

〔報文〕 壁画表面の水溶性黒色物質の洗浄 —バーミヤーンN (a) 窟の事例—

エミリー シェクーン*・大竹 秀実・谷口 陽子

1. 洗浄に関する問題の所在

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。本稿では、バーミヤーン遺跡において実際に作業を始める前に、事前に東京文化財研究所にて行った、壁画片試料を用いた洗浄方法と材料の選択に関する研究について述べる。

N(a)窟の壁画は、水溶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¹⁾、彩色層の表面には、有機質のグレーズ層が施されている²⁾。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を呈している。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³⁾。この黒色物質は、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(写真1)。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(図1)(写真2)。そこで本研究では、N(a)窟にみられる黒色スス状物質の除去に焦点を当てた。洗浄テストの対象とした壁画片は、文化財研究所によりそれぞれの石窟から回収および記録され、現在バーミヤーン教育文化センターに保管されているもののうち⁴⁾、黒色スス状物質が顕著に付着したものの数点を選択して、アフガニスタン情報文化省の許可の下、一時的に借り受けているものである。

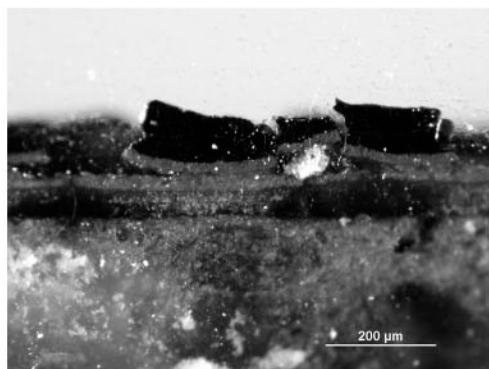


写真1 E窟の試料BMM104のクロスセクション。表面に厚く堆積した黒色物質が収縮し、彩色の上層を引き剥がしている。

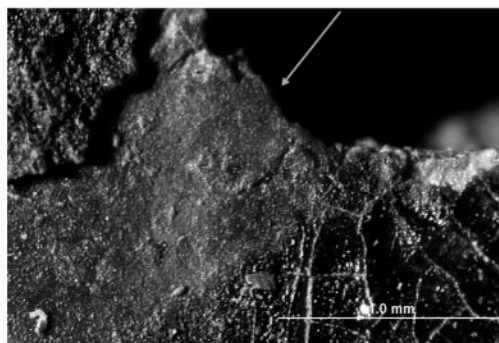


写真2 N(a)窟の試料BF12の表面。矢印の示す中央の明るい赤色は、おそらく後世の壁土層に覆われていたために黒色物質が付着しなかった部分。左上は、後世の上塗りが付着している。右下の暗赤色は、彩色層の上に直接的に黒色物質が付着した部分。

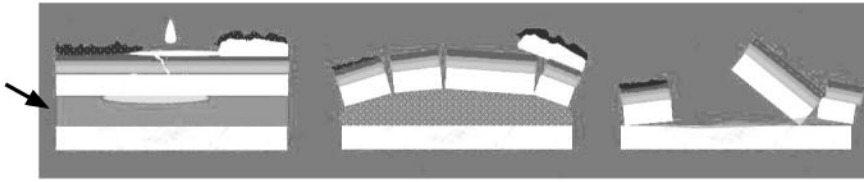


図1 壁面の構造および黒色物質が付着している状態を表す模式図。水によって目止め層(矢印部分)が溶解し、彩色層が崩壊する恐れがある。

2. 洗浄の仕組み

絵画の洗浄には、必要に応じて異なる作用が利用される。表面の物質を取り除くにあたっては、機械的もしくは化学的な作用、あるいはこれら2つの組み合わせが求められる。また、絵画を構成する物質および取り除くべき物質の両方に関する材質の知識はもちろんのこと、表面の状態、付着物の接着程度など、洗浄の作用に影響する要素は数多いため、実際の洗浄作業は実験室における理論に比べてはるかに複雑である。

洗浄だけではなくあらゆる処置に関していえることだが、用いる手法や材料は常に「簡単・単純なもの→複雑なもの」の順に試されるべきであるという原則がある。したがって、まず単純な機械的手段、すなわちやわらかい筆や刷毛による表面の埃の除去から始める。化学的洗浄についても、いつでも付着物すべてを溶解して除去することが求められるわけではなく、部分的にイオン化するか、軟らかくして機械的に除去すればよいだけの場合もある。

化学的洗浄には2つの方法がある。

- (1) 表面部分を制御可能な方法で化学的に溶かす
- (2) 付着物と絵画の界面の結合を化学的に分離する

(1)は段階的な洗浄によって、付着物の層を徐々に薄くしていき、オリジナルの層に達する前に止めたい段階で止めることができるという利点があり、(2)はむしろ化学的・機械的手法と呼ぶことができる。いずれにしても、界面は不明瞭なことが多く、洗浄した面は実際に均一にはならない。また、その付着物に対して最も効果的な溶剤を見つけ出すことは非常に難しく、化学的知識と経験の両方が求められる(図2)。

3. 洗浄に伴う危険

洗浄によって引き起こされうる問題としては、彩色層の溶解、顔料の変色、基質(マトリッ

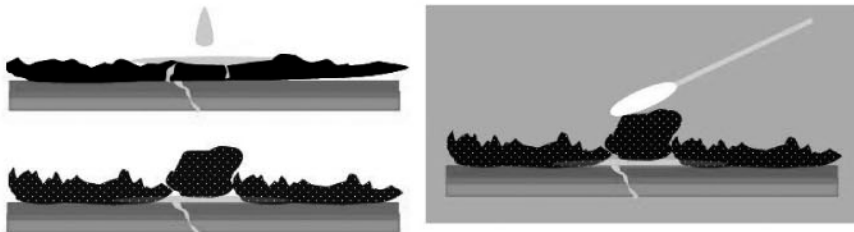


図2 洗浄方法とその作用を示す模式図。溶剤により黒色付着物を膨潤させ(左)、膨潤した汚れを機械的に除去する(右)。

クス)に微細な亀裂を生じることによる画面の白濁化などが挙げられる。

通常、洗浄のための溶剤を選択する際には、物質の溶解度を明らかにするために段階的な溶剤テストを行う。まず、水を含まない有機溶剤(非極性溶媒→極性溶媒の順)、次いで水溶液からなる洗浄剤(水系洗浄剤)の順で彩色に対して試験を行なう。水系洗浄剤には、単純なイオン交換水、アルカリ性(塩基性)/酸性溶液、そしてキレート剤や界面活性剤を添加したものを含む。今回の一連の実験も、上記の溶剤の順序に従っている。

それぞれの洗浄溶剤は、綿棒を用いて画面に微量与え、顕微鏡下でその効果を観察する。溶剤を順に試し、除去すべき層が溶け、求める層が現れたときの溶剤の極性と溶解度が、実際の洗浄作業に使用する溶剤を決定する上での基準となる。もちろん、溶質や溶媒の物理的特性や付着物の経年による溶解度の変化、物質の変質など考慮すべき要素は数多く存在するため、この基準は目安であり実際の状況に合わせて適宜調整しなければならない。しかしながら、特性をより詳細に把握することによって、より適切な洗浄のための材料や方法を割り出すことができることはいうまでもない。

4. 洗浄のための溶剤の選択

4-1. 有機溶剤

N(a)窟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(Cremonesi)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、ヒルダーブランド(Hilderbrand)が、各種の物理的・化学的パラメータをまとめて、1つのパラメータ δ としてさまざまな物質の溶解度を表した⁵⁾。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(Hansen)である⁶⁾。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(Teas)であり⁷⁾、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(Feller)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⁸⁾。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⁹⁾。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。図3のTeas triangleには、それぞれの溶剤の性質と多糖類の溶解度の範囲を示している。三角形のそれぞれの軸は、Fd(dispersion force:分散力)、Fp(polarity force:極性力)、Fh(hydrogen bonds concentrate:水素結含量)を表す。表1に示すように、一連の試験のための混合溶液はFdが高く極性の低いものから、段階的にFdが減少し極性が高いものになるように準備する。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(表2)。

実際に修復を実施するN(a)窟から得られた壁画断片を用いて上記の試験を行なった結果(写真3)、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(図3:三角形左

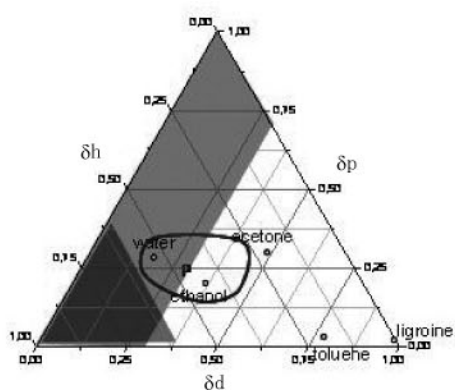


図3 ティーズの三角形相関図 (Teas triangle)。Pで表した部分は、多糖類の溶解度の範囲を示す。

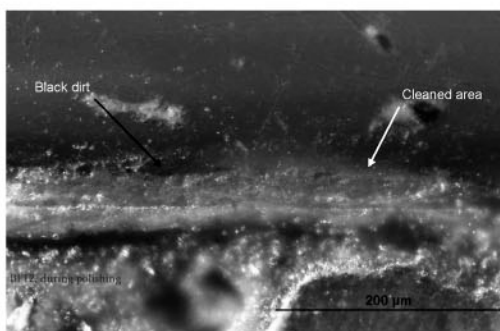


写真3 N(a)窟の試料BF12のクロスセクション。左側がテストにより黒色物質を除去した部分。右側がテスト前の黒色物質が付着した状態。

表1 クレモネージによる溶剤テストのための混合溶剤一覧

溶解度テスト				
混合溶液	Vol. in %	Teas parameters		
Ligroin	100	Fd 97	Fp 2	Fh 1
Ligroin/Acetone	90/10	Fd 92	Fp 5	Fh 3
Ligroin/Acetone	80/20	Fd 87	Fp 8	Fh 5
Ligroin/Acetone	70/30	Fd 82	Fp 11	Fh 7
Ligroin/Acetone	60/40	Fd 77	Fp 14	Fh 9
Ligroin/Acetone	50/50	Fd 72	Fp 17	Fh 11
Ligroin/Acetone	40/60	Fd 67	Fp 20	Fh 13
Ligroin/Acetone	30/70	Fd 62	Fp 23	Fh 15
Ligroin/Acetone	20/80	Fd 57	Fp 26	Fh 17
Ligroin/Acetone	10/90	Fd 52	Fp 29	Fh 19
Acetone	100	Fd 47	Fp 32	Fh 21
Ligroin/Ethanol	90/10	Fd 91	Fp 4	Fh 5
Ligroin/Ethanol	80/20	Fd 85	Fp 5	Fh 10
Ligroin/Ethanol	70/30	Fd 79	Fp 7	Fh 14
Ligroin/Ethanol	60/40	Fd 73	Fp 8	Fh 19
Ligroin/Ethanol	50/50	Fd 67	Fp 10	Fh 23
Ligroin/Ethanol	40/60	Fd 60	Fp 12	Fh 28
Ligroin/Ethanol	30/70	Fd 54	Fp 13	Fh 33
Ligroin/Ethanol	20/80	Fd 48	Fp 15	Fh 37
Ligroin/Ethanol	10/90	Fd 42	Fp 16	Fh 42
Ethanol	100	Fd 36	Fp 18	Fh 46
Acetone/ethanol	75/25	Fd 44	Fp 29	Fh 27
Acetone/ethanol	50/50	Fd 42	Fp 25	Fh 33
Acetone/ethanol	25/75	Fd 39	Fp 21	Fh 40

表2 溶剤テストに使用したその他の溶剤

Toluene	Fd 80	Fp 7	Fh 13
Ethylacetate	Fd 51	Fp 18	Fh 31
Methylethylketone (MEK)	Fd 53	Fp 30	Fh 17

辺寄りの帯状部分)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(図3:左端の三角形部分)。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。

4-2. 水系洗浄剤

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水溶液の塩基性が効果的であり、キレート剤がCaやMgなどの金属イオンを配位することにより、除去したい物質をイオン化して溶解することができることから効果的な洗浄ができると考えられる。陰イオン交換樹脂を使用した洗浄の場合は、樹脂表面でのイオン交換という特性に依存して、黒色物質を部分的にイオン化することができる。しかし、彩色の顔料の種類によっては、陰イオン交換樹脂の塩基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。

4-3. 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とはいえ、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とはいえ、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、揮発が早いので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。

4-4. エマルション

TEAと同様に、粘性が高く揮発しにくいので、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Brij 35	2g
水	10ml
ミネラルスピリット	90ml

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。絵画修復に使用される界面活性剤の多くは、通常ポリエチレンオキドからなり、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（Critical Micell Concentration：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ジ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ジ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。アミンとそれによる塩基性により、エマルジョンの洗浄効果を高めるため、TEAを1.0～1.5 wt%加えたエマルジ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。

5. 洗浄剤の使用方法

以上、黒色物質の除去に利用可能な3種類の物質（水系洗浄剤、アミン、W/O型エマルジョン）の選択について述べてきたが、それらを実際に壁画表面へ適用する方法はさまざまに工夫することができる。方法を変えればその効果もまた大きく変わる。たとえば、綿棒につけて表面を拭き取る、和紙をあててその上から塗布する、和紙や高吸水性シートなどを湿布のように使用して、これらに黒色物質を吸着させるなど、洗浄剤をどのくらいの時間、どの深さまで与えるのか、あるいは与えないのかという塗布方法の工夫、そして、剥落が生じているために綿棒などが使用しにくい箇所の予備強化処理など多岐にわたる。これらは、作業を行うのは天井などの水平面であるのか、あるいは壁などの垂直面であるのかなどの現地での作業性、さらに人体への安全性や作業時間、周辺の温湿度環境、壁画の含水量などを考慮して決定される必要がある。現地における適用については別稿³⁾に譲るが、実験室での理論的な取り組みと現地での応用、フィードバックを繰り返しながら、より良い材料・方法を模索し続けなければならない。

〔付記〕

本稿は、平成18年度文部科学省科学研究費補助金（若手研究（B））〔課題番号18700680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（研究代表者：谷口陽子）〕による成果の一部である。また、エミリー・シェクーンの文化遺産国際協力センターにおける共同研究は、Fondation Carnot（カルノー財団、フランス）からの助成により行われた。ここに感謝します。

参考文献

- 1) 谷口陽子, 大竹秀実, 前田耕作: パーミヤーン仏教壁画の材質分析 (1) — クロスセクションによる彩色技法の調査 —, 保存科学, 45, 1-8 (2006)
- 2) 谷口陽子: パーミヤーン仏教壁画の技法材料概観 — その彩色構造を中心に —, 佛教藝術, 289, 64-77 (2006)
- 3) 大竹秀実, 谷口陽子, 青木繁夫: パーミヤーン仏教壁画の保存修復 (2) — I 窟およびN (a) 窟における保存修復 —, 保存科学, 46, 189-200 (2007)
- 4) 宇野朋子, 大竹秀実: パーミヤーン仏教壁画の保存修復の現状, 佛教藝術, 289, 49-63 (2006)
- 5) Hildebrand, H., Scott, R.L.: *The solubility of non electrolytes*, Reinhold Publishing Corporation, New York (1950)
- 6) Hansen, C. M.: *The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient, their importance in surface coating formulation*, Danish technical Press, Copenhagen (1967).
- 7) Teas, J. P.: "Graphic analysis of resin solubilities", *Journal of Paint Technology*, 40, 19-25, (1968).

- 8) Feller, R. L., Stolow, N., Jones, E. H: *On pictures varnishes and their solvents*, Washington National Gallery of Art (1985) (1st ed. 1959, ed. review and increased 1985)
- 9) Cremonesi, P: *Materiali e metodi per la pulitura di opere policrome* (1997)

キーワード：洗浄 (cleaning), ティーズの三角形相関図 (Teas triangle), 溶剤 (solvent), 黒色スス状物質 (Black soot-like deposit), バミーヤーン (Bamiyan)

A Study on Chemical Cleaning for the Removal of Hygroscopic Black Deposits from the Surface of *Secco* Mural Paintings: A Case Study of the Cleaning Trials for Cave N(a), Bamiyan

Emilie CHECROUN^{*}, Hidemi OTAKE and Yoko TANIGUCHI

The state of conservation of wall paintings in Cave N(a) raised difficult questions concerning their possible cleaning. In order to design the most appropriate treatment to remove the black soot-like deposit covering the original colours underneath, we followed a systematic methodology considering both the theoretical chemical/physical actions of conservators' products and the more practical empirical experiments closer to reality.

First, the chemical model of solubility was applied, which nowadays is known in conservation field as "Teas Solubility Triangle", dividing chemical action of solutions into three parameters of dispersion, polarity and hydrogen bonding content. Systematically going from the less polar material towards the most polar ones, this model helped to define the solubility area of the black material to be removed as well as the sensitivity of the paint layers. Owing to these known data, possible treatments which would meet our working conditions were reviewed.

Testing materials were water-based solutions with additives such as surfactants, chelating agents or acidic/alkaline salts, solvents with required properties (amines in this case) and w/o emulsions. The whole selection was empirically tested on original painting samples in order to fill the gap between theoretical understanding and real practical application. Keeping these two approaches constantly, we narrowed the range of possible treatments and selected three possible means to be adapted on site depending on local parameters. The variable factors we employed during this study were the chemical action of the solutions, the mechanical action involved for each product and the ways of application. We also considered the safety of conservators and local people as well as the availability of products in a remote area such as Bamiyan. As much as possible, cleaning options were always kept to adapt to each area of the painting according to the characteristics of each pigment and surface condition, which were tested *in situ* to verify actual workability and effects.

^{*}Private Painting Conservator