

高嶋美穂

1. はじめに

カミーユ・ピサロ作《収穫 (La Moisson)》(P.1984-0003、70.3×126 cm/ Photo 1) は旧松方コレクション作品であり、1984年に松方幸次郎氏ご遺族より国立西洋美術館に寄贈された経緯を持つ。制作年は1882年で、第7回印象派展覧会(同年)に出品された作品である。前景に人物像を大きく配し

たこの作品は、ピサロの制作活動の中でも節目をなす作品とされ、この作品のために描いた何枚もの習作がオックスフォードのアシュモoleanミュージアムに残されている^[1]。本作品の貸出し依頼を受けた^[2]ことを機会に、2010年度、作品に用いられて



いる材料・技法を明らかにすることを目的として科学調査を実施した。特に目的としたのは、展色材(メディウム)の解明である。この作品は、第7回印象派展出品カタログに「détrempe」と表記されている^[3]ことから、「デトランプ」、「テンペラ」あるいは「不透明水彩絵具 (opaque aqueous color)」技法と表記されてきたが、使用されているメディウムが何なのかは明らかではなかった。そもそも「détrempe」(仏語)とは、今日でも書籍によって定義の仕方が異なる非常にあいまいな言葉である。一般には、「détrempe」とは distemper、tempera のことで、膠(にかわ)か卵か植物ガムをメディウムとする水性の絵具を用いる技法のことを指すとされている^[4]。ただし、一方で「tempera」とは膠、卵、植物ガム、ミルクカゼインのいずれか、あるいはこれら複数の混合物をメディウムとする技法、さらにこれらに乾性油や樹脂が混合したエマルジョン状の液体をメディウムとする技法をも指すので、「détrempe」が水性の絵具だけを指しているとも限らない。

まずは、本美術館において各種溶剤による溶解テストと、地塗り層^[5]および彩色層の構造と組成について調査を行なった。さらに、微量のサンプルを米国・ゲッティ保存研究所(GCI: Getty Conservation Institute)に持参して、地塗り層および彩色層についてガスクロマトグラフ/質量分析(GC/MS)法とエライザ(ELISA)法によるメディウム分析を依頼した。その結果、地塗り層も彩色層もメディウムは膠であるという結論が出た。本稿では、これらの分析の結果について報告したい。

Photo 1
カミーユ・ピサロ《収穫》(P.1984-0003)。サンプルの採取位置を示す
〔3-2 試料の採取〕参照。



Photo 2
作品右下部分。矢印より右部分がキャンバスの張りしろで、白い地塗りが塗られている。



Photo 3
《収獲》左端部分。画面には、大小の絵具の粒が多数付着している。

2. 作品の外観

この作品の支持体は平織り亜麻布で、 1 cm^2 あたり経糸25本、緯糸24本とかなり織り目が細かい。キャンバスのサイズは当時の標準規格ではなく、縦横比が最も大きい規格である海景画用 (marine) よりもさらに縦横比が大きい横長のキャンバスである^[6]。キャンバス張りしろ^[7]まで白い地塗りが塗られている (Photo 2) ことから、ピサロ自身が地塗りを塗布したのではなく、地塗り塗布済のキャンバス布がストレッチャー (画枠) に張ってある市販品を購入したのか、あるいは地塗り塗布済の巻きキャンバス布を購入し、ピサロがストレッチャーの大きさに合わせて切断してから張ったものかと考えられる^[8]。前者の場合、サイズ規格外の特注品となり価格も高価になるので、後者の方法で用意された可能性が高いと考えられる。キャンバス裏面やストレッチャーに製造メーカーや画材店 (小売業者) などのスタンプはなく、布についてもストレッチャーについても製造元や販売ルートは不明である。

本作品には過去のキャンバス張替え、修復による裏打ちや補彩はなく、タブローワニスは施されていない。裏打ちやワニスの存在は画面のメディウム分析を困難にすることがあるが、この作品ではそのような心配はない。画面全面には無数の細かい亀裂が発生しているが、顕著な剥落はほとんど見られない。画面に光沢はなくマットであり、肉眼と実体顕微鏡による観察で、画面には水性絵具特有の大小の絵具の粒が多数付着していることがわかった (Photo 3)。このことから、彩色層のメディウムは膠、卵、植物ガムなど水性のものである可能性が高いと予想した。

3. 分析

3-1 各種溶剤テスト

地塗り層や彩色層が水性か油性か、おおよその見当をつけるため、綿棒による擦りテストを行なった。このテストでは、細い綿棒の先を溶剤に浸してからテスト部分を軽く数回こすり、その溶剤に絵具がどの程度溶解するかを調べる。地塗り層に対するテストはキャンバスの張りしろにおいて、彩色層に対するテストは画面の縁から張りしろにはみ出した絵具4か所 (黄色、紫色、朱～赤色、緑色) でテストを行なった。使用した溶剤は順に、精製水、ミネラルスピリット、トルエン、エタノール、アセトン、精製水 (2回目) で、テスト時間の間隔 (1つの溶剤をテストしてから次の溶剤をテストするまでの時間) は約1分間とした。溶剤テストは、絵画修復家である岡崎純生が行なった。

3-2 試料の採取

地塗り層は、キャンバスの張りしろ4か所から試料を採取した (サンプルg.1～g.5。gはground:地塗り層、の略)。作品底辺右から採取した試料はキャンバス布を含む試料で、この試料から地塗り層だけを採取してサンプルg.4とし、残り (地塗り層+キャンバス布) をg.5とした。彩色層は画面周辺部4か所から採取した (サンプルp.1、2、3、5。pはpaint:彩色層、の略)。これら彩色層サンプルは、下にある地塗り層も含んでいる。採取位置はPhoto 1に示した。また、剥落位置は不明だが、調査前にすでに剥落していた彩色層微小片を発見したので、これも採取した (サンプルp.4)。サンプルp.1～3の大きさは数

十 μg 、g.1～5とp.4、5の大きさは数百 μg である。サンプルg.1～4およびp.1～3は層構造と顔料組成の調査に、g.5とp.4、5はメディウム分析に用いた。

3-3 地塗り層および彩色層の構造と顔料組成の調査

地塗り層g.1～4と彩色層p.1～3をポリエステル樹脂に包埋してクロスセクション（絵具層断面）を作成し、反射/蛍光顕微鏡による観察をした後、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察と、SEMに付属するEDXにより顔料の同定を行なった。SEM観察には日本電子データム社製JSM-5800LV型を用い、試料にカーボン蒸着をしてから加速電圧15～18 kV、高真空中で観察をした。EDXは、エダックス社製エネルギー分散型X線分析装置DX4Iを用いた。分析条件は、加速電圧15～18 kV、電子線入射角度90°、X線取り出し角35°、WD10 mm、Si半導体検出器、測定時間200秒である。

3-4 メディウム分析

3-4-1 ガスクロマトグラフ/質量分析（GC/MS）法

ガスクロマトグラフ（GC）法とは移動相に気体を用いるクロマトグラフ法のこととて、多成分からなる試料中の個々の成分を分離して定性・定量することができる方法である。試料を気化して移動相（気体）とともにカラム（固定相）の中に流すと、両相への相互作用（吸着・分配）の差により試料中の各成分が分離する。注入する試料の量はわずか数 μg であり、美術作品のメディウムや接着剤の同定によく用いられている方法である。ここでは、GC/MS^[9]を用いて、蛋白質同定用、油・ロウ・樹脂同定用、植物ガム同定用の3種類の分析を行なった。これら3種の分析と後述のエライザ分析に供するために、彩色層サンプルp.4とp.5を、手術用メスで4つに切り分けた。張りしろから採取した地塗り層サンプルg.5は、地塗り層（g.5-gro）とカンヴァス布（g.5-can）に分離し、それぞれ植物ガム用分析を除く2種類のGC/MS分析およびエライザ分析に用いた。地塗りに植物ガムを使用した可能性は低いので、g.5では植物ガム用分析は行なわなかった。

① 蛋白質同定のためのGC/MS分析

試料に含まれるアミノ酸を酸加水分解したあと、シリル化してGC/MS分析をし、経年や顔料との反応によって劣化しにくい安定な7種のアミノ酸（アラニン、バリン、イソロイシン、ロイシン、グリシン、プロリン、ヒドロキシプロリン）をモル濃度に換算して求めた。シリル化用の溶剤は、ピリジン塩酸塩溶液とPierce Chemical社のMTBSTFA/TBDMCS（N-methyl-N-(*tert*-butyldimethylsilyl)-trifluoroacetamide+*tert*-butyldimethylchlorosilane）の混合溶液である。次に、試料のアミノ酸組成と標準試料（ミルクカゼイン、膠、卵など）のアミノ酸組成の類似を相関係数で比較することで、蛋白質の由来を検討した。詳しくはM. R. Schilling（2005）^[10]。

② 油・ロウ・樹脂同定のためのGC/MS分析

トルエンとAlltech Associates社製Meth Prep II（TMTFTH: *m*-(trifluoromethyl) phenyltrimethylammonium hydroxide、メタノール溶液）の混合液により試料に含まれる脂肪酸のケン化、メチル化を行ないGC/MSで分析し、試料の脂肪酸組成を調べた。GC/MS分析法の詳細はK. Sutherland（2007）^[11]。

③植物ガム同定のためのGC/MS分析

試料に含まれる多糖類を酸加水分解して単糖類にしたあと、アセチル化してGC/MSに供し、ブドウ糖と果糖を除く単糖類を重量パーセント濃度に換算して求めた。アセチル化用の溶剤は、O-メチルヒドロキシルアミン塩酸塩のピリジン/メタノール溶液と無水酢酸である。GC/MS分析法の詳細はMawhinney et al. (1980)^[12]。蛋白質と同様、試料の単糖類組成と標準試料の組成との類似を相関係数で比較した。詳細はM. R. Schilling (2005)^[13]。

①～③の分析には、Hewlett Packard 5972 GC/MSを使用した。

3-4-2 エライザ法 (ELISA : Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay)

エライザとは酵素標識された抗体を用いて目的の蛋白質 (抗原) を定量・半定量する方法で、酵素結合免疫法とも呼ばれ、生化学分野で広く用いられている方法である。GC/MSの分析では、複数種類の蛋白質メディアウムが混合しているとき、たとえば卵と動物膠と植物ガムが混合しているときにはメディアウムの同定は困難になるが、エライザでは特異性の高い抗原抗体反応を利用しているため個々のメディアウムを同定できる。検出限界はナノグラムのオーダーである。使用した抗体はTable 1のとおりである。この分析では、酵素としてアルカリホスファターゼを用い pNPP を発色試薬とし、マイクロプレート分光光度計を用いて 405 nm の吸光度を測定した。0.3OD₄₀₅ 以上の吸光度を示した場合のみ、陽性と判定した。分析の詳細はJ. Mazurek et al. (2008)^[14]。

Table 1
エライザで使用した抗体

一次抗体	二次抗体
Egg Ovalbumin #AAB1225	Rabbit IgG #AP132A
Collagen #AB6577	Rabbit IgG #AP132A
Collagen #AB198111	Goat IgG #AB6742
Casein #RCAS-10A	Rabbit IgG #AP132A
Plant Gum #JIM 13	Rat IgG #AB6846

なお、GC/MSとエライザによる分析はGetty保存研究所のJ. Mazurekが行なった。

4. 分析結果

4-1 各種溶剤テスト

地塗り層はどの溶剤に対しても顕著な溶解を示さず、水性か油性かの見当はつかなかった。一方、彩色層はどの溶剤に対しても少量溶解したが、テストを重ねるにつれ絵具が溶解する度合いが大きくなる傾向があった。これは、同一箇所で行なったためと考えられる。もっとも溶解したのは2度目の精製水であった。このことから、彩色層のメディアウムは水性の可能性が高いと推測した。

4-2 地塗り層および彩色層の構造と顔料組成の調査

地塗り層は白色2層で、EDXの結果から、上層は鉛白と炭酸カルシウムの混合物 (Pb, Ca, Al, Si) を検出。検出量の多い元素の順に記述)、下層は石膏のみ、あるいは石膏と炭酸カルシウムの混合物 (Ca, S, Si, Al) を検出) と考えられた (Photo 4, Table 2)。厚さは上下層とも 20～30 μm である。下層は脆くクロスセクションの作成過程において欠け落ちる傾向があったことと、

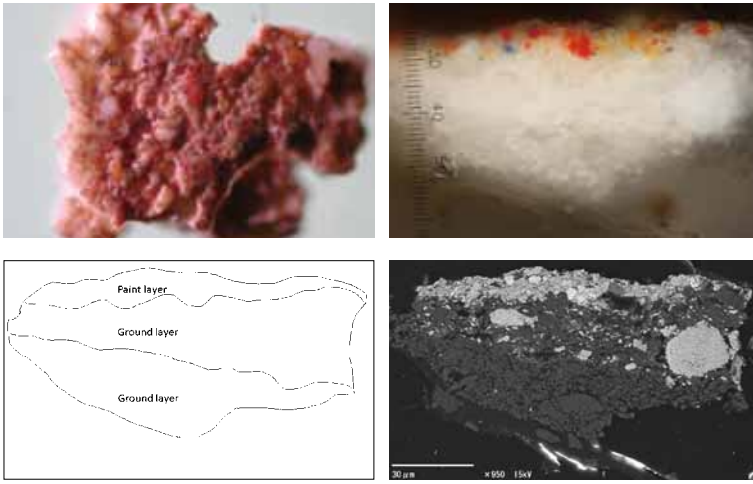


Photo 4
包埋前のサンプル p.1 (1目盛りは5 μm) (左上)とそのクロスセクション (1目盛りは2 μm) (右上)の光学顕微鏡写真、その模式図 (左下)とSEM写真 (右下)。朱、赤・黄レーキ、人工ウルトラマリン、エメラルドグリーンなど多種類の顔料が混合されている。

	Main peaks in EDX	Possible pigments or minerals
ground	bottom: Ca, S, Si, Al	lead white+calcium carbonate
	upper: Pb, Ca, Al, Si	calcium sulfate, or calcium sulfate+calcium carbonate
paint layer*	white: Pb / Zn red: Hg, S / Ca, Si, Al yellow: Pb, Cr / Ca, Si blue: Al, Si, Na green: Cu, As	lead white / Zinc white vermilion / red lake chrome yellow / yellow lake artificial ultramarine emerald green

*: p.1～3で検出された顔料をまとめてある

Table 2
EDX分析結果

その顔料組成から、下層のメディウムは水性である可能性が大きいと考えられた^[15]。彩色層については3か所 (p.1～3) のサンプルを調べたのみだが、包埋前の試料の表面観察では、多種類の細かい顔料の粒が入り交ざっていること、表面はかさぶたのようで細かい凹凸やひび割れがあること、彩色層は薄く、白色の地塗りが見えていることがわかった (Photo 4)。クロスセクションを観察したところ、この3サンプルでは彩色層は1層のみで、その厚さは10～20 μmであった (Photo 4)。クロスセクションで観察されたすべての顔料の同定はできなかったが、朱、黄色レーキなど古い時代から使用されてきた顔料に加えて、19世紀前半に製造が始められた色である、クロムイエロー (1814/15年～^[16])、人工ウルトラマリン (1830年頃～^[17])、エメラルドグリーン (1822年～^[18]) などを同定した (Table 2)。

4-3メディウム分析

4-3-1 GC/MS法

蛋白質同定用のGC/MS分析結果をFigure 1、Tables 3～5に示す。サンプルp.4、p.5、g.5-groはアミノ酸を含み、そのアミノ酸組成はアイシングラス (チョウザメの浮き袋から作る膠：魚膠、にべ) や、コラーゲン・ゼラチンとの相関が高く、膠由来のものである可能性が高いと判断した。サンプルg.5-canはアミノ酸をほとんど含まない。油・ロウ・樹脂同定用の分析 (Table 5) では、サンプルp.4のみ少量の脂肪酸を含んでいたが、A/P比 (アゼライン酸/パルチミン酸比) が低いことから乾性油に由来するものではないと考えられ、その由来は不明である。ほかの3サンプルはほとんど脂肪酸を含んでおらず、樹脂に由来する成分も検出されなかった。よって、4サンプルとも乾性油、ロウ、樹脂のいずれも含んでいないと判断した。植物ガム同定用の分析結果 (Table 5) は、サンプルp.5は5%のブドウ糖を含んでいたが、いずれの植物ガムのリファ

Figure 1
GC/MSのクロマトグラム (サンプル
p.5の蛋白質同定用の分析)

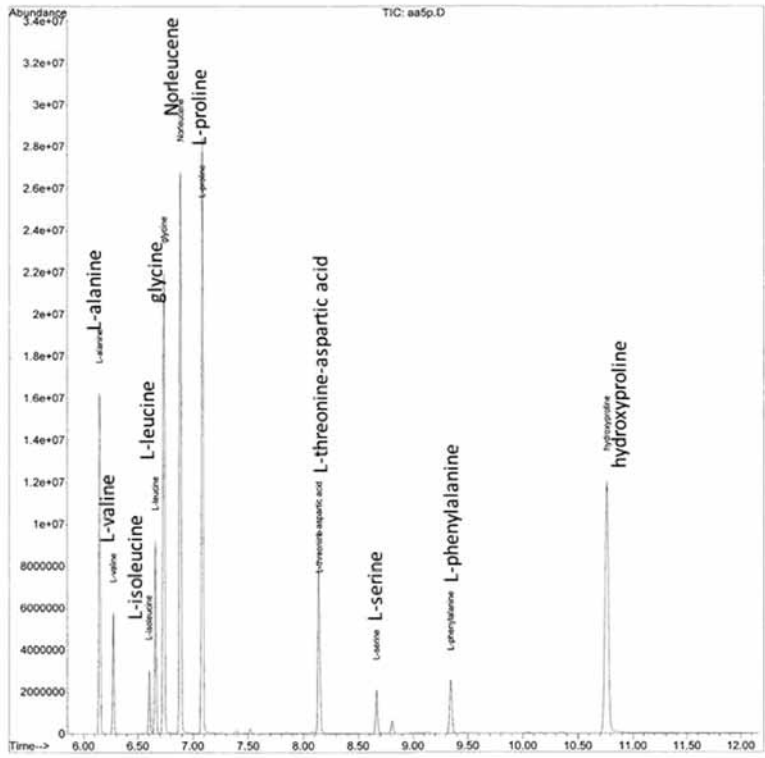


Table 3
蛋白質同定用のGC/MS分析の結果。アミノ酸の定量値 (ppm)

sample	p.4	p.5	g.5-gro	g.5-can
sample weight(μg)	343	110	97	66
percent protein	0.9	6.8	6.3	0.4
alanine	10.58	21.49	20.01	1.07
glycine	16.02	24.30	26.22	2.56
valine	2.26	6.59	4.06	0.00
leucine	3.97	13.02	8.87	0.00
isoleucine	1.26	3.96	2.58	0.00
proline	13.99	24.29	22.93	1.45
methionine	0.00	0.00	0.00	0.00
serine	1.26	7.12	4.51	0.00
threonine	0.00	4.34	2.91	0.00
phenylalanine	1.23	4.50	3.20	0.00
aspartic acid	4.08	13.74	9.72	0.00
hydroxyproline	6.68	25.19	17.30	0.00
glutamic acid	0.00	0.00	0.00	0.00
lysine	0.00	0.00	0.00	0.00

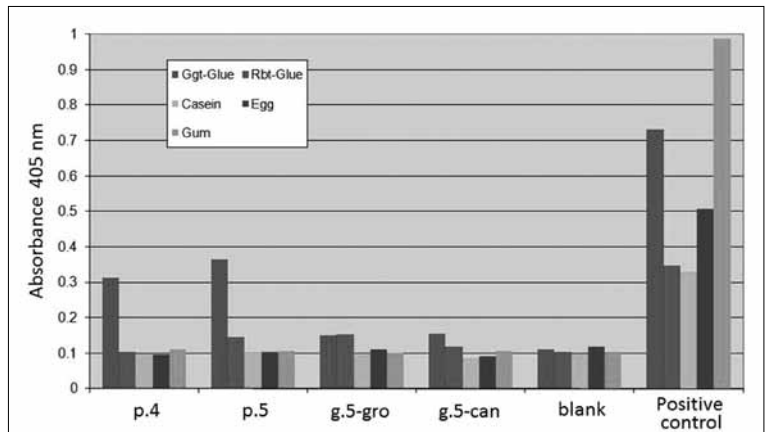
Table 4
サンプル p.5 および標準試料のアミノ
酸組成と相関係数

Sample/reference	Concentration, mole %								Corr. Coeff
	alanine	valine	isoleucine	leucine	glycine	proline	hydroxyproline		
sample p.5	20.9	4.9	2.6	8.6	28.0	18.3	16.7	1.000	
Isinglass, Zecchi	18.1	3.4	2.2	4.1	46.9	15.0	10.3	0.889	
Collagen&Gelatine (mean)	15.7	3.0	1.8	3.7	46.7	16.7	12.4	0.895	
Egg White (mean)	22.0	18.3	12.8	21.6	14.8	10.5	0.0	-0.120	
Whole Egg (mean)	22.0	17.4	13.2	22.0	14.5	10.9	0.0	-0.125	
Egg Yolk (mean)	20.9	16.6	13.3	23.2	14.1	11.9	0.0	-0.150	
Casein (mean)	10.9	16.9	12.8	22.0	8.6	28.8	0.0	-0.246	

Table 5
3種のGC/MS分析 (蛋白質、油・ロ
ウ・樹脂、植物ガム) 結果のまとめ

Sample	Amino Acids (Protein)	Fatty Acids Oil/ Wax/ Resin	Sugars (Plant Gum)
p.4 paint layer	1% amino acids Glue (0.96 corr. coef.)	5% Fatty Acids (lipid) P/S=3, A/P=0.04 No wax or resin detected	Less than 0.05% sugars
p.5 paint layer and ground	6.8% amino acids Glue (0.89 corr. coef.)	No oil, wax, or resin detected	5% glucose (from canvas)
g.5-gro ground	6.3% amino acids Glue (0.95 corr. coef.)	No oil, wax, or resin detected	Not tested
g.5-can fiber of canvas	Less than 0.05% amino acids	No oil, wax, or resin detected	Not tested

Figure 2
エライザの結果。棒グラフは左から順
に、ヤギ抗動物コラーゲン抗体、ウサ
ギ抗動物コラーゲン抗体、ウサギ抗
カゼイン抗体、ウサギ抗卵オバルブ
ミン抗体、ネズミ抗植物ガム抗体に
対する結果を示している。0.3OD₄₀₅
以上の吸光度を示した場合、陽性と判
断した。



レンスとも合わず、試料に微量付着していた劣化したカンヴァス繊維に由来するものではないかと考えられる。p.4はごく微量しか多糖類を含んでいなかった。よって、2サンプルともメディウムとして植物ガムを含んでいないと判断した。これらの結果から、p.4、p.5、g.5-groにメディウムとして含まれていると判断できるのは、膠のみであった。g.5-canはカンヴァス布なのでほとんどメディウムを含んでいない。この結果は、彩色層のメディウムを水性と予想した溶剤テストの結果や地塗り層の組成と整合性がある。次に、蛋白質を同定するためにエライザ法で分析した。

4-3-2 エライザ法

彩色層からのサンプルp.4とp.5はヤギ抗動物コラーゲン（動物膠）抗体で強い陽性反応を示し、動物膠であることがわかった（Figure 2）。これはGC/MSの結果と一致する。一方、地塗りサンプルg.5-groはヤギ抗動物コラーゲン抗体にも、ウサギ抗動物コラーゲン抗体にも陰性であった。エライザでは、メディウムの蛋白質が経年や顔料との反応により劣化している場合や、抗体を作成した動物種（この場合、ヤギとウサギ）とサンプル中に含まれる蛋白質の由来動物種が同じである場合には抗体が反応しない、という欠点がある。サンプルg.5-groは、他の蛋白質抗体（卵、ミルクカゼイン、植物ガム）にも陰性を示したことから、そしてGC/MSの結果は膠と判断できることから、前述のいずれかの理由によってエライザで陽性反応がでなかったと考え、膠と判断した。

5. 水性地塗りキャンパスの再現実験

以上のように、分析の結果、地塗り層のメディウムは膠（すなわち水性地塗り）であることがわかった。また、「2. 作品の外観」で述べたように、本作品はカンヴァス張りしろまで白い地塗りが施されていることから、地塗り済のカンヴァス布をストレッチャーに張ったことは明らかである。ところが、この2点は矛盾するのではないかという指摘を受けた。すなわち、メディウムを乾性油とする油性の地塗りであれば地塗り済の布を張る方法はごく一般的だが、水性の地塗りは脆く柔軟性がないので、水性地塗り塗布済のカンヴァス布をストレッチャーに張ると地塗りが剥落したり亀裂が生じてしまい、この作品に認められる地塗りのように堅牢な状態にはならないのではないか、ということである。そこで、分析で得られた結果をもとに作品に使用されていた顔料やメディウムと同様の材料を用いてカンヴァスに地塗りを施し、その後ストレッチャーに張って確認してみた。

作成手順は以下のとおりである。①角材で作った張り枠に、亜麻布のカンヴァス（1 cm²あたり経糸20本、緯糸19本）をクレモナ糸で張る、②カンヴァスに膠水（水と膠^[19]の重量比は13:1）を塗布する、③約1週間乾燥後、地塗りを2層（1層目はボローニャ石膏、2層目は鉛白とムードン^[20]を容量比1:1で混合したもの。メディウムは膠で、水と膠の重量比は15:1。膠水と顔料を容量比1:1で混合）塗布する（Photo 5-1）、④約2週間地塗りを乾燥させた後、枠からカンヴァスを外してストレッチャーに張る（Photo 5-2）。一連の作業には、本美術館主任研究員・河口公男の協力を得た。

試作したカンヴァスでは、ストレッチャーの縁でカンヴァス布を折りこむ箇所

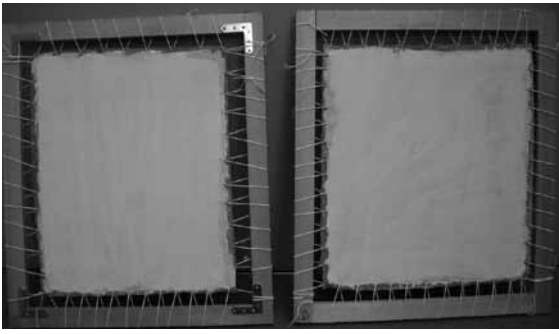


Photo 5-1

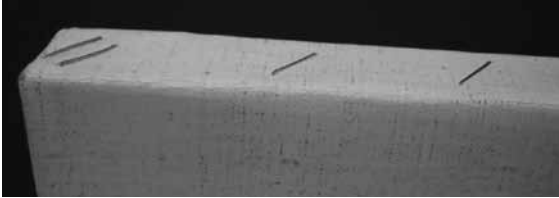


Photo 5-3



Photo 5-2

Photo 5

水性地塗りカンヴァス作成。5-1: 張り枠にカンヴァスを張って、地塗りを2層塗布した。5-2: カンヴァスを張り枠からはずして、ストレッチャーに張っているところ。5-3: ストレッチャーの縁でカンヴァスを折りこんだ箇所、折り目に沿って細かい亀裂が生じているが、他では亀裂や剥落は生じていない。

には折り目に沿った細かい亀裂が生じるものの、他はまったく亀裂も剥落も生じなかった (Photo 5-3)。地塗り塗布済のカンヴァス布が巻いた状態で保管・販売されたことを想定してカンヴァス布を丸めてみたが、この場合も亀裂や剥落は生じなかった。よって、水性地塗りでも経年していない場合にはある程度の柔軟性を持ち、地塗り塗布済のカンヴァス布をストレッチャーに張ることには何の問題もないと考えられる。実際、ピサロが水性地塗り塗布済カンヴァス布を購入してストレッチャーに張っていたことを推測させる手紙が残っている。ピサロは息子 Lucien に宛てた1887年の手紙で、自分が持っているストレッチャーの大きさ、すなわち30号のカンヴァス布で (ストレッチャーにカンヴァス布を) 釘で留めるための張りしろ分の余裕をとった大きさの、ごく薄い石膏 (white plaster) 地塗りで細かい織り目のカンヴァスを送るよう Contet に頼んでほしいと求めている^[21]。この石膏地塗りのカンヴァスとは水性地塗りのカンヴァスのことで、ピサロは送られてきた地塗り済のカンヴァス布を自分でストレッチャーに張ろうとしていたことが明らかである。

6. 考察

今回の科学調査によって、地塗りは膠をメディウムとする白色2層の水性の地塗りで、上層は鉛白と炭酸カルシウムの混合、下層は石膏のみ、もしくは石膏と炭酸カルシウムの混合であることがわかった。さらに、彩色層のメディウムも膠であることが判明した。画面上に散在している絵具の粒は、膠と顔料をよく混ぜ合わせなかったためや、乾燥しかかった絵具を塗布したために生じたものだと考えられる。今後、本作品の技法を正確に表記するのであれば、「膠テンペラ (glue tempera)」の表記が適切ではないと思われる。「テンペラ」だと卵テンペラと誤解されるおそれがあり、「不透明水彩」だとアラビアガムと誤解されるおそれがあるからである。ピサロにはこの作品以外にもデトランプやテンペラ技法とされている作品があり、筆者の知る限りでは科学分析は行なわれていないが、それらの作品のメディウムも膠なのか、あるいは卵やガムが混合しているのか、今後明らかになってくれることを願う。

本作品は市販の地塗り塗布済の張りカンヴァスを購入したか、あるいは地

塗り塗布済の巻きカンヴァス布を購入してピサロ自身がストレッチャーに張ったものかと考えられるが、いずれにしても、水性地塗りカンヴァス、すなわち吸水性カンヴァス地 (*toile absorbante* トワール アブソルバン) と称されるものが、画家自身による作成のほかに市販品として購入することができたことを示す例である。おそらく、油性地塗りと同様に、製造業者においてまず大きなカンヴァス布に水性地塗りが施され、それを切り出して販売していたのではないかと考えられる。当時、市販のカンヴァスは張りキャンバスにしる巻きカンヴァスにしる油性地塗りのものが一般的だったと言われており、これまで行なわれた科学分析もそのことを裏付けている^[2]。一方で、水性地塗りがどの程度市販されていたのかはまだ明らかになっていない。そのような状況のなか、本作品が水性の地塗りだと判明したことは意味のあることだと言える。

本作品は地塗り層も彩色層もメディウムは膠であるので、画面表面が汚れたときにクリーニングに使用できる溶剤が限られるうえに、湿度の変動が作品に及ぼす影響が大きいと予想される。この作品は今までグレージング（画面表面を覆うガラスあるいはアクリル板）なしの額で展示されていたが、前述の理由から、今後はグレージングをかけて展示するほうが適切であろう。

謝辞

メディウムの分析をしてくださったGetty保存研究所のJ. Mazurek氏、本論文の執筆にあたりご助言をいただき、さらに水性地塗りカンヴァス作成を手助けしてくださった国立西洋美術館の河口公男主任研究員、溶剤テストやサンプリングをしてくださった岡崎絵画修復工房の岡崎純生氏に感謝いたします。

[1] 『国立西洋美術館年報』no.19、1988年、27-28頁。

[2] 西美はこれを承諾し、本作品は展覧会「Pissarro's People」(Sterling and Francine Clark Art Institute 11/6/12—10/12, Fine Arts Museums of San Francisco 11/10/22—12/2/26) に出品された。この展覧会において、本作品とアシュモレアンミュージアム所蔵の習作は初めて並んで展示された。

[3] Joel Isaacson, “The Painters called Impressionists”, in *The New Painting: Impressionism 1874-1886*, The Fine Arts Museum of San Francisco, 1986, p.394.

[4] Pierre Larousse, *Grand Dictionnaire Universel du XIX^e siècle*. Nîmes, Gard : C. Lacour, 1991, p.623. / André Béguin, *Dictionnaire technique de la peinture : pour les arts, le bâtiment et l'industrie*, Paris, 1992, p.360. / L. Masschelein-Kleiner, *Ancient Binding Media, Varnishes and Adhesives*, ICCROM, Rome, 1995, p.61. / *Matte Paint. A Bibliographic Supplement to Art and Archaeology Technical Abstracts*. Eric F. Hansen, Sue Walston, Mitchell Hearn Bishop (eds.), the Getty Conservation Institute, vol. 30, 1993, p.533.

[5] 地塗り層：支持体（カンヴァスや板）の凹凸をならすためや、支持体が彩色層を接着しやすくするために支持体のすぐ上に塗布される層で、1層または複数層から成る。白色もしくは有色の地塗りがあり、地塗りにどんな色を用いるかは、作品の最終的な「見え」を決定する。

[6] David Bomford, Jo Kirby, Jhon Leighton, Ashok Roy, “Canvas and Primings for Impressionist Paintings”, in *Art in the Making: Impressionism*, The National Gallery, London in association with Yale University Press, New Haven and London, 1990, p.46, Fig. 31.

[7] 張りしろとは、カンヴァスの折りかえされた縁の部分のこと。

[8] 張りしろにまで地塗りが塗られているということは、最初に大きなカンヴァス布地に地塗りが施され、そこから切り出された布をストレッチャーに張ったことを示しており、画家が市販の張りカンヴァスを購入したか、市販の巻きカンヴァスを購入して自分でストレッチャーに張ったことを示している。画家自身が地塗りをする場合、ストレッチャーにカンヴァスを張ってから地塗りを塗ることになるので、張りしろには地塗りは塗布されない。

[9] MS (Mass Spectrometry)：質量分析計のこと。質量分析とは、試料分子を高真空のもとで加熱気化したあと適当な方法でイオン化し、イオンを電磁的に分離して検出する方法。これにより、試料の分子量がわかり、化合物の同定や化合物の構造の推定ができる。GC/MSでは、GCのカラムの出口がMSのイオン化室に通じるようになっている。

[10] M. R. Schilling, “Paint Media Analysis”, in (*Sackler NAS Colloquium*) *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis*, The National Academy of Sciences, 2005, pp.186-205.

[11] K. Sutherland, “Derivatisation using *m*-(trifluoromethyl) phenyltrimethylammonium hydroxide of organic materials in artworks for analysis by gas chromatography-mass spectrometry: Unusual reaction products with alcohols”, *Journal of Chromatography A*, 1149, 2007, pp. 30-37.

[12] Mawhinney et al., “The Rapid Quantitative Determination of Neutral Sugars (as Aldonitrile Acetates) and Amino Sugars (as O-Mehtyloxime acetates) in glycoproteins by Gas-liquid Chromatography”, *Analytical Biochemistry*, vol.101(1), 1980, pp.112-117.

[13] 註10に同じ。

[14] Joy Mazurek, Michael R. Schilling, Giacomo Chiari, “Antibody assay to characterize binding media in paint” in *ICOM Committee for Conservation*, vol. 2, 2008, pp. 849-856.

[15] もし、この層のメディウムが乾性油だとすると、顔料（石膏、炭酸カルシウム）の屈折率と乾性油の屈折率が近似しているため、この層は透明に近い灰色の層となってしまふ。そのような透明な層を地塗りとして使用することは考えにくい。一方、水性のメディウムの場合、透明にはならず不透明の白色の層となる。

[16] 「Ⅱ章：画家たちは何を描いてきたか?」、『青森県立美術館開館5周年記念 光を描く 印象派展』（ドイツ展図録翻訳版）、三浦篤、森直義（翻訳監修）、朝日新聞社編集、朝日新聞社、2011年、39頁。

[17] Joyce Plesters, “Ultramarine Blue, Natural and Artificial”, in *Artists’ Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Ashok Roy(ed.), National Gallery of Art, Washington, Oxford University Press, 1993, p.55.

[18] 註16に同じ。

[19] 膠は、三千本膠を使用した。

[20] 株式会社クサカベ製・ポローニャ石膏、ホルベイン工業株式会社製・ムードン（仕上用）、昭和試薬製・塩基性炭酸鉛を使用した。

[21] 註6に同じ。p.47.

[22] たとえば、David Bomford, Jo Kirby, Jhon Leighton, Ashok Roy, “Impressionist Paint Media”, in *Art in the Making: Impressionism*, The National Gallery, London in association with Yale University Press, New Haven and London, 1990, pp.72-75.

Camille Pissarro's *The Harvest* (P.1984-0003, 70.3 cm × 126 cm) was originally exhibited in the 7th Impressionists Exhibition held in 1882. The 1882 catalogue stated that the work was *détrempe* (tempera) but the actual binding medium used was undetermined. When a request for the loan of this work was received, we took the opportunity to conduct scientific analysis, with the NMWA lab examining the layer structure and pigment compositions of the work, while the Getty Conservation Institute performed an analysis of the work's binding medium.

An SEM-EDX analysis revealed that the ground layer consisted of two white layers, with the upper layer made up of a compound of lead white and calcium carbonate, while the lower layer was made up solely of plaster, or a mixture of plaster and calcium carbonate. Although only three samples were taken from the paint layers for SEM-EDX analysis, they revealed that the paint layers contain pigments used since antiquity, such as vermilion and yellow lake, as well as pigments newly invented in the early 19th century, such as chrome yellow, artificial ultramarine and artificial emerald green. A gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) analysis for protein showed that both the ground and paint layers contain amino acids. A comparison of the amino acid composition in these layers with the amino acid composition of standard reference materials using the methods of correlation coefficients revealed that it was highly likely that these amino acids were glue-derived. Further, an enzyme linked immunosorbent assay (ELISA) analysis of samples of the paint layers showed a strong positive results for anti-collagen (animal glue) raised in goat, and thus this glue was concluded to be animal derived. GC/MS analysis for drying oil, wax and tree resin, and GC/MS analysis for plant gum also indicate that there was no mixture of these materials in the ground layers or paint layers.

Both the lower layer and upper layer of ground are present on the turn-over edge, thus indicating that both were applied to the canvas, and then the primed canvas was stretched onto stretcher bars. We experimented with recreating the construct using the same pigments and binding medium found in the painting in order to see if it was possible to stretch canvas primed with aqueous glue ground onto a stretcher without creating flaking or cracking. The experiment revealed that there was no problem with stretching a canvas primed with a glue ground.

Analysis of the binding medium indicated that glue was the medium used for both the ground layers and the paint layers. I suggest that future display labels should indicate that the painting materials are glue tempera, and further that the work should be displayed under glass for protection.