様式 C-19

科学研究費補助金研究成果報告書

平成２１年　５月２０日現在

研究種目：若手研究（Ｂ）
研究期間：２００６－２００８
課題番号：１８７００６８０
研究課題名（和文）ジェルクリーニング剤を用いたセッコ壁画表面の保存処理法に関する研究

研究課題名（英文）Surface cleaning of *secco* murals using gelling-agents

研究代表者：
谷口　陽子（TANIGUCHI YOKO）
筑波大学・大学院人文社会科学研究科・助教
研究者番号：４０３９２５５０

研究成果の概要：
絵画の画面を洗浄することは、保存修復におけるさまざまな処置の中でも、非常に「積極的」な介入であり、何らかの危険を伴うものといえる。数多い洗浄のための溶剤や方法のなかで、絵画に与える影響が最も少なく効果的な材料と方法を選択するためには、その絵画を構成する物質や取り除くべき物質、あるいは周辺環境といった関係要因を考慮に入れ、論理的に最適な答えを導く必要がある。また、その材料が絵画に与える影響についても評価を行うことが不可欠といえる。本研究では、まず、研究対象とするユーラシア地域の練り土製の壁に描かれたセッコ壁画（特にシルクロード地域の各石窟壁画）の材質と黒色付着物に関する一連の自然科学的な分析を行った。
今回の材質研究により、中央アジアの壁画に乾性油や鉛石鹸、天然樹脂と考えられる材料が使用されたことを初めて明らかにした。乾性油が用いられた最古の彩色事例として重要な成果となった。分析にあたり、欧州シンクロトロン放射光施設（ESRF）およびカリフォルニア大学ロサンゼルス校（UCLA）の施設を利用した。
材質分析を踏まえ、バーミヤーン仏教壁画の保存修復を事例として、さまざまな洗浄剤やゲル化剤など基材を用いた洗浄試験を行った。セッコ壁画に付着する黒色物質が多糖類を主体とする物質であることを同定し、各種の試験の結果、壁画を傷めないように除去するための洗浄剤として、ブチルアミンを主体とする有機溶剤、塩基性 w/o 型エマルション、水を用いた洗浄剤、計３種を選択した。ゲル化剤を高吸水性シートに付着させた洗浄シートの試作、バーミヤーン遺跡 N(a)窟の壁画保存修復作業において試用した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
１８年度	２，３００，０００	０	２，３００，０００
１９年度	５００，０００	０	５００，０００
２０年度	６００，０００	１８０，０００	７８０，０００
年度			
年度			
総　計	３，４００，０００	１８０，０００	３，５８０，０００

研究分野：総合領域
科研費の分科・細目：文化財科学・文化財科学
キーワード：保存科学、ジェルクリーニング、壁画

１．研究開始当初の背景

土壁にセッコ技法で描かれた壁画（アジャンター、敦煌莫高窟、バーミヤーン壁画など）には、ススやコウモリ尿害などで表面が暗色化する問題が知られている。これは、保存上の大きな問題の一つであるが、水溶性の材料で壁画が描かれている場合には、洗浄をすることで壁画を傷めてしまうことが多く、適切な解決方法を見出す必要性があった。しかし、前提となる壁画の材質（とくに膠着材など有機物）に関する分析例も少なく、また、適切な洗浄方法に関する研究もほとんど明らかではなかったため、それらを明らかにすべく研究主題とした。

２．研究の目的

アジャンター、バーミヤーン壁画など、シルクロード沿線に分布する壁画の多くは、水溶性あるいは油性の目止め層や膠着材を使用して彩色されたセッコ壁画であり、彩色層の表面には、有機質のグレーズ層が施されていることがある。目止め層は厚く吸湿性が高いため、空気中の湿度変化によって変形し、箇所によっては彩色層が細かいうろこ状になってしまうことが多い。その上に、後世の人々が石窟内で煮炊きをしたことに由来する黒色物質が付着しており、下の画面を見えなくしている例もある。このような黒色物質は、植物由来の多糖類であり、湿度の変化にともなう膨張収縮が彩色層に悪影響を与える可能性がある。しかしながら、水に敏感な絵画の上から水溶性の黒色物質を除去する作業は困難であることが予想された

本研究では、土製の壁にセッコ技法により描かれた壁画表面の黒色物質、堆積物などの汚れを除去するための、適切で効果的な材料及び手法について明らかにすることを目的としている。そのために、壁画の材質についての物質、技術的な知見を得ることも目的の一つとした。

３．研究の方法

- 各地域の壁画の材質、技法の分析［無機・有機物質の彩色層ごとの分析：シンクロトロン放射光微小分析および GC/MS を利用］
- 壁画表面の黒色付着物の分析、同定
- 洗浄剤の選定、試験および現地における使用

４．研究成果

４－１　壁画の材質について

シルクロード沿線にみられるセッコ壁画の材質研究と黒色付着物に関する一連の自然科学的な分析の結果、7 世紀半ばの中央アジアの壁画に乾性油や鉛石鹸、天然樹脂と考えられる材料が使用されたことを初めて明らかにした。特に、シンクロトロン放射光を用いた微小部の分析手法を採用したことにより、層ごとの無機物質、有機物質の分析を行うことができたことは重要な成果となった。

一連の分析から、中央アジアの壁画に、乾性油、鉛石鹸、天然樹脂が使用されたことを初めて明らかにした。さらに、ガス区トマトグラフィー／質量分析法による分析により、バーミヤーン壁画に、乾性油の使用を裏付けることができた。さらにその乾性油が、「ポピー油」や「胡桃油」のような組成のものであることを明らかにすることができた。顔料の膠着材として使用されているこの乾性油は、彩色層中での含有量がかなり高く、あたかも、油彩画のような技法が使用されていたことを示している。

また、いわゆるサイジングとして、練り土の下塗り層の上に、絵を描く前に目止めとして塗布された有機物が、膠であることについても、今回確認することができた。

バーミヤーン遺跡をはじめとする中央アジア周辺地域の壁画片について、ガスクロマトグラフィー／質量分析法３種類により､油、樹脂、蜜蝋、アミノ酸、ガム類の分析を実施しているが、現時点において、すでに、バーミヤーンにおいても、石窟ごとに、卵など異なる有機物が検出されつつあり、技法材料の多様性について、今後詳細に検討を進めていく予定である。

ヨーロッパで油絵の制作が開始したと考えられる 12 世紀よりも古く、乾性油が用いられた最古の彩色事例として美術史、歴史、考古学の分野でも重要な成果となった。膠着材として、乾性油以外にも、植物性多糖類、タンパク質を使用しているものも明らかにされた。

今後、地中海地域を始め、中央アジア各地、南アジア、中国西域等、周辺地域の当該時期の彩色技法・材料について、同様の手法をもって調査研究を進めていくことより、一体どのように、この技法、材料が使用され始めたのか、乾性油を膠着材として使用する絵画の歴史に関する包括的な解釈がなされうると期待される。

４－２　洗浄方法について

さらに、セッコ壁画に付着する黒色物質が多糖類を主体とする物質であることを同定した。

（１）有機溶剤

バーミヤーンＮ⒜窟の黒色物質を事例としてもちいた。この黒色物質の有機溶剤に対する溶解度を調べるため、クレモネージによる一連のテストを行った。このテストは、工

業界における 1950 年代の物理学者らの研究に基づいて考案されたものである。まず、ヒルダーブラントが、さまざまな物理的・化学的パラメータをまとめて、1 つのパラメータ δ として溶解度を表した。これに溶剤の性質を考慮に加えて、δ を用いながらより正確なモデルを作ったのがハンセンである。ここには、「分散力」と「極性」「水素結合」といった物理化学的な要素が組み込まれた。ハンセンが提唱したこれらのパラメータを三角形の相関図（Teas Triangle）で表現したのがティーズであり、このモデルをワシントンのナショナル・ギャラリーのフェラーが保存修復の分野、特に絵画のワニスの洗浄のために応用した。フェラーは、相関図上に絵画材料の溶解度をプロットし、保存修復専門家が経験だけでなく化学的理論に基づいて適切な溶剤を探すことができるような一連のテストを提唱した。

このテストは、3 種類の有機溶剤（シクロヘキサン、トルエン、アセトン）のうち 2 つを混合し、その混合比を段階的に変えた溶剤を画面に試して、除去したい物質の溶解性と画面への影響を見るものである。クレモネージは、このテストをより発展させ溶剤の組み合わせを変更した。溶剤には、リグロイン（脂肪族溶剤として）、アセトン（最も単純なケトンとして）、エタノール（アルコールとして）を使用する。今回は、これら 3 種類の溶剤による混合溶液を試した後に、トルエン（芳香族溶媒として）、酢酸エチル（エステルとして）、メチルエチルケトン（油と親和性がある溶媒として）も使用し、より広範囲にわたる溶解性を網羅して試験を行なった。

その結果、有機溶剤を使用して黒色物質を除去するためには、極性の高い溶剤が必要であることが確認された。それはまた、除去したい物質との間に強い水素結合を形成しなければならない。理論的には、このような条件下で溶解を可能にするためには、塩素化溶剤など強い有機溶剤の使用が考えられるかもしれないが、有害性が高いため絵画の保存処置では通常使用しない。すると、水系の溶液の使用が考えられるが、壁画そのものが水に敏感な材料を使用しているため、その使用方法には工夫を要する。

（２）水系

水は、取り扱いが容易で、残留物の問題が少なく、最も安全に使用することができる材料である。その使用にあたっては、ｐＨを調整することにより、洗浄の効率を上げることが可能である。そのため、さまざまなｐＨ、キレート剤の添加、その濃度の調整、イオン交換樹脂（陰イオン／陽イオン）の使用など、一連の試験を行った。水系の溶液による洗浄は、概して良好な結果となり、特にｐＨが上昇するほどその効果も高くなる傾向が見られた。これは、水のイオン化力、電離力、分散力によるものと考えられる。最も効果的であったのは 2 種の EDTA 水溶液と陰イオン交換樹脂の使用であった。

キレート剤である EDTA の場合、黒色物質が経年劣化により酸性化しているため、EDTA 水溶液のアルカリ性が効果的であることに加え、Ca や Mg などの金属イオンを配位できることなどから効果的な洗浄ができると考えられる。陰イオン交換樹脂の場合は、樹脂表面でのイオン交換に追うところもあるが、樹脂そのものが持つアルカリ性の特性に依存している部分が大きい。しかし、彩色の顔料の種類によっては、アルカリ性により変色を生じる可能性があるため、洗浄する部位に応じてｐＨを調整することとした。そして、作業性と顔料の特性を考慮して、ｐＨを調整したイオン交換水を採用した。

実際の壁画は天井や側面に描かれているうえ、表面が剥落等を生じており、作業性に問題が多い。そこで、シクロドデカンで表面を一時的に強化し、フィタジェル等のゲル化剤を基材としたものにイオン交換水を含ませて、洗浄試験を行った。

（３）アミン類

アミン類は油などの有機物の分解に非常に優れた物質であり、TEA（トリエタノールアミン）、ブチルアミン、モルホリン、ピリジンなどは油彩画の洗浄に使用されてきた。しかし、その毒性の高さと、絵画に与える長期的な影響の可能性から、最近では忌避される傾向が強い。

ここでは、TEA とブチルアミンをテストに使用した。TEA は毒性が比較的低いうえ、粘性が高く揮発性の低い物質であるため、作業者にとって安全性が高い。しかし逆に同じ特性により、洗浄後に残留物を取り除く必要があり、TEA が表面や亀裂内部に残留してしまう恐れがある。一方、ブチルアミンは毒性が高いうえ、粘性が低く揮発性が極めて高いため、作業者が溶剤に触れたり、呼吸によって気体を吸い込んだりしないよう安全を確保する必要がある。しかし、揮発が早いため洗浄後にブチルアミンをふき取る必要はなく、極性が低いという利点を持つ。ブチルアミンを単体で用いると、蒸発速度が高いために塗布した部分のみ局部的に反応が生じてしまう。そこで、ブチルアミンの濃度を下げてより均一な洗浄効果を得るため、シクロヘキサンを加えた共沸混合溶液（ブチルアミン：シクロヘキサン　２：１）を使用した。

（４）エマルション

TEA と同様に、粘性が高く揮発しにくいため、使用後に残留したエマルションを取り除く作業が必要である。しかし、油中水滴（w/o）型のエマルションであれば、水に敏感な物質についても使用可能であるため、考慮に加え

た。まず、脂肪族溶媒を親油基とした非イオン性界面活性剤を用いたエマルションを作成した。

界面活性剤の種類はさまざまにあるが、ここでは非イオン性の Brij 35 を採用した。界面活性剤は通常ポリエチレンオキシドからなり、ソルビトールから合成されるものもある（Tween 20, Triton X-100 など）。重合化したエチレンオキシドはアルコール、フェノール、エステルなどと結合する。一方、酸素の数が増加すると、親水性が増すことになる。これは、HLB 値（Hydrophil/Lipophil Balance：親水／親油平衡値）で表すことができる。この範囲は、0～20 の値で表され、非イオン性界面活性剤では 20 が親水性を示す最大値となる。Brij 35 の HLB 値は 16.9 であり､極めて水溶性である。一方で､Brij 35 は CMC 値（臨界ミセル濃度）が 0.065mM/L と低い。これは、低い濃度においてエマルション化しやすいことを示しており、油系の表面との親和性が高い。洗浄後、画面からこのエマルションを除去するためには、極性の低い溶剤が必要となる。作業性の点から、揮発性の低いミネラルスピリットやリグロインを採用した。アルカリ性とアミンの存在により、エマルションの効果を高めるため、TEA を 1.0～1.5 wt%加えたエマルションも作成し検討した。両者とも、黒色物質の除去が可能であった。

以上、さまざまな洗浄剤やゲル化剤など基材を用いた洗浄試験を行った結果、壁画を傷めないように除去するための洗浄剤として、ブチルアミンを主体とする有機溶剤、塩基性 w/o 型エマルション、水を用いた洗浄剤、計３種を選択した。フィタジェル等ゲル化剤を高吸水性シートに付着させた洗浄シートの試作、バーミヤーン遺跡保存修復作業での使用も行った。

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 11 件）

① Cotte, M., Checroun, E., Mazeli, V., Richardin, P., Taniguchi, Y., Walter, P, Susini, J. (2009)Combination of FTIR and X-rays Synchrotron-based micro-imaging techniques for the study of ancient paintings. A practical point of view. *e-Preservation Science*.6, pp1-9. （査読有り）

② 谷口陽子、マリーン・コット（2008）「バーミヤーン仏教壁画にみられる油彩技法について」『佛教藝術』298（査読なし）

③ 谷口陽子、ジョイ・マズレック（2008）「バーミヤーン仏教壁画の材質分析（３）－ガスクロマトグラフィー／質量分析法を使用した有機物の分析：B(d)窟－」『保存科学』pp79-88. （査読有り）

④ Cotte, M., Susini, J., Solé, V., Taniguchi,Y., Chillida, J., Checroun, E. and Walter, P. (2008) Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23, pp.820-828. （査読有り）

⑤ Taniguchi, Y., Otake, H., Cotte, M., Checroun, E. (2008) The painting techniques, materials and conservation of Bamiyan Buddhist mural paintings in Afghanistan, *ICOM-CC Triennal meeting preprints (New Delhi 22-26 September 2008)*, pp397-404. （査読有り）

⑥ 谷口陽子、マリーン・コット、エミリー・シェクーン、大竹秀実（2007）バーミヤーン仏教壁画の材質分析（２）－シンクロトロン放射光をもちいた N(a)窟における錫箔を用いた技法の分析－」『保存科学』46, pp181-188. （査読有り）

⑦ エミリー・シェクーン、大竹秀実、谷口陽子（2007）「壁画表面の黒色物質の洗浄－バーミヤーン N(a)窟の事例－」『保存科学』46, pp201-208. （査読有り）

⑧ 谷口陽子（2006）「バーミヤーン仏教壁画の技法材料概観－その構造を中心に」『佛教藝術』289, pp64-77. （査読なし）

〔学会発表〕（計 7 件）

① 谷口陽子（2009.3.19）「バーミヤーン仏教壁画の色と技術」International Workshop on History of Color：アジアの彩色材料の歴史を文化財に残る具体的な資料の分析を通して探る（龍谷大学古典籍デジタルアーカイブ研究センター）龍谷大学大宮キャンパス

② 谷口陽子、マリーン・コット、ジョイ・マズレック、山内和也（2009.3.15）「アフガニスタン・バーミヤーン仏教壁画に関する調査と成果」第 16 回西アジア発掘調査報告会（日本西アジア考古学会）池袋サンシャインシティ文化会館

③ 谷口陽子（2008.11.8）「シルクロード沿線地域における石窟壁画の技術」歴史人類学会第 29 回大会､筑波大学大塚キャンパス

④ Taniguchi, Y., Otake, H., Cotte, M., Checroun, E. (2008.9.22-26) The painting techniques, materials and conservation of Bamiyan Buddhist mural paintings in Afghanistan, ICOM-CC Triennal meeting, Delhi.

⑤ 谷口陽子、マリーン・コット、ジョイ・マズレック（2008.5.17）「バーミヤーン仏教壁画に見られる油彩技法に関する分析」第30回文化財保存修復学会　太宰府市中央公民館・九州国立博物館

〔図書〕（計2件）
① 山内和也、谷口陽子、宇野朋子（編）（2007）『シルクロードの壁画：東西文化交流を探る』言叢社（担当6－11，225－235頁／全310頁）

② Yamauchi, K., Taniguchi, Y., Uno, T. (2007) *Mural Paintings along the Silk Road: Cultural Exchanges between East and West, Proceedings of the 29th Annual International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property*, National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo, January 2006. Archetype Publications.（担当xiii-xvi, 144-151頁／全193頁）

〔その他〕
Archaeology, 62(1), January/February 2009
CNRS, 12, January 2009
Epoc, March 2008
読売新聞(朝刊)平成２０年１月　２３日(水)
朝日新聞（朝刊）平成２０年　３月５日（水）
掲 載
など多数

６．研究組織
(1)研究代表者
谷口　陽子（TANIGUCHI YOKO）
筑波大学・大学院人文社会科学研究科・助教
研究者番号：４０３９２５５０