

# ガラス薄膜形成技術の文化財分野への応用 — 石造物表面の生物劣化の抑制 —

Application of glass thin film formation technology to the field of cultural properties  
— Inhibition of biodeterioration of stone cultural property surfaces —

星野玲子・岩宮陽子・千葉敏江・石川美佐緒・里村一人

Reiko Hoshino Yoko Iwamiya Toshie Chiba Misao Ishikawa Kazuhito Satomura

## 1. はじめに

文化財は、製作されてから現在に至るまでに様々な劣化が生じている。特に屋外にある石造文化財は、動植物による影響を受けやすい。例えば、樹木は岩盤表面のわずかな隙間にも入り込み、根を広げる過程で亀裂が増大したり、幹や枝の重みに加えそれらが風で揺さぶられることによって負荷が生じる。穴や隙間を昆虫が住処としたり、糞や死骸によって汚れたり、またその昆虫を餌とする別の生物が寄ってくることもある。なかでも、苔や地衣類の繁茂はよく見られる光景である。庭園造りでは、わざと岩石表面に苔を配することがあるものの、それを目的とせずに自然に着生した苔や地衣類は、線刻された文字や絵柄、石材加工時の工具痕といった表面情報を隠したり、見た目の良さを損なうだけでなく、石材の亀裂、剥離、粉状化など様々な被害を引き起こす。

そこで、本稿ではその対策として、ガラス薄膜形成技術を応用した抑制効果について報告する。本研究については、2022年文化財保存修復学会第44回大会において「新規ガラス薄膜形成技術を応用した石材表面における生物劣化の抑制」と題してポスター発表<sup>1)</sup>したが、その後さらに経時的観察を続け1年以上経過したことから、新たなデータを加えその詳細をまとめる。

## 2. ガラス薄膜形成技術について

超越技術と呼ばれるガラス薄膜形成技術は、本研究の発表者である岩宮陽子によって開発された。液剤が基材表面や内部の水、大気中の水蒸気と反応し、常温常圧下で生じるシロキサン結合によりガラス薄膜を形成するもので、主剤のアルコキシシランに有機金属化合物などを添加して形成させる三次元の特殊な化学構造をもつ。薄膜が図1・2のように基材表面を保護す

るだけでなく、同時に混和する物質に応じて適度な撥水性、抗菌、吸着、分解など多様な機能を付与することもできる。超越技術の詳細なメカニズムについては現在未解明であるが、図1が掲載されている論文<sup>2)</sup>では、ガラス薄膜形成技術について紙を例に論じ、世界中で喫緊の課題となっている脱プラスチックの解決に大きく貢献しつつある。

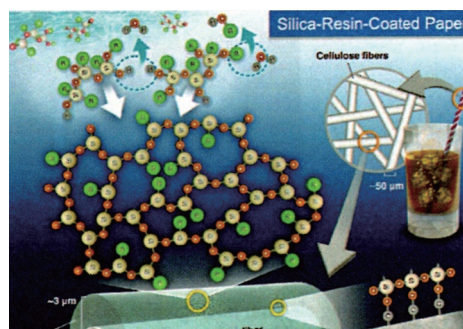


図1. 超越コーティングのイメージ図

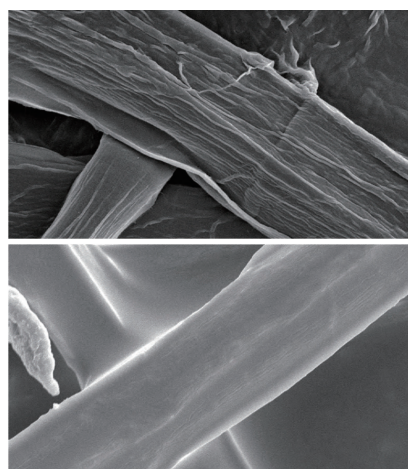


図2. 和紙の塗工例 SEM画像 (2000倍)  
上: 未塗工の繊維 下: 塗工した繊維  
毛細管現象により液剤が浸透・反応し繊維表面にガラス薄膜が形成された

今回は、光触媒効果を高めた超越液剤を用いた。超越液剤による光触媒効果のイメージを図3に示す<sup>3)</sup>。岩宮や廣井善二氏らにより発表された論文のこの図が示す効果については、同論文にて光の少ない暗所であっても光触媒効果と同等の効果が緩やかに得られることを明らかにしている。

図4は今回対象とした大谷石のSEM画像である。既に表層剥離していた破片を試料とした。上が未塗工、下が超越塗工した石材で、未塗工に比べて石材表面が滑らかで、ガラス薄膜が形成されていることがわかる。形成されたガラス薄膜は、石材粒子の空隙を全て埋めるものではないため、通気性は確保しつつ、水が浸入しにくい状態になる。

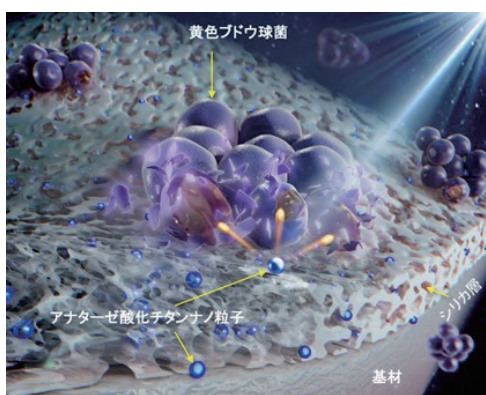


図3. 超越技術の光触媒効果イメージ図

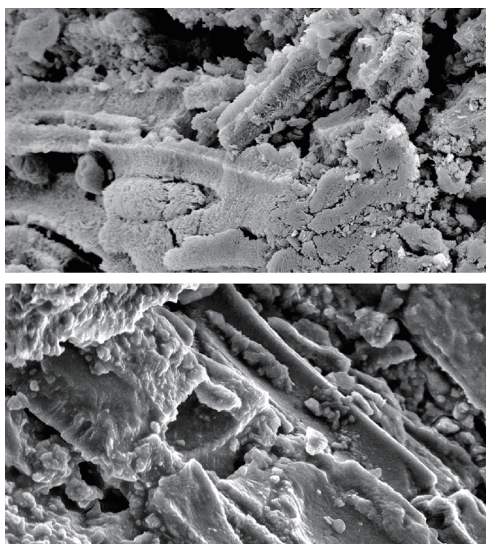


図4. 大谷石のSEM画像(1000倍)  
上:未塗工 下:塗工

### 3. 鶴見大学における超越技術研究

鶴見大学と株式会社超越化研は、2021年から「ゲルゾル法を応用したオリガノシロキサン結合液の用途開

発」を研究課題として、共同研究に取り組んでいる。研究テーマは医療と文化財分野の2つを柱とし、前者を歯学部口腔内科学講座の里村、後者を文学部文化財学科の星野が中心となって進めている。本稿は、このうちの文化財分野における応用の一例である。これまで医療分野では、世界中に広がっているCOVID-19をはじめ、ウイルスを不活化させる効果を実証し、超越技術をマスクに応用することを提案した<sup>4)</sup>。このように、本技術は生物学的要因に対しても有効であることから、文化財における生物学的要因を本稿でテーマとした。超越技術は医療、工業、建築など様々な分野に利用できる可能性を持つ技術である。これを多岐にわたる材料から成る文化財分野に応用し、実用化を目指している。図5にその構想概略図を示した。

ガラス薄膜の形成は、基質強化の役割が主体となる。これは既に劣化しつつある文化財の保護、修復はもちろん、現在まず取り組むべきこととして力を入れている予防保存、今後の維持と管理という文化財の保存の3要素に貢献できると考えている。この3要素は修復の現場だけでなく、博物館や美術館といった展示施設、屋外文化財など文化財がある現場に加え、様々な課題を有している教育現場において人材育成を補助する新たな材料として有用と考えている。文化財は美術、考古学、文献史料、建築、宗教など幅広いが、これらのいずれに対しても様々な形で応用が可能である。

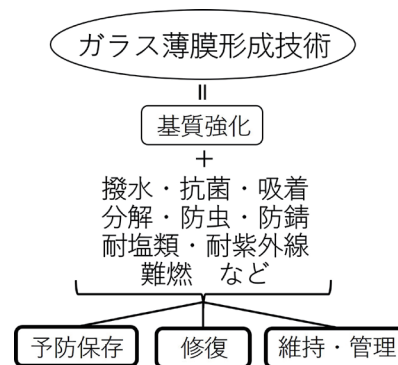


図5. 文化財分野における超越技術の応用構想図

### 4. 石造文化財の劣化について

石造文化財は花崗岩・安山岩・凝灰岩・緑色片岩をはじめ、様々な石材が用いられている。その用途は石垣や構築物の基礎、外壁、墓石、石仏や摩崖仏、道標、装飾品、生活用品など多岐にわたる。特に屋外の不動産文化財は周囲の環境による影響が大きく、一見丈夫だと思われている石も劣化が進行し、製作当初の姿から変化していく。石造文化財は、日射や風雨により徐々

にその影響を受けるだけでなく、近年は大規模な地震や台風といった突発的な要因による破壊も多い。例えば、神奈川県小田原市の市指定史跡稲葉一族の墓所は、2014年に台風により巨木が倒れ、墓石や石燈籠が下敷きとなって倒壊したり破壊された。2016年の熊本地震において、隅の石積みだけで上部の建物が支えられている姿は、多くの人の記憶にあるだろう。2019年の西日本豪雨では、香川県の丸亀城石垣が崩落した。熊本城や丸亀城は、現在も全国各地から技術者が集まり、復旧作業が進められている。

また物理的劣化要因の他に、酸性雨による溶解や塩類風化などの化学的劣化要因がある。酸性雨や排気ガスによって石材表面に硬い膜が形成されたり、太陽光が当たることで変色することがある。また、石自体が摩耗して加工痕が失われることも多い。塩類は海辺の飛来塩や地盤を通じて石材に供給されるだけでなく、もともと石材に含まれる塩類が、石内部の水の移動と乾燥に伴って表面に結晶となって現れる。神奈川県逗子市の国史跡大切岸は人工的に削られた崖だが、塩類風化による摩耗で表面の凹凸が著しく、掘削による平滑な面影はなくなり、崩落している箇所もある。煉瓦やコンクリートの白華と呼ばれる現象も塩類風化で、兵庫県の神戸レンガ倉庫、愛知県のINAXライブミュージアムに代表される常滑焼の窯<sup>5)</sup>、神奈川県の猿島の煉瓦製トンネル<sup>6)</sup>など、近代建造物においてもその影響が深刻である。

物理的劣化、化学的劣化と並んで石造文化財に深刻な影響をもたらすのが生物学的劣化要因である。これは、屋外にある文化財には避けることができない問題である。石材表面のわずかな隙間から内部に根を張る木は、生長とともにさらに深く根を伸ばして亀裂を広げ、枝の重みや風で木が揺られることで負担が増大する。カンボジアのタ・プローム遺跡は、樹木が建物を包み込むように生育している姿が印象的である。植物も石材表面に沿って生長し、蔭や葉が全体を覆っている光景をよく目にする。花の蜜や実を求めて動物や昆虫が寄ってくるだけでなく、亀裂の隙間を昆虫が住処とすることも多い。さらに苔や地衣類、カビ類が表面に付着し生長することで、石碑の銘文が覆われて読めなくなったり、これらが着床することで表面を傷つけたり、酸を出して溶かす場合もある。こうした石造文化財に影響をもたらす生物学的劣化要因を全て除去することは難しく、また取り除くことで生態系が崩れたり、そこだけ周囲の景観と合わなくなるなど、返って悪影響を与えることもある。例えば、木の根の生長によって近くにあった石碑が傾き、倒壊の恐れがあるとして伐採した結果、それまで葉が茂って作られていた陰ができなくなり、石碑に直射日光が当たり、急激な

乾燥で石材が割れる被害が起きている。

生物学的劣化要因の中で、地衣類については河崎衣美氏らの研究<sup>7)</sup>が挙げられる。近年はカンボジアのアンコール遺跡において、溶出する水溶性成分の分析や地衣類の除去法に取り組んでいる。覆い屋内のように、直接屋外環境にない文化財においても、緑色生物による影響が広がっている。例えば朽津信明氏らは、天草市のアンモナイト館における緑色生物の繁茂の原因を究明し、建物内の照度が原因であることを特定した<sup>8)</sup>。また、常陸太田市の洞窟内の照度調査からこれらを発生しにくくする目標値を設定し、文化財に直接手を加えず環境制御によって維持していくための取り組みに尽力している<sup>9)</sup>。ただ、多くの場所では緑色生物にとって住みやすい環境にあり、日照量を減少させることが難しい場合が多い。また環境が変わることで、新たな環境を好む別の種が現れることも考えられ、間接的な方法による予防保存に加え、既に被害が生じている場合は何等かの直接的な手法が求められる。佐藤嘉則氏は石室の解体や壁画の取り外しが行われるに至った高松塚古墳やキトラ古墳内の微生物調査を行い、微生物による汚れを除去するために効果的な酵素を検討した<sup>10)</sup>。こうした研究成果は、今後別の場所に於いても応用されることが期待されている。その一方で、保存対策の手法として、新たな選択肢の提案も望まれている。そこで、本技術を文化財における生物学的劣化に応用するため、本研究に至った。

## 5. 塗工試験

今回は石造文化財表面の地衣類に焦点を当て、これらの抑制効果について検証を試みた。

### 5-1. 石材について

石造文化財に用いられる石材は、緻密で強度の高い花崗岩や安山岩、多孔質で強度はやや低いものの耐火性に優れる凝灰岩、粒子の細かい砂岩や泥岩、圧力による凝集率の高い石灰岩や粘板岩など様々だが、今回は凝灰岩の大谷石製の塀にて実験した。

大谷石は栃木県大谷地域から産出する凝灰角礫岩を主体とする流紋岩質凝灰岩、流紋岩質熔結凝灰岩など火山砕屑物の総称である。同県内の国指定史跡吾妻古墳は石室の部材として、大谷石が用いられている。文化財として最も有名なのは、平安時代に製作された特別史跡・重要文化財の大谷寺磨崖仏であろう。合計10軀の仏像のうち、千手観音像は大谷寺の本尊である。石材としての採石は江戸時代から開始されたようで、1965（昭和30）年頃までは手掘りで行われ、その後機械掘りが導入された。その見た目の美しさから、建物だけでなく一般住宅の塀として広く流行した。緑

色鉱物を含むグリーンタフ（緑色凝灰岩）の新鮮面は、薄く広がる緑色が特に美しい。どちらかといえば黄色味の強い印象を受けるこの石材は、所々にミソと呼ばれる異質な火砕岩（火山灰）が茶色い斑点として見られることも特徴の一つである。凝灰岩は一般的に耐火性に優れ、加工が施しやすいため、手掘りの時代から多くが生活用品や建材として利用されてきた。中でもこの大谷石は立地面から輸送しやすく、産地である栃木県宇都宮市周辺に留まらず、現在も東京都や神奈川県内などあちこちで確認できる。東京にあったフランク・ロイド・ライト設計の旧帝国ホテルも大谷石を使用した代表例である。旧帝国ホテルの建物の一部は、現在愛知県の明治村に移設されている。1931年竣工の神奈川県横浜聖公会は、ジェイ・ヒル・モーガンの設計で、鉄筋コンクリート造りの建物表面に大谷石を貼っている。ここは現在修復を終え、竣工当時の姿になっている。多くの場所では経年変化に伴い、表面の傷みが激しいものが目立つ。今回の施工試験場所も同様で、年々損傷が目立ちつつある。

も前面に出た凸状になっている所もある。これは石材表面が摩耗や表層剥離したことで生じた状況である。冬場になると白い軟質の結晶が石材表面に析出し、表層から落脱して周辺に散在している光景も目にする（図9）。この場所は海から遠く離れているため、塩類は飛来して表面に付着したものではなく、石材の成分が析出していることがわかる。庭から流れてくる雨水は土を含むため、石材表面が泥汚れで黒ずんでいる他、褐色に変色している所もある。ただ、この黒ずみは土汚れだけでなく、車の排気ガスや塵、或いはカビなどの可能性もあるが、物質の特定には至っていない。

こうした劣化に加え、石材表面の地衣類や苔の繁殖は年々顕著になりつつある。種類の同定には至っていないが、濃い緑色、黄緑色、オレンジ色、黄色など様々な色の地衣類や苔が石材表面を覆い、大谷石本来の様相が感じられない石材も少なくない。中には図14のように地衣類が石材に大きな穴をあけたり、表層剥離を引き起こすといった損傷が見られることから、こうした生物学的要因に対する対策は急務である。

## 5-2. 施工対象の塀について

施工対象地は、個人宅の塀である。塀の正確な構築年は定かではないが、95年は経過している。坂の傾斜地に立つ住宅で、大谷石の塀にて平地を形成してその上を庭とし、一部は隣接住宅との境の塀となっている。庭の土台側の塀は内側が大量の土であり、経年変化により一部が外側に孕み出してきたことから、現在は当該箇所にも金属製の支柱が設置されている。

1石は約90×30×15cm、長辺と短辺を組み合わせた所謂ブラフ積みで、最大5段積みされている。塀の高さは最も高い所で約150cmである。目地はコンクリートで接着された痕跡があるものの、部分的に亀裂が生じたり欠損している箇所も多い。石材表面は大雨や草木への水まきの際に伝ってきた水で洗い流される程度で、これまで塀の洗浄を目的に行ったことがなく、汚れをはじめ年々様々な劣化が生じている。石材表面の変化は、過去の写真を見ても明らかである。

図6のように表面の亀裂や摩耗、表層剥離は場所によって著しく、特に塀の下方に見られる。塀の各所に点在する排水用の穴周辺も摩耗しているが、これは明らかに排水時に水が通ることによる物理的劣化である。目的不明の金属が石に打ち込まれている箇所では、金属の腐食と膨張が進行し、金属部から石材に亀裂が生じている（図7）。

亀裂は石材同士の間が生じていることがあるが、これは上部の木の根の成長によるものである（図8）。接合部を充填しているコンクリートは、部分的に落下している所もある。また、コンクリート部が石材より



図6. 石材表面の亀裂・剥離・摩耗



図7. 金属部から生じた亀裂



図8. 亀裂の増大



図9. 冬期のみ析出する結晶

### 5-3. 表面塗工

液剤はA.光触媒効果を高めたものと、B.多孔質の石材や煉瓦の基質強化に向いている液剤の2種を使用した。塗工方法は、刷毛を使った塗布とスプレーによる噴霧の2種を採用したが、大半は十分に液剤を供給できるよう刷毛塗りとした。塗工試験は2021年7月から計7回にわたり実施した。塗工日、天気、塗工箇所は表1の通りである。ただ効果が不十分で再塗工した場所もあり、実際の塗工場所は29ヶ所である。

一般住宅の塀や壁、タイル張りの床などの洗浄として、高圧洗浄機を用いる方法がある。これは表面の微細な凹凸の土汚れまで容易に除去でき、洗浄前後の効果は明らかであるものの、堅牢な状態であっても水圧によって稀に表層が剥がれることがあるという。そのため、近世城郭に見られる石垣をはじめ、文化財にこの手法を用いることは、石材の状態によって破損の危険性が伴うため難しい。ましてや今回の施工対象のように、歴史の浅い塀であっても、わずかに触れただけで表面層が剥がれてしまうような脆弱部には不向きである。比較的強固な石材の場合は、ブラシと水を使った洗浄により表面がかなりきれいになり、本来の色合いを取り戻すことが可能だが、広範囲にわたり1石ずつ磨く作業には、労力と膨大な時間がかかる。また、同じ環境にあり続ける限り、再び苔や地衣類が着生したり、汚れが付着する可能性は極めて高い。

こうした現状を踏まえ、今回は地衣類に表面が覆われている所を中心に塗工箇所を選定した。また、①未洗浄の状態に塗工に加え、②一部ブラシと水による洗浄をした後塗工、③ブラシと水による洗浄のみで未塗工の状態を用意した。表面が黒ずんでいる箇所に対し、水とブラシで洗浄したところ、比較的容易に表面付着物が除去できたものの、脆弱でブラッシングの圧によって石材粒子が落ちることもあれば、水洗いでは全くきれいにならなかった所もあった。塗工は液剤が石材内部に吸収されにくくなるまで行ったため、塗工箇所によってその液剤供給量は異なる。

表1. 塗工日及び塗工箇所数

	塗工日	天気	塗工箇所数	
			液剤A	液剤B
1	2021.7.16	晴	4	4
2	2021.7.31	晴	6	
3	2021.10.3	晴	1	
4	2022.1.2	晴		2
5	2022.1.3	晴	10	
6	2022.3.20	晴/曇	3	
7	2022.5.22	晴	7	

### 5-4. 塗工後の変化及び経過観察

本稿では、塗工箇所のうち代表的な例について経過報告する。塗工箇所及びその塗工前後の状態は11頁以降に示す図10～17の通りである。

液剤を塗工すると石材表面は濡れ色になり、その後乾燥（反応）過程で徐々に地衣類に覆われた表面の色が変化した。その結果、図18のように塗工箇所と未塗工箇所はその境が明確になり、塗工箇所は地衣類特有の緑色やオレンジ色ではなく、場所によっては地衣類が消失しているように見える状態になった。色だけでなく、触れると地衣類の軟らかさや厚みを感じる未塗工部に比べ、塗工箇所はガラス薄膜が表面に形成された結果、感触が強固になっていた。これについては試料採取の際、塗工部は力を入れないと採取できなかったことからもうかがえる。



図18. 左：液剤A塗工 右：未塗工

最初に実施した2021年7月16日、第2回の7月31日の塗工箇所は、いずれの塗工箇所もその効果が明瞭であった。しかし、その後塗工した際は、第1回・第2回ほどの効果には至らず、中には殆ど塗工前と変化のない所もあった。1回目塗工後の図10「ウ」は、未塗工部に比べると薄い緑色に変化したものの、1回目の塗工で明らかに変化のあった「ア」より効果は低かった。そこで再塗工したところ、地衣類の緑色は薄くなった。

図11の塗工箇所は、1回の塗工で効果を得られた場所の一つである。塗工前はオレンジ色と緑色の地衣

類が石材表面を覆っていた。この地衣類は厚みがなく石材の隙間にも密着しており、ブラッシングだけでは除去が難しい状態であった。

図12も塗工による色の変化が明らかであった。この石材は地衣類によって表層剥離が起きており、所々剥離して新たに露出した新鮮面が見える。地衣類の着生している脆弱部は、わずかに触れただけで落脱するほど表面が浮き上がり、基質強化も望まれる箇所であった。表面にガラス薄膜のコーティング層が形成されたことにより、触れると石材粒子が落ちていた状況は改善された。

図13はオレンジ色の地衣類が目立つ場所である。この石材の上方には井戸水用の水道が設置されており、庭への水まきの際ここで水を流すため、他の石材よりも水がかかりやすい場所である。石材自体は強固だが地衣類が目立ち、見た目がいいとは言えない状況であった。なお、石材の前に写っている茶色い支柱は階段の手摺りである。塗工によりオレンジ色の地衣類も目立たなくなった。

図14は、敷地外の道路に面した塀の一部である。車通りはさほど多くないものの、敷地内部に比べて敷地外の石材は全体的に黒ずんでいる。車による排気ガスの汚れも多いと推察される。「ア」は黒ずんで大谷石本来の色合いが全く伺えない状態であった。塗工後も図10～13のようにオレンジ色や緑色を呈する地衣類の着生箇所比べ劇的な変化という印象は薄かったが、塗工前後を比較すると黒ずみは薄くなっている。特に雨が降った時は差がわかりやすい。「イ」は地衣類によって大きな穴が開いた箇所である。石材による生物学的劣化の対策の必要性を強く意識したのがこの状況であった。当初は小さな穴だったが、徐々に大きくなり現在に至る。その原因は明らかに石材表面にある地衣類で、穴が開いて露出した新鮮面にも着生範囲が広がっている。ここには光触媒効果の高い液剤Aを塗工した。約5カ月後も未塗工部に比べて色がやや薄くなっている程度であるため、今後再塗工が必要である。

図15の壁面は駐車場の壁面で、上部に屋根がついている。特にオレンジ色の地衣類が多く、決して美しいとは言えない状況である。まず、「ア」の左半分に液剤Aを塗工したが変化が乏しかったため、再度液剤Aを塗布した。その結果、現在はオレンジ色の地衣類が枯れたような状態になり、以前より目立たなくなった。また雨で石材に水分が含まれた状態を比較すると、撥水効果がうかがえるまでになった。「イ」はそれぞれの石材全体が地衣類に覆われているため、このうち2箇所に液剤Aを塗工した。未塗工時よりそれぞれの色は薄くなっているものの、「ア」同様劇的

な変化は認められない。この2箇所についても、今後再塗工し、経過観察を継続する必要がある。この図15と図10「ア」は先に述べたように駐車場の屋根があるため、他の場所に比べて直射日光を受けにくい。そのため光触媒反応が緩やかなのか、他に要因があるのか、現段階では最初の塗工で効果が低かった原因の特定には至っていない。

図16に示す3ヶ所はいずれも1回の塗工で良好な成果を得られた例である。右に示した塗工例9は元々地衣類が殆どなく、摩耗して石材粒子が散在していた。そのため、多孔質石材に向いている液剤Bにて基質強化を図った。塗工後の石材表面の見た目は全く違和感がなく、触れても以前のように石材粒子が手につかなくなった。この3ヶ所も雨の日の状況を見ると、特に石材表面の色の差が明確である。この状況は1年以上経過した現在も持続されている。

図17は一部をブラシと水で洗浄し、未洗浄+未塗工、洗浄+未塗工、未洗浄+塗工、洗浄+塗工という4種を試みた。水とブラシによる洗浄で表面の黒ずみはきれいになり、石材本来の色合いを取り戻した。未塗工で洗浄のみ行った箇所も、きれいになった状態を維持しているが、これがどの程度の期間持続するか、また洗浄後に塗工しガラス薄膜を形成した場合と、洗浄のみの場合の差について、今後も継続的に観察する。

## 5-5. 地衣類に対する効果の検証

肉眼観察では、塗工により緑色やオレンジ色の地衣類が一見すると消失したかのような変化が生じた(図10～16)。そこで、その効果についていくつかの手法にて検証した。

### 5-5-1. 簡易顕微鏡及び電子顕微鏡観察

石材表面の状態をSKYBASIC製Wi-Fi Digital Microscope(以下「簡易顕微鏡」)で観察した。その様子は図10・11・12・13・17の通りである。大谷石の新鮮面は白や桃色や黄色味を帯びた淡い色で、それが見た目の美しさの魅力とされている。しかし、緑色やオレンジ色の地衣類が表面に着生することで、石材は覆われて石本来の様相はうかがえない。

簡易顕微鏡画像から、一見石材の色に見える塗工面は、石材の新鮮面と比較すると地衣類が物理的に消失したのではないことがわかる。そこで、TOPCOM走査型電子顕微鏡で塗工部と未塗工部の地衣類を観察した。観察試料作成のため、所有者の許可のもと塗工部、未塗工部からそれぞれ地衣類を含む表層部を採取した。未塗工部は脆弱でわずかに触れただけで浮き上がった表層が崩れやすい状態であるのに対し、塗工部は塗工前に比べ堅牢になり、採取が容易ではなかった。

図 19 の上が未塗工部の地衣類、下が塗工した地衣類表面である。顕微鏡画像同様、塗工部は地衣類そのものが消失したのではないものの、表面にガラス薄膜が形成され、未塗工とは状態が異なる。

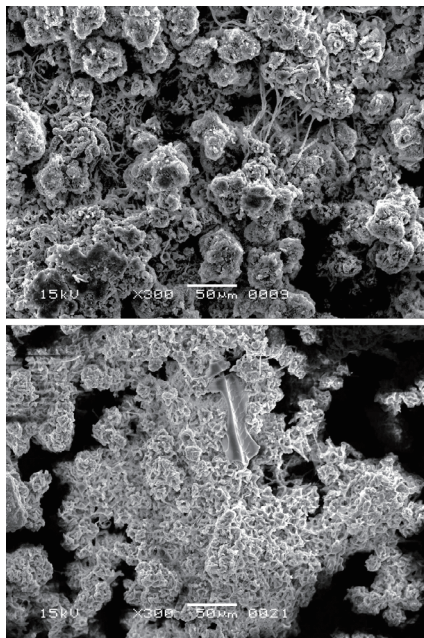
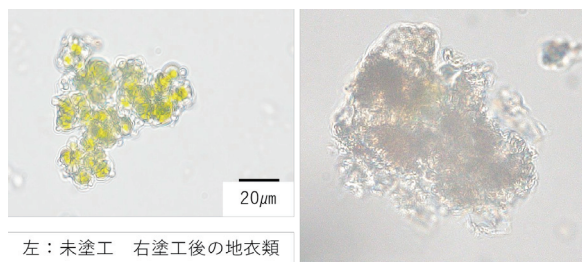


図 19. 地衣類の SEM 画像 (300 倍) 上：未塗工 下：塗工

### 5-5-2. 地衣類の微細構造観察

顕微鏡画像から、地衣類自体は消失していないものの、地衣類表面にガラス薄膜が形成されていることを確認した。そこでさらに微細構造を観察し、分解作用について検討した。

図 20 左は未塗工、右は塗工箇所の地衣類表面である。塗工箇所は緑色ではなく、ほぼ透明になっている。一見地衣類が消失したかのような印象を受けたのはこの色相の変化によるものである。



左：未塗工 右塗工後の地衣類

図 20. 光学顕微鏡による表層観察

図 21 は縦断面の微細構造である。地衣類を含む表層をグルタルアルデヒドで固定後、エポキシ樹脂で包埋し縦断面の切片を作成し、トルイジンブルーにて染色した。作成した試料を光学顕微鏡で観察した結果、未塗工の地衣類には緑色の丸い緑藻が多数見られ、髓

層の菌糸も多いが、塗工部の地衣類は共生藻部分が液剤の光触媒効果により分解されたり褐色化し、菌糸も減少していることを確認した。オレンジ色を呈する地衣類については採取が困難で確認を経ていないが、色や見た目の変化が明らかであることから、同様の分解作用が働いているものと考えられる。

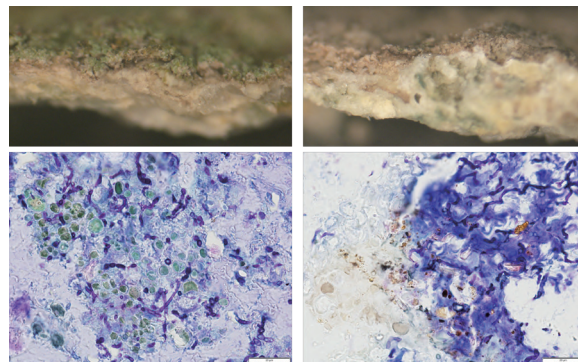


図 21. 染色後の地衣類  
左：未塗工 右：塗工

このように、超越塗工は地衣類を物理的に取り除くことが困難な状態であっても、その生命活動を停止させ、さらに脆弱化した石材表面も強化する働きがある。

### 6. 撥水、浸透、放出性について

基材表面に形成されるガラス薄膜は、空隙を全て充填するものではないため通気性を保持し、水を浸入しにくくする役割がある。図 22・23 は降雨時の石材の様子である。塗工部は雨の浸透による濡れ色にはなっておらず、触れても石材表面の水分が伝わってこない。また、石材表面を雨粒が滑るように通過する様子も確認でき、雨に対する撥水性を有することがわかる。

図 23 は、表面が黒ずんでいた箇所である。当初、ここには多孔質石材や煉瓦用の液剤 B を塗工したが、塗工後しばらくは緑色やオレンジ色の地衣類が着生しているような明確な効果は得られていない印象であった。そこで、光触媒効果の高い液剤 A を再度塗工した。その結果、現在は黒ずみが目立たなくなりつつある。平素はその変化を感じにくいだが、雨上がりの様子を見ると塗工効果が発揮されていることがわかる。ただし、長時間にわたる雨や、短時間の大雨は水が浸透する。

こうした基材内部への浸透について、スギ材、煉瓦にて吸水時間を計測する実験を行った。塗工、未塗工の 2 種の試料を用意し、それぞれの表面に水 1mg をスポイトで滴下し、基材内部に浸透するまでの時間をタイムラプスカメラで撮影して確認した。塗工試料は刷毛で液剤 A を塗布し、自然乾燥させたものを使用

した。その結果、未塗工のスギ材は約 20 分、煉瓦は約 30 秒～1 分で内部に徐々に浸透したのに対し、塗工試料は基材表面に立体感のある玉状で留まり、約 7 時間以上経過した後に内部に浸透した。

また、煉瓦を用いた塩類風化促進試験において、塩類を含む水溶液を煉瓦内部に供給し、水の蒸発過程における塩類の析出状況を観察した。その結果、塗工試料は塩類を煉瓦内部に閉じ込めておく効果があることを確認した。

図 24 は雨が降った後の様子である。上から 2 段目の石材は他に比べて明らかに水を含む濡れ色を呈する。これについて、天端に水をかけて水の浸透や撥水状況について確認する簡易的な実験を行った。水は表面張力により未塗工であってもすぐには石材内部に浸透せず、一部は側面へ流れた。側面の塗工部は水が通過し、その下の段に位置する未塗工の石材に到達すると石材表面からすぐに内部に浸透した。その結果、図 24 と同様に塗工部の下に位置する石材が水を多く吸収した状態となった。また、煉瓦の塩類風化促進試験のように、上部から浸入した水は内部から石材表面に出にくいいため、水の出入りが容易な未塗工部へと移動しやすくなると推察される。



図 24. 雨上がりの塗工箇所周辺の状態

## 7. 考察

超越塗工により石材表面の地衣類の抑制効果を確認した。塗工から 1 年以上が経過した箇所もあるが、再び地衣類や苔が着生することなく維持されている。今後はこれが何年持続するか、経過観察にて確認する。

概ね明瞭な効果を得られたが、先に述べたように施工箇所全てにおいて十分な効果を得たわけではなく、1 回目の塗工では効果が不十分で、再塗工により地衣類が減少した所もあれば、未だ見た目の変化が起きていない所もある。この差について検討する。

- ・塗工時の温湿度：近年の温暖化に伴い、10 月でも暑い日があるものの、やはり真夏の暑さとは異なる。温湿度による石材表面の変化は、冬場になると析出する白い結晶にも現れている。高湿度や水分量の高い時期には、例えば塩類が石材内部にあっても潮解した状態を維持するが、温湿度の低下に伴い飽和量を超えると結晶として析出する。これが毎年冬場にのみ見られる塩類風化である。塩類を伴わなくても乾湿の繰り返しは表装剥離の原因として問題となっている。通常、石材強化剤は天候の安定する時期の方が硬化反応が十分進む。本技術も同様と考え塗工時期を選定した。最初に塗工試験をした 2021 年から 1 年後の 2022 年 7 月にも塗工を試みたが、2021 年ほどの劇的な効果には達していない。最適な塗工時期について今後更なる検証が必要である。

- ・塗工日周辺の天候とそれに伴う石材の水分量：塗工作業は晴れの日を選んだが、日によって塗工前後に雨が降ることもあった。既に石材に多量の水分が含まれていると液剤の浸透性が低下し、液剤は表面にのみ留まる。また、雨が降っている時であれば、反応前に雨によって液剤が洗い流される。今後は、基材の水分量を明確にした複数の条件のもと塗工する基礎実験をし、効果が最も発揮される塗工条件を見出す。

- ・日射：第 2 回 (2021 年 7 月)、第 3 回 (2021 年 10 月)、第 4 回 (2022 年 1 月) 塗工試験で変化の少なかった

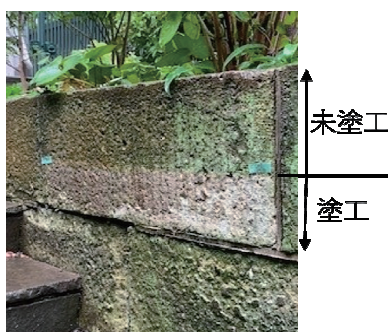


図 22. 降雨時の石材表面

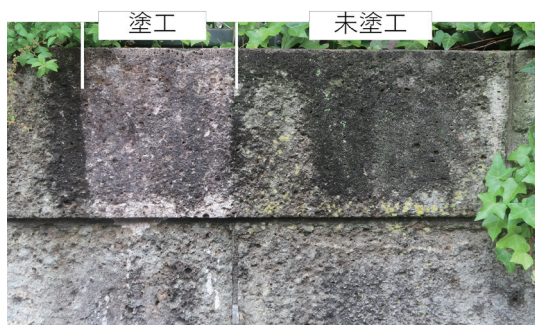


図 23. 降雨時の石材表面



箇所に共通することは駐車スペースにあることであった。ここは車の保護のため上部に日よけの屋根があり、直射日光が当たりにくい。光触媒効果には光(紫外線)が必要となるため、この屋根の有無による差はある程度関係していると考えられる。ただ、この液剤は註3の岩宮らによる論文に示されているように、緩やかではあるが暗所でも光触媒効果と同様の分解作用が働くことが確認されている。そのため、直射日光の当たる所ほど短期間で際立った効果にはならなかった可能性がある。これについては、今後の経時的変化を踏まえて検討する。

・苔や地衣類の種類：今回の対象地に着生している地衣類の種について、現段階では特定に至っていないが、その見た目から複数種あることは間違いない。これらの生物学的な特質と何か関係があるのか、生物学的観点からの分析を要する。ただ、図10「ア」・15「イ」のように1回目の塗工で効果が不十分で再塗工によって効果が得られた所については、地衣類自体の問題というより、先に挙げた2点の方が関係していると推察される。

・塗工方法：今回は刷毛塗りを基本とし、一部スプレーによる噴霧法を用いた。刷毛塗りの方が確実に地衣類や石材表面に液剤を供給することが可能である。また、塗工量はそれ以上吸収しなくなるまでとしたため、供給量が不十分であったということではないと考える。ただ、石材内部に既に水分が含まれていたことで、乾燥時にはもっと深く浸透するところ、幾分妨げになった可能性は否定できない。場所によって、表面に透明な膜が形成されたようになった所はこの可能性が高い。

このように、現時点において十分な効果を得られなかった理由は推察の域を出ず、明らかになっていないため、さらに基礎実験と施工試験を繰り返して効果を最大限引き出す条件を見出していくことが今後の課題である。また、最適な塗工量についても併せて検証を続ける必要がある。これらを通じて、文化財への実用化の際の注意事項や最適な塗工条件を提示したい。

## 8. まとめ

本研究の成果から、超越技術は屋外の石造文化財が抱える課題に対し、以下のような利点を以って貢献できると考える。

・風やわずかに触れただけでも粒子が落下するような脆弱になった基材表面を保護し、基質強化を図ることができる。

・既に基材が脆弱化してブラシや水洗いといった洗浄に耐えられず、物理的に地衣類や苔を除去することが困難な箇所に対し、本来の石の様相に近い色合いへ改

善することが期待できる。

・超越液剤はpH6で強力な酸やアルカリを用いないため、周辺の土壌や植物などの環境にも安全である。化学的にも安定した材料で、劣化原因となる生物学的要因の生命活動を止めることができる。

・雨雪の浸入量を減らす効果をもたらす。これにより、石材内部の水分による凍結・融解の繰り返しによる破壊や、水の流れによる物理的劣化を軽減する可能性がある。

・地衣類や苔の再発生を防ぎ、土や埃などの付着物を付きにくくすることで良好な状態を保ち、維持・管理の費用や労力も軽減させることができる。

今回は、生物学的劣化要因の中から地衣類を中心に報告したが、著者らはCOVID-19のようなウイルスにも超越技術が有効であることを確認していることから、文化財に悪影響をもたらすカビに対しても効果的であると考えている。そこで、今後カビについても実験を進め、生物学的要因に対する対策となり得るか検討する。超越技術のメカニズムについては未解明の点もあり、物理、化学、医療など多方面から解析を進めている。それらの研究から、石に限らず文化財の主要な材料に適用できる汎用性の高さが既に指摘されている。そこで筆者は、こうした様々な機能を添加できる超越技術の特性を活かし、紙・布・木・茅・金属・煉瓦・コンクリートなど石以外の材質や多種の劣化要因の対抗試験、展示施設及び教育普及に応用する試みに取り組んでいる。概ね良好な成果を得ているため、これらの文化財分野における実用化に向けた研究成果を今後報告していく。

## 註

- 1) 星野玲子・岩宮陽子・千葉敏江・石川美佐緒・里村一人 (2022) 「新規ガラス薄膜形成技術を応用した石材表面における生物劣化の抑制」文化財保存修復学会第44回大会ポスター発表要旨集 82・83頁
- 2) Yoko Iwamiya, Masayoshi Kawai, Daisuke Nishino-Hamane, Mitsuhiro Shibayama, Zenji Hiroi (2021) 「Modern Alchemy: Making “Plastics” from Paper」Industrial & Engineering Chemistry Research
- 3) Yoko Iwamiya, Daisuke Nishino-Hamane, Kazuhiro Akutsu-Suyama, Hiroshi Arima-Osonoi, Mitsuhiro Shibayama, and Zenji Hiroi (2022) 「Photocatalytic Silica-Resin Coating for Environmental Protection of Paper as a Plastic Substitute」Industrial & Engineering Chemistry Research
- 4) Chiaki Tsutsumi-Arai, Yoko Iwamiya, Reiko Hoshino, Chika Terada-Ito, Shunsuke Sejima, Kazuhiro Akutsu-Suyama, Mitsuhiro Shibayama, Zenji Hiroi, Reiko Tokuyama-Toda, Ryugo Iwamiya,

- Kouhei Ijichi, Toshie Chiba and Kazuhito Satomura (2022)  
「Surface Functionalization of Non-Woven Fabrics Using a Novel Silica-Resin Coating Technology: Antiviral Treatment of Non-Woven Fabric Filters in Surgical Masks」 International Journal of Environmental Research and Public Health
- 5) 佐々木淑美・犬塚将英 (2016) 「煉瓦造文化遺産の保存環境と塩類析出に関する調査：INAX ライブミュージアム「窯のある資料館」を事例に」保存科学第 56 号東京文化財研究所
  - 6) 深見利佐子・松井敏也・川本真由美 (2019) 「猿島砲台跡における煉瓦壁面の水分率と劣化状況」日本文化財科学会第 36 回大会要旨集
  - 7) 河崎衣美・松井敏也 (2019) 「石造文化遺産に着生する地衣類から溶出した水溶性成分分析とその評価の試み」第 36 回日本文化財科学会 26・27 頁、河崎衣美・片山葉子・松井敏也・結城雅則・川本真由美 (2021) 「劣化した焼成煉瓦における微生物調査」日本文化財科学会第 38 回大会 226・227 頁
  - 8) 朽津信明・森井順之・柳沼由可子・廣瀬 浩司 (2021) 「天草市・アンモナイト館における緑色生物の制御」保存科学第 60 号東京文化財研究所
  - 9) 朽津信明・犬塚将英 (2021) 「常陸太田市・直牒洞の光環境と緑色生物」第 43 回文化財保存修復学会 302・303 頁
  - 10) 佐藤嘉則・木川りか・貴田啓子・川野邊渉・早川典子 (2019) 「高松塚・キトラ両古墳壁画の微生物汚れを除去する酵素」第 41 回文化財保存修復学会 296・297 頁

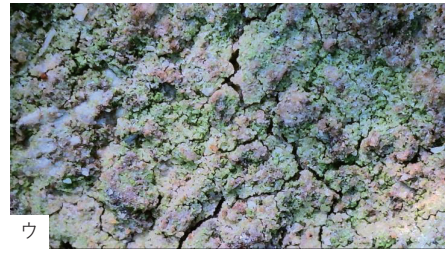
#### 参考文献

- ・ 星野玲子 (2020) 「塩類風化による岩盤表面の凹凸の形成—大切岸の事例—」鶴見大学紀要第 57 号第 4 部 人文・社会・自然科学編
- ・ 星野玲子 (2014) 「塩類風化と岩盤に含まれる塩化ナトリウム量の測定方法に関する研究」鶴見大学紀要第 51 号第 4 部 人文・社会・自然科学編
- ・ 星野玲子・岩宮陽子・里村一人 (2022) 「塩類風化に対する新規ガラス薄膜形成技術の効果」日本文化財科学会第 39 回大会要旨集
- ・ Chiaki Tsutsumi Arai, Kazuhiro Akutsu Suyama, Yoko Iwamiya, Chika TeradaIto, Zenji Hiroi, Mitsuhiro Shibayama, Kazuhito Satomura (2022) 「Antimicrobial surface processing of polymethyl methacrylate denture base resin using a novel silicabased coating technology」 Clinical Oral Investigations
- ・ 宇都宮美術館 (2014) 『大谷石をめぐる連続美術講座大谷石の来し方と行方』宇都宮美術館
- ・ 鈴木淑夫 (2009) 『石材の事典』朝倉書店
- ・ 水谷悦子・小椋大輔・石崎武志・佐々木淑美・安福勝 (2020) 「ハギア・ソフィア大聖堂の屋内外環境が壁画劣化に及ぼす影響—相図による塩類析出環境条件の検討—」保存科学第 59 号東京文化財研究所

**図10. 塗工例①**

塗工前

地衣類に覆われ石材本来の様子がわからない



ウ

2021.10.3 に液剤A塗工

地衣類は幾分減少したがまだ緑色は見える

2022.1.3に液剤Aを再塗工

数か月後には地衣類が減少し、左側の塗工部アと差を感じない程度になった



ア

イ

ウ

←2022.10.2の様子



マイクロスコープ画像  
はいずれも2022.1.22  
撮影

2021.7.31の塗工により地衣類が減少した

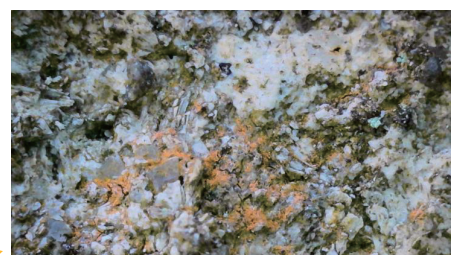
その後一部に2021.10.3にも液剤Aを再塗工した

未塗工 地衣類

**図11. 塗工例②**



塗工前



未塗工 オレンジ色の地衣類が目立つ



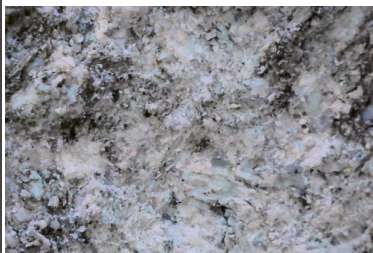
未塗工

塗工

2021.7.31に液剤Aを下半分に塗工 地衣類が減少した



未塗工 緑色の地衣類が目立つ



塗工面 地衣類が減少した



雨の日  
塗工部と未塗工部の差が明瞭



表層が剥落して露出した大谷石の新鮮面

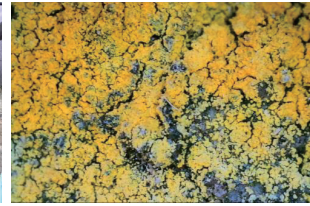
図12. 塗工例③



地衣類及び表面剥離が顕著



塗工前



オレンジ色の地衣類



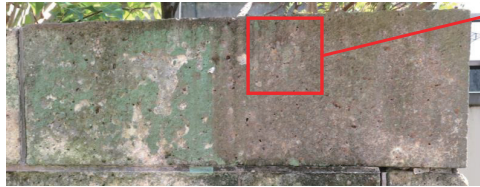
緑色の地衣類



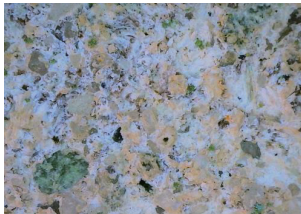
約5ヶ月後 (2022.1.2)



一部残っていたオレンジ色の地衣類も更に5ヶ月が経ち目立たなくなった



約10ヶ月後 (2022.10.2)



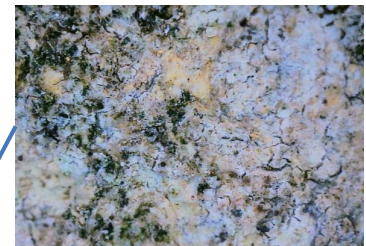
剥離して現われた石材の新鮮面

地衣類の減少箇所



図13. 塗工例④

塗工前



液剤A塗工箇所 地衣類が減少



約9カ月半後 (2022.5.15) 撮影  
2021.7.31に液剤Aを噴霧 地衣類の減少効果が明瞭



オレンジ色の地衣類



黒ずみ



未塗工 ← → 塗工

