色     | 測出元素        | 顏料推論                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|---------------------------------|
|  | No.1 背景(紙張) | Zn、S、Pb、Ca  | 含有鋅(Zn)的塗佈紙                     |
|                                                                                     | No.2 藍色     | Zn、S、Pb、Ca  | 有機藍色染料                          |
|                                                                                     | No.3 黑色     | Fe、S、Ba     | 氧化鐵黑( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) |
|                                                                                     | No.4 膚色     | Ca          | 碳酸鈣混合有機染料                       |
|                                                                                     | No.5 白色     | Zn          | 鋅白( $\text{ZnO}$ )              |
|                                                                                     | No.6 藍色     | Zn、Fe、Ca    | 有機藍色染料                          |
|                                                                                     | No.7 白色紙張   | Zn、Ca、Pb    | 含鋅白( $\text{ZnO}$ )的塗佈紙         |
|                                                                                     | No.8 淡黃色    | Zn、Cr、Pb、Ba | 鉻黃( $\text{PbCrO}_4$ )          |
|                                                                                     | No.9 紫紅色    | Ba、S        | 有機紅色染料                          |
|                                                                                     | No.10 淡黃色   | Zn、Pb、Ca    | 鋅白混有機黃色染料                       |

<sup>30</sup> 經比對美國波士頓美術館 CAMEO 材料資料庫中鋅鋇白（Lithopone）XRF，參考 CAMEO <https://cameo.mfa.org/wiki/Lithopone>

<sup>31</sup> 1850 年至 1950 年間的印刷用紙多為酸性紙，添加酸性上膠劑明礬( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )以助松香（rosin）做為疏水劑在纖維中的保留。郭蘭生，〈印刷用紙的耐久性探討〉，《印刷科技季刊》，第十九卷第四期（台北：中央印製廠出版，2003 年 12 月），頁 57-58。

## （二）繪畫表面的異常結晶物

作品拆框後發現紙張上方區域有大面積黑色附著物，研判是水損後引發黴害所致。黴菌附著區的紙張已產生明顯黃化和變色現象，並在作品正、背面觀察到異常的顆粒突起物，外觀呈現微黃色，多數由紙層內部冒出，部分顆粒物是嵌埋於紙張纖維中（圖 12-13）。進一步檢視外作品外框背板，發現三夾板背面有明顯水漬與潮線痕跡，推測水害當時應是從外框的上方往下滲入，水分再透過三夾板向內滲透到作品，導致作品的紙面上半部的右、中區域受損程度最為明顯；相對之下，左側區域受潮程度較輕。當時注意到，修復前外框的三夾背板已被上下顛倒放置，研判應該是水害發生後的緊急處理措施，藉以使受損區域遠離潮濕源頭，減緩水損進一步擴散。彙整各觀察後發現，顆粒狀突起物主要集中於水損嚴重區域，且背面生成密度高於正面畫意（圖 14-15）。

另外，觀察到這些異常生成物明顯避開帽子黑色區域的外輪廓生長，儘管帽體本身已呈現受潮濕導致劣化發黃，但黑色帽體區卻未見明顯顆粒生成物（圖 16）。黑色帽子區域以手持式 XRF 分析檢測出明顯的鐵（Fe）元素訊號，應是氧化鐵黑顏料（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ），由於此區顏料較厚很有可能形成了阻水性，使顆粒生成物不易在此區域生長，但滯留的溼氣仍然使紙張持續劣化而發生變色。由此可推論，這些異常顆粒物質的生成機制與水分含量有著高度的相關性，並會受到顏料組成與厚度影響，導致局部生成條件的差異。



圖 12（左）拆框後發現作品背面鋪放民國 80 年 5 月 30 日報紙，上方有大面積疑似黴害附著而發黑、（右）使用修復用 HEPA 吸塵器搭配軟毛刷先移除黑色附著物，作品紙張已有發黃劣化問題。

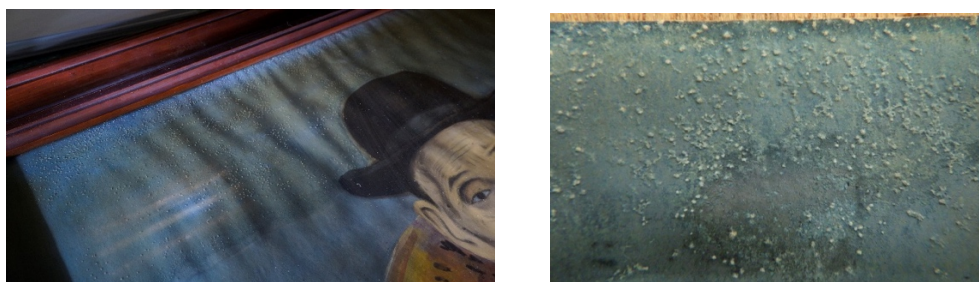


圖 13（左）人物上面藍色顏料已呈現泛黃變色及密布顆粒狀物質、（右）顆粒狀物質的近拍：可見從紙張內部冒出，部分嵌埋在紙層內。

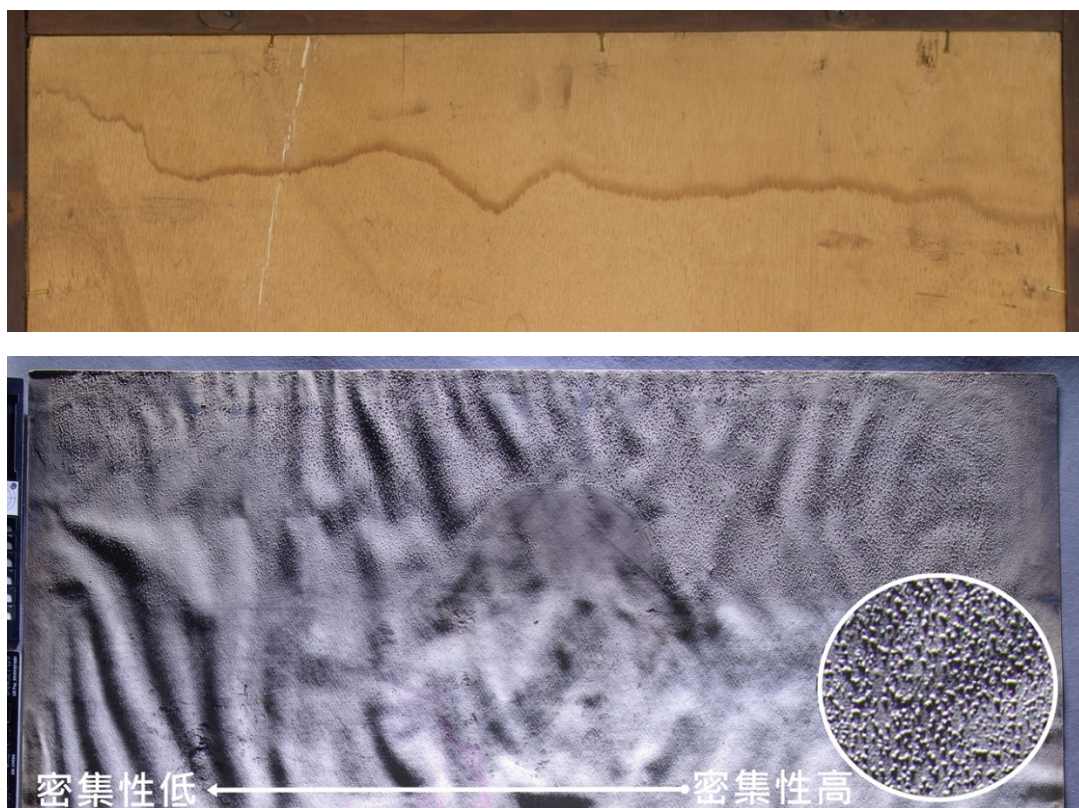


圖 14（上）水害波及到外框背板上方、（下）進而滲入從作品背面，發現這些顆粒物質的生成與水分含量多寡緊密相關。圖片來源：筆者自製。



圖 15 側面光：水害從作品背面滲透到畫意正面，作品背面的顆粒生成物密集性多於正面畫意。

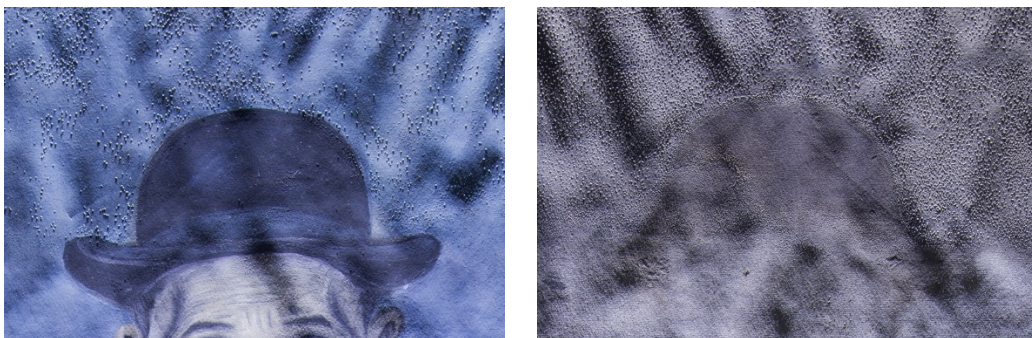


圖 16 側面光：帽子區域顯示了同樣遭受水害影響導致紙張基底嚴重劣化變色，但未知生成物顯然避開帽子黑色區域生長。

### （三）異常結晶物的特徵與型態

整合前面內容可知：來自外部的水分突然滲入紙層基底後造成纖維結構濕潤膨脹，並且在後續乾燥過程中局部物質（例如：紙張內部物質或微生物黴菌的代謝產物）逐漸集結，進而形成這些異常的顆粒物自紙張內部冒出的奇怪現象。這區域紙張背面也觀察到疑似黴害現象，在移除黴菌附著物後，紙張基底已明顯泛黃。紙張發黃變色可能與黴菌代謝產物對紙張纖維或紙張的填料造成局部化學性質改變有關，可能因微生物在新陳代謝過程加速了紙張中木質素、填料或其他有機成分的氧化與降解反應，進一步導致紙張及顏料層吸濕溶解而致使變色（圖 17）、紙張結構被分解破壞，<sup>32</sup>可能進而催生這些異常顆粒物的產生。



圖 17（左）正面畫意數位顯微照：藍色顏料層受紙張黃化滲透而變色、（右）經評估後，修復作業以物理性方式將背面顆粒生成物小心移除。

為進一步釐清顆粒狀結晶物的形成特性與物質成分，並降低原作媒材（如顏料、展色劑）等干擾，特別自作品的背面取出顆粒生成物進行分析。背面區域不涉及畫

<sup>32</sup> 夏滄琪，《紙於至善—紙質科技文物保存維護手冊》，頁 42-45。

意顏料層，較能避免顏料或其他干擾，更能集中於異常生成物本身的型態與組成上。分析時再度採用兩項儀器進行觀察與檢測：(1)型態觀察：使用 Keyence VHX-7000 數位顯微鏡，具備精細高倍放大與 3D 深度合成功能，可用來清楚觀察顆粒生成物的表面形貌、組織結構狀態；(2)組成分析：再度利用手持式 X 射線螢光光譜儀（XRF），檢視主要元素組成，了解其無機材質或有無其他異常物質。分析如下：

### 1. 型態觀察：

透過數位顯微鏡觀察顆粒物質，在不同照明條件下進行檢視，觀察到未知物的外觀多呈現不規則的黃色顆粒，表面具堅硬的結晶質地；單顆顆粒在 400 倍放大倍率下可見單顆顆粒與紙張纖維相互交纏和包覆；以穿透光源更可清楚見到被嵌雜於紙張纖維間且具不透光性（圖 18）。推測顆粒物可能長期間嵌埋在紙張基底內或長時間沉造成。另外，將這些顆粒物浸泡水中發現是可溶於水的特性，大顆粒物溶水時間較費時。



圖 18 數位顯微鏡觀察下（左）同軸光 80X：呈現不規則的狀，像是堅硬的結晶物、（中）環形片射光 400X：與紙張纖維相互夾雜，像是被包裹在纖維間、（右）穿透光 400X：顆粒物明顯地與紙張纖維夾雜在一起，不易透光。數位顯微鏡儀器：KEYENCE VHX-7000。

### 2. 組成分析：

將取下的顆粒物（總重量約 0.15 克）再度進行 XRF 檢測，結果顯示內含主要無機元素為鋅（Zn）、次要元素硫（S），微量元素鎳（Ni）、鈣（Ca）和鐵（Fe）（圖 19）。結合上述數位顯微結果，筆者根據過往分析西式紙質 XRF 經驗，硫、鈣、鎳與鐵元素，有可能是來自於與顆粒夾雜的紙張纖維（造紙過程的器具或添加物等影響），但注意到硫元素訊號反應卻比鎳、鈣、鐵還來得強，表示硫訊號除了造紙過程外還可能來自外部硫的可能性？礙於手持式 XRF 僅能提供無機元素資訊，

無法辨識元素所屬的化合物組成或結構，僅憑主要元素鋅、次要元素硫無法明確未知物形成的結晶生成物組合。<sup>33</sup>要進一步確認未知物的晶體結構或化合物類型，還需使用其他儀器識別（例如：X 射線繞射分析（XRD）等）。

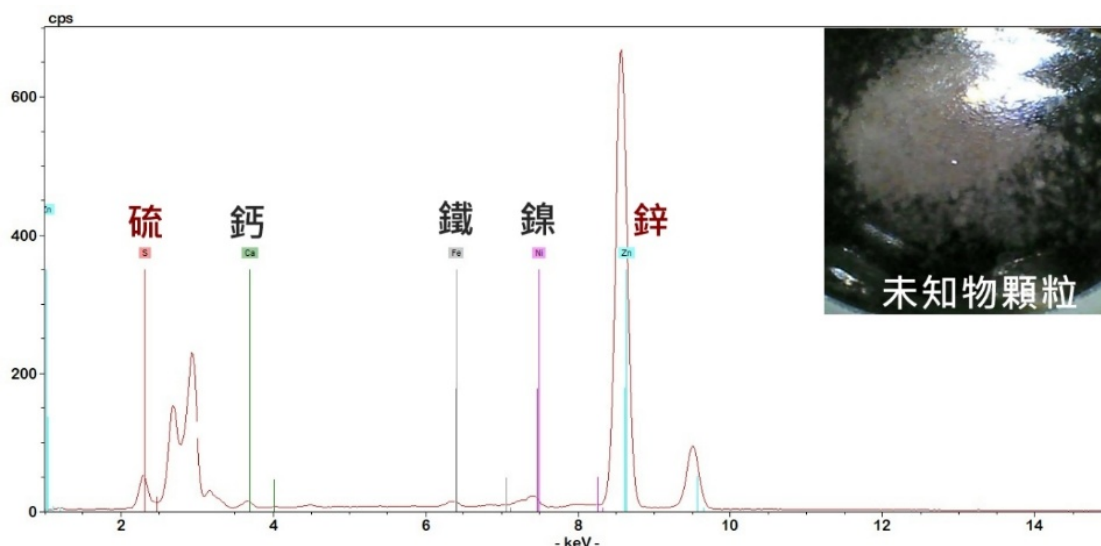


圖 19 未知物顆粒 XRF 檢測圖譜，發現未知物主要元素以鋅，筆者留意到硫的訊號反應高於其他微量元素鈣、鐵、鎳。圖片來源：筆者自製。

綜合上述觀察與分析結果可知，水分在本研究案例中扮演了異常生成物形成的主要傳遞媒介，濕氣的存在對於顆粒物的析出與附著區域具有關鍵性的影響。儘管，透過檢測儀器現階段仍無法明確未知顆粒物的具體化學組成，然而鋅、硫元素共存的 XRF 訊號反應和顆粒生成物勢必有關聯性，因而促使筆者進一步往氧化鋅/鋅白劣化方向查閱國際文獻，以期能釐清這種生成物可能的來源與形成成因。

### 三、國際氧化鋅的劣化研究

對李梅樹水彩作品《李金印先生肖像》作品出現的異常結晶物進行了觀察與相關檢測分析後，推測氧化鋅（Zinc Oxide /Zinc White 鋅白）應該是關鍵的反應物質。鋅白做為歷史悠久的白色顏料，長期以來被視為相對穩定的材料，然而近年來在藝

<sup>33</sup> 氧化鋅的製造方式有兩種，分別為直接法（Direct Method）與間接法（Indirect Method），又稱為「美國法」與「法國法」。直接法（美國法）是 1850 年開發，直接對鋅礦石加熱後在空氣中氧化生成氧化鋅，此方法原料來自天然礦石，生成的氧化鋅中會殘留較多雜質，例如硫、鉛、鐵、錳等。間接法（法國法）則是將高純度的金屬鋅氧化，再與空氣中的氧反應生成氧化鋅。原料為純金屬鋅，這種方式可獲得高純度的氧化鋅，僅會有來自製程設備或原料的雜質，但製造成本高。

術文物上引發的劣化現象和螢光特性，已逐漸受到國際修復與科學研究領域的關注。多篇修復研究案例指出，鋅白劣化可能導致油畫作品的顏料層龜裂，甚至與油脂發生反應產生金屬皂化（Metal Soaps），對文物的結構穩定性與視覺完整性造成損害。然而，現有文物修復文獻多集中探討油畫媒材的鋅白劣化，在水彩作品上鋅白劣化現象的研究甚少。筆者透過以「鋅白 Zinc White、氧化鋅 Zinc Oxide、硫 Sulphur、水分/濕度 Moisture/Humidity、結晶物 Crystal」這些關鍵字逐一搜尋國外相關研究文獻來了解氧化鋅歷史和特性，更希望是能夠找出與《李金印先生肖像》相似的水彩作品案例。

### （一）氧化鋅的歷史簡介

氧化鋅（ZnO）早在西元前 2000 年就被應用在治療皮膚炎的藥膏，最初也在印度或羅馬地區作為冶煉礦石製成黃銅過程中的副產物出現。約從西元 1100 年起，伊朗和印度也能生產氧化鋅、中國則約從 1600 年開始大量製造。直到 18 世紀左右，德國先進行氧化金屬鋅而精細製造出氧化鋅粉末；1781 年起法國也採用這種方法生產白色顏料，<sup>34</sup>於是在 19 世紀工業下快速發展為現代白色顏料。「中國白」（Chinese White）這名稱最初來自英國顏料公司溫莎牛頓 Winsor & Newton，他們在 1834 年推出這款以氧化鋅（ZnO）為基礎的白色水彩顏料，並採用高溫退火處理的製程，能有效去除氧化鋅的雜質和控制顏料顆粒大小。這項技術提升了品質、持久和穩定性，也使得中國白成為當時鉛白的優質替代品，十分受畫家青睞喜愛。溫莎牛頓把高品質氧化鋅白色水彩顏料成功銷售，使「中國白」迅速在英國與海外普及，成為氧化鋅水彩顏料的代名詞。當時「鋅白」（Zinc White）通常指的是油畫用的鋅基顏料，但也有學者將這兩個名詞混用。<sup>35</sup>當時，氧化鋅呈色白無毒、在含硫氣體情況下不會變暗、具永久性和遮蓋性等備受讚譽，是被視為鉛白顏料的替代品。雖然遮蓋力不如鉛白，但因它優異特性廣泛應用於油彩、水彩、建築塗料、化妝品和藥物、生產橡膠的促進劑等其他工業材料。

<sup>34</sup> Amir Moezzi, Andrew M. McDonagh, and Michael B. Cortie, "Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications" *Chemical Engineering Journal* V.185-186 (March 2012): pp.1-2.

<sup>35</sup> Vanessa Marie Johnson, *Ultraviolet-induced fluorescence and photo-degradation in zinc oxide watercolour paints* (University of Northumbria at Newcastle), pp.23-24.

在筆者研究的過程中，發現台灣對鋅白劣化的討論幾乎沒有相關修復案例或文獻探討，唯有一篇研究郭柏川早期油畫作品中出現的金屬皂劣化現象。<sup>36</sup>而，國際間在 19 世紀廣泛認為鋅白是穩定性高於鉛白的顏料。對於氧化鋅白在藝術文物劣化的進一步研究，是經過數十年才逐漸出現。大約在 1930 年後，物理、化學及文物修復領域的科學家陸續對鋅白的光催化（Photo-Catalytic）特性深入研究，1970 年文物修復人員和科學家才開始探討鋅白顏料對紙質文物造成的顯著劣化和發表。尤其是，氧化鋅顏料會造成紙質文物的基底材褐化、影響周圍顏料出現光暈（Halo）及氧化鋅轉化為硫酸鋅鹽導致顏料缺失等劣化現象。<sup>37</sup>

## （二）異常結晶物的生成成因

筆者注意到氧化鋅的劣化有「氧化鋅轉化為硫酸鋅鹽（Zinc Sulphate Salt Formation）」這特殊現象後，找到 2010 年英國學者 Brian W. Singer 與 Colin A. Liddle 針對 1889 年 G. Thomson 水彩作品〈S.S. BUDA〉劣化調查研究。這件作品有紙張全面性變色與脆化問題，尤其以使用鋅白顏料的區域出現異常劣化現象。文中指出，其中一項鋅白劣化現象是畫面上在鋅白厚塗區域出現「白華與起泡（Efflorescence and Blistering）」，極有可能是氧化鋅與空氣中二氧化硫發生化學反應所致，這線索提供本案異常結晶物生成的重要關鍵。<sup>38</sup>文章中觀察到，起泡（Blistering）區域內含有較高的硫元素濃度，並伴隨產生細小的白華晶體（Efflorescence）。透過 X 射線能量散布分析儀 EDX（Energy-dispersive X-ray spectroscopy）分析確認鋅與硫同時存在，推論氧化鋅顏料與空氣中的二氧化硫結合，形成可溶性的硫酸鋅鹽結晶。Singer 與 Liddle 強調，二氧化硫污染和高濕度或濕度波動可能是導致劣化現象的關鍵因素，其中二氧化硫來源似乎不是從一般大氣

<sup>36</sup> 文物作品過去常被誤認為黴斑或白霧化的現象，實際上可能是金屬皂的生成。文中透過 XRF 與 SEM-EDX 等儀器分析，釐清郭柏川早期 5 件油畫作品的表面灰白附著物，檢測發現後並非黴菌而是含有鉛（Pb）與鋅（Zn）金屬元素，並觀察到與國外文獻中金屬皂相符的劣化特徵，氧化鋅（ZnO）與鉛白（PbCO<sub>3</sub>）這類型的金屬氧化物會與油畫媒材中乾性油的脂肪酸發生金屬皂化反應，進而在畫面的表面形成白色結晶、膨脹突起或顏料龜裂等劣化現象。文中同時提出移除金屬皂的修護方式與適宜的保存環境建議。吳盈君、廖芳琪，〈臺灣油畫金屬皂現象研究——以郭柏川早期作品為例〉，《臺灣美術學刊》，第 125 期（台中：國立臺灣美術館出版，2023 年 7 月），頁 92-117。

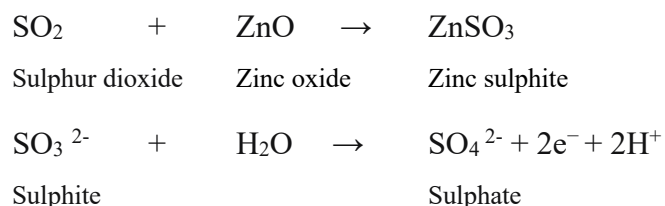
<sup>37</sup> Johnson, *Ultraviolet-induced fluorescence and photo-degradation in zinc oxide watercolour paints*, pp.88-99.

<sup>38</sup> Brian W. Singer and Colin A. Liddle, "A Study of Unusual Degradation on a Seascape Painting Associated with the Use of Zinc White Pigment" *The Paper Conservator* 29 (1) (Sep. 2010): pp.5-14.

環境，而是與作品所處的室內空間高濃度硫污染有關。

在文獻中也對二氧化硫和氧化鋅的反應提出以下兩種劣化生成機制的推論：

- 第一種生成假設：二氧化硫（Sulphur dioxide）與氧化鋅（Zinc oxide）顏料結合反應生成不穩定的亞硫酸鋅（Zinc sulphite）；亞硫酸鋅進一步在水的存在下氧化為硫酸鋅（Zinc sulphate）。化學反應式如下：



- 第二種生成假設：氧化鋅（Zinc oxide）直接與紙張內已存在的硫酸（Sulphuric acid）反應，直接生成硫酸鋅（Zinc sulphate）。文內無提出化學反應式。

上述兩種假設的重要性結果為：原本不溶於水的氧化鋅，無論是透過哪種機制途徑，最終反應會轉變為水溶性的硫酸鋅。當硫酸鋅隨濕氣或水分會滲透到周圍紙質纖維後，乾燥水蒸發後便會形成結晶鹽類（Soluble zinc sulphate salts），也會因為結晶體積變化破壞紙張結構，進而造成表層顏料的脫落。

Singer 與 Liddie 的研究指出，硫酸鋅的水溶性結晶鹽類特性主要造成劣化的主因，這項研究結論與本案中對結晶物的水溶性觀察相符。因此，本研究決定進一步以 X 光繞射分析（X-ray diffraction analysis, XRD）來確認未知物的晶體結構，同時探查本案中二氧化硫的來源。

### 1. 晶體結構檢測與分析

本次檢測委託國立臺灣師範大學微奈米元件檢測中心協助執行，所使用的 X 光繞射儀器為德國 Bruker D8 Discover 型號。從作品背面取下的未知顆粒物進行 X 光粉末繞射分析。檢測條件採用 Cu-K $\alpha$  輻射源（ $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ），操作電壓 40 kV、電流 40 mA，掃描範圍為 20°-80°，間距 0.07、時間 0.7 秒，無使用濾片。完成檢測後，

利用系統內建的國際繞射資料中心（ICDD，International Center for Diffraction Data）粉末繞射資料庫（PDF，Powder Diffraction File）進行檢索，結果比對到 PDF 卡號 11-0148  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ （Zinc Sulfite Hydrate）（圖 20）。因未知物粉末的樣本數量略顯不足且受雜訊影響，另外和 PDF 資料庫的參考限制有關（本案採用 PDF-2，但近年 ICDD 已推出到 PDF-5 資料庫）。綜合研判後未知結晶物的主要結晶相可能是  $\text{ZnSO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  亞硫酸鋅水合物。

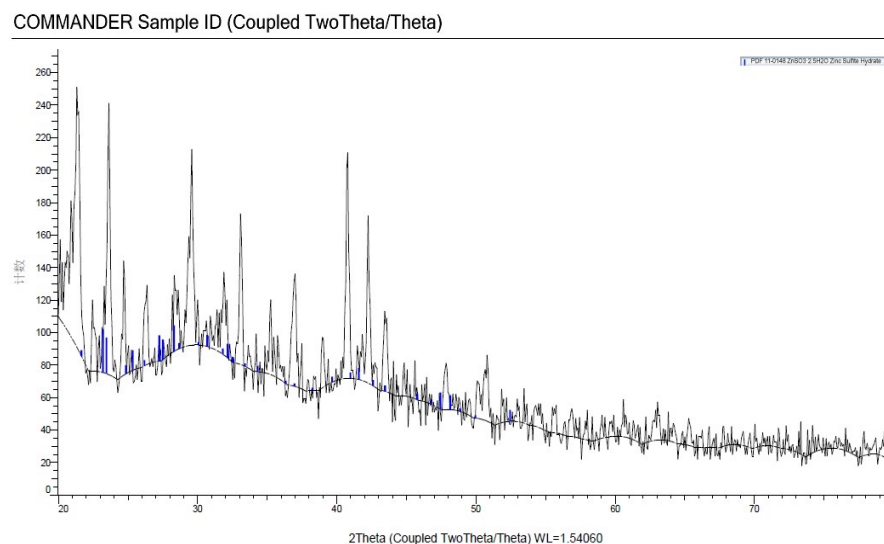


圖 20 未知結晶物的 XRD 的比對圖譜。

## 2. 硫氧化合物的來源

根據 Singer 與 Liddie 對《S.S. BUDA》畫作的分析指出，作品中檢測到的二氧化硫來源，不是來自一般大氣中的二氧化硫，更有可能是室內環境中造成的污染源。該文調查推測，當時 19 世紀蘇格蘭昔得蘭群島的住家內普遍使用煤炭或爐火取暖，這些所釋放的二氧化硫便可能是造成作品中硫污染的主要來源。反觀，李梅樹出生三峽，後代家屬也多生活於三峽和板橋，並非在硫害風險最高的北投、陽明山硫磺地區。究竟本案氧化鋅的硫氧污染源從何處來？

回想起「畫筆下的真實—李梅樹 120 歲藝術紀念展」展覽籌備期間，筆者曾受家屬委託對作品進行展前整理，當時發現〈劉清港〉與〈李金印先生肖像〉作品畫框及壓克力罩有嚴重煙燻黃化狀況（圖 21）。後來得知這兩幅家族肖像畫與神主牌位供奉於神明廳空間，在台灣傳統習俗平日早、晚及逢年過節都會線香燃燒祭拜，長期的香火與金紙產生室內空污的二氧化硫正是本案硫化合物的來源。



圖 21 〈李金印先生肖像〉作品畫框嚴重煙燻污染。

#### 四、結語

本文以李梅樹水彩〈李金印先生肖像〉家族肖像作品為案例，結合科學檢測與修復實務，針對水彩畫作中氧化鋅（Zinc Oxide）顏料引起的異常結晶顆粒劣化現象進行系統性調查。歸納出成因應該是作品中紙張與顏料層所含的氧化鋅，長期受祭拜祖先所燒的香或金紙所釋放出室內空污二氧化硫影響，在意外水損傷害的多水分的條件，生成亞硫酸鋅。持續台灣高濕度環境中不斷吸附濕氣，形成亞硫酸鋅水合物。這些結晶物是水溶性鹽類；會持續吸附濕氣形成水合物，並從紙張內部向外析出至作品表面，形成肉眼可見的顆粒結晶沉澱物。

本研究不僅知曉結晶物的劣化可能成因，更是完整地記錄氧化鋅在水彩作品中生成異常結晶物的具體形態與特徵，彌補了國際文獻中相關修復實例結晶樣本稀少性與不足，本文礙於受限檢測儀器，尚未能輔助檢測到亞硫酸鋅水合物（Zinc Sulphate Hydrates）氧化為硫酸鋅（Zinc Sulfate）的轉化分析。由於這三件家族肖像水彩作品需在修復完成後進行展覽，修復方針是優先妥善完成修復並確保穩定性為首要前提下執行。修復執行考量到結晶物的異常及水溶性的特徵，首先以剷除方式移除作品表面肉眼可見的結晶顆粒；其次，針對作品嚴重受潮變形問題使用聚醚/酯薄膜（Sympatex）謹慎地以濕氣代替水分均勻處理作品攤平，避免嵌埋在紙層內的細小水溶性顆粒因水分溶解而擴散至其他區域。輔助採用修復抽氣桌（Suction table）進行抽引清洗，透過控制引力，使水溶性顆粒得以溶解並藉由抽引帶出，同時達到移除作品黃化目的。最後，透過在作品背面使用修復用薄美濃紙進行全面小托以強化整體結構，順利完成作品修復。

最後，謹向本校微奈米元件檢測中心團隊，以及李梅樹文教基金會李景文執行長表達誠摯感謝，感謝他們的協助與對本研究的支持。

## 參考文獻

### 中文專書

- 湯皇珍著，《三峽·寫實·李梅樹》，臺灣：雄獅圖書股份有限公司，1993 年。
- 薛燕玲策展及專文撰稿，《畫筆下的真實—李梅樹 120 歲藝術紀念展》，臺灣：國立臺灣美術館，2022 年。
- 王玉豐主編，蔡斐文，岩素芬，夏滄琪等撰，《紙於至善—紙質科技文物保存維護手冊》，臺灣：國立科學工藝博物館，2003 年。

### 中文期刊

- 吳盈君、廖芳琪，〈臺灣油畫金屬皂現象研究—以郭柏川早期作品為例〉，《臺灣美術學刊》，臺中市：國立臺灣美術館，7 月號第 125 期，2023，頁 92-117。
- 葉立誠，〈二十世紀臺灣服飾—變遷因素之探討〉，《臺灣文獻》，南投市：國史館臺灣文獻館，第五十三卷第二期，2002，頁 51-98。
- 方林，〈日據時期台北師範學校的美術教育 1900's-1920's（上）〉，《臺灣藝術教育網》，台北市：國立臺灣藝術教育館，第 59 期，1995，頁 34-38。
- 方林，〈日據時期台北師範學校的美術教育 1900's-1920's（下）〉，《臺灣藝術教育網》，台北市：國立臺灣藝術教育館，第 61 期，1995，頁 29-38。

### 學位論文

- 詹凱琦，《現代美術建設新鄉里：日治時期李梅樹美術活動與人物畫研究》，臺北：國立臺灣大學文學院藝術史研究所碩士論文，2013。

### 西文專書

- Banik, Gerhard and Bruckle, Irene. Paper and water: a guide for conservators. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011.
- 

### 西文期刊

- Amir Moezzi, Andrew M. McDonagh, and Michael B. Cortie, "Zinc oxide particles:

- Synthesis, properties and applications*" Chemical Engineering Journal V.185-186 (March 2012): pp.1-2.
- Brian W. Singer and Colin A. Liddie, " *A Study of Unusual Degradation on a Seascape Painting Associated with the Use of Zinc White Pigment* " The Paper Conservator 29 (1) (Sep. 2010): pp.5-14.
  - Antonin Cosentino, " *Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination* ", pp.58-59.
  - Dianne van der Reyden, Erika Mosier, and Mary Baker, " *Pigment-Coated Papers I: History and Technology* " ICOM Committee for Conservation Paris, (1993), pp. 491-493.
  - Mary Baker, Dianne van der Reyden, and Nancie Ravenel, " *FTIR Analysis of Coated Papers* " The Book and Paper Group Annual, V.8 (1989), pp. 1-2.
  - Vanessa Marie Johnson, *Ultraviolet-induced fluorescence and photo-degradation in zinc oxide watercolour paints* (University of Northumbria at Newcastle), pp.23-24.

## 網路資源

- 臺灣總督府職員錄系統 <https://who.ith.sinica.edu.tw/>
- 典藏臺灣《數位典藏與數位學習聯合目錄》  
<https://catalog.digitalarchives.tw/index.jsp>
- 國史館臺灣文獻館文獻檔案查詢系統  
<https://onlinearchives.th.gov.tw/index.php?act=Archive>
- 日治時期的美術教育 <https://www.ntl.edu.tw/public/Attachment/59151646180.PDF>
- 東京文化財研究所所藏資料アーカイブス 「みづゑ」の世界  
<http://mizue.bookarchive.jp/>

## 修復研究報告書

- 王瓊霞、張元鳳，《李梅樹三件紙本水彩報告書》，修復報告書，國立臺灣師範大學文物保存維護研究發展中心，2024，未出版。