

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12102

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24101014

研究課題名（和文）西アジア文化遺産の材質と保存状態に関する自然科学的な研究

研究課題名（英文）Scientific Researches on Constituent Materials and Conservation of Cultural Heritage in Ancient West Asia

研究代表者

谷口 陽子（TANIGUCHI, Yoko）

筑波大学・人文社会系・准教授

研究者番号：40392550

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,700,000円

研究成果の概要（和文）：西アジア先史時代からプレイスラームまでの文化遺産を対象とし、製作技法、材料および保存上の問題について自然科学的に明らかにしようという目的から、以下のテーマを置いた。(1) 遺跡における非破壊元素分析、微小サンプルを用いたラボでの高精度分析、(2) ELISA法など抗原抗体反応等を用いた有機物質の分析手法の確立と実践、(3) 遺跡における文化遺産の保存状態の把握、現象の理解。(3)では、カッパドキアの岩窟遺跡を例として、岩窟や壁画、周辺の地形の変容、詳細な環境解析等からシミュレーションするとともに、物質の分析結果や状態マッピングとを連動することで、遺跡の保存状態、劣化要因に関する知見を得た。

研究成果の概要（英文）：Three themes were set in order to reveal ancient constituent materials and production technologies in West Asia from Neolithic to pre-Islam period with scientific methods: (1) non-invasive in-situ analysis and high accuracy laboratory testing such as synchrotron-based techniques, (2) developing identification methodologies using ELISA and proteomics on organic binding media in painted archaeological objects, (3) in detail simulation using micro-environmental and 3D monitoring on weathering outdoor cultural heritage. A rock-hewn church in Cappadocia was selected to conduct whole range of scientific studies including in-depth micro-biological studies and major factors of deterioration were identified from overall meteorological assessment.

研究分野：保存科学

キーワード：保存科学 文化遺産 西アジア 石造文化財 劣化抑制 微気象モニタリング ELISA 放射光

1. 研究開始当初の背景

先史時代からプレ・イスラームの西アジア世界の文化は極めて多様であり、その時期のさまざまな文化的要素が現代の西欧社会の基盤となっているが、これらの物質文化の多様性、材質は多岐にわたっており、製作技法も複雑であるため、いまだに自然科学的に明らかにされていないものが多い。とくに、西アジア地域においては、日乾レンガ、壁画といった未焼成の土製文化遺産や脆弱な石製の遺跡が多いにも関わらず、材質や劣化状態に対する情報が不足している。また、この地域では、過酷な自然環境や戦乱等による人為的理由から、貴重な遺跡の保存修復、緊急保護に対するニーズが極めて高いケースが多い。

2. 研究の目的

そこで、本研究グループは、西アジア先史時代からプレ・イスラーム期までの文化遺産を対象とし、その製作技法、材料について自然科学的に明らかにすることを目指した。また、それらの保存状態について調査、解析を行い、保存修復のための基礎データを構築するために、トルコ・カップパドキアのウズムル岩窟教会を修復事業のフィールドを対象とした。

まず、西アジア考古資料に関する製作技法、材料の調査として、(1) 遺跡における可搬型 XRF を用いた非破壊元素分析および、微小サンプルを用いた放射光施設等ラボでの高精度分析、(2) ELISA 法など抗原抗体反応を使った方法や GC/MS を用いた文化遺産を構成する有機物質の分析手法の確立と実践を図った。データベースとなる各種の動物コラーゲンを含む皮、膠試料の収集に加え、GC/MS を利用した脂肪酸、タンパク質、多糖類の峻別と、抗体を用いたタンパク質の分析を併行して行うことにより、クロスチェックができる手法の体系化を試みた。

3. 研究の方法

(1) 製作技法、材料の調査研究(高精度分析): エル・ケルク遺跡出土の青色ビーズを対象として、着色部分の物質、状態を明らかにするため、高輝度放射光施設 SPring8 や高エネルギー研究所等の SR- μ XAFS, SR- μ XRD, SR- μ XRF, SR- μ FTIR を活用し、微量成分である Mn, Fe, Pb 等に着目する。再現のため、現生のアパタイト(象牙片)およびマストドン化石牙を用いた復元実験も実施する。他にも、筑波大学所蔵の西アジア出土資料および現地の遺跡からの微量試料を利用する。

(2) 製作技法、材料の調査研究(有機物質): 国立西洋美術館のラボを拠点として、ELISA 法や GC/MS による有機物質の同定のための基盤形成を行う。西アジアにおける各種の天然多糖類など現地で利用していた可能性のある参照試料の収集、ゲティ保存研究所から研究員を招へいし、抗体、経年変化している試料のシェア、情報・技術交換などを行

う。ELISA 法におけるタンパク質の溶出のためのバッファの改善、ドットプロット法を用いたタンパク質の溶解度の測定法の検討を行う。GC/MS を利用した脂肪酸、タンパク質、多糖類の峻別と、抗体を用いたタンパク質の分析を併行して行うことにより、クロスチェックができる手法の体系化を試みる。

(3) 遺跡における文化遺産の保存状態の把握、現象の理解: トルコ・カップパドキア遺跡での現地調査を開始し、岩窟や壁画、周辺の地形の変容および劣化状態について、詳細な微小環境計測を行い、解析する。凝灰岩製の岩窟の風化抑制を再処置可能な材料で可能にするため、国内実験と現地試験を併せて実施する。

4. 研究成果

(1) 製作技法、材料の調査研究(高精度分析): 土器新石器時代および中石器時代の西アジアでは、青色のトルコ石を模したと考えられる生物由来のフルオルアパタイト [Fluoroapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$] 製ビーズが、墓の副葬品などとして発見されている。分析対象とした青色ビーズは、テル・エル・ケルク遺跡(シリア)出土の資料(紀元前 5000 ~ 5500 年)であるが、動物の歯牙などの象牙のようなテクスチャを持つ材料を用いてビーズ状に成形加工、穿孔したのちに、特殊な方法を用いて青色に着色したものと考えられ、トルコ石に似た青緑色の発色とビーズ表面のガラス状の光沢が特徴的である。それまでの青色・緑色の物質がすべて天然鉱物由来のものであったのに対して、この青色ビーズは、人工的な発色技術を用いて人類が初めて作り出した青色物質として位置付けることができ、考古学的・技術的に極めて重要である。

従来の先行研究では、青色に化学的に不安定だと考えられてきた Mn^{5+} が大きく関与していることまで明らかにしたものの、どのような化学的狀態なのか把握することが難しい状況であった。そこで、SPring8 にて XAFS 分析を行うことで、Mn が深さ方向にどのような状態で存在するのかを調査し、さらに、実験室系で青色の含 Mn アパタイトの合成も試みた。SPring8 における XAFS 分析、放射線総合医学研究所における PIXE 分析等から、青色が Mn の状態変化(5価)によるものと想定された。 Mn^{5+} を利用した事例として、中世フランスの青色ビーズに関する先行研究から、マストドンの化石牙を熱加工することにより生じるオドントライトという青色アパタイトが Mn による発色であることが明らかにされている。あたかもセラミックスやファイアンス製造の技法により近い手法で製作したものである可能性が高くなり、紀元前 4000 年頃登場したファイアンスよりも古い人為的な着色事例と言えそうである。本研究にて、象牙片、マストドン化石象牙片等を用いて、アパタイト内での MnO_4^{3-} と PO_4^{3-} の人為的な置換の機構解明によりオドントライトあるいは

はボーンターコイズの形成を課題として取り組んできたが、熱以外の手法としてマンガンとリンの置換を促す状況解明には至らなかった。

(2) 製作技法, 材料の調査研究(有機物質): 膠着材料: 彩色文化遺産のなかでも, とくに無機物質から作られている顔料に関する自然科学的な分析の歴史は古く, さまざまな分析手法を用いた研究事例が数多く存在する。しかし, 顔料を接着するための膠着材や, 有機顔料に関する研究には GC/MS や HPLC を用いた微小試料分析があるものの, 材料の劣化による変性や試料中に含まれる有機物質の量が少ないことから総体的にはまだまだ少なく, 有機物質の種類を同定するまで至ることは難しいのが実情である。彩色に使用される絵具の膠着材に使用される有機物質には, 植物性ガム, 動物膠, 乾性油, 蠟など多様な材料がある。なかでも, 接着力が強い動物膠は広く利用されている材料のひとつであり, 地域や時代によって, ウシ, ウサギ, チョウザメ, シカなどが膠の原料となるコラーゲンとして利用されてきたことが知られている。現在の日本でも, シカやウシを用いた膠が多く使われており, それぞれの動物の種類の違いや, 骨, 革, 腱など部位の違いによって, 得られる膠の接着力など, 絵具を塗布する際の使い勝手が異なることが知られている。しかし, 高温多湿な気候, 酸性土壌といった環境の日本では, なかなか出土資料に残っている事例が少ないのが現状である。

一方で, 乾燥地帯に位置する西アジアの彩色文化遺産は, 比較的有機物質の残存状態が良好なため, さまざまな理化学的手法により有機物質の分析, 同定が行われてきており, 多種多様な有機物質に関するデータベースが作られている。今後, 各種の分析手法が国内でも利用可能になれば, さまざまな事例の蓄積をはかることができるだろうと思われる。とくに, 薬学分野におけるプロテオミクス手法の躍進は目覚ましく, コラーゲンが含まれた膠着材料や動物製品の分析にも研究成果の応用が増えてきている。

2013年1月に, 「彩色文化遺産の有機物質の分析に関するシンポジウム」を開催し, アメリカ・ゲティ保存研究所, 奈良女子大学, 東京文化財研究所, 国立西洋美術館からの発表があった。66名の参加があり, 非常に活発なディスカッションとなった。GC/MS や極微量の試料中に存在するタンパク質の高感度検出が可能である酵素結合免疫吸着法(ELISA法)を用いた分析事例の報告とともに, 最新鋭のマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法(MALDI-MS法)およびエレクトロスプレーイオン化質量分析法(ESI-MS法)などの生体高分子解析法が, 微量の動物膠試料の分析に利用可能であることの報告がなされた。MALDI-MS法と

ESI-MS法を導入している奈良女子大学古代学学術研究センター/学際的共同体制に基づくタンパク質考古学創成事業本部と西アジア文明研究センターとの間で, 2013年より「西アジア等から出土したタンパク質含有試料に関する考古学的研究」として連携研究を行うための合意書を締結し, ELISA法やGC/MS法とのクロスチェックを行いつつ, 西アジアの彩色文化遺産から動物由来の膠を検出し, 動物種の同定を行うための共同研究を行った。

さらに, 国立西洋美術館の実験室にて, ELISA法による有機物の同定のためのワークショップも合わせて開催し, タンパク質の溶出のためのバッファの改善, タンパク質の溶解度の測定法の検討を行うとともに, 抗体や経年変化している試料のシェア, 情報・技術交換など行った。本研究の基礎参照データを得るために, ドイツとイタリアの絵画材料を販売する老舗からヒツジ, ウシ, ウサギ, チョウザメ等の膠を入手し分析を行ったところ, 多くにブタ由来のコラーゲンが含まれていたことがわかり, 現代の商品名と実際の原材料には整合性が存在しにくい状況であることが明らかとなった。そのため, 2014年2月に, エジプト・カイロにおいて革加工を行っている地区等を訪れ, ウシ, ヒツジ, ヤギ, スイギュウ, ガゼル, ウサギ, ラクダなど膠生産に利用されることの多い動物革を入手し, 参照試料とした。

実資料を用いた調査では, アメリカの J. Paul Getty 美術館が所蔵するローマ期エジプトのおそらくファイユームから出土したと考えられている三連祭壇画(A.D.180~200)を対象とし, ELISA法およびナノ LC-ESI-MS法を併用することで, 彩色層から得られた試料(100~500 μ g)から, 合計41種類のコラーゲン I 型もしくはコラーゲン III 型に由来するペプチドが観測された。この祭壇画は, エンカウスティック(蜜蝋画技法)によって描かれたものではないかと考えられていたが, これを既存のアミノ酸配列データベースと標準膠試料の質量分析結果と比較することにより, 彩色の膠着材として使用された膠はウシの皮由来コラーゲンであると推定することができた。この結果は, 2014年5月に行われた Archaeometry 国際シンポジウムや, 文化財保存修復学会で発表している。また, 爆破されたアフガニスタン・バーミヤーン東大仏(BMM191)と西大仏(BMM201)の破片から, 大仏の衣の彩色に用いられていた絵具の膠着材についての測定も行った。どちらからも, ウシのコラーゲンとカゼインが検出された。仏僧たちが牛の殺生を行っていたとは考えにくいので, 5-6世紀に現地で活動していた画工集団と原材料の移動について示す結果と考えられる。一方, ELISA法では卵とカゼインが検出されており, 両方の手法を利用することの意義が確認された。そのほかにも, チベットタンカ(17-18世紀), 工

ジプト彩色木材（紀元前 2 ~ 4 世紀），カッパドキア壁画などの分析も行った。

（3）遺跡における文化遺産の保存状態の把握，現象の理解：トルコ・カッパドキア遺跡の聖ニキタス教会堂（ウズムル教会）を対象とした。開鑿時期および壁画の製作年代は，おそらく 7 世紀末と考えられている教会堂である。2014 年 9 月に，ネヴシェヒール保存修復研究所，ネヴシェヒール博物館と筑波大学の 3 者で研究協定の合意書を結び，ウズムル教会を対象に，凝灰岩製の遺跡保存のための共同研究を行った。凝灰岩の状態を観察，風化量の計測を行ったところ，場所によっては 2cm / 年程度の風化が確認された。ウズムル教会を構成する凝灰岩の固結状態が極めて弱いことは以前から議論されているが，ここでも，改めて教会の躯体部分の脆弱性が確認された。カッパドキアの雪解け時期の凍結融解の状況について，環境，水分量等のモニタリングから明らかにしていくと同時に，岩石の物性や強化処理剤の妥当性について検討を行った。

本調査の目標の一つは，対象岩窟の乾湿繰返し，および凍結融解に伴う風化，劣化のメカニズム解明である。そのため，岩窟教会周辺の気象環境を把握するためのウェザーステーション，対象岩窟と表層地盤間の水分移動を観測するための土壌水分計，水分ポテンシャル計および，岩窟教会内部の温湿度変化，地盤内部の地温変化を把握するための温湿度計および地温計のデータを用い，外気，窟内および地中温度の関係，降雨（降雪）と地中内の体積含水率およびサクシヨンの関係を把握するため，通年のデータを継続的に取得，解析した。

岩窟は非常にポーラスな岩質であるため，岩には地下水や降雨に起因する水がほとんど含まれておらず，劣化にはむしろ風や日射，明け方の結露が関与していることが想定された。外気温が一度 - 4 を下回り，その後はじめて 4 を上回ることを凍結融解による劣化が生じる可能性がある場合として数えると，2015-16 の冬期に凍結融解の条件を満たす頻度は 10 回となった（表 1）。しかし，日射を考慮すると，日中は外気温よりも岩の温度が高くなることがあるので，凍結融解が生じる回数はもっと増えると予想された。

表 1 2014 年度，2015 年度の冬季における環境特性（降雨・降雪，凍結融解の回数など）

	2015-16 Winter	2014-15 Winter
Average temp. during winter 4 months	3.1 °C	4.0 °C
Minimum temp. during winter 4 months (date and time of occurrence)	-15.5 °C	-16.4 °C
Number of frost days (min. temperature below 0 °C)	66	47
Freeze-thaw cycle (Outdoor temp. -4 °C ~ +4 °C)	10	6
Number of days with precipitation (daily integrated value ≥ 0.2mm)	37	52
Total precipitation	130.6	128.0

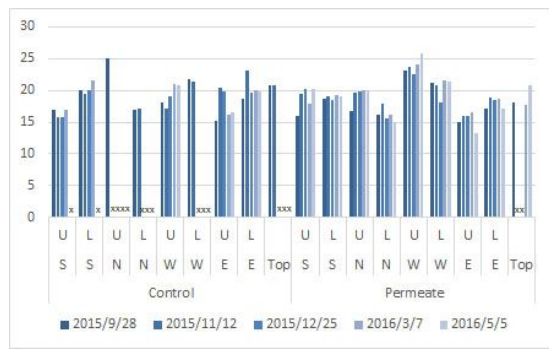


図 1 強化撥水剤パーミエイト HS-360 を用いた凝灰岩の風化速度の比較。Y 軸は岩表面から打ち込んだアンカー頭までの距離 = 露出量 (mm) x はアンカーの欠損を示す

また，凝灰岩に対し撥水強化剤（ここでは D&D 社製パーミエイト）HS-360 を塗布し，各方位，高さにアンカーを打ち込み，風化速度を計測した。その結果，撥水強化剤を用いた凝灰岩はアンカーの欠損がなく，風化速度はかなり抑制されることが分かった（図 1）。ただし，塗布により，表面の色調が濡れ色になる傾向があり，実際の文化遺産に使用する際には改良が必要であることが確認された。そのため，改良した HS-390 を用いて現地実験を行ったが，HS-360 と比較して風化抑制効果が低いため，さらなる検討が必要であることが明らかとなった。

2015 年には地衣類の専門家としてイタリア・ローマ第 3 大学のジュリア・カネーヴァ博士と共同調査し，凝灰岩の内部に菌糸が深く根を張っている状況を確認した。菌糸が風化した凝灰岩表面の形状を保持することに寄与している可能性があり，生物，風化層との共存について貴重なデータを得た。その中で，どのレベルの保存状態を目指すのかは，生物や凍結融解だけではなく，崩落リスクの防止といった人への安全性，文化遺産の真正性といった複数の要素から判断が必要であることが改めて確認された。

壁画の材質分析としてクロスセクションを作成し，XRD, SEM-EDS 等で分析を行ったところ，ウズムル教会には各種のオーカーやグリーンアースが顔料として用いられていることが分かった。また，多量の鉛系顔料であるミニウム（鉛丹）が用いられていることも分かった。これは，人為的に鉛から合成することにより得られる顔料のひとつである。また，彩色は彩色層がかなり薄い状態であり，これがオリジナルの彩色技術によるものなのか，あるいは経年による影響であるのか判別が困難であった。

また，ELISA 法と Nano-LC-ESI-MS/MS 法により，膠着材分析を行ったところ，多糖類や膠などタンパク質を含んだ有機物はまったく検出されなかった。試料の状態から水溶性の彩色であることは確認されているので，油やワックス等の材料とは考えられない。つまり，ウズムル教会の壁画は，検出可能な濃度

の有機物質を含まない絵具で描かれたものであると想定され、その結果、経年の影響により、顔料粒子が物理的に取れやすい状態であるために、彩色層が年々薄くなっているのではないかと想定された。すなわち、水の関与に対して極めて弱いものともいえるので、保存修復を行う際の材料選定の上で重要な条件となった。壁画の保存は、層が剥離した個所にグラウト材を注入して安定化したり、浮き上がった周縁部をエッジングモルタルで固定したりすることが多い。ただし、この壁画の場合は、水に対して大変脆弱であるため、多くの水を放出するようなモルタルは不適切である。そのため、最小限の水で長時間流動性を保ち、かつ軽量で乾燥後の体積変化が少ない石膏ベースのモルタルをフィラーや添加剤を用いて改良した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

1. Higuchi, R., Suzuki, T., Shibata, M., Taniguchi, Y., Gülyaz, M., 2016, Digital non-metric image-based documentation for the preservation and restoration of mural paintings: the case of the Üzümlü rock-hewn church, Turkey, *Virtual Archaeology Review*, 7, 査読有, 31-42. 10.4995/var.2016.4241

2. 小泉圭吾・朴春澤・渡辺晋生・伊庭千恵美・谷口陽子・佐野勝彦「カッパドキア岩窟教会の風化メカニズムに関する調査研究 - 初回調査報告」第 50 回地盤工学研究発表会(札幌), A-02, 査読無, pp.27-28, 2015.9.

3. Joy Mazurek, Marie Svoboda, Jeffrey Maish, Kazuki Kawahara, Shunsuke Fukakusa, Takashi Nakazawa, Yoko Taniguchi, Characterization of binding media in Egyptian Romano portraits using Enzyme-Linked Immunosorbant Assay and Mass Spectrometry, *e-Preservation Science (e-PS)*, 査読有, pp.76-83, 2014.9.

[学会発表](計 16 件)

1. Taniguchi, Y. Scientific Research for Conservation of Rock hewn church, Üzümlü (Cappadocia) in 2015, 38th International Symposium of Excavations, Surveys and Archaeometry, Trakya University, Edirne, Turkey, 2016.5.24

2. Ryo Higuchi, Tamaki Suzuki, Mina Shibata, Yoko Taniguchi, "Methodology of High-resolution Photography for Mural Condition Database, "CIPA 25th International Symposium, China University

of Technology, Taipei, Taiwan, 31 Aug - 5 Sep, 2015

北原圭祐・沼子千弥・谷口陽子「シリアで発掘された古代青色ビーズに対する X 線分析」公益社団法人日本分析化学会 X 線分析研究懇談会 第 48 回 X 線分析討論会, 名古屋大学野依記念学術交流館, 名古屋, 2012.11.2.

[図書](計 4 件)

1. Taniguchi, Y. (ed). *Scientific research for conservation of the rock hewn Church, Üzümlü, Turkey: vol. 2. Annual report on the activities in 2015-16*, University of Tsukuba. (2017.3)

<http://rcwasia.hass.tsukuba.ac.jp/kaken/publication.html>

2. Taniguchi, Y. Do Archaeological and Conservation Sciences Save Cultural Heritage?: Cultural Identity and Reviving Values After Demolishment, *Ancient West Asian Civilization*, Springer, pp.179-197, 2016-08

3. Taniguchi, Y. (ed). *Scientific research for conservation of the rock hewn Church, Üzümlü, Turkey: vol. 1 Annual report on the activities in 2014*, University of Tsukuba. 2015. 3.

<http://rcwasia.hass.tsukuba.ac.jp/kaken/publication.html>

4. 谷口陽子「西アジアの文化遺産をまもる」, 『西アジア文明学への招待』筑波大学西アジア文明研究センター(編), 悠書館, pp.240-257, 2014.12

[その他]

ホームページ等

<http://rcwasia.hass.tsukuba.ac.jp/kaken/index.html>

http://rcwasia.hass.tsukuba.ac.jp/ru/index_1

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 陽子 (TANIGUCHI, Yoko)
筑波大学・人文社会系・准教授
研究者番号: 40392550

(2) 研究分担者

小泉 圭吾 (KOIZUMI, Keigo)
大阪大学・工学研究科・助教
研究者番号: 10362667

伊庭 千恵美 (IBA, Chiemi)

京都大学・工学研究科・助教
研究者番号：10462342

島津 美子 (SHIMAZU, Yoshiko)
国立歴史民俗博物館・情報資料研究系・助教
研究者番号：10523756

沼子 千弥 (NUMAKO, Chiya)
千葉大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：80284280

高嶋 美穂 (TAKASHIMA, Miho)
独立行政法人国立美術館国立西洋美術館・学芸課・研究補佐員
研究者番号：80443159

(3)研究協力者

Giulia Caneva (CANEVA, Giulia)
Professor, Dipartimento di Scienze,
Università di Roma Tre

Joy Mazurek (MAZUREK, Joy)
Assistant Scientist, Science Department,
Getty Conservation Institute

朴 春澤 (PIAO, Chunzu)
ハイテック株式会社 環境保全技術課