

## 1. 本研究の着想に至った経緯

高松塚古墳の極彩色壁画が急速に退色していることが最近明らかになり、関係者のみならず多くの国民に強い衝撃を与えた。この壁画はわが国の歴史遺産の中でも超一級のものであり、日本国民のみならず人類にとってかけがえのない貴重な文化遺産である。衆知を集めて早急に対策を講じる必要があることは論をまたない。従来このような古代壁画はもとより、古絵画や染色布などの歴史資料の顔料や染料の退色は、時間の経過とともに多かれ少なかれ避けられないものと考えられ、その保存については、専ら退色の防止（現状の維持）という観点から対策が講じられてきた。

しかし壁画は剥落して失われたのではなく、退色した顔料はそのまま石室壁面に残っている。本研究は、このような古代壁画をはじめとする歴史資料の退色や変色を顔料や染料の化学変化としてとらえ、退色・変色した資料に化学変換を施すことによって元の顔料や染料を再生し、制作時点の本来の色を復元できないかと考えた。申請者は有機合成化学を専門とする化学者であり、有機化学物質の合成や変換について長年研究をしてきた。有機合成化学分野では種々の反応剤の作用によって物質の化学構造を自由に変化させ、目的の分子構造を構築することは日常的に行われており、現在では望みの分子変換を達成できる優れた反応剤が数多く開発されている。本研究は有機合成化学者の立場から、退色という化学変化により脱色した顔料や染料に復元反応を施し、元来の色素に戻す反応剤や逆合成手法を開発しようとするものである。

## 2. 具体的な研究資料と研究目的

古代から使用されている顔料や染料は一般に天然に産する岩石や動植物の色素をそのまま用いているものが多く、その化学構造は十分解明されておらず不明なものが多い。また、単一の化学物質であることは稀である。本研究では古くから用いられている顔料や染料の組成ならびにその化学物質を特定することから研究をスタートする。しかし、当然高松塚古墳の壁画など極めて貴重な文化遺産を研究材料に用いることは事実上不可能である。本研究の遂行には、比較的容易に入手でき、かつ棄損しても差し支えない研究資料の探索が必要不可欠である。

そこで本研究では使用する顔料・色素資料として「手彫切手」を用いることを着想した。「手彫切手」とは明治4年（1871）～明治9年（1876）の間に発行されたわが国最初の郵便切手である。これらの切手は、お雇い外国人であるエドアルド・キヨソネ（イタリア）が近代的な印刷法や印刷インキをわが国にもたらす以前に、日本の伝統的な印刷法（手彫エッチング）で発行された切手である。そのため、わが国古来の顔料を用いて製造されている。四十余种の手彫切手はそれぞれ固有の顔料を用いて印刷されているが、用いられた顔料に関する詳細な記録は関東大震災により印刷局が焼失したため今日全く残っていない。

手彫切手は発行以来130年を経過した現在でも比較的多く残存し、退色した切手も含めて資料の入手が容易かつ安価であるので本研究の材料とするのに最適であると考えられる。

この手彫切手を研究資料とする本研究の具体的な研究目的は以下の3点である。

### 1. 手彫切手の製作に用いられた顔料の組成分析を行い、その化学物質を特定する

印刷に使用された極微量の色素を、資料を損なうことなく分析する手法を開発する。非破壊分析である顕微赤外スペクトル分析ならびに蛍光X線分析を主な手段として顔料色素の成分を分析し、日本古来の顔料の組成と化学物質を特定する。

### 2. 退色・劣化した顔料・染料の構造分析を行い、退色プロセスの動的研究を行なう

退色・変色した顔料色素の構造を分析する。更に、人工的な退色・変色を実現するとともに、退色物質の構造決定ならびに退色・変色の動的メカニズムを調査する。

### 3. 退色・劣化した顔料・染料を元に復元する反応剤を検索する

退色・変色した顔料・染料物質を元の色に復元する化学反応ならびに復元剤を検索する。様々の退色過程の中でも最も一般的な退色劣化反応と考えられる有機色素の空気酸化による脱色反

応と光化学反応に焦点を絞り、有効な還元剤を研究する。

### 3. 本研究の特色と意義

本研究は、歴史資料の退色や変色について従来のように退色の進行を防止するという消極的な対策に止まらず、化学的な手法によって積極的に元の顔料や染料の化学構造を再生させ原色回復を図ろうとする意欲的なものである。この分野の研究は歴史学、芸術、美学等の人文科学者のみならず、化学、材料学、染色学等の自然科学者や技術者との包括的な協力が必須の総合科学である。しかし従来は両者の緊密な連携が必ずしも充分であったとは言い難い。本研究は有機合成化学分野の研究者が専門の物質化学変換を武器に参画を図ろうとするものであり、新しい研究分野を切り拓く萌芽研究にふさわしい研究計画である。

また、研究資料として日本古来の顔料を使用した手彫切手を研究材料とする着想はユニークで独創的である。本研究計画の遂行によって得られるであろう成果は、古文化財の修復・再生に最新の合成化学的手法を導入する先駆けとなるものであり、その波及効果は極めて大きい。

### 4. 研究計画

#### 1. 手彫切手の製造に使用された印刷インキ中の顔料色素の分析

印刷に使用された微量の色素を、資料を損なうことなく分析する手法の開発は歴史資料の分析研究には必須である。非破壊分析である顕微赤外スペクトルならびに蛍光X線スペクトルを主な手段として、顔料色素の成分を特定する。

手彫切手には下図のように、茶色（半銭切手）、青色（1銭切手）、黄色（2銭切手）、赤色（4銭切手）、紫褐色（6銭切手）、緑色（10銭切手）、紫色（20銭切手）、黒色（30銭切手）など多彩なインキが用いられているが、すべて単色刷りで製作されているため、それぞれの色の顔料の成分分析を行うのに最適である。三原色である赤色、青色および黄色顔料を中心にして、全ての顔料の組成と色素成分の特定を行う。



種々の顔料で印刷された手彫切手

#### 2. 退色・劣化した顔料色素の構造分析と退色プロセスの動的研究

2-1. 退色・変色した手彫切手の顔料色素を上記と同様、顕微赤外スペクトルならびに蛍光X線スペクトルを用いて構造分析し、元の顔料色素との構造変化を研究する。

2-2. 更に、成分が特定できた顔料については原材料の顔料色素を用いて、(1) 光照射（紫外光、可視光、赤外光）、(2) 加熱による熱分解、(3) 湿気による加水分解を試み、人工的な退色・変色を実現するとともに、退色物質の構造決定ならびに退色・変色の動的メカニズムを調査する。本研究は退色劣化の物質変化を時間経過とともに追跡することが必須であるため、高速液体クロマトグラフィーによる分離ならびに質量スペクトルによる定性定量分析を効果的に行なう。

#### 3. 退色・劣化した顔料・染料を還元する反応剤の検索

退色や変色した顔料・染料物質を元の色に還元する化学反応を検索する。退色・変色の原因は、

(A) 物質の結晶系の変化、(B) 酸化反応、(C) 加水分解、(D) 光化学反応、(E) カビ等の生化学的反応 などさまざまなケースが考えられ、それぞれの場合に応じて適当な還元反応を検索する必要がある。また、色素物質が、無機化合物か有機化合物かによって研究方法は大いに異なる。これらの内で最も一般的な退色劣化反応と考えられる有機色素の空気酸化による脱色反応と光化学反応に焦点

を絞り、有効な復元剤を検索する。