平成 25 年度　博士論文

石造文化遺産の着生地衣類に関する保存科学的研究

Research on Stone Cultural Heritage Epiphytic Lichens

from the Conservation Sciences Perspective

筑波大学大学院　人間総合科学研究科　博士後期課程　世界文化遺産学専攻
201030580　　河﨑衣美

目次

第 1 章　序論 1
1.1. 石造文化遺産とその劣化要因 1
1.1.1. 石造文化遺産の経年変化の要因 1
1.1.2. 石材の劣化要因 2
1.1.3. 地衣類の影響 3
1.2. 石造文化遺産の保存科学 5
1.3. 本論文の目的 6
引用文献 8

第 2 章　石造文化遺産の付着地衣類と記録方法 13
2.1. 緒言 13
2.2. 石造文化遺産に付着する地衣類 13
2.2.1. 目的 13
2.2.2. 対象と方法 13
2.2.3. 結果と考察 13
2.3. 石造文化遺産における付着地衣類の記録方法 23
2.3.1. 目的 23
2.3.2. 対象と方法 23
2.3.3. 結果と考察 26
2. 4. 結言 28
引用文献 28
別図１ 32

第 3 章　基物と地衣類の界面の微細構造 72
3.1. 緒言 72
3.2. 試料と方法 73
3.3. 結果と考察 74
3.3.1. 菌糸の穿入 74
3.3.2. 二次代謝産物 76
3.4. 結言 77
引用文献 78
別図２ 89

第 4 章　地衣類による化学的劣化 90
4.1. 緒言 90
4.2. バイオミネラルの分析 91
4.2.1. 目的 91
4.2.2. 試料と方法 92
4.2.3. 結果と考察 93
4.2.3.1. X 線回折法による検出 93
4.2.3.2. X 線回折法と FTIR 法の比較 96
4.2.3.3. まとめ 98
4.3. 基物と地衣類の境界部における元素分布 99
4.3.1. 目的 99
4.3.2. 試料と方法 99
4.3.3. 結果と考察 100
4.4. 結言 101
引用文献 102

第 5 章　既存のクリーニング方法の検証 127
5.1. 緒言 127
5.2. 機械的除去方法の検証 128
5.2.1. 試料と方法 128
5.2.2. 結果と考察 131
5.3. 光合成阻害剤の検証 134
5.3.1. 方法 134
5.3.2. 結果と考察 134
5.4. 結言 136
引用文献 137

第 6 章　総括 187

各章の発表論文リスト 192

謝辞 194

第１章　序論

1.1.石造文化遺産の種類とその劣化要因

1.1.1.石造文化遺産の経年変化の要因

石造文化遺産は人間の営みの所産であり，自然の岩石を用いて創造されてから特定の用途を持ち，その後様々な経歴を経て今日まで継承されてきた．石造文化遺産は道具，装飾品，彫像，記念碑，建築材料，岩盤を用いたものなど多岐にわたる．規模が大きくなるほど，手に入りやすい石材，加工しやすい石材が選択された．製作地の技術と道具の発達によって材料とする石材の選択の幅は拡大したであろう．岩石は成因から火成岩（花崗岩、流紋岩、安山岩），堆積岩（砂岩、頁岩、粘板岩、石灰岩、凝灰岩），変成岩（結晶質石灰岩）に分類される．石材は木材などの有機質と比較して劣化しにくい素材であるため多用された．このような石造文化遺産の表面には文字や加工痕，使用痕などを始めとする膨大な情報が存在し，これらは石造文化遺産の価値の一部を創出している．

石造文化遺産に生じる経年変化は構成材料の変化と材料からなる構造体の変化の二つに大別される．材料の変化には亀裂や剥離,鉱物の変質といった劣化を伴う変化もあれば，物質の付着による変色といった劣化を伴わない変化も存在する．例えば，コケの繁茂は環境との調和を醸しだし，鑑賞者に対して古びの価値の一部を感じ取らせる場合もあれば，災害などの自然現象の痕跡が歴史的価値をもつこともある．一方で構造物の場合はその構造を維持することが重要な価値の一つであるため,地震などの振動による倒壊，自重や樹木の繁茂などによる構造の歪みといった構造体の変化は劣化に分類される．構造体と材料共に人為的な変化が加えられることがあり，その場合は変化が石造文化遺産の価値を示す情報の一部となりうる．構造体の劣化への対策としては，現状の構造を維持するための補強材の使用や，部材の連結を強化するためのロックボルト工や接着剤および充填剤の使用などが一般的に行われる．これら対策にはロックボルト工のように材料の破壊を伴う場合がある．構造体の歪みや崩壊が著しい場合には解体復原工事が行われることがある．大規模石造文化遺産であるアンコール遺跡群のバイヨン寺院中央塔では，可逆性があり材料の破壊を伴わずに構造を維持する対策として塔の外周にベルトを巻いて固定する方法が提案されている(岩崎ら 2011).

このような変化の要因には石材自体の欠点（「へこみ」や「むら」など）や加工による損傷（亀裂や欠けなど）および施工（立地や工法による）などの石造文化遺産の完成以前の状態や環境による内的な要因と石造文化遺産が完成した後の環境による

外的な要因に分かれる（内田 1995）．外的な要因は直接の要因であるのに対し，劣化の進行には内的な要因が関係する．

1.1.2.石材の劣化要因

屋外に曝される石材の劣化要因は物理的, 化学的, 生物的要因の 3 つに大別される．物理的要因には水の凍結融解繰り返しや塩類の結晶成長，熱による膨張や収縮，乾燥と湿潤の繰り返し，地震や交通によって生じる振動などが挙げられ，現象として亀裂や剥落，細粒化が生じる．化学的要因には酸化還元や加水分解，大気汚染物質等による化学的溶解などが挙げられ，現象として鉱物の変形や変質，二次鉱物の生成に伴う変色が生じる．生物的要因には物理的および化学的の両側面があり，植物の生長や動物の活動，微生物の土壌化作用などが挙げられ，現象として亀裂や剥落，細粒化といった現象が生じる．これらの要因は複合し，相互に作用しながら進行する．

特に生物の作用を要因として生じる劣化を一般に生物劣化と呼称する。生物劣化は動物，植物，微生物により，食料や皮革などの天然材料からプラスチックやガラスなどの人工材料, 建物や道路などの構造物が劣化する現象のすべてを指す用語として使用される（Allsopp *et al.* 2004）．国内において文化遺産の生物劣化に関する概説が木川（2004）によって著されている．木川は生物を栄養獲得方法によって「独立栄養生物」と「従属栄養生物」に分類した上で，より下位の分類群（バクテリア，昆虫類など）について生物劣化を詳説し，さらに文化遺産の材質と生物の相互作用について劣化現象とその要因，生物劣化のコントロール法について概括した．石造文化遺産の生物劣化に限れば，新井（1985）によってバクテリアや地衣類による生物劣化の調査例を挙げて著されている. これら 2 件の文献の中で石造文化遺産の生物劣化に関わる生物としてバクテリア（細菌），カビ（真菌），シアノバクテリア，緑藻，地衣類，コケ類（蘚苔類），高等植物，鳥類が挙げられる．高等植物は主に建築的構造の崩壊に関与し，特に熱帯性気候においては樹木の伸長による石造文化遺産の崩壊が顕著である．カンボジアのアンコール遺跡群では構成石材の隙間に樹木が入り込むことによって石材が移動し，建築的構造の劣化が生じている（Fig.1-1）．鳥類は糞などによる汚染によって美観を損ない酸性物質による溶解が生じるだけでなく，微生物の栄養源となりその活動を促進させる．

本論文では石造文化遺産の生物劣化のうち微生物による劣化に焦点を当てる．石造文化遺産表面には細菌や真菌，地衣類，藻類など様々な微生物が生育し，これら微生物は温度や湿度，pH，水分量，紫外線などの周辺環境の変化に影響を受けながらコロニーを形成して相互に影響し合い，多様な微生物相を成している．一部の微生物は酸性物質を分泌して石材の化学的劣化を引き起こすことが知られている．このような作用により石造文化遺産の表面に存在する価値を損なうため，微生物が石材に及ぼす

劣化に関する研究が必要とされている．微生物が石材に及ぼす劣化の質や程度は生物種によって異なるため，それに応じた研究が必要となる．

1.1.3.地衣類の影響

地衣類は菌類と藻類またはシアノバクテリアからなる共生体であり，構成する菌類の名前で地衣類の名前がつけられる．菌類は地衣体の中で安定した生活の場と水や無機物を藻類に与え，代わりに藻類が光合成でつくる栄養を得ている．共生することで独特の器官や化学物質をつくり出すが，生殖器官の特徴は単独で生活する菌類と基本的に変わらない．全世界で約 20000 種（柏谷 2009），日本で 1602 種（Harada *et al.* 2004）が報告されている．地衣類は生息域が広く，温帯から極地圏，高山や砂漠や熱帯雨林といった低温，高温，乾燥，湿潤などの激しい環境に至るまで多様な種が生育するが，一種の生息できる環境域は狭い．着生する基物は樹皮や葉，岩石や土，瓦やコンクリート，プラスチック，金属など様々である．生長速度は非常に緩慢で，年間 1mm 未満の種もあれば 5mm 前後の種もある．地衣類特有の二次代謝産物（以下，地衣成分とする．）を含む地衣類が多く，地衣成分は 700 種類以上存在することがわかっている．これら地衣成分は菌類の代謝産物と考えられており，その役割は明らかにされていないが，藻類に対する制御物質および周辺の微生物や植物，昆虫等に対する生長抑制物質または忌避物質であると考えられている（山本 1994）．また極限環境に対する保護機能をも担うと考えられている（山本 1995）．

Fig.1-2 に葉状地衣類（後出）の地衣体の断面像を示す．着生する基物側を腹面，反対の着生時に目視できる面を背面という．一般的な地衣類の構造は背面から順に皮層，藻類層，髄層である．皮層は菌類の菌糸が集合して互いに融合した組織で地衣体を保護する役割を持つ．腹面の皮層を下皮層といい，主に葉状地衣類にみられ，偽根など基物に付着するための器官を備える．藻類層は藻類が集合した層である．髄層は菌糸が錯綜した層である．このような明確な層構造を持たず，藻類に菌糸が絡みついた単純な構造を持つ地衣類も存在する．地衣類はその外形の特徴から生育形で分類でき，痂状地衣類，葉状地衣類，樹枝状地衣類の 3 つに大別される．痂状地衣類（Fig.1-3）は腹面全体で基物に密着し，下皮層を欠くため，菌糸が直接基物に付着する（Fig.1-6 a）．地衣類の種類と基物との組み合わせによっては基物内に菌糸が入り込む．また地衣体表面に亀裂を生じることが多く区画を形成して基物に亀裂を生じさせることがある．葉状地衣類（Fig.1-4）は高等植物の葉のような地衣体を持ち，腹面の偽根などで基物に付着する（Fig.1-6 b）．樹枝状地衣類（Fig.1-5）は直立または斜上した地衣体を持つ．植物を基物とすることが多い．以上の 3 つの生育形のうち，痂状地衣類は粉末状地衣類や鱗片状地衣類などに細分化されることがある．

繁殖方法には有性生殖と無性生殖の二通りあり，有性生殖器官である子器（胞子を

つくる器官）から胞子を放出し藻類と遭遇して共生する方法と無性生殖器官である粉芽や裂芽（栄養体，菌糸と藻類から成る）が着床し生長する方法である．

地衣類の身近な利用例として，香料や染料，食用に用いられる種があり，酸塩基指示薬として用いられるリトマスはリトマスゴケから抽出された色素を用いている．

地衣類の研究では分類や生態，生化学といった基礎的な研究に加え，種の保存や生態研究，工業利用のための培養および栽培法，環境浄化や環境指標などへの利用法，医薬品や化粧品などへの利用法といった応用的な研究がなされている．例えば分類学では標本を作製し，切片を得，地衣類の体である地衣体や各種器官の形態や色，含有地衣成分の種類，遺伝子の塩基配列などを基に分類を行い，地衣類の生物相や多様性の解明を行う．培養法の研究では地衣類を構成する菌類と藻類を分離して培養する方法と共存させた状態で培養（地衣体組織培養）し，分離する方法がある．Yoshimura ら（1994）によれば 103 種類の地衣体組織培養物のうち，2 割で元の地衣体と同成分，2 割で元の地衣体にない成分を検出し，残り 6 割で成分が検出されなかったことを報告しており，成分生産の再現には何らかの条件があり，解明には至っていない．また調査されているだけで 429 種の地衣類の地衣体組織培養が可能なことが確認されている（山本 2002）．栽培法の研究では地衣体の生長促進（坂東 2004）および微小片から地衣体組織を再生する方法が研究されている．培養および栽培のどちらにおいても自然環境における地衣類の生育状態を再現し，地衣類の生長を十分に促進することは現段階で困難といえよう．培養および栽培の困難さは実験室レベルにおける地衣類の研究の進展を遅らせる要因の一つとなっている．環境への利用法に関する研究では，地衣類の種ごとの生息可能な大気清浄度指数に基づき，対象地衣類の分布から大気環境を評価する手法が確立されている（中川 1998）．また地衣類が各種金属元素を吸着する性質から，重金属元素や放射性元素による環境汚染に対して地衣類を用いた浄化につなげるために，各種元素の蓄積能力に関する調査研究が行われている（関 2001）．

石造文化遺産の着生地衣類に関する研究は文化遺産への劣化因子，保護因子に関する基礎的な研究とそのクリーニング方法に関する研究などの工学的な研究がある．

地衣類の着生による石材表面の劣化の物理的な要因は地衣類の偽根や菌糸または地衣体自体が岩石内に穿入することや温湿度変化に伴う地衣体の膨張収縮，有機塩や無機塩の体積増大や膨張収縮，化学的な要因として地衣類の呼吸による二酸化炭素の影響，二次代謝産物である地衣成分や有機酸によって石材を溶解することが挙げられる（St. Clair & Seaward 2004）．McCarroll & Viles（1995）は一種の痂状地衣類と岩石について，岩石の間隙へ菌糸が穿入する様子から地衣類による物理的劣化のモデル図を作成し，地衣類が着生する部分よりも着生しない部分における岩石の反撥硬度値が高いことから地衣類の着生によって劣化が生じたことを示した．また逆に地

衣類が石材表面を被覆することによって、磨耗などから石材が保護されるという事例（Wendler & Prasartset 1999）があり、地衣類による石材保護という観点が示されている．クリーニング法に関する研究については次節で述べる．

1.2.石造文化遺産の保存科学

石造文化遺産の保存科学の現状として，環境をコントロールして劣化要因を取り除くまたは和らげる予防的な保存方法と，劣化現象に対応し基質強化などの修復処置を行う方法が取られる．文化遺産の保存の原則である必要最小限の関与（ミニマムインターベンション）に則れば，予防的な保存方法が優先的に考慮される．

屋外における石造文化遺産を構成する材料の劣化対策としては，水のコントロールが重要となる．前述した石材の劣化要因のうち，水が因子となる要因は多く，種々の要因が複合して現象が現れる場合がある．例えば，地下水や雨水が石材に浸入し石材の表面付近に滞留したとき，凍結融解や乾湿風化，塩類風化などが生じる可能性があり，加えて水の存在は生物の繁殖にもつながる．そこで水をコントロールするための措置としては水の浸入を防ぐ方法と浸入した水を排出しやすくする方法がある．まず雨水の浸入を防ぐ方法として国内では石造文化遺産に覆屋（朽津 2012）を設置する方法が一般的である．覆屋は水だけでなく日射や鳥の糞の付着など水以外の劣化因子や汚れを防ぐことが可能であることから石造文化遺産の保存にとって効果的に働くことが多い．しかし覆屋は石造文化遺産が立地する景観に少なからず影響を及ぼすため，考慮が必要である．さらに地下水の浸入を防ぐことと水の排出を目的として排水用トンネルや排水管を設置する方法がある．これは磨崖仏や建造物などの比較的大規模な石造文化遺産対して行われる方法である．石材自体に処置を施すことで水の浸入を防ぐ方法として撥水剤の適用があるが，水を断ち切れない場合は撥水剤との界面における石材の劣化現象を防ぐために，蒸気を透過する性質が撥水剤になければならない．1977 年以降 2013 年現在ではシラン系やシリコーン系の撥水剤が主に使用されており（西浦 1977 ），近年ではナノシリカを配合した撥水剤の利用が検討され始めた（沢田・松井 2011）．後補材料や充填材料として水硬性セメントと砂や砂利などを混和したモルタル，コンクリートなど，砂とエポキシ樹脂などを混和した擬石材を利用することがある。

保存修復処置への生物利用に関する試みが近年行われている（Ranalli & Sorlini 2009）．微生物の活動や酵素を利用し，高分子有機化合物や硫酸塩および硝酸塩を除去対象としたクリーニングへの応用が試みられた．またバクテリアの生物石灰化作用（Biocalcification）を利用した石材の基質強化や充填の試みもなされている（Tiano

2003).

石造文化遺産の着生生物への対応としては「除去」が一般的である．これは鑑賞の妨げとなるものを取り除くこと，石造文化遺産の価値を被覆しているものを取り除くことで表面を露出させること，劣化要因を取り除くという役割だけでなく，保存修復処置に用いられる基質強化剤や撥水剤を材料に浸透させるための障害を取り除くという役割がある．着生生物の除去方法は物理的除去と化学的除去に分けられる．物理的除去はブラッシングや高温高圧水洗浄などが挙げられる．化学的除去は殺菌剤や光合成阻害剤を使用する方法である．殺菌剤として塩化ベンザルコニウム（山本・車塚 1986）などの陽イオン界面活性剤，ホルマリン（山本・車塚 1986）や次亜塩素酸などの酸化剤，炭酸ナトリウムなどのアルカリ剤が使用され，洗浄剤として陰イオン界面活性剤（山路 2007）などが利用される．これらの薬剤は文化遺産の素材や作業性によって選択され，組み合わせて使用されることがある．物理的除去と化学的除去は併用されることが多く，化学的に弱らせた着生生物を物理的に取り除く方法が一般的である．この方法は短期間で除去が可能であるが石材表面を損傷する恐れがあり，加えて除去後そのままの状態で放置すれば着生生物が再繁茂する可能性が高い．一方で 1995 年頃から光合成阻害剤が使用され始めた（杉山ら 1997）．これは藻類や藍藻類，地衣類などの光合成によって栄養を得る微生物を対象とし，一度塗布すれば石材に接触することなく数ヶ月から数年かけて微生物を枯死させて風雨などにより除去させる薬剤である．近年では薬剤の代替として紫外線を用いる方法が注目されており（Borderie *et al.* 2012），紫外線を照射して着生生物の生長抑制または枯死させて物理的除去を行う方法が実施された（森井ら 2010）．

このように石造文化遺産の保存対策を講じる際に着生生物はクリーニングされることが多く，物理的な除去を伴うことが一般的である．物理的な除去は，基物の種類や劣化度，着生生物の着生状態によっては基物表面を傷つける可能性があるより安全なクリーニング方法の開発が求められている．

1.3.本論文の目的

本論文の目的は二つに大別される．一つは着生地衣類が石造文化遺産へ及ぼす影響の現状を明らかにし，保存修復のための基礎情報を得ることである．まず石造文化遺産に着生する地衣類の特徴を明らかにし，その特徴から劣化因子となり得る点，保存修復処置を実施する上で考慮すべき点を挙げ，そのメカニズムを把握する．この成果から文化遺産の保護担当者など地衣類の専門家ではない者が肉眼やルーペ，実体顕微鏡等の簡易な方法でリスクの判断が可能となる基準の構築を目指し，最終的にはその判断が *in-situ* で実施できる体制の構築を目指す．また石造文化遺産上に生育する地衣

類に関する研究は地衣類の生態学に寄与することができる．石造文化遺産の建造年代から地衣類の生育速度を推測し，石造文化遺産の辿った歴史から日照や乾湿などの周辺環境の変遷を類推することができる．さらに例えば石造文化遺産が巨大建造物の場合には一つの場所において同じ石材であっても様々な微環境（乾湿や日照など）が存在することから，基物の種類以外の環境傾度と地衣類との関係に関して情報を得るのに好都合の立地であり，これらは文化遺産保存だけでなく地衣学にとっても有用な情報となり得る．

着生地衣類の特徴を明らかにした上で，石材と地衣類との物理的・化学的関わりを明らかにする．物理的な関わりを明らかにするために石材と地衣類の界面の微細構造を解析する必要がある．地衣類の菌糸が基物に穿入する深さやその菌糸の密集度合いなどを解析し，穿入の特徴を明らかにすることで石材劣化のメカニズムを推定する．同時に劣化石材の隙間の大きさや深さを把握することで基質強化処置やクリーニングに必要な情報を得ることができる。さらに地衣類の二次代謝産物の体内における所在を把握することによって化学的劣化メカニズムを推定するための情報を得る。化学的な関わりを明らかにするために二次代謝産物とその生成物を同定し，地衣の着生によって基物から失われる元素とその分布を計測し，基物である石材の化学的劣化度合いを判断する．

もう一つの目的は既存のクリーニング方法を検証し，新規の保存修復方法への課題を明らかにすることである．石造文化遺産の保存対策を講じる際に着生生物はクリーニングされることが多い．クリーニングには，劣化要因を取り除くことと，薬剤強化処置時に浸透の障害となる生物を取り除くという役割があり，後者の役割は特に大きい．現在は着生生物を化学的に弱らせ物理的に除去する方法が主流となっている．しかしながら地衣類の菌糸は岩石の内部に穿入するため物理的除去方法では完全に菌糸を除去できない可能性が高い．そこでクリーニングによる石材と着生地衣類の界面の変化を観察し，既存のクリーニングの課題を明らかにする．また近年利用されている光合成阻害剤を用いたクリーニングについても同様に検証し，その作用の特徴を明らかにする．

地衣類は適応できる環境範囲が小さいため，地域（気候）によって生息する種が異なる．また基物の組み合わせも異なることから，日本国内を中心としたアジアの事例について考察が必要．地衣類の生育形（付着状態）の違いによる劣化メカニズムの違い，化学的劣化の定量的評価，という点で新規性がある．

引用文献

新井英夫. 1985. 石造文化財の生物劣化とその対策. *In* 東京国立文化財研究所（編集）, 石造文化財の保存と修復, pp.84−95. 東京国立文化財研究所, 東京.

坂東誠. 2004. 実験条件下における地衣類の栽培方法. Lichenology 2(2): 167-172.

Borderie F., Alaoui-Sehmer L., Bousta F., Orial G., Rieffel D., Richard H. & Alaoui-Sosse B. 2012. UV Irradiation as an Alternative to Chemical Treatments: A New Approach against Algal Biofilms Proliferation Contaminating Building Facades, Historical Monuments and Touristic Subterranean Environments. *In* Krueger D. & Meyer H. (Eds.) , Algae: ecology, economic uses and environmental impact, pp.1-28. Nova Science Publishers, Inc., New York.

岩崎良規,新谷眞人,福田光治,下田一太. 2011. 中央塔の修復工事法の提案. *In* 日本国政府アンコール遺跡救済チーム（編集）,バイヨン寺院南経蔵修復工事報告書. pp.112-116. 日本国政府アンコール遺跡救済チーム, 東京.

Harada H., Okamoto T. & Yoshimura I. 2004. A checklist of lichens and lichen-allies of Japan. Lichenology 2(2): 47-165.

Jones D. & Wilson M.J. 1986. Biomineralization in crustose lichens. *In* Leadbeater B.S.C. & Riding R. (eds.), Biomineralization in lower plants and animals, pp. 91-106. Clarendon Press, Oxford.

柏谷博之. 2009. 地衣類のふしぎ. ソフトバンククリエイティブ

柏谷博之・文光喜. 2007. タ・ネイ遺跡地衣類調査概要報告. *In* 東京国立文化財研究所（編集）, アジア諸国における文化遺産を形作る素材の劣化と保存に関する調査・研究　平成 18 年度成果報告書, pp. 63−75. 東京国立文化財研究所, 東京.

木川りか. 2004. [概説] 文化財の生物劣化における材質と加害生物の関係. 文化財保存修復学会誌 48: 114-124.

木宮一邦. 1991. 地質学から見た岩石風化. 応用地質 32(3): 120-129.

Kobayashi S. & Sakamoto T. 2001. ARTIFICIAL WEATHERING OF GRANITE UNDER EARTH SURFACE CONDITIONS: THE INFLUENCE OF ACID RAIN ON ROCKS AND MINERALS (PART 3). Clay science 11(4): 349-367.

朽津信明. 2012. 石塔に対する覆屋の保護効果に関する研究. 保存科学 51: 97-109.

Liscia M., Monteb M. & Pacinia E. 2003. Lichens and higher plants on stone: a review. International Biodeterioration & Biodegradation 51(1): 1-17.

McCarroll D. & Viles H.A.　1995.　Rock-wethering by the lichen *Lecidea auriculata* in an arctic alpine environment. Earth surface processes and landforms 20: 199-206.

森井順之・川野邊渉・柏谷博之. 2010. 重要文化財及び史跡　熊野磨崖仏における磨崖仏表面のクリーニング. 保存科学 49: 159-164.

中川吉弘. 1998. 環境指標としての地衣類. 遺伝. 52(1): 54-59.

Ranalli G. & Sorlini C. 2009. Bioremediation. *In* Caneva G., Nugari M. P. & Salvadori O. (eds.), Plant Biology for Cultural Heritage, pp.340-346. Getty Publications, Los Angeles.

沢田正昭. 1997. 文化財保存科学ノート, 212 pp. 近未来社, 名古屋市.

沢田正昭・松井敏也. 2011. バイヨン寺院浮き彫り保存の修理科学. *In* 日本国政府アンコール遺跡救済チーム（編集）,バイヨン寺院南経蔵修復工事報告書. pp.184-200. 日本国政府アンコール遺跡救済チーム.東京.

Seaward M.R.D.　2003.　Lichens, agents of monumental destruction. Microbiol. Today 30: 110-112.

関李紀. 2001. 地衣類を新しく環境指標とするための基礎研究.

St. Clair L. L.＆ Seaward M.R.D. 2004. Biodeterioration of Rock Substrata by Lichens: Progress and Problems. *In* St. Clair L. L. & Seaward M.R.D. (eds.), Biodeterioration of Stone Surfaces, pp. 1-8. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

杉山武・澤克紀・今井信廣・木場輝男・柏谷博之・新井英夫. 1997. 石造文化財の加害生物と対策―地衣類の防除薬剤について―. 文化財の虫菌害 33: pp.3-15.

Tiano P. 2003. Biomediated calcite treatments for stone conservation. In Saiz-Jimenez C. (Ed.), Molecular Biology and Cultural Heritage, Proceedings of International Congress on Molecular Biology and Cultural Heritage, Seville. pp. 201-208. Balkema Publishers, Lisse(NL).

内田昭人. 1995. 石造文化財の経年変化. *In* 奈良国立文化財研究所（編集）, 奈良国立文化財研究所創立 40 周年記念論文集・文化財論叢□. pp.1015-1031. 奈良国立文化財研究所, 奈良.

Wendler E. & Prasartset C.　1999.　Lichen growth on old Khmer-style sandstone monuments in Thailand: damage factor or shelter? Proceedings of the 12th Triennial Meeting of the ICOM Committee for Conservation, 29: 750-754.

山路康弘. 2007. 樹脂耐候試験. *In* 豊後大野市教育委員会（編集）, 国史跡緒方宮迫東石仏･緒方宮迫西石仏保存修理事業報告書. pp.43-49

山本恭平･車塚哲久. 1986. 石造物に発生した地衣類および藻類の防除処理. 古文化財の科学. 31: 92-100.
山本好和. 1994. 地衣類の研究と商業化. バイオインダストリー. 11(3): 13-20.
山本好和. 1995. 地衣類の培養と地衣成分生産. 遺伝. 49(8): 38-43.
山本好和. 2002. 地衣体を用いた地衣類の培養(地衣組織培養). Lichenology. 1(2): 57-65.
Yoshimura I., Kurokawa T., Kinoshita Y., Yamamoto Y. & Miyawaki H. 1994. Lichen substances in cultured lichens. The journal of the Hattori Botanical Laboratory. (76): 249-261.
吉村 庸. 1974. 原色日本地衣植物図鑑, 349 pp.48pls. 保育社, 大阪市.

Fig.1-1　樹木による石造文化遺産の劣化

Fig.1-2　地衣体の構造（吉村 1974 の原図に一部加筆）

Fig.1-3　痂状地衣類

Fig.1-4　葉状地衣類

Fig.1-5　樹枝状地衣類

Fig.1-6　生育形の違いによる地衣類の基物への着生の仕方（Liscia *et al.* 2003 の原図より一部抜粋）

第 2 章　石造文化遺産の付着地衣類と記録方法

2.1.緒言

地衣類の分布に関する研究は樹木に着生する地衣類を対象とすることが多く，岩石やその他の人工物（レンガ，漆喰，コンクリート，瓦など）に付着する地衣類のデータは少ない．加えて石造文化遺産が曝される環境は個々の種によって環境適応範囲が狭い地衣類およびその他の微生物にとって特徴的な環境であり，このような環境における付着地衣類のデータはさらに少ないといえる．そこで石造文化遺産に付着する地衣類の特徴を明らかにし、その中から石造文化遺産の劣化および保存に関わる項目を *in-situ* または採取したサンプルの分析によって把握するための調査および記録方法について考察する．

石造文化遺産における地衣類相の記録は，その劣化状況の推測やクリーニングの必要性の検証と手法の選択を行うために，石造文化遺産の劣化状況調査の一つとして必要である．しかしこれまでの石造文化遺産の劣化状況調査では石材の亀裂の有無や析出塩類の種類などについては詳細に記録されてきたが，生物については‘微生物’や‘コケ’などといったきわめて大雑把な区分をし，それらの有無のみが記録されることが多く，生物が詳細に記録された場合でも種名の記録に留まることが多かった．例えば，アンコール遺跡群のタ･ネイ遺跡において地衣類相調査が実施され，分類学的検討と地衣成分の分析について報告がある（柏谷･文 2007）が，石材への影響や保存対策については言及されていない．このように石造文化遺産保存の現場において地衣類から得た情報を活かした処置を行うことが難しい状況であった．これは石造文化遺産保存の専門家が，記録された地衣類の種名から石材への影響を推測するための情報を得られないことが大きな理由であろう．

石造文化遺産に対する付着地衣類のリスクを数値化する試みは 1996 年から３報あり，計算式に組み込まれるリスク項目は増加または細分化され，Gazzan らの研究では７項目になった（Gazzano *et al.* 2009）．しかしながら数値によって地衣類の影響全体を表すことが可能となっても，リスクの大きさが平均化されることによって影響の大きいリスクの種類が顕在化しなくなったといえる．すなわち地衣類による生物劣化に対する認識が地衣類の専門家以外にとっては困難なままであるといえる．

このように現在文化遺産の付着地衣類に関するリスクの種類とその大きさが不鮮明な状況にある．そこで，石造文化遺産の保存を目的とした地衣類の調査を行う場合，地衣類が石造文化遺産に及ぼす影響を判断し，そのリスクの種類や大きさを推測できるような記録方法の確立を目的とする．地衣類の形態的特徴の表現として最も一般的に使用されるものが「生育形」である．「生育形」は地衣類の外形によって 3 種類から 5 種類程度に分類され，分類学が発達した現在においては古典的な分類方法であるが，肉眼でも分類が可能なため簡易な分類項目の一つとしてよく用いられている．地衣類のリスクを数値化する際にもリスク判定項目として用いられた事があった．しかしながら「生育形」は外形に過ぎず，必ずしも基物との関わりを示す項目ではない．そこで地衣類と基物の関わりを示すために，付着状態に焦点をあてた新規の分類項目である「付着タイプ」を用いて石造文化遺産に付着する地衣類の記載を試み，その有効性を検証する．

2.2.石造文化遺産に付着する地衣類

2.2.1.目的

各地の文化遺産に付着する地衣類の特徴を明らかにすることで，多数の地衣類の中から本研究の対象を抽出し，着目すべき点を明らかにする．

2.2.2.対象と方法

国内は 17 都道府県に所在する 63 箇所, 国外は 7 カ国に所在する 10 箇所の石造文化遺産を対象とした．基物は石材，レンガ，漆喰を対象とした．調査した地衣類数は 318 点である．

肉眼観察，ルーペ，写真記録により生物劣化に関わる項目（付着タイプ，生育形，粉芽の有無），基物を記録した．調査対象文化遺産 1 箇所にごとに出現した地衣類について記載した．例えば 2 箇所の文化遺産で同じ種の地衣類があった場合も 1 箇所につき一つの種として記載される．

①付着タイプ：石材への付着状態を示す．本論文では石造文化遺産の保存を考慮するために地衣類の付着傾向から，全面で付着し穿入するタイプ，全面で付着し穿入しないタイプ，点で付着し穿入しないタイプの 3 つに分類し考察

することとした．後述の生育形と関連する項目である．

②生育形：生育形は地衣体の構造と石材への付着状態の傾向を示し，地衣類の分類形質の一つである．生育形の分類は『原色日本地衣植物図鑑』（吉村 1974）に準拠し，加えて『Lichen Biology』「Thallus morphology and anatomy」（Büdel & Scheidegger 2008）に leprose として記される粉末状を追加して(1) 痂状，(2) 葉状，(3) 鱗片状，(4) 粉末状(5)樹枝状に分類した．次に各生育形の付着状態について述べる．(1) 痂状は腹面の皮層を欠き，石材に全面で付着し，菌糸が石材内部に穿入するタイプとしないタイプがある． (2) 葉状は腹面の偽根やトメンタによって石材に複数の点で付着し，石材内部に穿入しない．(3) 鱗片状は痂状と同様の付着状態を示す．(4) 粉末状は明確な層構造を持たず，石材に全面で付着し石材内部に穿入しない．(5)樹枝状は地衣体が直立または垂下し，基部は全面で付着して石材内部に穿入するが，石材に付着した蘚苔類上に着生することも多い．生育形の判断は目視で行うことが可能であり，さらに菌糸穿入の有無を類推することができるため調査項目に加えた．

③粉芽の有無：栄養繁殖器官である粉芽は風雨や動物によって運ばれ，地衣類の生育面積拡大に大きく貢献するため調査項目に加えた．粉芽の有無は肉眼またはルーペの使用で判断することができる．

2.2.3.結果と考察

Table 2-1 に文化遺産に付着する地衣類とその特徴を示す．表左から調査番号，付着タイプ，生育形，粉芽の有無，地衣類の学名，基物，対象文化遺産，所在地を示した．このうち付着タイプは全面で付着し穿入するタイプを‘全穿’，全面で付着し穿入しないタイプを‘全’，点で付着し穿入しないタイプを‘点’と省略して記した．粉芽の有無は判定が有のとき‘+’，無のとき‘-’を記した．章末の別図 1 に調査した地衣類の背面写真（1 から 318）を示す．調査した基物のうち石材から多い順に，凝灰岩，蛇紋岩，花崗岩，砂岩，安山岩，片岩，ひん岩，流紋岩，泥岩，岩石（分類不明）である．石材以外の基物は，漆喰，レンガ（焼成レンガ），アドベレンガ（日干しレンガ）である．石造文化遺産（漆喰，レンガ含む）に付着する地衣類は生育形別に痂状地衣，粉末状地衣，葉状地衣，樹枝状地衣があり，痂状地衣は 222 点で全体の 70%を占めた．粉末状地衣は 36 点で 11%，葉状地衣は 45 点で 14%，樹枝状地衣は 6 点で 2%，鱗片状地衣は 9 点で 3%であった．目視で判断すると付着面積は痂状地衣が圧倒的に多

く，9 割以上を占めていた．また，全面で付着し穿入するタイプの地衣類は 199 点で 63%，全面で付着し穿入しないタイプの地衣類は 71 点で 22%，点で付着し穿入しないタイプの地衣類は 48 点で 15%であった．最も石材に影響を与えると考えられる，全面で付着し穿入するタイプの地衣類の付着割合が 6 割を超え，このタイプの劣化特性や対策を明らかにすることは重要であると考えられる．4 割を占める穿入しないタイプの地衣類についても石材と接することから影響を及ぼすと考えられるため，第 3 章以降で調査の対象とする．粉芽を持つ地衣類は 87 点で全体の 27%，持たない地衣類は 231 点で 73%であった．

Table 2-1　文化遺産に付着する地衣類とその特徴

番号	付着タイプ	生育形	粉芽の有無	学名	基物	対象文化遺産	所在地	
001	全	粉末状	+	*Caloplaca* sp.	レンガ	トラピスト修道院	北海道	函館市
002	全穿	痂状	−		安山岩	小牧野遺跡環状列石	青森県	青森市
003	全穿	痂状	−		安山岩	小牧野遺跡環状列石	青森県	青森市
004	全穿	痂状	−		ひん岩　凝灰岩 流紋岩　砂岩 泥岩　安山岩	伊勢堂岱遺跡環状列石	秋田県	北秋田市
005	全穿	痂状	−		岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
006	全穿	痂状	−		岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
007	全穿	痂状	−	*Ochrolechia parellula*	岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
008	全穿	痂状	−		岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
009	全穿	痂状	−		岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
010	点	葉状	−	*Punctelia* sp.	岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
011	点	葉状	+		岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
012	全穿	痂状	−		岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
013	点	葉状	+		岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
014	全穿	痂状	−	*Porpidia albocaerulescens*	岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
015	全穿	痂状	−	*Caloplaca* sp.	岩石	鞭牛碑群	岩手県	宮古市
016	点	樹枝状	+	*Cladonia* sp.	岩石	五百羅漢	岩手県	遠野市
017	点	樹枝状	+	*Cladonia* sp.	岩石	五百羅漢	岩手県	遠野市
018	全穿	痂状	−	*Caloplaca* sp.	花崗岩	五百羅漢	岩手県	遠野市
019	全穿	痂状	−		花崗岩	五百羅漢	岩手県	遠野市
020	全穿	痂状	−	*Porpidia albocaerulescens*	花崗岩	五百羅漢	岩手県	遠野市
021	全穿	痂状	−	*Ochrolechia parellula*	花崗岩	五百羅漢	岩手県	遠野市
022	全穿	痂状	−		花崗岩	五百羅漢	岩手県	遠野市
023	点	葉状	−		花崗岩	五百羅漢	岩手県	遠野市
024	点	葉状	−	*Rimelia* sp.	花崗岩	五百羅漢	岩手県	遠野市
025	点	葉状	−		花崗岩	五百羅漢	岩手県	遠野市
026	全	粉末状	+	*Caloplaca* sp.	花崗岩	橋野高炉跡	岩手県	釜石市
027	全	粉末状	+		花崗岩	橋野高炉跡	岩手県	釜石市
028	全穿	痂状	−		岩石	大槌城址石碑	岩手県	大槌町
029	全穿	痂状	−	*Ochrolechia parellula*	凝灰岩	山寺	山形県	山形市
030	全穿	痂状	−		凝灰岩	山寺	山形県	山形市
031	全穿	痂状	−		凝灰岩	山寺	山形県	山形市
032	全穿	痂状	−		凝灰岩	山寺	山形県	山形市
033	全穿	痂状	−		凝灰岩	山寺	山形県	山形市
034	全	粉末状	+	*Caloplaca* sp.	凝灰岩	山寺	山形県	山形市
035	全穿	痂状	−		凝灰岩	山寺	山形県	山形市
036	全穿	痂状	−	*Lecanora* sp.	凝灰岩	元木石鳥居	山形県	山形市
037	全	粉末状	+		凝灰岩	元木石鳥居	山形県	山形市
038	全穿	痂状	−	*Lecanora* sp.	凝灰岩	元木石鳥居	山形県	山形市
039	全穿	痂状	−	*Caloplaca* sp.	凝灰岩	元木石鳥居	山形県	山形市
040	全穿	痂状	−		凝灰岩	元木石鳥居	山形県	山形市
041	全穿	痂状	−		凝灰岩	高房神社石鳥居、常夜	山形県	高畠町
042	全穿	痂状	+		凝灰岩	高房神社石鳥居、常夜	山形県	高畠町
043	全穿	痂状	−		凝灰岩	青麻神社石碑	山形県	高畠町
044	全穿	痂状	−		凝灰岩	青麻神社石碑	山形県	高畠町
045	全穿	痂状	−		凝灰岩	青麻神社石碑	山形県	高畠町
046	点	葉状	+		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町
047	全穿	痂状	−		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町
048	全	痂状	−		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町
049	全穿	痂状	−		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町
050	全穿	痂状	−		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町
051	全穿	痂状	−		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町
052	全穿	痂状	−		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町
053	全穿	痂状	−		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町

Table 2-1　文化遺産に付着する地衣類とその特徴

番号	付着タイプ	生育形	粉芽の有無	学名	基物	対象文化遺産	所在地	
054	全穿	痂状	+		凝灰岩	愛宕山神社石鳥居	山形県	高畠町
055	全穿	痂状	−	*Lecanora* sp.	凝灰岩	鶴岡カトリック教会礎石	山形県	鶴岡市
056	全	粉末状	−		凝灰岩	鶴岡カトリック教会礎石	山形県	鶴岡市
057	全穿	痂状	−	*Lecanora muralis*	凝灰岩	丙申堂棟石	山形県	鶴岡市
058	全穿	痂状	−	*Caloplaca* sp.	凝灰岩	丙申堂棟石	山形県	鶴岡市
059	全穿	痂状	−		凝灰岩	丙申堂棟石	山形県	鶴岡市
060	全	痂状	+		凝灰岩	大森山磨崖仏	山形県	東根市
061	全穿	痂状	−		凝灰岩	上杉家墓所石垣	山形県	米沢市
062	全	粉末状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	上杉家墓所石垣	山形県	米沢市
063	点	樹枝状	+	*Cladonia* sp.	凝灰岩	上杉家墓所石垣	山形県	米沢市
064	全穿	痂状	−		凝灰岩	上杉家墓所灯篭	山形県	米沢市
065	全穿	痂状	−		凝灰岩	多賀城跡灯篭	宮城県	多賀城市
066	全	粉末状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	長岡百穴古墳	栃木県	宇都宮市
067	全穿	痂状	−		凝灰岩	灯篭	栃木県	宇都宮市
068	全穿	痂状	−		凝灰岩	灯篭	栃木県	宇都宮市
069	全	粉末状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	石仏	栃木県	宇都宮市
070	全	粉末状	−		岩石	柵	栃木県	日光市
071	全穿	痂状	−	*Ochrolechia parellula*	岩石	狛犬	栃木県	日光市
072	全穿	痂状	−		岩石	狛犬	栃木県	日光市
073	点	葉状	−		岩石	石垣	栃木県	日光市
074	点	葉状	+	*Heterodermia obscurata*	岩石	石垣	栃木県	日光市
075	点	葉状	+	*Candelaria* sp.	岩石	石垣	栃木県	日光市
076	全	粉末状	+		砂岩	富岡製糸場鉄水槽支石	群馬県	富岡市
077	全穿	痂状	−		砂岩	富岡製糸場鉄水槽支石	群馬県	富岡市
078	全	粉末状	+		片岩	武者塚古墳石室	茨城県	土浦市
079	全穿	痂状	−	*Buellia* sp.	岩石	小田城址石碑	茨城県	つくば市
080	全穿	痂状	−		花崗岩	石碑	茨城県	つくば市
081	全穿	痂状	−		花崗岩	石碑	茨城県	つくば市
082	全	粉末状	+		花崗岩	石碑	茨城県	つくば市
083	点	葉状	−		花崗岩	石碑	茨城県	つくば市
084	全穿	痂状	−		花崗岩	石碑	茨城県	つくば市
085	全穿	痂状	−		花崗岩	石碑	茨城県	つくば市
086	全穿	痂状	−		花崗岩	石碑	茨城県	つくば市
087	全穿	痂状	−		花崗岩	石碑	茨城県	つくば市
088	全穿	痂状	−		凝灰岩	石倉庫	茨城県	つくば市
089	全穿	痂状	−		凝灰岩	石倉庫	茨城県	つくば市
090	全穿	痂状	−		凝灰岩	石倉庫	茨城県	つくば市
091	全穿	痂状	−		凝灰岩	十五郎穴横穴墓群	茨城県	ひたちなか市
092	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	十五郎穴横穴墓群	茨城県	ひたちなか市
093	全穿	痂状	−		砂岩	観濤碑	茨城県	ひたちなか市
094	全穿	痂状	−		砂岩	観濤碑	茨城県	ひたちなか市
095	全穿	痂状	−		岩石	水野忠邦墓所	茨城県	結城市
096	全穿	痂状	−		岩石	水野忠邦墓所	茨城県	結城市
097	全穿	痂状	−		岩石	水野忠邦墓所	茨城県	結城市
098	全穿	痂状	−	*Caloplaca* sp.	岩石	水野忠邦墓所	茨城県	結城市
099	全	粉末状	−		岩石	水野忠邦墓所	茨城県	結城市
100	全穿	痂状	−		岩石	水野忠邦墓所	茨城県	結城市
101	全穿	痂状	+		岩石	水野忠邦墓所	茨城県	結城市
102	全	粉末状	+		岩石	水野忠邦墓所	茨城県	結城市
103	全	粉末状	+		レンガ	五木宗レンガ倉庫	茨城県	常総市
104	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	岩石	鹿島神宮石灯篭	茨城県	鹿島市
105	全穿	痂状	−		岩石	鹿島神宮石灯篭	茨城県	鹿島市
106	全穿	痂状	+	*Pertusaria flavicans*	砂岩 蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
107	全穿	痂状	−	*Ochrolechia parellula*	砂岩 蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市

Table 2-1　文化遺産に付着する地衣類とその特徴

番号	付着タイプ	生育形	粉芽の有無	学名	基物	対象文化遺産	所在地
108	全穿	痂状	−	*Lecanora subimmergens*	砂岩 蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
109	全穿	痂状	−	*Porpidia albocaerulescens*	砂岩 蛇紋岩 花崗岩	石造物	茨城県　常陸太田市
110	全穿	痂状	−	*Caloplaca* sp.	蛇紋岩 花崗岩 漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
111	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
112	点	葉状	+	*Heterodermia obscurata*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
113	点	葉状	+	*Phaeophyscia rubropulchra*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
114	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	砂岩 蛇紋岩 花崗岩 漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
115	全穿	痂状	−	*Buellia stellulata*	砂岩 蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
116	全穿	痂状	−	*Buellia* sp.	砂岩	石造物	茨城県　常陸太田市
117	全穿	痂状	−	*Buellia* sp.	砂岩 蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
118	全穿	痂状	−	*Buellia* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
119	全穿	痂状	−	*Buellia* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
120	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
121	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
122	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
123	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
124	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
125	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
126	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
127	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
128	全穿	痂状	−	*Verrucaria* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
129	全穿	痂状	−	*Bacidia hakonensis*	蛇紋岩 漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
130	全穿	痂状	−	*Bacidia* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
131	全穿	痂状	−	*Bacidia* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
132	全穿	痂状	−	*Bacidia* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
133	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
134	全穿	痂状	−	*Diploschistes actinostomus*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
135	全穿	痂状	−	*Pertusaria* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
136	全穿	痂状	−	*Pertusaria* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
137	全穿	痂状	−	*Pertusaria* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
138	全穿	痂状	−	*Rinodina* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
139	全穿	痂状	−	*Rinodina* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
140	全穿	痂状	−	*Pertusaria commutata*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
141	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
142	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
143	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
144	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
145	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
146	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
147	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
148	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
149	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
150	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
151	全穿	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
152	点	葉状	−	*Flavoparmelia caperata*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
153	点	葉状	−	*Myelochroa entotheiochroa*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
154	点	葉状	+	*Candelaria concolor*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
155	点	葉状	+	*Physciella* sp.	漆喰	石造物	茨城県　常陸太田市
156	点	葉状	+	*Dirinaria applanata*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
157	点	葉状	+	*Physciella melanchra*	蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
158	全	粉末状	+		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
159	全	粉末状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市
160	全	粉末状	+		蛇紋岩	石造物	茨城県　常陸太田市

Table 2-1　文化遺産に付着する地衣類とその特徴

番号	付着タイプ	生育形	粉芽の有無	学名	基物	対象文化遺産	所在地	
161	全	粉末状	+		蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
162	全	粉末状	+		蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
163	全	粉末状	+		漆喰	石造物	茨城県	常陸太田市
164	全	粉末状	+		蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
165	点	葉状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
166	点	葉状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
167	全	痂状	−		蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
168	全穿	鱗片状	−	*Endocarpon* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
169	点	葉状	−	*Myelochroa leucotyliza*	蛇紋岩 花崗岩	石造物	茨城県	常陸太田市
170	全	樹枝状	−	*Stereocaulon japonicum*	蛇紋岩 花崗岩	石造物	茨城県	常陸太田市
171	全穿	鱗片状	−	*Endocarpon superpositum*	漆喰	石造物	茨城県	常陸太田市
172	点	葉状	−	*Hypotrachyna* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
173	点	葉状	−	*Physcia* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
174	点	葉状	−	*Punctelia rudecta*	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
175	点	葉状	−	*Parmelinopsis* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
176	点	葉状	−	*Phaeophyscia limbata*	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
177	点	葉状	−	*Parmelinopsis minarum*	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
178	点	葉状	−	*Hypotrachyna* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
179	点	葉状	−	*Parmeliaceae* sp.	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
180	点	葉状	−	*Heterodermia pseudospecio*	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
181	点	葉状	−	*Rimelia clavulifera*	蛇紋岩	石造物	茨城県	常陸太田市
182	全穿	痂状	−		岩石	石碑	茨城県	常陸大宮市
183	全穿	痂状	−		岩石	石碑	茨城県	石岡市
184	全穿	痂状	−		岩石	石碑	茨城県	石岡市
185	点	葉状	−		レンガ	レンガ造ホフマン窯	埼玉県	深谷市
186	全	粉末状	+		レンガ	レンガ造ホフマン窯	埼玉県	深谷市
187	全穿	痂状	−		岩石	大洞院六地蔵	千葉県	柏市
188	全穿	痂状	+		岩石	大洞院六地蔵	千葉県	柏市
189	全穿	痂状	+		岩石	大洞院六地蔵	千葉県	柏市
190	全穿	痂状	−	*Lecanora* sp.	岩石	大洞院六地蔵	千葉県	柏市
191	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	岩石	新橋観音堂石碑	千葉県	富里市
192	全穿	痂状	−		片岩	新橋観音堂石碑	千葉県	富里市
193	全穿	痂状	−		緑泥片岩	昌福寺石塔	千葉県	富里市
194	全穿	痂状	−	Buellia sp.	玄武岩	昌福寺六地蔵	千葉県	富里市
195	全穿	痂状	−		砂岩	香取神社石祠	千葉県	富里市
196	全穿	痂状	−		岩石	墓石	千葉県	酒々井町
197	全穿	痂状	−		岩石	墓石	千葉県	酒々井町
198	全穿	痂状	−		安山岩	妙光寺石碑	千葉県	多古町
199	全穿	痂状	−		安山岩	妙光寺石碑	千葉県	多古町
200	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	安山岩	妙光寺石碑	千葉県	多古町
201	全穿	痂状	−		安山岩	妙光寺石碑	千葉県	多古町
202	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	岩石	松林寺石塔	千葉県	佐倉市
203	全穿	痂状	−		岩石	松林寺石塔	千葉県	佐倉市
204	全穿	痂状	−		凝灰岩	野田山墓地	石川県	金沢市
205	全	樹枝状	−		岩石	野田山墓地	石川県	金沢市
206	全穿	痂状	−		岩石	野田山墓地	石川県	金沢市
207	全穿	痂状	−		岩石	一乗谷朝倉氏遺跡石祠	福井県	福井市
208	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	花崗岩	石舞台古墳	奈良県	明日香村
209	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	花崗岩	酒船石	奈良県	明日香村
210	全穿	痂状	−		岩石	飛鳥寺五輪塔	奈良県	明日香村
211	全穿	痂状	−		岩石	飛鳥寺五輪塔	奈良県	明日香村
212	全穿	痂状	−		花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
213	点	葉状	−		花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
214	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町

Table 2-1　文化遺産に付着する地衣類とその特徴

番号	付着タイプ	生育形	粉芽の有無	学名	基物	対象文化遺産	所在地	
215	点	葉状	−		花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
216	全穿	痂状	−	*Ochrolechia parellula*	花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
217	全穿	痂状	−		花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
218	全	粉末状	+		花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
219	全穿	痂状	−		花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
220	全穿	痂状	−	*Porpidia albocaerulescens*	花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
221	全穿	痂状	−		花崗岩	高野山灯篭	和歌山県	高野町
222	全	粉末状	+		凝灰岩	元町磨崖仏	大分県	大分市
223	全	痂状	+		凝灰岩	元町磨崖仏	大分県	大分市
224	全	粉末状	+	*Chrysothrix candelaris*	凝灰岩	熊野磨崖仏	大分県	豊後高田市
225	全穿	痂状	−		凝灰岩	瑞巌寺磨崖仏	大分県	九重町
226	点	葉状	+	*Candelaria concolor*	凝灰岩	瑞巌寺磨崖仏	大分県	九重町
227	点	葉状	−		凝灰岩	瑞巌寺磨崖仏	大分県	九重町
228	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	瑞巌寺磨崖仏	大分県	九重町
229	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	緒方宮迫西磨崖仏	大分県	豊後大野市
230	全	痂状	+		凝灰岩	菅尾磨崖仏	大分県	豊後大野市
231	全	痂状	+		凝灰岩	菅尾磨崖仏	大分県	豊後大野市
232	全	粉末状	+		凝灰岩	菅尾磨崖仏	大分県	豊後大野市
233	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	菅尾磨崖仏	大分県	豊後大野市
234	全	痂状	−		凝灰岩	菅尾磨崖仏	大分県	豊後大野市
235	全	痂状	−	*Ochrolechia parellula*	凝灰岩	木下磨崖仏	大分県	豊後大野市
236	全穿	痂状	−	*Buellia* sp.	凝灰岩	日吉塔(宝篋印塔)	大分県	臼杵市
237	全穿	痂状	−		凝灰岩	日吉塔(宝篋印塔)	大分県	臼杵市
238	全穿	痂状	−		凝灰岩	日吉塔(宝篋印塔)	大分県	臼杵市
239	全穿	痂状	−		凝灰岩	富来神社獅子	大分県	国東市
240	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	富来神社獅子	大分県	国東市
241	全穿	痂状	−		凝灰岩	富来神社狛犬	大分県	国東市
242	全穿	痂状	−		凝灰岩	富来神社狛犬	大分県	国東市
243	全穿	痂状	−		凝灰岩	清水磨崖仏群	鹿児島県	南九州市
244	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	凝灰岩	清水磨崖仏群	鹿児島県	南九州市
245	全穿	痂状	−		凝灰岩	清水磨崖仏群	鹿児島県	南九州市
246	全	樹枝状	+		凝灰岩	清水磨崖仏群	鹿児島県	南九州市
247	全穿	痂状	−		岩石	水元神社薩摩塔	鹿児島県	南九州市
248	全穿	痂状	−		岩石	水元神社薩摩塔	鹿児島県	南九州市
249	全穿	痂状	−		岩石	水元神社薩摩塔	鹿児島県	南九州市
250	全穿	痂状	−		岩石	水元神社薩摩塔	鹿児島県	南九州市
251	全穿	痂状	−		岩石	水元神社薩摩塔	鹿児島県	南九州市
252	点	葉状	+		岩石	水元神社石碑	鹿児島県	南九州市
253	全穿	痂状	−		岩石	水元神社石碑	鹿児島県	南九州市
254	全穿	痂状	−		漆喰	松下家土蔵	鹿児島県	南九州市
255	全	粉末状	+		漆喰	松下家土蔵	鹿児島県	南九州市
256	全穿	痂状	−		漆喰	松下家土蔵	鹿児島県	南九州市
257	全穿	鱗片状	−	*Endocarpon* sp.	漆喰	吉田家土蔵	鹿児島県	南九州市
258	全穿	痂状	−		漆喰	吉田家土蔵	鹿児島県	南九州市
259	全穿	痂状	−	*Opegrapha* sp.	漆喰	森重堅邸土蔵	鹿児島県	南九州市
260	全	粉末状	+		漆喰 岩石	森重堅邸土蔵	鹿児島県	南九州市
261	全穿	痂状	−		漆喰 岩石	森重堅邸土蔵	鹿児島県	南九州市
262	全	粉末状	+	*Lepraria* sp.	漆喰 岩石	森重堅邸土蔵	鹿児島県	南九州市
263	全穿	痂状	−		漆喰	平山亮一邸土蔵	鹿児島県	南九州市
264	全穿	痂状	−		漆喰	平山克己邸土蔵	鹿児島県	南九州市
265	全	粉末状	+	*Lepraria* sp.	花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
266	全穿	痂状	−		花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
267	全穿	痂状	+		花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
268	全穿	痂状	−		花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山

Table 2-1 文化遺産に付着する地衣類とその特徴

番号	付着タイプ	生育形	粉芽の有無	学名	基物	対象文化遺産	所在地	
269	点	葉状	+	*Candelaria concolor*	花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
270	全穿	痂状	−	*Buellia* sp.	花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
271	全穿	痂状	−		花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
272	全穿	鱗片状	−	*Endocarpon* sp.	花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
273	全穿	痂状	−		花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
274	全穿	痂状	+		花崗岩	梵魚寺	韓国	釜山
275	全穿	痂状	+	*Caloplaca* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
276	全穿	鱗片状	−	*Caloplaca* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
277	全穿	痂状	−	*Physciaceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
278	全穿	鱗片状	+	*Physciaceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
279	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
280	全穿	痂状	−	*Lecanoraceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
281	全穿	痂状	−	*Caloplaca* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
282	点	葉状	−	*Dirinaria* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
283	点	葉状	−	*Dirinaria aegialita*	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
284	全穿	鱗片状	+	*Physciaceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
285	全穿	痂状	−		砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
286	全穿	痂状	−		砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
287	全穿	痂状	−		砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
288	点	葉状	+	*Pyxine* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
289	全	粉末状	−	*Caloplaca* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
290	全穿	痂状	−	*Althoniales* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
291	全	痂状	+	*Physciaceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
292	全穿	痂状	+		砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
293	全穿	痂状	−	*Althoniales* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
294	全	粉末状	−	*Lecanoraceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
295	全	粉末状	+	*Chrysothrix* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
296	全穿	痂状	−	*Physciaceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
297	全穿	鱗片状	−	*Ramalinaceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
298	全穿	痂状	−	*Lecanoraceae* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
299	全穿	痂状	−	*Lecanora* sp.	砂岩	アンコール遺跡バイヨン	カンボジア	シェムリアップ
300	全穿	痂状	−		安山岩	カラサン寺院	インドネシア	ジョグジャカルタ
301	全	痂状	+		安山岩	カラサン寺院	インドネシア	ジョグジャカルタ
302	全穿	痂状	+		安山岩	サンビサリ寺院	インドネシア	ジョグジャカルタ
303	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	安山岩	サンビサリ寺院	インドネシア	ジョグジャカルタ
304	全穿	痂状	−		安山岩	プラオサン寺院	インドネシア	ジョグジャカルタ
305	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	漆喰 レンガ	王宮	ベトナム	フエ
306	全	痂状	+	*Lepraria* sp.	漆喰 レンガ	王宮	ベトナム	フエ
307	全穿	痂状	−	*Porina* sp.	漆喰	建造物装飾	ベトナム	フエ
308	点	葉状	−		アドベレンガ	サン・アンドレス遺跡	エルサルバドル	サン・フアン・オピコ
309	全穿	痂状	−		アドベレンガ	サン・アンドレス遺跡	エルサルバドル	サン・フアン・オピコ
310	全穿	痂状	−		アドベレンガ	サン・アンドレス遺跡	エルサルバドル	サン・フアン・オピコ
311	全穿	鱗片状	−		アドベレンガ	サン・アンドレス遺跡	エルサルバドル	サン・フアン・オピコ
312	点	葉状	+		アドベレンガ	サン・アンドレス遺跡	エルサルバドル	サン・フアン・オピコ
313	全	粉末状	+		アドベレンガ	サン・アンドレス遺跡	エルサルバドル	サン・フアン・オピコ
314	全	痂状	−		岩石	教会塀	コスタリカ	バルバ
315	全	痂状	−		岩石	テオティワカン	メキシコ	
316	全	痂状	−		岩石	テオティワカン	メキシコ	
317	全	痂状	−		岩石	テオティワカン	メキシコ	
318	点	葉状	−		岩石	テオティワカン	メキシコ	

2.3.石造文化遺産における付着地衣類の記録方法

2.3.1.目的

地衣類による石材への影響は，一つの石造文化遺産の中でも場所や方向、部位によって種々の要因（その多くは温度，湿度，日射量，水分量などの微気象環境）が異なることから一様ではない．文化遺産にとって劣化の作用と保護の作用は同時に起こると考えられ，それらの作用の大きさは文化遺産の素材や風化の度合い，微気象環境，生物相の違いなどから個々の石造文化遺産によって異なり，対処方法が異なるため，地衣類に対する処置を考える際にはその石造文化遺産における地衣類の記録と石材の劣化状況や微気象環境に応じた判断が必要となる．

そこで，石造文化遺産の保存を目的とした地衣類の調査を行う場合，地衣類が石造文化遺産に及ぼす影響を判断し，そのリスクの種類や大きさを推測できるような記録方法の確立を目的とする．本節ではカンボジア王国・アンコール遺跡群の石造文化遺産上に生育する地衣類の調査を事例に，文化遺産の保存にとって必要な情報の記録方法を提案し，文化遺産の調査法として適切な方法を確立するための情報を得る．

2.3.2.対象と方法

調査対象はカンボジア王国シェムリアップ州シェムリアップ市に位置するアンコール遺跡群（N13°25′60″，E103°49′60″）を構成する一つ，バイヨン寺院である．熱帯モンスーン気候帯に位置し，雨季と乾季に分かれる．アンコール遺跡群は9世紀初めから15世紀前半にかけて栄えたクメール王国のアンコール王朝が残した遺跡群で，バイヨン寺院は12世紀末から13世紀にかけて築かれた都城であるアンコール･トムの中心寺院である．バイヨン寺院は塔の形をとる祠堂とそれらをつなぐ回廊からなり（Fig.2-1），その構造は基礎に版築土とラテライト，表面化粧材に砂岩が用いられたものである． 遺跡は1860年に再発見されるまで密林に埋もれており，20世紀初めには樹木や土砂が除去されて石材が露出することとなった．現在バイヨン寺院は構造的な劣化とともに石材の表面的な劣化現象が顕著に現れている．化粧材となる砂岩には塩類風化や熱膨張･収縮に起因する劣化現象が著しいが，表面に生育する付着生物の活動も顕著に見られ，対策が必要とされている．さらに2011年の観光客数は285万人

におよび，年々増加しており，点在する遺跡間の交通手段として車やバイクが利用されるため排気ガスによる大気汚染の進行とそれに伴う石材の劣化が懸念されている．このような整備や観光地化による周辺環境の変動が付着生物相の変化を引き起こすことも指摘されており、付着生物相の調査は喫緊の課題となっている．

現地調査は浮き彫り彫刻のある回廊，上部テラスを対象とし，2010 年 9 月から 10 月にかけて調査を行った．目視およびルーペによる観察から寺院建造物を構成する砂岩表面に生育する地衣類の形態記載，画像記録，生育場所記録，生物劣化に関わる分類項目（生育形，付着タイプ，菌糸穿入の有無，シュウ酸カルシウム結晶の有無，粉芽の有無，色素の有無）の記載を行った．砂岩表面を破損しないようにルーペ下でピンセットを用い必要最小限の地衣類を採集した．調査およびサンプリング地点を Fig.2-2 に示す．Fig. 2-2 に示した数字は，地衣類の種類の番号を示す．試料の国内への持込については農林水産省の植物防疫所の許可を得て行った．サンプルはシュウ酸カルシウム結晶の有無を分析するための X 線回折，地衣成分を分析するための高速液体クロマトグラフィー，DNA 解析に用いた．生物劣化に関わる各分類項目について以下に説明する．

・生育形：生育形は石材への付着状態の傾向について述べる．生育形の分類は『原色日本地衣植物図鑑』（吉村 1974）に準拠し，加えて『Lichen Biology』「Thallus morphology and anatomy」（Büdel & Scheidegger 2008）に leprose として記される粉末状を追加して(1) 痂状，(2) 葉状，(3) 鱗片状，(4) 粉末状に分類した．次に各生育形の付着状態について述べる．(1) 痂状は腹面の皮層を欠き，石材に全面で付着し，菌糸が石材内部に穿入するタイプとしないタイプがある． (2) 葉状は腹面の偽根やトメンタによって石材に複数の点で付着し，石材内部に穿入しない．(3) 鱗片状は痂状と同様の付着状態を示す．(4) 粉末状は明確な層構造を持たず，石材に全面で付着し石材内部に穿入しない．生育形の判断は目視で行うことが可能であり，さらに菌糸穿入の有無を類推することができるため調査項目に加えた．

・菌糸穿入の有無：菌糸の穿入は石材の物理的劣化に与える影響が大きく，菌糸が石材の間隙を広げ，鉱物粒に融着し地衣体内に取り込むことによって劣化した砂岩の細粒化を促進させる．クリーニングの際は間隙に入り込んだ菌糸を取り除くためにより力をかける必要があり石材を傷つける可能性が大き

くなる．菌糸穿入の有無の判断は生育形により大まかに判断でき，更に，地衣体除去にかかる力によって判断できる．これまでの石造文化遺産のクリーニング方法では物理的手法が主であり，このため菌糸の穿入の有無は経験から目視で判断できることが多い．本研究ではサンプリングを行ったため，目視およびサンプリングにかかった力によって判断した．菌糸の穿入深さの定量的な判断は第 3 章で実施している．

・シュウ酸カルシウム結晶の有無：シュウ酸カルシウムが生産されるには，地衣によるシュウ酸イオンの生成と石材の溶解または周辺環境からの流入によるカルシウムイオンの地衣体内への取り込みが必要となる．石材の化学的劣化が生じた可能性があるため調査項目に加えた．

・粉芽の有無：栄養繁殖器官である粉芽は風雨や動物によって運ばれ，地衣類の生育面積拡大に大きく貢献するため調査項目に加えた．粉芽の有無は肉眼またはルーペの使用で判断することができる．

・色素の有無：付着生物のクリーニングには有機溶剤を用いる方法がある．色素は有機溶剤の使用によって地衣体内から石材表面へ移動して石材の着色汚損を引き起こす可能性があるため調査項目に加えた．判断は目視と表面を削ったときに地衣体表面または内部に黄，橙，赤などの色素を有するか否かを基準とした．

試料の分析はサンプルの一部からアセトンエキスを抽出し，高速液体クロマトグラフィー（以下，HPLC と表す）により地衣成分を分析した．アセトン抽出後のサンプルを用いて，細胞破砕機（マルチビーズショッカー、安井器械）により地衣体を破砕し、DNeasy Plant Mini Kit（QIAGEN）で DNA を抽出した．地衣菌の核リボソーム RNA 遺伝子の内部転写スペーサー（rDNA ITS）領域を増幅後、塩基配列を決定し、配列の相同性検索を行った．秋田県立大学バイオテクノロジーセンターを利用して決定した塩基配列は国際塩基配列データベースに登録し、Accession No.を取得した（AB764061-AB764088）．バイオミネラルの分析は X 線回折法を用い，地衣類の背面または粉末を測定した．比較標準サンプルとしてバイヨン寺院を構成する砂岩の採石場から得た砂岩の新材とウスニン酸試薬（(+)-ウスニン酸，和光純薬製）を測定した．各分析装置の測定条件は以下のとおりである．

・HPLC

装置：島津製作所製，LC-10AV

検出器：SPD-M10A（PDA 検出器）

カラム：YMC-PAck ODS-A S-5 um 150 x 4.6 mm I.D.

温度：40℃

溶媒：CH3OH:H2O:H3PO3=80:20:1

流量：1 ml/min

検出波長：254nm（200nm-800nm）

波長分解能：4nm

サンプル重量：約 10 ㎎

・X 線回折分析

装置：ブルカー・エイエックスエス社製，D8 ADVANCE / TSM

対陰極：Cu（Kα）

フィルター：Ni

管電圧：40kV

管電流：40mA

発散スリット：0.3°

受光スリット：5.82 ㎜

測定範囲：10°-85°（2θ）

測定速度： 1 ステップ 0.02°で、1 ステップあたり 1 秒かけて測定した（走査速度は 1.2°/min に相当する）.

サンプル重量：約 30 ㎎

2.3.3.結果と考察

目視により現地調査をした結果, 形態的特徴に基づき 28 種類の地衣類を認め, No.1～No.28 の番号を付けた． Table 2-2 に石造文化遺産の保護のための記録方法に則って記録した地衣類一覧を示す．生育形，番号，種名および Accession No.，付着時の背面画像，生物劣化に関わる分類項目，地衣成分をはじめとした HPLC 結果を記した.

目視による形態観察と地衣成分分析および DNA 解析の結果を統合すると，3 組（各２種類）（No. 18 と 28, No. 6 と 19, No. 3 と 26）がそれぞれ同じ種と考えられ，最終的に 25 種に分類できた（Table 2-2）．25 種の所属は，目

不明が 4 種，21 種は 3 目 6 科 6 属 21 種（うち 2 種は科不明，9 種は属不明）である．目不明であった 4 種（AB764085-AB764088）は，周囲の菌類の DNA を増幅してしまったり，近縁種の遺伝子情報が無かったりしたため同定できなかった．採集量が少なく限られており，クリーニングがほとんど不可能なほど細かい破片となっていたため，採集方法や遺伝子増幅条件に改善が必要かもしれない．例えば，今回，多くの種で所属する科・属などが推定できなかったのは，種内・種間解析に用いる rDNA ITS 領域を比較したためで，種より高次の分類群の解析に適した配列（18S rDNA や 26S rDNA D1/D2 領域など）を利用する必要があるかもしれない．

今回は，参照できる DNA の情報が不足していたため種レベルまで同定できなかった．しかしその反面，確実に同定された標本を用いた DNA 解析によりデータの蓄積がありさえすれば，今回用いた方法は，石造文化遺産上の地衣類を同定する確実なツールとしての可能性が示されたといえよう．従って，石造文化遺産を適切に保存するためには，その遺跡のみならず，周辺地域における地衣類調査や分子情報の蓄積が重要である．本研究は，東南アジアにおける遺跡保護だけでなく地衣類研究に貴重なデータを提供できたと考えられる．

生育形別に分類すると，痂状 15 種，葉状 3 種，鱗片状 4 種，粉末状 3 種であった．菌糸穿入があるものは 17 種，粉芽のあるものは 7 種であった．石造文化遺産表面に生育する地衣類のうち約 7 割の種（17 種）が菌糸を石材内に穿入させて石材の物理的破壊を促す可能性があることが分かった．菌糸穿入がある 17 種については，石材への物理的または化学的影響があると推測できるが，石材の劣化状況や地衣類以外の劣化要因の有無を判断した上でクリーニングの必要性を判断しなければならない．

4 種の Caloplaca spp.の生育形は痂状（No. 1, 7），粉末状（No. 15），鱗片状（No. 2）の 3 種類がみられた．この生育形の違いは石材への穿入の違いから石材の物理的劣化に及ぼす影響が異なるため，同属といってもクリーニング方法の選択を個別に検討する必要があると考えられる．

2. 4.結言

地衣類の基物への付着タイプをその特徴から 3 つに分類し，これまでの地衣類の生物劣化に関わる分類項目から 5 つの項目を抽出し，地衣類の種ごとのリスクの種類とその大きさを推測することを可能とした．

地衣類が石造文化遺産に及ぼす影響を判断し，リスクの種類やその大きさを推測できるような記録方法の確立を目的としてカンボジア王国，アンコール遺跡群バイヨン寺院における着生地衣類の調査を行い，調査で明らかとなった地衣類相について記載した．現地調査と HPLC による化学成分分析，DNA 解析を行った結果，最終的に 25 種を認め，これらは，3 目 6 科 6 属に分類された（ただし，4 種は目不明，2 種は目まで，9 種は科まで，残る 10 種は属まで同定）．また石造文化遺産の保存にとって必要な情報の記録方法（生育形，菌糸穿入の有無，シュウ酸カルシウム結晶の有無，粉芽の有無，色素の有無などの記録）に関する知見を得た．これらの記載項目が石造文化遺産に及ぼす影響の定量化や重要度の違いなどについては今後の検討課題である．

引用文献

Büdel B. & Scheidegger S.　2008.　Thallus morphology and anatomy. *In* Nash T. H. III(ed.), Lichen biology,　second ed., pp. 40-68. Cambridge University Press, London.

Gazzano C., Favero-Longo S. E., Matteucci E., Roccardi A. & Piervittori R. 2009. Index of Lichen Potential Biodeteriogenic Activity (LPBA): A tentative tool to evaluate the lichen impact on stonework. International Biodeterioration & Biodegradation. 63: 836-843.

柏谷博之・文光喜．2007．タ・ネイ遺跡地衣類調査概要報告. *In* 東京国立文化財研究所（編）, アジア諸国における文化遺産を形作る素材の劣化と保存に関する調査・研究　平成 18 年度成果報告書, pp. 63−75.　東京国立文化財研究所, 東京.

吉村 庸. 1974. 原色日本地衣植物図鑑, 349 pp.48pls. 保育社, 大阪市.

Fig. 2-1　バイヨン寺院

Fig.2-2　サンプル採取地点（図中の数字はサンプル番号）

Table2-2 地衣類一覧.

生育形	No.	種名（Accession No.）	画像	付着タイプ	菌糸穿入の有無	シュウ酸カルシウム結晶の有無	粉芽の有無	色素の有無	成分 [HPLC保持時間 min.]
痂状	16	*Arthoniales* sp. #1 （AB764061）		全穿	+	wed	−	+	ジロフォール酸[4.5] [2.4] レカノール酸[2.9] [2.6]
痂状	21	*Arthoniales* sp. #2 （AB764062）		全穿	+	whe wed	−	+	ジロフォール酸[4.5] レカノール酸[2.7]
痂状	18／28	*Lecanora* sp. （AB764071／ AB764070）		全穿	+	wed	−	−	アトラノリン[13.5] クロロアトラノリン[17.7] [20.0] イソウスニン酸[16.7] ／[5.3] ／ジロフォール酸[4.5]
痂状	6／19	*Lecanoraceae* sp. #1 （AB764072／ AB764073）		全穿	+	wed	−	−	アトラノリン[13.6] クロロアトラノリン[17.7] [8.5] ウスニン酸[11.9] [4.2]
痂状	27	*Lecanoraceae* sp. #3 （AB764075）		全穿	+	whe wed	−	−	アトラノリン[13.6] ウスニン酸[11.9]
痂状	11	Unidentified sp. #1 （AB764085）		全穿	+	wed	−	−	−
痂状	1	*Caloplaca* sp. #1 （AB764062）		全穿	+	−	+	+	アトラノリン[13.6] パリエチン[13.0] [15.0] [7.3]
痂状	20	Unidentified sp. #4 （AB764088）		全穿	+	−	+	+	アトラノリン[13.5] [7.3]
痂状	7	*Caloplaca* sp. #3 （AB764065）		全穿	+	−	−	−	アトラノリン[13.6] クロロアトラノリン[17.7] [5.5] [7.3] [4.2]
痂状	3／26	*Physciaceae* sp. #1 （AB764077／ AB764078）		全穿	+	−	−	−	アトラノリン[13.6] [4.2] ジロフォール酸[4.5] [2.6]
痂状	24	*Physciaceae* sp. #5 （AB764082）		全穿	+	−	−	−	アトラノリン[13.6] ノルスチクチン酸[3.1] [4.2]
痂状	13	Unidentified sp. #3 （AB764087）		全穿	+	−	−	−	[2.6]
痂状	12	Unidentified sp. #2 （AB764086）		全穿	+	不明	−	−	−

生育形	No.	種名（Accession No.）	画像	付着タイプ	菌糸穿入の有無	シュウ酸カルシウム結晶の有無	粉芽の有無	色素の有無	成分 [HPLC保持時間 min.]
痂状	5	*Lepraria* sp. （AB764076）		全	−	wed	+	−	ウスニン酸[12.0] [4.2] ジロフォール酸[4.5] [13.5]
痂状	17	*Physciaceae* sp. #4 （AB764081）		全	−	whe wed	+	−	バルバチン酸[12.0] [14.0] アトラノリン[13.6] [3.7]
葉状	14	*Pyxine* sp. （AB764083）		点	−	−	+	−	アトラノリン[13.6] [4.6] [5.5] [2.6]
葉状	9	*Dirinaria aegialita* （AB764068）		点	−	−	−	−	石花酸[8.1] アトラノリン[13.6] クロロアトラノリン[17.7] [4.1] [2.7]
葉状	8	*Dirinaria* sp. （AB764069）		点	−	−	−	−	アトラノリン[13.5] ノルスチクチン酸[3.0] [11.8] [10.6] [3.4] [7.3]
鱗片状	4	*Physciaceae* sp. #2 （AB764079）		全穿	+	−	+	−	[4.2] ジロフォール酸[4.5] [18.5] [3.1] [6.2] レカノール酸[2.9]
鱗片状	10	*Physciaceae* sp. #3 （AB764080）		全穿	+	−	+	−	[4.2] アトラノリン[13.6] [18.5]
鱗片状	2	*Caloplaca* sp. #2 （AB764064）		全穿	+	−	−	+	[13.2] アトラノリン[13.6] [5.5] [2.6] [15.0]
鱗片状	25	*Ramalinaceae* sp. （AB764084）		全穿	+	−	−	−	[7.3]
粉末状	15	*Caloplaca* sp. #4 （AB764066）		全	−	−	−	+	[14.6] パリエチン[13.0] [6.8] [5.6] [12.0]
粉末状	23	*Chrysothrix* sp. （AB764067）		全	−	−	−	+	[6.4] [4.2] [18.5] ブルピン酸[5.7] [4.5]
粉末状	22	*Lecanoaceae* sp. #2 （AB764074）		全	−	−	−	−	アトラノリン[13.5] [7.3] [6.4]

別図 1

001

002

003

004

005

006

007

008

009

010

011

012

013

014

015

016

017

018

019

020

021

022

023

024

025

026

027

028

029

030

031

032

033

034

035

036

037

038

039

040

041

042

043

044

045

046

047

048

049

050

051

052

053

054

055

056

057

058

059

060

061

062

063

064

065

066

067

068

069

070

071

072

073

074

075

076

077

078

079

080

081

082

083

084

085

086

087

088

089

090

091

092

093

094

095

096

097

098

099

100

101

102

103

104

105

106

107

108

109

110

111

112

113

114

115

116

117

118

119

120

121

122

123

124

125

126

127

128

129

130

131

132

133

134

135

136

137

138

139

140

141

142

143

144

145

写真なし

146

147

148

149

150

151

152

153

154

155

156

157

158

159

160

161

162

163

164

165

166

167

168

169

170

171

172

173

174

175

176

177

178

179

180

181

182

183

184

185

186

187

188

189

190

191

192

193

194

195

196

197

198

199

200

201

202

203

204

205

206

207

208

209

210

211

212

213

214

215

216

217

218

219

220

221

222

223

224

225

226

227

228

229

230

231

232

233

234

235

236

237

238

239

240

241

242

243

244

245

246

247

248

249

250

251

252

253

254

255

256

257

258

259

260

261

262

263

264

265

266

267

268

269

270

271

272

273

274

275

276

277

278

279

280

281

282

283

284

285

286

287

288

289

290

291

292

293

294

295

296

297

298

299

300

301

302

303

304

305

306

307

308

309

310

311

312

313

314

315

316

317

318

第 3 章　基物と地衣類の界面の微細構造

3.1.緒言

付着地衣類と基物材料との物理的な関わりを明らかにするためには，基物材料と地衣類の界面の微細構造を解析することが重要である．本章では地衣類による基物への着生傾向ごとの基物への穿入状況と地衣類の二次代謝産物の所在を明らかにする．

基物への地衣類の穿入状況の調査事例は数多い．その調査手法は付着地衣類と基物との界面の垂直断面における光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡を用いた観察を主として行われてきた．光学顕微鏡観察では未処理状態の観察に加えて過ヨウ素酸シッフ染色などの菌類の細胞壁染色法を適用した観察（Salvadori & Tretiach 2002），走査型電子顕微鏡観察では二次電子像および反射電子像による観察(De Los Ríos *et al.* 2005)が行われ，主に地衣類の石材内部への穿入深さが焦点となっている．しかしながらこのような詳細な観察は基物岩石への影響が大きいと考えられる痂状地衣類を対象として行われることが多く，葉状地衣類や樹枝状地衣類などの基物岩石との付着面積が少ない生育形の地衣類については少ない．次に二次代謝産物の調査研究は生体における役割の解明や工業利用のための性質の解明が主であり，それに伴う所在の調査がなされてきた（黒川・吉村 1984）．しかし二次代謝産物由来の無機生成物に関する地衣体内における調査研究は，分類学的特徴の一つとなる子嚢など特定の器官においてのみ調査されている．また二次代謝産物由来の無機生成物は地衣体において骨格の役割を果たすと考えられており（Modenesi *et al.* 1997），これは地衣体内における無機生成物の分布からその役割を推測した例である．

本章では，付着タイプ別の菌糸の穿入深さや密度の解析，地衣体内の二次代謝産物の分布状態や各分布内に生成した無機生成物の形態学的調査を実施し，その成果について述べる。

地衣体や菌糸と基物を構成する鉱物粒子との構造（配置）をとらえることで地衣類が基物の劣化に及ぼし得る影響を推測し、劣化した基物の保存修復（クリーニングと基質強化処置）の際に必要となる情報を得ることを目的とする．まず地衣類をクリーニングする場合に必要な情報として、地衣類が完全に取り除かれる深さを把握するために地衣類の穿入深さを明らかにする必要がある．

そして地衣類を取り除くことによるリスクの種類と大きさを推測するために菌糸と基物との付着状態を明らかにする必要がある．基物の基質強化処置をする場合に必要な情報としては、基質強化薬剤の性質や適応量を決定するために地衣類が穿入した基物における間隙の大きさや深さを明らかにする必要がある．

3.2.試料と方法

試料は群馬県で採取した転石，アンコール遺跡群・バイヨン寺院を構成する転石や剥落片，山形県・丙申堂の棟石廃材，鹿児島県・漆喰壁土蔵の剥落片である．石材の内訳は花崗岩，砂岩，熔岩，チャート，凝灰岩，漆喰である．国外採取試料の国内への持込については農林水産省の植物防疫所の許可を得て行った．Table3-1 に本章で用いた試料リストを示す．調査番号は第２章の Table2-1 の番号に対応し，J-1 から J-7 は文化遺産ではない試料に対して本章で新規に番号を付した．別図２に J-1 から J-7 の地衣類背面画像を示す．

観察手法は，光学顕微鏡観察（ライカマイクロシステムズ社，DM4000 M）(明視野観察，蛍光観察に使用し，蛍光観察にはライカ製蛍光フィルターA[励起:340nm から 380nm、吸収:425 nm 以上]および A4[励起:340nm から 380nm、吸収:450nm から 490nm]、を用いた）, デジタルマイクロスコープ（キーエンス社，VHX-900）観察，走査型電子顕微鏡 SEM（キーエンス社，VE-9800）観察である．反射電子像（以下，BSE 像）の観察はＸ線分析装置付帯走査型電子顕微鏡（日立社，S-3400NX）を用いた．

付着地衣類の分類学的特長（地衣体と子器の形や色）を観察後，前処理なく，または基物が崩壊する恐れのある試料についてはエポキシ樹脂に包埋し、低速切断機を用いて付着地衣類と基物との界面の垂直断面を得た．前処理をしなかった一部の試料では凍結し割り砕くことによって未処理の状態に近い断面を得た．試料の大きさは地衣体表面から基物に向かって約 3 ㎜から 10 ㎜であった．一部の試料については染色試薬 DAPI（DNA 染色試薬）および CalcofluorWhite(糸状菌の細胞壁染色試薬）を用いて地衣類の菌糸の分布深さと密度について蛍光観察を行った。これらの評価は菌糸の穿入と二次代謝産物の所在に着目し，地衣類の基物への付着傾向ごとに分類して考察した．地衣類と基物の組合せは「（地衣類種名）―（基物名）」と表記することとした．

Table3-1 試料リスト

調査番号	地衣種（不明の場合は生育形）	付着タイプ	基物	採取地
057	*Lecanora muralis*	全穿	凝灰岩	山形県　鶴岡市
264	*Bacidia sp.*	全穿	漆喰	鹿児島県　南九州市
J-1	*Porpidia albocaerulescens*	全穿	砂岩	群馬県
J-2	*Porpidia albocaerulescens*	全穿	砂岩	群馬県
J-3	*Porpidia albocaerulescens*	全穿	花崗岩	茨城県
J-4	*Lepraria* sp.	全	熔岩	群馬県
J-5	*Lepraria* sp.	全	砂岩	群馬県
J-6	*Porina* sp.	全穿	花崗岩	群馬県
J-7	*Bacidia hakonensis*	全穿	チャート	群馬県
288	*Pyxine* sp.	点	砂岩	カンボジア　シェムリアップ

3.3.結果と考察

3.3.1.菌糸の穿入

まず全面で付着し穿入するタイプの地衣類について記載する．光学顕微鏡の明視野観察結果から，地衣体の厚みは約 40 ㎛（調査番号 J-7，*Bacidia hakonensis*―チャート，Fig. 3-1）から 1250 ㎛（調査番号 J-2，*Porpidia albocaerulescens*―砂岩，Fig. 3-2）であった．SEM 観察では調査番号 J-2，*Porpidia albocaerulescens*―砂岩において Fig. 3-3 から髄層における菌糸間の隙間が小さい様子が観察され，密集した状態が観察された．基物への菌糸の穿入深さは最大 1.5 ㎜に及び，これは調査番号 057，*Lecanora muralis*―凝灰岩において観察された（Fig. 3-4）．地衣類による損傷の修復には 1.5 ㎜の深さまで処置が行き届く必要があることがわかった．穿入の様子として調査番号 J-1，*Porpidia albocaerulescens*―砂岩（Fig. 3-5）における蛍光観察（Fig. 3-6）から，菌糸が鉱物粒子の間を粒子の周囲を這うように穿入する様子が観察され，調査番号 J-2，*Porpidia albocaerulescens*―砂岩では地衣体内に鉱物片を取り込むかたちで石材の劣化を促進させる様子が観察された（Fig. 3-9）．これらのことから基物石材の間隙サイズや量，粒子の大きさにより穿入の状態が異なることが予想された．例えば Fig. 3-1 に示した調査番号 J-7，*Bacidia hakonensis*―チャートや Fig. 3-7 に示した調査番号 J-6，*Porina* sp.―花崗岩など，鉱物粒子の間隙が少ない基物岩石で，凝集力が大きく劣化が進んでいな

い岩石は菌糸が穿入できないと考えられる．一方劣化した漆喰などの間隙の多い基物は Fig.3-8（調査番号 264，*Basidia* sp.―漆喰）に示すように，明色で示された漆喰上部では暗色で示された地衣体が入組んだ様子が観察され，菌糸の穿入が著しいことがわかった．

次に全面で着生し穿入しないタイプの地衣類について記載する．調査番号 J-5，*Lepraria* sp.―砂岩の SEM 観察（Fig.3-10）から，髄層の菌糸どうしの間に間隙があり，基物石材との間にも間隙がみられた．Fig.3-11 に示す石材と付着した部分については，粒子が微細で隙間が穿入しやすいと考えられる基質部分との付着にも関わらず，黒色の菌糸がほぼ穿入しない様子が観察された．Fig.3-12 に示す鉱物との付着部分については菌糸が鉱物片に融着した様子が観察された．温湿度の変化による地衣体の膨張収縮などが繰り返された場合には鉱物が石材から離れることにより石材を劣化させる可能性がある．

最後に点で着生し穿入しないタイプの地衣類について記載する．Fig.3-13 に示す調査番号 288，*Pyxine* sp.―砂岩の SEM 観察像より，腹面の菌糸がむき出しでなく皮層があり，偽根で付着石材に付着する様子が観察された．このとき石材との間には数㎜の隙間が生じている．偽根が鉱物粒子の微細な溝に投錨し強固に融着するため地衣体の膨張収縮などが起きた場合に石材を劣化させる可能性が高いことがわかった．

クリーニングの際の留意点として，全面で付着し穿入するタイプの地衣類の場合基物が劣化し穿入が進行するほど鉱物粒子を取り込むなどして基物と複雑に絡み合うことから除去が困難となるため，3 つのタイプの中で最も慎重に方法を選択する必要がある．基物の性質や劣化の程度を考慮した上で物理的除去をどこまで適用するかを見極めなければならない．凝集力が小さい基物の場合や劣化が著しい場合は化学的除去方法の選択が必要となる．各除去方法の評価については第 5 章で述べる.全面で付着し穿入しないタイプの地衣類の場合基物に穿入しないため容易に物理的除去が可能なことが多いが，凝集力が小さい基物の場合や劣化が進行している場合は鉱物粒子などの巻き込みに注意が必要である．例えば高温高圧水洗浄はコントロールが難しく，圧力で着生生物を吹き飛ばすので鉱物粒子を巻き込むことが多々あるため，基物が劣化している場合はある程度力のコントロールが効く方法（へらなどの使用）が望ましい．

基質強化や撥水のための薬剤処置を有効に行うためには極力基物表面を露出させることが望ましい．しかし全面で着生し穿入するタイプの地衣類の着生が

ありさらに基物の劣化が著しい場合は特に完全な除去が難しいため，地衣体の中で最も保護能力が高い皮層を除去することで薬剤の浸透性は若干高まると考えられ，基物が非常に脆弱な場合に基物の損傷を避けるためには皮層の除去のみを行うクリーニングも一つの方法である.

3.3.2.二次代謝産物

全面で付着し穿入するタイプの地衣類について記載する. Fig.3-14 に示す調査番号 J-1，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩は地衣体の髄層に結晶が存在し基物と接しない、地衣体内に収まる様子が観察された．粒子の大きさ数㎛から 10 ㎛程度（最大）で，粒子が点在する場合、粒子が集合して最大 100 ㎛程度の集合体を形成する場合があった．菌糸と菌糸の間に分布する様子が観察された.

続いて全面で付着し穿入しないタイプの地衣類について記載する．Fig.3-18 に示した調査番号 J-4，*Lepraria* sp.—溶岩断面より，菌糸の周囲にナノサイズの微細結晶様物質の付着が観察された．Fig.3-19 に示した同サンプルの石材付近の画像において，菌糸どうしの間に前述とは異なるミクロサイズの結晶の存在が観察された．両結晶は役割が異なる物質である可能性が考えられた.

最後に点で着生し穿入しないタイプの地衣類について記載する．Fig.3-20 に調査番号 288，*Pyxine* sp.—砂岩の地衣体背面画像を，同サンプルの断面 SEM 像を Fig.3-21 に示す．Fig.3-20 より地衣体端部の表面に白色の結晶が観察され，Fig.3-21 より地衣体内の菌糸の隙間に結晶が観察された.

以上をまとめると，地衣体表面（皮層表面)、皮層と藻類層の間、髄層に二次代謝産物があり、菌糸にまとわりつくもの、菌糸と菌糸の間に存在するものがあった。地衣類が生体活動の結果産出する二次代謝産物とその無機生成物の形状や分布を明らかにした．第二章での着生傾向による分類ごとに示すと，基物に全面で固着するタイプの地衣類では地衣体の髄層に結晶化し，基物と接しないことが確認できた. その粒子の大きさは最大 10 ㎛程度でその粒子が点在する場合，粒子が集合して最大 100 ㎛程度の集合体を形成する場合などがあり，菌糸と菌糸の間に分布することがわかった．基物に全面で付着するタイプの地衣類では地衣体内の菌糸の周囲にナノサイズの結晶様物質の付着，石材付近の菌糸どうしの間に結晶の存在が確認された．基物に点で固着するタイプの地衣類では地衣体表面, 地衣体内の菌糸の隙間に粒子の大きさ最大 10 ㎛程度の結晶が存在した．以上の結果から二次代謝産物の結晶の所在や形状にはバラエティが

あり，特に石材との界面付近に分布する二次代謝産物は石材に影響を及ぼす可能性が考えられた。

3.4.結言

第 2 章で述べた 3 つの付着タイプと菌糸の穿入が基物石材に及ぼす影響を明らかにした.

全面で付着し穿入するタイプの地衣類は菌糸が鉱物粒子の間を鉱物の周囲を這うように穿入していたことから地衣体内に鉱物片を取り込むかたちで石材の劣化を促進させることがわかった．しかし菌糸の穿入の状況は基物の状態に依存し，基物を構成する粒子どうしの隙間のサイズや量，粒子の大きさによって異なることがわかった．鉱物粒子の隙間が少なく凝集力が大きく劣化が進行していない基物では穿入しやすく，凝集力が小さく劣化が進行した基物では穿入しやすいと考えられた.

次に全面で付着し穿入しないタイプの地衣類は髄層の菌糸どうしの間の隙間が大きく，石材の小さい隙間にはほとんど穿入しない．菌糸が鉱物片に融着する場合があり地衣体の膨張収縮などが起きた場合に基物を劣化させる可能性があることがわかった.

さらに点で付着し穿入しないタイプの地衣類は下皮層が存在するため菌糸の露出がなく，基物との間に数㎜の隙間が生じていた．偽根が鉱物粒子の微細な溝に投錨し融着することから全面で付着し穿入しないタイプと同様に地衣体の膨張収縮などが起きた場合に基物を劣化させる可能性が高いことがわかった．基物との間の隙間が多い分，外部から力を受けたときに着生点にかかる力が大きくなり，全面で付着し穿入しないタイプよりも基物劣化のリスクが高まる場合がある．つまりクリーニングの際に点で付着し穿入しないタイプは除去が容易だが，基物劣化のリスクが非常に高まっていることについて留意することが必要である.

これらの特徴から地衣類の 3 つの付着タイプによる分類は基物石材への物理的劣化の指標となるであろう．但し，石材の材質や凝集力などによりどの付着タイプがより大きい劣化を引き起こすかについては不明であり，今後明らかにすべき課題である.

二次代謝産物については地衣体表面（皮層表面），皮層と藻類層の間，髄層に二次代謝産物があり，菌糸にまとわりつくもの，菌糸と菌糸の間に存在するものが見られた．地衣体の髄層に分布する結晶は基物と接触せず，菌糸と菌糸の間に分布し，結晶粒子の大きさは最大 10 ㎛程度であった．これらの分布は結晶粒子が点在する場合、結晶粒子が集合して最大 100 ㎛程度の集合体を形成する場合があった．菌糸にまとわりつくものは非常に微細（ナノサイズ）であった．バイオミネラル元素が基物から溶脱し，地衣体内に運ばれて固定されたと考えられる．地衣類の二次代謝産物が基物との境界付近にある場合はそれらが溶解などした際に基物へ影響する可能性が考えられた．

引用文献

De Los Ríos A., Sancho L.G., Grube M., Wierzchos J., Ascaso C. 2005. Endolithic growth of two Lecidea lichens in granite from continental Antarctica detected by molecular and microscopy techniques. New Phytologist. 165(1): 181-190.

黒川禎子・吉村庸．1984．トゲシバリとヨコワサルオガゼの地衣体における地衣成分の量的な分布(予報)．高知学園短期大学紀要. 15:169-177.

Modenesi P., Canepa R. & Tafanelli A. 1997. The structural role of calcium oxalate and medullary architecture in *Menegazzia terebrata* and *Hypogymnia physodes*. Bibliotheca Lichenologica. 68:101-110.

Salvadori O. & Tretiach M. 2002. Thallus-substratum relationships of silicolous lichens occurring on carbonatic rocks of the Mediterranean region. BIBLIOTHECA LICHENOLOGICA 82;International Association for Lichenology Symposium; 4th, International Association for Lichenology:57-66.

Fig.3-1　調査番号 J-7，*Bacidia hakonensis*—チャート断面

Fig.3-2　調査番号 J-2，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩断面

Fig.3-3　調査番号 J-2，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩断面 SEM 像

Fig.3-4　調査番号 057，*Lecanora muralis*—凝灰岩断面 SEM 像

Fig.3-5　調査番号 J-1，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩断面

Fig.3-6　調査番号 J-1，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩断面蛍光観察画像

Fig.3-7　調査番号 J-6，*Porina* sp.―花崗岩断面

Fig.3-8　調査番号 264，*Basidia* sp.―漆喰断面 SEM-BSE 像

Fig.3-9　調査番号 J-2，*Porpidia albocaerulescens*―砂岩断面

Fig.3-10　調査番号 J-5，*Lepraria* sp.―砂岩断面 SEM 像

Fig.3-11　調査番号 J-5，*Lepraria* sp.―砂岩断面，石材に穿入しない付着

Fig.3-12　調査番号 J-5，*Lepraria* sp.―砂岩断面，鉱物粒子への付着

Fig.3-13　調査番号 288，*Pyxine* sp.—砂岩断面 SEM-BSE 像，偽根

Fig.3-14　調査番号 J-1，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩断面 SEM-BSE 像，地衣体内の結晶

Fig.3-15　調査番号 J-1，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩断面 SEM-BSE 像，結晶部分

Fig.3-16　調査番号 J-2，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩断面 SEM 像，結晶部分

Fig.3-18　調査番号 J-4，*Lepraria* sp.―溶岩断面，菌糸周囲の微細結晶

Fig.3-19　調査番号 J-4，*Lepraria* sp.―溶岩断面，石材付近の菌糸間隙にある結晶

Fig.3-20　調査番号 288，*Pyxine* sp.―砂岩，地衣体背面の白色結晶

Fig.3-21　調査番号 288，*Pyxine* sp.―砂岩断面 SEM 像，地衣体内の結晶

別図２

J-1

J-2

J-3

J-4

J-5

J-6

J-7

第 4 章　地衣類による化学的劣化

4.1.緒言

材料の化学的劣化とは，材料を構成する物質が化学的反応によって分解または変質することである．石材の化学的劣化における付着地衣類の要因として，呼吸による二酸化炭素，二次代謝産物の影響が挙げられ，これらの作用として鉱物の溶解や変質が生じると考えられる．

地衣類による化学的劣化作用を明らかにするためには，地衣類が生成する二次代謝産物の中から劣化に影響を与える物質を特定し，そのメカニズムを明らかにする方法と，基物に生じた劣化作用の痕跡から作用の程度を推測することが必要となる．本論文においては劣化作用の痕跡を捉えるためにバイオミネラルの種類や分布を解析し，地衣の着生によって基物から失われる元素とその分布を計測し，基物の化学的劣化度合いとその分布，基物の基質強化に必要な情報，すなわち失われる元素であり修復の際に与えるべき元素の情報を得る。

地衣類が生成するバイオミネラルは地衣体の内外に存在する．地衣類が生成するバイオミネラルの種類を Table 4-1 に示す．シュウ酸塩鉱物，鉄酸化物，粘土鉱物，ヒドロキシカーボネートがあり，その組成は基物の組成に影響される（Jones & Wilson 1986）．これらの中でも特に一般的にみられるのがシュウ酸カルシウムである．とりわけ地衣体の表面に堆積する白色物質を粉霜（pruina）といい，シュウ酸カルシウムから構成される．粉霜の有無は地衣類を分類するための形質の一つとなっており，地衣類の記載には必ず記される項目である．また地衣体内に存在するバイオミネラルの中でも，子器縁のシュウ酸カルシウム結晶の有無が分類形質の一つとなる分類群がある．上記以外の地衣体内のバイオミネラルについては記載の内容から外れている．

地衣類におけるバイオミネラルの生成は金属イオンやシュウ酸イオンの無害化，地衣体の構造を支える骨格のような役割を果たすと考えられている（Modenesi *et al.* 1997）他，乾燥環境に耐えるために水分を貯蔵する役割を持つとの見解もある（Wadsten & Moberg 1985）．地衣体と基物の境界部におけるバイオミネラルの存在は化学的劣化の痕跡を示すものとして注目されている．例えばシュウ酸カルシウムは地衣類だけでなく菌類や蘚苔類も生成することが知られている．しかし地衣類の場合その体積のうち最大で 50vol%のシュ

ウ酸カルシウムを含む事例（Seaward 2003），乾燥重量のうち最大で 60wt%のシュウ酸カルシウムを含む事例（Jones & Wilson 1986）があり，地衣類のバイオミネラリゼーションは非常に活発であることが伺える．カルシウム源として、地衣類が常に接する基物の影響は大きいと考えられる。

Table 4-1　地衣類中のバイオミネラル（Jones & Wilson 1986 の原表を邦訳）

鉱物の種類	組成	鉱物名	結晶系	結晶形状
シュウ酸塩鉱物	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	Whewellite	単斜晶	板状
	$CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Weddellite	正方晶	両錐形
	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	Glushinskite	単斜晶	歪んだ錐形
	$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	名称なし	単斜晶	ブロック状
	$CuC_2O_4 \cdot nH_2O$（n=0.1）	名称なし	斜方晶	板状，ブロック状
鉄酸化物	$Fe_5HO_8 \cdot H_2O$	Ferrihydrite	六方晶	ゲル状
	FeOOH	Goethite	斜方晶	微粒子
粘土鉱物	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Kaolinite	単斜晶	板状
	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	Halloysite	単斜晶	繊維状
	$(M_y+nH_2O)(Al_{2-y}Mg_y)Si_4O_{10}$	Montmorillonite	単斜晶	シート状
ヒドロキシカーボネート	$[Pb_3(CO_3)_2(OH)_2]$	Hydrocerussite	六方晶	微粒子

4.2.バイオミネラルの分析

4.2.1.目的

生物学的な地衣類の調査は，まず種の同定が前提となるが，そのためには，化学成分分析用に一定量の確保が必要となり，また形態観察をするために痂状地衣の場合には基物ごと採集することが必要となる．しかし，文化遺産の調査は非破壊が原則であるため，基物ごと採集できないことはもちろんであるが，地衣類だけをサンプリングする場合でも，石材への付着状況や石材の劣化状況によっては通常の同定作業に十分な量のサンプルを，形態を維持したまま得ることは難しい．従って，本研究では，限られたサンプル量を用いて地衣類を分類および同定する方法を用い，更に，石材の劣化と保存にかかわる形質に着目することとした．地衣類に含まれるバイオミネラルの分析において最も一般的に利用される方法は粉末Ｘ線回折法である．過去にはフーリエ変換型ラマン分

光法を用いた分析がある（Edwards *et al.* 1997）．本論文ではバイオミネラルの分析において，粉末および非破壊試料におけるＸ線回折法およびフーリエ変換型赤外分光法を用いる．この二つの方法は文化遺産の分析手法として多用される方法であること（沢田 1997），さらにサンプル量に応じて有用な情報を得るためにもフーリエ変換型赤外分光法を採用し，分析データの蓄積からデータベースの構築を試みることとした．またサンプル量が少ない場合は洗浄できないこともあり，地衣類と他の物質のコンタミネーションを一括して分析することはしばしば起こり得るため，これらの分析手法を用いた測定データを基礎情報として得ることも本研究の目的である．また日本とカンボジアにおける文化遺産に付着する地衣類の生成するバイオミネラルの種類を明らかにすることも目的とする．

4.2.2.試料と方法

試料は地衣類が付着した転石および国内外の文化遺産の剥落片であり，試料数は38である.分析はＸ線回折法を用い,地衣類の表面または粉末を測定した.カンボジア採取のサンプルは2.2.と同一サンプルである．比較標準サンプルとしてウスニン酸試薬（(+)-ウスニン酸，和光純薬製．）を測定した．フーリエ変換型赤外分光分析法（以下，FTIR と表す．）にて測定を行った．比較サンプルとして試薬（(+)-ウスニン酸，アトラノリン，シュウ酸，シュウ酸カルシウム一水和物，シュウ酸マグネシウム二水和物，シュウ酸鉄(Ⅱ)二水和物，シュウ酸銅(Ⅱ)0.5 水和物．すべて和光純薬製．）を測定した．各分析装置の測定条件は以下のとおりである．

・ Ｘ線回折

装置：ブルカー・エイエックスエス社製，D8 ADVANCE / TSM

対陰極：Cu（Kα）

フィルター：Ni

管電圧：40kV

管電流：40mA

発散スリット：0.3°

受光スリット：5.82 ㎜

測定範囲：10°-85°（2θ）

測定速度： 1 ステップ 0.02°で、1 ステップあたり 1 秒かけて測定した（走査速度は 1.2°/min に相当する）。
サンプル重量：約 30 ㎎
・FTIR
装置：パーキンエルマー社製，Spectrum One (B)
測定法：ATR法
測定範囲：4000 cm^{-1}-400 cm^{-1}
分解能：4 cm^{-1}
スキャン回数：64回
サンプル重量：1.5 ㎎-2.0 ㎎

4.2.3. 結果と考察

4.2.3.1. X 線回折法による検出

Table 4-2 に各サンプルについてX線回折法により検出した鉱物を示し，試料番号，地衣種（不明の場合は生育形），付着のタイプ，第二章で調査対象とした地衣にはその調査番号を示し，基物，採取地を合わせて記載した．鉱物名は省略して表中に記し，“Whe”は Whewellite（シュウ酸カルシウム一水和物），“Wed”は Weddellite（シュウ酸カルシウム二水和物），“Qtz”は Quartz（石英），“Crs”は Cristobalite（方珪石），“Trd”は Tridymite（鱗珪石），“An”は Anorthite（灰長石），“Ab”は Albite（曹長石），“Bt”は Biotite（黒雲母），“Ms”は Muscovite（白雲母），“Nim”は Nimite（ニーマイト），“Aug”は Augite（普通輝石），“Cal”は Calcite（方解石），“Dol”は Dolomite（苦灰石），“Ank”は Ankerite（アンケライト）を示す．このうち Whewellite および Weddellite，Kaolinite がバイオミネラルである（Table4-1）が，Kaolinite は地衣類が関与しない風化による生成物でもあり XRD の結果だけではバイオミネラルと断定できないため，本論文では取り上げない．採取地がカンボジアのサンプルは 4.2.3.2.で示し，それ以外のサンプルについてはそれぞれの X 線回折パターンを Fig. 4-1 から Fig. 4-15 に示す．各サンプルのパターンを黒色実線で示し，ピークには d 値を示した．検出されたバイオミネラルは Whewellite（シュウ酸カルシウム一水和物）および Weddellite（シュウ酸カルシウム二水和物）であった．シュウ酸カルシウムは地衣類が生成するバイオミネラルの中で最も頻繁にみられ，文化遺産の基物や文化遺産を取り巻く環境においてはバイオミネラルとしての

Whewellite と Weddellite の生成条件は pH および他の有機酸の存在などにより決定され（石井･滝山 1990），地衣類が生育する基物の化学的，物理的特性と温湿度などの微気候と関係する（Seaward 2003）とされる．この生成条件が地衣類の生育環境によるか，地衣体内における二次代謝産物に影響されるために種に固有かについては検討の余地がある．これを解明することにより基物表面の微気象環境が判断できる可能性がある．

Table 4-2　X 線回折法により検出した鉱物

調査番号	地衣種（不明の場合は生育形）	付着タイプ	基物	採取地	XRD検出鉱物
057	*Lecanora muralis*	全穿	凝灰岩	山形県　鶴岡市	Whe, Qtz, Dol
J-1	*Porpidia albocaerulescens*	全穿	砂岩	群馬県	Whe, Qtz, Nim
J-2	*Porpidia albocaerulescens*	全穿	砂岩	群馬県	Whe, Qtz, Crs, Kln
J-3	*Porpidia albocaerulescens*	全穿	花崗岩	茨城県	Whe, Qtz, Ab, Ms
J-4	*Lepraria* sp.	全	熔岩	群馬県	Wed, An, Qtz, Crs
115	*Buellia* sp.	全穿	蛇紋岩	茨城県	Qtz, Trd, An, Ab, Mag
095	痂状	全穿	岩石	茨城県　結城市	Whe, Qtz, Ab
196	痂状	全穿	岩石	千葉県　酒々井町	Wed, Qtz, An, Ab, Aug
197	痂状	全穿	岩石	千葉県　酒々井町	Qtz, An, Ab, Ms
193	痂状	全穿	緑泥片岩	千葉県　富里市	Whe, Wed
194	*Buellia* sp.	全穿	玄武岩	千葉県　富里市	Qtz, Ab, Crs, Aug
195	痂状	全穿	砂岩	千葉県　富里市	Wed, Qtz, Ab, Crs
257	*Endocarpon* sp.	全	漆喰	鹿児島県　南九州市	Cal
259	*Opegrapha* sp.	全穿	漆喰	鹿児島県　南九州市	Wed, Cal
264	*Bacidia sp.*	全穿	漆喰	鹿児島県　南九州市	Cal, Qtz
275	*Caloplaca* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ab
276	*Caloplaca* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ab
277	*Physciaceae* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz
278	*Physciaceae* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ab
279	*Lepraria* sp.	全	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Wed, Qtz, An, Bt, Ms
280	*Lecanoraceae* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Wed, Qtz, Nim
281	*Caloplaca* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz
282	*Dirinaria* sp.	点	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz
283	*Dirinaria aegialita*	点	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ab
284	*Physciaceae* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ank
285	痂状	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Wed, Qtz, Crs, Nim
287	痂状	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ab
288	*Pyxine* sp.	点	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ab
289	*Caloplaca* sp.	全	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ab
290	*Arthoniales* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Wed, Qtz, Ab
291	*Physciaceae* sp.	全	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Whe, Wed, Qtz, Nim
292	痂状	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Wed, Qtz, An
293	*Arthoniales* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Whe, Wed, Qtz
294	*Lecanoraceae* sp.	全	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz
295	*Chrysothrix* sp.	全	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, Ab
296	*Physciaceae* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz
297	*Ramalinaceae* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Qtz, An
298	*Lecanoraceae* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Whe, Wed, Qtz, Ab
299	*Lecanora* sp.	全穿	砂岩	カンボジア　シェムリアップ	Wed

4.2.3.2. X 線回折法と FTIR 法の比較

Fig. 4-16，Fig. 4-18，Fig. 4-20，Fig. 4-22，Fig. 4-24，Fig. 4-26，Fig. 4-28，Fig. 4-30，Fig. 4-32，Fig. 4-34 に Table 4-2 に示した調査番号 275 から 299 のカンボジア採取サンプルについて X 線回折パターンを, Fig. 4-17, Fig. 4-19, Fig. 4-21, Fig. 4-23, Fig. 4-25, Fig. 4-27, Fig. 4-29, Fig. 4-31, Fig. 4-33，Fig. 4-35 に同 FTIR スペクトルを示す．X 線回折パターンでは各サンプルのパターンを黒色実線で示し，ピークには d 値を示した．比較として新材砂岩のパターンをピンク色実線で示す．FTIR スペクトルでは赤色でサンプルのスペクトル, 青色で Whewellite 試薬のスペクトル, 緑色でシュウ酸試薬のスペクトル，黒色でウスニン酸試薬のスペクトルを示した．Table 4-2 よりサンプルから検出されたバイオミネラルはシュウ酸カルシウム一水和物（whewellite）と二水和物（weddellite）で，造岩鉱物はシリカ鉱物（quartz, cristobalite）と斜長石（albite， anothite）, 雲母類（biotite, muscovite）, 緑泥石（nimite），炭酸塩鉱物（ankerite）で，炭酸塩鉱物（calcite）は新材砂岩からのみ検出された．アンコール遺跡に用いられた砂岩の主な構成鉱物は他にカリ長石（orthoclase，microcline など）などがある（内田 2011）が，これらの鉱物は地衣類との境界部付近または遺跡石材の最表層には存在しないことが分かった．Table 4-2 より全サンプルの約 90%で quartz が，約 40%で albite が検出されていることから劣化した石材の表層にこれらの鉱物が残りやすく，着生地衣類がこれらの鉱物を抱き込んで生育していた可能性がある．分析した 23 種のうち，シュウ酸カルシウムが検出されたものは 8 種である．すべてに weddellite が存在し，内 3 種には whewellite が混在した．広く地衣類が二次的に生成するシュウ酸カルシウムは地衣体内（Jones ＆ Wilson 1986）や菌糸の周囲に分布する（Modenesi et al. 1997）ことから，カルシウムイオンは地衣体内部または菌糸周辺に分布すると考えられる．カルシウムイオンの由来としては地衣生育直下の基物石材の他に地下水や雨水の石材から他石材への浸透による運搬が考えられる．例えば，アンコール遺跡においては雨水により溶解したカルシウムイオンが浸透によって運搬され，降雨が直接当たらない部分で方解石が析出する事例が報告されている（内田 2011）．地衣類のバイオミネラリゼーションが石材劣化に与える影響を判断するためにはカルシウムイオンの由来の追跡調査が必要となる．

Fig.4-36に調査番号279, Fig. 4-37に調査番号280のHPLC結果を, Fig. 4-38に調査番号279のX線回折パターンの拡大部分を示す. HPLCの結果(Fig.4-36, Fig. 4-37）から調査番号279（*Lepraria* sp.）と調査番号280（*Lecanoraceae* sp. ）にはウスニン酸（HPLC保持時間：11.9min.）が検出された．Fig.4-38に示した2θの範囲が10°-17°における調査番号279のX線回折パターンより, d=8.67，6.95，5.27のピークの存在からウスニン酸を検出した．一方調査番号280からはX線回折においてウスニン酸が検出されなかった（Fig.4-20）．この理由としては, 調査番号280のサンプル内におけるウスニン酸の含有量が少なく検出限界に満たなかったことが考えられる.

X線回折パターンにおける未同定ピークに着目すると, 調査番号279の場合はd=5.68, 2.09, 1.95に検出された(Fig.4-18). 調査番号280の場合はd=7.54, 4.15，2.04に検出された（Fig.4-20）．分析したサンプルすべてに砂岩由来でないと考えられる未同定のピークが検出されたが，これら未同定のピークは特徴だった一群をつくるものではないため，大気汚染物質のような遺跡全体に共通する環境に由来する物質や，地衣類全体に共通する物質ではないことが推測された．未同定のピークは地衣類が生成した物質か，あるいは微生物の生育や石材の劣化によって二次的に生成した物質のピークであることが考えられる.

FTIRスペクトルで全サンプルにみられた吸収率が大きいピークは，3270 cm^{-1}付近の水由来のOH基のピーク，1630 cm^{-1}付近の生物由来のCH基のピーク，1010cm^{-1}付近のアルミノケイ酸塩に起因するピークであった．シュウ酸カルシウムの有無に着目すると，その分子構造の有無が判別可能であった．天然のwhewelliteおよびweddellite共に吸収率の大きいピークとして1600 cm^{-1}付近，1310 cm^{-1}付近, 780 cm^{-1}付近が挙げられる(Frost *et al.* 2003). X線回折でシュウ酸カルシウムを検出したサンプルのFTIRスペクトル（Fig.4-19, Fig.4-21, Fig.4-23, Fig.4-27, Fig.4-29, Fig.4-31, Fig.4-35）にはこのうち1310 cm^{-1}付近および780 cm^{-1}付近の2つのピークが明瞭に現れていた．whewelliteに特異なピークとして3050cm^{-1}付近のピークが報告されている（Echigo *et al.* 2005）が，他の論文と異なるデータのためここでは採用しない．weddelliteに特異なピークとして2900cm^{-1}付近と1070cm^{-1}付近が挙げられる（Echigo *et al*. 2005）が，2900cm^{-1}付近のピークはシュウ酸カルシウムの有無にかかわらずサンプルすべてに存在し, 1070cm^{-1}付近のピークの有無は1010cm^{-1}付近をピークトップとするアルミノケイ酸塩由来のブ

ロードなピークによって判別できなかった．すなわち長石や雲母類，沸石，粘土鉱物等を含む石材上に生育する地衣体に含まれる whewellite と weddellite の判別は困難であることがわかった．ウスニン酸の検出については，特にピーク数の多い 1200cm^{-1} から 900cm^{-1} 付近の細かな多数のピークによる検出が期待されたが，HPLC および X 線回折でウスニン酸の存在が確認されたサンプルである調査番号 279 においても 1010cm^{-1} 付近のアルミノケイ酸塩に起因するブロードなピークの存在によってウスニン酸のピークが確認できなかった（Fig.4-19）．すなわち，鉱物が混合したサンプルにおける FTIR によるウスニン酸の検出は困難であることがわかった．

調査番号 288（*Pyxine* sp.）は生育形が葉状で裂片の背面の端に粉霜があり，X 線回折ではシュウ酸カルシウムは検出されなかった（Fig.4-24）が，FTIR では 1310 cm^{-1} 付近および 780 cm^{-1} 付近のピークの存在からシュウ酸カルシウムを検出した（Fig.4-25）．X 線回折では地衣体をそのまま側台に載せ，裂片の端から直径約 4 ㎜の円形の範囲を測定したのに対し，FTIR では裂片の端から 1.5 ㎜角のサンプルを粉末にして測定した．この測定方法の違いが結果に反映されたと考えられる．一般的に X 線回折は FTIR よりも感度が低いうえに，X 線回折の測定方法では表面が粗であるサンプルの場合，照射した X 線が乱反射してノイズが発生し小さなピークが検出できない可能性がある．さらに調査番号 288 の粉霜は裂片の最端部に存在することが多く，X 線回折の測定部位における存在割合が面積にして 1 割に満たなかったためシュウ酸カルシウムを検出できなかったと考えられる．石造文化遺産上に生育する地衣類をサンプリングする際に石材を傷つけないように行うと地衣類が粉末状になることがあるため，分析を前提とする場合，目視やルーペによって予め地衣体におけるサンプリング部位を特定しておかなければ精度が得られない．

4.2.3.3.まとめ

石造文化遺産に対する非破壊調査を行うための地衣類の分析手法として X 線回折，FTIR を試行した結果，X 線回折ではバイオミネラルであるシュウ酸カルシウム（weddellite，whewellite）を検出し，ウスニン酸の検出も可能であった．FTIR ではシュウ酸カルシウムが検出できた．これらの結果はハンドヘルド分析装置による非サンプリングのオンサイト分析においても有用なデータとなり得る．2 つの分析方法の特徴として X 線回折は測定に必要なサンプル重量が多

いが，鉱物の同定だけでなくウスニン酸の同定が含有量によっては可能であることを示し，FTIR では測定に必要なサンプル重量は少なく地衣成分やシュウ酸カルシウムの存在は推測できるが地衣成分の同定や水和物の種類までは判定できないことが明らかとなった．分析の精度を高めるサンプリング重量や部位などの方法については今後の課題である．

4.3. 基物と地衣類の境界部における元素分布

4.3.1.目的

これまで岩石と地衣類の界面における化学的劣化の有無は界面付近の岩石溶解の痕跡の観察（渡邉ら 2005）や，鉱物種の変化，岩石の溶脱元素を分析（Aghamiri & Schwartzman 2002）することによって研究されてきた．渡邉らは岩石と地衣類の界面の光学顕微鏡，電子線マイクロアナライザおよび走査型電子顕微鏡による観察から岩石の溶解の痕跡を判断した．Aghamiri & Schwartzman はフィールドにおいて地衣類が付着した岩石と付着していない岩石を降雨水中に浸漬させ，ICP（誘導結合プラズマ）発光分光法および ICP 質量分析法により溶脱元素を分析した結果, 地衣類が付着した岩石においてマグネシウムとケイ素の溶脱が著しいことを示した．しかしながらこれらの方法では化学的劣化の生じる範囲は明確に示すことができなかった．

本論文では地衣類と基物の界面に着目し，新しい試みとして基物側の元素分布から地衣類による元素溶脱を捉える．走査型電子顕微鏡付帯の X 線分析装置を用いた地衣類と石材および漆喰の境界部における元素分析のラインプロファイル解析により，シュウ酸カルシウムを構成するカルシウムの由来と石材の化学的劣化を明らかにする．

4.3.2.試料と方法

試料は地衣類が着生した砂岩および漆喰で, *Porpidia albocaerulescens*—砂岩（採取地:群馬県）， *Opegrapha* sp.—漆喰，*Bacidia* sp.—漆喰（採取地:鹿児島県）である。このうち地衣体内にバイオミネラルを含有する種は *Porpidia albocaerulescens* および *Opegrapha* sp.で、X 線回折装置（Bruker AXS 社, D8 ADVANCE / TSM　線源 CuKα）を用いて分析した結果、バイオミネラルと

して *Porpidia albocaerulescens*—砂岩（Table4-2 における調査番号 J-1）でシュウ酸カルシウム一水和物（whewellite），*Opegrapha* sp.—漆喰（Table4-2 における調査番号 259）でシュウ酸カルシウム二水和物（weddellite）を検出している。*Bacidia* sp.—漆喰（Table4-2 における調査番号 264）ではバイオミネラルが検出されなかった.

試料は地衣類の着生面と垂直に切断した。これには低速精密切断機を用い、純水を切削液とした。このとき岩石試料は特別な前処理は施さず、漆喰試料に関してはエポキシ樹脂で包埋の後切断した。

X 線分析装置付帯走査型電子顕微鏡（日立社，S-3400NX、以下 SEM-EDX とする）を用いて地衣-基物境界面付近（約 90 ㎛から 800 ㎛まで）の元素分析（ラインプロファイル解析）を行った。加速電圧は 15 ㎸、分析時間は最大 5000 秒とした。

4.3.3.結果と考察

調査番号 J-1 *Porpidia albocaerulescens* の背面画像を Fig.4-39 に，*Porpidia albocaerulescens*—砂岩の境界部付近 900 ㎛までの SEM-EDX によるカルシウムのラインプロファイル分析部分（黄色実線）の SEM 像とスペクトルをそれぞれ Fig.4-40 と Fig.4-41 に示す．黄色矢印で示したのは地衣類と砂岩との境界部である．スペクトルの 180 ㎛付近までに見られる大きいピークはシュウ酸カルシウムによるもので，SEM 像の地衣体内でも明るく観察された部分である．スペクトルの 210 ㎛付近は *Porpidia albocaerulescens*—砂岩の境界部で，これ以降はカルシウムのピーク強度が小さく，強度の差が顕著に表れなかった．基物が岩石の試料はカルシウム含量が少なくピーク強度の差がはっきり表れなかったため炭酸カルシウムからなる基物である漆喰の試料について分析を行うこととした．また境界部付近 900 ㎛より小さい範囲で化学的劣化が生じていると考えられたため，分析範囲を小さくすることとした．そこで境界部前後 15 ㎛付近のラインプロファイル分析を行い，シュウ酸カルシウムを生成する地衣類と生成しない地衣類が被覆する部分を比較した.

シュウ酸カルシウムを生成する地衣類として調査番号 259 *Opegrapha* sp.を，シュウ酸カルシウムを生成しない地衣類として調査番号 264 *Bacidia* sp.をサンプルとした．*Opegrapha* sp.—漆喰背面画像を Fig. 4-42 に，境界部付近 90 ㎛までのラインプロファイル分析部分 SEM 像を Fig. 4-43 に，その境界部前後 15

μm付近のカルシウムスペクトルを Fig. 4-44 に示す．*Bacidia* sp.—漆喰背面画像を Fig. 4-45 に, 境界部付近 90 μmまでのラインプロファイル分析部分 SEM 像を Fig. 4-46 に，その境界部前後 15 μm付近のカルシウムスペクトルを Fig. 4-47 に示す．黄色矢印で示したのは地衣類と漆喰との境界部である． *Opegrapha* sp.—漆喰サンプルおよび *Bacidia* sp.—漆喰サンプルは漆喰が細粒化していたため，各スペクトルはピークの凹凸が細かく現れた．シュウ酸カルシウムが検出された *Opegrapha* sp.—漆喰では *Lepraria* sp.—漆喰と同様に漆喰表層から約 5 μm付近までカルシウムのピーク強度が小さかった．一方シュウ酸カルシウムが検出されなかった *Bacidia* sp.—漆喰では漆喰表層約 15 μm付近まで漆喰内部に向かうにつれてゆるやかにカルシウムのピーク強度が増加していた．以上の結果より地衣の着生によって基物である漆喰のカルシウム分が溶解した可能性が考えられ，シュウ酸カルシウムの生成の有無によって化学的劣化の状態が異なる可能性が示唆された．シュウ酸カルシウムのカルシウムの由来は基物の可能性があることがわかった．

4.4.結言

日本とカンボジアにおける文化遺産に付着する地衣類のバイオミネラルとしてシュウ酸カルシウム一水和物および二水和物を検出し，これらは単独または複合して存在することがわかった．粉末X線回折法，フーリエ変換型赤外分光分析法による地衣類の分析データを蓄積した．バイオミネラルを基物劣化の可能性の痕跡として考えると，バイオミネラルから得られる情報は主にカルシウム元素の溶脱の可能性の有無であることがわかった．

漆喰試料の分析結果から，シュウ酸カルシウムが存在する地衣類が被覆した漆喰は漆喰表層から約 5 μm付近の深さまでカルシウムのピーク強度は小さく，他方シュウ酸カルシウムをほとんど含まない地衣類に覆われた漆喰は漆喰表層から約 15 μm付近の深さまで緩やかにカルシウムのピーク強度が増加した．地衣の着生によって基物である漆喰を構成するカルシウム分が溶解したと考えられ，シュウ酸カルシウムの生成の有無によって溶脱の状態が異なることがわかった．地衣類による基物側の元素の溶脱の挙動を初めて捉えた．

更に 10^-6m から 10^-5m において基物からのカルシウム元素の溶脱が認められたことから，付着地衣類による化学的劣化に対応する修復（カルシウム元素を補うこと）については薬剤の浸透性を重視する必要はほぼないといえる．シュウ酸カルシウムを生成する地衣類としない地衣類とではカルシウム元素の分布が異なり，化学的劣化の様相が異なっていた．つまり化学的劣化のメカニズムが異なると考えられるため，シュウ酸カルシウムの有無は地衣類による基物である石造文化遺産の化学的劣化の分類項目となりうる可能性が考えられた．

引用文献

Aghamiri R. & Schwartzman D. W. 2002. Weathering rates of bedrock by lichens: a mini watershed study. Chemical Geology 188(3-4): 249-259.

Echigo T., Kimata M., Kyono A., Shimizu M. & Hatta T. 2005. Re-investigation of the crystal structure of whewellite [Ca(C2 O4)·H2O] and the dehydration mechanism of caoxite [Ca(C2O4)·3H2O]. Mineralogical Mag. 69: 77-88.

Edwards H.G.M., Russell N.C. & Seaward M.R.D. 1997. Calcium oxalate in lichen biodeterioration studied using FT-Raman spectroscopy. Spectrochimica Acta. Part A 53: 99-105.

Frost R. L., Yang J. & Zhe D. 2003. Raman and FTIR spectroscopy of natural oxalates: Implications for the evidence of life on Mars. Chinese Sci. Bull. 48: 1844-1852.

石井裕子・滝山一善. 1990. 植物中のシュウ酸カルシウム結晶の形態と結晶水. 分析化学 39(3): 145-149.

Jones D. & Wilson M.J. 1986. Biomineralization in crustose lichens. *In* Leadbeater B.S.C. & Riding R. (eds.), Biomineralization in lower plants and animals, pp. 91-106. Clarendon Press, Oxford.

Modenesi P., Canepa R. & Tafanelli A. 1997. The structural role of calcium oxalate and medullary architecture in *Menegazzia terebrata* and *Hypogymnia physodes*. Bibliotheca Lichenologica. 68:101-110.

Seaward M.R.D. 2003. Lichens, agents of monumental destruction. Microbiology Today. 30:110-112.

内田悦生. 2011. 石が語るアンコール遺跡ー岩石学から見た世界遺産ー, 254 pp. 早稲田大学出版部, 東京.

Wadsten T. & Moberg R. 1985. Calcium oxalate hydrates on the Surface of lichens. Lichenologist. 17(3): 239-245.

渡邉克晃・安西紀恵・北川隆司. 2005. *Ramalina yasudae* Räsänen および *Lecidea* sp. による流紋岩質凝灰角礫岩の生物学的風化現象. Lichenology 4(2).

Fig. 4-1　調査番号 057 の X 線回折パターン

Fig. 4-2　調査番号 J-1 の X 線回折パターン

Fig. 4-3　調査番号 J-2 の X 線回折パターン

Fig. 4-4　調査番号 J-3 の X 線回折パターン

Fig. 4-5　調査番号 J-4 の X 線回折パターン

Fig. 4-6　調査番号 116 の X 線回折パターン

Fig. 4-7　調査番号 095 の X 線回折パターン

Fig. 4-8　調査番号 196 の X 線回折パターン

Fig. 4-9　調査番号 197 の X 線回折パターン

Fig. 4-10　調査番号 193 の X 線回折パターン

Fig. 4-11　調査番号 194 の X 線回折パターン

Fig. 4-12　調査番号 195 の X 線回折パターン

Fig. 4-13　調査番号 257 の X 線回折パターン

Fig. 4-14　調査番号 259 の X 線回折パターン

Fig. 4-15　調査番号 264 の X 線回折パターン

Fig. 4-16　調査番号 275 の X 線回折パターン

Fig. 4-17　調査番号 275 の FTIR スペクトル

Fig. 4-18　調査番号 279 の X 線回折パターン

Fig. 4-19　調査番号 279 の FTIR スペクトル

Fig. 4-20　調査番号 280 の X 線回折パターン

Fig. 4-21　調査番号 280 の FTIR スペクトル

Fig. 4-22　調査番号 285 の X 線回折パターン

Fig. 4-23　調査番号 285 の FTIR スペクトル

Fig. 4-24　調査番号 288 の X 線回折パターン

Fig. 4-25　調査番号 288 の FTIR スペクトル

Fig. 4-26　調査番号 290 の X 線回折パターン

Fig. 4-27　調査番号 290 の FTIR スペクトル

Fig. 4-28　調査番号 291 の X 線回折パターン

Fig. 4-29　調査番号 291 の FTIR スペクトル

Fig. 4-30　調査番号 293 の X 線回折パターン

Fig. 4-31　調査番号 293 の FTIR スペクトル

Fig. 4-32　調査番号 295 の X 線回折パターン

Fig. 4-33　調査番号 295 の FTIR スペクトル

Fig. 4-34　調査番号 298 の X 線回折パターン

Fig. 4-35　調査番号 298 の FTIR スペクトル

Fig. 4-36　調査番号 279 の HPLC 結果

Fig. 4-37　調査番号 280 の HPLC 結果

Fig. 4-38　調査番号 279 の X 線回折パターン部分（2θ＝10°から 17°）

Fig. 4-39　調査番号 J-1 *Porpidia albocaerulescens*—砂岩背面

Fig. 4-40　調査番号 J-1 *Porpidia albocaerulescens*—砂岩分析部分

Fig. 4-41　調査番号 J-1 *Porpidia albocaerulescens*ー砂岩におけるカルシウムのスペクトル

Fig. 4-42　調査番号 259 *Opegrapha* sp.—漆喰（シュウ酸カルシウムあり）背面

Fig. 4-43　調査番号 259 *Opegrapha* sp.—漆喰（シュウ酸カルシウムあり）分析部

Fig. 4-44　調査番号 259 *Opegrapha* sp.—漆喰におけるカルシウムのスペクトル

Fig. 4-45　調査番号 264 *Bacidia* sp.—漆喰（シュウ酸カルシウムなし）背面

Fig. 4-46　調査番号 264 *Bacidia* sp.—漆喰（シュウ酸カルシウムなし）分析部

Fig. 4-47　調査番号 264 *Bacidia* sp.—漆喰におけるカルシウムのスペクトル

第 5 章　既存のクリーニング方法の検証

5.1. 緒言

既存のクリーニング方法を検証し，新規の保存修復方法への課題を明らかにする．石造文化遺産の保存対策を講じる際に着生生物はクリーニングされることが多い．クリーニングには，劣化要因を取り除くことと，薬剤強化処置時に浸透の障害となる生物を取り除くという役割があり，後者の役割は特に大きい．現在は着生生物を化学的に弱らせ物理的に除去する方法が主流となっている．しかしながら地衣類の菌糸は岩石の内部に穿入するため物理的除去方法では完全に菌糸を除去できない可能性が高い．不十分なクリーニングとして考えられるのが，共生藻および共生菌（地衣体）が残存した場合と共生菌（菌糸）のみが残存した場合である．共生藻および共生菌（地衣体）が残存した場合，地衣体が微小化したことと同意であるので殺菌または殺藻処理がなされていなければ再繁茂が早いと考えられる．共生菌（菌糸）のみが残存した場合も再繁茂の可能性はあるが，共生藻および共生菌（地衣体）が残存した場合よりも可能性は低く，最繁茂までの時間が長いと考えられる．そこでクリーニングによる石材と着生地衣類の界面の変化を観察し，既存のクリーニングの課題を明らかにする．

また近年利用されている光合成阻害剤を用いたクリーニングについても同様に検証し，その作用の特徴を明らかにする．これまで光合成阻害剤の影響については，石材への化学的影響や変色が起こらないこと，地衣類の共生藻へのダメージについて明らかにされている．本論文では光合成阻害剤を適用してから地衣類除去の過程における石材への物理的影響と，光合成阻害剤が及ぼす地衣体内の組成の変化に着目した．既知の事実として光合成阻害剤は地衣類から抽出した成分であるウスニン酸とウスニン酸溶剤を有効成分とし，ウスニン酸は地衣類の共生藻の生育を抑制する作用があり，それを過剰に与えることによって共生藻を生育不能にし，共生菌へのエネルギー供給を遮断して地衣類を枯死させる．これを石造文化遺産に塗布すると石材内部の空隙内で結晶化し長期間石造文化遺産に残留する．それが雨水によって徐々に溶解し，繁藻抑制効果が長期間にわたって持続する．そして枯死した地衣類は固着する機能を失うため風雨などにより取り除かれる，という大まかなメカニズムがある．これまで光

合成阻害剤について，石造文化遺産へ適用した際の効果に関する報告（杉山ら 1997）があり，光合成阻害剤の影響については，石材への化学的影響や変色が起こらないこと，地衣類の共生藻へのダメージにより光合成阻害が可能となることについて明らかにされている（Tretiach *et al.* 2007）．本論文では光合成阻害剤を適用してから地衣類除去の過程における石材への物理的影響に着目し，界面の微細構造を解析する．さらに光合成阻害剤が及ぼす地衣体内の組成の変化を明らかにする．

Table5-1 に本章で対象とした試料リストを示す．

Table5-1　試料リスト

調査番号	地衣種（不明の場合は生育形）	付着タイプ	基物	採取地	XRD検出鉱物
057	*Lecanora muralis*	全穿	凝灰岩	山形県　鶴岡市	Whe, Qtz, Dol
115	*Buellia* sp.	全穿	蛇紋岩	茨城県	Qtz, Trd, An, Ab, Mag
182	痂状	全穿	岩石	茨城県　常陸大宮市	Qtz, Ab, Ms

5.2. 機械的除去方法の検証

5.2.1.試料と方法

Lecanora muralis および蘚類が着生した凝灰岩で，山形県鶴岡市丙申堂の屋根の棟石として使用されていたものを対象とした．*Lecanora muralis* は痂状地衣類で裂片化する地衣体をもつ．上皮層，藻類層，髄層がみられ，下皮層はみられない．第 4 章より，地衣体の髄層にはシュウ酸カルシウム一水和物が含まれることがわかっている．基物石材は山形県鶴岡市熊出地域(大網層)に産する酸性凝灰岩で最大 1 ㎝程度の礫と方解石の基質からなる．

低速切断機を用いて着生生物と基物との界面の垂直断面を得た．実体顕微鏡（OLYMPUS 製，SZ-ST）を用いて断面の凝灰岩‐地衣類境界面付近を観察し、画像を記録した．走査型電子顕微鏡(日本電子製，JSM-6390A)を用いて断面の凝灰岩‐地衣類境界面付近を観察し、画像を記録した．この際蒸着装置（日立製，E-201 形エバポレーションユニット付属イオンスパッタ E-101）を用いて未処理試料には金蒸着、除去後試料には炭素蒸着を施した．

除去方法は殺菌剤ブラシ洗浄（①），ホルマリン法（②），AC322 法（③），洗浄剤パック法（④），高温高圧水洗浄（⑤）を実施した．②と③は山本・車塚（1986）を参考に，④は山路（2007）を参考に，洗浄剤の混合比については保存修復家の山路康弘氏の聞き取りに依拠した．各方法の詳細を以下に示す．

①ブラシ洗浄：

材料　オスバン(塩化ベンザルコニウム 10％水溶液)

１）洗浄瓶を用いて水をふりかけ，地衣体を湿らせた．

２）水を加えながら，やわらかめの歯ブラシでかるく擦った．

３)50 倍に希釈したオスバンを,刷毛で叩くようにして地衣体に滲み込ませ、キムタオルをあててさらに刷毛で叩き，10 分間放置した．その後硬めの歯ブラシで擦った．この工程を２回繰り返した．

４）キムタオルをあててオスバンを吸い取った．

５）十分に水洗した．

②ホルマリン法：

材料　ホルマリン(35%ホルムアルデヒド水溶液)

１）５％ホルマリン液を作製した．

２）５％ホルマリン液を十分に滲みこませた脱脂綿を地衣類着生部にあて，ラップで密封し，４時間放置した．

３）脱脂綿に５％ホルマリン液を再度滲み込ませ，ラップで密封し 24 時間放置した．

４)オスバン 50 倍希釈液を添加しながら竹串･ブラシを用いて除去を行った．

以上の作業はドラフト内で行った．

③AC322 法：

材料　AC322

水　１ℓ＋炭酸アンモニウム 30g＋炭酸ナトリウム 50g

＋カルボキシメチルセルロース(CMC) 60g＋エチレンジアミン四酢酸(EDTA) 25g

＋オスバン 3ml

１）地衣体の上に AC322(ｐＨ８-９)を約 3 ㎜の厚さで塗布した．

２）乾燥防止のため，ラップで全体を覆った

３）室温に 24 時間保った後，竹へらで AC322 を除去した．乾燥状態および凹部に入り込んだ AC322 は水分を与えながらブラシで除去した．

４）竹串を用いて地衣体を除去した.

５）１）～４）の工程を再度行った.

６）十分に水洗した.

④洗浄剤パック：

材料

A：カビ取り用洗浄剤（１０）＋水（９０）　ｐＨ９～11

B：「AES（２５）＋オスバン（５）＋水（７０）」（９０）＋《A》（１０）

C：「AES（２３）＋オスバン（５）＋水（７０）＋EDTA（２）」（９０）＋《A》(１０)

カビ取り用洗浄剤 「カビキラー」（ジョンソン㈱）：

次亜塩素酸塩，水酸化ナトリウム(0.5%)，界面活性剤(アルキルアミンオキシド)，安定化剤

AES 「アルスコープ TH-370N」（東邦化学工業㈱）　pH7.4(1.4％水溶液)

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム　70.1％

水　27％

石油エーテル可溶物　1.0％

ポリアクリル酸ナトリウム系高吸水性樹脂 「アクアキープ 10SH-NF」（住友精化㈱）

１）洗浄剤 A，B，C を調整した.

２）洗浄剤 B，C を 9 倍に希釈した.

３）各洗浄剤に高吸水性樹脂を混ぜ，ペースト状にした.

４）石材表面を十分に水で湿らせた.

５）不織布 2 枚を繊維の方向が交差するように重ね，水を含ませて石材表面にあて，さらに水を加えてできるだけ試料に密着させた.

６）各洗浄剤を高吸水性樹脂に含ませペースト状にしたものを不織布の上にのせた.

７）ペーストに各洗浄剤を追加した.

８）ラップで密封し養生した.

９）A は 5 日後には乾燥したため，水分を与えながら地衣体を竹串で除去した後，再度洗浄剤によるパックを行い養生した. B は 7 日後に水分を与えながら地衣体を竹串で除去した. C は 7 日後に水分を与えながら地衣体を竹串で除去した．一つは再度洗浄剤によるパックを行い，養生した.

10) A, C は９）の作業の 7 日後に水分を与えながら地衣体を竹串で除去した．

⑤高温高圧水洗浄：

スチーム洗浄機（東芝製，JQ-25）をタンク内圧力 0.48MPa，加熱温度 155℃に設定し用いた．

１）屋外で試料が動かないよう固定した．

２）高温高圧水を噴射し，除去できなくなるまで続行した．

３）竹串で除去できる部分は除去した．

除去後試料は未処理試料と同様に観察を行った．各除去方法の評価は地衣類の残存状況と石材への損傷状況の観察により行った．地衣類の残存状況は地衣体の残存と菌糸の残存とを区別し，地衣体の残存は肉眼で地衣類の残存が確認できる状況，菌糸の残存は走査型電子顕微鏡で地衣類の残存が確認できる状況を示す．

5.2.2.結果と考察

Fig.5-1 に未処理試料の背面を示す．図中の赤線はカットしたラインを示し，番号はカットした数と試料片番号を表す．図中の 5 の試料について観察部分を Fig.5-2 に示す．図中に四角で示した部分は観察により確認した部分である．赤の■は菌糸未確認，黒の□は蘚類，緑の■は地衣類の菌糸，緑の□は地衣体が観察された部分を示す．図中のアルファベットで示した部分は観察部分の中から画像を用いて結果を後述する部分である．Fig.5-3 から Fig.5-8 に Fig.5-1 に示した 5 の試料の各観察点 A，B，C の画像を示した．観察点 A では礫の周囲に菌糸が見られた．観察点 B では矢印で示した部分において礫の空隙に菌糸が入り込む様子が観察された．観察点 C では土壌化（細粒化）した石材に菌糸が絡む様子が観察された．

Fig.5-9 に①ブラシ洗浄を行った試料の処置前後の写真，Fig.5-37 に②ホルマリン法処置試料の処置前後の写真，Fig.5-51③AC322 法処置試料の処置前後の写真，Fig.5-61 に④洗浄剤パック法処置（洗浄剤 C 使用）試料の処置前後の写真，Fig.5-70 に⑤高温高圧水洗浄を行った試料の処置前後の写真を示す．これらの図中の赤線はカットしたラインを示し，番号はカットした数と試料片番号を表す．図中の四角印およびアルファベットは上述のとおりである．

①ブラシ洗浄の前後を比較すると（Fig.5-9），除去後はある程度地衣類の除去ができたものの，石材の窪みに白色や緑色の地衣体およびシュウ酸カルシウ

ム結晶が残存していた．SEM 観察において①―1A（Fig.5-11，Fig.5-12），①―1B（Fig.5-13，Fig.5-14），①―2B（Fig.5-33 から Fig.5-35），①―2C（Fig.5-36）は石材表面に地衣体（髄層）の残存した様子が観察され，①―1D から①―1H（Fig.5-17 から Fig.5-26），①―1J （Fig.5-29，Fig.5-30），①―2A（Fig.5-32）は菌糸の残存した様子が観察された．地衣体の髄層が残存した理由として，髄層が地衣体中で最下層であることの他に，第 4 章で示した同試料のマッピング画像からわかるように，髄層の大部分でシュウ酸カルシウムが存在していたことも理由の一つであると考えられる．すなわちシュウ酸カルシウムの存在によって地衣類の除去が困難になったといえる．また①―1G（Fig.5-23，Fig.5-24）では石材片が欠けた痕跡が観察され，除去によって石材が損傷したことが確認された．①―1C（Fig.5-15，Fig.5-16），①―1I（Fig.5-27，Fig.5-28）は石材内部に穿入した菌糸であり，当然ながら石材内部における地衣類や菌糸に対する除去の効果がなかったことを示している．

②ホルマリン法の前後を比較すると（Fig.5-37），除去後はほぼ地衣類の除去ができ，除去効果が高いが，石材の窪みにごく僅かに地衣体の髄層（白色部分）が残存していた．SEM 観察において②―4B は礫の下に菌糸が入り込んでおり，除去によって礫が浮いた状況が観察された（Fig.5-41，Fig.5-42）．②―4C では幅 200 ㎛の隙間に入り込んだ地衣体が残存した様子が観察された（Fig.5-43，Fig.5-44）．②―4D（Fig.5-45），②―5B（Fig.5-49，Fig.5-50）は石材表面に残存した菌糸である．②―4A は石材内部に穿入した菌糸で約 1.5 ㎜の深さで観察された（Fig.5-39，Fig.5-40）．②―5A は噴出岩特有の構造による隙間に菌糸が穿入した様子である（Fig.5-47，Fig.5-48）．

③AC322 法の前後を比較すると（Fig.5-51），一度目の除去後は地衣体の髄層（白色部分）の残存状況からわかるように地衣体が多く残存し，その中の半分程度の面積において藻類層（緑色部分）の残存も見られた．二度目の除去後は一度目よりも石材表面が露出したものの髄層の残存が見られ，藻類層がごく僅かな部分に残存した様子が観察された．AC322 は洗浄剤をジェル状にすることによって長期間水分を保ち洗浄成分を表面に保持することが可能であるが，液状の洗浄剤とは異なり内部への浸透性が低い．浸透性の低さによって石材への洗浄剤の浸み込みを防ぐことができるため汚れの層が薄い場合に適している．地衣類の除去に用いる場合は地衣類の上皮層を通過させて内部へ浸透させることが必要となるため，ジェル状の AC322 は上皮層を持ち且つ厚みのある地衣類

の除去には適さないと考えられる. SEM 観察において③―4A では石材表面に残存した菌糸（Fig.5-53，Fig.5-54），③―4B（Fig.5-55，Fig.5-56）では石材内部に穿入した様子が観察された．③―5A では石材表面および礫の空隙（Fig.5-58），③―5B では石材表面の窪みに菌糸が残存した様子が観察された（Fig.5-59 ，Fig.5-60）.

④洗浄剤パック法では洗浄剤 A，洗浄剤 B，洗浄剤 C のうち最も洗浄効果が高いと期待される洗浄剤 C を用いた石材について観察結果を示す．除去の前後を比較すると（Fig.5-61）地衣体はほぼ除去されたが微細な窪みに髄層（白色部分）の残存がごく僅かに見られた．SEM 観察では④―3B で石材表面に残存した地衣体が観察され（Fig.5-64），④―3A，④―3C（Fig.5-65，Fig.5-66）および④―4A（Fig.5-68, Fig.5-69）で石材内部への菌糸の穿入が観察された．そのうち④―3A において礫と基質の間隙に礫の周縁に沿って菌糸が穿入する様子が観察された（Fig.5-63）．この間隙の入口部分には菌糸が残存しており，洗浄剤は内部に浸透し難かったと予想され，表面の地衣体を残存させてしまうことによる内部への殺菌効果が低下すると考えられる.

⑤高温高圧水洗浄の除去前後画像を比較すると（Fig.5-70），藻類層（緑色部分）を含めた地衣体全体の残存が見られ，髄層のみの残存はほぼ見られなかった．上述した四方法を用いた除去後の石材表面の状態と比較して高温高圧水洗浄後の石材表面は凹凸が非常に激しく，ざらついた感触であった．SEM 観察において⑤―8B では礫最表面の風化により亀裂が生じた部分が剥落し，新鮮な面が露出した様子が観察された（Fig.5-73）．石材の脆弱化した部分が圧力によって剥離し，さらに細かい凹凸に入り込んでいた微粒子などが取り除かれたことにより凹凸が増したと考えられる．⑤―8E では石材表面に残存する菌糸が観察された（Fig.5-77）. ⑤―8A（Fig.5-72）, ⑤―8C（Fig.5-74 , Fig.5-75），⑤―8D（Fig.5-76）では石材内部に穿入する菌糸が観察された．高温高圧水洗浄は作業効率が良いため広範囲のクリーニングに適しており，脆弱化していない石材を対象として，且つ石材へ穿入しないタイプの地衣類の除去に適すると考えられる．本試料のクリーニングについて高温高圧水洗浄は適さず，石材を剥離させるリスクが大きくありながら地衣体が残存することもあり，殺菌殺藻効果はないため早期の再繁茂が予想された.

クリーニング後の石材表面における地衣体残存状況から判断すると，本試料における地衣類の除去効果が最も高い除去方法は②ホルマリン法，次いで①③

④，⑤であった．薬剤の性能と浸透性，物理的除去に使用する道具によって除去効果が決定すると考えられる．②は薬剤の性能が高く，液体を試料へ適応しさらに湿布法を用いたため浸透性が高まったことにより除去効果が高かったと予想される．しかしホルマリンは人体や環境への危険性が高いため，室内で作業できる場合の使用に限られ，加えて広範囲の使用は難しい．各除去方法は効果や作業性に違いがあるが，いずれの除去方法でも除去後の亀裂内部には菌糸が残存し，除去時に鉱物を巻き込む危険性があることが明らかとなった。石材を傷つけない除去方法の考案が必要である．

5.3. 光合成阻害剤の検証

5.3.1.方法

調査対象は茨城県常陸大宮市の石碑，石材の剥落片で岩石は不明および蛇紋岩で着生地衣は基物全面に固着するタイプの地衣類である。常陸大宮市の石碑は地衣類の他に碑全体に黒紫色の微生物の着生がみられた．対象地衣類は切片を得てその構造を観察した．石材の剥落片の着生地衣は *Buellia* sp.で基物全面に付着し穿入するタイプの地衣類である．使用する光合成阻害剤は「コレトレール」（東海コンクリート工業株式会社製）である．常陸大宮市の石碑は現地において光合成阻害剤を塗布し，半年経過後，1 年経過後，4 年経過後に観察および採取した剥落片の分析を行った．評価は第三章と同様に断面を得て光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて菌糸の分布と石材表面の被害に着目して観察を行うことと，第 4 章 1 節で用いたＸ線回折装置を用いて地衣体の組成の変化を捉える．石材の剥落片についてはＸ線回折のみを行い，光合成阻害剤未処理部分の石材のみ，地衣が付着した石材，光合成阻害剤処理部分の地衣が付着した石材の 3 箇所について分析を行った．

5.3.2.結果と考察

Fig.5-78 に常陸大宮市石碑の処理前正面全体写真, Fig.5-79 に処理前および処理 4 年経過後の側面全体写真を示す．続いて Fig.5-80 に処理前および処理 1 年経過後の側面部分写真，さらにこの部分写真を Fig.5-81 に示す．Fig.5-82 には処理前の地衣類表面写真，Fig.5-83 には処理半年経過後の石材剥落片のデジタ

ルマイクロスコープ画像，Fig.5-84 には処理 4 年経過後の石材剥落片のデジタルマイクロスコープ画像を示す．Fig.5-85 には処理前石材の剥落片に付着した対象地衣類の切片の光学顕微鏡画像を示す．Fig.5-86 には処理 4 年経過後の石材剥落片の X 線回折パターンを示す．Fig.5-87 および Fig.5-88 には処理 4 年経過後の石材剥落片の断面マイクロスコープ画像を示す．Fig.5-79 の処理前および処理 4 年経過後の側面全体写真を比較すると白色の地衣類および全体を覆う黒紫色の微生物が処理 4 年経過後には目視で確認できず，青色および橙色の石材表面が露出していた．除去の過程をみると，Fig.5-80 の処理前および一年経過後を比較すると，地衣類部分は白色がはっきり目視できるのに対し，1 年経過後は灰色に視認され，地衣類が存在した部分は疎らに石材の橙色が現れた様子を確認した．黒紫色の微生物が存在した部分についても黒紫色が薄れ，疎らに石材表面が現れた．さらに細部を観察すると（Fig.5-81），1 年経過後の地衣体は粒状になり剥落した様子が観察された．続いて処理前，処理 1 年経過後，処理 4 年経過後の地衣類の状態を比較する．対象地衣類は地衣体が連続せず粒状の集合体を形成し，中央部には粉芽がみられ，周縁部には下生菌糸（地衣体の下部でみられる特殊な菌糸の層）による輪郭線がみられる（Fig.5-82）．対象地衣類の切片観察は処理前の粒状部分に対して行い，Fig.5-85 より粒状部分全域で最大径約 30 ㎛の透明結晶としてシュウ酸カルシウム結晶の分布が観察された．処理 1 年経過後の状態をみると粒状の部分が黄変して収縮し，粒状部分の隙間から下生菌糸が明確にみられた（Fig.5-83）．おそらく光合成阻害剤によって藻類が枯死し，菌が枯死したことで水分が保てず乾燥収縮が起こったと考えられる．処理 4 年後の状態をみると，粒状部分は確認できず，下生菌糸がフェルト状にまとまり白色から灰色がかった褐色に変化した状態を観察し，半ば剥離した部分も観察された（Fig.5-84）．さらに X 線回折を行った結果（Fig.5-86），Quartz, Albite, Muscovite が検出されシュウ酸カルシウムは検出されなかった．第 3 章で示したようにバイオミネラルは石材に接しておらず，本節の対象地衣類については粒状部分に含まれ下生菌糸中には含まれないため，処理 4 年後にはシュウ酸カルシウムを含む粒状部分は除去され，残存部分は下生菌糸であることがわかる．断面観察の結果，Fig.5-87 からはフェルト状の菌糸と石材の間に隙間がみられ，石材表面の損傷なく菌糸が剥離する様子が観察され，Fig.5-88 からは菌糸が石材の微細な剥離片に付着する様子が観察された．このような，または Fig.5-83 の下部中央にみられるような石材の微細な剥離が生じている石

材の場合には，地衣類の穿入によって間隙が充填され，石材片が表面に保持されている場合がある．このような場合，物理的除去方法より損傷は小さいと予想されるが，光合成阻害剤を用いた長期的な除去においても大部分が剥離しかけた石材片は剥落すると考えられる．よって付着地衣類の除去と基質強化が同時に行えるような方法の開発が必要だと考える．

石材剥落片の光合成阻害剤処理半年後の地衣類背面写真を Fig.5-89 に示す．石材剥落片の光合成阻害剤未処理部分の石材のみ，地衣が付着した石材，光合成阻害剤処理部分の地衣が付着した石材の 3 箇所における X 線回折パターンを Fig.5-90 にまとめて示す．3 箇所の X 線回折パターンからはすべてにおいて Quartz，Tridymite，Anorthite，Albite，Magnetite が検出され，地衣が付着した 2 箇所についてはｄ=8.86 に，3 箇所すべてについてｄ=7.60 に未同定ピークが検出された．しかし光合成阻害剤の適用の有無に関する差異は検出されなかった．

5.4.結言

これまで作業者の感覚や目視でしか捉えられてこなかったクリーニング後の石材表面の状態を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて科学的に明らかにした．化学的に弱らせ物理的にクリーニングする方法として，①塩化ベンザルコニウムを用いてブラッシングする，②ホルマリン湿布後に塩化ベンザルコニウムを用いて除去する,③AC322[炭酸アンモニウム＋炭酸ナトリウム＋EDTA＋CMC＋塩化ベンザルコニウム]湿布後除去する，④洗浄剤[界面活性剤+塩化ベンザルコニウム+EDTA+10％次亜塩素酸ナトリウム]を高吸水性樹脂で湿布後除去する，⑤高温高圧水洗浄を行い除去する方法を検証した．除去に使用したのはブラシ，竹串，竹へらである．試料は凝灰岩で着生地衣は基物全面に固着するタイプの地衣類である．評価は石材と地衣類の界面の微細構造解析と同様に断面を得て光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて菌糸の分布と石材表面の損傷に着目して観察を行った．その結果，石材表面に菌糸が残存する様子，石材の溝部分に菌糸がまとまって分布する様子，石材の鉱物粒子が除去された状況が観察された．これは地衣類の着生が強固であるために石材から離れず，石材表面の劣化が進行している場合は鉱物が除去に巻き込まれ，劣化が進行していない場合は菌糸ごと残存したということである．石材へのダメージなく地

衣を取り除くためには地衣の生命活動を弱らせ固着する機能を取り除く必要があることがわかった。この一方法として近年使用される光合成阻害剤は石材への化学的影響はないことが既往研究により確かめられており,本章においてもX線回折分析において影響は検出されなかった．物理的影響についても目視では確認できなかったが，顕微鏡レベルでは表面が非常に脆弱な石材に使用した場合は地衣類が微細石材片と共に除去される事例があることが明らかとなった．基質強化しながら地衣類の除去が可能となる方法の考案が必要とされている．

引用文献

杉山武・澤克紀・今井信廣・木場輝男・柏谷博之・新井英夫. 1997. 石造文化財の加害生物と対策―地衣類の防除薬剤について―. 文化財の虫菌害 33:3-15.

Tretiach M., Crisafulli P.,Imai N., Kashiwadani H., Moon K., Wada H. & Salvadori O. 2007. Efficacy of a biocide tested on selected lichens and its effects on their substrata. International Biodeterioration & Biodegradation 59: 44-54.

山路康弘. 2007. 樹脂耐候試験. *In* 豊後大野市教育委員会（編集），国史跡緒方宮迫東石仏･緒方宮迫西石仏保存修理事業報告書. pp.43-49

山本恭平･車塚哲久. 1986. 石造物に発生した地衣類および藻類の防除処理. 古文化財の科学. 31: 92-100.

Fig.5-1　地衣類着生状態観察(未処理試料)背面切断図

菌糸未確認
蘚類
菌糸
地衣体

Fig.5-2　地衣類着生状態観察(未処理試料)切断面

A

Fig.5-3　地衣類着生状態観察(未処理試料)断面 SEM 像 A

Fig.5-4　地衣類着生状態観察(未処理試料)断面 SEM 像 A 拡大

B

Fig.5-5　地衣類着生状態観察(未処理試料)断面 SEM 像 B

Fig.5-6　地衣類着生状態観察(未処理試料)断面 SEM 像 B 拡大

C

Fig.5-7　地衣類着生状態観察(未処理試料)断面 SEM 像 C

Fig.5-8　地衣類着生状態観察(未処理試料)断面 SEM 像 C 拡大

①ブラシ洗浄

Fig.5-9　①ブラシ洗浄処置前後写真と切断図

①―1

Fig.5-10　①ブラシ洗浄後断面①―1

①―１A

Fig.5-11　①ブラシ洗浄後断面①―1A

Fig.5-12　①ブラシ洗浄後断面①―1A 拡大

①―１B

Fig.5-13　①ブラシ洗浄後断面①―1B

Fig.5-14　①ブラシ洗浄後断面①―1B 拡大

①―１C

Fig.5-15　①ブラシ洗浄後断面①―1C

Fig.5-16　①ブラシ洗浄後断面①―1C 拡大

①―１D

Fig.5-17　①ブラシ洗浄後断面①―1D

①―１E

Fig.5-18　①ブラシ洗浄後断面①―1E

Fig.5-19　①ブラシ洗浄後断面①―1E 拡大

①―１F

Fig.5-20　①ブラシ洗浄後断面①―1F

Fig.5-21　①ブラシ洗浄後断面①―1F 拡大 1

Fig.5-22　①ブラシ洗浄後断面①―1F 拡大 2

①―１G

Fig.5-23　①ブラシ洗浄後断面①―1G

Fig.5-24　①ブラシ洗浄後断面①―1G 拡大

①―１H

Fig.5-25　①ブラシ洗浄後断面①―1H

Fig.5-26　①ブラシ洗浄後断面①―1H 拡大

①―１l

Fig.5-27　①ブラシ洗浄後断面①―1l

Fig.5-28　①ブラシ洗浄後断面①―1l 拡大

①―１J

Fig.5-29　①ブラシ洗浄後断面①―1J

Fig.5-30　①ブラシ洗浄後断面①―1J 拡大

①―２

菌糸未確認
蘚類
菌糸
地衣体

Fig.5-31　①ブラシ洗浄後断面①―２

①―２A

Fig.5-32　①ブラシ洗浄後断面①―2A

①―２B

Fig.5-33　①ブラシ洗浄後断面①―2B

Fig.5-34　①ブラシ洗浄後断面①―2B 拡大 1

Fig.5-35　①ブラシ洗浄後断面①―2B 拡大 2

①―２C

Fig.5-36　①ブラシ洗浄後断面①―2C

②ホルマリン法

Fig.5-37　ホルマリン法処置前後写真と切断図

②―4

Fig.5-38　ホルマリン法処置後断面②―4

②―４A

Fig.5-39　ホルマリン法処置後断面②―4A

Fig.5-40　ホルマリン法処置後断面②―4A 拡大

②―４B

Fig.5-41　ホルマリン法処置後断面②―4B1

Fig.5-42　ホルマリン法処置後断面②―4B2

②―４C

Fig.5-43　ホルマリン法処置後断面②―4C

Fig.5-44　ホルマリン法処置後断面②―4C 拡大

②―４D

Fig.5-45　ホルマリン法処置後断面②―4D

②―5

Fig.5-46　ホルマリン法処置後断面②―5

②―５A

Fig.5-47　ホルマリン法処置後断面②―5A

Fig.5-48　ホルマリン法処置後断面②―5A 拡大

②―５B

Fig.5-49　ホルマリン法処置後断面②―5B

Fig.5-50　ホルマリン法処置後断面②―5B 拡大

③AC322 法

Fig.5-51　AC322 法処置前後写真と切断図

③―4

Fig.5-52　AC322 法処置後断面③―4

③―４A

Fig.5-53　AC322 法処置後断面③―4A

Fig.5-54　AC322 法処置後断面③―4A 拡大

③―４B

Fig.5-55　AC322 法処置後断面③―4B

Fig.5-56　AC322 法処置後断面③―4B 拡大

③―5

■ 菌糸未確認
□ 蘚類
■ 菌糸
□ 地衣体

Fig.5-57　AC322 法処置後断面③―5

③―5A

Fig.5-58　AC322 法処置後断面③―5A

③―５B

Fig.5-59　AC322 法処置後断面③―5B

Fig.5-60　AC322 法処置後断面③―5B 拡大

④洗浄剤パック法(洗浄剤 C 適用)

Fig.5-61　洗浄剤パック法処置前後写真と切断図

④―３(２側)

菌糸未確認
蘚類
菌糸
地衣体

Fig.5-62　洗浄剤パック法処置後断面④―3

④―３A

Fig.5-63　洗浄剤パック法処置後断面④―3A

④―３B

Fig.5-64　洗浄剤パック法処置後断面④―3B

④―３C

Fig.5-65　洗浄剤パック法処置後断面④―3C

Fig.5-66　洗浄剤パック法処置後断面④―3B 拡大

④－４

菌糸未確認
蘚類
菌糸
地衣体

Fig.5-67　洗浄剤パック法処置後断面④―４

④―４A

Fig.5-68　洗浄剤パック法処置後断面④―４A

Fig.5-69　洗浄剤パック法処置後断面④―４A 拡大

⑤高温高圧水洗浄

Fig.5-70　高温高圧水洗浄処置前後写真と切断図

⑤―8

菌糸未確認
蘚類
菌糸
地衣体

Fig.5-71　高温高圧水洗浄処置後断面⑤―8

⑤―８A

Fig.5-72　高温高圧水洗浄処置後断面⑤―8A

⑤―８B

Fig.5-73　高温高圧水洗浄処置後断面⑤―8B

⑤―８C

Fig.5-74　高温高圧水洗浄処置後断面⑤―8C

Fig.5-75　高温高圧水洗浄処置後断面⑤―8C 拡大

⑤―８D

Fig.5-76　高温高圧水洗浄処置後断面⑤―8D

⑤―８E

Fig.5-77　高温高圧水洗浄処置後断面⑤―8E

Fig.5-78　常陸大宮市石碑　処理前正面

Fig.5-79　常陸大宮市石碑側面
左：処理前，右：処理 4 年経過後

Fig.5-80　常陸大宮市石碑側面部分　上：処理前，下：処理 1 年経過後

Fig.5-81　常陸大宮市石碑側面部分 2　上：処理前，下：処理 1 年経過後

Fig.5-82　常陸大宮市石碑の地衣類背面

Fig.5-83　常陸大宮市石碑の光合成阻害剤処理半年経過後の地衣類背面

Fig.5-84　常陸大宮市石碑の光合成阻害剤処理 4 年経過後の地衣類背面

Fig.5-85　常陸大宮市石碑の地衣類の粒状部分切片

Fig.5-86　常陸大宮市石碑の光合成阻害剤処理 4 年経過後における X 線回折パターン

Fig.5-87　常陸大宮市石碑の光合成阻害剤処理 4 年経過後の断面

Fig.5-88　常陸大宮市石碑の光合成阻害剤処理 4 年経過後の断面

Fig.5-89　石材剥落片の光合成阻害剤処理半年後の地衣類背面

Fig.5-90　石材剥落片の 3 箇所における X 線回折パターン

第 6 章　総括

本研究はかけがえのない文化遺産のオリジナルを維持し継承するために，現在まで見過ごされがちであった石造文化遺産の着生地衣類に焦点を当て，従来捉えることが困難であった石材と微生物とのミクロな界面における物理的化学的な影響とそのメカニズムを解明し新たな視点から保存修復技術の発展に貢献するための基礎的な研究である．石造文化遺産に付着する地衣類について，文化遺産に生じた物理的化学的劣化の様相を明らかにし，劣化の予防方法または保存修復の際に有用な情報を示すことを目的とした．日本国内を中心にアジア，中米の石造文化遺産に付着する地衣類を明らかにし，文化遺産の保存や修復を考慮した付着地衣類の記録方法を提案した．地衣類が付着した石材や漆喰について，物理的劣化の様相を明らかにするために付着の構造を解析した．化学的劣化の痕跡を明らかにするために，地衣類と基物またはそれらの界面に存在するバイオミネラルを分析し，バイオミネラルを構成する元素の基物側の分布をラインプロファイル分析によって捉えた．既存のクリーニング方法をその効果と基物への影響について評価した．

第 1 章では研究の背景と目的を述べた．

第 2 章では各地の石造文化遺産に着生する地衣類の特徴を明らかにすることで，多数の地衣類の中から本研究の対象を抽出し，着目すべき点を明らかにした．調査した文化遺産は石材およびレンガおよび漆喰からなる国内外 53 箇所，地衣類数は 312 点である．肉眼観察，ルーペ，写真記録により，生物劣化に関わる項目（付着タイプ，生育形，粉芽の有無）を記録した．これらは主に物理的劣化に関わるものである．初の試みとして地衣類の付着傾向から，全面で付着し穿入するタイプ，全面で付着し穿入しないタイプ，点で付着し穿入しないタイプの 3 つに分類した．結果，最も石材に影響を与えると考えられる，全面で付着し穿入するタイプの地衣類の割合が 6 割を超え，このタイプの劣化特性や対策を明らかにすることは出現頻度を考慮しても地衣類による生物劣化を捉える上では特に重要であると考えられた．

続いて一つの遺跡における総合的な調査方法を確立するためにアンコール遺跡群・バイヨン寺院における付着地衣類相調査を行い調査方法の提案とその評価を行った．石造文化遺産の劣化および保存に関わる項目を *in-situ* および採取

したサンプルの分析によって把握するため，目視およびルーペによる観察から寺院建造物の構成砂岩表面に付着する地衣類の形態記載，画像記録，着生場所記録，生物劣化に関わる分類項目（生育形，菌糸穿入の有無，粉芽の有無，色素の有無）の記載を行い，地衣類を採集した．サンプルを用いて地衣成分の分析，地衣類のＤＮＡ解析，バイオミネラルの分析を行った．結果，寺院表面に付着する約 8 割の地衣類が菌糸を石材内に穿入させて石材の物理的破壊を促す可能性があることが分かった．バイオミネラルの分析では 10 種にシュウ酸カルシウム一水和物または二水和物が検出された．この結果からこれらの地衣類が着生した石材に化学的劣化が生じた可能性が考えられた．

第３章では物理的な関わりを明らかにするための基物材料と地衣類の界面の微細構造の解析によって，第２章で記載した付着タイプごとの穿入状況と二次代謝産物の所在を初めて明らかにした。まず菌糸の穿入を付着タイプごとに明らかにすることによって物理的劣化のメカニズムを推測した．基物に全面で付着し穿入するタイプの地衣類は髄層の菌糸どうしの隙間が少ない密集度合いであり，菌糸は鉱物粒子の間を鉱物の周囲を這うように穿入することから地衣体内に鉱物片を取り込むかたちで石材の劣化を促進させることがわかった．しかし菌糸の穿入の状況は基物の状態に依存し，基物を構成する粒子どうしの隙間のサイズや量，粒子の大きさによって異なることがわかった．鉱物粒子の隙間が少なく凝集力が大きく劣化が進行していない基物では穿入しやすく，凝集力が小さく劣化が進行した基物では穿入しやすいと考えられた．菌糸の穿入深さから地衣類による損傷の修復には 1.5 ㎜の深さまで処置が行き届く必要があることがわかった．基物に全面で付着し穿入しないタイプの地衣類は菌糸どうしに隙間があり石材の小さい隙間にはほとんど穿入しないが，菌糸が鉱物片に融着する場合があることから地衣体の膨張収縮などが起きた場合に石材を劣化させる可能性があることがわかった．基物に点で固着するタイプの地衣類は菌糸の露出がなく，石材との間に数㎜の隙間が生じ石材内部に穿入しないが，偽根が鉱物粒子の微細な溝に投錨し強固に融着することから全面で付着し穿入しないタイプの地衣類と同様に地衣体の膨張収縮などが起きた場合に石材を劣化させる可能性が高いことがわかった．

次に二次代謝産物については地衣体表面（皮層表面)、皮層と藻類層の間、髄層に二次代謝産物があり、菌糸にまとわりつくもの、菌糸と菌糸の間に存在するものがある。地衣体の髄層の結晶では地衣体内に収まって，菌糸と菌糸の間

に分布し，粒子の大きさは最大 10 ㎛程度であった．粒子が点在する場合、粒子が集合して最大 100 ㎛程度の集合体を形成する場合があった．菌糸にまとわりつくものは非常に微細（ナノサイズ）であった．走査型電子顕微鏡の反射電子像と第４章のバイオミネラルの分析から，シュウ酸カルシウムが地衣体内に生成されたことがわかり，これによって基物から溶脱したカルシウムが地衣体内に固定されていることがわかった．

第４章では化学的な関わりを明らかにするためバイオミネラルの存在を明らかにし，基物から失われる元素とその分布を計測し、基物の化学的劣化度合いとその分布を新たな手法を用いて初めて明らかにした．日本とカンボジアにおける文化遺産に付着する地衣類について分析した．地衣体内のバイオミネラルの分析に粉末Ｘ線回折装置，フーリエ変換型赤外分光分析装置を用いた．粉末Ｘ線回折ではシュウ酸カルシウム一水和物（Whewellite）と二水和物（Weddellite）が検出され，それぞれ単独で検出される場合と 2 つが混在する場合があった．フーリエ変換型赤外分光分析ではシュウ酸カルシウムが検出できたが水和数は判別できなかった．Weddellite と Whewellite の生成条件は pHおよび他の有機酸の存在などにより決定するため地衣類の生育環境や地衣種によって決定すると考えられた．この結果から，地衣類は外部からカルシウムを取り込んで鉱物を生成することが確かめられた．バイオミネラルを基物劣化の可能性の痕跡として考えると，バイオミネラルから得られる情報は主にカルシウム元素の溶脱の可能性の有無であることがわかった．

走査型電子顕微鏡付帯の元素分析装置を用いて地衣類と石材および漆喰の境界部における元素のラインプロファイル分析を行い，シュウ酸カルシウムを構成するカルシウムの由来と石材の化学的劣化を明らかにした．これまで岩石と地衣類の界面における化学的劣化の有無は鉱物種の変化や溶脱元素を分析することによって研究されてきた．本論文では基物の化学的劣化をその元素分布から初めて捉えた．付着地衣類と基物との界面における元素分析のラインプロファイル解析の結果, 10^-6m から 10^-5m において基物からのカルシウム元素の溶脱が認められた．よって付着地衣類による化学的劣化に対応する修復（カルシウム元素を補うこと）については薬剤の浸透性を重視する必要はほぼないといえる．シュウ酸カルシウムを生成する地衣類としない地衣類とではカルシウム元素の分布が異なり，化学的劣化の様相が異なっていた．つまり化学的劣化の

メカニズムが異なると考えられるため，シュウ酸カルシウムの有無は地衣類による化学的劣化の分類項目になりうると考えられた．

第５章ではこれまで明らかにした地衣類と基物との関わりを踏まえ，既存のクリーニング方法を検証した．物理的クリーニングの問題点を明らかにした．これまで作業者の感覚や目視でしか捉えられてこなかったクリーニング後の石材表面の状態を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて科学的に明らかにした．化学的に弱らせ物理的にクリーニングする方法として，①塩化ベンザルコニウムを用いてブラッシングする，②ホルマリン湿布後に塩化ベンザルコニウムを用いて除去する，③AC322[炭酸アンモニウム＋炭酸ナトリウム＋EDTA＋CMC＋塩化ベンザルコニウム]湿布後除去する，④洗浄剤[界面活性剤+塩化ベンザルコニウム+EDTA+10％次亜塩素酸ナトリウム]を高吸水性樹脂で湿布後除去する，⑤高温高圧水洗浄を行い除去する方法を検証した．除去に使用したのはブラシ，竹串，竹へらである．試料は凝灰岩で着生地衣は基物全面に固着するタイプの地衣類である．評価は石材と地衣類の界面の微細構造解析と同様に断面を得て光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いて菌糸の分布と石材表面の損傷に着目して観察を行った．その結果，石材表面に菌糸が残存する様子，石材の溝部分に菌糸がまとまって分布する様子，石材の鉱物粒子が除去された状況が観察された．これは地衣類の着生が強固であるために石材から離れず，石材表面の劣化が進行している場合は鉱物が除去に巻き込まれ，劣化が進行していない場合は菌糸ごと残存したということである．石材へのダメージなく地衣を取り除くためには地衣の生命活動を弱らせ固着する機能を取り除く必要があることがわかった。この一方法として近年使用される光合成阻害剤は石材への化学的影響はないことが既往研究により確かめられており，本研究においても X 線回折分析において影響は検出されなかった．物理的影響についても目視では確認できなかったが，顕微鏡レベルでは表面が非常に脆弱な石材に使用した場合は地衣類が微細石材片と共に除去される事例があることが明らかとなった．光合成阻害剤は一年以上の期間をかけて石材の損傷を抑えられマイルドにクリーニングを行う一つの方法であるはあるが，基質強化しながら地衣類の除去が可能となる新たなクリーニング方法の考案が必要とされている．

以上の成果から地衣類が石造文化遺産に及ぼす物理的化学的な影響の主要な一部を明らかにし，クリーニングや基質強化処置などの修復処置を行ううえで必要な情報を提供したことにより，地衣類の専門家でない修復家が保存修復の

現場における新たな判断基準を作ることを可能にした．また地衣学においても，日本をはじめとしたアジアにおける石造文化遺産の表面という特別な環境の地衣類相の解明に貢献すると同時に，サンプリングがほとんどできない場合の調査方法の構築についても貢献した．今後は定量的評価を行うことで、保存修復の現場におけるより的確な判断が可能となる．

各章の発表論文リスト

第二章

a）報告書

１　河崎衣美・松井敏也．着生地衣類調査．バイヨン寺院南経蔵修復工事報告書，JAPAN-APSARA Safeguarding Angkor．pp.176-179．2011.

b）査読付き論文

１　河崎衣美・松井敏也・山本好和・原光二郎．カンボジア・アンコール遺跡群バイヨン寺院における着生地衣類相調査. Lichenology 11(2):39-52．2013.

c）学会発表

１　河崎衣美・松井敏也・山本好和・沢田正昭．着生地衣類の二次代謝産物とその生成物を利用した文化遺産の強化方法の研究Ⅱ―石造文化遺産における着生地衣類相調査と着生部の微細構造解析. 日本文化財科学会第 28 回大会．2011 年 6 月

第三章

a）査読付き論文

１　河崎衣美・松井敏也．着生地衣類の二次代謝産物とその生成物を利用した文化遺産の強化方法の研究Ⅰ‐着生地衣類と基物岩石との界面の微細構造解析‐．Lichenology 9(2): 80．2011.

b）学会発表

１　河崎衣美・松井敏也・山本好和．着生地衣類の二次代謝産物とその生成物を利用した文化遺産の強化方法の研究Ⅰ―着生生物と基物との界面の微細構造解析―．日本文化財科学会第 27 回大会．2010 年 6 月

２　河崎衣美・松井敏也．地衣類が着生した石造文化遺産の着生界面の構造解析-着生地衣類を利用した基質強化および地衣類の除去に向けて．東アジア文化遺産保存学会第二回大会．2011 年 8 月

第四章

a）査読付き論文

１　河崎衣美・松井敏也．地衣類が着生した漆喰の着生部付近におけるカルシウム元素分布．Lichenology 11(2):98．2013.

b）学会発表

１　河崎衣美・松井敏也・山本好和．着生地衣類の二次代謝産物とその生成物を利用した文化遺産の強化方法の研究Ⅲ―地衣類と石材境界部における元素分布．日本文化財科学会第 29 回大会．2012 年 6 月

２　河崎衣美・松井敏也・山本好和．着生地衣類のバイオミネラリゼーションに関する研究-バイオミネラル元素の挙動．第 36 回文化財の保存と修復に関する国際研究集会「文化財の微生物劣化とその対策」．2012 年 12 月

謝辞

本研究を遂行するにあたり懇切丁寧にご指導戴き主査を務めていただきました，筑波大学 松井敏也准教授に深謝いたします．副査を務めていただき，地衣類に関する秋田県立大学 山本好和教授，同じく副査を務めていただき，文化遺産を取り巻く多角的な視点からご指導戴きました筑波大学 上北恭史教授，同大学 黒田乃生准教授に感謝の意を表します．

著者の学部時代の指導教官であった松田泰典先生には著者が学部時代から続けてきた本研究をご指導，ご支援戴きました．澤田正昭先生には様々な文化遺産の保存修復に触れる機会を与えてくださいました．ここに深謝いたします．

現地調査およびサンプルの採取につきましてご協力を賜りました，日本国政府アンコール遺跡救済チーム，常陸大宮市教育委員会，富里市教育委員会，南九州市教育委員会，早稲田大学 中川武教授，有限会社新成田総合社の倉橋和也氏に感謝申し上げます．

地衣類の分類については千葉県立中央博物館の原田浩先生，地衣類の分析については秋田県立大学 助教 原光二郎先生にご指導を賜りました．

分析において日本無機株式会社の新沼仁氏，増田竜司氏，中島文男氏には多大なるご協力を賜りました．分析補助として筑波大学 博士前期課程学生の相川悠氏，玉岡義隆氏，同大学研究員（当時）の笹谷衣代氏にご協力を戴きました．

石造文化遺産の修復家として山路康弘氏，東北芸術工科大学 藤原徹教授，株式会社アイ・エヌ・テクニカルラボの井上才八氏，株式会社ざエトスの海老澤孝雄氏には文献には書かれていない修復現場の声をお聞かせいただき，ご指導を賜りました．

本研究に対してご指導ご協力を戴いた皆様に心より感謝申し上げます。

河﨑衣美