

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：15101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26560146

研究課題名(和文)埋蔵文化財の顔料劣化に対する微生物作用の解明

研究課題名(英文)Study of the microbial behavior on the pigment deterioration of buried cultural property

研究代表者

李 素妍 (LEE, Soyeon)

鳥取大学・地域学部・准教授

研究者番号：50633260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では埋蔵文化財の赤色顔料の微生物劣化の可能性を調査するためにパイプ状ベンガラの製造復元とそのベンガラを用いた培養試験をおこなった。

パイプ状ベンガラの製造を行い、その粒子は焼成温度の上昇によって色彩および粒子径が変化していた。高温焼成による色彩や寸法変化が示唆されて加熱温度、粒子成長および色彩変化に対する有意な関係性を見出した。上述のパイプ状ベンガラを用いた微生物培養では、鉄還元細菌が存在する実験のみで板状結晶(Vivianite)が生成されてパイプ状ベンガラの一部になっていた。板状結晶の生成によりパイプ状ベンガラの粒子形状が把握できなくなり、形状変化による劣化の可能性がみられた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we manufactured and restored pipe-shaped bengara, and performed a culture test on this bengara to investigate the microbial deterioration of red iron oxide contained in buried cultural property.

We manufactured pipe-shaped bengara and found that the color and diameter of the bengara particles changed with increasing firing temperature, which suggested a significant association among heating temperature, particle growth, and color change. In the aforementioned microbial culture using pipe-shaped bengara, plate-like crystals (Vivianite) were formed only in the presence of iron-reducing bacteria and constituted a part of the pipe-shaped iron oxide particles. Generation of plate-like crystals will not be able to grasp the shape of the pipe-shaped iron oxide particles, the possibility of deterioration due to shape change was observed.

研究分野：保存科学

キーワード：赤色顔料 パイプ状ベンガラ 劣化 埋蔵文化財 微生物 鉄還元細菌

### 1. 研究開始当初の背景

古代の赤色顔料の中にはベンガラ ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) があり、土壌中の埋蔵文化財において赤色顔料として多く使用されている。ベンガラにはその外観、材質、状態の違いから数種のものが認められる。縄文時代から古墳時代にかけて全国各地で検出されている赤色顔料の中にきわめて定形なパイプ状を呈するベンガラがあり、一般にパイプ状ベンガラと呼称されている。ベンガラのパイプ状粒子については、鉄細菌 *Leptothrix* の鞘と考えられている。申請者らはこれまでに、鉄製文化財が出土した遺跡土壌における埋蔵環境調査で鉄還元細菌を検出している。鉄製文化財が出土した土壌における環境調査 (pH、鉄還元細菌生息およびその数、水分率、腐食生成物の同定) も行ない、出土鉄製文化財の腐食挙動を解明してきた。鉄還元細菌は、鉄(II)イオンを鉄(III)イオンに還元させ、エネルギー源を取得している。そのため、鉄還元細菌が鉄系顔料の劣化に関与することが予想される。

### 2. 研究の目的

土壌中の埋蔵文化財に使用されていた顔料の劣化に、土壌微生物が与える影響を明らかにすることである。具体的に、赤色顔料のパイプ状ベンガラを製造して、ベンガラを鉄還元細菌が存在する培地で培養を行ない、パイプ状ベンガラ ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 化合物の変化、粒子形状および色相変化を調査し、ベンガラの劣化と鉄還元細菌との因果関係を調査することである。本研究の学術的な特色は、文化財保存科学と微生物分野との融合により、埋蔵文化財に多く使用されている、パイプ状ベンガラの劣化が微生物 (鉄還元細菌) により起こることを解明するところにある。本研究の成果をとおして、文化財保存科学および保存修復における装飾文化財にたいする微生物劣化の排除に対する新しい知見を与えることが予想される。

### 3. 研究の方法

埋蔵文化財に使用されているパイプ状ベンガラの微生物劣化の解明として、そのエンドポイントはパイプ状ベンガラの劣化と鉄還元細菌との相関関係を見いだすこと、パイプ状ベンガラの使用遺物の数量拡大の可能性を確認することである。したがって、本研究目的を達成するためには、パイプ状ベンガラの製造、微生物培養、試料の顕微鏡観察および同定、埋蔵文化財に使用されているベンガラ粒子の色相および形状を観察して上述の ~ 研究成果と比較・検討、結論を導出する。研究方法を下記に記す。

#### パイプ状ベンガラの製造

水田や伏流水中で赤褐色を呈している場所から沈殿物を採取する。この沈殿物を乾燥させ、バーナーで約 10 分焼いて鉄酸化物を取って X 線粉末分析法により同定を行なう。

この試料がベンガラに同定されると、ベンガラの一部を利用してプレパラートを作り、粒子形状を確認する。

#### 微生物培養

上記で製造したベンガラをカーボンテープ上に載せる。なお、ベンガラを載せたカーボンテープをアルミ板に付着する。カーボンテープを培地に入れた条件下で、鉄還元細菌が活動できることを予備調査で確認した。制作した試料および鉄還元細菌を鉄還元培地に入れて培養を行なう。鉄還元細菌は、パイプベンガラ粒子を経時変化を調べるために、培養期間を 7 日間、14 日間にする。

#### 試料の顕微鏡観察および同定

ベンガラの微生物培養終了後、ベンガラの色相変化を実体顕微鏡で確認する。ベンガラをサンプリングしたものをプレパラートに載せ、カバーガラスで試薬のカナダバルサムを用いて封入する。これを数枚作成し、生物顕微鏡で観察し、ベンガラ粒子の形状変化の有無を確認する。なお、取得したデータは培養前のベンガラ粒子形状と比較・検討を行なう。一般的に、粒子形状の観察には電子顕微鏡が有効であるが、粒子を万遍なく観察するには不向きであることから、生物顕微鏡を利用して観察を行なう。試料を X 線粉末分析法により同定する。

#### 埋蔵文化財に使用されているベンガラ粒子形状の観察

埋蔵文化財の中で、実体顕微鏡を用いて赤色顔料の有無を確認し、文化財担当者の許可を得てサンプリングする。採取した赤色顔料を実体顕微鏡によりベンガラの可能性の高い粒子 (粒子群、小塊、凝集塊) の観察と、サンプリングおよび生物顕微鏡により粒子色相および形状観察、X 線粉末分析法により同定を行なう。これらの結果を総合してベンガラの有無を確認すると共に、ベンガラがあった場合には粒子形状を判別する。

### 4. 研究成果

赤色顔料のパイプ状ベンガラの製造法による粒子の形態的特徴とその化学的性質を調査するために、原料の焼成、顕微鏡観察および X 線分析をおこない、以下のような成果が得られた。自然乾燥、200°C および 500°C の焼成ではパイプ状粒子は黄色を示していたが、800°C および 1100°C の焼成では赤色を呈していた。また、パイプ状粒子は焼成温度の上昇によって粒子径が大きくなって黄色から赤色に変化していることから加熱温度、粒子成長および色彩変化に関する知見を得た。焼成温度 1100°C ではパイプ状粒子の黒色化や粒子径の縮小がみられて高温焼成による色彩や寸法変化が示唆された。

焼成温度 800°C および 1100°C の焼成試料において Hematite を確認し、その強度比をもとめて色彩変化と Hematite との関係性を調べることができた。また、パイプ状ベンガラの色彩評価や組成分析をおこない、その原因解明に

ついて試みた。本研究によって赤色顔料のパイプ状ベンガラ（パイプ状ベンガラ）の生成方法に関する情報を取得し、その焼成温度がパイプ状ベンガラ粒子の大きさ、色彩および強度比に影響を与えることを明らかにした。

微生物による培養実験では、7日間培養後のSEM観察では、鉄還元細菌の有無によるパイプ状結晶の形状変化は確認されなかった。鉄還元細菌の有無に関わらずXRD分析結果は同じであり、Hematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、Quartz(SiO<sub>2</sub>)の他にBaricite(Mg<sup>2+</sup><sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O)、Vivianite(Fe<sup>2+</sup><sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O)が検出された。これまでの研究によると、鉄還元細菌の存在下では板状または菱形のBaricite、Vivianiteが確認された。本研究では、7日間培養後のSEM観察では板状および菱形結晶は観察されなかった。14日間培養後のSEM観察の結果、鉄還元細菌が存在する試験のみで板状結晶が観察されていた。板状結晶の長さは約20~60μmであり、その結晶がパイプ状結晶を覆っていた。また、パイプ状結晶が板状結晶の一部になっていることを観察した。

これらの結果から板状結晶の生成によりパイプ状結晶が劣化している可能性が示唆された。板状結晶のEDX分析結果、Fe、P、Si、Al、Oを検出してVivianiteであることがわかった。本試験で使用した培地には鉄還元細菌の栄養素としてFe( )を添加しているのでVivianiteの生成に必要なFe( )の供給源が培地、またはパイプ状ベンガラであるか不明である。しかし、鉄還元細菌の存在により板状結晶のVivianiteが生成され、パイプ状結晶の劣化に影響を与えることが明らかになった。一方、鉄還元細菌のない試験ではパイプ状結晶が成長されて、パイプ状集合体の同士を繋がっていた。これは培地組成によって栄養素が供給されてパイプ状結晶を成長していた可能性が考えられる。

虎塚古墳の壁画から落下した破片を資料に選定して赤色顔料のパイプ状ベンガラを観察するために調査をおこなった。資料は肉眼観察によって赤色の有無を把握して顕微鏡観察で資料表面に赤色のほかに白色、黄色および褐色物質を観察した。赤色物質は白色物質の上に付着していて資料の全体に観察された。SEM観察では無定形結晶および棒状結晶がみられているが、パイプ状結晶は確認できなかった。XRD結果によると、Kaolinite(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)、Quartz(SiO<sub>2</sub>)を検出した。Kaoliniteは白土のケイ酸塩鉱物でこれは顕微鏡観察で確認した白色物質であり、Quartzは土壌成分の由来であると考えられる。虎塚古墳周辺の土壌を焼成して制作したパイプ状ベンガラではHematite( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を検出した。虎塚古墳周辺の黄土を用いた実験結果によると、800および1100の焼成のみでHematiteを検出している。本研究の資料ではHematiteの確認ができなかったが、発掘調査報告書の分析結果を考慮すると虎塚古墳の赤色顔料は800以上で焼成していたと推定

される。この調査をととして顔料色彩は肉眼観察で確認できるが、XRD分析によって結晶構造は把握できない可能性が考えられる。

本研究では、赤色顔料のパイプ状ベンガラに対する微生物劣化の可能性を調査するため、茨城県ひたちなか市の虎塚古墳の近くの土壌を採取・焼成してパイプ状ベンガラを製造し、そのベンガラを用いて微生物による培養実験をおこなった。これらの研究をととしてパイプ状ベンガラの製造方法および化学的性質を明らかにし、微生物による形状変化に関する可能性を調べることができた。これらの成果にもとづいて虎塚古墳に使用されている赤色顔料の調査を実施し、その製造方法を推定することが可能であった。

#### 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1件)

1. 李素妍、松井敏也、奥山誠義、吉川英樹、伊勢孝太郎、稲田健一 2016「焼成温度によるパイプ状ベンガラのキャラクタリゼーション」『粉体および粉末冶金』査読有、Vol.63、No.7、ページ未定(掲載確定、受理通知あり)

[学会発表](計3件)

1. 李素妍、稲田健一、「虎塚古墳の破片を用いた赤色顔料の分析調査」『日本文化財科学会第33回大会研究発表要旨集』pp.250-251、2016年6月4日~5日、奈良大学(奈良市)
2. 李素妍、松井敏也、吉川英樹、奥山誠義、伊勢孝太郎、富山祐貴、「パイプ状ベンガラの微生物劣化に関する研究」『日本文化財科学会第32回大会研究発表要旨集』pp.246-247、2015年7月11日~12日、東京芸芸大学(小金井市)
3. 李素妍、松井敏也、吉川英樹、奥山誠義、伊勢孝太郎、畠中沙綾、「パイプ状ベンガラの生成方法に関する研究」『文化財保存修復学会第37回大会研究発表要旨集』pp.328-329、2015年6月27日~28日、京都工芸繊維大学(京都市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

李 素妍 (Soyeon LEE)  
鳥取大学・地域学部・准教授  
研究者番号：50633260

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

松井 敏也 (Toshiya MATSUI)  
筑波大学・芸術系・准教授  
研究者番号：60306074

吉川 英樹 (Hideki YOSHIKAWA)  
独立行政法人日本原子力研究開発機  
構・地層処分研究開発部門・研究員  
研究者番号：80201854

伊勢 孝太郎 (Kotaro ISE)  
独立行政法人日本原子力研究開発機  
構・地層処分研究開発部門・研究員  
研究者番号：90727710

奥山 誠義 (Masayoshi OKUYAMA)  
奈良県立橿原考古学研究所・保存科学研  
究室・研究員  
研究者番号：90421916