

## 白色油絵具の暗所保管による一時的黄変とその対処法

美術研究科 文化財保存学専攻 保存科学研究室

1321934 Kang Boyoon

油画作品を収蔵庫などの暗所で長期間保管すると色が黄色味を帯び、その後、光に当たると黄色味を失い、元の色に戻る現象が知られている。この現象は修復家が油画作品の補彩を行う際に影響を及ぼし、作品の劣化を促進する可能性もあるため、その過程でどのような化学変化が生じているかを理解することは、油画の変色を伴う劣化の理解や修復時の補彩を検討する上で有益である。本研究は油絵具の暗所保管による一時的黄変における化学変化に着目し、油画作品の劣化の理解を深め、油画作品の保存に役立つ情報を提供することを目的とする。また、この現象が起こった作品に対する対処法を提案することを目指す。

本論文の構成は次のとおりである。第一章では油絵具の乾燥固化の化学的なメカニズムに関する先行研究について整理した。乾性油の主成分はトリグリセリドであり、乾性油の乾燥はトリグリセリドを構成する不飽和脂肪酸のラジカル反応から始まる。これにより不飽和脂肪酸の二重結合が非共役系の *cis* 構造から共役系の *trans* 構造に変わり、架橋結合が起こり始める。架橋結合と同時に分解反応も起こり、分解生成物も生じる。乾性油の乾燥による黄変は架橋結合によるものであり、黄変と架橋結合の関係についてはこれまでも報告されてきたが、本研究は「黄変」の中でも、乾燥した油絵具の暗所保管による一時的黄変に注目している。乾燥した油絵具ではすでに多くの架橋結合が形成されていると考えられるため、乾燥した油絵具が黄変する一時的黄変には架橋結合よりも分解反応の影響が大きいと考えられる。そこで本研究ではこの分解反応が黄変に影響を与える可能性に着目した。加えて、暗所保管による一時的黄変は、先行研究では乾性油の乾燥による「黄変」のカテゴリーに含まれ、単独に注目された研究は少ない。第一章では、この現象に関する先行研究の内容をまとめ、これまでに得られている知見と未解明な点をまとめた。

第二章では暗所保管による一時的黄変での化学変化に着目し検討した。乾燥した白色油絵具と乾性油のみの試料に対し、暗所保管による一時的黄変が起こる際の色変化と化学変化を評価した。その結果、暗所保管によりすべての試料で黄色味の増加を確認した。これらの試料の赤外分光スペクトルでは C=O 伸縮振動のピークの広がりに着目し、ピークの吸光度をノーマライズした後、ピーク分離を行ったところ、暗所保管の乾性油試料は、光の当たる環境に同じ期間静置した試料に比べて、カルボン酸によるピークが小さかった。カルボン酸によるピークは乾性油の分解生成物であるアゼライン酸に関連があると考えられ、絵具試料中のアゼライン酸の定量分析を行った結果、暗所保管によりアゼライン酸量の減少が認められた。

第三章では乾性油の黄変と分解反応の関係について考察した。乾性油の黄変と架橋結合の関係は、カルボニル基を含む共役系の存在による黄変や、二重結合を5個以上含むポリエン構造による強烈な黄変などが報告されてきた<sup>1</sup>。しかし、黄変と分解反応の関係に関する研究は少なく、本

---

<sup>1</sup> E. Ioakimoglou et al., Thin-Film Study on the Oxidation of Linseed Oil in the Presence of Selected Copper Pigments, Chemistry of Materials 11 (8), pp.2013-2022. 1999

研究では油絵具の黄変と分解生成物の関連性について調べた。約 30 年間暗所で保管され黄変した油絵具の中で、同じ絵具であっても黄変の程度が違う絵具を選択し、色の測定や三次元蛍光分光分析 (EEM) を用いた蛍光の測定、乾性油の代表的な分解生成物であるアゼライン酸の量の定量分析を行った。その結果、同じ絵具の中で黄変の程度が大きい部分は、黄変の程度が小さい部分より最大吸収波長・最大蛍光波長が長波長に位置し、アゼライン酸の量が少なく、黄変と分解生成物の量が関連性を持つ可能性が示唆された。加えて、新たに作製した絵具試料を暗所に置いて黄変させ、EEM を用い蛍光挙動を評価したところ、暗所保管による一時的黄変が 400 nm 以上の光を吸収する蛍光体の生成に関連がある可能性が示唆された。

第四章では暗所保管による一時的黄変が起こった作品への対処法について検討した。中心波長が異なる波長分布の狭い光を、一年間暗所に置いて黄変した白色油絵具に照射し、各波長域の光による脱色挙動を評価することで、脱色において最も効果の高い光の条件を検討した。その結果、同じ放射照度において、中心波長 400, 450, 500 nm の光では油絵具の脱色が観察され、550nm の光では一部の試料のみ僅かな脱色が観察され、600, 700 nm の光では脱色が観察されなかった。500 nm 付近の光のみを用いることで作品への損傷を抑えつつ、十分な脱色効果を得られる可能性が示唆された。

第五章では、本研究の結論として、各章で得られた結果を踏まえ、油絵具の乾燥による黄変と暗所保管による一時的黄変のメカニズムが異なることを明らかにし、一時的黄変の主要因となる物質について考察した。また、油絵具の暗所保管による一時的黄変に対して、黄変した油絵具の脱色に効果がある波長域を提案し、修復家が補彩を行う照明条件を考慮する際の指標を示した。以上を基に、油絵具に生じる変化・劣化と、周辺環境が与える影響に関する理解への本研究の寄与をまとめ総括とした。

以上の成果は、これまでそのメカニズムが不確かであった油絵具の暗所保管による一時的黄変における化学変化の一端を明らかにし、油画作品の劣化のより深い理解と、その保存修復に寄与するものである。