

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月11日現在

機関番号：82622

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22700848

研究課題名（和文） クロスセクション上でのメディウムの染色法の改善

研究課題名（英文） A study on identification of paint media using staining tests on cross-sections

研究代表者

高嶋 美穂（TAKASHIMA MIHO）

独立行政法人国立美術館国立西洋美術館・学芸課・研究補佐員

研究者番号：80443159

研究成果の概要（和文）：本研究では、美術作品のメディウムを同定する1手段として、クロスセクション上でのメディウムの染色法を再検討した。自作の絵画資料および経年した絵画作品から採取した試料で作ったクロスセクションについて、乾性油と膠の同定が可能かどうかを調べたところ、蛋白質を染める AB3(中性アミノブラック)と酸性フクシン溶液では経年した膠でも同定できるが、油脂を染めるスーダンブラック B およびオイルレッド O 溶液では、経年した乾性油の同定はできないことがわかった。スーダンブラックは新しい膠の試料でも経年した膠の試料でも表面を荒らして付着する傾向があり、メディウムの判定を誤る可能性が高いこともわかった。また、この研究の過程で、西洋美術館所蔵の絵画作品の地塗りに使用されている顔料やメディウムを明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）：

The staining test technique used in the analysis of paint media on cross-sections has been carried out on reference new samples and old samples from artworks. Neutral Amide black reagent (AB3) and acid Fuchsin, which are stains for proteins, have been shown to identify glue media both in new and old samples. On the other hand, Sudan black B and Oil red O, which are stains for oils, revealed to identify drying oil media in new samples, but not to identify oil media in aged oil ground samples from artworks of 18th and 19th century. As to Sudan black B, it often adhered new and old glue grounds, thus it might cause to misunderstand proteins for drying oils. Pigments and media used in many artworks in the National Museum Western Art have been surveyed in this study.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
H22年度	1,500,000	450,000	1,950,000
H23年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,700,000	510,000	2,210,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：芸術諸学、蛋白質、分析科学

1. 研究開始当初の背景

美術作品から微量のサンプルを採取し、樹脂に包埋してクロスセクションを作成すること、そしてそのクロスセクションを染色液に反応させてメディウム (medium) を同定する方法は 1970 年代から行われてきた (Johnson, M. and E. Packard, *Studies in Conservation*, 1971, 16; Matin E., *Studies in conservation*, 1977, 22)。しかし、この方法では、染色結果を解釈する際に参照できる資料が少ないことから判断に迷う、絵具層が崩れることがある、経年した絵画についてどのくらいの感度があるのかわからない、といった問題から、絵画作品の調査において染色法が使用されることはまれであった。最近ではメディウムの同定法の主流は GC/MS や FT-IR となっている。しかし、この方法では光学顕微鏡しか必要とせず、高度な科学的な知識が要求されることもなく、修復が専門の者でも気軽に試みられる方法であるという点でメリットがあり、この方法での同定が有効であるかどうか、再検討してみる価値があると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、クロスセクション上でのメディウムの染色法について、その有効性を再検討することを目的としている。メディウムとして、膠と乾性油を対象とした。染色法の有効性を検討するために、まず自作の絵画資料から作ったクロスセクションについて染色法を試み、そのあと経年した絵画作品 (西洋美術館の所蔵作品) から作ったクロスセクションについても染色法を試み、その結果を比較した。またその際、今後染色法を試みる者が染色結果を判断する際に助けとなるよう、写真資料を残した。

3. 研究の方法

(1) 検討した染色液

蛋白質を同定するための染色液として、pH が異なる 3 種のアミドブラック 10B 溶液 (AB1~3)、酸性フクシン溶液、ファーストグリーン溶液、ポンソー S 溶液をとりあげた。また、脂質を同定するための染色液として、スーダブラック B 溶液とオイルレッド 0 溶液を用いた。各染色液の組成については表 1 に示した。

(2) ドットプロット法による蛋白質染色液の感度の比較

前述の蛋白質同定用の染色液について、その

感度をドットプロット法により比較した。ドットプロット法とは生化学分野で蛋白質濃度の半定量法として使われる方法で、濃度未知の蛋白質溶液をメンブレンにドットプロットし、次にそのメンブレンを定量性の優れた蛋白質染色試薬により染色することで、染色強度から未知試料の蛋白質濃度を求める方法である。本実験では、この方法を応用して、濃度既知の蛋白質溶液 (ここでは、コラーゲン I 試薬とオブアルブミン試薬を SDS サンプルバッファー (2-メルカプトエタノール抜) に溶かした溶液を用いた) をニトロセルロースメンブレンにドットプロットしておき、各種の染色液で染色、洗浄することで、対象とする染色液の感度を比較した。ドットが染まっているかどうかの確認は、目視で行なった。コラーゲン I は膠の主成分であり、オブアルブミンは卵白の主成分である。卵については今回は同定をしていないが、今後していく予定である。

(3) 絵画資料の作成

クロスセクションの染色法では、絵具層の色が濃いと染まったのか否かの判断が困難/不可能になるため、ここでは絵画作品の地塗りを想定して白色顔料のみを用いた。用意したのは、胡粉/膠、ボローニャ石膏 (二水石膏)/膠、鉛白/膠と、鉛白+胡粉 (鉛白: 胡粉は、体積比にして 30 : 70、50 : 50、85 : 15 の 3 種類) /亜麻仁油の地塗りである。膠は三千本膠を用いた。膠をメディウムとする地塗り資料は、膠と水の割合を 1 : 15 (重量比) にして膠水を作っておき、この膠水と顔料の割合がおおよそ 1 : 1 (重量比) になるように混ぜて作った。亜麻仁油をメディウムとする資料では、油と顔料の割合は 1 : 3~1 : 4 (重量比) である。膠をメディウムとする地塗りはシナベニヤの上に、乾性油をメディウムとする地塗りはカンヴァスの上に、どちらも支持体の上にサイジング (膠の目止め。膠: 水 = 1 : 13 (重量比)) をしたあとに塗布した。膠の地塗りは 5 回塗り重ね、油の地塗りは 2 回塗り重ねている。また、膠をメディウムとする地塗りの場合には、その上に乾性油を含む層が塗布された場合、この上層の乾性油が地塗り層に染み込むことによって染色法の判定に影響がでる可能性が予想されたので、胡粉/膠の地塗りの上に亜麻仁油のみ、あるいはサンシクンド亜麻仁油とダンマル樹脂を混合したものを塗布した資料も用意した。

(4) 自作絵画資料からのクロスセクションの作成と染色

自作の絵画資料を室内で1年～1年半ほど経年させたのち、サンプリングしてポリエステル樹脂に包埋し、クロスセクションを作成した。また、制作してから約30年間を経ている絵画の地塗りから、ムードン/膠の地塗りを採取してクロスセクションを作成した。クロスセクションを薄片にしてから染色したほうが染色結果を判別しやすいという意見もあるが、薄片にするためには特別な機器やテクニックが必要であるし時間もかかる。本研究では修復を専門とする者や学生でも簡単にできる方法の1つとして染色法を検討しているので、薄片にはせずにブロックのクロスセクションを用いた。

染色法は、当初は15分染色(クロスセクション上に染色液を垂らす)→15分洗浄(洗浄液内で振とう)としたが、洗浄の際に絵具層が欠けおちるので、洗浄は5分に変更した。また、AB3、酸性フクシン、ファーストグリーンについては、クロスセクションから試料が欠けるのを防ぐために、洗浄液を1%酢酸から蒸留水に変更した。染色前、洗浄後にクロスセクションを光学顕微鏡で観察した。

(5) 絵画作品からのクロスセクションの作成と染色

西洋美術館所蔵の絵画作品やその額縁から採取した試料について、自作絵画資料と同様に染色法を試みた。これらのサンプルは、作品を運搬する過程や修復の際に欠け落ちたもの、あるいは作品の地塗りの調査のためにカンヴァスの張りしろ部分から微量に採取したものである。

(6) 絵画作品の地塗りの調査

前記(5)を実験するために、絵画作品に用いられている顔料やメディウムを事前に把握しておく必要があった。顔料はSEM-EDXを、メディウムはFT-IR、GC/MS、ELISA法などを用いて調べた。

4. 研究成果

(1) ドットプロットによる染色液の選択結果

3種のアミドブラック10B溶液(AB1~3)、酸性フクシン溶液、ファーストグリーン溶液、ポンソーSの感度を比較した結果、ポンソーSは他の染色液より感度が悪く、酸性フクシン、アミドブラックAB1~3、ファーストグリーンは同等の感度であることがわかった。そのため、クロスセクションの染色にはこの5つを選択した。酸性フクシン、アミドブラックAB1~3、ファーストグリーンではコラーゲンIは約0.003%(w/v)まで検出でき、オプアルブミンはコラーゲンIより感度が悪く、約0.006%までしか検出できなかった。

(2) 自作の絵画資料の染色結果

結果を表2にまとめた。

- ・酸性のアミドブラック AB1,2 溶液は胡粉/膠、ボローニャ石膏/膠、ムードン/膠(約30年経年)のクロスセクションの表面を荒らし、試料の一部が抜け落ちる。また、鉛白+胡粉/亜麻仁油の試料も一部が抜け落ちることがある。これは、胡粉やムードン(主成分:炭酸カルシウム)や鉛白(塩基性炭酸鉛)がAB1,2と反応するためと考えられる(石膏については後述)。

- ・AB1は、AB2,3、酸性フクシン、ファーストグリーン溶液と比較して、胡粉/膠、石膏/膠、ムードン/膠を染色しにくい。

- ・AB3、酸性フクシン、ファーストグリーン溶液は、膠をメディウムとする地塗りをよく染める。

- ・スーダンブラック B は、胡粉/膠および石膏/膠のクロスセクション表面を荒らし、ガサガサになった表面に付着する。そのため、スーダンブラック B(脂質用染料)はこれらの試料を染めないはずだが、薄く~濃く染まったように見える。一方、30年経年したムードン/膠では表面の荒れが弱くなったので、これは試料の経年や膠量に依存するものと予想される。

- ・どの染色液、どの試料についても、クロスセクションに収めない状態で試験したほうが、染色されたか否かの判断がしやすい。

- ・石膏/膠はどの染色液に対しても弱く、オイルレッド0以外の染色液により一部が抜け落ちる。水により膠がゆるみやすいのではないかと考えられる。

- ・地塗りのメディウムが膠で上層が乾性油を含む層であった場合、地塗り層への乾性油の染み込みが起こるが、これは数 μm ~数十 μm にすぎず、地塗り層のメディウムの判定を誤るほどではない。

前述の1,2番目の理由から、実際の絵画作品からの試料にAB1,2を用いるのをやめることにした。今回は膠か乾性油かの同定に絞ったのでこのような選択をしたが、卵を同定したい場合、AB3では同定できずAB1,2だと同定できるという報告があるので、卵を同定する場合には検討が必要である。また、サンプリング試料の小ささから、今回は絵画作品からの試料ではファーストグリーンを用いた染色もしていない。

(3) 実際の絵画作品の地塗り調査の結果と、染色結果

結果を表3に示す。

- ・AB3と酸性フクシン溶液は経年した試料で

も、膠をメディウムとする地塗りをよく染める。

・スーダンブラック B 溶液は、1 試料については経年した乾性油を濃く染めたが、ほかの乾性油の試料は薄くしか染めないか、まったく染めない。

・オイルレッド 0 溶液は経年した乾性油に対してスーダンブラック B 溶液よりも感度が悪く、試料をほとんど染めない。

・スーダンブラック B 溶液は経年した膠試料および経年した乾性油の試料の表面を荒らしたり、試料の一部を欠け落ちさせる。おそらく、顔料として含まれる炭酸カルシウムや硫酸バリウムがこの溶液と反応することによる。

・石膏/膠は経年しても脆く、試料が大きく抜け落ちた。

なお、カミーユ・ピサロ作《収穫》の地塗りのメディウム分析は、The Getty Conservation Institute の J. Mazurek が、GC/MS と ELISA で行なった。分析時に同席してその方法を学ぶとともに、メディウムの同定のための研究について、今後の協力体制も築くことができた。

まとめと考察

自作の絵画資料と絵画作品から採取した試料を対象とした染色法の結果から、以下のことが考えられる。

蛋白質の染色液である AB3 と酸性フクシン溶液は、新しい試料でも経年した試料でも膠をメディウムとする地塗り層を染めることから、膠を同定するための染色液として適切である。一方、油脂の染色液であるスーダンブラックとオイルレッド 0 は、新しい試料においては乾性油の同定に用いることができるが、経年した乾性油の同定には不適切である。本研究では、19 世紀後半に作成された作品の地塗りにおいても、乾性油の同定ができなかった。スーダンブラックは新しい/経年した膠の試料とも表面を荒らして付着する傾向があり、メディウムの判定を誤る可能性が高い。さらに乾性油をメディウムとする試料でも、経年した試料ではその表面を荒らすこともあるので、実際の絵画作品から採取した貴重な試料の染色法には用いないほうがよいのではないと思われる。したがって、染色法を用いた膠と乾性油の同定については、現時点では乾性油を染色するのに適切な染色液がないことから、蛋白質の染色と乾性油の染色とでダブルチェックができない。よって、染色法だけでメディウムを同定するの

ではなく、染色法は GC/MS や FT-IR の補助的な方法として考えるのが適切であろうと考えられる。今後は、AB3 と酸性フクシン溶液について、卵の場合でも蛋白質として同定できるのか、アラビアゴム（糖蛋白質を 1~5% 含む）の場合にはどうかを検討していく必要がある。

表 1 各染色液の組成

染色液名	染色液→洗浄液の組成	同定の対象
アミドブラック AB1	0.1% 溶液 (0.1g アミド Black10B、45ml 氷酢酸、45ml 0.1M 酢酸 Na、10ml グリセリン) →5% 酢酸	蛋白質
アミドブラック AB2	0.1% 溶液 (0.1g アミド Black10B、450ml 1N 酢酸、450ml 1M 酢酸 Na、100ml グリセリン) →1% 酢酸	蛋白質
アミドブラック AB3	0.1% 溶液 (0.1g アミド Black10B、90ml Dw、10ml グリセリン) →DW*	蛋白質
酸性フクシン	0.8% 酸性フクシン水溶液 →DW*	蛋白質
ファーストグリーン	0.8% ファーストグリーン水溶液 →DW*	蛋白質
ボンソー S	飽和ボンソー S・3% 酢酸溶液 →DW*	蛋白質
スーダンブラック B	飽和スーダンブラック B・60% エタノール溶液 →40% エタノール溶液 →DW	脂質
オイルレッド 0	0.18% オイルレッド 0・60% iso-OH 溶液 →60% iso-OH 溶液 →DW	脂質

*ドットプロット法の際には 1% 酢酸を使用。

表 2 自作絵画資料の染色結果

	AB1	AB2	AB3	Fuk	Gre	Sud	Red
胡粉/膠	△ +, b	○ b	○	○	○	△ ⁺ ○ b	△ ⁻
ポニー石膏/膠	△ +, b	○ b	○ b	○ b	○ b	△ -, b	×
ムードン/膠 (30年)	△ -, b	○ b	○	○	○	×	×
鉛白/膠			○	○		×	×
鉛白 85: 胡粉 15/油	×		×	×		○	○
鉛白 50: 胡粉 50/油			×	×		○	○
鉛白 30: 胡粉 70/油			×	×		○	○

×: 染まらない、△⁻: ごく薄く染まる、△⁺: 薄く染まる、○: 染まる、b: 表面荒れ、試料抜け落ち

表3 絵画作品からの試料の染色結果

作品	絵具層	AB3	Fuk	Sud	Red
ピサロ <> 収穫 19c 後半、地塗り	上: 鉛白 + 炭酸 Ca/膠 下: 硫酸 Ca/膠	O, b	O, b	Δ -, Δ +, b	×
ラファエル派、19c 後半、地塗り	上: 鉛白 + 炭酸 Ca/油 下: 上に同じ	×	×	Δ -, b*	×
モネ <> 花 19c 後半、地塗り	鉛白 + 炭酸 Ca/油		×	Δ +, b*	×
エンゼル <> 婦人像 19c、地塗り	鉛白 + 炭酸 Ca/油	×	×	O	Δ -, b
コロニー <> 漁夫 18c、地塗り	鉛白 + 硫酸 Ba/油		×	×, b	×, b
ポロニーヤ派、16c、地塗り	硫酸 Ca/膠	O, b			
モネ <> 並木道 19c 後半、額の下地	硫酸 Ca/膠	Δ +, b	O, b	×, b	×, b

*: 30分間染色。
メディウムは FTIR (ピサロ、額以外)、GC/MS と ELISA (ピサロ) で調査。

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0件)

[学会発表] (計2件)

①高嶋美穂: カミーユ・ピサロ作《収穫》に見られる技法について (文化財保存修復学会第33回大会)、2011年6月4日奈良県新公会堂 (奈良)

②高嶋美穂: クロスセクション上でのメディウム染色法の検討 (文化財保存修復学会第34回大会)、2012年6月30日、日本大学文理学部百周年記念館 (東京)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:

種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高嶋 美穂 (TAKASHIMA MIHO)

独立行政法人国立美術館国立西洋美術館
学芸課・研究補佐員

研究者番号: 80443159

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: