

文化財修復処置に関するワークショップ —ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法—

Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property
- Cleaning with Gels and Emulsions -



独立行政法人国立文化財機構
東京文化財研究所

Independent Administrative Institution National Institutes for Cultural Heritage
Tokyo National Research Institute for Cultural Properties

2021

文化財修復処置に関するワークショップ —ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法—

Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property
- Cleaning with Gels and Emulsions -



本報告書は、東京文化財研究所 保存科学研究センターが令和元年10月8日～10月10日に開催した「文化財修復処置に関するワークショップ—ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法—」の内容を編集したものです。

This is the proceedings of “Workshop on Restoration Treatment for Cultural Property - Cleaning with Gels and Emulsions-” held by the Center for Conservation Science, Tokyo National Research Institute for Cultural Properties on October 8th-10th, 2019.

独立行政法人国立文化財機構
東京文化財研究所

Independent Administrative Institution National Institutes for Cultural Heritage
Tokyo National Research Institute for Cultural Properties

2021

はじめに

この20、30年の間に、^{コンサーヴァター}保存修復専門家の職業は、西洋の多くの国々で職人工房における手仕事というより、むしろ学術的素養を要し科学的な厳格さをもって行う職能へと移り変わってきています。文化遺産を取り扱う者は、過去の叡智と未来の革新の両方を必要とし、精神と手技の間で正しいバランスを保たねばなりません。打ち捨てられようとしている過去、もしくはこれからやって来ようとしている現在／未来のどちらかだけを選択すると、いずれの場合にも危うさが伴います。そして、^{コンサーヴァター}保存修復専門家が当然有する手技の技術を補助するものがまさしく化学と物理学であり、文化財への介入処置の安全性を向上させることができます。

クリーニングは、文化財の修復処置の中でもとりわけ細心の注意を要します。それは、作品を構成する物質に影響を与えたり、鑑賞に変化をきたしたり、制作者の意図が現代の文化的背景から恣意的に解釈されて変容した形で未来に継承されたりする恐れがあるためです。そして何より、倫理的にその責任は重大であると言えます。世界中で研究が進みクリーニング材料に変革がもたらされ、今日、我々は修復処置の精度を上げることができます。しかしながら、万能薬が存在するはずはなく、それを探し求めてもなりません。文化財がいかに多くの材料と組み合わせから出来ているかを考えれば、想像することさえ不可能です。

文化財のクリーニング方法に汎用的処方はありません。それぞれの表面には固有の特質があり、^{コンサーヴァター}保存修復専門家はこれらを可能な限り正確に理解する必要があります。例えば、pHや導電率などクリーニング用水溶液の準備に必要な情報を得るには、一連の測定を通じて表面を「取り調べ」ます。ここでは、どのように質問に対する答えを得るかを強調するために、敢えて「取り調べる」という表現を用いました。表面は質問を受けて、我々の問いに答えてくれるでしょう。ただし、それは言葉による答えではないので、理解するための手段は、^{コンサーヴァター}保存修復専門家の知識全般と実践から得た経験となります。

30年に及び文化遺産分野で活動する中で、私は幸運にも師と呼ぶべき人々に出会い、作品に対して敬意をもって接する考え方を学びました。彼らが私に伝えたメッセージは、このようにシンプルな言葉にまとめられてしまっていますが、たとえシンプルでも実行することは大変困難です。作品を成す物質は神聖であり、尊重に値します。尊重するとは、場合によって非介入、最小限の介入、あるいは介入の全てを意味します。

特に絵画などの場合、作品が正しく知覚されるための美的表現が重要であることは明らかです。けれども、我々は制作者が創造したときの精神を持たず、創造の瞬間に立ち会っていないこともまた事実です。したがって、描かれていた図像を最大限に忠実に再現しようと試みるためには、とても謙虚な姿勢が求められます。作品の創造と修復の間には、不可避免的に物質の劣化が介在するだけでなく、描き直しや後世の様式への適合、物質の付加や除去など様々な介入処置が行われている可能性もあります。これらすべての出来事は、作品が経た時間の経過、すなわち歴史を示します。もはや残念ながら存在しない重大な「オリジナルの物質」を探し求めるあまりに、美的側面に関わる思考が、今現在の作品を成す物質に対する尊重を凌駕してはなりません。

私のクリーニング方法を、欧米諸国以外の地域の^{コンサーヴァター}保存修復専門家と共有できる貴重な機会を、東京文化財研究所が寛大に提供して下さったことを光栄に思います。私のワークショップは日本の専門家の皆様へのささやかな提案であり、日本の伝統と文化に調和させて取り入れ、日本人の特質である精確さをもって革新につなげて頂けることと思います。

今回のワークショップを開催して下さった専門家の皆様と、私を迎え入れ広い心で話を聞いて下さったすべての参加者の方々に、心からの感謝を捧げます。

令和3年1月15日
パオロ・クレモネージ

(翻訳：鳥海 秀実)

目 次

はじめに	3
【理論】文化財クリーニングの化学 - 水・水溶液・ゲル・エマルション -	
1. 水と水溶液に関する基礎知識	
1-1. 水の物性 - 水の物理と化学 -	8
1-2. 洗浄に関連する化学的知識	9
2. Surface Cleaning(表面クリーニング)とRemoval(除去)の相違	
2-1. 洗浄水溶液の調製と作用の基本的概念	14
a. pHの影響とその測定方法	15
b. 緩衝のはたらきとその測定方法	17
c. イオン濃度のはたらきとその測定方法	20
2-2. 洗浄水溶液へのアジュバンド(補助剤)の添加	25
a. キレート剤	25
b. 還元剤	29
c. 界面活性剤	29
2-3. 洗浄剤の作品への適用方法	35
水溶液、ゲル、エマルションなどの形態	
3. ゲルの種類と性質	
3-1. 非架橋ゲル-セルロースエーテル、キサンタンガム	36
3-2. 化学架橋ゲル-ポリアクリル酸誘導体(Carbopol® Ultrez 21、Pemulen™ TR-2)	37
3-3. 物理架橋ゲル-アガロース、ジェランガム	39
3-4. 防腐剤	41
3-5. 除去用溶液の調製	42
4. エマルションの種類と性質	43
4-1. 油中水型マクロエマルション	44
4-2. 油中水型ゲル化エマルション	45
4-3. 油中水型粒子(ピッカリング)エマルション - シリコーン系	47
5. シロキサンによる一時的な疎水処理	50
6. 化学用語解説 [編集者補足]	51

【実践】 - 実技講習の記録 -

A. 処置を行う表面の観察と分析

A-1. 顕微鏡および紫外線蛍光による観察	58
A-2. 接触角の測定	58
A-3. pH の測定	59
A-4. 導電率の測定	59

B. 各種溶液の調製方法

B-1. 緩衝溶液	60
B-2. 還元溶液	62
B-3. 除去用溶液	62

C. 各種ゲルの調製方法

C-1. アガロースゲル	63
C-2. 寒天（アガー）ゲル	63
C-3. Vanzan [®] NF-C ゲル	63
C-4. Carbopol [®] Ultrez 21 ゲル	64

D. クリーニング実践の記録

D-1. 西洋紙	65
D-2. 油彩画	66
D-3. 東洋絵画	67
D-4. 染織、写真、漆芸、陶磁器	68

【資料】

1. 英語スライド	74
2. 参考文献	96
3. 試薬リスト・実験用具リスト	100

編集後記	102
------	-----

【理 論】

文化財クリーニングの化学 ―水・水溶液・ゲル・エマルション―
The Aqueous Environment for Surface Cleaning

パオロ・クレモネージ / Paolo CREMONESI

(*のついた用語は6. 化学用語解説[編集者補足]にて補足する。)

1. 水と水溶液に関する基礎知識

1-1 水の物性—水の物理と化学—

保存修復専門家にとって有機溶媒*、特に水を修復の際に使用するの是一般的であり、水溶液の使用については30年から40年前に研究が始まった。アメリカの科学者ウォルバース氏が体系的なアプローチを開発し、現代美術についても展開されている。今日では水溶液の使用がクリーニングに採用されている。

通常、クリーニングの際には毒性がなくクリーニング対象にも穏やかな水溶液の使用から試みることになるが、溶液による物理的・化学的作用を制御する必要がある(図1)。

水の基本物性としては、大きく二点挙げられる。

一つ目はその高い表面張力*である。そのため、物体の表面を濡らしにくく、拡散と毛細管現象*が生じやすいという性質を有している。クリーニング時にこの性質は非常に厄介であり文化財表面から下層へ水が浸入した場合、繊細な箇所でも水との相互作用が生じ損傷を引き起こす恐れがある。そのため、保存修復専門家は何らかの方法でこの性質を改善しようとすることが多い。

二つ目の重要な物性は誘電率*の高さである。極性*やイオン*性の物質を水に加えると、水分子に囲まれることになり溶解*する(図2)。

一つ目の表面張力に関連する事象としては、水が多孔質物質に接触したときに発生する、受動輸送メカニズムとよばれる自発的な拡散が挙げられる。紙や染織品のように孔の深さがその半径よりも非常に大きいとき、毛細管現象が生じ繊維方向に拡散する(図3)。

図4～図6は水の化学に関するものだが、今回は特には言及しない。

表面クリーニングの水性環境

パオロ・クレモネージ

2019年版

図1

I. 水の基本物性

水の特徴を表し、作用を説明する2つの重要パラメータ:

・表面張力の大きい液体

→ 表面特性:

- ・濡れにくい
- ・拡散性が高い
- ・毛細管現象が起こりやすい



・誘電率の高い液体

→ 水は「絶縁体」として働く:

帯電した化学種(イオン)を分離する能力 → イオン性化合物(塩、酸化物など)を溶解する能力

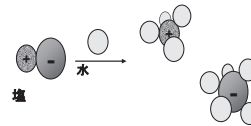


図2

I. 水の物理

多孔質物質

水と接触している場合。「受動輸送」メカニズム: 拡散

受動 = エネルギー不要

さらに:ある次元(長さ)が他の次元(直径)よりはるかに大きい場合、孔が毛細管のようにふるまう

水と接触している場合。別の「受動輸送」メカニズム: 毛細管現象

図3

II. 水の化学

基本的原子構造: ⊕ 原子核、正電荷 ⊖ 電子、負電荷

バランス、同数で

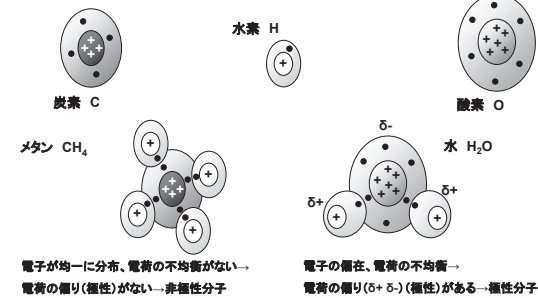


図4

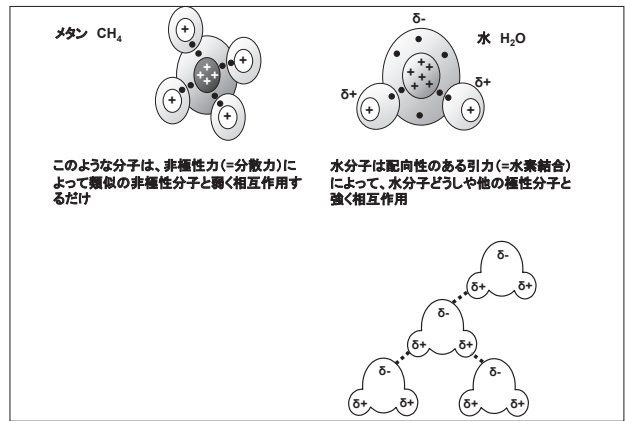


図 5

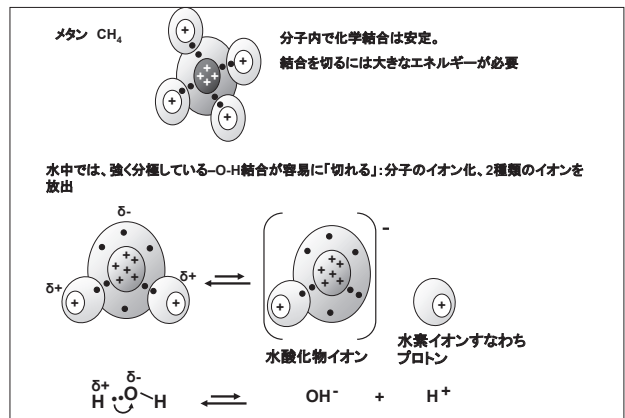


図 6

次に水の化学的性質を示す。水はイオン性物質であり、非常に極性の高い分子である。分子内で電荷の偏りが生じている状態と、水酸化物イオン(OH⁻)とプロトン(H⁺)*という二つのイオンに分離する状態が平衡*状態にある。このときのプロトン濃度を演算処理したものがpH*であり、測定値は0から14を示す(図7)。

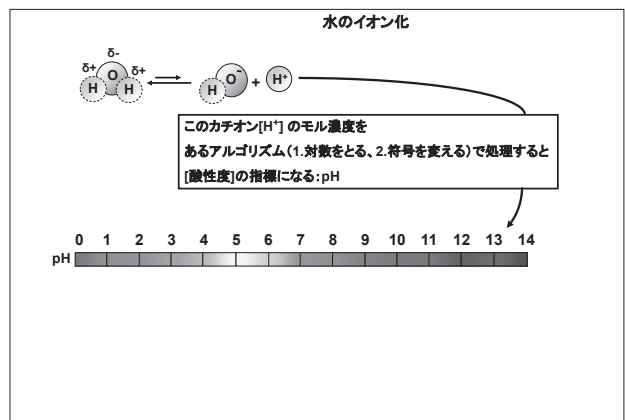


図 7

1-2 洗浄に関連する化学的知識

純水の場合、水酸化物イオン(OH⁻)とプロトン(H⁺)の濃度が等しいため、おおよそpH7を示すが、文化財表面に水を塗布するとそのpHは文化財表面の物質が溶解し容易に変化する可能性がある(図8)。

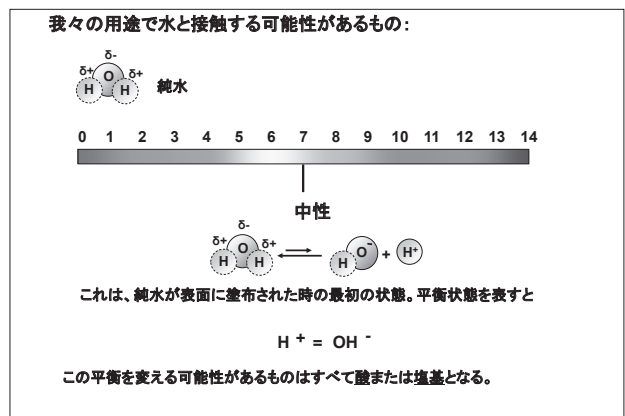


図 8

文化財表面を構成する物質は 1. 非プロトン性分子*、2. プロトン性分子*、3. イオン性分子に大分類することができる。

文化財表面を構成している物質の一つ目、非プロトン性分子は水と接触しても pH を変化させることはない物質である。非プロトン性分子はさらに二つに分類することができ、全く極性をもたない非極性分子*、例えば炭化水素である瀝青やワックスなどが存在する。これらは水との相互作用が全くなく、溶解性もない。そのため水の pH 変化も起こらない。一方で極性をもつ極性分子*、例えばでんぷんやアラビアガム、メチルセルロースなどは極性をもち、水との相互作用が生じる。しかし、水分子が極性分子の O-H 結合を切断するほど極性分子の極性は強くない、より正確に言えばイオン化できないため、水に溶解しても pH を変化させることはない (図 9)。
(* 極性：分子内の電極の偏りの程度。偏りが大きいほど極性が大きいことを意味する。)

文化財表面を構成している物質の二つ目として、プロトン性分子が挙げられる。プロトン性分子とはある溶媒*下で水素イオン (H⁺、プロトン) を放出することのできる分子である。

水中においてほとんどの有機物がこの分子に当てはまる。乾性油や天然樹脂などの有機物は酸化*することにより、より酸性*を示す傾向にある (図 10)。

水中において水単体でもプロトン (H⁺) は生じているが、水酸化物イオン (OH⁻) と等量であるため中性である。プロトン性分子が水に加わるとプロトン (H⁺) が放出され、水単体時の均衡が崩され pH が変化する。水単体時に比べプロトン濃度が大きい状態であることを酸性であるといい、そのような状態へ変化させる物質を酸*とよぶ。前述したようにほとんどの有機物は経年劣化することで酸化し、酸性物質となる (図 11)。

酸性物質の中には、複数のプロトン (H⁺) を有し放出できる物質が存在する。炭酸やクエン酸、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) は図 12 に示すカッコ内の数の酸性基を有し、プロトン (H⁺) を放出することが可能である。放出の様子について二つのプロトン (H⁺) を有する酸性物質を例にして示す。プロトン (H⁺) は同時に放出されるのではなく、一つずつ放出されるが、放出しているプロトン (H⁺) の数が増えるほど、新たにプロトン (H⁺) を放出しづらくなる傾向がある (図 12)。

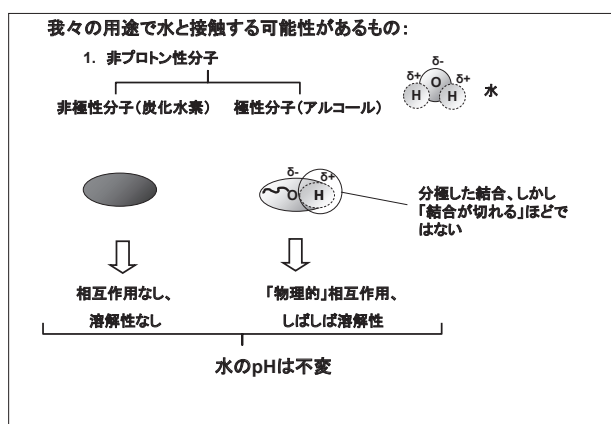


図 9

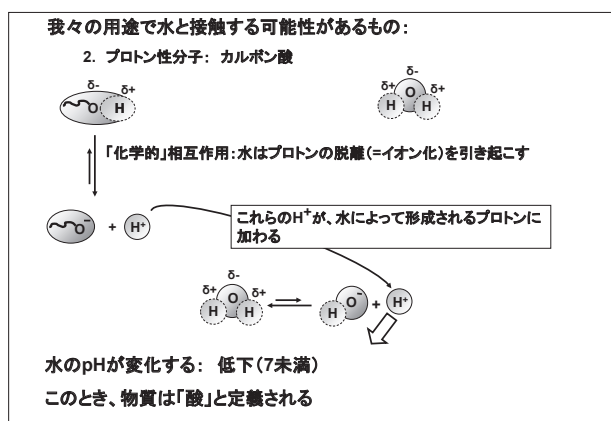


図 10

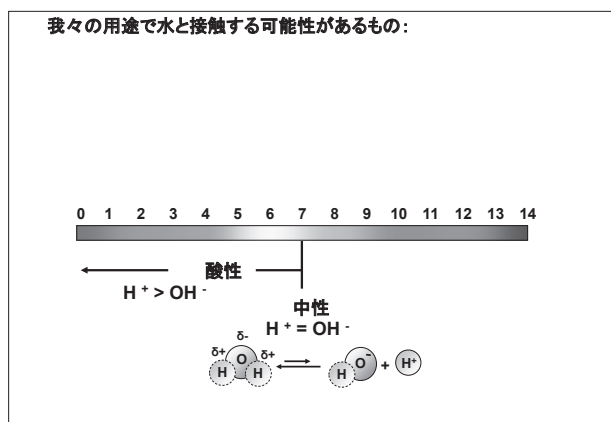


図 11

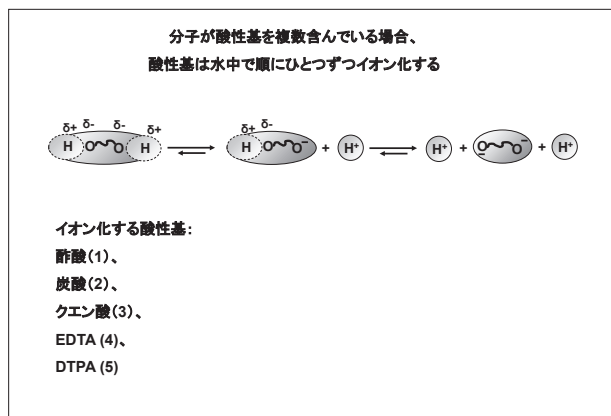


図 12

文化財表面を構成している三つ目の物質として、塩^{えん}*や水酸化物などのイオン性分子が挙げられる。イオン性分子とは自由電子^{*}を有する、誘電率の高い分子である。誘電率とは分子がイオンにどの程度分離しやすいかを示す尺度である。

イオン性分子である水酸化物を水に加えた場合、既に水中に存在していたプロトン(H⁺)と水酸化物イオン(OH⁻)に加え、新たに水酸化物イオン(OH⁻)を放出するため、元の平衡状態から水酸化物イオン(OH⁻)の多い平衡状態へと変化する。この状態はpHが7以上でありアルカリ性^{*}を示す。アルカリ性に変化させる物質を塩基^{*}と呼ぶ(図13,14)。

また、イオン性分子である塩^{えん}を水に溶解させたとき、塩の種類によってpHへ与える影響が異なる。塩とは塩基由来の正電荷を有するイオン(カチオン^{*})と酸由来の負電荷^{*}を有するイオン(アニオン^{*})から構成される物質であり、食塩のような塩化ナトリウム(NaCl)が例として挙げられる。塩化ナトリウムのナトリウムイオン(Na⁺)は水酸化ナトリウム(NaOH)由来、塩化物イオン(Cl⁻)は塩酸(HCl)由来である。塩基と酸には強弱があり、無機酸である塩酸や硫酸などは強酸、有機酸である酢酸などは弱酸に分類することができる。

塩基については苛性を有する水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムが強塩基であり、アンモニアなどは弱塩基に分類できる。塩を構成するイオンの塩基および酸の強弱の組み合わせにより、塩^{えん}の性質が変化する。塩化ナトリウムは強塩基である水酸化ナトリウムと強酸である塩酸由来の塩であるため中性塩である。中性塩の場合、水に溶解してもpHは変化しない。しかし塩化アンモニウムの場合、弱塩基である水酸化アンモニウムと強酸である塩酸由来の塩であるため酸性塩であり、水に溶解させた場合その水溶液は酸性を示す。強弱が入れ替われば反対の結果となり、酢酸ナトリウムはアルカリ性塩であるため、その水溶液はアルカリ性を示す。弱酸と弱塩基由来の塩^{えん}の水溶液のpHの予測は困難であり、実測する必要がある(図15)。

アンモニアやアンモニア誘導体、アミンなどの窒素原子^{*}を含む分子^{*}はプロトン(H⁺)を捕捉する性質を有しており、水中で水分子からプロトン(H⁺)を引き抜き水酸化物イオン(OH⁻)が生じる。そのため窒素原子を含む分子は塩基として作用し、その水溶液はアルカリ性を示す(図16)。

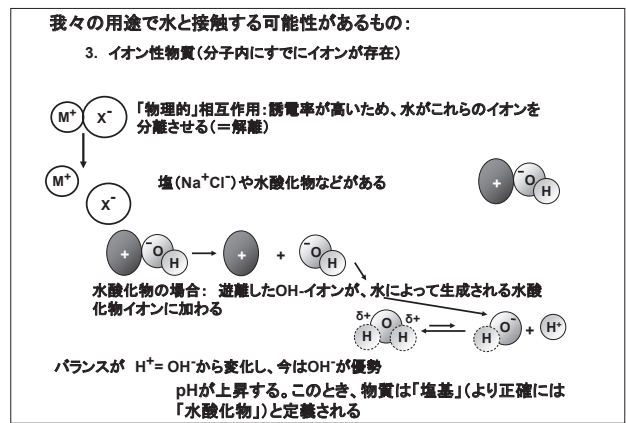


図13

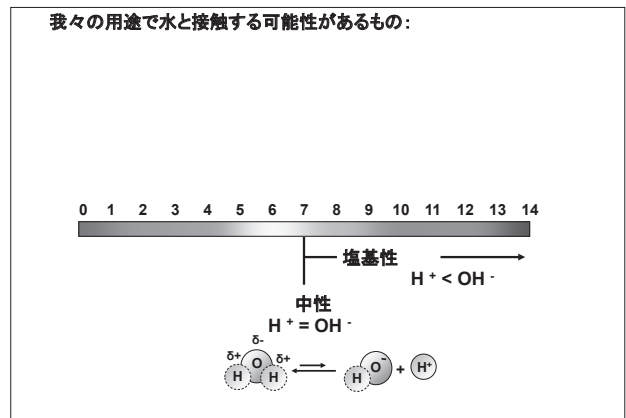


図14

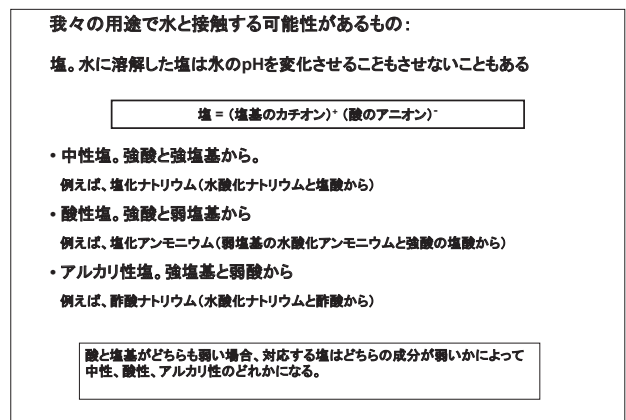


図15

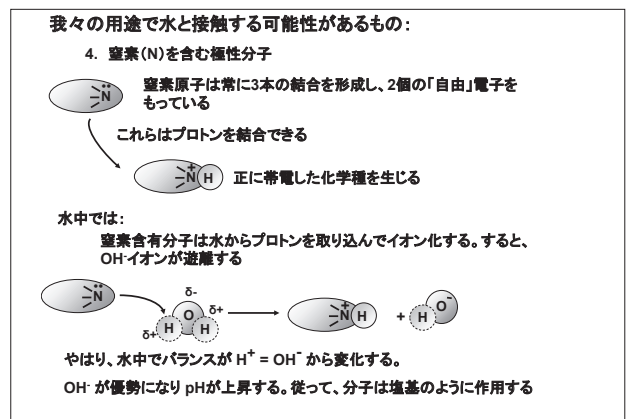


図16

以上のように、文化財表面に水を塗布した際、文化財表面を構成する分子が水の pH 変化を左右する。図 17 から図 20 はここまでのまとめである (図 17-20)。

pH は水にとって重要なパラメータの一つであり、以下では pH の理解を深めるために pKa (酸解離定数*) という値について言及する。

水にイオン性分子を加えたとき、完全にイオン化するようなイオン性分子を強酸あるいは強塩基という。この化学反応式には右向きの矢印のみ使われている。

一方で、弱酸、弱塩基を水に加えたとき、左右に矢印が向いた式のように両側に反応が進行するため、平衡時も分子とイオンが同時に存在する。

強酸や強塩基の場合は、水中で完全にイオン化しているために、これ以上言及する必要がないが、弱酸、弱塩基の場合は水に加えたときプロトン (H⁺) あるいは水酸化物イオン (OH⁻) がどの程度放出 (解離*) しているのか不明である。pKa とは、酸あるいは塩基がプロトン (H⁺) あるいは水酸化物イオン (OH⁻) をどの程度放出 (解離) しているかを示す計算値である (図 21)。

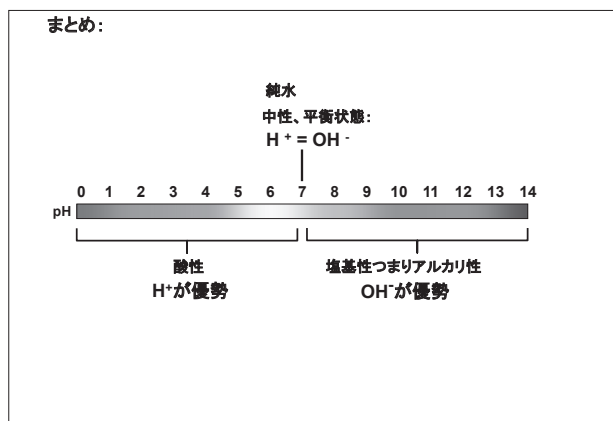


図 17

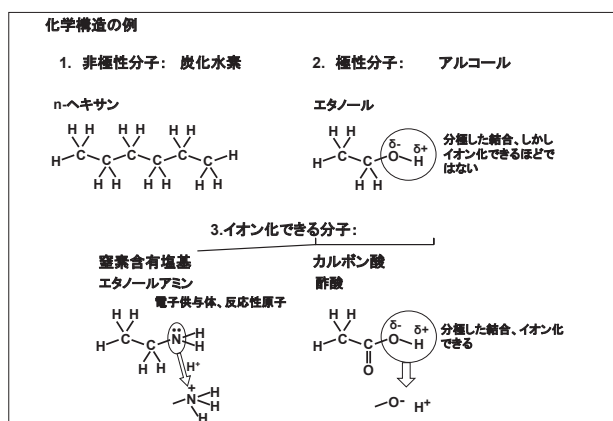


図 18

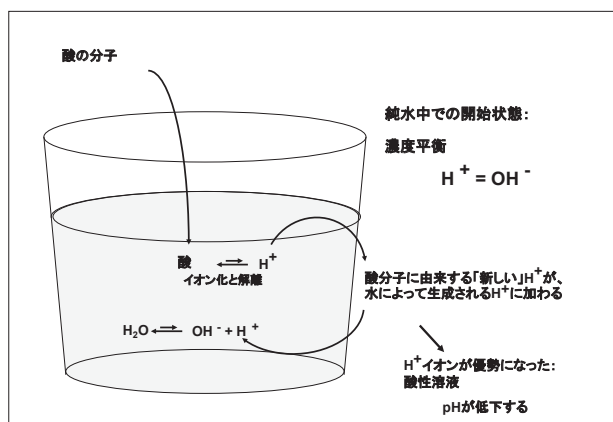


図 19

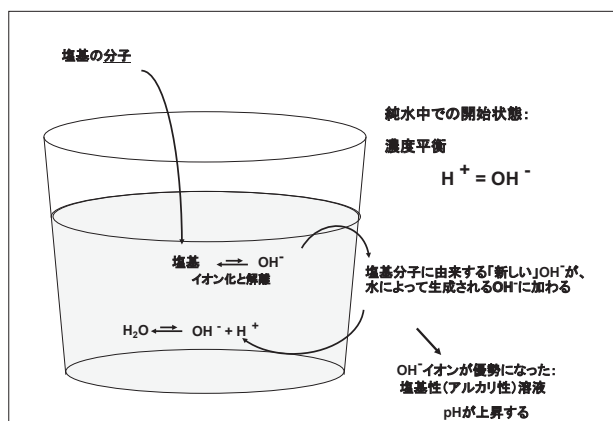


図 20

pKaのスケールはpHと同じで0から14の値である。酸の場合、値が小さいほど強いことを意味し、イオン化が優勢であることを示す。値が大きくなるほど弱酸性を示す。pKaは既知の情報で文献があるため改めて測定する必要はない。

例えば酢酸のpKaは4.76であり、この値が0と14どちらに近いかを読み取る。

表の試薬名の後ろに記載されている数字はその試薬がプロトン(H⁺)をその数だけ放出する場合のpKaである。二つのプロトン(H⁺)を有するカルボン酸が一つ目のプロトン(H⁺)を放出するときのpKaは7に近く、弱い酸であることがわかる。さらに、二つ目のプロトン(H⁺)を放出するときのpKaは14に近く、非常に弱い酸であるといえる。

また、二種類の物質について相対的にどちらが酸あるいは塩基として強い比較したいときにはpKaを比較すればよい。例えばクエン酸と酢酸のpKaを比較したとき、クエン酸の方が小さい値であるため酢酸よりも強い酸であるといえ、逆に酢酸の方がクエン酸よりも弱い酸であることも知ることができる。

pKaはpH同様、対数を取った値であるため、値が1、2変化するごとに、10の1乗、2乗とイオン化の程度が変化する。例えば、クエン酸は酢酸のpKaより約2大きいと、約100倍イオン化しづらく、分子の状態が優勢であると読み取ることができる(図22)。

図23に水と有機物との相互作用をまとめた。

非極性分子である炭化水素*と水が接した場合には全く相互作用はなく、①多糖類*やアルコールなどの極性分子は極性によって物理的な相互作用が生じる。②たんぱく質などのイオン化が可能な分子は、化学的な相互作用が生じる。③塩などのイオン性物質は誘電率の高さに起因する物理的相互作用が生じる。

物理的な作用とは、水が分子の結合は変化させず分子同士のつながりを切断することを意味し、化学的な作用とは分子をイオン化したり結合を変化させたりすることを意味する。

有機溶媒は物理的な作用のみ及ぼす(図23)。

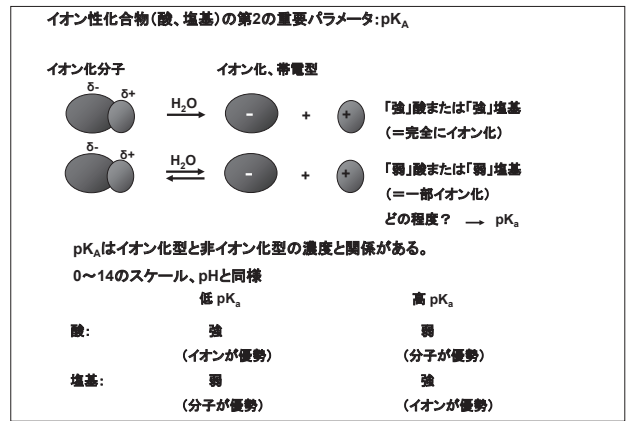


図 21

酸	pKa	酸または塩基または両性	pKa	塩基
弱 (イオン化少、分子優勢)	12.37	リン酸 - 3		強 (イオン化多、イオン優勢)
		DTPA (-N) - 3	10.5	
		EDTA (-N) - 2	10.37	
	10.33	カルボン酸 - 2		
	9.32	ニリン酸 - 4		
		水酸化アンモニウム	9.25	
		DTPA (-N) - 2	8.6	
		トリエタノールアミン	7.80	
	7.20	リン酸 - 2		
	6.70	ニリン酸 - 3	6.46	
6.40	クエン酸 - 3			
6.37	カルボン酸 - 1			
	EDTA (-N) - 1	6.13		
4.77	クエン酸 - 2			
4.76	酢酸			
	DTPA (-N) - 1	4.3		
3.20	クエン酸 - 1			
2.16	リン酸 - 1			
0~2.1	ニリン酸 - 1-2			
0~2.7	EDTA, DTPA (-COOH) 1-2-3-4, 1-2-3-4-5			

図 22

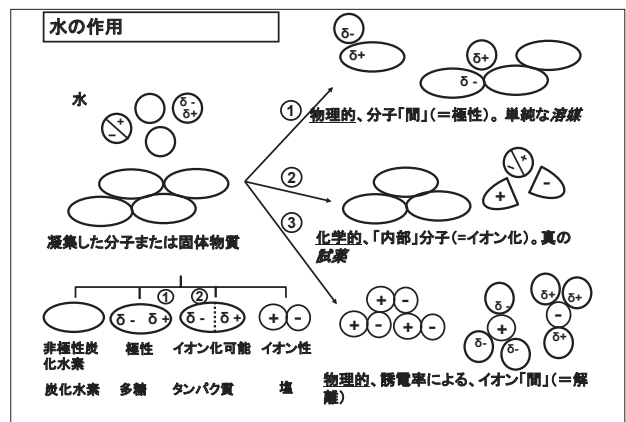


図 23

2. Surface Ceaning (表面クリーニング)と Removal (除去) の相違

文化財の表面のクリーニングに水を使用する際、常に図 24 の三つのステップに従って考える。処置対象は、主にキャンバス画などの絵画を想定している (図 24)。

ステップ 1: 介入目的をできるだけ明確に定義する。「クリーニングする clean」という言葉には、二つの行為の意味が混在しており、オリジナルに介入せずに汚れをとる「表面クリーニング surface cleaning」と、ワニス層をとる「除去 removal」という異なる目的の行為が、同じ「クリーニングする」という言葉で表現される。イタリア語にも "pulitura" という一つの表現しかないが、フランス語では前者を "décrassage"、後者を "dévernissage" と呼び分ける。処置を行う際、自分が何をしようとしているのか理解することは重要である。介入目的を可能な限り明確にすることが求められる (図 25)。

2-1. 水溶液の調製と作用の基本的概念

ステップ 2: 介入目的に従って、必要な水溶液の組成と濃度を考案する。すなわち pH、導電率*の調整や、界面活性剤、キレート*剤*の添加を行うが、定型の水溶液はなく、処置を行う表面の状態に基づいて考える。第一段階として作品表面の pH を測定し、処置に使用する水溶液の pH を決定した後、これに補助剤の追加を検討する。とりわけ現代美術には、導電率も pH と同様に重要となる (図 24, 27)。

ステップ 3: 水溶液の使用方法を考える。効果の高い水溶液を準備しても使用方法を誤ると作品の損傷につながりかねないため、最後のステップはきわめて重要である。現代美術やアクリル画など、オリジナルの表面に影響を与えずに処置することが難しい場合には、ドライクリーニングも手段となる。有機物質はいずれも経年で酸化し、高い極性や低い pH を示すようになるため、実際には除去したい物質だけを選択的に除去することは大変難しい。ときには除去する物質と除去すべきでない物質とが相互作用により乖離不可能な場合もあり、ケース・バイ・ケースで評価する必要がある (図 24, 26)。

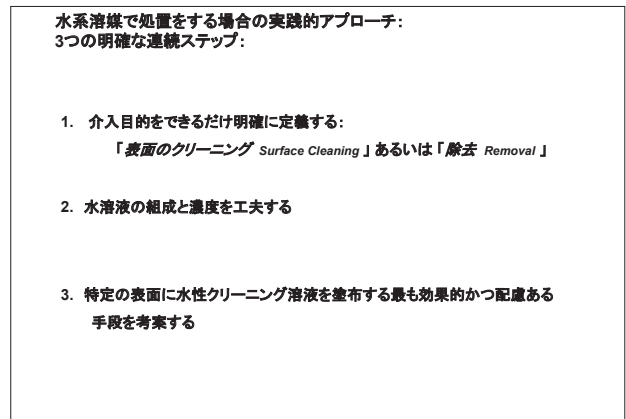


図 24

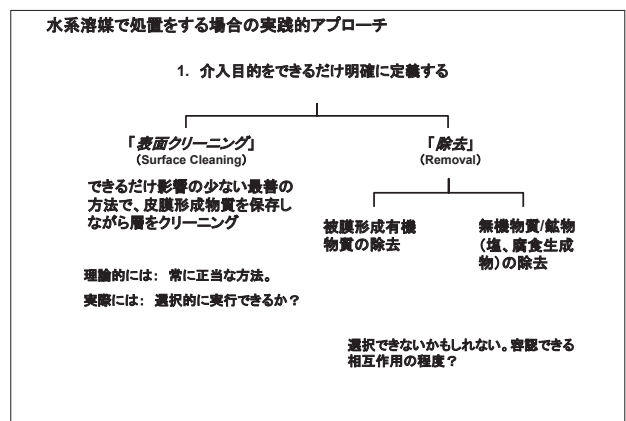


図 25

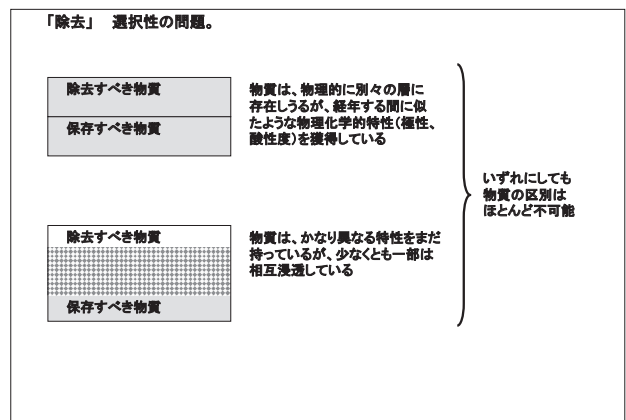


図 26

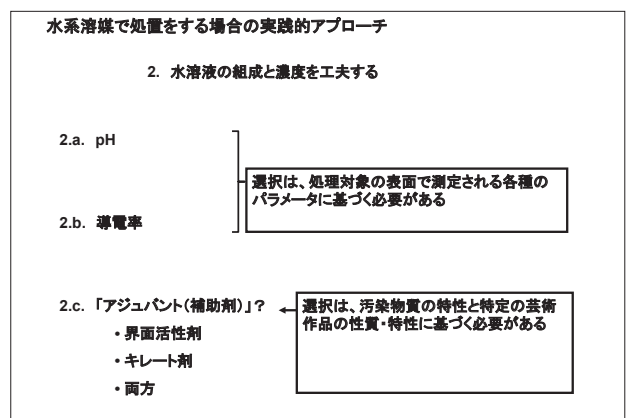


図 27

2-1-a. pH の影響とその測定方法

修復処置を行う対象の作品の表面は、一般的に酸性の皮膜形成物質 (film forming material) に覆われている。絵画のワニス層、絵具層、もしくはその他の有機物質がこれにあたる (ガラスや壁など鉱物性の表面の場合は異なる) (図 28)。

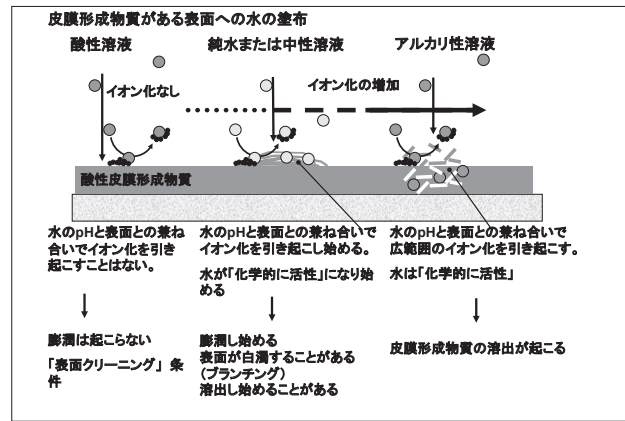


図 28

この酸性の皮膜形成物質に影響を与えずに付着した汚れを除去したいとき、酸性の水溶液を使用すればイオン化を起こさない。これが真の表面クリーニングである (図 29)。

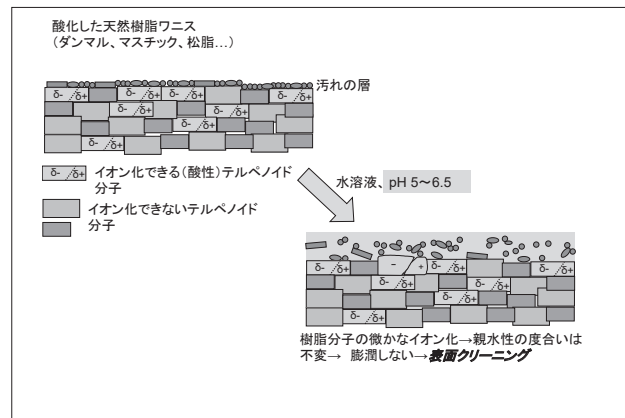


図 29

一方で、中性の水溶液を使用することは、汚れを除去するには pH が高すぎるため勧められない。穏やかなイオン化が起こり、皮膜形成物質は膨張して内部に水分が残り、ブランチングが生じる可能性がある (図 30)。

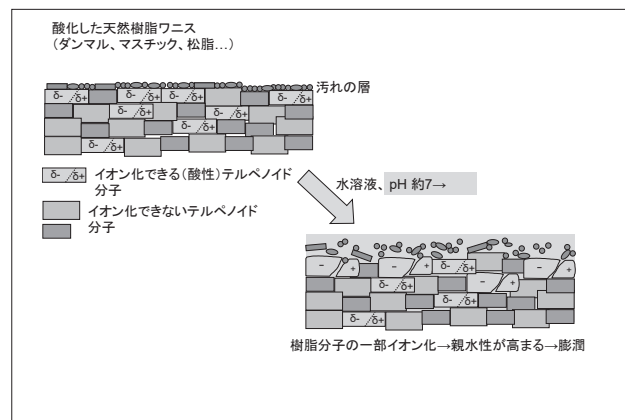


図 30

また、塩基性の水溶液を使用した場合、表面はイオン化され化学的作用を受けて溶解する。すなわち、汚れが除去されるだけでなく皮膜形成物質にも影響を与える (図 31)。

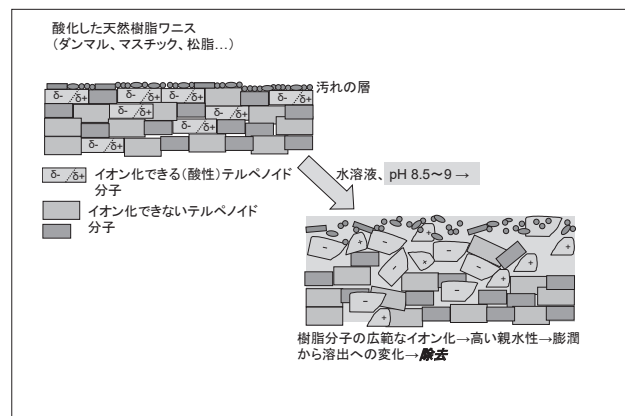


図 31

文化財の表面のクリーニングに水を使用する際、常にこの三つのステップに従って考える。処置対象は、主にキャンバス画などの絵画を想定している。

皮膜形成物質がアルカリ性の場合は反対の作用が生じる。アルカリ性溶液を使用すればイオン化は起きないが、酸性溶液を使用すると汚れとともに表面の皮膜形成物質も除去される。中性の水溶液の使用は有用ではなく、作品に対してpHが過剰である。アルカリ性の皮膜形成物質としては、唯一カゼインが考えられる(図32)。

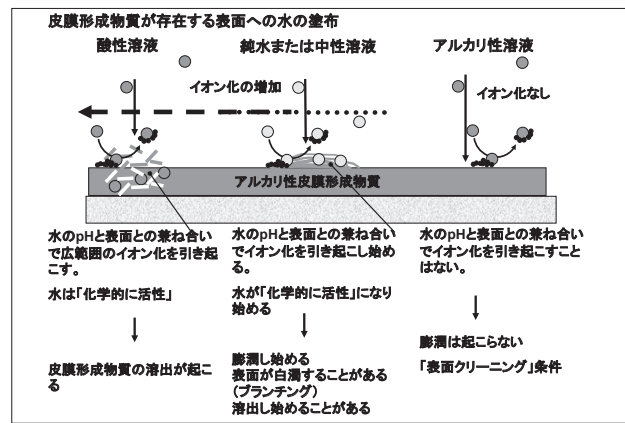


図 32

表面クリーニングのアプローチとして、まず表面のpHを測定する。測定値が酸性もしくは中性だった場合には、その値から0.5 - 1.0低くなるよう水溶液を調整する。一般的に、水溶液のpHは表面のpHより高くしてはならない。絵画の表面に使用する水溶液は、pH 5.5 - 8.5の安全な範囲にとどめる。もし表面のpHが6だった場合には、水溶液のpHは5.5にする。表面のpHが5.5だった場合、水溶液のpHはこれより下げない。それはpH 5に耐えられない物質があるかもしれないからであり、水溶液のpHは対象の作品の種類や支持体によって考慮する。例えば、紙にはpH 6.5 - 7.0を用い、これより低い酸性の水溶液は使用しない(図33)。

表面クリーニング
原則:
 ・表面のpHを測定 (アガロース硬質ゲルを通すのが最善)
 酸性または中性 pH アルカリ性 pH
 ・クリーニング溶液のpHを緩衝できるかどうかを厳密に評価する:
 1/2~1単位低い* 1/2~1単位高い*
 (または: 以下) (または: 以上)
 イオン化と膨潤を防ぐ、または少なくとも最小限に抑えるには
 *塗布面で、常に「安全範囲」である5.5~8.5に収める

図 33

pHメーターは様々な種類があり、以前は作品の表面に水滴を垂らし電極をあてるタイプのpHメーターを使用していたが、現在はアガロースの硬質ゲルを作品の表面に置いて接触させたもののpHを測定する(図34)。

Hanna Instruments社製のpHメーター
 平面電極、表面用 電球型電極、溶液用
 食品用電極 (ゲル用)

図 34

アガロースゲルは、10 mLの純水(または脱塩水)に0.3-0.5 gのアガロースを溶解させ、電子レンジで20秒から30秒加熱し、厚さが約2 mmになるようゲルをトレイなどに流し込み、放冷させて準備する。ダブルジャンクション型のpHメーターを使用する場合、ゲルは中空の小さな円筒(例えば、筆を購入したときに付属しているプラスチック製の保護具)を押し当ててくりぬき、測定したい箇所に1分から10分静置し、pHメーターで測定する。より簡便に使用できる堀場製作所製 LAQUAtwin™ pH-11またはpH-22を使用する場合は、短冊形に切ったゲルが二つの電極に接触するように測定すればよい(図35)。

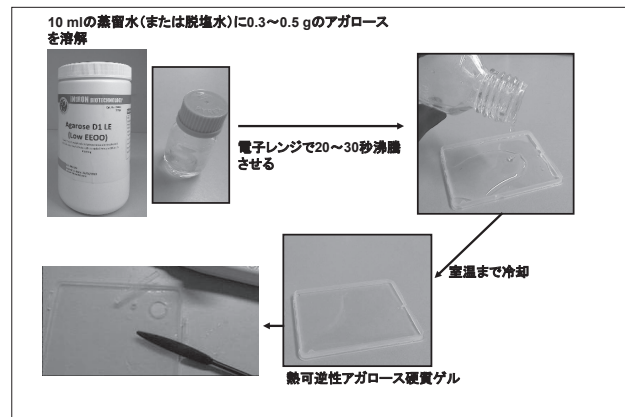


図 35

2-1-b. 緩衝*のはたらきとその測定方法

次に緩衝溶液*の調製法を示す。緩衝溶液は弱酸と強塩基あるいは強酸と弱塩基を組み合わせることで調製する。弱酸と弱塩基の組み合わせは使用しない。強塩基として水酸化ナトリウム水溶液あるいは水酸化カリウム水溶液を使用することが多く、100 mLの水に水酸化ナトリウム 4 g (水酸化カリウムの場合 5.6 g) を加え、1 M(モル濃度*) 水溶液を得る。強酸として塩酸を使用する場合、100 mLの純水に 37%濃塩酸 7 mL を加えたものを使用する (図 36,37)。

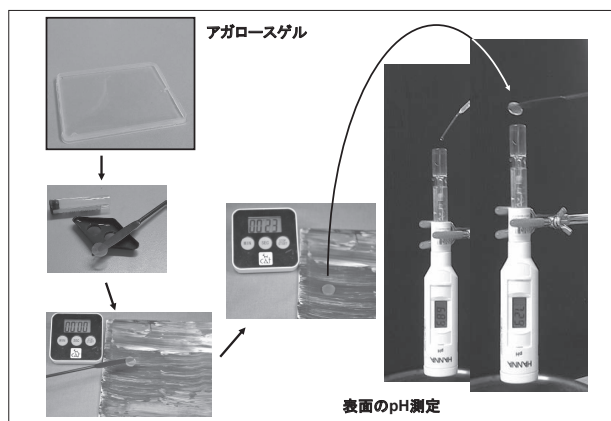


図 36



図 37

緩衝されていない pH 7 の水溶液を酸性の皮膜形成物質に塗布すると、酸性物質を取り入れて水溶液は酸性に傾いてゆき、作用が変化してしまう。pH 7 の緩衝溶液を使用すれば、作業の間、pH 7 を維持することができるので、常に緩衝溶液を使うべきである (図 38,39)。

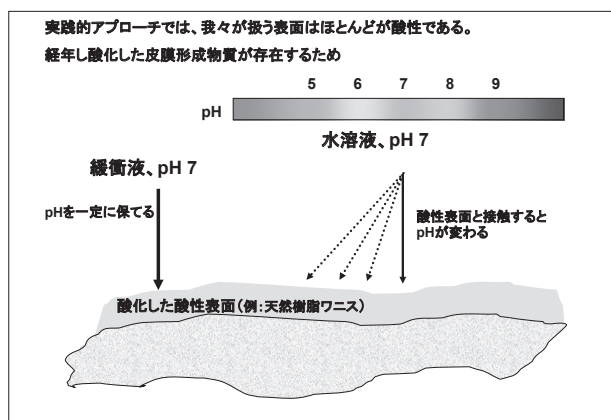


図 38

実用上は:

緩衝するには:

弱酸 (例えば酢酸)	弱塩基 (例えば水酸化アンモニウム)
------------	--------------------

漸次追加:

強塩基 (水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム)	強酸 (塩酸)
--------------------------	---------

↓

100 mlの水に4 gのNaOHか5.6 gのKOHを添加して調製した1M(モル濃度*)溶液	100 mlの水に7 mlの37% HClを添加して調製した1M(モル濃度*) HCl溶液
---	---

*化学分野での溶液濃度の適切な表現のしかた: モル濃度 M = 1リットルあたりのモル数
モル数=グラム数/分子量(M.W.)

図 39

弱酸や弱塩基水溶液は pK_a の ± 1 の範囲で pH の緩衝が可能である。酢酸の pK_a は約 4.8 であるため、酢酸水溶液は 3.8 から 5.8 の範囲で緩衝能を有する (図 40)。

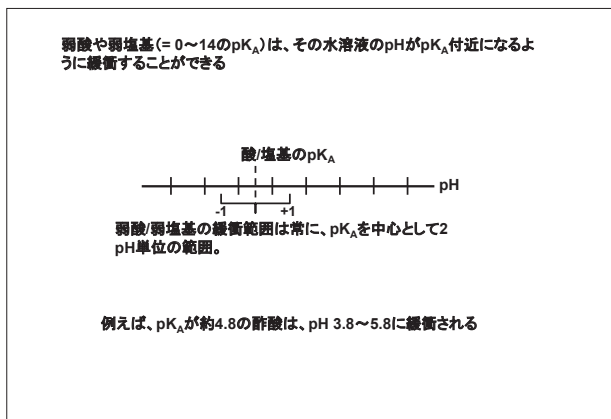


図 40

緩衝能を得る過程について説明する。酢酸水溶液の pH は約 2.5 であり、この時酢酸はほとんどプロトン (H^+) を放出せずに分子の形を保っている。この水溶液に強塩基を加えていくと、酢酸分子がイオン化し、酢酸イオンが増加する。pH が酢酸の pK_a と同じ 4.75 になると、酢酸分子と酢酸イオンの濃度が等しくなり非常に安定な平衡状態となり、緩衝溶液になる。この水溶液に多少の酸や塩基が加わっても pH はほとんど変化しない (図 41, 42, 43)。

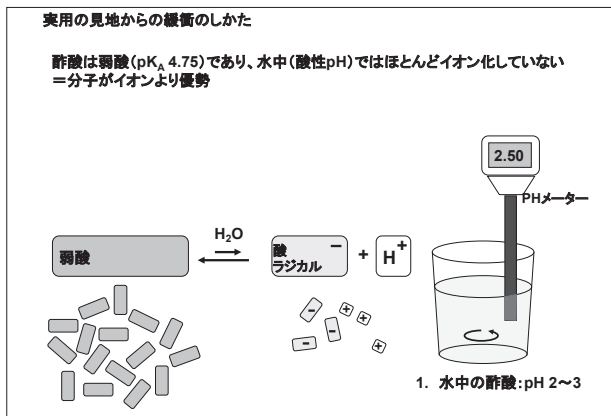


図 41

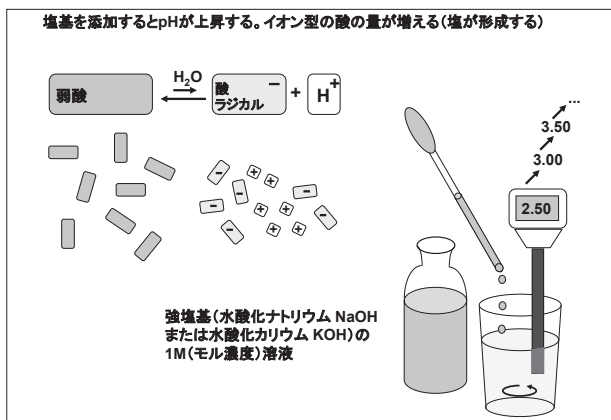


図 42

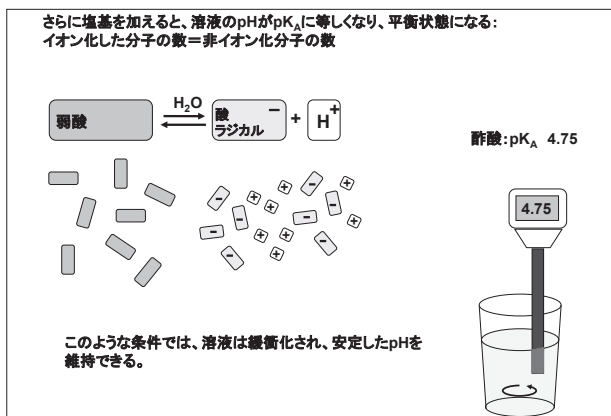


図 43

各緩衝溶液の緩衝範囲を示す。酢酸とは異なり、クエン酸やエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) のように複数のプロトン (H⁺) を放出する過程のある物質、つまり、pKa を複数有する物質は緩衝範囲が重なる場合がある (図 44)。

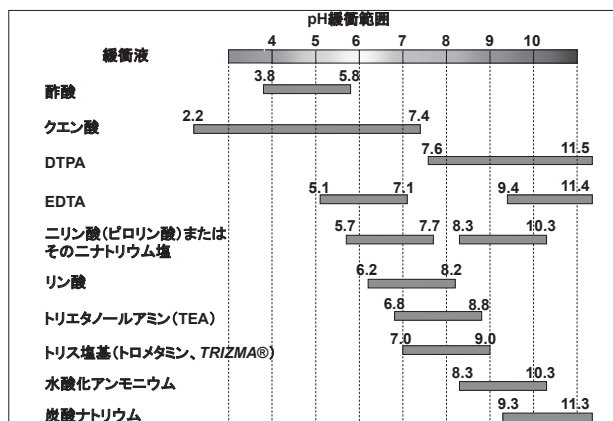


図 44

緩衝溶液を選ぶ際には目的の pH が緩衝範囲に収まっているか、錯形成*作用やキレート作用の活性も必要か考える必要がある。酢酸やリン酸、炭酸ナトリウムは緩衝能のみ有し、クエン酸やエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) は緩衝能に加えてキレート能も有する。また、トリエタノールアミン (TEA) やトリス塩基は緩衝能に加えて錯形成能を有するため、適切な選択が望まれる (図 45, 46)。

緩衝物質の選択時に考慮する点:

- 目的の pH に対する適切な緩衝範囲
- 選択した物質に他の活性もあるかどうか (例えば、クエン酸のようなキレート作用や水酸化アンモニウムのような錯形成作用)

pH 6 緩衝液、純粋な緩衝能がある: リン酸塩
 pH 6 緩衝液、キレート形成能がある: クエン酸塩、EDTA (DTPA ではない、この pH では緩衝能がない)

図 45

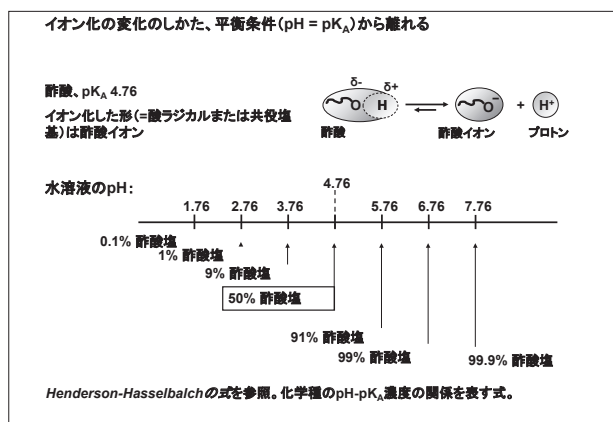


図 46

また、使用する緩衝溶液の濃度は文化財表面に残留しない程度に調整する必要がある。科学者の共通認識として 25 mM (ミリモル濃度) と非常に低濃度の水溶液であれば、試薬の残留を心配しなくてもよいとされている (図 47)。(詳細は P.56 を参照)

水系溶媒で処置をする場合の実践的アプローチ

pH の選択

どんな pH?
 緩衝されているか?
 どの緩衝物質?

√ どの濃度? ← 使い過ぎないこと。処置した表面の残留量を最小にするため。

25 mM (ミリモル濃度) 通常、ほとんどの塗布面にとって適切な緩衝濃度
 25 mM 溶液を 100 ml 調製するのに必要なグラム数 (g):
 g = 分子量 × 0.0025

図 47

水溶液を調製したい場合、その溶質*の分子量*に0.0025を乗じた値が用意すべき溶質のグラム数となる。25 mMの100 mLクエン酸水溶液を調製したい場合、クエン酸の分子量192.12に0.0025を乗じると、約0.5 gのクエン酸が必要であることがわかる(図48)。

弱酸/弱塩基・緩衝剤候補		
化合物	CAS No.	分子量
酢酸	64-19-7	60.05
クエン酸	77-92-9	192.12
(オルト)リン酸	7664-38-2	98.00
二(またはピロ)リン酸	2466-09-3	177.98
ピロリン酸ナトリウム二塩基	7758-16-9	221.94
炭酸ナトリウム	497-19-8	105.99
EDTA	60-00-4	292.24
DTPA	67-43-6	393.35
トリス塩基、TRIZMA®	77-86-1	121.14
トリエタノールアミン、TEA	102-71-6	149.19
水酸化アンモニウム 28~30%	1336-21-6	35.05

緩衝用酸性/アルカリ性溶液:
 1M NaOH(水酸化ナトリウム): 4 gのNaOHを100 mlの脱塩水に溶解。
 1M KOH(水酸化カリウム): 5.6 gのKOHを100 mlの脱塩水に溶解。
 1M HCl(塩酸): 7 mlの37% HClを100 mlの脱塩水に添加。

図 48

2-1-c. イオン濃度のはたらきとその測定方法

このように、紙文化財や染織品などの親水性*の支持体、あるいはアクリル絵具やビニル絵具、漆喰や壁画などの界面活性剤*や鉱物を含むなど水の影響を受けやすい作品の処置をする場合には導電率が重要となる。ワニスが塗布されている油彩画の場合、導電率についてあまり気にしなくてよい(図49)。

水系溶媒で処置をする場合の実践的アプローチ

2. 水溶液の組成と濃度を工夫する

2.a. pH

√ 2.b. 導電率 ←

とりわけ以下のように、行う処置にさらなる精度と配慮が求められる場合:

- イオンが多い層(水性分散絵具)
- 親水性の支持体(紙、セルロースを主成分とする染織品...)
- [- 無機物質/鉱物を成分とする支持体? (しっくい、壁画など)]

図 49

次に実践的に適用していく上で、使用する水系溶媒と文化財表面の導電率の影響を考える。

導電率とはその媒体中での電気の通りやすさを定義とし、導電率が大きいほど電気が通りやすく、イオン濃度に比例する。イオン濃度は酸、塩基、塩、キレート、イオン性界面活性剤などイオン分子の各濃度の和であり、使用する水系溶媒と文化財表面の導電率は同程度であることが理想的である。その理由を次に示す(図50)。

イオン濃度

イオン化が可能な成分(酸、塩基、塩、キレート剤、イオン性界面活性剤、イオン性ゲル化剤)はすべて、溶液中のイオンの総量に寄与しうる。

水溶液を表面に塗布するとき、溶液のイオン濃度と表面自体のイオン濃度にあまり差がないのが理想的。

調節する手段が複数あると便利: 表面導電率の測定

図 50

イオン濃度の異なる二つの水溶液が多孔質膜によって仕切られている系を考える。この系は非常に不安定であり、濃度差を解消する方向へ平衡状態が傾く(図51)。

多孔性の膜を介して接触している、濃度の異なる2種類の溶液

溶液1、
高イオン濃度

* もっと一般的な用語で「溶質濃度」というべき

系は平衡状態になろうとする。

2種類の「受動輸送」(=エネルギーを必要としない)が生じうる。

1. イオン拡散
2. 浸透

図 51

この濃度差はイオン拡散*と浸透*によって解消される。イオン拡散とは濃度の大きい水溶液から小さい水溶液にイオンが移動する現象であり、浸透とはイオン濃度の小さい水溶液から大きい水溶液へ溶媒分子が移動する現象である。この時生じる圧力が「浸透圧*」である。キュウリに塩をかけてしばらく放置するとキュウリから水が滲出してくる。これは、キュウリの表面が半透膜となり、浸透が生じているためである。ただし浸透が発生するには、イオンを通さないが溶媒分子を通す半透膜で仕切られていることが条件となる（図 52）。

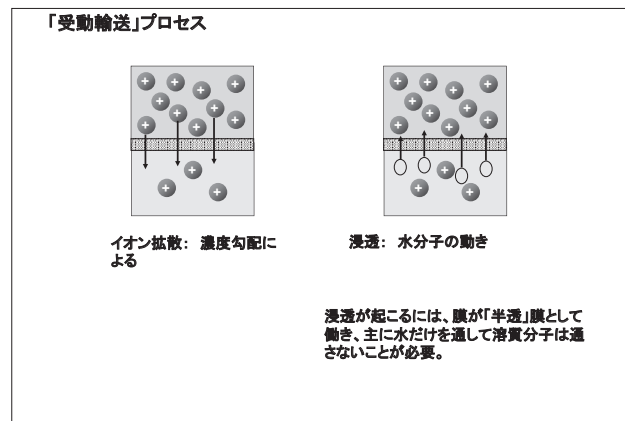


図 52

二層となっている絵画を例に挙げる。クリーニングとしてイオンを含む水溶液（真の水溶液）を塗布すると、湿ることによりこれらの層は水溶液と同じようにふるまう。そのため、イオン濃度を調整していないとイオン拡散や浸透圧による浸透が生じ、文化財に負荷をかけてしまうリスクが生じる（図 53）。

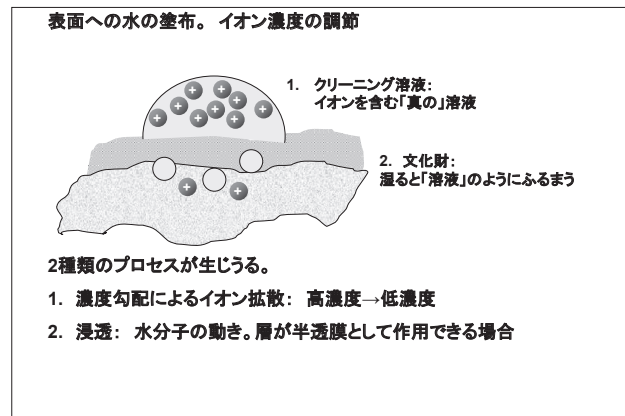


図 53

紙の場合、拡散と毛細管現象によって水が移動する。紙文化財を水に浸漬する、または水性ゲルを塗布すると紙が湿り、水溶液と同じようにふるまうため、前述した絵画と同様のリスクが生じる（図 54, 55）。

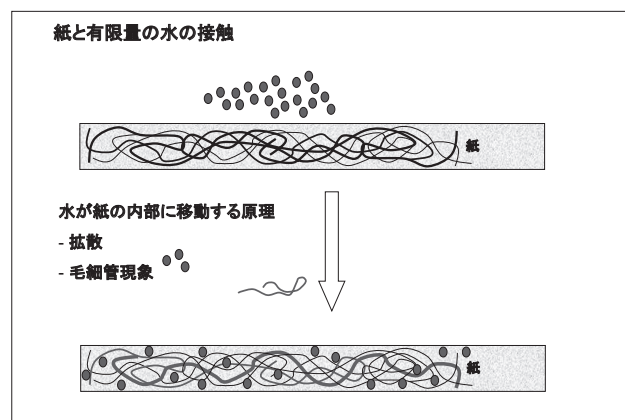


図 54

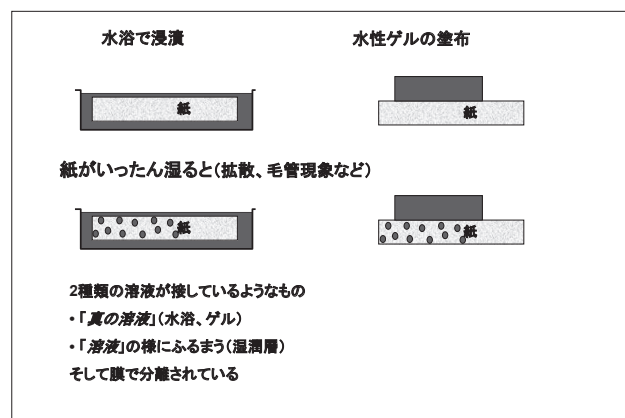


図 55

前述したリスクを回避するために張度（浸透圧）について考える。水溶液（■）、文化財表面（□）のイオン濃度が小さい（←大きい）とき、その水溶液は低張性（高張性）であり、等しければ等張性であることを意味する（図 56）。

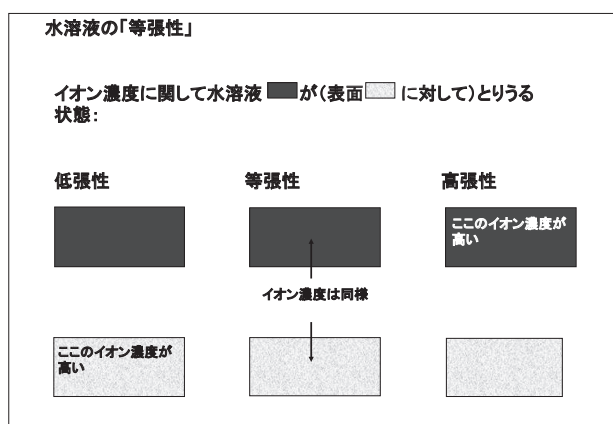


図 56

各水溶液を使用した場合の水の移動する方向を図に示す。低張性の場合、水溶液の方から文化財表面へ水が移動し膨潤*が生じるため、使用は避けなければならない。

高張性の場合、文化財表面から水溶液の方へ水が移動する。高張性の程度が大きすぎると、文化財にひび割れが生じる可能性があるため、注意しなければならない。

等張性の場合、水の移動がほとんど発生しないため、非常にマイルドなクリーニングを行うことが可能である。張度（浸透圧）を考慮した修理は比較的新しい手法である。染織品や布製品の場合には等張性の水溶液に浸漬し、極力作品に力を加えないような方法が主流となっている。

張度（浸透圧）を考慮せずにハイリスクになってしまった事例を紹介する。現代美術はアクリル絵具が使用されている場合があり、そのような絵画にはイオン性物質を非常に多く含んでいる。本来、高張性の水溶液を使用する必要があったが、蒸留水つまり低張性の液体でクリーニングをしてしまい、アクリル絵の具が膨潤するという事例があった（図 57）。

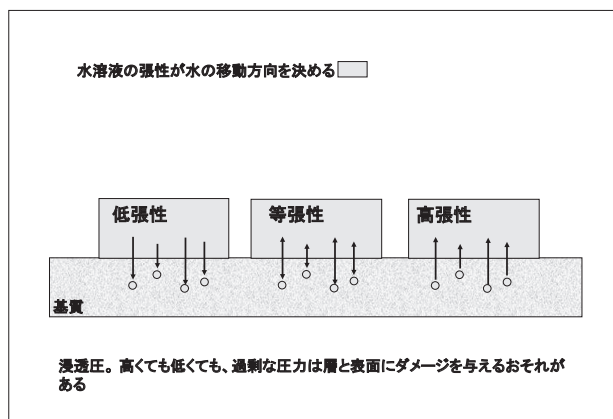


図 57

クリーニングに使用する水溶液を準備するには、初めにイオン濃度の大きさを把握するために文化財表面の導電率を測定し、文化財表面に対して等張性、あるいはわずかに高張性の水溶液を調製する順序で進めればよい（図 58）。

正しいアプローチ:

- 表面に置いたアガロース硬質ゲルを介して(表面のイオン濃度に関連する)処理される層の導電率を測定する
- それに応じて、等張液(=水が両方向に拡散できる)か、わずかに高張性の溶液ができるように(水が文化財から「移動する」のを助けるため)、塗布する溶液のイオン濃度を調整する

図 58

市販されている水溶液用、表面用の導電率計の例である。表面用の導電率には堀場製 LAQUAtwin™EC11 または EC22 の使用を薦める。電極を橋状に覆っている部分のプラスチック部分を切り（ただしその導電率計は保証対象外となる）、文化財表面に載せておいた 3 mm 径のゲルを測定することで、文化財表面の導電率の測定が可能となる（図 59, 60）。



図 59

表面用導電率計 堀場製作所製 LAQUAtwin™ EC11 または EC22 (旧 B771)

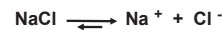


図 60

塩はイオン性分子であり親水性を示すが、必ずしも水に溶けるわけではない。水酸化ナトリウムは完全に水に可溶であるが、硫酸カルシウムは溶解性が低く、炭酸カルシウムはほとんど水に溶解しない。この溶解度の違いはイオンとして解離しやすさに依存し、解離しやすいほど溶解性が高くなる。反応の進行のしやすさによって、図 61 の矢印の長さを変え、塩化ナトリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウムの水への解離反応を化学反応式*で表すとスライドのようになる (図 61)。

塩。塩の水への溶解度と解離傾向は関連している。解離すればするほど、可溶性が高くなる。

- 完全に解離した塩、非常に溶けやすい。
例えば、塩化ナトリウム NaCl



- ほとんど解離しない塩、難溶性。
例えば、硫酸カルシウム CaSO₄



- 基本的に解離していない塩、実質的に不溶。
例えば炭酸カルシウム CaCO₃



図 61

溶解度を表す指標として、pK_s が使用される。pK_s は溶解度積*の対数を取った値である。負の値である場合、完全に可溶であることを意味し、0 から 2 程度であれば、可溶であるといえる。実用的には 5 を超すと不溶であると判断できる (図 62)。

溶解度積 pK_s: 分子の解離度の指標。ゆえに溶解度の指標として使用できる。

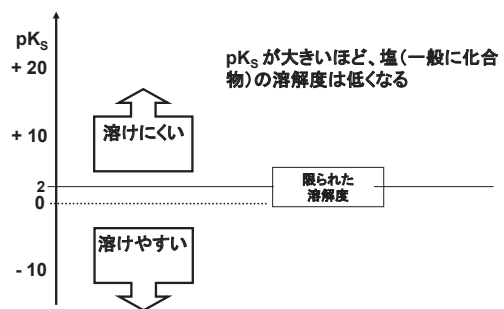


図 62

例えば硫酸カルシウムの pK_s は 4、炭酸カルシウムの pK_s は 8 である。pK_s は対数を取った値であるため、pH や pKa 同様、値が 1 大きくなるたびに 10 倍溶けにくくなることを意味する。つまり、炭酸カルシウムは硫酸カルシウムに比べ 10⁴=10000 倍溶けにくいといえる。鉛白で知られている炭酸鉛や鉄錆の主成分である水酸化鉄は溶解度が低く、溶解させて除去するのは非常に難しい。黄色顔料である硫化カドミウムや辰砂で知られている硫化水銀は非常に溶解度が低く、完全に不溶であるといえる (図 63)。

化合物	化学式	pK _s
水酸化マグネシウム	Mg(OH) ₂	11.25
水酸化カルシウム	Ca(OH) ₂	5.31
水酸化バリウム	Ba(OH) ₂	6.59
水酸化アルミニウム	Al(OH) ₃	14.43
炭酸マグネシウム	MgCO ₃	5.17
炭酸カルシウム	CaCO ₃	8.54
炭酸バリウム	BaCO ₃	8.93
硫酸カルシウム	CaSO ₄	4.15
硫化バリウム	BaSO ₄	9.97
シュウ酸カルシウム	CaC ₂ O ₄	8.63
リン酸カルシウム	Ca ₃ (PO ₄) ₂	32.68
水酸化鉄(III)	Fe(OH) ₃	38.58
硫化カドミウム	CdS	28.85
硫化水銀	HgS	52.7
水酸化亜鉛	Zn(OH) ₂	16.16
硫化亜鉛	ZnS	24.53
炭酸鉛	PbCO ₃	12.84
硫酸鉛	PbSO ₄	12.74
硫化鉛	PbS	28.04

pK_s、塩(およびイオン性化合物)の「溶解度積」対数
(10、10×10、10×10×10...)

pK_s が大きいほど、化合物の溶解性は低い。
実用上 pK_s > 2 が意味すること: 化合物は一部しか溶けない

図 63

温度や処置時間にも依存するが pK_s が 3 以下の塩^{えん}の場合、水に可溶であるため、水のみでの使用でクリーニング可能である。pK_s の値が 4 以上の場合、水のみでのクリーニングは非常に困難であるが、pH を調整することで改善する場合がある。pH を調整する場合、弱酸性にすることで難溶性、不溶性の塩^{えん}でも溶解させることが可能となるため利便性が高い（ただし、大理石上のクリーニングには pH に注意する必要がある）（図 61, 64）。

水系溶液中の塩および無機化合物の除去

1. pK_s < 3~4 の化合物：水に十分溶解し、純水で処理するとすぐに溶解する。温度と接触時間も影響することがある。
2. pK_s が 4~5 以上の化合物：水に十分に溶解しない、他の種類の作用が必要。
 - pH 操作による化学的作用
 - どんな炭酸塩（顔料：鉛白、不活性：炭酸カルシウム）も弱酸性の pH で分解される。
 - 適切な pH におけるキレート剤による塩の解離作用
 - キレート剤は、金属イオンを封鎖することによって化合物を水に可溶にする。

図 64

キレート剤の pH 依存性についてクエン酸を例に示す。

クエン酸水溶液に塩基を加え、pH が 4 - 5 程度になると、カルボキシ基*の一つがプロトン (H⁺) を放出し、負電荷を有する一塩基性クエン酸塩に変化する。塩基をさらに加え、pH が 6 - 7 になると、さらにプロトン (H⁺) を放出し、二塩基性クエン酸塩に変化、pH が 8.5 - 9 になると、負電荷を三つ有する三塩基性クエン酸塩に変化する。キレート能は pH 4 - 5 から生じはじめ、正電荷を有する金属イオンと強い相互作用が生じ、pH 8 - 8.5 で最大となる。キレートが形成されると金属イオンの挙動が変化する。

例えば、キレート剤でカルシウムイオンを完全に捕捉できている場合、水溶液にシュウ酸アンモニウムを加えても、不溶性であるシュウ酸カルシウムが形成されないため、沈殿物が生じない。身近にあるキレート剤としては、洗濯洗剤やせっけんに含まれている。また、体内にはクエン酸サイクルというものがあり、体内でのカルシウム塩の沈着を防ぐ効果がある (図 69-72)。

クエン酸以外にはエチレンジアミンテトラ酢酸 (EDTA) とジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) がキレート剤として使用される。EDTA の場合、四つの酸性を示すカルボキシ基と二つの塩基性を示すアミノ基を有する。強酸性条件下では、EDTA 自体は水に不溶でありキレート作用も働かない。弱酸性条件下では、酸性基からプロトン (H⁺) が放出され EDTA がイオン化するために水に溶解するようになるが、アミノ基が正電荷を有するためにキレート能は生じない。塩基性条件下では、アミノ基が電荷を持たなくなるために、金属イオンが EDTA に近づけるようになりキレート能を持つようになる (図 73-78)。

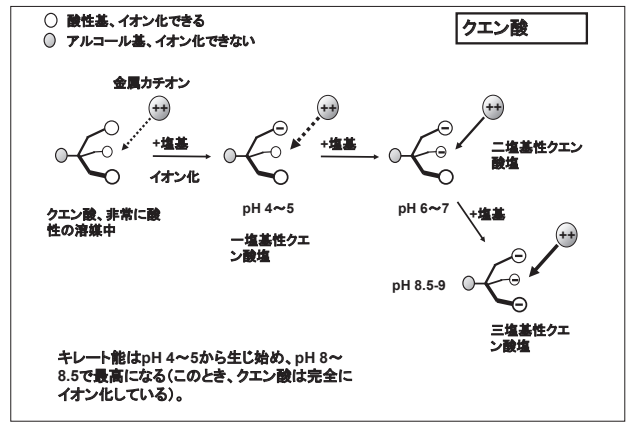


図 69

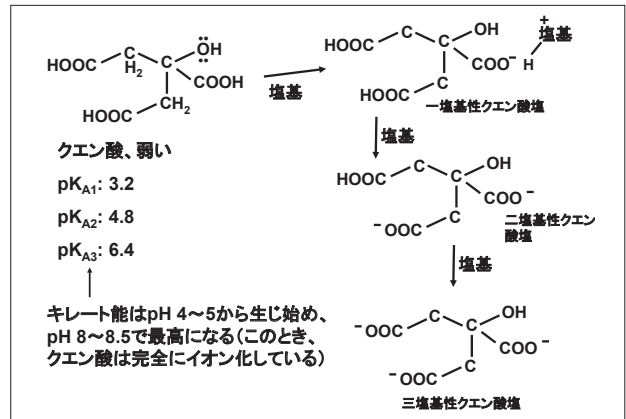


図 70

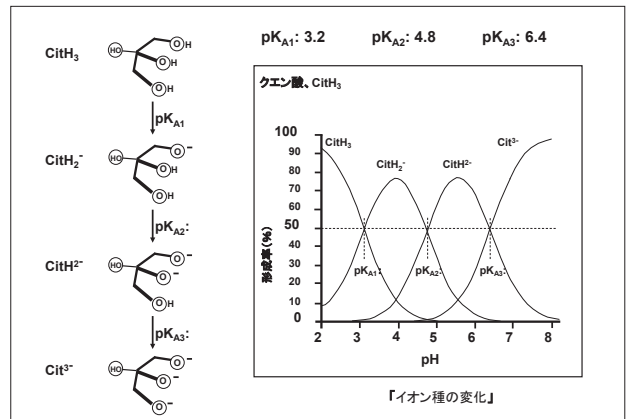


図 71

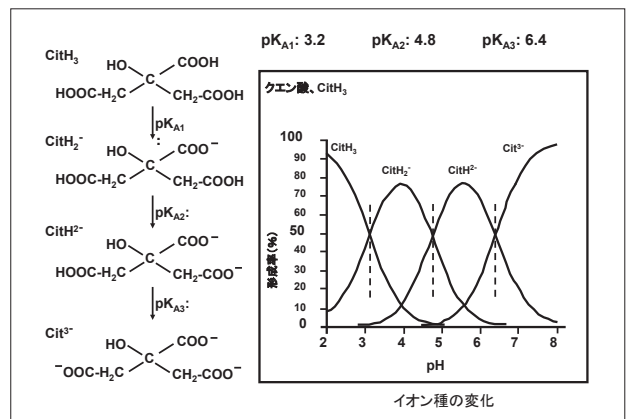


図 72

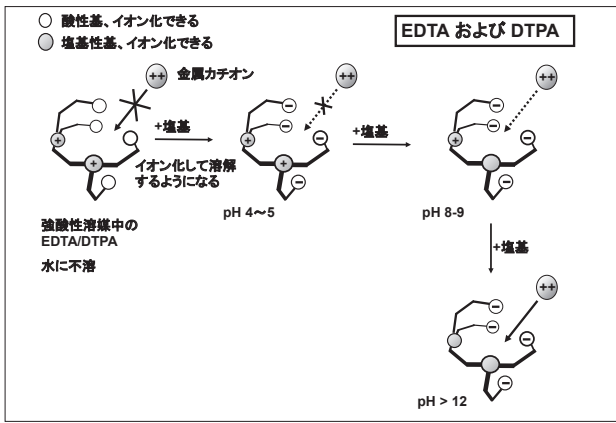


図 73

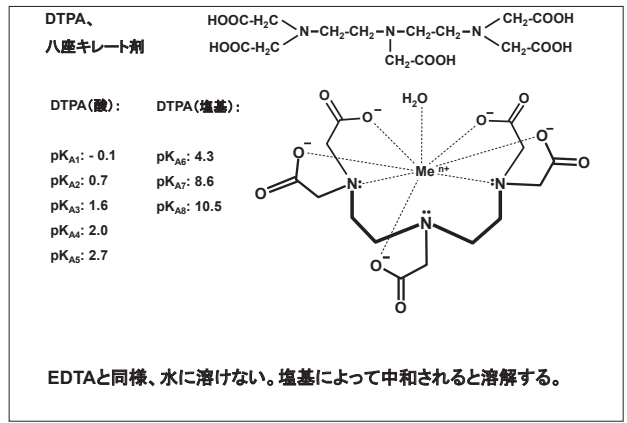


図 77

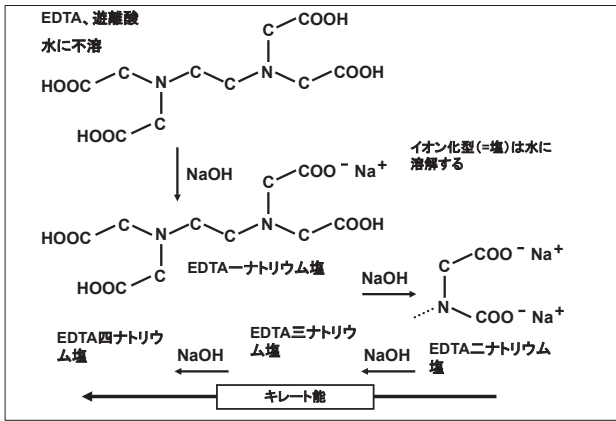


図 74

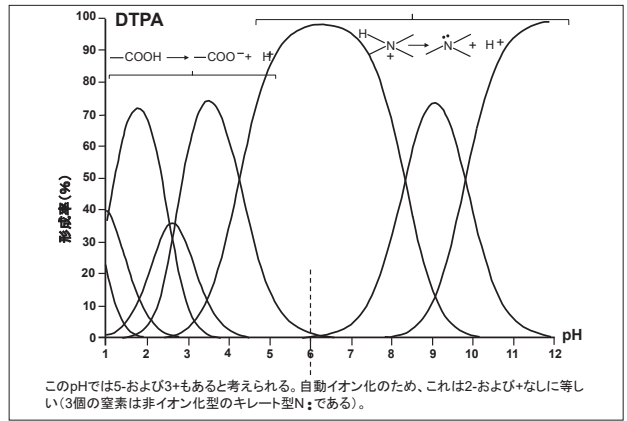


図 78

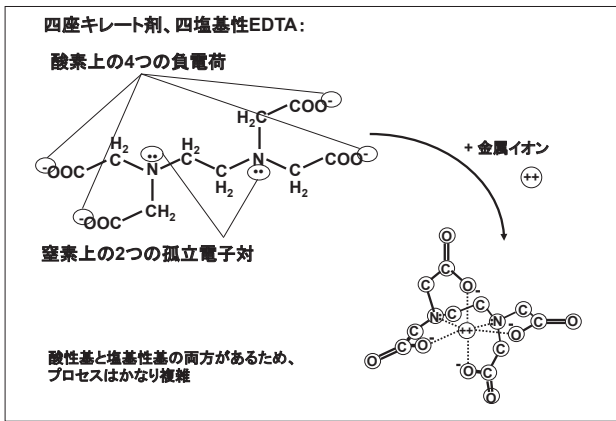


図 75

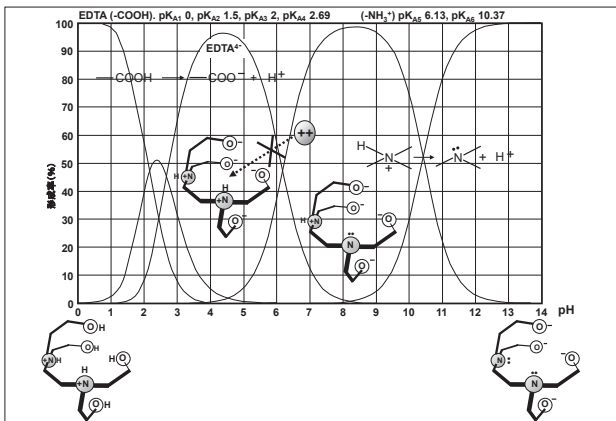


図 76

クエン酸、EDTA、DTPAは、それぞれ異なる緩衝範囲を有している。さらに、この三つのキレート剤は、pHが4-5の範囲でキレート能が生じる。pHが高くなるとともにキレート能も増加し、pHが9以上でクエン酸は完全にイオン化し、キレート能も最大となる。EDTAとDTPAの場合、pHが12-13以上でキレート能が最大となる。緩衝能とキレート能を両立させるにはpHに注意が必要である。例えばpH6-7であれば、クエン酸水溶液は両方の性質を有するが、pHが7.4を超えると緩衝能を失う。そのためリン酸などのpH8付近で緩衝能を付与する試薬を加える必要がある。同様に、pH8においてEDTA水溶液は緩衝能を持たないため、リン酸などを加える必要がある。ここまでEDTAを例に説明してきたが、EDTAよりもDTPAの方が塩基性条件下で緩衝範囲が広いいため、実用的である。キレート剤を使用したい場合、試料表面のpHが7.4以下であればクエン酸を表面クリーニングに使用し、pHが7.6を超えるときは加筆や腐食酸化物の除去として局所的にEDTA、DTPAを使用するとよい(図79)。

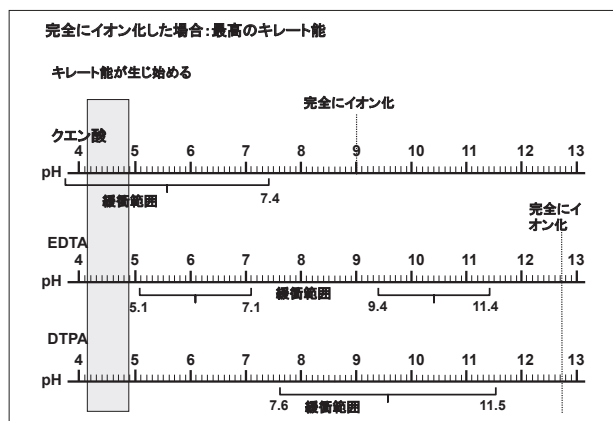


図 79

金属カチオン	Log K _F		
	STPP (トリポリリン酸ナトリウム)	三塩基性クエン酸塩	四塩基性EDTA
Fe ³⁺		10.9	25.1
Hg ²⁺			21.8
Cu ²⁺	8.1	6.1	18.8
Ni ²⁺	6.7	4.8	18.6
Pb ²⁺		5.7	18.0
Zn ²⁺	7.3	4.5	16.5
Cd ²⁺	6.5	4.2	16.5
Co ²⁺	6.9	4.4	16.3
Fe ²⁺	2.5	3.2	14.3
Ca ²⁺	5.2	3.5	10.7
Mg ²⁺	5.8	2.8	8.7
Ba ²⁺	3.0		7.8

log K_Fが高いほど、キレートは安定になる

図 80

表に pH 7 におけるキレートの安定性を示す。log K_F が大きいほど、そのキレートは安定である。現在は環境に悪影響を及ぼすという理由で使用が禁止されているトリポリリン酸ナトリウム (STPP)、クエン酸、EDTA のキレート能を仮に比較する。カルシウムイオンを除去したい場合、EDTA がもっとも効果的であるように見えるが、実際は pH 7 においては、EDTA は十分なキレート能を示さず、また、pH によって金属イオンの溶解性も変化する (図 80, 81)。

キレートの安定性と pH の相関を示したグラフを示す (他の金属イオンやキレート剤のグラフについては本やウェブサイトを参照)。固体状の汚損の除去にはキレート剤を使用すればよいが、溶解させた後は pH と金属イオンの種類によって、キレートの安定性が大きく異なることに注意しなければならない。例えば、ポリリン酸塩とクエン酸は pH 7 付近でカルシウムイオンに対するキレートの安定性が逆転するため、一概にどちらがキレート剤として優れているかは判断できない (図 82, 83)。

このアプローチは厳密に正しい?
正しくない。

安定度定数はpHと切り離して考えることはできない(特定のpH値でどの化学種が実際に存在するかを知る必要がある)

「条件付き安定度定数」を定義すると便利。

また、厳密なアプローチでは、特定のpHにおける金属イオンの存在形態も考える必要がある(遊離イオン、少量の可溶性/不溶性水酸化物として、など)

図 81

カルシウムイオン Ca²⁺ の条件付き安定度定数

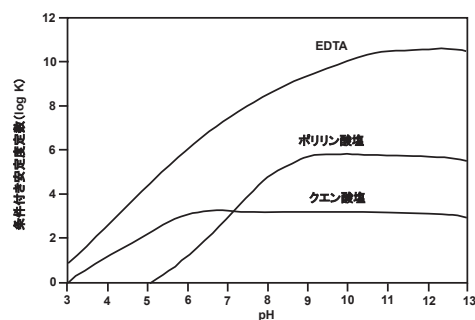


図 82

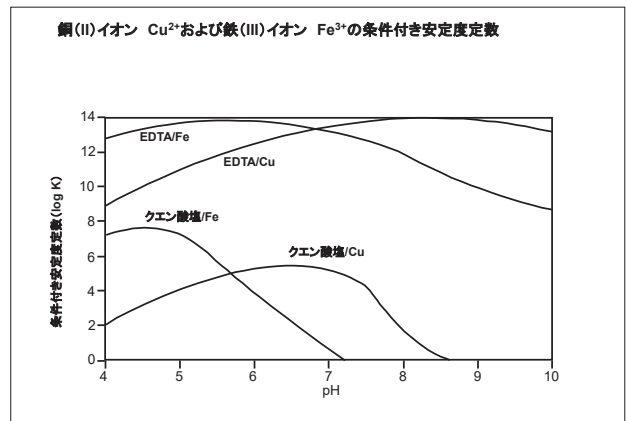


図 83

金属イオンの溶解度と pH の関係をグラフに示す。溶解度の値が大きくなるほど、溶解性が向上する。鉄錆による汚損は主に第二鉄イオン (Fe³⁺) を含んでおり、酸性条件では完全に溶解する。一般に pH 6 - 7 でのクリーニングが推奨されるが、pH 7 以上では Fe³⁺ の溶解性は非常に低いため、第一鉄イオン (Fe²⁺) に還元*してからクリーニングを行う必要がある。Fe²⁺ は Fe³⁺ に比べ pH によらず溶解性が高く、キレート剤もより有効であると考えられている (図 84)。

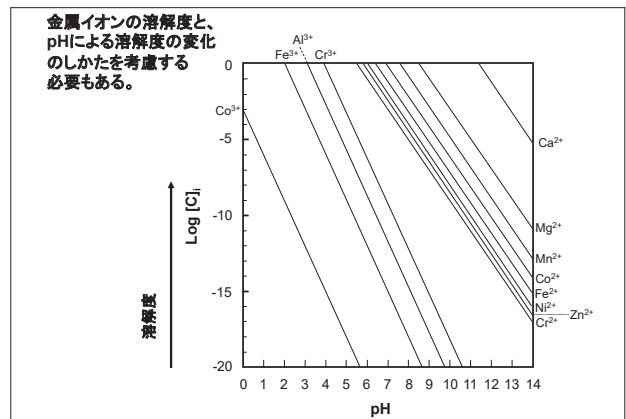


図 84

2-2-b. 還元剤

酸化還元を考えるとときには、酸化還元電位*に注目すると良い。酸化還元電位とは、酸化還元反応時に発生する電位のことであり、物質の酸化しやすさを示す尺度である。酸化還元電位が大きいほど酸化力が強く、小さいほど還元力が強い。スライドに示すように式の左に酸化状態のイオンと電子を、式の右に還元状態のイオンを表す。例えば Fe³⁺ の酸化還元電位は +0.77V であるため、+0.77V より小さな酸化還元電位を持つ物質は還元剤として働き、Fe³⁺ を Fe²⁺ に還元することができる。実際の現場で使用される還元剤の代表例は亜ジチオン酸塩であり、pH 6 - 7 の 1 - 3% クエン酸水溶液に 2 - 5% の亜ジチオン酸塩を添加し調製することで、布製品、紙に付着した錆や血による汚損のクリーニングに使用されている。染織品や紙などのセルロースを支持体とする文化財の場合は、pH 7 程度で処置することが望ましいと考えられている (図 85)。

酸化状態	+ e ⁻ - e ⁻	還元状態	酸化還元電位	還元力
B(OH) ₄ ⁻	→	BH ₄ ⁻	-1.24 V	
ホウ酸塩		水素化ホウ素		
SO ₄ ²⁻	→	SO ₃ ²⁻	-0.94 V	
硫酸塩		亜硫酸塩		アルカリ性溶液
S ₂ O ₃ ²⁻	→	S ₂ O ₄ ²⁻	-0.66 V	
硫酸塩		亜ジチオン酸塩		
2 H ⁺	→	H ₂	+0.00 V	
SO ₄ ²⁻	→	SO ₃ ²⁻	+0.20 V	
硫酸塩		亜硫酸塩		酸性溶液
S ₄ O ₆ ²⁻	→	2 S ₂ O ₃ ²⁻	+0.09 V	
テトラチオネート		チオ硫酸塩		
Fe ³⁺	→	Fe ²⁺	+0.77 V	
第二鉄イオン		第一鉄イオン		酸化力

図 85

2-2-c. 界面活性剤

文化財の表面状態を確認する方法の一つとして、表面に一滴、水滴を落としてみる方法がある。落ちた水滴の形で表面と水の馴染みやすさの指標とする (図 86)。(詳細は【実践】を参照)

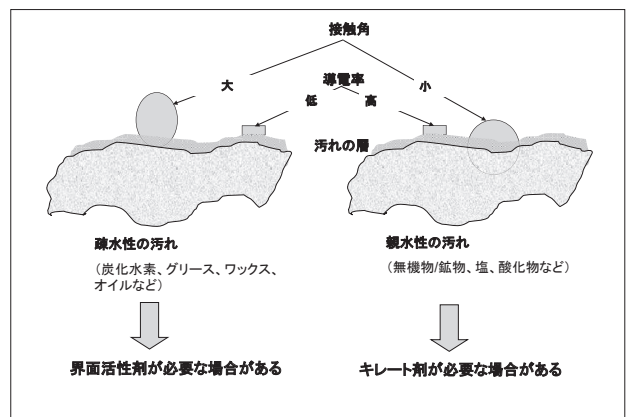


図 86

界面活性剤の使用は、水溶液を用いたクリーニングを効率化する上で非常に重要である。低濃度の界面活性剤を添加することで水の表面張力が低下し、濡れ性*が改善する。また、文化財上における水の拡散と毛細管現象を抑える効果がある。高濃度では、エマルジョン*を形成し、疎水性*の汚れを除去する洗剤となる。界面活性剤は1950年頃から北アメリカで研究されるようになり、界面活性剤を意味する surfactant は surface active agents の略である。従来の界面活性剤は低分子化合物であり、固体状あるいは液体状であったが、最近では高分子*化合物として乳化性ポリマーも存在する。

水が接触角が高い液体である一方で、有機溶媒は逆の性質をもつ (図 87, 88)。

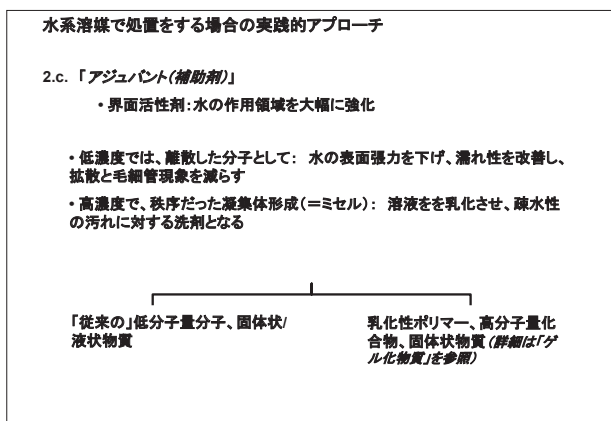


図 87

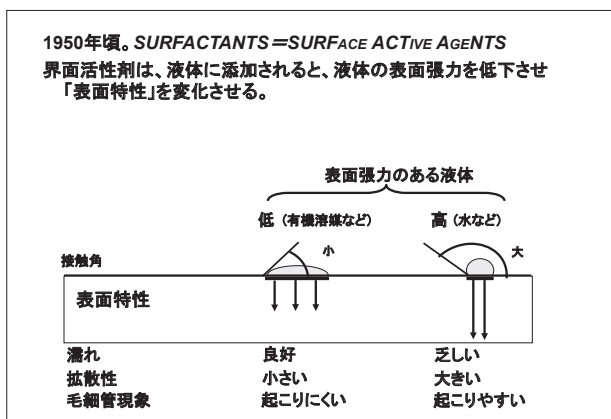


図 88

界面活性剤は、疎水基*である炭化水素鎖と窒素や酸素原子を有する親水基*から構成される両性界面活性剤の分子である。親水基がイオン性の場合にはイオン性界面活性剤、非イオン性の場合には非イオン性界面活性剤*に分類される。イオン性界面活性剤はさらに負電荷を有するアニオン性界面活性剤*、正電荷を有するカチオン性界面活性剤*、そして負、正どちらの電荷も有する両性界面活性剤*に分類される。アニオン性界面活性剤は中性もしくはアルカリ性、カチオン性界面活性剤は中性もしくは酸性である。また、非イオン性界面活性剤はポリエトキシレートやポリプロポキシレートなどの親水基である高分子鎖を有する (図 89, 90)。

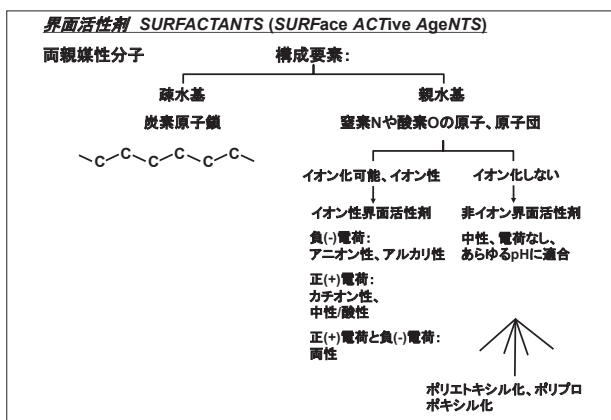


図 89

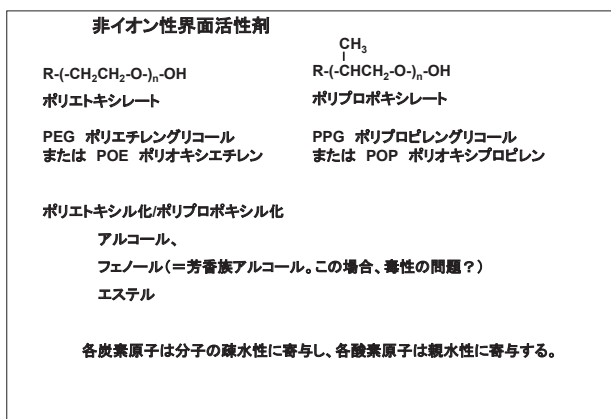


図 90

イオン性界面活性剤（図 91 の〰️部分を疎水基、●を親水基とする）を例に界面活性剤の作用メカニズムを示す。はじめに、少量の界面活性剤を水に添加すると、疎水基は水との親和性が低いため、界面活性剤は水との接触が少ない側、つまり界面に集まる。その結果、界面活性剤に阻害されて水同士の水素結合が減少するため水の表面張力が低下し、水溶液は表面特性を示す。0.01%の濃度で表面張力は半分程度になる。

しかし、洗浄や乳化*などの作用を期待する場合は、より量を増やす必要がある（図 91, 92）。

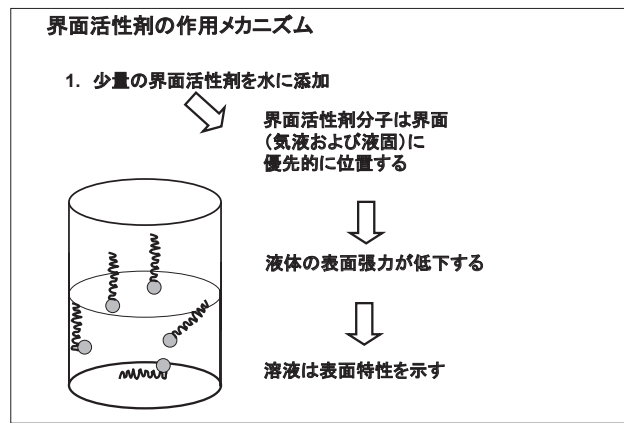


図 91

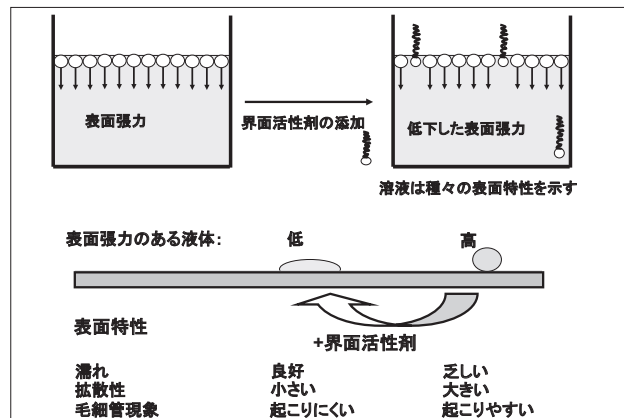


図 92

多量の界面活性剤を水に添加した場合、ある一定の濃度（臨界ミセル濃度；Critical Micelle Constration (CMC)^{*}）に達すると、界面活性剤分子が疎水基を内側、親水基を外側にしてミセル^{*}と呼ばれる構造体を形成する。主に球状の構造だが、シリンダー状になる場合もある。大体 100 - 1000 程度の分子で形成される。この水溶液は洗浄作用と乳化作用（エマルションを作る）を示す（図 93, 96）。

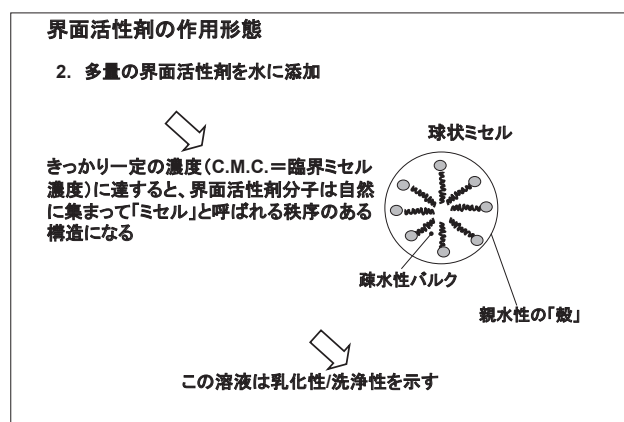


図 93

この水溶液に汚損原因物質として疎水性粒子が存在すれば、その疎水物質に対してミセルが疎水基側を向けて形成され、汚損物質が固体であれば分散、液体であれば乳化（エマルション化）され、本来、水には不溶であった汚損に対しても水を用いたクリーニングが可能となる（図 94）。

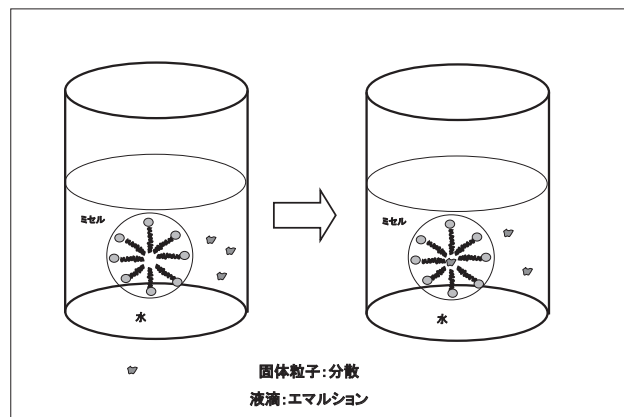


図 94

界面活性剤の水溶液を汚損箇所へ塗布した場合、ミセルはその形態を崩し、汚損表面に疎水基側を向けて配列する。十分に界面活性剤分子が配列された時に、機械的な力（例えば綿棒でこする、洗濯機を回すなど）が作用すると汚損物質がミセルに取り込まれながら表面から乖離する。これが洗浄作用である（図95）。

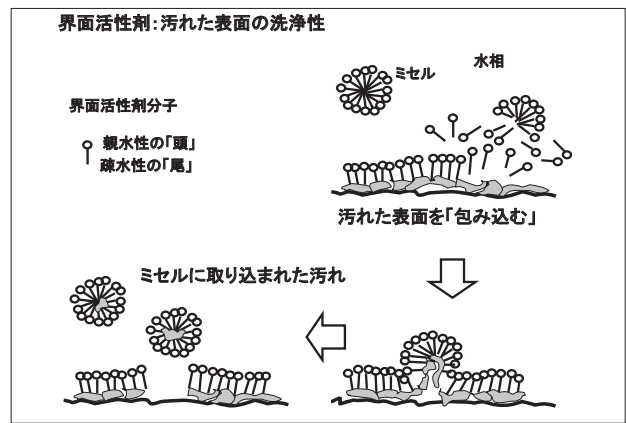


図95

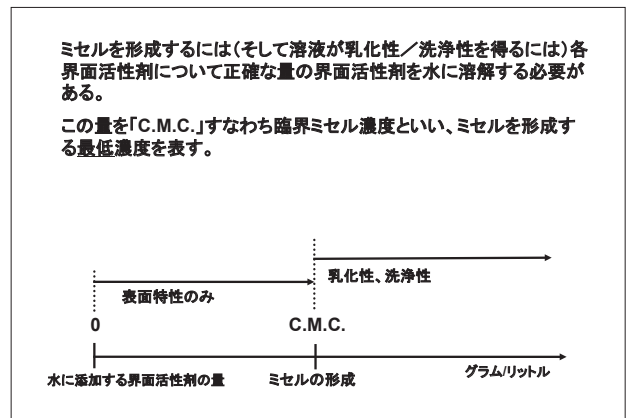


図96

クリーニングにイオン性界面活性剤を使用する場合、臨界ミセル濃度（CMC）を指標とする。これはミセル形成に必要な最小濃度である。水に界面活性剤を加えていくと最初は単に表面張力が低下するだけである。ある一定の濃度に達するとミセルを形成し始める。これをCMCという。一般的にはCMCの10倍で、よいクリーニング液といわれているが、文化財の場合はCMCの3-5倍程度の界面活性剤の水溶液を使用するとよい。CMCはミリモル濃度（mM）で表されることが多い。水溶液1Lあたりに必要な界面活性剤の量は、計算式を参照してほしい。

非イオン性界面活性剤の場合、CMCを気にすることなく、1%の濃度に調整する。100 mLの水に2滴ほど加え、よく振とうさせ、十分に泡立てればそれで十分である。使用にあたってpHの制限をされることもないため、非イオン性界面活性剤の使用を推奨する（図97）。

界面活性剤の溶解度を予測するにあたってHLBという指標が便利である。HLBとは親水性・親油性のバランスを示す値であり、10を基準に0に近いほど親油性を示し、数値が大きいほど親水性を示す。非イオン界面活性剤の場合は0から20、イオン性界面活性剤の場合は40くらいまでの値を示す。水に界面活性剤を加えた場合は、10以上のものを選択すればよい（図98）。

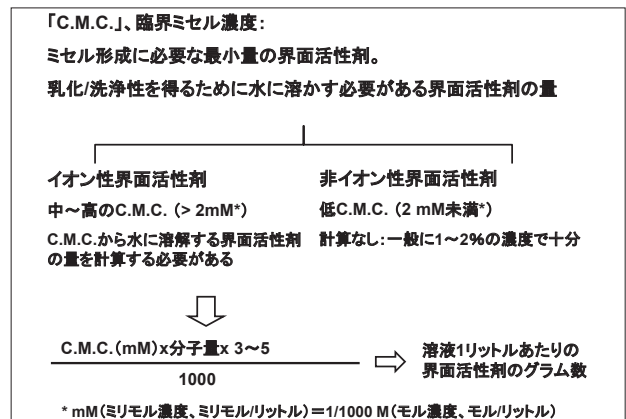


図97

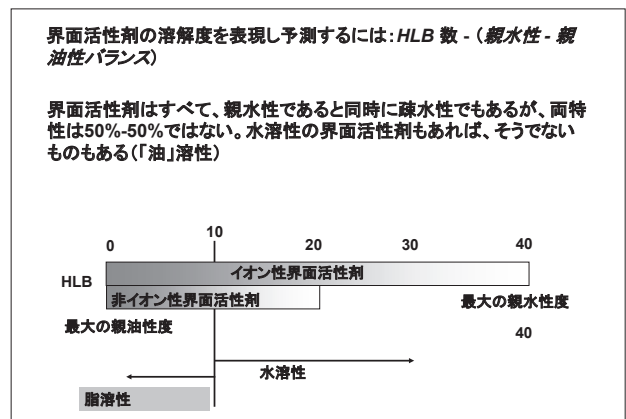


図98

表にイオン性界面活性剤の CMC と HLB をまとめた。レシチンは卵黄に含まれるたんぱく質であり、マヨネーズを作る際に界面活性剤としての役目を果たしており、HLB 値が低い。化粧品や洗剤などの一般用途にはラウリル硫酸ナトリウム（別名、ドデシル硫酸ナトリウム）がよく使用されており、表の一番上にある（図 99, 100）。

イオン性界面活性剤	C.M.C. (mM)	分子量	HLB
ラウリルナトリウム(ドデシル)硫酸塩(SLSまたはSDS)	8.2	288	40
ココロラーゲン			40
塩化ベンザルコニウム	4.3	340	20.5
Ethomeen C-25®			19
オレイン酸ナトリウム	0.5	304	18
アピエートナトリウム	10	324	17.1
デオキシコール酸ナトリウム	2-6	415	16
Ethomeen C-15®			13.9
Ethomeen C-12®			10
レシチン	12	757	4-9

図 99

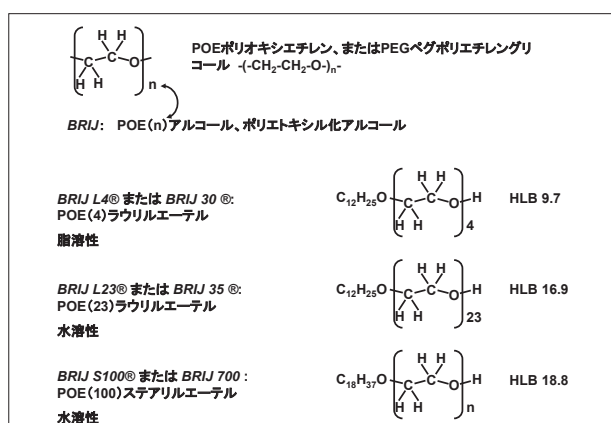



図 100

しかし、ラウリル硫酸ナトリウムは、ヨーロッパでは 2008 年に毒物として使用の制限がされた経緯がある。少なくとも修復の現場では使用を控えるべきである（図 101）。

ドデシル(ラウリル)硫酸ナトリウム
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$
 CAS-No. 151-21-3
 EC-No. 205-788-1
 RTECS WT1050000

EU規則(EC) No. 1272/2008による危険有害性表示


 H228 可燃性固体。
 H302 飲み込むと有害。
 H311 皮膚に接触すると有毒。
 H315 皮膚刺激。
 H318 重篤な眼の損傷。
 H335 呼吸器への刺激のおそれ。

ドデシル硫酸ナトリウム塩に起因する肺過敏症が発症し、疲労、倦怠感、痛みを伴う過敏性気道機能障害および肺アレルギーが生じたという報告がある。重篤なばく露症状は2年以上続くことがあり、自動車の排気ガス、香水、受動喫煙など、日常のさまざまな環境刺激によって症状が活性化することがある。

図 101

非イオン性界面活性剤を表に示す。ダウ・ケミカル社の製品である Ecosurf EH-3®、Ecosurf EH-6®、Ecosurf EH-9® はそれぞれ水に対して可溶であるもの、分散するもの、不溶である生分解性*の界面活性剤である。環境問題を考えると今後このような界面活性剤へ使用を切り替えた方がよいのかもしれない。Tween 20® という界面活性剤は酸化を促す過酸化物を生成するため、使用は控えるべきである（図 102）。

名称	構造	HLB
Ecosurf EH-3®	分岐アルコールPOE-POP	7.9
Pluronic P123®	アルコールPOE-POP	7-9
Brij L4®(Brij 30®)、Laureth 4	アルコールPOE	9.7
Ethomeen C-12®	PEG (2) コカミン	10
Ecosurf EH-6®	分岐アルコールPOE-POP	10.6
Tergitol 15-S-7®	2級アルコールPOEを参照	12.1
Laureth 8	アルコールPOE	12-13
Ecosurf EH-9®	分岐アルコールPOE-POP	12.5
Pluronic L64®	アルコールPOE-POP	12-18
Tergitol 15-S-9®	2級アルコールPOEを参照	13.3
Brij L23®(Brij 35®)	アルコールPOE	16.9
Brij S100®(Brij 700®)	アルコールPOE	18
Ethomeen C-25®	PEG (15) コカミン	19
Kolliph Hまたは P188®	アルコールPOE-POP	> 24

図 102

非イオン性界面活性剤を使用する上では、一般的な有機物とは異なり、温度の上昇に伴い水への溶解度が減少する点に注意しなければならない。非イオン性界面活性剤の水溶液がある一定の温度（曇点*）に達すると、界面活性剤が水から分離し水溶液が曇るといった現象が発生する。そのため、非イオン性界面活性剤を選ぶ際にはなるべく曇点の高いものを選び、加熱しないように心掛ける必要がある。もしも曇点が不明な場合は1%水溶液を用意して温度を上昇させて曇った温度を測定して確認することもできる（図 103）。

非イオン性水溶性界面活性剤の別の重要パラメータは、水への溶解度が温度にともなって低下することに関連がある。
T_{cp}「曇点」: この温度になると、界面活性剤溶液は濁る。
溶解度が低下し、界面活性剤が溶液から分離し始める。

界面活性剤	曇点、℃
ECOSURF EH-6®	40
ECOSURF EH-9®	61
LAURETH 8	70
BRIJ 35® または BRIJ L23®	> 100
PLURONIC L64®	58
BRIJ 700 (S100)®	約100
TRITON X100®	66
TERGITOL 15-S-7®	37

図 103

スペインのソフィア王妃芸術センターが出した論文には、Vulpex® という非常に強いアルカリ性の界面活性剤を油性塗料の文化財に使用したことによって脂肪酸を変性させてしまったという研究結果が報告されている（図 104）。

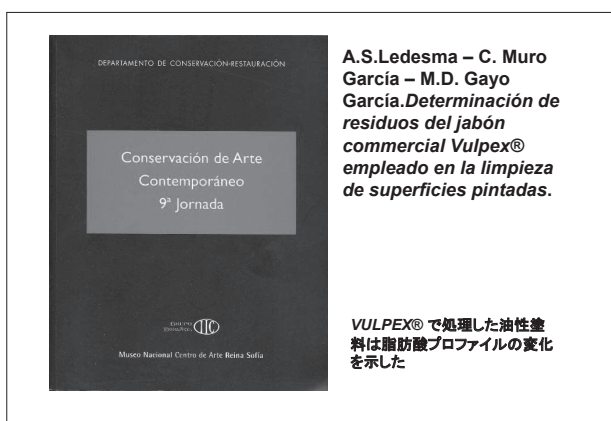


図 104

Contrad 2000® という非常にアルカリ性の強いキレート剤を含んだセッケン水がスペインやフランス、イギリスの修理現場で使用されている。従来は原子力発電所の掃除用として開発されたものであり、pH が高く高濃度であり、キレート剤も含むため使用後は良く洗浄する必要があるが、絵画表面のクリーニングに有効であるとしてイタリアでは広く使用されてしまっている。Contrad 2000® の他にも、修復現場での使用できる製品は多数存在するが、成分表示には記載のない化合物が添加されている場合があるため、使用前には pH と導電率を確かめておくとよい（図 105）。

Vulpexに限らない

イタリアが誇るヒーロー！
CONTRAD 2000®
「石鹼」水溶液
非常にアルカリ性が高く(pH 13.5)、キレート剤含有、そして...？

図 105

また、細菌が繁殖するリスクもあるが、界面活性剤として長らく唾液が使用されてきた。唾液は99%の水、微量のタンパク質*、酸、塩基、無機イオンで構成されている。カナダの科学者は人工的な唾液を調製し、唾液中に含まれる酵素ではなく、タンパク質であるムチンこそが強力な界面活性剤として働くことを突き止めている。人工唾液は簡単に調製することができる。徐々に加温し 35 - 37℃で使用するとよい。非常に低濃度であるため、クリーニングに使用したときの表面への残留は考慮する必要がない。キレート能を付与したい場合、0.1 - 0.2%のクエン酸ナトリウムのようなキレート剤を加えることも可能である。ただし含有物であるムチンはタンパク質であり腐敗しやすいため、冷凍庫で保管した方がよい。冷蔵の場合、2、3日で細菌が繁殖する（図 106）。

天然および人工の唾液

- 天然物質であり、99%が水。溶解している固形分 1%未満。非常に複雑な混合物：
タンパク質（酵素、グロブリン、アルブミン、ムチン）、酸（アスコルビン酸、乳酸、クエン酸、尿酸、フェノール）、塩基（アンモニア）、脂質（リン脂質、コレステロール）、無機イオン（ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、塩化物、リン酸塩）
- 人工的
脱イオン水、pHは特定のニーズに合わせて調整できる
 - 界面活性剤作用のみ: + 0.1~0.2%ムチン
 - 種やかなキレート作用も: + 0.1~0.2%クエン酸ナトリウム

図 106

2-3. 洗浄剤の作品への適用方法

水溶液、ゲル、エマルジョンなどの形態

ステップ3：水溶液の使用方法を考える

pH や導電率を調整した水溶液であっても、適切に水溶液を使用できなければ文化財を損傷させてしまう危険性がある。

文化財の表面状態（多孔質や透過性、濡れ性、化学的性質など）に基づいてクリーニングの手段を決定する必要がある（図 107）。

例えば、現代美術^{コンテンポラリーアート}の場合、ドライクリーニングでさえも難しい場合がある（図 108）。

調製した水溶液を綿棒やスポンジ、マイクロファイバー布を用いて行うクリーニングは単純ではあるが、処置後の拭き取りも行いやすい。欠点としては、水溶液の蒸発や表面上で拡散する点、文化財表面での接触時間が制限される点、および文化財内部に残留物が生じる可能性があるという点である。また、濡れ性が悪い場合もある（図 109）。

水系溶媒で処置をする場合の実践的アプローチ

3. 特定の表面に水性クリーニング溶液を塗布する最も効果的かつ配慮ある手段を考案する

選択は表面の物理的性質に基づく必要がある

気孔率
透過性
ぬれ性

および表面と表面下層の化学的性質（親水性/水溶性物質、pHに影響を受けやすい物質、イオン含有量...）

図 107

水系溶媒で処置をする場合の実践的アプローチ

3. 特定の表面に水性クリーニング溶液を塗布する最も効果的かつ配慮ある手段を考案する

√ 溶液をそのまま塗布（遊離型）

- ・ゲル型で
- ・硬質ゲルとして
- ・油中水型マクロエマルジョンとして。従来法（=低分子量界面活性剤を使用）
- ・油中水型ゲル化マクロエマルジョンとして
- ・油中水型粒子エマルジョンとして（シリコーン系）
- ・事前の疎水化処理と組み合わせて

または

表面への水の塗布のしかたとして十分に「安全な」方法はない。「ドライクリーニング」やその他の「機械的」処理（ダスティング、マイクロアスピレーション、静電気除去など）に限定する

図 108

水性クリーニング溶液をそのまま塗布

綿棒（塗布前にティッシュで余分な液体をとる）、濡らせた化粧用スポンジやマイクロファイバー布

主な利点	主な限界
塗布が簡単 除去（表面の）がシンプル	接触時間の制約 垂直水平拡散 表面下の残留物量が多い （ぬれが悪い）

図 109

3. ゲルの種類と性質

ゲルを使用する利点として、表面への水溶液の接触時間を長くすることができる点、局所的に水溶液を塗布することができる点が挙げられる。

表面の濡れ性を改善することも期待でき、表面下へ水溶液が拡散を抑える効果もある。厚塗りの絵具層や、筆跡の残る絵画表面に対しても、目の細かい柔らかな刷毛を用いてゲルを塗布することが可能である。

原則として、ゲルを用いたクリーニング方法は、その後に表面を洗浄する必要があるため、水に敏感な文化財には適用できない。また、ゲルには粘着性があるため、多孔質な表面ではうまく取り除くことができない可能性も考慮しなければならない。また、ゲル化剤によってはイオン性を示す場合もあり、表面のイオン濃度を増大させる恐れもある (図 110)。

ゲルの調製剤について、実用的な面から見て三つに分けた (図 111)。

3-1.*非架橋ゲル - セルロースエーテル、キサンタンガム

粘性液体であり、単に水とゲル化剤を混和してゲル化させて調製する。水溶液の粘度が上昇し攪拌が困難となるため、機械による攪拌を推奨する。ゲル化剤として非イオン性であるセルロースエーテルがこれまで用いられてきており、pH、導電率を変えることなく、ゲルの調製が可能である。セルロースエーテルであるメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースはとても粘着性が高いため、粘着性の低いヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウムを使用することが多い。ただし、カルボキシメチルセルロースナトリウムはイオン性化合物である。ゲルの安定性に少し問題があるため、非イオン性の物質で、水平な状態で作業ができる場合の限定的な用途にしか使用しない (図 112)。

*この物質は本来は化学的には「ゲル」ではなく「粘性液体」とすべきであるが、欧米では「gel (ジェル)」は粘性液体を含む。本報告書では、クレモネージ氏の分類に従い、このグループを『ゲル』として扱う。

ヒドロキシプロピルセルロース (HPC) である Klucel® をゲル化剤としたときの水溶液の濃度と粘度の関係をグラフにしたものを示す。Klucel® は分子量ごとに商品化されており、粘度の高いゲルを調製したい場合 G、M、H をゲル化剤として使用する必要がある。J、L、E のタイプは接着剤としての使用が想定されている。H

ゲル化型水性クリーニング溶液の塗布	
「直接」ゲル化物質 (多糖類系)、非イオン性またはイオン性 塩基による化学的中和が必要な物質、イオン性 (ポリアクリル酸系)	
主な利点	主な限界
より正確で局所的な塗布が可能 表面全体のぬれ性が向上 下方 (垂直) 拡散 塗布時間を長くできる 複雑な表面 (絵具の厚塗り、筆使いなど) への作用が効果的になる	基本: 水での洗浄によるゲルの除去 (表面に適合性はあるか?) ほとんどの場合: 粘着性 表面の残留物の残留性が高い可能性がある 場合によって: イオン濃度の増大

図 110

ゲル化剤 3大分類:	
➔	1. 非架橋ゲル 「直接ゲル」。物質が液体に溶解するにつれて粘度が増す 例: 非イオン性セルロースエーテル類
	2. 化学架橋ゲル 「化学的」活性化が必要なゲル。塩基による中和反応又は架橋 例: キサンタンガム、ポリアクリル酸誘導体
	3. 物理架橋ゲル 「物理的」な活性化が必要なゲル。加熱/冷却サイクル 例: アガロース、ジェランガム

図 111

1. 非架橋ゲル
導電率とpHは変更しないこと。
メチルセルロース MC (METHYLAN®, GLUTOFIX®, METHOCEL®...)
ヒドロキシエチルセルロース HEC (TYLOSE®)
ヒドロキシプロピルセルロース HPC (KLUCEL®)
多様な製品を入手できる。親水性/親油性も、溶解度もさまざまなものがある。 通常、2~10 g/100 ml
カルボキシメチルセルロースナトリウム (NaCMC) は、唯一のイオン性誘導体

図 112

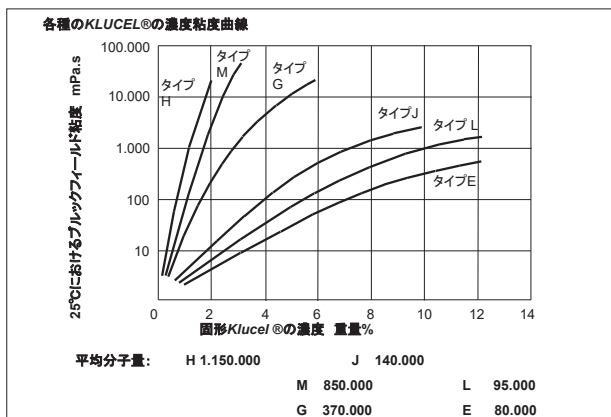


図 113

をゲル化剤として使用した場合、2%以下で高粘度のゲルを調製することができるため、少量の使用で済むことから、クリーニング後の洗浄がしやすい（図 113）。

次に、多糖類のキサンタンガムである。食品分野で使用されており、修復の分野では、純度の高い Vanzan® NF-C を用いて 3% のゲルを調製するとよいだろう。イオン性物質であり弱い酸性を示すため、pH や導電率の調整には注意が必要ではあるが、粘着性が少し低いと、セルロースエーテルよりはクリーニング後の除去が容易である。酸性度も非常に低い。また、擬塑性（チキソトロピー*）という、力を加えると流動的になり、逆に力を与えないでいると形状を保つような性質がある。キサンタンガムは生物の発酵によって得られる化合物であり、生分解性があるため、調製してから 2、3 日以内で使い切る必要がある（図 114）。

2wt% の Klucel® G、5wt% の Klucel® H、3wt% の Vanzan® NF-C を比較すると、Vanzan® NF-C は粘着性が低くアニオン性を示す。Klucel® は粘着性があるが、非イオン性であるため、導電率を考慮する必要がない。これらは場面に応じて使い分けるとよい（図 115）。

3-2. 化学架橋ゲル - ポリアクリル酸誘導体 (Carbopol® Ultrez 21、Pemulen™ TR-2)

次に 2 の化学反応を利用するゲル化剤について示す。3-1 のゲル化剤と異なり、3-2 のゲルは単純に混和するだけでは調製できず、塩基による中和*反応を必要とする（図 116）。

このゲル化剤にはポリアクリル酸誘導体が該当し、Carbopol® Ultrez 21 や Pemulen™ TR-2 として市販されている。酸性のイオン性化合物であり、ゲル化させるには塩基が必要である。低濃度で高い粘度のゲルを調製することができ、加える塩基量を変化させることで、pH の調整が可能である。生分解性はあまりなく、文化財表面に粘着しにくい。化粧品業界でよく使われている。

ポリアクリル酸誘導体は、図 118 のような構造式を持つ高分子材料で、高分子化して通常はコイルで巻いたような球状になっている。多くの酸性のカルボキシ基を持っているため、水に溶解はしないものの少し膨潤する。ここに塩基を加えると高分子鎖中のカルボキシ基が中和され負電荷を帯び、凝集していた高分子鎖がほどけ、溶解する。その結果、強力なゲル化剤として働くようになる（図 117、118）。

2. 化学架橋ゲル - キサンタンガム

細菌が産生する天然のキサンタンガム多糖類。イオン性（酸性）ゲル化物質

VANZAN NF-C®: 一般に約 3 g/100 ml

擬塑性(チキソトロピック): 表面での作業が容易

セルロースエーテルより粘着性が低く、表面からの除去が容易

粘度が高温まで安定

水溶液の導電率を高める。pHをわずかに変化させることがある

生分解を受けやすい

図 114

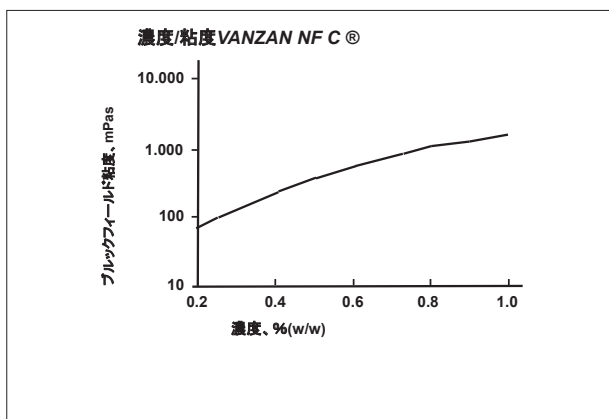


図 115

ゲル化剤。3大分類:

1. 非架橋ゲル
「直接ゲル」。物質が液体に溶解するにつれて粘度が増す
例: 非イオン性セルロースエーテル類
- ➡ 2. 化学架橋ゲル
「化学的」活性化が必要なゲル。塩基による中和反応又は架橋
例: キサンタンガム、ポリアクリル酸誘導体
3. 物理架橋ゲル
「物理的」な活性化が必要なゲル。加熱/冷却サイクル
例: アガロース、ジェランガム

図 116

ポリアクリル酸誘導体

各種の CARBOPOL® および PEMULEN®。純粋なポリアクリル酸から製造されるもののほか、ポリアクリレートが含まれるものもある (CARBOPOL ULTREZ 21® および PEMULEN TR2® は親水性が高く、ゲル化性が低く、乳化性が高い)

イオン性酸性ポリマー。ゲル化するには塩基が必要

低濃度(1%)でも非常に高粘度のゲルを生成

塩基の添加量を変えるだけで、各種の pH でゲルが得られる。

生分解に対する安定性に優れる

図 117

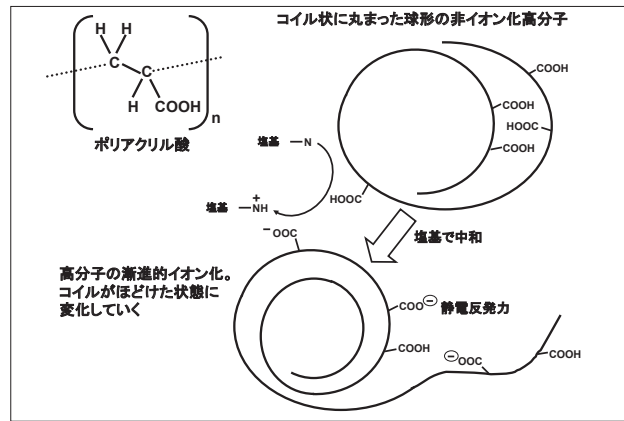


図 118

保存修復専門家が中和に使用する塩基はいくつか存在する。トリエタノールアミンは水に可溶性な弱い塩基であり、毒性もあまりない。pH 5 から 10 のゲルを調製することができる。脂肪族*エトキシ化アミンである Ethomeen® C-12 も塩基ではあるが、水のみでのゲルには用いず、有機溶媒と水系媒体を併用する溶媒界面活性剤ゲルの調製に用いることを推奨する。

水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアなどの無機塩基も塩基として使えるが、アンモニアに関しては揮発性があるため調製したゲルは 2、3 日で不安定になる。

ドイツの化学者であるゲルハルト・バニク (Gerhard BANIK) 氏は、紙へのゲルの適用に関して研究を行っており、トリエタノールアミンを用いたゲルは紙を褪色させてしまったと報告している。この結果はトリエタノールアミンが紙面上に残留したことに起因すると推測している。クリーニングの際は、養生紙などを無機塩基由来のゲルと文化財の間に挟み込み、直接塗布しないことを推奨する。水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような強塩基を使用した場合、緩衝範囲が pH 4 - 7 であるゲルを調製できるという利点がある。pH 8 の Carbopol® Ultrez 21 ゲルを調製したい場合は、トリエタノールアミンを使用すればよい (図 119)。

ポリアクリル酸誘導体中和用塩基

- ・トリエタノールアミン ⇒ 酸性、中性、またはアルカリ性の水性ゲル、pH 5~10
- ・脂肪族エトキシ化アミン (ETHOMEEN®) ⇒ 水性ゲル用ではない。有機溶剤との併用でのみ、溶剤界面活性剤ゲルを調製(ウォルバースの溶剤ゲル)
- ・無機水酸化物 (ナトリウム、カリウム、アンモニウム) ⇒ 水性ゲルは紙の処理にも向いている(G. BANIK)。揮発性アンモニアによる経時的不安定性が若干ある。

強塩基(水酸化ナトリウムと水酸化カリウム)性のゲルはpH 4~7で緩衝される

図 119

1 g 当たりの pH 7 の Carbopol® Ultrez 21 ゲルを調製する場合に必要な塩基の量を表に示した (図 120)。

次のグラフでは、0.5wt% の Carbopol® Ultrez 21 水中分散液の粘度と pH の関係を示した。セルロースエーテル、キサンタンガムは、ほぼ中性なため pH の影響を受けず粘度と濃度は正の相関を示す。ポリアクリル酸誘導体は酸性であるため粘度は pH の影響を受ける。

酸性条件下では中和反応が発生しないため、非常に粘度が低い。pH が上昇すると、粘度は急激に上昇し、pH 5.5 で粘度は最大となる (図 121)。

正確に中和 (= pH 7) するあらゆるタイプの CARBOPOL® と PEMULEN® ポリマーを用いる

部(重量):	
CARBOPOL® / PEMULEN®	中和塩基
1	(TEA) 1.5
1	(NaOH 18%) 2.3
1	(アンモニア 28%) 0.7
1	(KOH 18%) 2.7
1	(TRIS 40%) 3.3

Neutralizing Carbopol® and Pemulen™ Polymers in Aqueous and Hydroalcoholic Systems. Technical Bulletin TDS-237, The Lubrizol Corporation, 2012

図 120

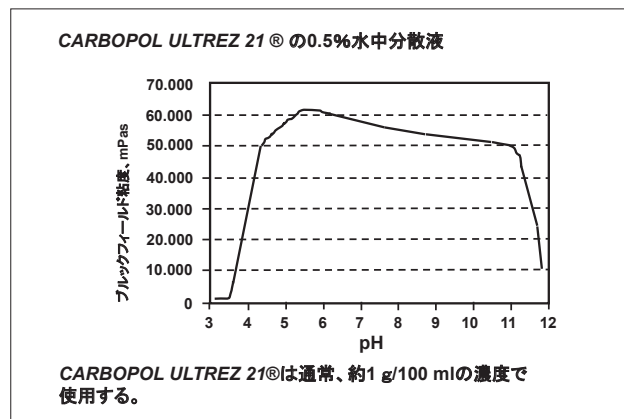


図 121

Carbopol® Ultrez 21 ゲルと相性の良くない文化財として、表面が酸性であるもの、高いイオン性のもの、そして特定の金属イオンを有するものが挙げられる。文化財表面が酸性であるとゲルが分解し、内包していた水溶液の流出が起こりうる例として、膠やゼラチンなどが大量にある表面が挙げられる。

また、カルシウムイオンやマグネシウムイオン、アルミニウムイオンはポリマーを架橋させ、硬質なゲルを形成してしまうため、水溶液がゲルと分離してしまう恐れがある（図 122）。

Carbopol® Ultrez 21 ゲルは、水に Carbopol® Ultrez 21 を分散させた後に、塩基を加え攪拌することで得られる。酸性を示しているが、電極が壊れてしまうため pH メータを使用してはいけない。Carbopol® Ultrez 21 は粘着性が低く除去しやすい。Carbopol® Ultrez 21 ゲルの他に、架橋密度の異なる Pemulen™ TR-2 ゲルも同様に調製することができる。Pemulen™ TR-2 ゲルは粘度が高く、流動性がある。

これらのゲルを使用した場合、塗布後に表面を洗浄する必要がある。次に説明する硬質ゲルはその必要がない（図 123）。

3-3. 物理架橋ゲル - アガロース、ジェランガム

加熱および冷却という物理的な作用を必要とするゲルとして、多糖類を中心とした熱可塑性ゲル*が該当する（図 124）。

粘度の高い熱可塑性ゲルを硬質ゲルという。硬質ゲルの厚さや濃度を変えることによって、保水量を変化させることができる（図 125）。

ポリアクリレート(CARBOPOL®, PEMULEN®)のゲルと相性が良くないもの。

酸性表面
高イオン性表面
可溶性のCa²⁺、Mg²⁺、Al³⁺イオン

ゲルが分解し、遊離した液体が出てくる

図 122

水系溶媒で処置をする場合の実践的アプローチ

3. 特定の表面に水性クリーニング溶液を塗布する最も効果的かつ配慮ある手段を考案する

- ・溶液をそのまま塗付(遊離型)
- ・ゲル型で

√硬質ゲルとして

- ・油中水型マクロエマルジョンとして。従来法(=低分子界面活性剤を使用)
- ・油中水型ゲル化マクロエマルジョンとして
- ・油中水型粒子エマルジョンとして(シリコン系)
- ・事前の疎水化処理と組み合わせて

または

表面への水の塗布のしかたとして十分に「安全な」方法はない。「ドライクリーニング」やその他の「機械的」処理(ダस्टイング、マイクロアスピレーション、静電気除去など)に限定する

図 123

ゲル化剤 3大分類:

1. 非架橋ゲル
"直接ゲル"。物質が液体に溶解するにつれて粘度が増す
例:非イオン性セルロースエーテル類
2. 化学架橋ゲル
「化学的」活性化が必要なゲル。塩基による中和反応又は架橋
例:キサンタンガム、ポリアクリル酸誘導体
- ⇒ 3. 物理架橋ゲル
「物理的」な活性化が必要なゲル。加熱/冷却サイクル
例:アガロース、ジェランガム

図 124

硬質ゲル水性クリーニング溶液の塗布

熱可逆性ゲル物質、多糖類系、イオン性が一般的(寒天)
寒天: 2~5%水溶液。

塗布形態:

- 予め成形した硬質パッド
- 半固体状コーティング
- 微細な研削粒子

主な利点	主な限界	
通常、処理後の除去は不要 保水性が高い	既製のゲル: 表面が完全に平らでなければならぬ	半固体状ゲル: 塗布時の温度 粘着性が高い

図 125

寒天（アガー）は海藻類から得られるゲルである。中性であるゲル形成能を有する成分のアガロースと、イオン性である硫酸基を有するアガロペクチンから構成される。アガロースゲルは寒天（アガー）からアガロペクチンを除去したものであり、非常に高価である。文化財表面の pH や導電率を測定するときのみ使用し、通常の処置においては寒天（アガー）を使用する。

一方、Phytigel® や KELCOGEL® などのジェランガムは、紙の処置に使用されることが多く、ゲル化させるにはカルシウムイオンが必要である（図 126）。

寒天（アガー）やアガロースは熱可逆性ゲルであり、流動性を失った後でも加熱すると再び流動化するが、ジェランガムからできたゲルは、カルシウムイオンによって架橋しているため、熱可逆性を示さない。水に寒天（アガー）を加えただけでは分散しているだけであるが、85℃以上に加熱するとゲルを形成する高分子鎖がほどけ、ランダムコイルとして水に溶解するようになる。ランダムコイル状態から冷却すると、高分子鎖が二重らせん構造を形成し、架橋した状態に変化する。吸水し、約 30℃まで冷却すると固体になる（図 127）。

アガロースゲルは、濃度の異なるゲルを使い分けている。通常は 2 - 5% のものを使用するが、紙や表面状態が繊細なものは 6 - 8% のものも使用する。アガロースと寒天（アガー）のゲル形成能は異なっていて、アガロースの方が高い。寒天（アガー）はゲル化しないアガロペクチンが含まれているので半分くらいの性能である。電子レンジによる加熱での調製を推奨するが、時間をかければ湯煎でも可能である。溶解後、室温まで冷ますと硬質ゲルになる。完全に冷める前の 45 - 50℃ の流動性のある状態で流しこめば、平面でない立体的な文化財などに使用することができ、濃度の大きいゲルは、硬質ゲルとして紙などの平面状の文化財に使用している（図 128）。

顕微鏡で 1.5wt% の天然の寒天（アガー）を観察すると、同じ濃度に精製された市販品に比べて孔が大きいことがわかる。4wt% まで濃度を上げると、毛細管現象を起こすような孔の大きさになる。

研究会発表のスライドに写真を掲載しているが、硬質ゲルは、文化財に与える水の量をコントロールしたい場合に使用する。

イタリアでは 2003 年ごろから寒天（アガー）ゲルが使われるようになり、リチャード・ウォルバース（Richard WOLBERS）氏にワークショップを依頼し、私はその後

「硬質ゲル」調製用の多糖類ゲル化剤

アガロース: 直鎖状の非イオン性中性ポリマー。ガラクトースからなる

寒天: 紅藻類の藻から抽出された、複雑な構造をもつ多糖類
2種類の高分子からなる:
・ゲル化する中性成分:アガロース
・硫酸化された非ゲル化成分:アガロペクチン

ジェランガム (PHYTAGEL®, KELCOGEL®)
各種の糖からなる多糖類。イオン性。ゲル化にはカルシウムイオンが必要。

図 126

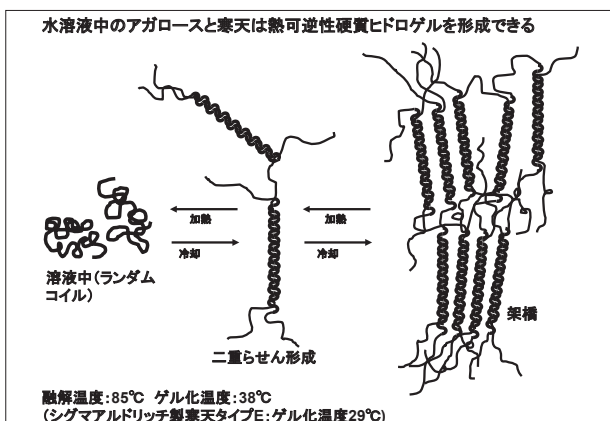


図 127

アガロース/寒天。
100 ml の脱イオン水 + 2~5 g の寒天またはアガロースを電子レンジ*で 20~60 秒間処理。その後、

溶液を室温まで放冷し、「硬質ゲル」を形成させる。平らな面用

半固形状態の流動性の残る状態まで冷却。それからオブジェクト上でブラシがけする

*代替法: 湯煎で、沸騰水中に15分間おく

図 128

市販の寒天 (A) 天然の寒天 (B) 1.5% (w/v) 寒天溶液

孔はかなり大きい。4%では、毛細管現象を促すのに十分な程度に小さくなる

S. Yarnpakdeea, S. Benjakulb, P. Kingwascharapongb. Physico-chemical and gel properties of agar from *Gracilaria tenuistipitata* from the lake of Songkhla, Thailand. Food Hydrocolloids, Volume 51, October 2015, pp 217-226

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15002052>

図 129

から寒天（アガー）を使用したクリーニングの検討を始めた。例えば、石膏像を構成する石膏の主成分は硫酸カルシウムであり、難溶ではあるものの水に溶解するため、水を用いた通常の処置が難しい。半固体状のゲルを使うことで、水の量を調整することができた。ゲルの残留は科学分析によって、ほとんど残留しないことが判明し、石膏のような多孔質に対しても有効であることが分かった。また、注射器を使ってクリーニングスティックのような使用もできるし、パルメザンチーズのように削って使うことで、ドライクリーニングのような処置を行うこともできる。現代美術コンテンポラリーアートのような文化財には非常に有効であると考えられる。ただし、寒天（アガー）ゲルは冷蔵保管しても5日程度でカビが生えてしまうため、2、3日以内に使う必要がある（図129）。

ジェランガムの場合、0.4 g/Lの酢酸カルシウムを添加し、約2%の濃度でよく調製している。寒天（アガー）ゲルとは異なり、ジェランガムゲルは熱可逆性を示さないが非常に透明であり、柔軟でもある。

透明であるためカビの処置には向いており、柔軟であるため寒天（アガー）ゲルより大きなサイズでハンドリングできる。そのためきわ付き（水染み）の処置なども可能となる（図130）。

3-4. 防腐剤*

今回紹介したゲルは程度の差はあれ、全て生分解性を持つため保存性が悪い。そこで2-3ヶ月保存したい場合は防腐剤を加える必要がある。

数年前に報告された研究では、防腐剤として0.1 g/Lソルビン酸カリウム水溶液を添加すると、ゼラチンベースのゲルの保存に効果的だとされている。ただし、ソルビン酸カリウムは塩えんであるため、導電率を増大させてしまう点については注意が必要である（図131, 132）。

イオン性の低い防腐剤もあり、NIPAGIN という商品名で市販されている。ソルビン酸カリウム同様、0.1wt%水溶液として使用し、より中性で低い導電率を示す。

ただし、日本では分からないが、ヨーロッパでは2020年頃から制限がかかる物質である（図133）。

硬質ゲル水性クリーニング溶液の塗布

高い柔軟性と透明性が必要なら（紙の処理など）、別のポリマーが好ましい：
ジェランガム: PHYTAGEL®, KELCOGEL CG-LA®
通常、2 g/100 ml
Ca²⁺イオンが必要: 0.4 g/L 酢酸カルシウム

これは熱可逆性ゲルではない

図130

水溶液はすべて、微生物の成長を助ける可能性がある。
長期保存と適時使用を行うには：

- 水溶液は、清潔なガラス器具かプラスチック器具を用いて、新鮮な脱塩水から調製する必要がある。
- 汚染を避ける際、慎重に取り扱う。
- 防腐剤の添加は溶液の保護に有効。
最も有効：ソルビン酸カリウム、0.1~1% (w/v)。
注意：これは塩。イオン性成分なので、全体的なイオン濃度に寄与する
- 熱と湿気は生分解を加速させる。冷蔵は生分解を遅らせるが、防げない

そのままの溶媒・ゲル型の溶媒、溶媒-界面活性剤ゲル、エマルション（特にw/o型）では、通常は、長期保存と適時使用のために防腐剤を添加する必要はない。

図131

ソルビン酸カリウム
(2,4-ヘキサジエン酸カリウム塩)
CAS No.

CC=CC=CC(=O)[O-].[K+]

ソルビン酸カリウム溶液:	pH	導電率
0.1 g/100 ml	8.1	890 μS/cm
1 g/100 ml	8.3	6.2 mS/cm

図132

わずかにイオン性の防腐剤:

メチルバラベン(NIPAGIN M®, p-ヒドロキシ安息香酸メチル)
CAS No.

COC(=O)C1=CC=C(O)C=C1

水に難溶。0.1% (w/v) で使用

0.1% 溶液: pH 6.9, 導電率 10 μS/cm

図133

3-5. 除去用溶液の調製

試料のクリーニングのために調製した水溶液に含まれる物質は揮発性でないことが多い。つまり、残留物が表面に残る可能性がある。しかし、pH と導電率が適当ではないために純水でクリーニングすることはできず、クリーニング溶液に含まれていた塩を取り除く水溶液（以降、除去用溶液）が別に必要である。この問題を解決するには、揮発性塩の水溶液を除去用溶液として使用すれば良い。揮発性の塩とは、固体状態から気体状態に変化（昇華*）する塩のことであり、炭酸水素アンモニウムなどが挙げられる（図 134）。

揮発性の高い塩ほど高い蒸気圧*を有する。修復の現場においてもよく使われるシクロドデカンや酢酸アンモニウムよりも、炭酸水素アンモニウムという化合物は非常に揮発性が高い（図 135）。

炭酸水素アンモニウム水溶液を得るには二通りの方法が考えられる。

一つ目は、市販の炭酸水素アンモニウムを水に溶解させて水溶液にする方法である。しかしこの場合、得られる水溶液の pH は約 7-8 と高く、pH 6 程度のクエン酸水溶液をクリーニング溶液に使用した後に用いることはできない。

二つ目の方法は、炭酸水素アンモニウム水溶液を水酸化アンモニウムと炭酸水から調製する方法である。水酸化アンモニウムとはアンモニア水のことであり、市販されている 20% のアンモニア水溶液 1 mL を純水で希釈し 100 mL としたもの、炭酸水は、二酸化炭素ポンペを水中でバブリングすることで用意する（図 136）。

酸性よりの除去用溶液を調製する場合は、目的の pH になるまで炭酸水にアンモニア水を少しずつ加える。中性寄りからアルカリ寄りの除去用溶液の場合は、アンモニア水に対して、炭酸水を加えて調製すればよい。調製後、導電率の調整も重要である。

このようにして得られた水溶液は冷蔵保管で 1 週間から 10 日間保存可能である（図 137）。

水性除去 - 水性処理後に表面をクリーニングして残留物（塩、界面活性剤、ゲル化物質など）を除去する。
純水は適さない： pHと導電率が適切でない

クリーニング剤除去用の溶液を調製する条件

- 適切なpH (=イオン化しない)
- 適切な導電率 (=等張性)

「揮発性塩」を使う

炭酸水素アンモニウム (NH_4HCO_3)

図 134

固体	蒸気圧 (25°C, mmHg)	
炭酸水素アンモニウム	58.9	↑ 揮発性
酢酸アンモニウム	13.9	
シクロドデカン	0.029	
液体		
エタノール	60.8	↑ 揮発性
水	22.8	

図 135

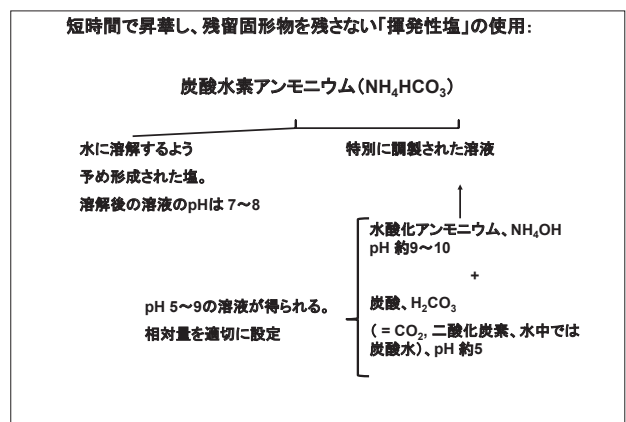


図 136

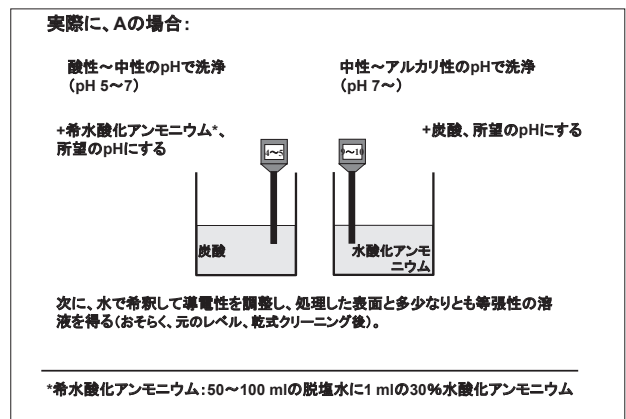


図 137

4. エマルションの種類と性質

硬質ゲルを用いたクリーニングが効果的でない場合、エマルションを使用することを考える（図 138）

互いに混ざらない二つの液体（水と、水に混ざらない溶液）を攪拌したとき、図のように二つの液体が互いに分散した状態になる。この状態は、攪拌によって与えられているエネルギーがあるため保たれており、エネルギーの供給（攪拌）が止まると、二つの水溶液はまた分離してしまう（図 139）。

この状態を安定化させるには、液滴を覆い安定化させる第三の成分が必要となる。

第三の成分として、一つ目は先述したように、界面活性剤を加えることである。古くから行われている方法で、ミセルの形成により、安定化させることが可能である。二つ目は、ポリマーの添加である。ポリマーエマルション*といい、界面活性剤を使用することなくエマルションの生成が可能である。三つ目は、個体粒子の添加である。得られるエマルションは粒子エマルション、またはピッカリングエマルションという。どの添加物も修復の現場において使用可能である（図 140）。

エマルションは分散相の液滴のサイズで分類することができる。ミキサーのような簡単な器具でエマルションを生成すると、分散相の大きいマクロエマルションしか生成することができない。

他の方法の場合、マイクロエマルションやナノエマルションを作ることができる。

マイクロエマルションやナノエマルションを生成したい場合は、第四の成分として共溶媒や共活性剤の添加が必要となる。共活性剤の場合、大量の界面活性剤が必要になるため、多孔質の表面においては洗浄と残留物という問題が生じる。

そのため、修復や科学の分野で、マクロエマルションの使用を好む専門家とマイクロエマルションあるいはナノエマルションを好む専門家が存在する。私はマイクロエマルションやナノエマルションは、残留物の問題があるため使用しない。もしマイクロエマルションやナノエマルションを生成したい場合、水溶液に対して 30 - 35% の濃度分という大量の界面活性剤が必要になってしまう。今後研究が進めば、界面活性剤の量を減らしながら分散相の液滴サイズを小さくすることも可能になるかもしれない（図 141）。

水系溶媒で処置をする場合の実践的アプローチ

3. 特定の表面に水性クリーニング溶液を塗布する最も効果的かつ配慮ある手段を考案する

- ・溶液をそのまま塗布（遊離型）
- ・ゲル型で
- ・硬質ゲルとして
- ✓ 油中水型マクロエマルションとして。従来法（=低分子量界面活性剤を使用）
- ・油中水型ゲル化マクロエマルションとして
- ・油中水型粒子エマルションとして（シリコン系）
- ・事前の疎水化処理と組み合わせて

または

表面への水の塗布のしかたとして十分に「安全な」方法はない、「ドライクリーニング」やその他の「機械的」処理（ダस्टイング、マイクロアスピレーション、静電気除去など）に限定する

図 138

2種類の非混和性液体（すなわち水と油）は、攪拌によって相互分散し、不安定な状態になる。

この状態がエネルギー的に好ましい

エネルギー（=攪拌）が止まったとたんに、分散相の液滴の合体は相分離する。

図 139

ただし、「第三の成分」を挿入することでエマルションを生成し、安定な状態を作り出すことができる。3通りの安定化の仕方とは：

○「第三の成分」

1. 低分子量界面活性剤を使用する → 「通常の」エマルション
2. 乳化ポリマー（=高分子量分子） → 「界面活性剤不使用の」つまりポリマーエマルションを使用する。
3. 「粒子」 → 粒子乳剤またはピッカリング乳剤を使用する

図 140

分散相の「液滴」サイズでエマルションの種類が決まる

- ・マクロエマルション > 1000 nm
- ・マイクロエマルション 10~100 nm
- ・ナノエマルション 2~5 nm

ただし、これらの場合も以下は必要：

- ・一定量の共溶媒または共界面活性剤：
 - 親油性（0-4以上の炭素鎖）のある極性溶媒（アルコール）
- ・大量の界面活性剤。
 - 洗浄と残留物の問題

図 141

4-1. 油中水型マクロエマルジョン

油中水型のマクロエマルジョンを生成するには、約10%の水と約90%の炭化水素、親油性の界面活性剤 (HLB 値：9 - 10) が必要となる (図 142)。

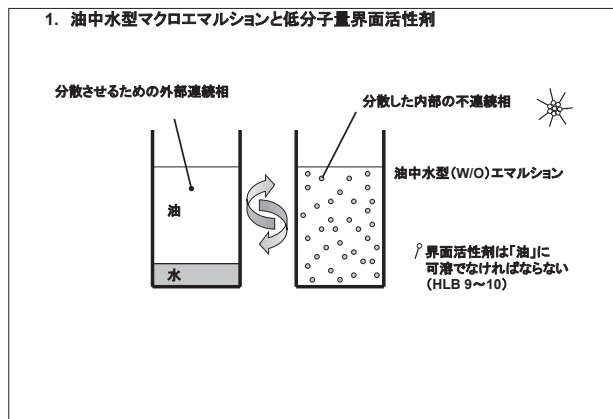


図 142

図 143 に作り方、図 144 に使用する界面活性剤の説明を示す (図 143, 144)。

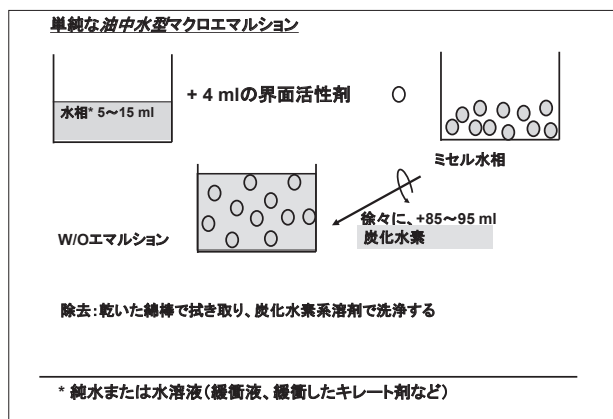


図 143

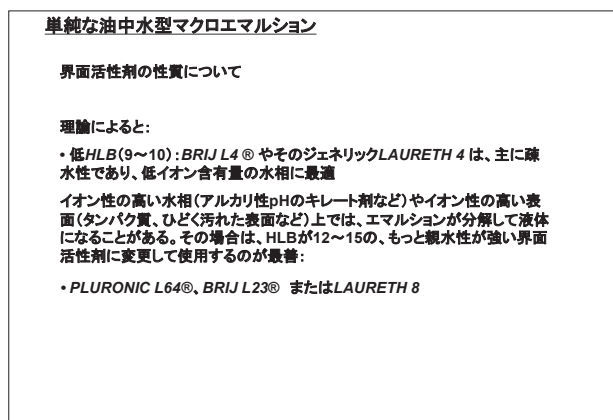


図 144

親水性の汚れが存在した場合、汚れを取り除くために水が必要となるが、文化財表面が水に対して敏感であるとき、多量の水の使用は危険である。このようなケースでは油中水型エマルジョンの使用が有効である。水相を核としたミセルは文化財表面に接触すると部分的に分解し、水溶液が作用する。ミセルはその後、水相を保持したまま表面から離れるため、試料表面に作用することなく汚れのみを取り除くことが可能である。ミクロに見ると洗浄は水ではなく、炭化水素で行われていることになる。このような処置方法は、金箔などの箔押しのクリーニングに適している (図 145)。

期待した洗浄効果がなかった場合、水溶液の量を増やしてエマルジョンを微調整することが可能である。水溶液の量は全体の3割を超えないように注意し、二層が分離しないよう維持する。

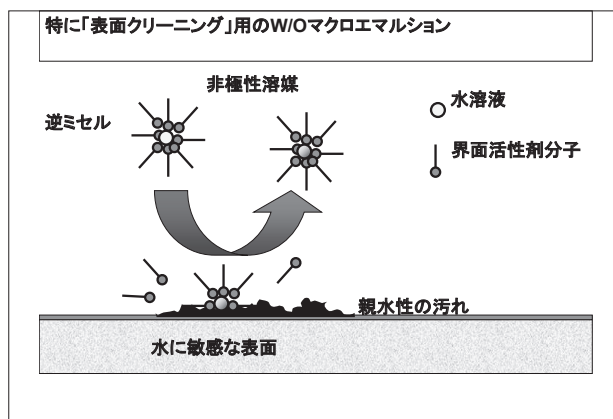


図 145

エマルション作成後の微調整には、水相の量の他にキレート剤の添加が可能である。このとき、エマルションと同じ pH に調整したキレート剤溶液を用意する。しかし、エマルションの pH に関しては、既に含ませていた緩衝溶液の作用により後から調整することが難しいため、全体の pH を変えたい場合はエマルションを新たに作製する必要がある（図 146）。

4-2. 油中水型ゲル化エマルション

エマルション自体の化学的安定性については問題ないが、それを表面に塗布した際に二層に分離してしまうことがある。その場合は、ゲル型エマルションを使用した方がよい（図 147）。

油中水型のゲル化マクロエマルション、単にゲル化エマルションと言うことが多いが、ゲル化している部分は水相部分ではなく、炭化水素部分である。キサンタンガムやセルロース系のゲルは親水性であるため、油中水型のゲル化マクロエマルションとして使用できない。非極性溶媒に適したゲル化剤を用いる必要がある（図 148）。

ゲル化エマルションは、ウォルバース氏が考案したゲルである。溶媒界面活性剤ゲルのゲル化剤である Ethomeen® C-12 に有機溶媒を加え、ゲル化させた後、水溶液を加えエマルションを生成する。Ethomeen® C-12 ゲルを作成するには、必ずこの順番で作業する必要がある。

具体的には、8 mL の炭化水素、例えばイソオクタンのような純粋な溶媒のみ、あるいは Shellsol® D 40 のような混合物に対して、2 g の Carbopol® Ultrez 21 を加え、十分に分散させる。そして、14 mL の Ethomeen® C-12 を加えた後に、2、3 滴の水を加え、一日静置すると均一なゲルが得られる。

以下、ゲル調製時の注意事項である。Carbopol® Ultrez 21 は吸水性があり、空気中から湿気を吸い込み固くなってしまうため、Carbopol® Ultrez 21 の品質管理は非常に重要である。Carbopol® Ultrez 21 の使用の際には、細かい粉末であることを確認しておく必要がある。次に、Ethomeen® C-12 については常に室温で使用しなければならない。水溶液の温度が低すぎる場合、乳化性を失ってしまう。

また、調製したゲルを保存するときは遮光する必要がある。時間の経過に伴いこのゲルは硬化する傾向があり、数か月経過するとゴムのようになってしまう。

そのため、短期間に使いきれないのであれば大量に調製しない方がよい（図 149）。

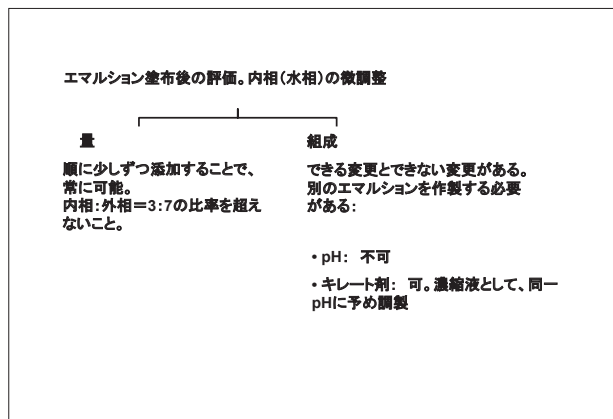


図 146

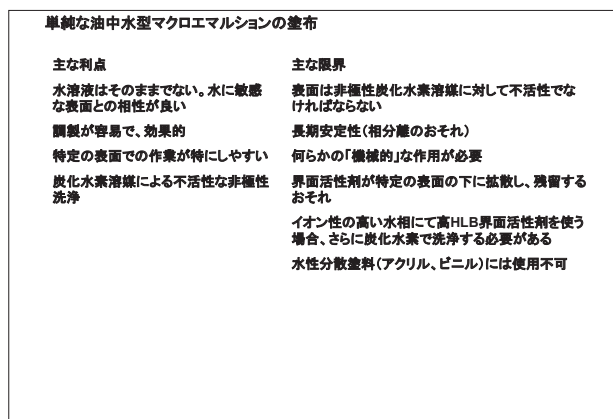


図 147

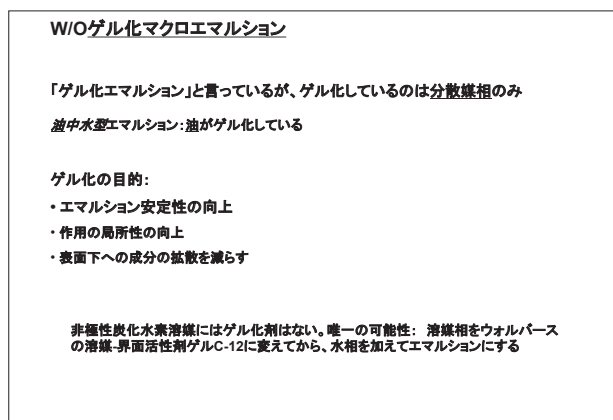


図 148

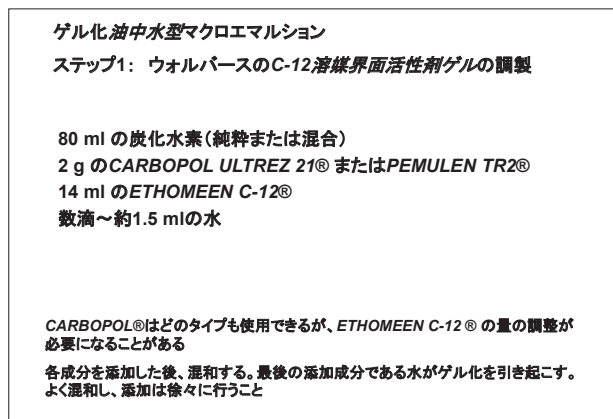


図 149

適切な水溶液の量やキレート剤の有無について模索するために、何度もゲルを調製するのは、手間がかかるため、あらかじめ、10 g のゲルを別々に取っておくとよい。各ゲルに対して 1 g の界面活性剤を混ぜた水溶液 1 g を添加する。このエマルジョンによく使われる界面活性剤は BRIJ L4 や RAULETH4 であり、どちらも同じ化合物である (図 150)。

エマルジョンは筆で文化財表面に塗布し、乾いた綿棒で取り除き、炭化水素を使って 2、3 回洗浄する。洗浄後、文化財表面に触れ、粘つきを感じるようであれば、少し極性の高い溶媒を使用する。最終手段として、炭化水素に少し酸を加えたもので洗浄するとよい。また、期待するような効果が得られなかった場合は、使用するエマルジョンを見直した方が良くかもしれない (図 151-154)。

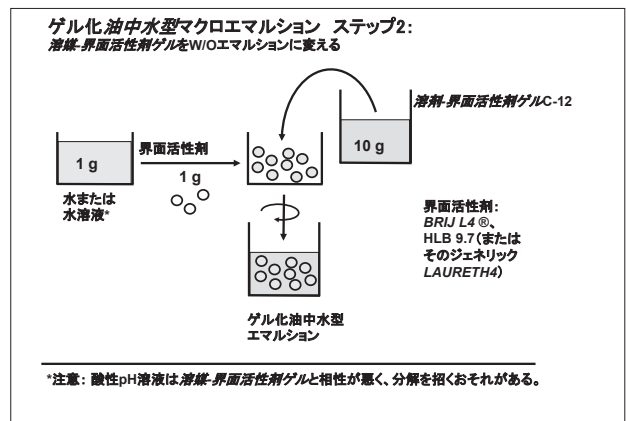


図 150

ゲル化油中水型マクロエマルジョン
 塗布

- ・表面に塗布したら、静置し時折柔らかいブラシにて穏やかに混ぜる。
- ・乾いた綿棒で慎重に除去した後、揮発性が高すぎない炭化水素系溶媒で洗浄する(揮性を足す必要があるかどうか評価する。例えば、10~20%アセトン含有炭化水素溶液)。

結果を評価する。不満な場合: 新しいエマルジョンを調製すべきか、試したものを微調整できるか?

図 151

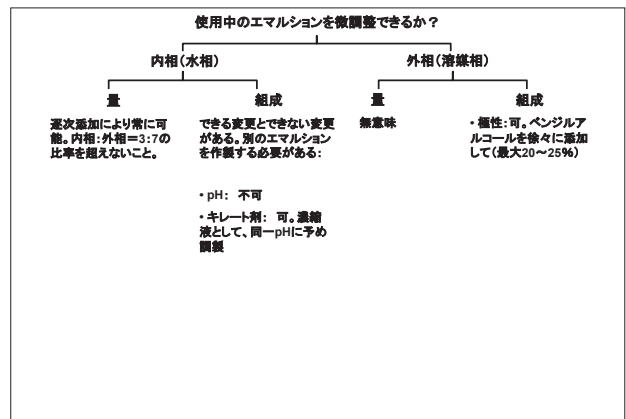


図 152

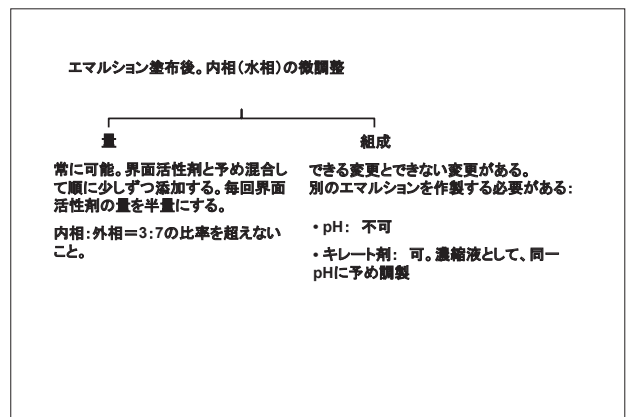


図 153

4-3. 油中水型粒子（ピッカリング）

エマルジョン* - シリコーン系

シリコンは化学用語としてより正確にはシロキサン*
といい、酸素原子とケイ素原子を含む主鎖にメチル基が
結合した有機化合物*である。

高分子量のシロキサンは固体もしくは半固体状態
であり、家庭で使用されるシリコン系接着剤が該当する。
低分子量の場合、シロキサンは揮発性の液体であり、修
復の分野では、溶媒としてよく用いられるようになって
きた（図 155）。

アクリル画は非常に脆弱であり、さらに水に敏感であ
るため、ここ 10 年有効なクリーニングができていなか
った。最近では、シクロメチコンの一種であるデカメチ
シクロペンタシロキサン (D5) を使用することでクリー
ニングが可能となり、アクリル画だけでなく、油彩画や
紙、他の敏感な文化財にも適用することができる。

D5 は沸点が高いため穏やかに揮発する。表面張力
が小さいため濡れ性も良く、ほとんどの有機溶媒と相
溶する。身体毒性に関しては、危険性がないと分類さ
れている。残念なことにヨーロッパでは 2018 年から、
環境への影響が考慮されて使用が制限されている。化
粧品業界では一般的な溶媒であるため、代替品が必ず
必要になってくるはずであり、現在、我々も代替品を
必要としている（図 156）。

この分子は極性元素である酸素原子を五つ持っている
ため、親水性が高いと予想していたのだが、実際には非
極性分子であり炭化水素よりも極性が低い。分子モデル
を見れば分かるように、赤い酸素原子が非極性部分に覆
われているためである（図 157）。

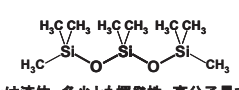
ゲル化油中水型マクロエマルジョンとしての水性クリーニング溶液の塗布	
主な利点	主な限界
長期安定性の向上	表面は非極性炭化水素溶媒に対して不活性 でなければならない
水相に対する制御性の向上、拡散をさ らに制限する	溶媒-界面活性剤ゲルはイオン性ゲル。酸性 の水相と相性が悪いことがある。
通常、単純な非ゲル化エマルジョンより も有効性が高い	機械的作用が必要
炭化水素溶媒による不活性な非極性溶 媒を用いた拭き取り	遊離の非結合界面活性剤を含有。拡散して 表面下に残るおそれがある。
	より慎重な溶液を用いた拭き取りが必要こ とがある
	水性塗料(アクリル、ビニル)の処理には不向 き

図 154

シロキサン

酸素原子Oに結合したケイ素原子の直鎖状、開鎖状または環状の鎖を含む有
機化合物。
...-O-Si-O-Si-O-...

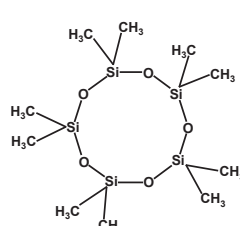
という鎖の各ケイ素にメチル基-CH₃のような有機基が結合している



低分子量シロキサンは液体。多少とも揮発性。高分子量では揮発性でなくなる
ことがある

図 155

デカメチルシクロペンタシロキサン、(シクロメチコン D5)
CAS No. 541-02-6, INCI名:シクロペンタシロキサン



沸点: 210 °C
密度: 0.95 g/ml
引火点: 77 °C
表面張力: 18

炭化水素よりさらに極性が低い:

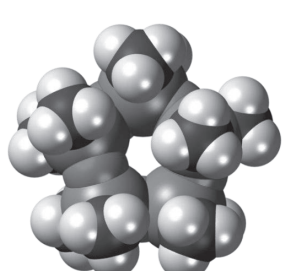
	δヒルデプラント
シクロメチコン D5	11.9
ヘキサン	14.9

酢酸エチル、アセトン、エタノールと混和性

EU危険物質規定67/548/CEEによる分類は「非危険物」

図 156

シクロメチコン D5



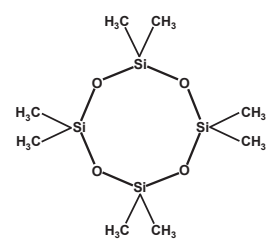
非極性は空間幾何構造の結果: -Si-O-環は、動くことができるメチル基によって
完全に遮蔽されている

図 157

北米では D5 より小さい分子であるシクロメチコン D4 が使用されていたが、毒性の点から、使うことはあまり勧められない (図 158)。

米国では、別のシクロメチコンを使用： オクタメチルシクロテトラシロキサン(シクロメチコン D4)、より揮発性が大

No. CAS 556-67-2
 沸点: 175°C
 密度: 0.95 g/ml
 引火点: 51~61°C
 表面張力: 17.8



毒性が疑われるため、欧州では使用が制限されている (CLP規則No. 1272/2008による危険有害性表示: H361f 生殖性に害をおよぼす疑いあり。)




図 158

他には、非常に揮発性の高い HMDS というシロキサンが洗浄液として使用されている。D5 は揮発性が高くないために表面に長時間とどまってしまう。HMDS は D5 で洗浄した後に、表面の乾燥スピードを上げるために使用する (図 159)。

その他のシリコン液体(シロキサン)

ヘキサメチルジシロキサン(HMDS)。
 非常に揮発性のシロキサン(沸点約100°C)
 表面の乾燥を加速させる目的でD5の後の洗浄に使える

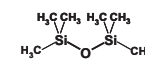


図 159

これらシロキサンを自力でゲル化することは困難であるが、幸いなことに、アメリカでは Momentive Performance Material 社の Velvesil Plus[®] が、日本では信越化学工業株式会社の KSG 350 Z がゲル化剤として販売されている。この既製品のシリコンゲルで使われているのは D5 である。D5 にいくつかの材料を混ぜて作られている。Velvesil Plus[®] に比べ KSG 350 Z の方がシロキサン鎖の割合が多いが、類似した構造を有する。この二つのゲルはシロキサン鎖、疎水性の炭素鎖、親水性を示すポリオキシエチレン (プロピレン) 鎖から構成される。

KSG 350 Z は親水性鎖が内側、Vervesil[®] は外側に存在するため、KSG 350 Z の方が油中水型ゲルとしての性能が高く、灰色がかった透明なゲルを形成することができ、修復の分野において実用的であるといえる。

この二つのゲルに含まれる溶媒 D5 は、シリコンのみ溶かすことができる。シリコンベースのスコッチテープを膨潤させるようなときに有用で、穏やかなクリーニングが可能である。ゲルを使用した後は、D5 で洗浄する。このタイプのゲルはアクリル絵具とも相性が良い (図 160, 161)。

シロキサンのゲル化は可能か？

- 単純なゲル化物質で - できない
- 溶媒-界面活性剤ゲルC12に変える - できない

既製シリコン系ゲルがある

図 160

市販の乳化性シリコンゲル

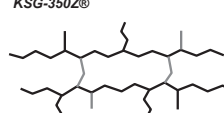
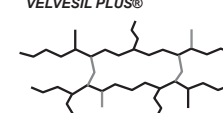
<p>ShinEtsu KSG-350Z[®]</p>  <p>70~80% シクロメチコン D5 20~30%ゲル化性ポリマー</p> <p>ポリマー: シリコン架橋ポリマー+シリコン PEO/PPGポリマー</p>	<p>MOMENTIVE VELVESIL PLUS[®]</p>  <p>約80% シクロメチコン D5 約20%ゲル化性ポリマー</p> <p>ポリマー: シリコン架橋ポリマー+シリコン PEO/PPGポリマー</p>
<p>— シリコン鎖 — 炭化水素 — PEG/PPG</p>	

図 161

また、これらの D5 を含有するゲルは微粒子として界面活性剤同様の作用をもち、水を加えるとピッカリングエマルジョン（粒子エマルジョンとも）を形成する（図 162）。

「粒子」エマルジョンまたは「ピッカリング」エマルジョン

S.U.ピッカリングにちなんで命名。1907年にこの現象を初めて記述：水相と溶媒相という2相の界面にある一部親水性の粒子は、2相エマルジョンを安定化できる

量が少ない方の相の小滴が界面で粒子と低い接触角を形成している場合は、粒子は完全に濡れるので何も起こらない。

しかし、大きな接触角（理想的には約90°）を形成すると、粒子が2相に等しく濡れることが可能になる。すると、粒子が分散相の液滴を安定化し、エマルジョンを作り出せる。

一般に、その粒子の濡れが起こりやすいほうの相が、エマルジョンの分散媒相となる。

図 162

水系溶媒を多数のゲルの微粒子が取り囲み、分散媒である D5 中で安定化している状態が顕微鏡写真からも確認できる（図 163）。

「粒子」エマルジョンまたは「ピッカリング」エマルジョン

分散媒相

分散相の液滴

粒子

架橋ポリマー鎖

図 163

このエマルジョンは乳白色であり、10 g のシロキサゲルに水溶液 1 g を加えることで簡単に調製することができる。Velvesil® には 20 - 30% の水系クリーニング溶液を加えることができ、KSG 350 Z にはより多くの水溶液を加えることができる。加える水溶液の pH や緩衝能、キレート能の有無に制限はない。

油中水型粒子エマルジョン

1 g 水溶液

10 g

この量は9.1% (w/w)に相当。さらに追加できる。20~30%まで(KSG-350Z™ではそれ以上)

VELVESIL PLUS™ またはKSG-350Z™

VELVESIL PLUS™：水相が10%未満の場合はエマルジョンを形成しない。ゲル化ポリマーの極性部位に結合するだけで、ゲルはより極性になる。

10%を超えると、挿入された全ての水が液滴を形成し、それがポリマー中に乳化される。すると、ゲルが乳白色になる。

図 164

水に対して非常に敏感な表面のクリーニングの最終手段として、ピッカリングエマルジョンを使用すべきである。ブラシなどで D5 を塗布して疎水化させることができる。インクや顔料、染料には基本的に影響を与えないことが確認されている（図 164）。

油中水型粒子エマルジョンの特徴を図 166 に示した（図 165）。

油中水型粒子エマルジョン

主な利点	主な限界
調製が容易	表面は非極性シリコン溶剤に対して不活性でなければならない
表面への接着性がない	溶媒相（シロキサゲル）は炭化水素より極性が低い。エマルジョンは、類似の炭化水素系エマルジョンよりも活性が低いことがある
中性、非イオン性シリコンゲル：全 pH と相容性	組成によっては、水相の量が最大20~30% (w/w)に制限される。
移動性のある遊離の界面活性剤を含んでいない	
除去しやすい。シロキサゲルで洗浄するだけ(D5、その後、乾燥を速めたい場合はHMDS)	

図 165

5. シロキサンによる一時的な疎水処理

それでも、表面が非常に水に敏感でクリーニングができない場合、乾式クリーニングなど他のクリーニング方法の使用を考えたほうが良い。

D5 で表面を疎水化させてクリーニングした方法とは逆に、親水化させた後にクリーニングした実例として、口紅がついた表面のクリーニングがあった。表面を D5 で疎水化し、それからエマルジョンで洗浄して口紅を取り除く手順が考えられたが、口紅にはシリコンが含まれていたため、口紅部分に D5 を塗布すると表面に広がってしまう恐れがあった。そこで、表面に水を塗布しバリアを作って見たところ、シリコン系の溶媒が拡散させずに処置を行うことができた。

これは例外であり、通常は D5 をバリアーとして使用し、ゲルに含ませた水溶液で処置し、シロキサン溶媒で洗浄する方法が一般的である（図 166）。

揮発性シロキサンによる表面の一時的疎水化

1. 表面はD5で飽和している
2. 水溶液(遊離型またはゲル化型)を塗布し、表面を処理する。
3. 溶液を用いた拭き取り
4. D5を蒸発させる。より揮発性の高いヘキサメチルジシロキサン(HMDS)で最終洗浄すると、表面の乾燥を速められる。

図 166

6. 化学用語解説 [編集者補足]

ア行

アニオン

電子を受け取り、電氣的に負を示すイオンのこと。陰イオン。

アニオン性界面活性剤

負電荷を有する界面活性剤。洗剤やシャンプー、ボディソープに利用されている。

アボガドロ定数

6.02×10^{23} /mol のこと。原子や分子 1 mol あたりの粒子数を表す。

アルカリ性

水中で解離して水酸化物イオン (OH^-) を放出する性質 (アレニウスの定義)。または、プロトン (H^+) を他の物質から受け取る物質 (ブレンステッド・ローリーの定義)。

水溶液中に含まれる水酸化物イオン (OH^-) の働きによって生じる性質のこと。7 より大きい pH を示す。

イオン

電荷をもった粒子のこと。

イオン性分子

陽イオンと陰イオンが静電気力 (クーロン力) による物理的な相互作用で結合している物質。塩化ナトリウムや水酸化ナトリウムなどが例として挙げられる。水の誘電率が大きいため水中において、イオン性分子はそれぞれのイオンに分離 (解離) する。特に、水酸化ナトリウムや水酸化カルシウムのような水酸化物イオン (OH^-) を含むイオン性分子が水に溶解すると、水酸化物イオン (OH^-) が解離するために、水中における水酸化物イオン (OH^-) の濃度が増大し、塩基性を示す。

イオン拡散

濃度勾配を原動力に、イオン濃度の大きい方から小さい方へイオンが移動する現象。

イオン性界面活性剤

界面活性剤の種類の一つ。さらにアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤の三つに分けることができる。塩基性～中性条件下ではアニオン界面活性剤、酸性～中世条件下ではカチオン界面活性剤を使用し、

両性界面活性剤の場合 pH に関係なく使用することが可能である。クリーニングにイオン性界面活性剤を使用する場合、臨界ミセル濃度の 3 - 5 倍程度の界面活性剤の水溶液を使用するとよい。

イオン濃度

系に溶存しているイオン化した成分 (酸、塩基、塩、キレート剤、イオン性界面活性剤、イオン性ゲル化剤) の濃度を指す。イオン濃度と導電率には相関性がある。水溶液を文化財表面に塗布するとき、溶液のイオン濃度と表面におけるイオン濃度が同程度であることが理想的である。

HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance)

界面活性剤の親水性・親油性のバランスを示す数値。10 を基準に 0 に近いほど親油性を示し、40 に近いほど親水性を示す。水に界面活性剤を加えたい場合は、10 以上のものを選択すればよい。

エマルション

液体中に液体粒子が分散したもの。乳濁液。エマルションを作製するには、二液を一緒にして激しく攪拌する必要があり、これを安定化させるためには、界面活性剤などの乳化剤が必要となる。液体中に固体が分散することは懸濁といい、その分散液を懸濁液とよぶ。

えん塩

酸と塩基の中和反応によって生じる、酸由来の陰イオン (アニオン) と塩基由来の陽イオン (カチオン) から構成される化合物のこと。塩には水に溶解したとき pH に影響を及ぼさない中性塩、pH に影響を及ぼす酸性塩、アルカリ性塩の三種類がある。

表のように強酸と強塩基から中性塩、強酸と弱塩基から酸性塩、弱酸と強塩基からアルカリ性塩が生じる。弱酸と弱塩基の場合、組合せによって水に溶解したときの pH が変化する。

試薬	強酸	弱酸
強塩基	中性塩 (塩酸+水酸化ナトリウム →塩化ナトリウム)	アルカリ性塩 (酢酸+水酸化ナトリウム →酢酸ナトリウム)
弱塩基	酸性塩 (塩酸+水酸化アンモニウム →塩化アンモニウム)	組み合わせによって 性質が変化

塩基

水中で解離して水酸化物イオン (OH^-) を放出する物質 (アレニウスの定義)。または、プロトン (H^+) を他の物質から授受する物質 (ブレンステッド・ローリーの定義)。水酸化ナトリウムやアンモニアなどが該当する。

力行

界面活性剤

親水基と疎水基を併せ持ち、水と疎水性物質をなじませる性質をもつもの。液体に添加することでその液体の表面張力を低下させ、表面特性を変化させる物質。水に界面活性剤を添加したとき、低濃度では水の表面張力を下げ、濡れ性を改善する。また、拡散と毛細管現象を抑える効果がある。高濃度ではミセルを形成し、溶液を乳化させ、疎水性の汚れに対する洗剤となる。界面活性剤は、疎水基と親水基によって構成される両親媒性*分子であり、親水基はイオン性の可否によって非イオン性界面活性剤とイオン性界面活性剤に分けられる。

解離

ある物質が可逆的に分解すること。

化学式

元素*の構成で表現したもの。 C_6H_6 、 H_2O など。

化学反応式

物質の化学変化を化学式*で表したもの。例えば水の電気分解は $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ と表すことができる。

カチオン

電子を失い、電気的に正を示すイオンのこと。陽イオン。

カチオン性界面活性剤

親水基に正電荷を有する界面活性剤。ヘアリンズや柔軟剤、殺菌剤に利用されている。

カルボキシ基

カルボニル基 ($-\text{C}=\text{O}-$) とヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) からなる酸性の官能基*。 $-\text{COOH}$ と表すことができる。

還元

酸化物が酸素を失う方向へ進む反応のこと。あるいは、物質が電子を受け取る反応のこと。還元反応が発生するとき、同時に酸化反応も発生する。

緩衝

溶液への少量の酸や塩基の混入や溶液濃度の変化が発生してもほとんど pH が変動しない作用のこと。

緩衝溶液

緩衝作用を有する溶液。緩衝溶液は弱酸に強塩基、あるいは弱塩基に強酸を添加することで調整することができる。緩衝溶液の pH は元にした弱酸あるいは弱塩基の pKa 付近になるように調整することが可能である。その緩衝範囲は pKa を中心として ± 1 であり、例えば、pKa が約 4.8 である酢酸の緩衝溶液は pH 3.8~5.8 の間で緩衝される。

官能基

化合物の特性を示す原子団のこと。ヒドロキシ基 ($-\text{OH}$)、カルボキシ基 ($-\text{COOH}$)、フェニル基 ($-\text{C}_6\text{H}_5$) など。

揮発

通常の温度で液体が気体になること。蒸気圧が小さい液体ほど、揮発しやすい。

極性

共有結合に電子の偏りがある状態。

極性分子

電子の分布に偏りがある分子。例えば、水分子 (H_2O) やアルコール、有機酸、アミン類など。電荷の偏り (δ^- 、 δ^+) によって配向性を伴う水素結合が発生し、水や他の極性分子と強く相互作用する。水中における極性分子は水素結合により強く分極し、水素イオン (H^+) の授受が発生し、イオン化が進行する。例えば水中における水分子は、分子内の $\text{O}-\text{H}$ 結合が切断されることにより、陽イオンであるプロトン (H^+) が解離すると同時に、陰イオンである水酸化物イオン (OH^-) が生じる。このプロトン (H^+) と水酸化物イオン (OH^-) の大小は pH に大きな影響を与える。

キレート

金属イオンに対して、複数の配位結合が可能な配位子との間に生じる結合のこと。

キレート剤

金属イオンに対して、複数の配位結合が可能な配位子のこと。キレート剤を添加することで、不溶性である塩の溶解性を向上させることができる。

ゲル

その溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子およびその溶媒による膨潤体。単純な高分子の場合、親和性の高い溶媒下では、分子間に溶媒が入り込むことで膨潤し、やがて高分子は溶媒中に均一な状態で分散する。一方で親和性の低い溶媒下では溶媒を吸収しないために膨潤せず、固体の形状を保つ。ゲルの場合、親和性の高い溶媒下でも、架橋構造が存在するために完全に溶解することはなく、膨潤するだけにとどまる。そのためゲルは液体と固体の中間にあたる物質形態であるといえ、化学組成等の要因により粘性の高い液体や硬い固体として振る舞うことが可能である。



出典：『ゲルソフトマテリアルの基礎と応用』、荻野一善・長田義仁・伏見隆夫・山内愛造、産業図書（1998）

原子

化学元素（炭素や水素、酸素など）の最小単位を示し、正に荷電した一つの原子核*と、その周囲を取り巻く負に荷電した複数の電子から構成されたもの。

原子核

電氣的に中性である中性子と、正に荷電した陽子から構成される、原子を構成するもの。直径 10^{-15} ~ 10^{-14} m 程度であり、原子の重量の大部分を占める。

元素

物質を構成する基本的な成分。

高分子

小さな分子をつなぎ合わせることによってできる化合物。分子量が1万（あるいは3万）以上のものを指す。

サ行

錯形成

電子を受容できる空間（空軌道）を有する二価や三価の金属イオンに配位子を配位すること。

錯体

配位子が二価や三価などの金属イオンと配位結合した化合物。

酸

水中で解離してプロトン（ H^+ ）を放出する物質（アレニウスの定義）。または、プロトン（ H^+ ）を他の物質に供与する物質（ブレンステッド・ローリーの定義）。

酸化

物質が酸素と化合する反応のこと。あるいは、物質が電子を失う反応のこと。

酸化反応が発生するとき、同時に還元反応も発生する。

酸化還元電位

酸化還元反応時に発生する電位。物質の酸化しやすさを示す尺度である。その物質の酸化還元電位が大きいほど酸化力が強く、小さいほど還元力が強い。

酸化数

一個の原子の酸化の程度を示す数値。電氣的に中性である状態を基準にして、化合物中の原子が電子を n 個失った（酸化された）状態にある場合、この原子の酸化数を $+n$ とし、電子を n 個受け取った（還元された）状態にある場合、この原子の酸化数を $-n$ とする。同一原子で比較したとき、数値が大きいほど酸化の程度が大きく、小さいほど還元の程度が大きい。

酸解離定数

酸の強さを表す数値。酸解離定数が小さいほど強い酸であることを示す。

酸性

水溶液中に含まれる水素イオン（ H^+ ）の働きによって生じる性質のこと。7未満のpHを示す。

脂肪族

炭素鎖のみで構成される化合物。ヘキサンやシクロドデカンなど。油脂を示す脂肪とは直接関係ない。（⇨芳香族）

自由電子

化学結合に用いられない電子のこと。

昇華

固体から液体にならず、直接気体に変化する状態変化のこと。

蒸気圧

空間を満たした蒸気が示す圧力のこと。閉鎖空間にある液体とその気体が共存し、それらの間で平衡が成立す

るとき（気液平衡）、液体である分子数と気体である分子数は増減しないために蒸気圧は一定の値を示す。

シロキサン

酸素とケイ素が交互に結合した化合物。

親水性

水となじみやすい性質。（⇔疎水性）

親水基

極性を持ち、水和しやすい官能基のこと。ヒドロキシ基（-OH）、カルボキシ基（-COOH）など。親水基の多い物質は見ずになじみやすい傾向がある。

浸透

主に水分子だけを通してイオンを通さない半透膜によって二つの溶液が分かれているときに、イオン濃度の小さい方から大きい方へ水分子が移動する現象。文化財表面と水溶液のイオン濃度の差が大きすぎると浸透圧は大きくなり、文化財に大きな負荷を与えることになる。

浸透圧

浸透するとき生じる圧力のこと。

生分解性

高分子材料が自然界で微生物の働きにより分解される性質。

接触角

物の表面とその表面に落とした液滴とがなす角度。液滴が水である場合、表面が親水性であるほど接触角は小さくなり、疎水性であるほど接触角は大きくなる。

疎水性

水となじみにくい性質。

疎水基

極性を持たない、水和しにくい官能基のこと。フェニル基（-C₆H₅）、メチル基（-CH₃）など。

タ行

多糖類

単糖分子が無数に結合したもの。アミロースやセルロースなど。（⇔単糖類*）

炭化水素

炭素と水素のみで構成される分子の総称。

単糖類

糖類*を構成する基本単位。グルコース、ガラクトースなど。

タンパク質

炭素・水素・酸素・窒素などを含む生体高分子化合物。加水分解されるとアミノ酸が得られる。

チキソトロピー（擬塑性）

力を加えると流動的になり、逆に力を与えないでいると形状を保つような性質。

中和

酸から塩基へプロトン（H⁺）が移動し、酸と塩基の性質が打ち消されること。

電子

原子を構成する要素の一つで、原子核を取り巻く負に荷電した素粒子。電子を介して、共有結合やイオン結合が発生する。

導電率

電気の流れやすさ。大きいほど、電気を通しやすい。水溶液の場合、イオン濃度が大きいほど導電率も大きくなる。

糖類

2個以上のヒドロキシ基（-OH）とカルボニル基（-CHO）を有する化合物の総称。多価アルコールの最初の酸化生成物（アルデヒド、ケトン）およびそれらが結合した生成物。

曇点

界面活性剤などの両親媒性化合物を添加した溶液の温度を上げたとき、曇り始める温度。

ナ行

乳化

液体に別の液体粒子が均一に分散すること。（→エマルション）

濡れ性

固体表面と液体の親和性。

熱可逆性ゲル

ゾルゲル転移を可逆的に行うゲル。例として、寒天やゼラチンが挙げられる。加熱するとゲルを形成する高分子鎖がほどけ、水に溶解するようになる。その状態から冷却すると、高分子鎖が二重らせん構造を形成し、架橋した状態に変化する。

八行

配位結合

一方の原子から非共有電子対が、他方の原子からはそれを受け入れる空軌道が提供されてできる共有結合の一種。例えば、アンモニウムイオン (NH_4^+) はアンモニア (NH_3) とプロトン (H^+) が配位結合してできたイオンである。

配位子

結合に関与しない自由な電子対（非共有電子対）を持ち、この電子対が金属カチオンと電磁的相互作用により配位結合する化合物あるいはイオンのこと。配位子は窒素、酸素、リン原子等を含んでいることが多い。一つの配位結合によって錯体を形成する単座配位子（例、アンモニア）と、複数の配位結合によって錯体を形成する多座配位子（例、トリエタノールアミン）が存在する。形成される錯体は元のイオンとは性質が異なり、例えば、溶解性の向上等が例として挙げられる。

非イオン性界面活性剤

電氣的に中性であり、あらゆる pH 環境においても使用が可能な活性剤のこと。

非極性分子

電子の分布に偏りがなく非局在化している分子。例えば、メタン (CH_4)、二酸化炭素 (CO_2)、ベンゼン (C_6H_6) は非極性分子である。非極性分子は、時間平均的に見れば極性を持たないが、隣接する分子の接近により、一時的に双極子が生じ、結果として隣接する分子と引力が発生する。しかしながら、この引力は非常に弱いものであり、分子内の結合も安定しているため、非極性分子の結合を切るには大きなエネルギーが必要であり、基本的にイオン化しないものと考えてよい。

ピッカリングエマルジョン

粒子エマルジョンとも。界面に吸着した固体粒子によって安定化されたエマルジョン。界面活性剤を使わないクリーニングが可能となるため、有用である。

非プロトン性

プロトン (H^+) を他の物質に供与しない性質のこと。非プロトン性分子には、非極性分子と一部の極性分子が該当する。非極性分子である炭化水素（ヘキサンなど）は水分子との相互作用がなく溶解しないため、水の pH に影響しない。極性分子の一部（アセトニトリルなど）については水素結合を伴い水に溶解するが、分子からプロトン (H^+) を脱離させるほど強い結合ではないため、水の pH に影響を与えない。

表面張力

界面の表面積を最小限にとどめようとする作用のこと。物体同士の界面では界面自由エネルギーが生じ、不安定化することに起因する。

負電荷

他の物質から電子 (e^-) を受け取り、電氣的に陰性であることを示す形式的なもの。

プロトン (H^+)

正に荷電した水素イオン (H^+) のこと。

プロトン性

他の分子にプロトン (H^+) を供与する性質のこと。カルボン酸などのプロトン性分子は、水と接触したとき化学的相互作用によりプロトン (H^+) の脱離が発生する。

分子

2 つ以上の原子が電子を介して結合した物質。

分子量

その分子を構成する原子量の総和。例えば、水 (H_2O) の分子量は、水素 (H) の原子量が 1.008、酸素 (O) の原子量が 16.00 であるため、 $1.008 \times 2 + 16.00 \doteq 18.0$ と表せる。

平衡

全ての化学反応は正逆どちらの方向へ進行することができるが、その二つの反応速度が等しくなり、巨視的に観測したとき、変化が起きていないように見える状態のこと。

pH

プロトン濃度の逆数の対数を取った値であり、次式で示される。

$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$

溶液の酸性度を示す指標である。中性を示す純水の pH7 を基準に、酸性度が大きいほど pH の値は小さくなる。

膨潤

固体である高分子あるいはゲルに対して、溶媒が侵入し膨れ上がる現象のこと。

防腐剤

腐敗を引き起こす微生物の増殖を抑制する物質。毒性の低いソルビン酸や、中性～塩基性でも使用できる p-オキシ安息香酸など。

ポリマーエマルジョン

エマルジョンの一つで、界面活性剤を添加することなく、自身が乳化することが可能なポリマー。ポリビニルアルコールなど。

マ行

ミセル

疎水基を内側にして界面活性剤分子同士が集まった凝集体のこと。ミセルが存在する系に疎水性の固体粒子が存在すればミセルに取り込まれ液体中に分散することが可能になり、疎水性の液滴が存在すればエマルジョンを形成する。

無機化合物

燃焼させたときに、二酸化炭素や水を生成しないもの。

毛細管現象

重力に逆らい細い管内を上昇する現象。表面張力の大きい液体で生じる。

Mol (モル)

物質のこと。 6.02×10^{23} 個の同じ分子の集まりを示す単位。化合物の質量をその分子量で除することで得られる。例えば、180 g の水 (H_2O :分子量 18) は 10 mol である。

モル濃度

溶液 1 L に溶けている溶質の物質質量 (mol)* で表した濃度。単位は mol/L であり、M と表すこともある。

1000mM (ミリモル濃度) = 1M

ヤ行

有機化合物

炭素を含む化合物の大部分を指す。(⇔無機化合物*)

有機溶媒

常温常圧で液体である有機化合物のこと。水では溶けない物質を溶かすことができるが、毒性を持つものが多いので取り扱いには注意が必要。

誘電率

分子がイオンにどの程度なりやすいかを示す尺度。イオン性物質である塩化ナトリウムなどは誘電率が高い。

溶液

二種類以上の物質が均一に混合している液体。主に液体に固体が溶解しているものを指す。水に溶解している溶液のことを水溶液とよぶ。

溶解

液体中にほかの物質が拡散して均一な液体となる現象。

溶解度積 (pKs)

ある温度における塩の飽和溶液における陽イオンと陰イオンの濃度の積。pKs はその積の逆数の対数を取ったものである、pKs が大きいほどその塩は溶解しづらくなる。pKs < 3 - 4 の塩は水に十分可溶であり、温度と接触時間によるが、純水で処理することによって容易に溶解させることができる。pKs が 4 - 5 以上の塩である場合、水のみで溶解させることはできない。適切な pH に調整したキレート剤を用いることにより、塩の溶解性を改善することができる。

溶質

溶媒に溶け込んだ物質。

溶媒

他の物質を溶かす液体。

ラ行

両親媒性

水とも油とも親和性がある性質。

両性界面活性剤

親水基に負、正どちらの電荷も有する界面活性剤のこと。pH に関係なく使用できる。レシチンなど。

臨界ミセル濃度 (CMC)

ミセルを形成するために最低限必要な界面活性剤の濃度。この濃度以上の溶液は乳化性および洗浄性を示す。界面活性剤ごとにその濃度は異なるため、十分な乳化性、洗浄性を保証するために臨界ミセル濃度の 3 - 5 倍の濃度で用いることが推奨される。

【実 践】

— 実技講習の記録 —

概要

午前のゲルやクリーニングに関する理論的な講義の後、午後はゲルの文化財へのクリーニング適用を想定した実践的な講義が行われた。ワークショップに参加した 21 名は、それぞれ四つの専門分野（西洋紙、油彩画、東洋絵画、その他）に分かれ、パオロ・クレモネージ氏の指導の下、下図の流れに沿って実習が進められた。

A. 資料表面の観察と分析

- ・pHの測定
- ・導電率の測定
- ・接触角の確認
- ・蛍光反応の確認



B. 緩衝溶液 C. ゲルの調製



D. クリーニング



洗浄 (残留物の除去)

図1 クリーニングを行うためのフローチャート

A. 処置を行う表面の観察と分析

A-1. 顕微鏡および紫外線蛍光による観察

顕微鏡観察により、資料表面の凹凸を把握しておく。また資料に UV ランプを当て、蛍光反応の有無を調べる。除去する対象に蛍光反応がある場合は、資料との識別がしやすい。眼痛や視力障害を引き起こすため、紫外光の光源を直接肉眼で見ないように注意が必要である。



写真1 資料表面の顕微鏡観察



写真2 資料における紫外線蛍光反応の有無の確認

A-2. 接触角の測定

測定したい箇所にスポイト等で水を一滴垂らし、直後の液滴の接触角をデジタルマイクروسコープやカメラで拡大しながら確認する。

接触角が 90° 未満であれば対象の表面状態は親水性であり、キレート剤が効果的である場合が多い。接触角が 90° 以上であれば対象の表面状態は疎水性であり、界面活性剤を用いた溶液・ゲルが推奨される。新しい油彩画の場合は疎水性を示し、アクリル画の場合は使用された絵具によって表面状態が異なるので処置する箇所ごとに確認する。

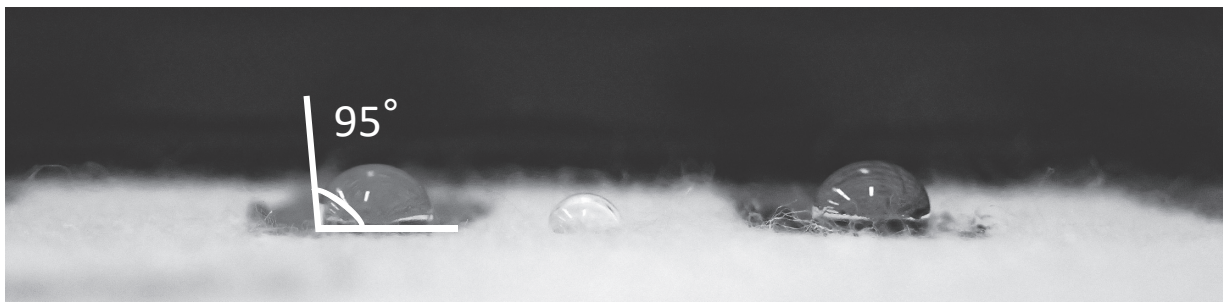


写真3 接触角の確認

A-3. pH の測定

水で十分に電極を洗浄した後、標準液 7.0 で電極部分を洗浄し pH 7 の校正をする。pH 4 や pH 10 の校正も同様に行う。

測定の手順は以下ようになる。短冊形にアガロースゲル（調製方法は C-1 参照）を切り、両面を資料に 1 分から 10 分載せて静置する。紙資料の場合は乾燥している方の面から載せる。水浸させた資料の場合は 30 分以上静置する。測定前に pH メータを水で十分に洗浄し、水気を除いていることを確認する。pH メータに水を 1 滴滴下した上にゲルを電極の両端に接触するように載せて pH を測定する。

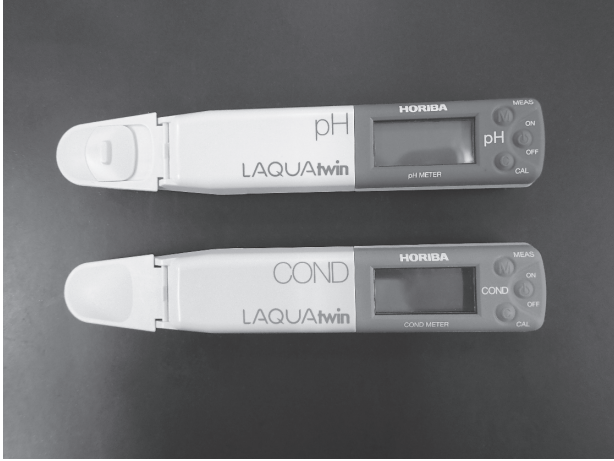


写真4 pH計（上）と導電率計（下）

A-4. 導電率の測定

初めに電極部分に処理液を数滴滴下し、30 分程度静置しておく。水で十分に電極を洗浄した後、校正液で電極部分を洗浄し校正を行う。校正を終えたら水で洗浄し、水気を除く。著しい室温の変化がない限り、校正は作業日に 1 回するだけで十分である。

測定の手順は以下ようになる。pH 測定と同様、短冊形にアガロースゲル（調製方法は C-1 参照）を切り、両面を資料に 1 分から 10 分載せて静置する。紙資料の場合は乾燥している方の面から載せる。水浸させた資料の場合は 30 分以上静置する。測定前に電気伝導率計を水で十分に洗浄し、水気を除いていることを確認する。電極に接するようにゲルを載せ、測定ボタンを押し、直後の電気伝導率を記録する。ゲルが十分に電極に接触している場合、水を一滴加えることで電気伝導率が低下するので、これを目安とする。測定終了後、電極部分を傷つけないようにゲルを除去し、脱イオン水で電極を洗浄し、キムタオル等で水気を除く。

資料表面の電気伝導率は以下のように算出する。

$$\left(\text{使用したアガロースゲルの測定値} \right) - \left(\text{未使用のアガロースゲルの測定値} \right)$$



写真5 アガロースゲルを用いた導電率の測定方法

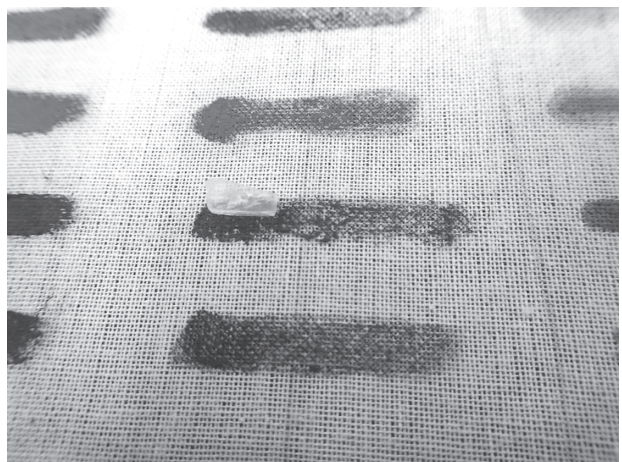


写真6 資料へのアガロースゲルの静置

B．各種溶液の調製方法

各種緩衝溶液と除去用溶液およびこれらを調製するのに必要な水溶液の調製方法を示す。

100 mLの水溶液を調製する場合、200 mL以上の容量のあるビーカーに水100 mLを加え、攪拌しながら用意した試薬を少しずつ加えていく。調製した水溶液は除去用水溶液を除いて長期的に保管が可能である。塩基性水溶液はプラスチック容器に、酸性水溶液は褐色瓶を用いて保管する。廃棄する場合は安易に水道に流したりせずに、その製品の安全データシート（SDS; Safety Data Sheet）を参考に廃棄業者と相談する。

水溶液を調製する際には、化学防護手袋および眼鏡やゴーグルを装着し、直接触れたり目に入ることがないように注意する。塩基性水溶液の場合、炎症や失明を引き起こす可能性があるため特に注意が必要である。各種溶液調製前には必ずSDSを一読した上で、危険性について熟知する。



写真7 ゴーグルと化学防護手袋



写真8 溶液の調製例（左から）

B-1. 緩衝溶液

緩衝溶液の調製法は次の通りである。

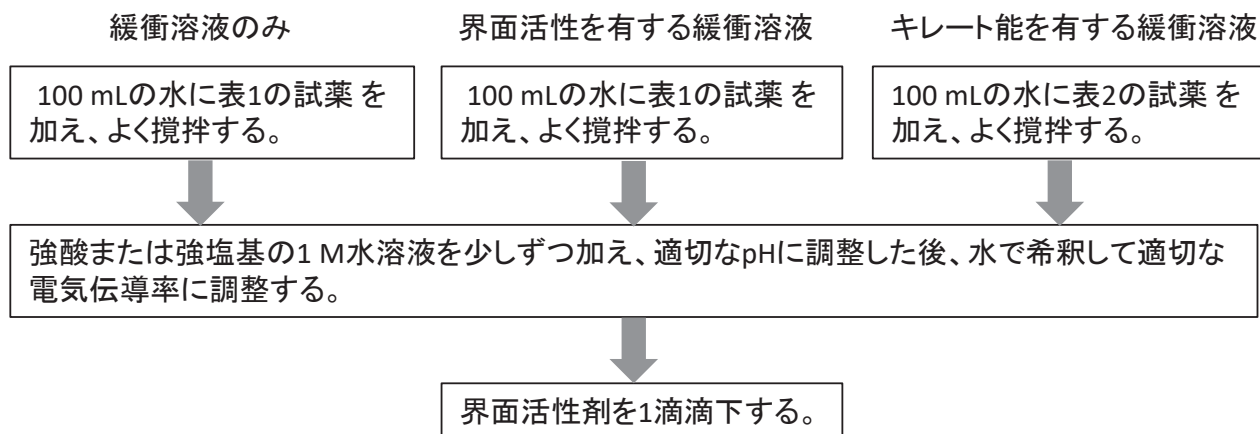


図2 各種緩衝溶液の調製方法

資料表面が酸性の場合、資料表面より pH の低い緩衝溶液を使用し、資料表面がアルカリ性の場合、資料表面より pH の高い緩衝溶液を使用する。表 1 に緩衝溶液の緩衝範囲を示す。例えば、資料表面の pH が 5.0 である場合、緩衝範囲が 3.8~5.8 である酢酸を選択し 5.0 以下の酢酸水溶液を調製する。

また、資料への水の拡散を防ぐために、等張性もしくはわずかに高張性である緩衝溶液の使用が望ましく、資料表面の電気伝導率と同等あるいはわずかに高い緩衝溶液を調製する必要がある。

強酸および強塩基水溶液の調製方法を表 3 に示す。水酸化ナトリウム (NaOH) や水酸化カリウム (KOH) は潮解性があるため、手早く秤量する。いずれの水溶液も、水に対して試薬を加えることで調製する。

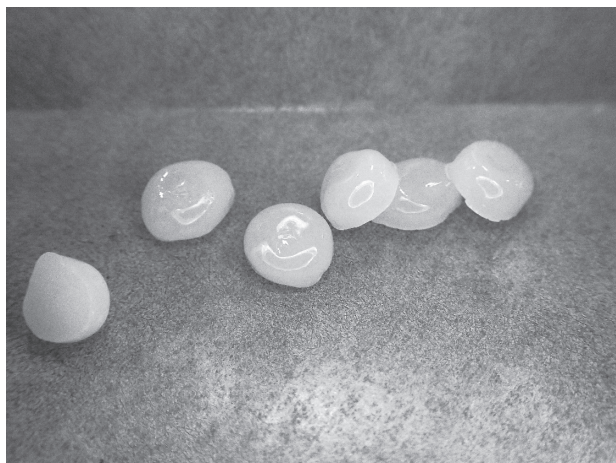


写真9 水酸化ナトリウムの潮解した様子

表1 緩衝溶液の緩衝範囲

試薬	緩衝範囲 (pH)	水 100 mL に対して必要な量 (g)
酢酸	3.8 - 5.8	0.15
二塩基性リン酸ナトリウム	5.7 - 7.7	0.55
トリエタノールアミン (TEA)	6.8 - 7.8	0.37
トリス塩基 Trizma™	7.0 - 8.0	0.30
リン酸	6.2 - 8.2	0.25
水酸化アンモニウム	8.3 - 9.3	0.10
炭酸ナトリウム	9.3 - 11.3	0.26

表2 キレート能を有する緩衝溶液の緩衝範囲

試薬	緩衝範囲 (pH)	水 100 mL に対して必要な量 (g)
クエン酸	2.2 - 7.4	0.48
エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)	5.1 - 7.1 9.4 - 11.4	0.73
ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA)	7.6 - 11.5	0.98

表3 強酸および強塩基水溶液の調製方法

試薬	水 100 mL に対して必要な量 (g)
1 M 塩酸 (強酸)	濃塩酸 (37%) 7 mL
1 M 水酸化ナトリウム水溶液 (強塩基)	4 g
1 M 水酸化カリウム水溶液 (強塩基)	5.6 g

B-2. 還元溶液

ホチキスやクリップ等のサビを除去するための溶液であり、ゲルと併せて使用することが多い。還元作用が働くと、 Fe^{3+} から Fe^{2+} と変化するため、褐色から無色へと変化する。

還元溶液の調製は次の通りである。水 100 mL にチオ硫酸ナトリウム 2 g（亜ジチオン酸の代用として、ワークショップで利用）、クエン酸 3 g を加え、1 M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて、pH 7.0 に調整する。チオ硫酸ナトリウムは熱分解しやすく、人体に有害な単体硫黄や亜硫酸ガスを発生させるため注意が必要である。後述する Vanzan[®] NF-C ゲルと併用する場合、Vanzan[®] NF-C：還元溶液を 1：2 の比率で混合する。寒天（アガー）ゲルと併用する場合、5% に調整したアガーゲルと併用する。

B-3. 除去用溶液

ゲルで処置した後、残留物を資料に残さないようにする溶液として、揮発性のある炭酸水素アンモニウム水溶液を用いる。1 週間程度、冷蔵保存が可能である。

炭酸水素アンモニウム水溶液の調製は次の通りである。まず、デュラン瓶に冷水 600 mL を加え、pH 4 - 5 になるまでポンベ式の二酸化炭素を吹き込み、炭酸水を調製する。次に、市販のアンモニア水 1 mL を 100 mL の水で希釈したアンモニア水溶液を pH 6 - 7 になるまで炭酸水に加え、炭酸水素アンモニウム水溶液を調製する。



写真 10 炭酸水の調製

C．各種ゲルの調製方法

C-1. アガロースゲル

アガロースは寒天を精製したものであり、水で膨潤させることで電気伝導率の低い中性の硬質ゲルを得ることができる。

資料表面の蛍光物質の確認および pH、電気伝導率を測定する際に使用する。紙資料に処置する場合は、粘着することを防ぐために、5 - 6wt%のゲルを使用すると良い。

シャーレ一枚分の 4wt% ゲルの調製方法は次のとおりである。アガロース 0.4 g、水 10 mL を蓋つき容器に入れ、均一なゲルが得られるまで 90 - 95℃に加熱する。電子レンジを使用する場合、600W、3分程度加熱することで作製が可能であるが、加熱直後に蓋を開けると、容器への空気の流入により噴出する恐れがあるため、注意する必要がある。加熱後のゲルは流動性があるので、2 mm 厚になるようにシャーレに移し、ゲル化するまで 30 分程度静置する。また、ゲルは加熱することで再び流動化する。2、3 日程度であれば冷蔵保存が可能である。

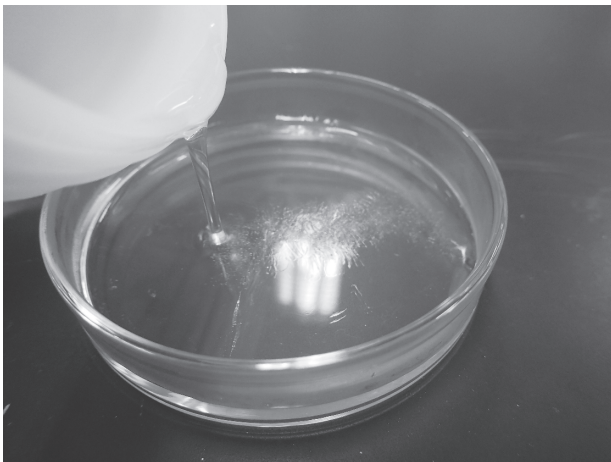


写真 11 加熱後のアガロースゲル

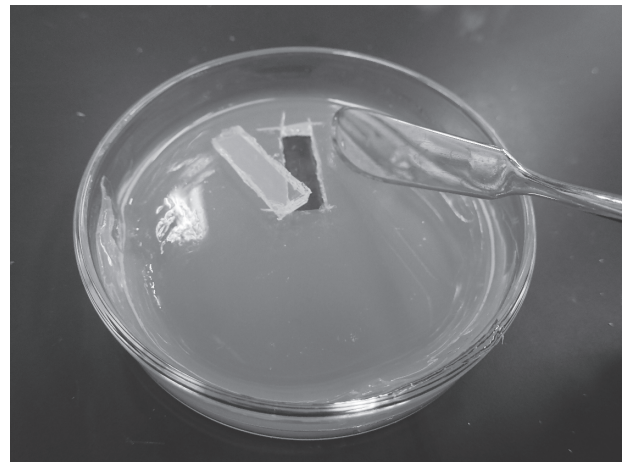


写真 12 冷却後のアガロースゲル

C-2. 寒天（アガー）ゲル

アガロースゲル同様の調製で、硬質ゲルが得られるほか、40℃程度で湯煎することで、半固体状のゲルとしても使用することが可能である。

C-3. Vanzan® NF-C ゲル

エマルション性が高い硬質ゲルであり粘着しづらいため、紙資料等に利用できる。緩衝溶液 50 mL に Vanzan® NF-C 1.5 g を少しずつ加え、よく混練する。均一になるまで 2、3 時間かかるが、厳密でなくて良い。

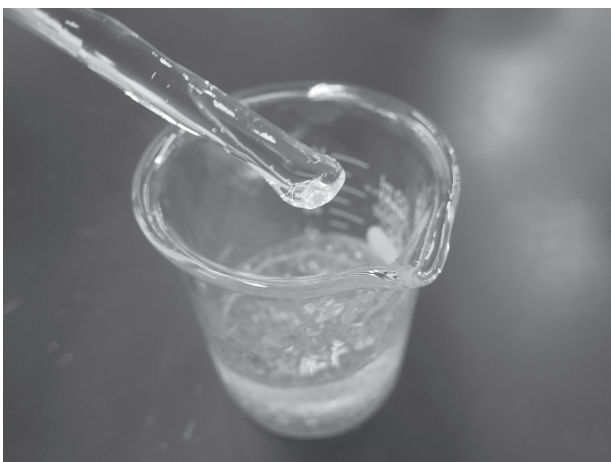


写真 13 Vanzan® NF-C ゲル

C-4. Carbopol® Ultrez 21 ゲル

ワークショップでは、粘着テープの除去等に用いた。水 100 mL に Carbopol® Ultrez 21 を 2 g 加え、3、4 分程度静置する。膨潤した後、1 M 水酸化ナトリウム水溶液 2.5 mL あるいは TEA 1 mL を加えながら pH を調整する。劣化しにくく、数ヶ月冷蔵保管が可能である。Carbopol® Ultrez 21 粉末は吸水しやすいため、空気を抜いて密閉して保管することを推奨する。ベンジルアルコールと併用することもある。



写真 14 Carbopol® Ultrez 21 ゲル

D．クリーニング実践の記録

班ごとに参加者が持参した作品資料のクリーニング例を紹介する。

D-1. 西洋紙

【資料】

- ・セロハンテープが貼られ接着剤部分が黄変した洋紙
- ・ネズミの尿尿が付着した版本（和紙に墨）
- ・ニスが塗布され茶変色した洋紙
- ・没食子インクにより焼けた洋紙

【試みたクリーニング手法】

- ・高張性クエン酸緩衝溶液を添加した 4wt% アガーゲルの塗布
- ・等張性クエン酸緩衝溶液を添加した 4wt% アガーゲルの塗布
- ・Vanzan[®] NF-C ゲルの塗布
- ・高張性クエン酸緩衝溶液を添加した Vanzan[®] NF-C ゲルの塗布
- ・Carbopol[®] Ultrez 21 ゲルの塗布
- ・ニリン酸ナトリウム緩衝溶液を添加したアガーゲルの塗布
- ・ベンジルアルコールを添加した Carbopol[®] Ultrez 21 ゲルの塗布
- ・還元溶液を用いた鉄さびの除去
- ・シクロメチコン D5 による一時的な撥水効果の利用

【クリーニングの様子】



D-2. 油彩画

【資料】

- ・ワニスが塗布されていない板絵（数種類のワニスを区分に分けて試験的に塗布したもの）
- ・ワニスが塗布されたカンヴァス画

【試みたクリーニング手法】

- ・クエン酸緩衝溶液（pH 6.0）の塗布
- ・二リン酸緩衝溶液の塗布
- ・TEA 緩衝溶液の塗布
- ・（クエン酸緩衝溶液あるいは二リン酸緩衝溶液を添加した）Vanzan[®] NF-C ゲルの塗布
- ・Carbopol[®] Ultrez 21 ゲルの塗布

【クリーニングの様子】



D-3. 東洋絵画

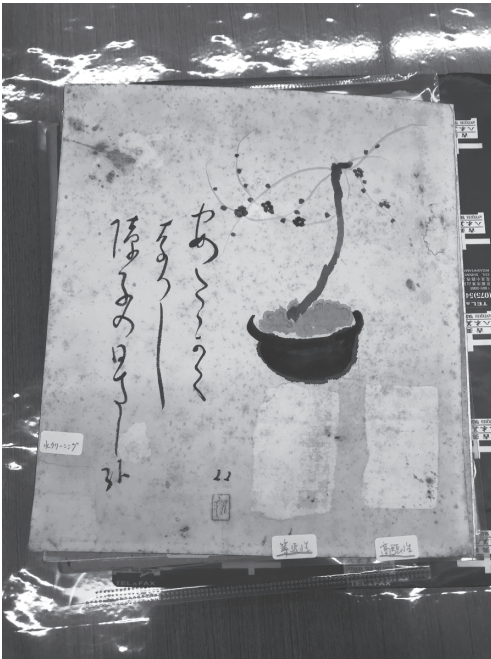
【資料】

約 50 年前に制作された色紙

【試みたクリーニング手法】

- ・水のみ
- ・アガーゲルの塗布
- ・Carbopol® Ultrez 21 ゲルの塗布
- ・Vanzan® NF-C ゲルの塗布
- ・シクロメチコン D5 による一時的な撥水効果の利用

【クリーニングの様子】



D-4. 染織、写真、漆芸、陶磁器

【資料】 綿

【目的】 鉄さびの除去

【試みたクリーニング手法】

- ・還元溶液を添加したアガロースゲルの塗布

【クリーニングの様子】



【資料】 水染みのある黄色絹の古裂

【試みたクリーニング手法】

- ・シクロメチコン D5 による一時的な撥水効果の利用

【クリーニングの様子】



【資料】ゼラチン・シルバー・プリント

【試みたクリーニング手法】

- ・クエン酸緩衝溶液の塗布
- ・ピロリン酸緩衝溶液の塗布
- ・等張性アガーゲルの塗布
- ・高張性アガーゲルの塗布

【資料】鶏卵紙

【試みたクリーニング手法】

- ・アガーゲル（彩色部分）の塗布
- ・（クエン酸緩衝溶液を添加した）KSG 350 Z の塗布

【クリーニングの様子】



【資料】 煤汚れや古色塗料が付着した木製漆箔仕上げの仏像彫刻

【試みたクリーニング手法】

- ・クエン酸緩衝溶液 (pH 6.0) の塗布
- ・Carbopol® Ultrez 21 ゲル (pH 8.5) の塗布
- ・ベンジルアルコールを添加した Carbopol® Ultrez 21 (pH 9.0, pH 8.5, pH 8.0) の塗布

【クリーニングの様子】



【資料】 緑青の発生した銅板

【試みたクリーニング手法】

- ・還元溶液を添加した Vanzan® NF-C ゲルの塗布

【クリーニングの様子】



【資料】金属の腐食生成物が付着した青磁輪花皿

【試みたクリーニング手法】

- ・ピロリン酸水溶液の塗布
- ・クエン酸水溶液の塗布
- ・クエン酸水溶液を添加した Vanzan® NF-C ゲルの塗布
- ・ベンジルアルコールを添加した Carbopol® Ultrez 21 ゲルの塗布
- ・ベンジルアルコールと TEA を添加した Carbopol® Ultrez 21 ゲルの塗布

【クリーニングの様子】

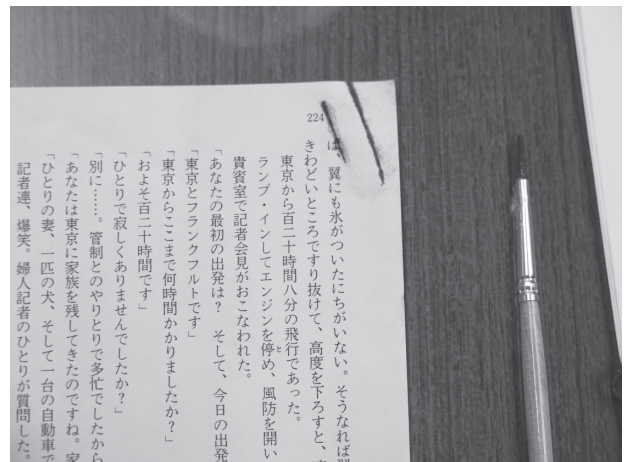


【資料】鉄さびが付着したコピー用紙

【試みたクリーニング手法】

- ・(クエン酸緩衝溶液と還元溶液の混合溶液)の塗布
- ・混合溶液を添加した Vanzan® NF-C ゲルの塗布
- ・アガーゲルの塗布

【クリーニングの様子】



【資料】

文化財修復処置に関するワークショップ
—ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法—
Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property
- Cleaning with Gels and Emulsions -

本報告書の P. 74~99 はインターネット公開をしておりません。

3. 試薬リスト

分類	名称	単位	単価	主な販売元	備考
非架橋ゲル	Klucel® H	100 g	€ 13.69	Kremer Pigmente	株式会社パレットから購入した。
物理架橋ゲル	Vanzan® NF-C	500 g	€ 21.35	C.T.S.	国内での流通は無し。輸入する場合 参考価格 (付帯経費込み) : ¥30,000~/500 g
	寒天 (アガー)	100 g	¥6,640	富士フィルム和光純薬株式会社 など	
	アガロース	100 g	¥24,100	SIGMA-ALDRICHなど	
化学架橋ゲル	Pemulen™ TR-2			Lubrizol	国内代理店である岩瀬コスファから購入した。参考価格: ¥16,830/1 kg。
	Carbopol® Ultrez 21	100 g	€ 9.88	Lubrizol	国内代理店である岩瀬コスファから購入した。参考価格: ¥21,600/1 kg。
シリコンゲル	KSG 350 Z	100 mL	€ 14.16	信越シリコーン	国内では【シリコーンゲル活性剤 KSG-350Z】という商標で販売。最小販売単位は1 L~。
酸	酢酸	1 kg	¥12,200		
	リン酸	250 mL	¥17,400		
	塩酸 (37%)	1 L	¥18,600		劇物指定
	クエン酸	1 kg	¥23,300		
塩基	ピロリン酸ナトリウム 二塩基性	500 g	¥6,000		
	トリエタノールアミン (TEA)	1 L	¥14,200		
	トリズマ® 塩基 (トリス)	100 g	¥8,750		
	水酸化アンモニウム溶液	100 mL	¥4,460		
	炭酸ナトリウム	250 g	¥12,800		
	水酸化ナトリウム	500 g	¥6,880		劇物指定
界面活性剤	Ethomeen® C-12	850 g	€ 5.53	Kremer Pigmente	ワークショップではライオン・スペシャリティ・ケミカルが販売している同じ組成のリポノールC/12 (¥50,000前後/16 kg石油缶) を使用。
	Brij® 30(ポリエチレングリコールドデシルエーテル; Brij® L4)	100 mL	¥7,020	SIGMA-ALDRICH など	
	ECOSURF™ EH-9	100 mL	¥7,160	SIGMA-ALDRICH など	
	ECOSURF™ EH-6	100 mL	€ 6.13	Kremer Pigmente	
キレート剤	エチレンジアミン四酢酸(EDTA)	100 g	¥3,560		
	ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)	250 g	¥32,600		
溶剤	2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン)	1 L	¥13,000		
	ヘキサメチルジシロキサン	100 mL	¥4,100		
	Shellsol® D 40	1 L	€ 7.20	Kremer Pigmente	ワークショップでは代替品としてオクサリケミカルが販売している【D40】を使用。
	Cyclomethicone D5	100 mL	€ 8.03	信越シリコーン など	国内ではシクロペンタシロキサン KF-995という商標で販売しており、最小販売単位は1 L~。
その他	ベンジルアルコール				
	チオ硫酸ナトリウム				
	シクロドデカン			東京化成工業株式会社	
	炭酸 (CO ₂) ガス				炭酸水 作製用

※記載価格は2019年6月~10月までのものです。

実験用具リスト

名称	メーカー	用途
コンパクト pH メータ LAQUAtwin <pH-33B>	HORIBA	文化財表面の pH 測定
pH 4.01 標準液	HORIBA	
pH 6.86 標準液	HORIBA	
pH テスター HI 98103S (チェッカー)	HANNA instruments	水溶液の pH 測定
電極保存液	HANNA instruments	
電極洗浄液	HANNA instruments	
密閉式電極保護キャップ	HANNA instruments	
pH 4.01 標準液	HANNA instruments	
pH 7.01 標準液	HANNA instruments	
pH 10.01 標準液	HANNA instruments	
コンパクト電気伝導率計 LAQUAtwin <EC-33B>	HORIBA	伝導率測定
電気伝導率標準液 (1.41 mS/cm)	HORIBA	
電気伝導率標準液 (12.9 mS/cm)	HORIBA	
UV ライト		紫外線蛍光反応の観察
UV カットメガネ		
実体顕微鏡		表面観察
分度器		接触角測定
電子レンジ		アガーおよびアガロースゲルの調製
ガラスシャーレ		硬質ゲル調製
タッパー、バット		硬質ゲル調製
マグネティックスターラー		ゲル調製
回転子 (大中小)		ゲル調製
クリーマーゼット ミルクフォーマー		ゲル作製
多機能ポータブルポケットスケール		
保護メガネ		
防毒マスク		
メスシリンダー 50 ml		
メスシリンダー 100 ml		
デュラン瓶 (200,1000 ml)		
ポリパック		
PE 細口瓶 30 ml		
ディスポ PE ピペットスポイト (滅菌済み) PE3ml		
プラスチックスプーン		
廃水用ディスボカップ		
純水入り洗浄瓶		
純水または脱イオン水		
脱脂綿		
竹串		
ニトリル手袋		
綿棒		
ケイドライ		
キムタオル		
キムワイブ		
吸い取り紙		
バット		
パラピン紙		
温度計		
レーヨン紙		
ポリエステル紙		
ポリエチレンシート		
ポリタンク		廃液 (種類ごとに分別)
純水		

編集後記

本報告書は、令和元（2019）年10月8日から10日の3日間にわたり保存科学研究センターにて行われた、「文化財修復処置に関するワークショップ ―ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法―」の記録です。講師には、イタリアから保存科学者パオロ・クレモネージ先生をお招きしました。クレモネージ先生は、ヨーロッパ各地で保存修復専門家に実務に役立つ科学の授業を講義されている他、修復に際した調査・助言等も行われており、その実践に密着した科学的論理の指導によって、数多くの修復現場で科学知識に基づく精度の高い修復処置が実現しています。

文化財のクリーニング方法は2000年代初めから欧米で変革的な進化を遂げ、この10年ほどの間に世界各地でワークショップや研究会が開催されていましたが、この度、東京文化財研究所において、アジアで初めてクリーニングに関するワークショップが行われました。待望のワークショップに多くの参加申込が寄せられ、理論の講義は申込者全員にご参加頂けましたが、実践の部はスペースや備品の関係上、人数を限定せざるを得ませんでした。ワークショップの報告書をここに刊行し専門家の皆様の閲覧が可能になりましたので、是非ともご活用頂ければと存じます。また、ワークショップの翌日10月11日に開催した「文化財修復処置に関する研究会 ―クリーニングとゲルの利用について―」につきましても、クレモネージ先生他の発表者による講演内容を報告書にまとめましたので併せてご覧下さい。

東京文化財研究所でのワークショップは、クレモネージ先生の英語による講義を日本語に通訳して行いました。午前の理論の講義は、東京芸術大学 文化財保存学保存科学研究室助手の一宮八重さんに、午後の実技は、写真修復家の白岩洋子さんに逐次通訳をお願いしました。お二方の貴重なご協力にあらためて御礼申し上げます。また日本で初めて紹介される技術に使用する材料および器具類の準備を担当した、保存科学研究センター修復材料研究室アソシエイトフェローの藤井佑果（当時）をはじめとするスタッフにも感謝申し上げます。

クレモネージ先生の講義は本来とても包括的な内容であり、イタリア語ではその全貌を伝える本（「可動絵画のクリーニングに対するアプローチ」Un approccio alla pulitura dei dipinti mobili, Il Prato, 2013）も出版されています。今回のワークショップは通訳の時間の関係もあり、有機溶媒以外の主に水を用いるクリーニングに焦点を当てた講義と実演を行って頂きました。

これからも文化財の保存修復に関する調査・研究を推進し、当分野の益々の充実に努めて参ります。引き続き、皆様のご支援を賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

令和3年3月10日
独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所
保存科学研究センター
早川典子、倉島玲央、鳥海秀実、中村恵里花

※パオロ・クレモネージ先生を外国人招致研究者として採用し助成頂いた公益財団法人文化財保護・芸術研究助成財団に深く感謝申し上げます。

「文化財修復処置に関するワークショップ
—ゲルやエマルジョンを使用したクリーニング法—」

令和3年3月26日 発行

編集 独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所
保存科学研究センター 修復材料研究室

発行 独立行政法人国立文化財機構 東京文化財研究所
〒110-8713 東京都台東区上野公園13-43
TEL 03-3823-2241 (番号案内)
FAX 03-3823-4835
URL <http://www.tobunken.go.jp/>

印刷 能登印刷株式会社

©東京文化財研究所 2021 Printed in Japan
※本書の無断転載を禁じます。

Workshop on Restoration Treatments for Cultural Property
– Cleaning with Gels and Emulsions –

Date of issue: March 26, 2021

Edited by: Independent Administrative Institution National Institutes for Cultural Heritage
Tokyo National Research Institute for Cultural Properties
Center for Conservation Science, Restoration Materials Section

Published by: Independent Administrative Institution National Institutes for Cultural Heritage
Tokyo National Research Institute for Cultural Properties
13-43 Ueno Park, Taito-ku, Tokyo, 110-8713 Japan
TEL +81 (0) 3-3823-2241 (switchboard)
FAX +81 (0) 3-3823-2434
URL <http://www.tobunken.go.jp/>

Printing: Noto Printing Corporation

©Tokyo National Research Institute for Cultural Properties 2021 Printed in Japan
All rights reserved. Reproducing all or any part of the content is prohibited.

