

博士論文

# 白色油絵具の暗所保管による一時的黄変と その対処法

Studies on the yellowing phenomenon of white oil paints in dark storage  
and suggestions on how to deal with the phenomenon

2024年3月

東京藝術大学大学院 美術研究科

文化財保存学専攻 保存科学研究領域

1321934

康 寶允

KANG BOYOON

# 目次

序	1
第一章 暗所保管による一時的黄変について	4
1.1 油絵具のメディウムの乾性油について	4
1.2 乾性油の乾燥・劣化メカニズムについて	5
1.3 油絵具の乾燥後のメカニズムについて	8
1.4 乾性油の光吸収・蛍光について	8
1.5 まとめ	12
1.5.1 先行研究で明らかになったこと	12
1.5.2 残る課題	12
第二章 暗所保管による一時的黄変が起こる際の化学変化	13
2.1 実験①【乾性油のみの試料、乾性油と油の比を統一させた絵具試料】	13
2.1.1 目的	13
2.1.2 試料作製	13
2.1.3 静置条件	13
2.1.4 分析・評価方法	14
2.1.5 結果及び考察	16
2.2 実験②【各顔料の吸油量を参考にして作製した絵具試料】	23
2.2.1 目的	23
2.2.2 試料作製	24
2.2.3 静置条件	24
2.2.4 分析・評価方法	24
2.2.5 結果及び考察	26
3.3 結論	27
第三章 乾性油の黄変と分解反応の関係	29
3.1 目的	29
3.2 研究対象	29
3.3 分析・評価方法	30
3.4 結果及び考察	32
3.4.1 分解生成物の量の違い	32
3.4.2 蛍光の違い	33
3.5 結論	37
第四章 暗所保管による一時的黄変が発生した油画作品の扱い方	38
4.1 目的	38
4.2 試料作製	38
4.3 劣化条件	40
4.4 分析・評価方法	40

4.5 結果及び考察.....	41
4.5.1 暗所保管による黄変挙動.....	41
4.5.2 黄変した油絵具の脱色挙動.....	43
4.6 結論.....	46
第五章 結論.....	50
参考文献.....	52
謝辞.....	54
業績.....	55
付録.....	56

## 序

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。1882年に出版された画家と美術専攻学生のための便覧（Muckley, W. J., 1882）を見ると、著者は「油画作品はその正面を壁のほうに向けてはいけぬ。古い作品でも、より最近塗られた作品でも、光の排除により変色が起こってしまう。」と言及した。彼はその変色の原因がメディウムである乾性油にあり、乾性油が暗くなることであると考えていた。加えてその現象が起こった作品を数週間光に晒すことによって元の状態にある程度回復させることができると説明した。Muckley以前にもこの現象について言及した記述は多くあるが、それらの多くが塗られてから長い時間を経ている作品での変色のみに言及したのに対し、Muckley氏は古い作品と新しい作品、両方ともその現象が起こることに言及している。

この現象は周りの環境や絵具の成分に影響を受け更に起こりやすくなるという報告がある。水分や熱により黄変が増加する報告や窒化性雰囲気や晒すことにより増加する報告、乾性油の加工の有無や乾燥促進剤の種類により増加するなど様々な研究が行われてきた。絵具の種類の中で、白い油絵具が最も一時的黄変が起こりやすく、Titanium white や Zinc white は Lead white より黄変の程度が少ないことも報告されている。

2000年代に入って乾性油の黄変は乾燥程度に密接に関連があり、温度や乾燥促進剤、リノレン酸塩の存在などには関連がないという報告もあったが、2002年に報告された Carlyle 氏らの研究では実際に古い作品2点（1840年代の作品と1850年代の作品、両方とも表面にワニス有）や、製作した試料に対し数年間かけて実験を行い、油絵具のブランドの違いや、乾性油の加工の有無、乾燥促進剤の有無または種類により一時的黄変の傾向が違うことを検証した（図1, 2, 3）。図1, 2, 3の  $a^*$ ,  $b^*$  は CIE  $L^*$   $a^*$ ,  $b^*$  の色空間の値であり、CIE  $L^*$   $a^*$ ,  $b^*$  の色空間は人間の目で見える全ての色を記述でき、機器固有モデルの基準として利用できるように意図したものである。CIE  $L^*$   $a^*$ ,  $b^*$  の3つの座標は、色の明度（ $L^* = 0$  は黒、 $L^* = 100$  は白の拡散色で、白の反射率はさらに高い）、赤/マゼンタと緑の間の位置（ $a^*$ 、負の値は緑寄り、正の値はマゼンタ寄り）、黄色と青の間の位置（ $b^*$ 、負の値は青寄り、正の値は黄色寄り）に対応している。図1は Dark/Light サイクルによる鉛白試料の  $b^*$  の変化を示す。XD, AH2D, BH8D, ZD, ZH300D, ZH150D, CH8D は全て鉛白の油絵具であり、油の加工の有無や乾燥促進剤の添加などの違いを持つ。全ての試料で Dark/Light サイクルによる一時的黄変が生じることを確認した。図2はブランドによる鉛白の油絵具の一時的黄変の傾向の違いを示す。Dark/Light サイクルを繰り返した際の  $a^*$ ,  $b^*$  の変化をプロットした結果である。二つのブランドの鉛白の油絵具に対し Dark/Light サイクルを繰り返す実験を行い  $a^*$ ,  $b^*$  の値をプロットした結果、傾向線が違うことが認められた。図3は乾燥促進剤の違いによる鉛白の油絵具試料の黄変の傾向の違いを示す。乾燥促進剤の種類や添加量の違う8つの試料に対し Dark/Light サイクルを繰り返す実験を行い  $a^*$ ,  $b^*$  の値をプロットした結果、傾向線が違うことが認められた。また更に照度と脱色の程度の関係や、実際の作品でワニスの変色を排除した光だけの影響を評価することについて更に研究する必要があると言及している。

最近では、修復材料として安定な合成メディウムを利用したリタッチ部分が、明るい色の元の油絵具に比べて違う色になることが時々観察されたという報告もある。これは、リタッチ部分が変わったのではなく、光への露出により周りのオリジナル絵具自体が黄色の色味を失っていくため生じた現象と考えられる。このような現象は修復家が油画作品の補彩を行う際に影響を及ぼす。また、油絵具の変質を起こし作品の物理・化学的劣化を促進する可能性もある。この一時的黄変が起こる時、どのような化学的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の化学変化に着目し、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。

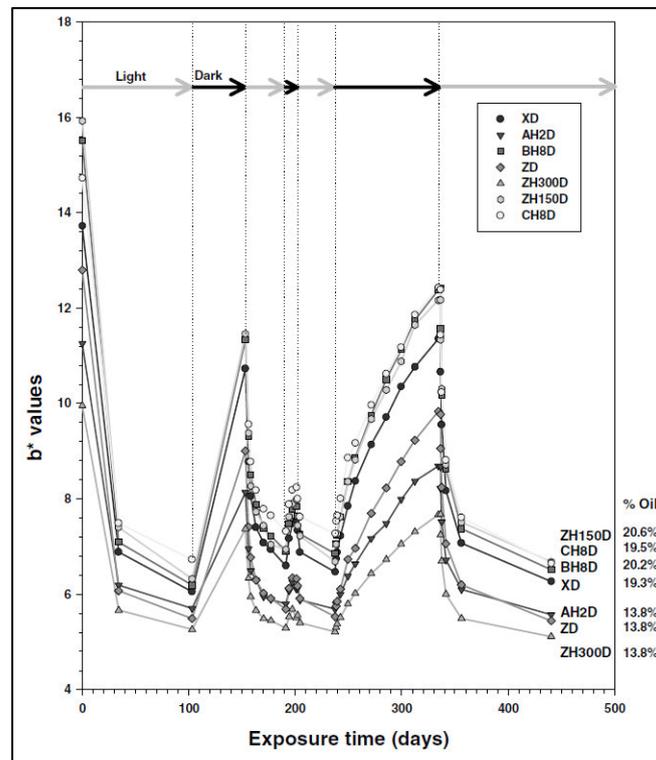


図 1 Dark/Light サイクルによる鉛白試料の  $b^*$  の変化 (Carlyle, L.ら, 2002)  
 ; XD, AH2D, BH8D, ZD, ZH300D, ZH150D, CH8D は全て鉛白の油絵具であり、  
 油の加工の有無や乾燥促進剤の添加などの違いである。

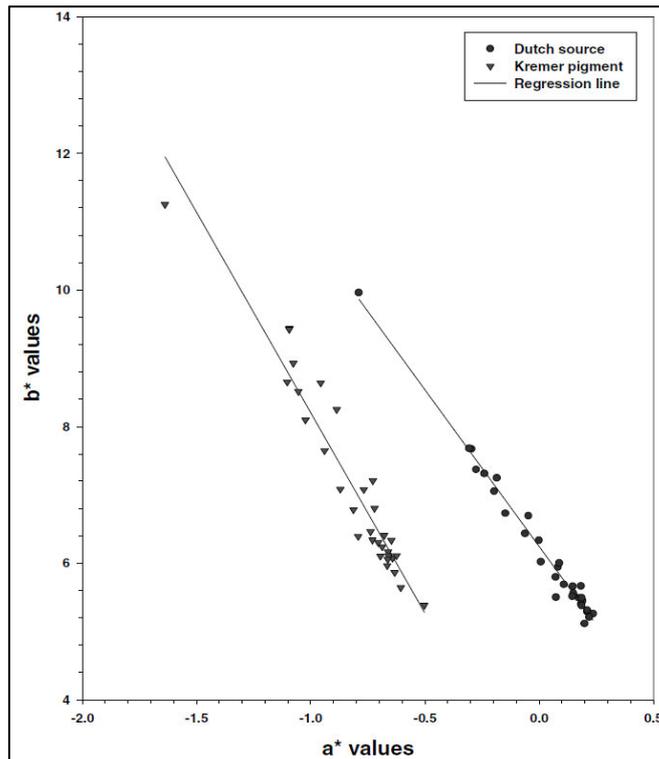


図 2 ブランドによる鉛白の油絵具の一時的黄変の傾向の違い (Carlyle,L.ら, 2002)  
; Dark/Light サイクルを繰り返した際の  $a^*$ ,  $b^*$  の変化をプロットした。

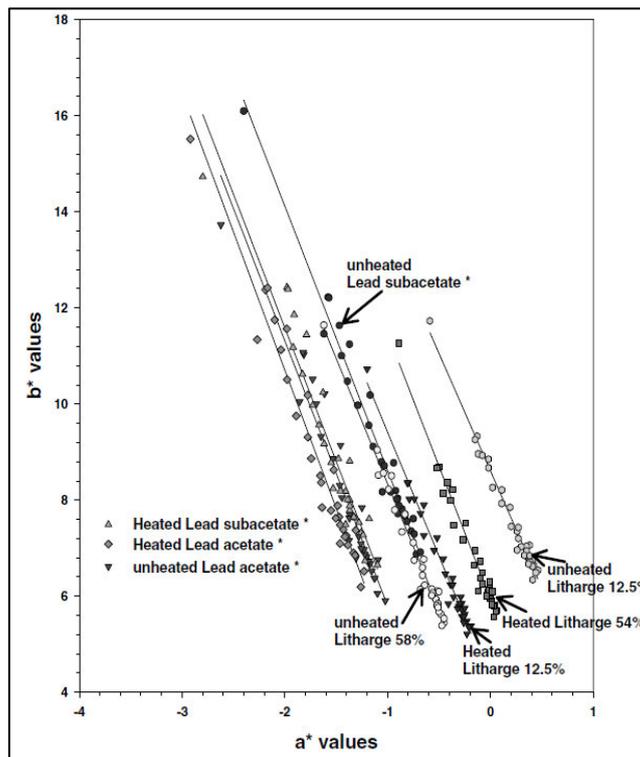


図 3 乾燥促進剤の違いによる鉛白の油絵具試料の変色の傾向の違い (Carlyle,L.ら, 2002)

# 第一章 暗所保管による一時的黄変について

## 1.1 油絵具のメディウムの乾性油について

油画製作に用いる乾性油とは、媒材であり、画溶液としても用いる。乾性油の種類には linseed oil や poppy oil などがあり、絵具の練りや伸びをよくすると共に顔料と支持体の定着を強め、油絵特有の艶や透明感を与える。乾性油は空気中の酸素を取り込み反応することで、皮膜を形成し固化する。油絵具の乾燥が遅いのはこの乾性油が非常にゆっくりと酸素と結合するためで、完全に反応が終了するには水彩絵具やアクリル絵具に比べて時間がかかる。一般的に油絵具は 2 日から 12 日までの間で薄いフィルムを形成し指触乾燥の状態になるが、油と混ぜる顔料の種類によって別の反応を起こし、乾燥時間は変わりやすい。

乾性油は、植物の種子や実などの原料から抽出精製して作られている。亜麻の種子を原料とした linseed oil は乾燥速度が速いが黄変が強く、芥子の種子から抽出した poppy oil は黄変が少ないが乾燥が遅いなどの特徴がある。その他にも、safflower oil、walnut oil などがあり、それぞれ異なる乾燥速度や黄変度、皮膜の硬度を示す。また、乾性油には生油と加工油の 2 種類あり、生油は前述したように原料より搾油し精製されてきたオイルで、加工油は生油に人為的な加工をしたオイルである。具体的な加工例としては、生油を太陽と空気に長い間晒す加工法である「サンシクンド」、生油を空気に晒すことなく加熱する加工法の「スタンド」、空気に晒しながら加熱して加工する「ボイルド」などがあり、それぞれの加工法により生油と異なる性質・特徴に変化する。

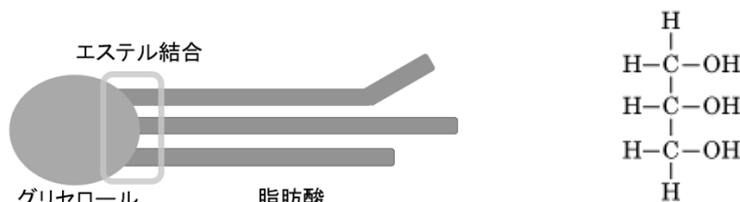


図 4 乾性油のトリグリセリド構造の図式（左）とグリセロールの分子構造式（右）

表 1 乾性油を構成する代表的な脂肪酸

オレイン酸	リノール酸	$\alpha$ -リノレン酸
パルミチン酸	ステアリン酸	

乾性油の主成分であるトリグリセリドはグリセロールに様々な脂肪酸三分子がエステル結合した構造を持つ（図 4 の左）。グリセロールは油脂の構成成分として生物界に多量に存在し、三価アルコールの一つである（図 4 の右）。脂肪酸は、すべての炭素原子が飽和していて  $C_nH_{2n+1}COOH$  の一般式で示される飽和脂肪酸と、鎖に二重結合や三重結合を持つ不飽和脂肪酸に分類される。トリグリセリド構造を構成する代表的な

脂肪酸は 5 つあり、不飽和脂肪酸のオレイン酸、リノール酸、リノレン酸と、飽和脂肪酸のパルミチン酸、ステアリン酸である（表 1）。乾性油の乾燥は酸化反応であり、複雑な過程を経るが、先行研究を基に大きく 3 つに分けて考えることができる。すなわち架橋結合、分解反応、エステル加水分解である。

## 1.2 乾性油の乾燥・劣化メカニズムについて

乾性油フィルムの劣化メカニズムは、架橋結合、黄変、炭素鎖の分解に分けて考えられている。図 5 にそのメカニズムが具体的に示されている(Ioakimoglou, E. et al., 1999)。乾性油の主成分は三分子の脂肪酸とグリセロールが結合した、トリグリセリドである。トリグリセリドの不飽和脂肪酸の一部で、光などの要因による水素原子の脱落と、それと同時にラジカル反応が起こり、乾燥が始まる。それに従って、不飽和脂肪酸の cis 構造が trans 構造に変わり、架橋結合が起こり始める。反応は続き、ヒドロペルオキシドが発生し、酸素ラジカル原子が生成されると、カルボニル基を含む黄変生成物が生成される。同時に分解反応も起こり、アゼライン酸などの分解生成物が生成される。

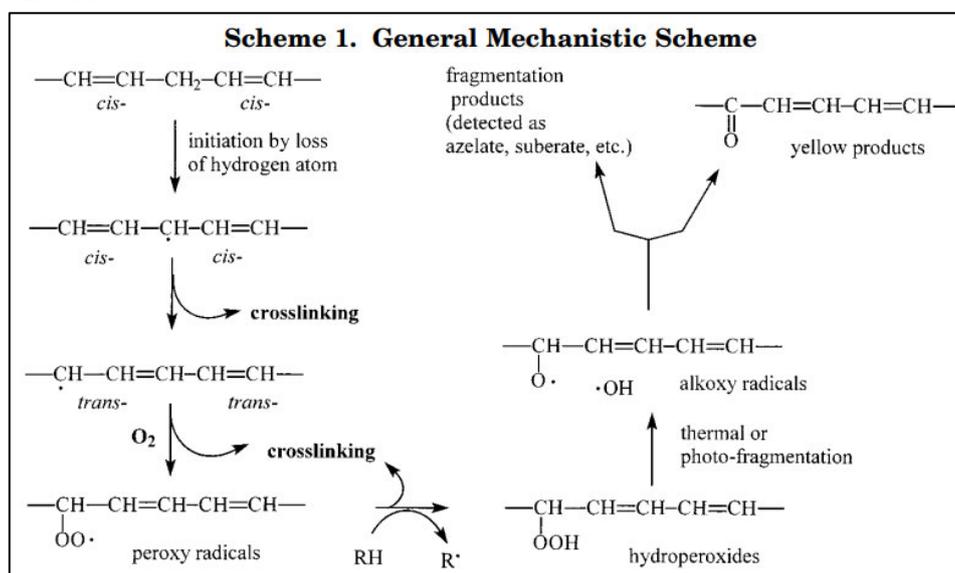


図 5 乾性油の劣化メカニズム

乾性油の酸化の初期段階の過酸化物の生成は乾性油を構成する脂肪酸の中でリノール酸、リノレン酸の反応で起こりやすく、二つの非共役二重結合の間の炭素に結合している水素の脱落から誘導される(Lazzari, M. & Chiantore, O., 1999)。Scheme 1-4 にはリノール酸の過酸化物の発生メカニズムが示されている（図 6）。過酸化物の分解により生成されるアルコキシラジカルが、アルコール、カルボニル化合物など、酸化された構造の化合物の形成を導く。Linseed oil の光酸化は固化過程の延長線であると考えられ、反応の初期段階に過酸化物を形成し、その分解によりアルコキシラジカルが生成され、架橋結合が起こる。固化後、乾燥した乾性油は安定な状態になり、劣化は炭素鎖の緩やかな酸化により長い期間に渡って起こる。架橋結合の形成による炭素鎖の硬化はアルコキシラジカル同士の反応を妨害し、それ以外の劣化反応、特に分解反応が起こると考えられ、アルデヒドやカルボン酸が生成される。

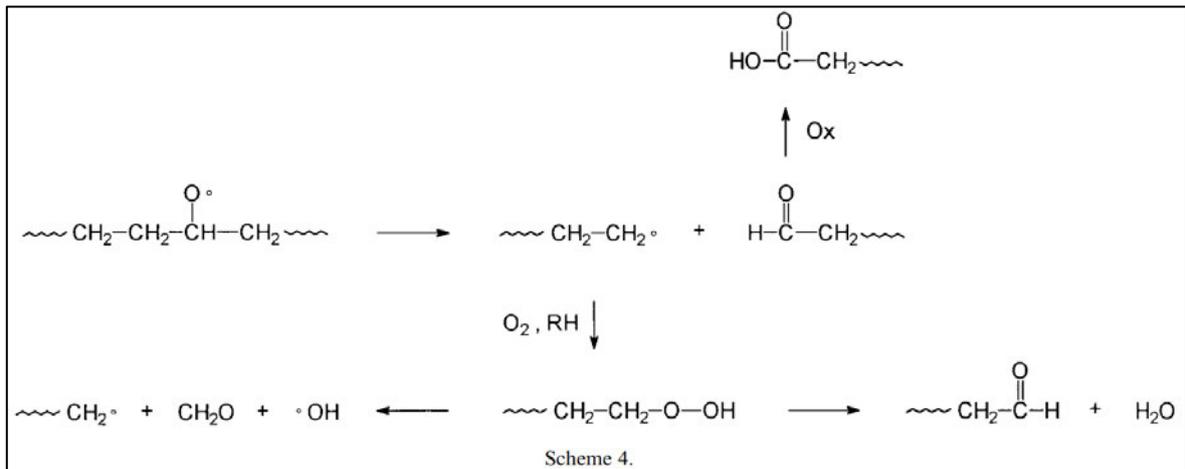
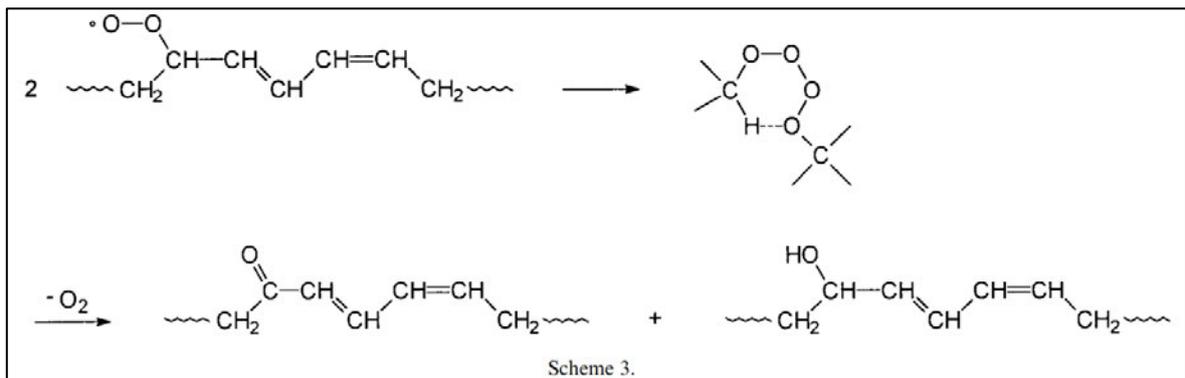
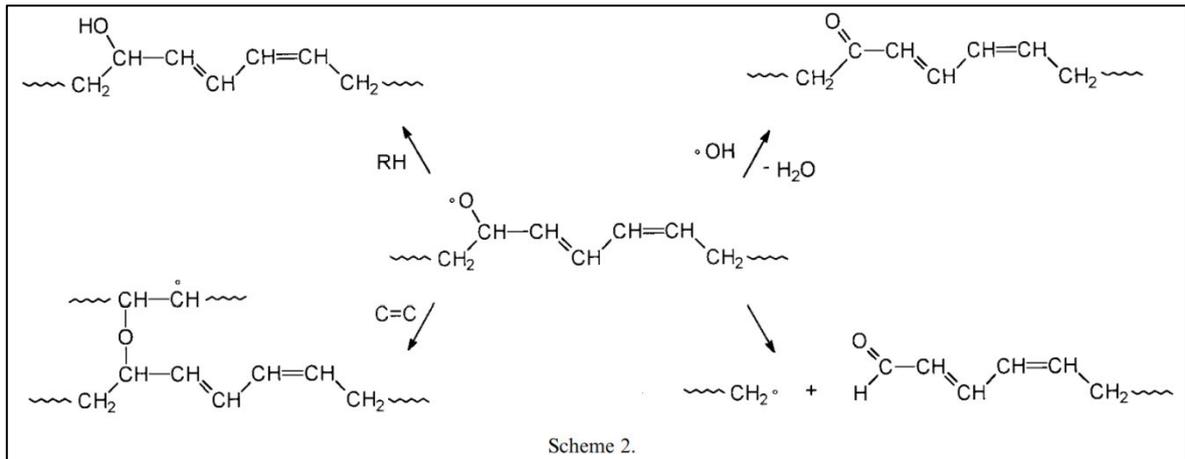
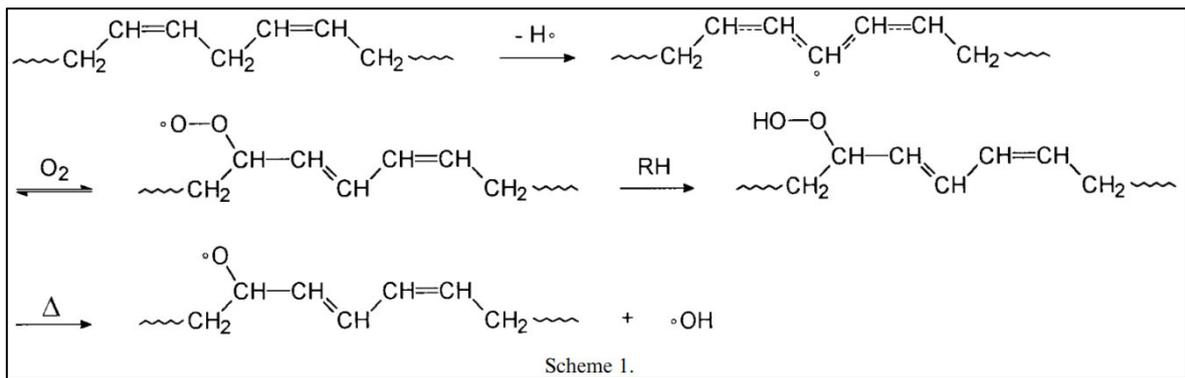


図 6 リノール酸の酸化メカニズム

図 7, 8 にはガスクロマトグラフィー・質量分析を用い、熱酸化・光酸化中の linseed oil の脂肪酸組成を観察した結果が示されている(Ioakimoglou, E. et al., 1999)。図 7 は、アビエチン酸銅存在下での linseed oil 試料の定量分析の結果である。パルミチン酸メチル(C16:0)、ステアリン酸エステル(C18:0)、オレイン酸エステル(C18:1)、リノール酸エステル(C18:2)、リノレン酸エステル(C18:3)、アゼライン酸モノメチルおよびジメチル(C9)などのエステル化した脂肪酸の量は、様々な酸化経路を確認するため、広く用いられてきた。

sample	2 days		64 days	
	C <sub>9</sub> /C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:1</sub> /C <sub>18:0</sub>	C <sub>9</sub> /C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:1</sub> /C <sub>18:0</sub>
basic copper carbonate	0.3	3.1	1.0	2.3
copper acetate	0.9	2.8	1.6	2.3
copper abietate	0.3	4.6	1.4	1.2
no pigment	traces	4.5	0.9	2.2

<sup>a</sup> C<sub>9</sub>, dimethyl azelate; C<sub>16:0</sub>, methyl palmitate, C<sub>18:1</sub>, methyl oleate; C<sub>18:0</sub>, methyl stearate.

図 7 linseed oil フィルム試料の熱酸化中の C<sub>9</sub>/C<sub>16:0</sub> と C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:0</sub> 比の比較

C<sub>9</sub>/C<sub>16:0</sub> 比（以下、A/P 比）は飽和脂肪酸のパルミチン酸の量に対するアゼライン酸の量であり、従来、アゼライン酸の量の多寡の指標として使われてきた。ここで、アゼライン酸は乾性油の代表的な分解生成物である。Linseed oil は酸化とともに分解生成物の量が増加した。乾性油の劣化メカニズムの一つである分解反応が乾性油の酸化とともに増えたと考えられる。

C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:0</sub> 比（以下、O/S 比）は飽和脂肪酸のステアリン酸の量に対する不飽和脂肪酸のオレイン酸の量であり、乾性油の酸化とともにこの比は減少する。熱酸化の期間が長くなると、O/S 比の減少が認められた(図 8)。乾性油の代表的な不飽和脂肪酸の中にはオレイン酸の他にも、リノール酸やリノレン酸がある。リノール酸は基本的な 1,4 ペンタジエン構造を示し、酸化による分解が速いことが知られている。リノール酸およびリノレン酸の定量分析の結果は示されていないが、自然乾燥中の最初の 1 日で消失し、それぞれを示す比（C<sub>18:2</sub>/C<sub>18:0</sub> および C<sub>18:3</sub>/C<sub>18:0</sub>）は急激に減少し、どちらもゼロに近づいた。オレイン酸の量を示す O/S 比は、初期形態で乾性油な中に残存する不飽和度の唯一の特徴的な指標であり続けた。加えて、各試料の熱酸化 64 日の A/P 比を比較した結果、ベルディグリ（塩基性酢酸銅）、アビエチン酸銅の比が残りの二つの試料より大きかったが、これはベルディグリ（塩基性酢酸銅）、アビエチン酸銅が linseed oil フィルムの酸化に強い触媒効果を持っている顔料であることを示すと、筆者らは説明している。

sample	42 days in the dark		42 days in the dark + UV light	
	C <sub>9</sub> /C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:1</sub> /C <sub>18:0</sub>	C <sub>9</sub> /C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:1</sub> /C <sub>18:0</sub>
basic copper carbonate	0.2	4.8	0.9	2.2
copper acetate	1.1	1.9	1.3	1.7
copper abietate	1.0	3.0	1.1	2.9
no pigment	traces	5.0	0.6	2.3

<sup>a</sup> C<sub>9</sub>, dimethyl azelate; C<sub>16:0</sub>, methyl palmitate; C<sub>18:1</sub>, methyl oleate; C<sub>18:0</sub>, methyl stearate.

図 8 linseed oil フィルム試料の熱酸化・光酸化中の C<sub>9</sub>/C<sub>16:0</sub> と C<sub>18:1</sub>/C<sub>18:0</sub> 比の比較

図 8 は linseed oil フィルム試料の光酸化前後の A/P 比と O/S 比を比較した表である。熱酸化実験に使われた試料を暗い環境に 42 日間保管し、その後、紫外線 (254±30 nm) を照射した。すべての試料の A/P 比、すなわちアゼライン酸の量は光酸化により増加し、乾性油の分解生成物が増加し、それと同時にオレイン酸が減少したことが認められた。この結果から、紫外線による脱色は更なる分解 (炭素鎖切断の増加と共役生成物の減少) を伴うことが明らかになった。

### 1.3 油絵具の乾燥後のメカニズムについて

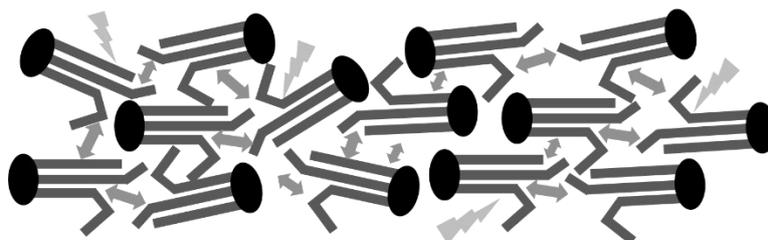


図 9 架橋結合の模式図

乾性油の架橋結合の模式図を図 9 に示す。黒色と灰色がトリグリセリド、青が架橋結合、黄色が分解反応を意味する。乾性油は固化後、安定な状態になる。架橋結合の形成により、炭素鎖が硬化し、乾燥した乾性油や油絵具は架橋結合以外の劣化反応、特に分解反応が起こると考えられる。本研究のテーマの白色油絵具の暗所保管による一時的黄変は、乾燥した油画作品で観察される現象であり、架橋結合より、分解反応に密接に関連があると考えられる。

### 1.4 乾性油の光吸収・蛍光について

乾性油の熱酸化・光酸化中の光吸収、色変化を観察した先行研究がある(Mallegol J et al., 2001)。著者らは linseed oil 試料 (linseed oil にコバルト系乾燥促進剤を 0.02 wt% 添加し作製した試料、支持体はアルミ箔) を用い熱酸化と光酸化に関する実験を行った。熱酸化は暗所において、換気及び温度調節されたオープンで様々な温度で行われ、光酸化は Sepap 12/24 装置 (温度: 60°C) で、硬化直後の乾燥試料に対して行われた。

図 10 には熱酸化 (暗い環境)・光酸化 (光のある環境) サイクルの時間に対する UV-VIS スペクトルの変化、図 11 には  $b^*$  値の変化がそれぞれ示されている。図 10 の(1)から(2)への変化と、図 11 の(A)から(B)への変化をまとめると、200~400 nm の間の光を吸収する化合物は 24 時間の光照射により分解され、その際に黄変の程度も減少した。熱酸化 (暗い環境)・光酸化 (光のある環境) サイクルによる光の吸収や色の変化が完全に一致していない結果から、暗所保管と光のある環境での保管を繰り返すことによって起こる一時的黄変と脱色挙動は非可逆的だと考えられる。

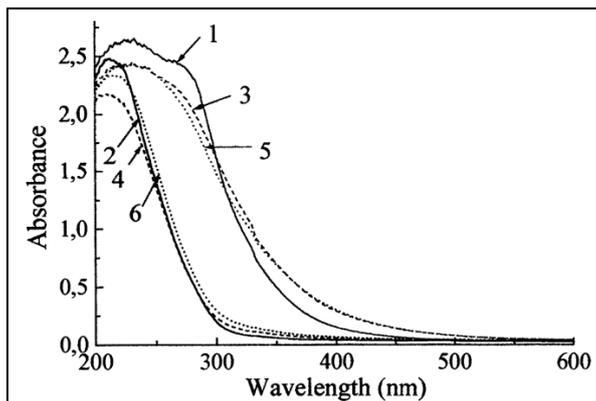


Figure 7 Evolution of UV-visible spectra of linseed oil sample submitted to successive thermo-oxidations at 100°C and photo-oxidations. (1) 200h at 100°C, (2) +24h in Sepap, (3) +1200h at 100°C, (4) +24h in Sepap, (5) +1200h at 100°C, (6) +24h in Sepap.

図 10 リンシードオイル試料の熱酸化・光酸化中の紫外可視分光スペクトルの変化  
; 熱酸化は暗所で行われた。

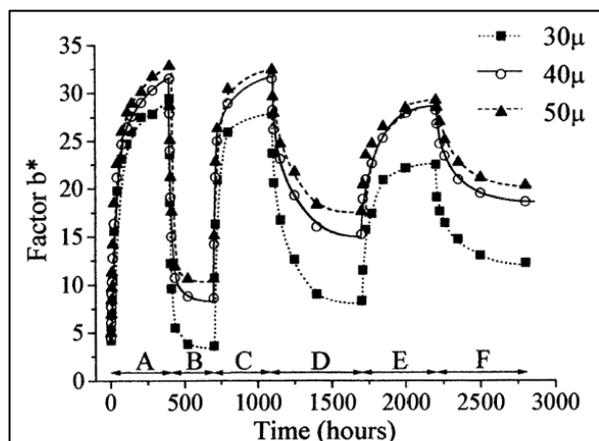


Figure 8 Evolution of factor  $b^*$ , representing yellowing, in the course of three cycles (thermo-oxidation at 120°C/photo-oxidation in Sepap 12/24 unit), for three linseed oil samples with thicknesses of 30, 40 and 50µm. (A) 400h thermo-oxidation, (B) +300h photo-oxidation, (C) +400h thermo-oxidation, (D) 600h photo-oxidation, (E) +500h thermo-oxidation, (F) +600h photo-oxidation.

図 11 熱酸化・光酸化サイクルを繰り返す実験中の  $b^*$  値の変化  
; 熱酸化は暗所で行われた。

液体の乾性油は蛍光を発していないが、乾燥した油絵具は蛍光を発するのが特徴である。油画作品の蛍光を観察するために紫外線ランプが用いられている(E. Rene de la Rie, 1982)。紫外線は絵具の特定の物質の蛍光を励起させる。物質によって蛍光の色や強度が違いため、リタッチは蛍光の観察で識別できる。例えば、リタッチは紫外線下で暗く見える反面、古い絵具の部分が強い蛍光を発する。

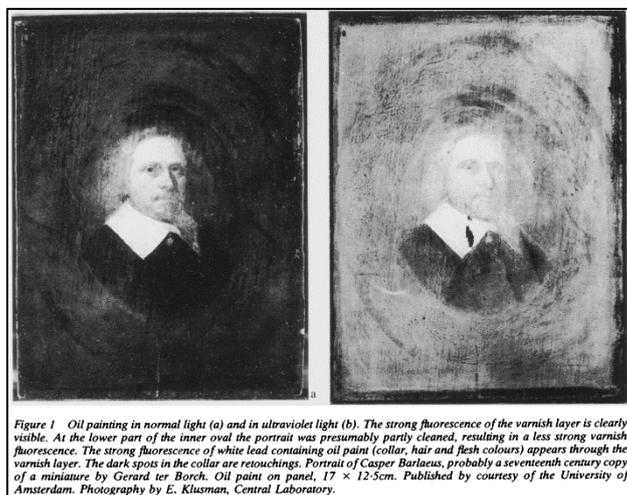


図 12 油画作品の蛍光 ; (a)通常光による観察, (b)紫外線による観察 (E. Rene de la Rie, 1982)

図 12 の襟の部分は鉛白を含む絵具で描かれ強い蛍光を発するが、黒い点は蛍光を発せずリタッチである。E. Rene de la Rie はリンシードオイルフィルム試料の蛍光を観察した。365 nm の固定励起波長による蛍光観察が行われた。結果、リンシードオイルは乾燥とともに蛍光が発生し、暗所保管により蛍光強度が増加したと示されている。蛍光強度の増加とともに蛍光波長の長波長へのシフトも観察された (図 13)。

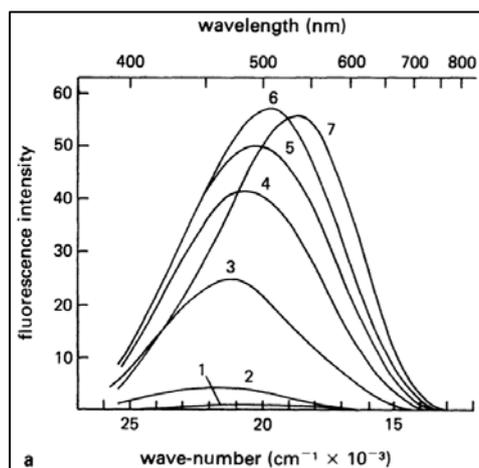


図 13 5 週間乾燥させたフィルム状のリンシードオイルの蛍光スペクトル ( $\lambda_{ex}$ : 365 nm)

1: 未乾燥, 2: 乾燥直後, 3~7: 暗所保管 (10 日間, 約 1 カ月, 2 カ月, 4 か月, 7 か月)

E. Rene de la Rie とは異なる固定励起波長を用い、リンシードオイルの蛍光を観察した先行研究がある(L.K. Cairns et al., 2020)。L.K. Cairns らの報告には、リンシードオイルは乾燥とともに蛍光が生じ、暗所保管により蛍光は長波長へシフトすることが示されている（図 14）。また、暗所保管による黄変が生じたリンシードオイル試料を太陽光に 8 時間晒すと、脱色し、蛍光は短波長へシフトした（図 15）。

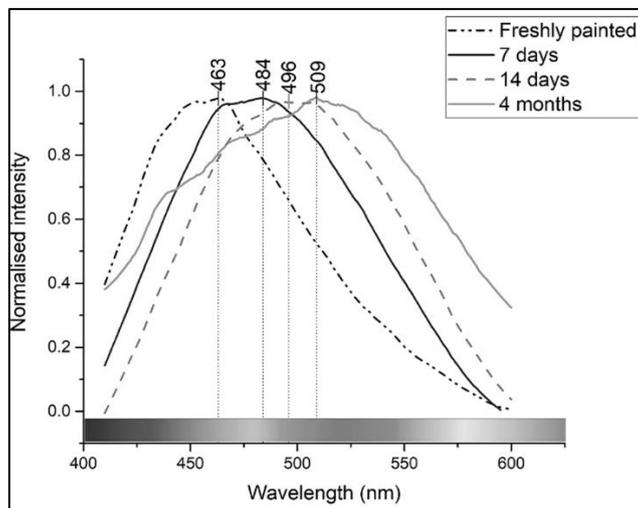


図 14 リンシードオイルの蛍光スペクトル ( $\lambda_{ex}$ : 360 nm)  
 ; 試料は 24 時間紫外線照射後、暗い環境で保管された。

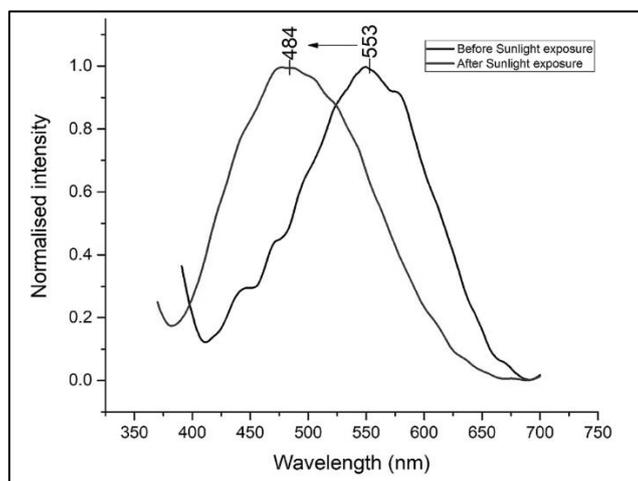


図 15 暗所保管による黄変が発生したリンシードオイルの脱色 ( $\lambda_{ex}$ : 360 nm)

## 1.5 まとめ

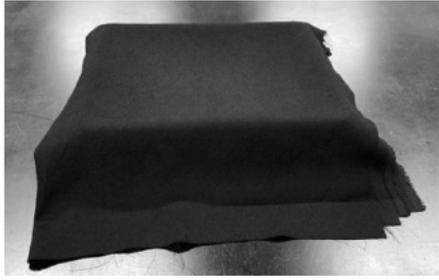
### 1.5.1 先行研究で明らかになったこと

[Redacted text block]

### 1.5.2 残る課題

[Redacted text block]





[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]



[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

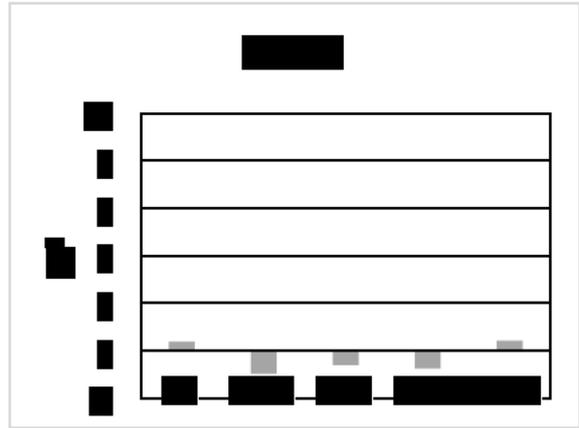
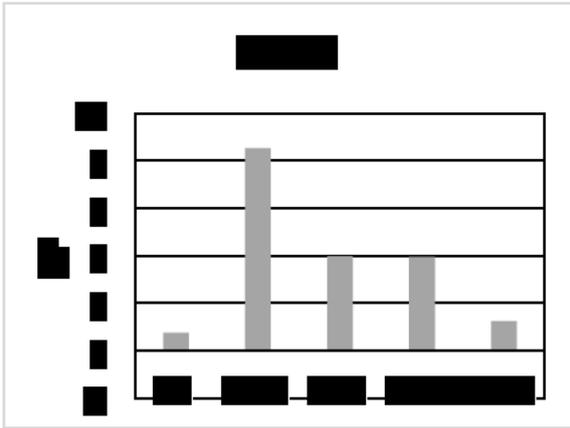


Figure 1: Comparison of two data series across five categories.

[Redacted text block]

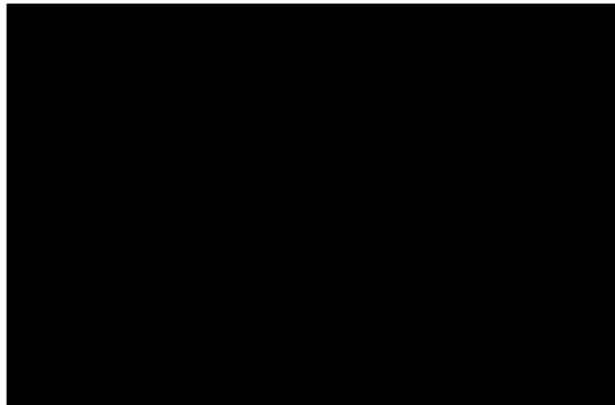
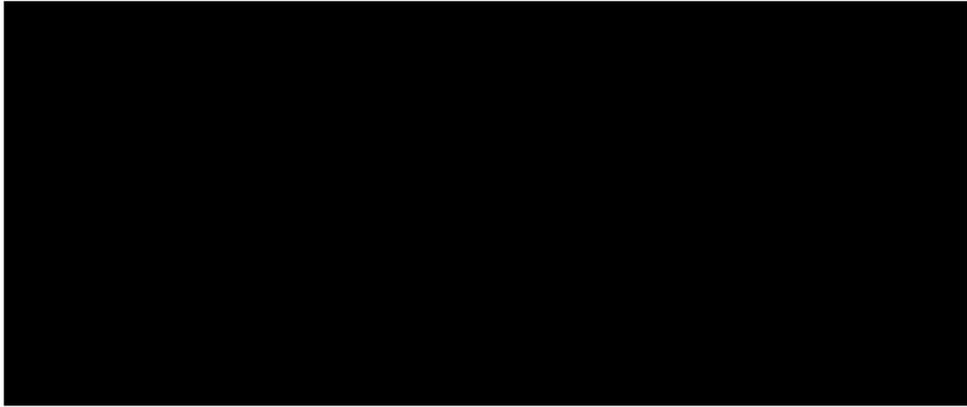


Figure 2: [Redacted figure content]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

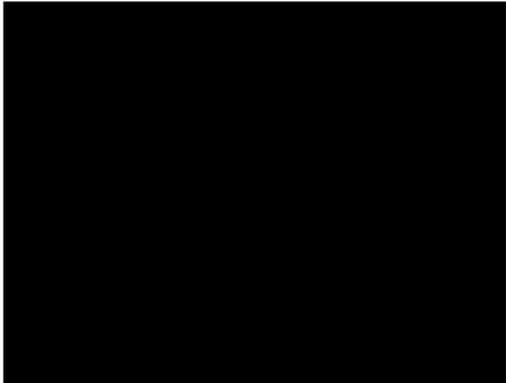


[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

[REDACTED]

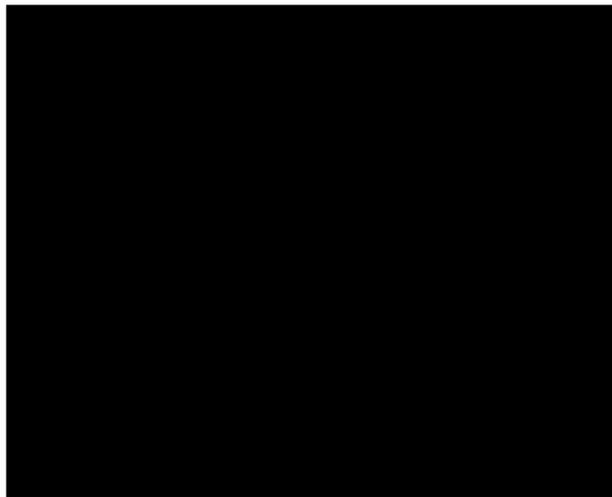


[REDACTED]



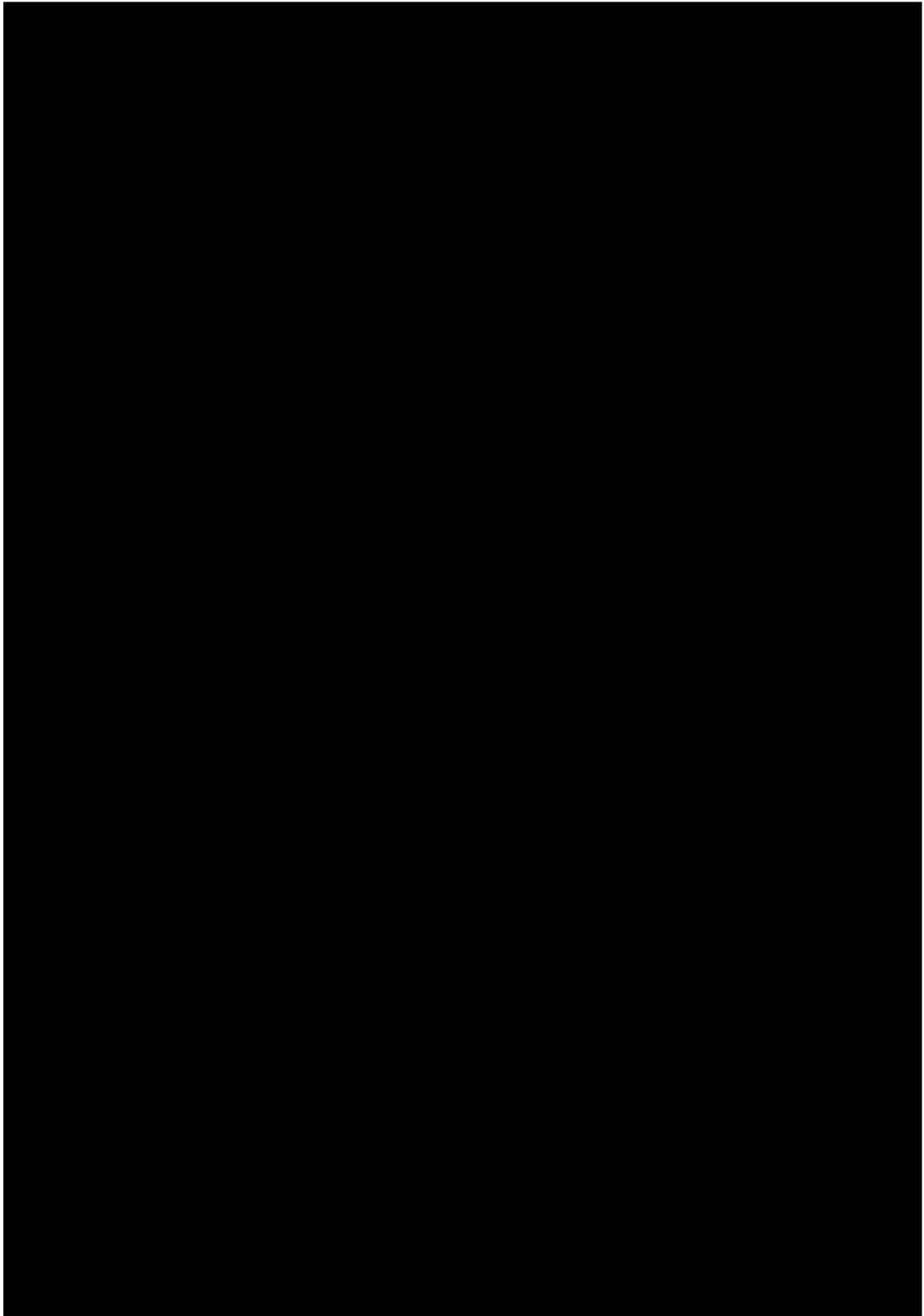
[Redacted]

[Redacted]



[Redacted]

[Redacted]



■ ■ [Redacted]

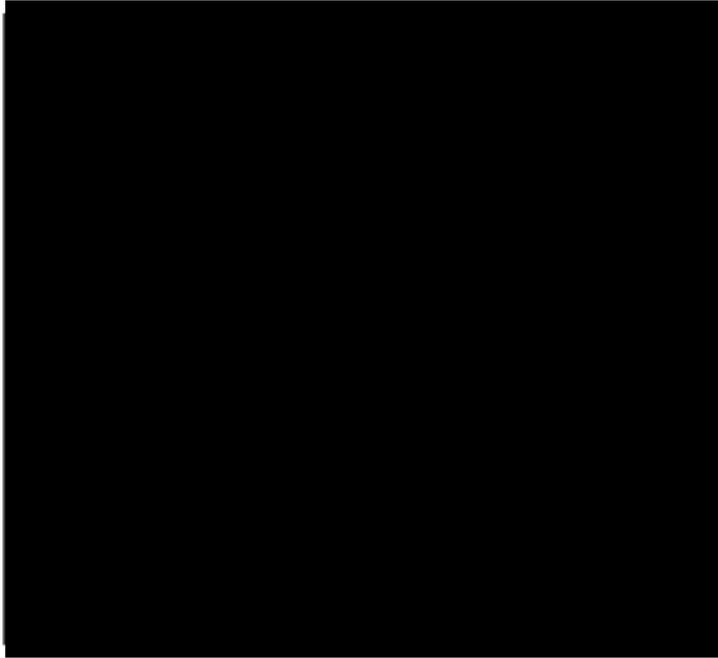
[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

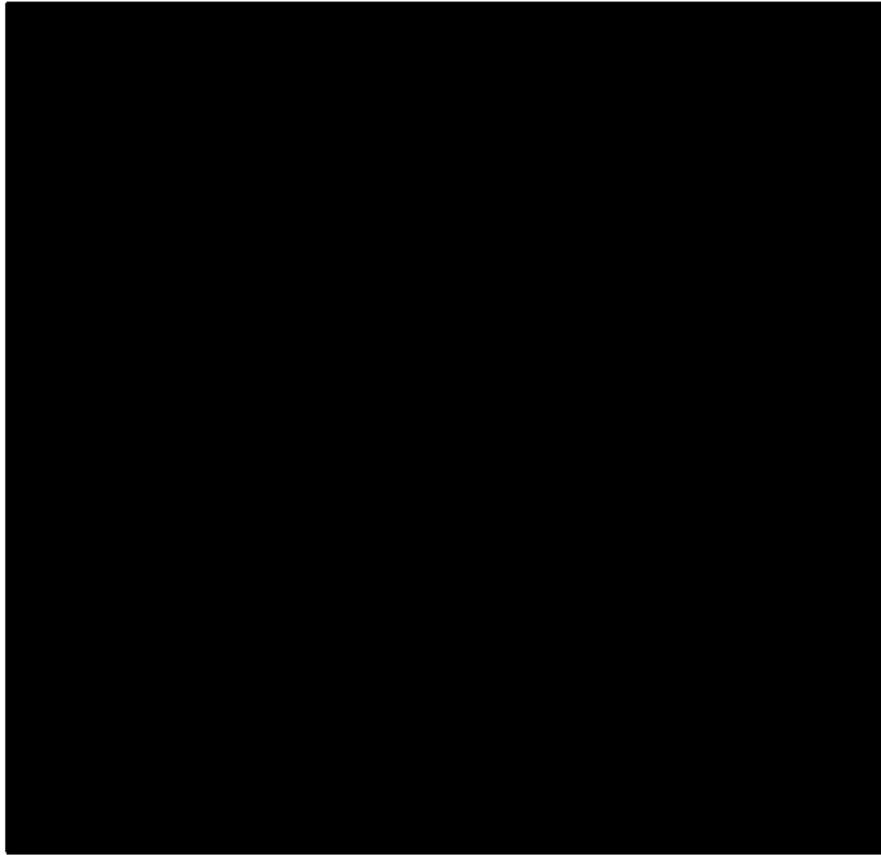
[Redacted]





[Redacted text block]

[Redacted text block]



[Redacted text]

[Redacted text]

## 2.2 実験②【各顔料の吸油量を参考にして作製した絵具試料】

[Redacted text]

[Redacted text]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]





[REDACTED]

### 3.3 結論

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

### 第三章 乾性油の黄変と分解反応の関係

#### 3.1 目的

[Redacted text]

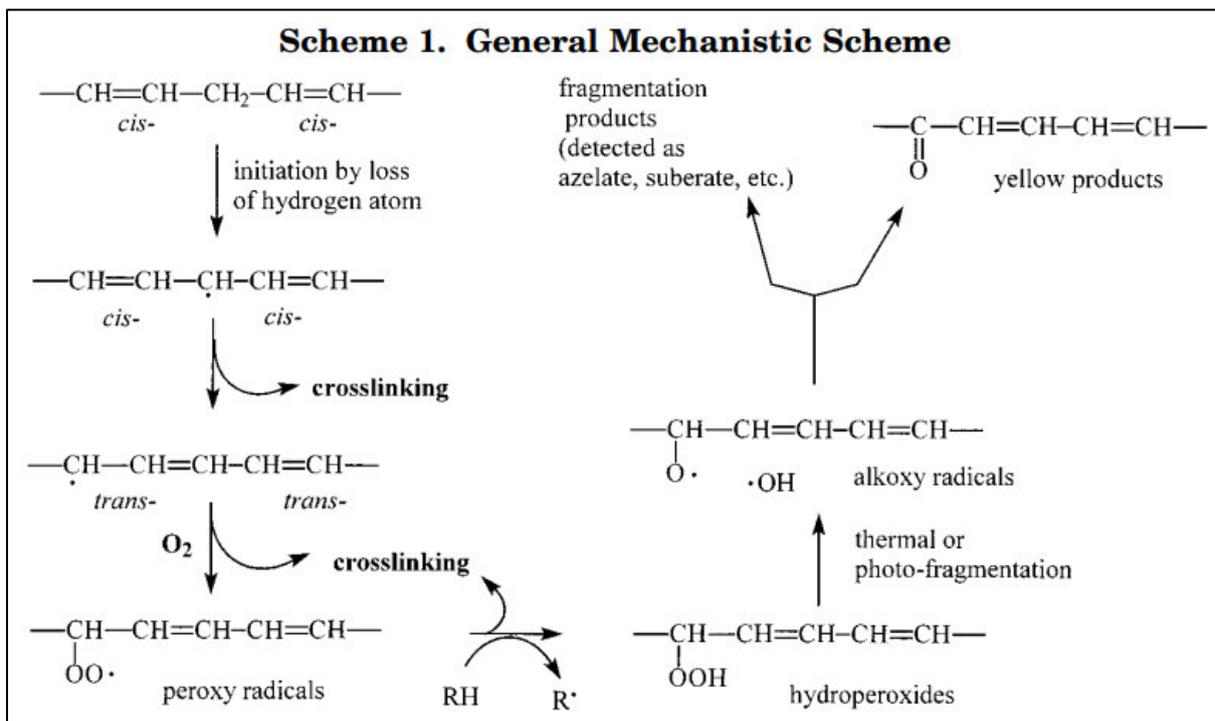


図 31 乾性油フィルムの劣化メカニズム (Ioakimoglou, E. et al, 1999)

#### 3.2 研究対象

[Redacted text]

[Redacted text]

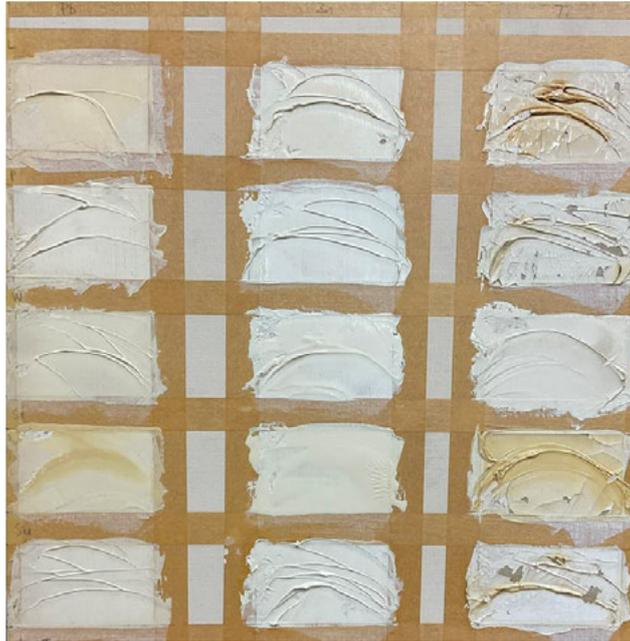


图 32 研究对象



### 3.3 分析·評価方法

[Redacted text]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]



[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]



[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

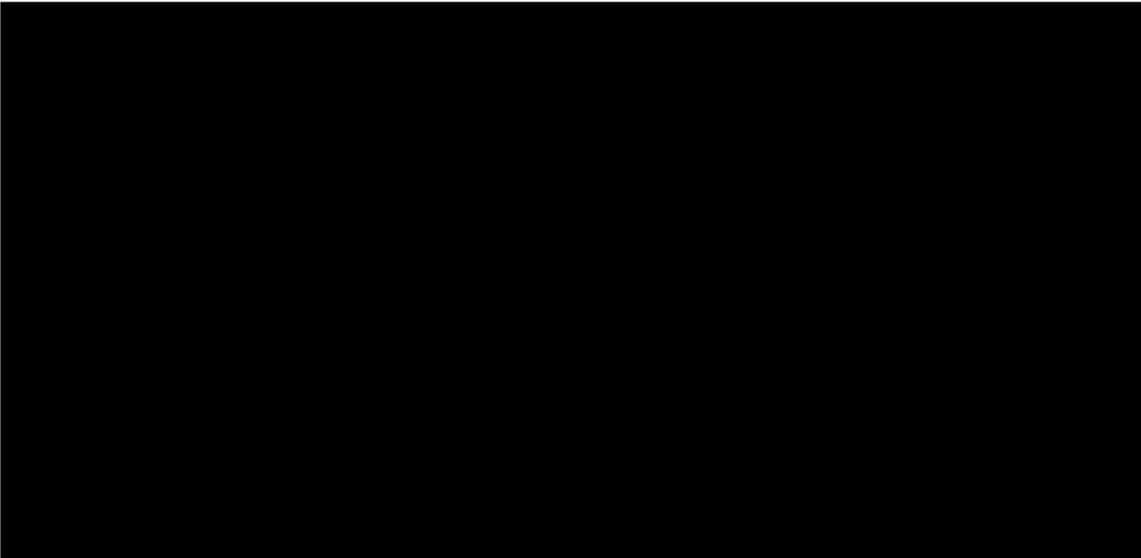
[Redacted]

[Redacted]

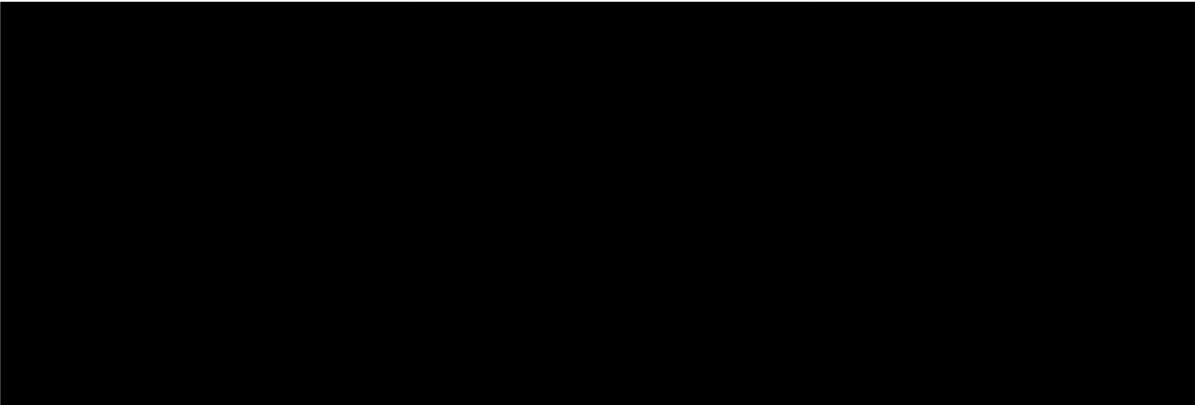
[Redacted]

[Redacted]





[REDACTED]



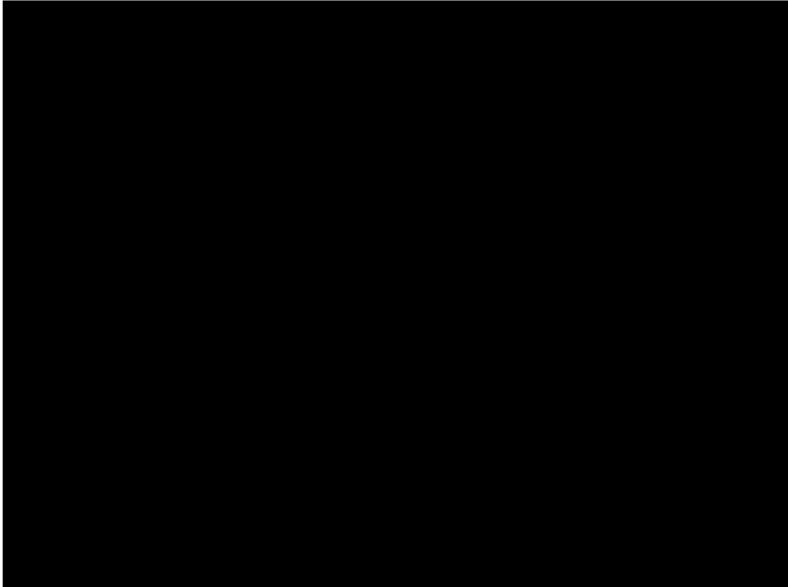
[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]



[REDACTED]



[REDACTED]

## 第四章 暗所保管による一時的黄変が発生した油画作品の扱い方

### 4.1 目的

[Redacted text block]

#### [Redacted sub-section header]

[Redacted text block]

#### [Redacted sub-section header]

| [Redacted] |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| [Redacted] |
| [Redacted] |
| [Redacted] |

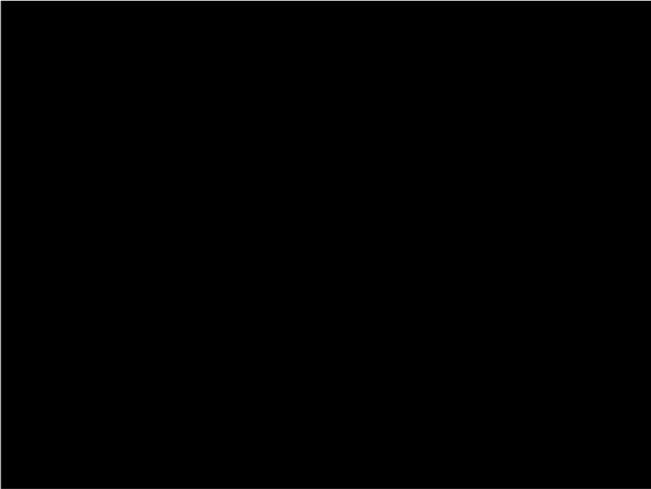
[Redacted text block]

[Redacted text block]

[REDACTED]



図 42 フーバーマラー



[REDACTED]

### 4.3 劣化条件

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

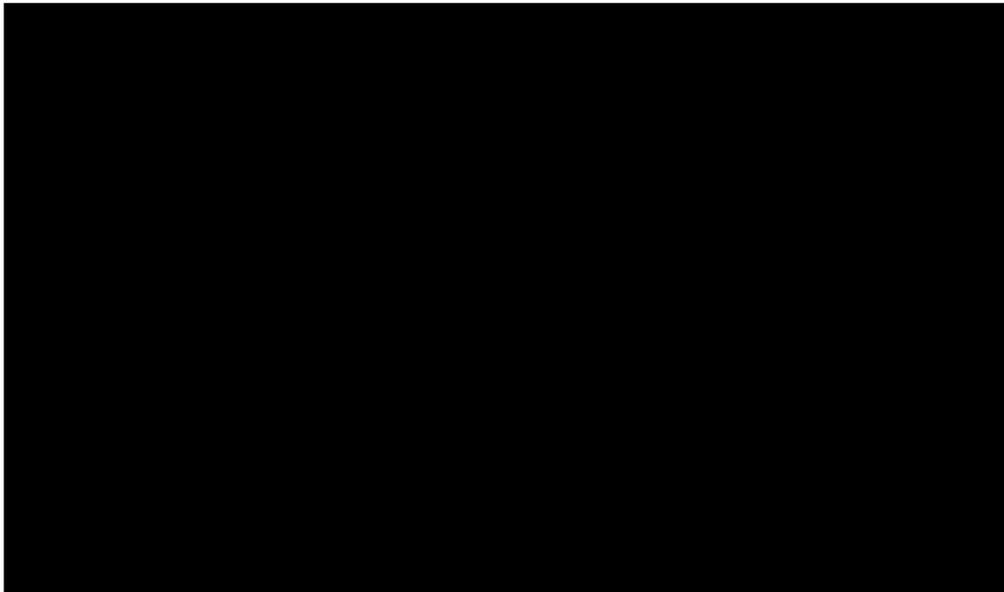
[REDACTED]

[REDACTED]

[Redacted text block]

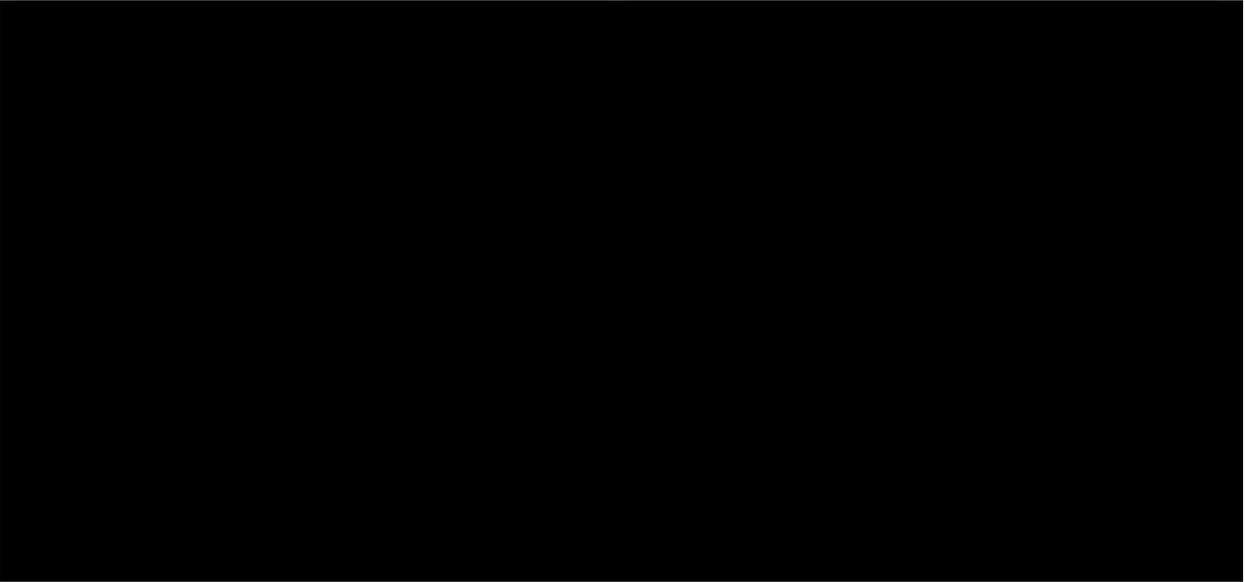
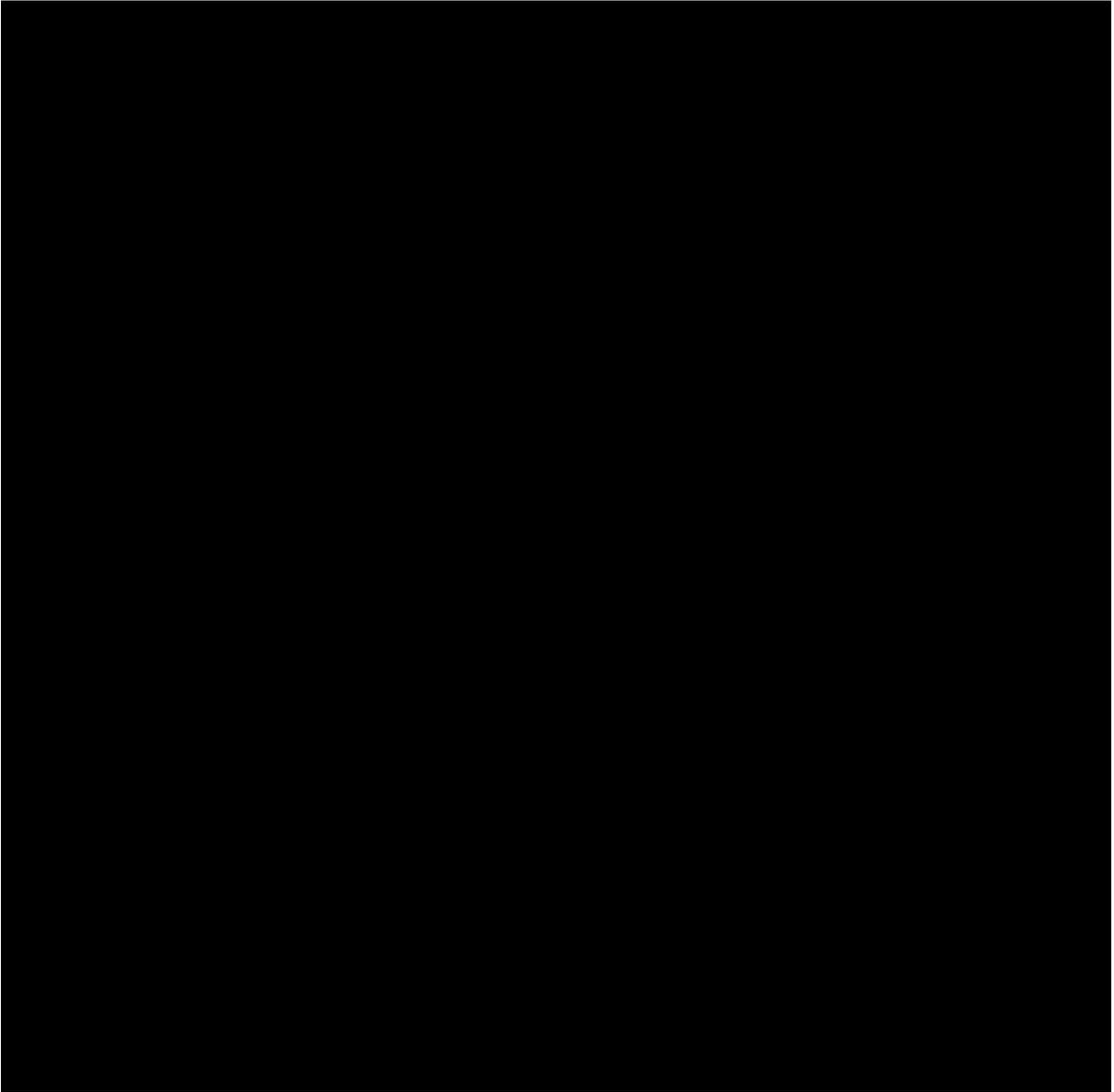
#### 4.5 結果及び考察

[Redacted text block]



[Redacted text block]

[Redacted text block]



[REDACTED]



[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

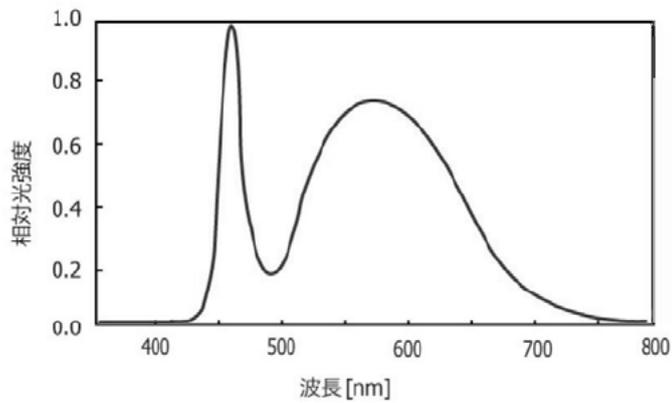
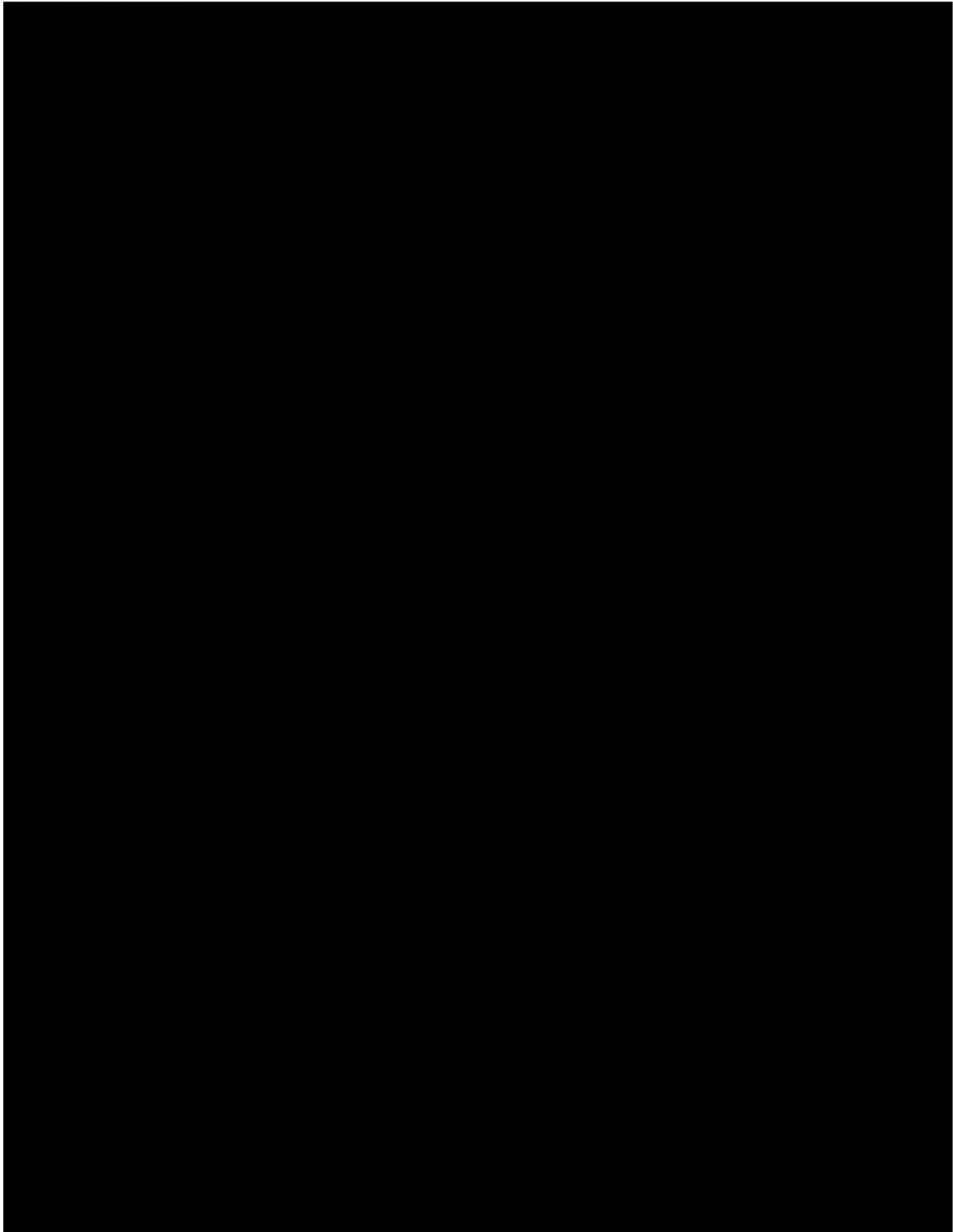


図 50 白色 LED の発光スペクトル



[Redacted text block]

[Large redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]



[REDACTED]

## 参考文献

Artesani, Alessia & Gherardi, Francesca & Nevin, Austin & Valentini, Gianluca & Comelli, Daniela. (2017). A Photoluminescence Study of the Changes Induced in the Zinc White Pigment by Formation of Zinc Complexes. *Materials*. 10. 340. 10.3390/ma10040340.

Bonaduce, I., Carlyle, L., Colombini, M. P., Duce, C., Ferrari, C., Ribechini, E., Sella, P., & Tiné, M. R. (2012). New insights into the ageing of linseed oil paint binder: a qualitative and quantitative analytical study. *PloS one*, 7(11), e49333. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0049333>

Cairns, L.K. & Forbes, P.B.C. (2020) Insights into the yellowing of drying oils using fluorescence spectroscopy. *Herit Sci* 8, 59. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00403-1>

Carlyle, L., Binnie, N., Kaminska, E., & Ruggles, A. (2002) The yellowing/bleaching of oil paintings and oil paint samples, including the effect of oil processing, driers and mediums on the colour of lead white paint, ICOM-CC 13th Triennial Meeting Preprints, Rio de Janeiro, 22–27 September 2002, 328–337.

Gettens R.J., Kuhn H. & Chase W.T. (1993) Lead White. In Roy A, editor. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, Volume 2 (pp. 69-70), Archetype publications Ltd.

Hermans, J. J., Keune, K., van Loon, A., Stols-Witlox, M. J. N., Corkery, R. W., & Iedema, P. D. (2014). The synthesis of new types of lead and zinc soaps: a source of information for the study of oil paint degradation. In J. Bridgland (Ed.), *Building strong culture through conservation: preprints ICOM-CC 17th Triennial Conference: 17-19 September 2014, Melbourne, Australia*, pp. 1603.

Hermans, J.J., Keune, K., Van Loon, A. & Iedema, P.D. (2015) An infrared spectroscopic study of the nature of zinc carboxylates in oil paintings. *J. Anal. At. Spectrom*, 30(7), 1600–1608. <https://doi.org/10.1039/c5ja00120j>

Hirota, K., & Nobuoka, S. (1982). A Study of Deterioration of white Colorant in Painting. In *Journal of the Japan Society of Colour Material*, 55(9), 623–629. <https://doi.org/10.4011/shikizai1937.55.623>

Kuhn H. (1986) Zinc white. In Feller R.L., editor. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, Volume 1 (pp. 174), Archetype publications Ltd.

Laver, M. (1997) Titanium dioxide whites. In Fitzhugh E.W, editor. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, Volume 3 (pp. 310), Archetype publications Ltd.

Mallégol, J., Lemaire, J., & Gardette, J. L. (2001). Yellowing of Oil-Based Paints. *Studies in Conservation*, 46(2), 121–131. <https://doi.org/10.2307/1506842>

Mills, J. & White, R. (1987). *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Butterworths. 26-40.

Muckley, W. (1882). *A handbook for painters and art students on the character, nature, and use of colours, their permanent or fugitive qualities, and the vehicles proper to employ: also short remarks on the practice of painting in oil and water colours* (2nd ed.). London: Baillière, Tindall and Cox.

Tammekivi, E., Vahur, S., Vilbaste, M., & Leito, I. (2021). Quantitative GC–MS Analysis of Artificially Aged Paints with Variable Pigment and Linseed Oil Ratios. *Molecules*, 26(8), 2218. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26082218>

Townsend, J. H. (2011) The yellowing/bleaching behaviour of oil paint: further investigations into significant colour change in response to dark storage followed by light exposure, ICOM-CC, 16th Triennial Conference, Lisbon, 19-23 September 2011. 1–10

van der Weerd, J., van Loon, A., & Boon, J. J. (2005). FTIR Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil. *Studies in Conservation*, 50(1), 3–22. <http://www.jstor.org/stable/25487713>

森田政明、山田修、洞口公俊 (1985) 照明による対象物の温度上昇について—主として照明対象物の保護の面から—, *照明学会誌* 69(7), pp.311-315

光放射の作用 (非生物) , パナソニック照明設計資料,  
<https://www2.panasonic.biz/jp/lighting/plam/knowledge/document/0318.html> (2023-11-28)

神庭信幸 (1990) 博物館展示照明が色材料に及ぼす作用効果, *照明学会誌* 74(4), pp.191-196

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、多くの方々にご指導、ご協力賜りました。

本研究を行うにあたり、豊富な知識と経験のもと、多大なるご指導を賜りました東京藝術大学大学院 美術研究科 文化財保存学専攻 保存科学研究室 塚田全彦教授に心より御礼申し上げます。適切なご指導をいただけるとともに、学生の意志を尊重してくださる先生のもとで送る研究生活は、大変恵まれ、充実したものでした。研究生課程を含めた6年もの間、未熟者の筆者を辛抱強くご指導いただいたことに深く感謝申し上げます。

同研究室 小椋聡子先生には試料の作製・道具の管理など技術面で沢山のご指導をいただきました。心より御礼申し上げます。

研究生課程、修士課程、博士課程の6年間、長きにわたり、日々の実験や研究上の疑問に関して親身にご指導いただきました保存科学研究室 講師・助手先生方に心より御礼申し上げます。様々なご専門をお持ちの皆様と議論できたこと、多くの知見をご教示いただいたことは、研究を行ううえで大きな力になりました。また、試料調整・実験用具の作製など技術面でもご指導いただきました。日々の研究生活で筆者を支えてくださったことに深く感謝申し上げます。

そして、日々励まし合い、切磋琢磨することで研究室生活を有意義なものにしてくださいました保存科学研究室の皆様にご心より感謝申し上げます。

本研究の一部は、令和4年度 公益信託吉田学記念文化財科学研究助成基金の助成を受けて行いました。ご支援賜りましたこと、厚く御礼申し上げます。

令和6年3月  
東京藝術大学大学院 美術研究科  
文化財保存学専攻 保存科学研究室  
康 寶允 (Kang Boyoon)

## 業績

A Comparison on the State according to Humidity Control after Conservation of Waterlogged wood

BoYoon Kang, HyeokSu Park, YuRa Son, JiSeon Kim, KwangHee Lee

韓国文化財保存科学学会 第 46 回秋季大会, 2017

白色油絵具の暗所保管による一時的黄変に関する研究 —脂肪酸組成の変化を中心に—

康寶允、塚田全彦

文化財保存修復学会 第 43 回大会、2021

白色油絵具の暗所保管による黄変に関する考察 —約 30 年に渡って黄変した白色油絵具試料を対象に—

康寶允、塚田全彦

文化財保存修復学会 第 45 回大会、2023

暗所に置いて黄変した白色油絵具の脱色挙動の波長依存性

康寶允、塚田全彦

マテリアルライフ学会 第 28 回春季研究発表会、2024

白色油絵具の暗所保管による一時的黄変と光による脱色が起こる際の蛍光挙動

康寶允、塚田全彦

文化財保存修復学会 第 46 回大会、2024

## 付録

[Redacted text block]

[Large redacted text block]

[Redacted text block]



[REDACTED]