

遺跡等で使用する樹脂のカビへの抵抗性について

木川 りか・早川 典子・山本 記子
川野邊 渉・佐野 千絵・青木 繁夫

1. はじめに

遺跡等では、はく落止めや強化などの種々の目的で樹脂が使用されることがあるが、環境が多湿である場合には使用後にカビの被害が問題になる場合がある。従来、パラロイドB-72などの樹脂は、修復現場でよく使用されてきたが、使用後に多湿な場所に置かれた場合に、カビの発生が報告されている事例もある^{1,2)}。一方で、近年、遺構の保存に使用され始めた親水基を有するシラン系ポリマーのER-002^{3,4)}や、それを架橋させたものであるピフォロン（（株）C&P製）は、カビなどの微生物が生育しにくいことが経験的に示されている^{5,6)}。そこで、現場で従来使用された、あるいは、今後使用される可能性のある樹脂について、カビの抵抗性についておおまかな傾向をつかむことを目的として試験を行ない、比較を行なった。

2. 材料と方法

2-1. 試料

親水基を有するシラン系ポリマーのER-002^{3,4)}（（株）C&P製）、およびそれを架橋させたものであるピフォロン（（株）C&P製）、パラロイドB-72（Rohm&Haas製）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、（アルドリッチ製）などの樹脂について、樹脂単体を各々ガラスシャーレ内に入れた試料と、土（未滅菌）に含浸させた試料を作成した。今回、用いた樹脂の一覧は、以下の通りである。

- (1) 対照
- (2) ER-002（（株）C&P製）原液
- (3) ピフォロン（2液性）原液
- (4) パラロイドB-72（Rohm&Haas製） キシレン溶媒 100g/l
- (5) パラロイドB-72 90%エタノール水溶液溶媒 100g/l
- (6) パラロイドB-72 酢酸エチル溶媒 100g/l
- (7) HPC（ヒドロキシプロピルセルロース）（アルドリッチ製） 重量平均分子量 10万
エタノール溶媒 20g/l

樹脂単体の試料は、直径6cmのガラス製シャーレのなかに、上記の樹脂を6.5gずつ量り取り、スポイトでシャーレにまんべんなく滴下して試料とした。ほとんどの試料は室温放置で硬化したが、ER-002は硬化しないため、最終的に液体状のままのものを試験に供した。

土に樹脂を含浸させた試料の場合は、高松塚古墳周辺から採取された滅菌しないままの土を25gずつ直径6cmのガラス製シャーレのなかに量り入れ、上記の樹脂を6.5gずつシャーレの土にスポイトでまんべんなく滴下した。写真1に、土に樹脂を含浸させた試料の例を示す。

なお、供試試料については、各試験区につき同一試料を3つずつ（n=3）使用するのが望ましいが、今回は、予備的におおまかな傾向をつかむことを目的としたため、各試験区の試料数

はひとつずつ (n=1) で試験を行なった。



写真1 土に樹脂をかけた試料の例

2 - 2 . 菌株およびカビ抵抗試験の方法

今回のカビ抵抗性試験に用いたのは、以下の2グループのカビである。

グループA： JIS Z 2911:2000⁷⁾において、プラスチック製品の試験法に使用される以下のカビ5種類

Aspergillus niger IFO 6341 ,
Penicillium funiculosum IAM 7013 ,
Paecilomyces variotii IAM 5001 ,
Gliocladium virens IFO 6355 ,
Chaetomium globosum IFO 6347

グループB： 高松塚古墳，キトラ古墳取り合い部から分離された以下のカビ7種類

Fusarium sp. TBT-4 ,
Cylindrocarpon sp. TBT-1 ,
Cylindrocarpon sp. TBT-2 ,
Trichoderma sp. TBT-5
Fusarium sp. TBK-8 ,
Penicillium sp. TBK -7
Penicillium sp. (2003年9月にキトラ古墳取り合い部から分離されたもの)

なお，TBTやTBKは，東京文化財研究所の保存菌株であることを示す。

カビ抵抗性試験の方法については，基本的には，カビ抵抗性試験の方法JIS Z 2911 : 2000⁷⁾ 附属書1 プラスチック製品の試験に準じて，方法を計画した。

混合孢子懸濁液の調製

試験菌をポテトデキストロ - ス寒天培地（栄研化学株式会社）で 25 ± 2 ，11日間培養した。培養後，得られた孢子を0.005%スルホコハク酸ジオクチルナトリウム溶液に懸濁させ，滅菌したガーゼでろ過した。この懸濁液を血球計数盤を用いて，1mlあたりの菌数が約 10^6 になるように調整し，単一孢子懸濁液とした。

各単一孢子懸濁液を等量混合し，「混合孢子懸濁液A」および「混合孢子懸濁液B」とした。

試験のグループ

以下の4つのグループについて，試料を準備する。

グループT（ゼロ対比）：実験室にそのまま保存する。

グループA（接種区分A）：JIS Z 2911：2000 附属書1 プラスチック製品の試験に使用されるカビ（5株）の混合孢子懸濁液Aを0.1ml噴霧し，水を入れたデシケーターのなかで 29 ± 1 で保存する。

グループB（接種区分B）：遺跡等の現場から分離されたカビ（8株）の混合孢子懸濁液Bを0.1ml噴霧し，水を入れたデシケーターのなかで 29 ± 1 で保存する。

グループN（接種区分N）：カビを接種せずに，そのまま水を入れたデシケーターのなかで 29 ± 1 で保存する。*

*JIS Z 2911では，グループS（滅菌区分）となっているが，今回の目的では，試料の滅菌は行わないので，便宜的にNと記述した。

JIS Z 2911の方法と主に異なる点

- ・ ガラスのシャーレ内で樹脂を固めるため，今回は試料をのせる培地を用いなかった。
- ・ 通常，孢子懸濁液は無機塩溶液が用いられるが，今回の目的においては，無機塩溶液を用いず，孢子は湿潤剤を添加した滅菌水を用いて懸濁した。

観察方法

29 ± 1 ，水を入れたデシケーターのなか（相対湿度 100%）で4週間保存し，保存7日，14日，21日および28日後の試料表面のカビ発育状態を肉眼および顕微鏡下で観察した。

判定

JIS Z 2911：2000 「かび抵抗性試験方法」附属書1（規定）プラスチック製品の試験A法の試験結果の表示方法を参考に，目視での判定による表示とカラー写真の撮影を行った。

3. 結 果

3 - 1 . 樹脂単体の場合

樹脂単体の試料の結果について，培養4週間後の結果を表1に示す。

培養4週間後，パラロイドB-72およびHPCでは，肉眼でカビの発育が認められる場合があった。カビの発生の度合いは，HPCの場合よりも，パラロイドB-72のほうが顕著であった。パラロイドB-72についての結果の一例を写真2に示す。

なお，パラロイドB-72を使用する際の溶媒として使用したキシレンなどは，もし残留してい

ればカビの生育に対しては抑制的に働くことも予想されるが、今回の試料では、樹脂の試料作成後、溶媒は十分に揮発しており、とくにカビの生育に抑制的に働くということとはなかった。

また、HPCについては、グループAのカビを噴霧した試料ではカビが発生していないにもかかわらず、カビを噴霧せずに相対湿度100%で保持した試料にはカビが発生している。その理由については不明であるが、今後、試料数を増やしてより詳しく再現性を検討する必要がある。

一方、ER-002やピフオロンでは、今回の条件ではカビの発育は認められなかった^{注1)}。写真3にER-002についての結果の一例を示す。

表1 樹脂試料のカビ抵抗性試験結果(4週間後)

試料	そのまま室温で保存	100%RH, 29℃で保存	混合孢子懸濁液Aを噴霧後, 100%RH, 29℃で保存	混合孢子懸濁液Bを噴霧後, 100%RH, 29℃で保存
対照(容器のみ)	0	0	1	1
ER-002	0	0	0	0
ピフオロン	0	0	0	0
パラロイドB-72 (溶媒:キシレン)	0	0	0	2
パラロイドB-72 (溶媒:エタノール-水)	0	0	1	2
パラロイドB-72 (溶媒:酢酸エチル)	0	0	2	0
HPC	0	2	0	1

0: 肉眼および顕微鏡下でカビの発育は認められない。

1: 肉眼ではカビの発育が認められないが、顕微鏡下で確認する。

2: 菌系の発育が肉眼で認められるが、発育部分の面積は試料の全面積の25%を超えない。

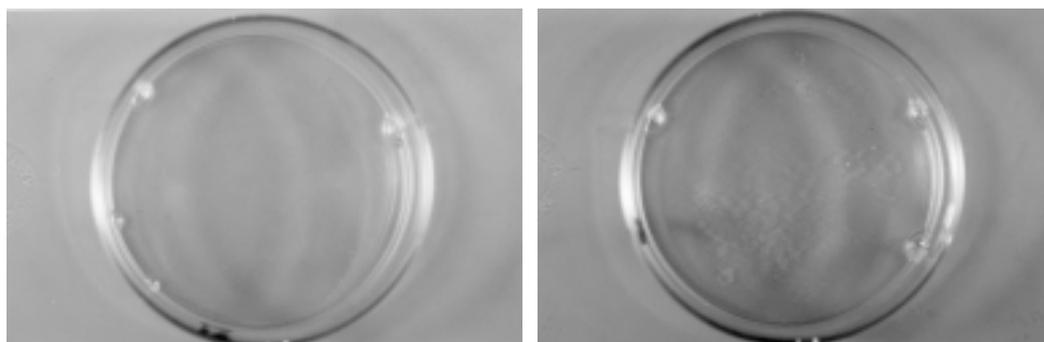


写真2 パラロイドB72(酢酸エチル溶媒)樹脂単体の試験結果の例
左:室温に4週間保存(対照) 右:グループAのカビの混合孢子懸濁液を噴霧後, 29℃, 100%RHで4週間保存

注1) カビが生えにくい理由として防カビ剤などの添加の可能性も考慮する必要があるが、ER-002やピフオロンの製造過程で防カビ剤等が添加されているという情報はない。

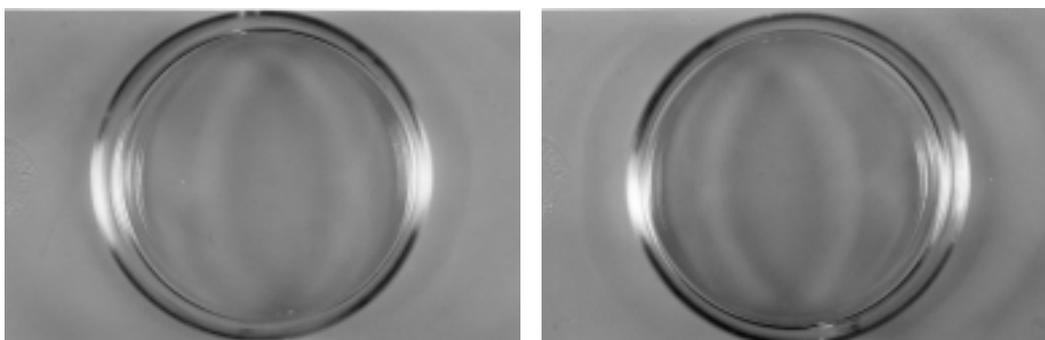


写真3 ER-002樹脂単体の試験結果の例
左：室温に4週間保存（対照） 右：グループAのカビの混合孢子懸濁液を噴霧後，29日，100%RHで4週間保存

3 - 2 . 樹脂を土に含浸させた場合

土に樹脂を含浸させた試料の4週間後の培養結果を表2に示す。

今回の実験条件においては、あまり顕著なカビの増殖はみられていない。パラロイドB-72およびHPCではごくわずかにカビの発育が認められる場合があり、樹脂をかけていない土のみの試料では肉眼でカビの発生がみられる場合もあった。しかし、いずれの場合も、土のなかに含まれている植物の根などの有機物片の上に発生しているカビであり、土の表面全域に生えるようなものではなかった。ER-002、ピフォロンについては、今回の条件ではカビの発育は認められなかった。

表2 土に樹脂をかけた試料のカビ抵抗性試験結果（4週間後）

試料	そのまま室温で保存	100%RH, 29日で保存	混合孢子懸濁液Aを噴霧後, 100%RH, 29日で保存	混合孢子懸濁液Bを噴霧後, 100%RH, 29日で保存
対照（土のみ）	1	1	1	2
ER-002 -土	0	0	0	0
ピフォロン-土	0	0	0	0
パラロイドB-72-土 （溶媒：キシレン）	0	0	0	0
パラロイドB-72-土 （溶媒：エタノール-水）	0	0	0	0
パラロイドB-72-土 （溶媒：酢酸エチル）	0	0	1	0
HPC-土	0	0	0	1

0：肉眼および顕微鏡下でカビの発育は認められない。

1：肉眼ではカビの発育が認められないが、顕微鏡下で確認する。

2：菌糸の発育が肉眼で認められるが、発育部分の面積は試料の全面積の25%を超えない。

4 . 考 察

4 - 1 . カビの種類による相違

今回のカビ抵抗性試験に用いたのは、JIS Z 2911:2000において、プラスチック製品の試験法に使用されるカビ5種類（グループA）と、高松塚古墳、キトラ古墳取り合い部から分離され

たカビ7種類(グループB)の2グループである。JISのプラスチック製品のカビ抵抗性試験で用いられているグループAのカビは、プラスチック製品に比較的発生しやすいものを選んであると考えられるが、古墳石室や取り合い部から分離された菌株7種類(グループB)を用いた場合とでは、やや異なる結果が得られている。こうした菌株による相違は、今後もこのような試験を計画するうえで重要になると考えられる。

しかし、いずれの場合にも、パラロイドB72において、比較的カビが発生しやすい傾向がみられている。パラロイドB72の成分に直接微生物の栄養分になるものが含まれているわけではなく、なぜカビが生えるのかはまだ不明である。不純物の影響、あるいは、カビが樹脂そのものを資化する可能性、そのほか、樹脂表面の水分がカビに利用されやすい状態にあるなど、さまざまな可能性が考えられる。

4 - 2 . キトラ古墳におけるピフォロンの効果

ER-002、ピフォロンについては、今回の条件では、カビの発育はまったく認められなかった。これらを使用した例としては、加曽利貝塚の遺構が成功例として知られている^{5,6)}ほか、別の遺跡においても施工例が増えている。また、2003年にキトラ古墳の発掘に先立ち、小前室の土にカビが大発生した際にも、東京文化財研究所の青木、佐野らがピフォロンの施工をすすめたことによって、カビの発生を抑制できる結果となった⁸⁾。ピフォロンについては、多孔質試料(煉瓦)の施工例について、透水試験、水分特性試験が行なわれており、ピフォロンの施工によって、多孔質試料内の自由水が減少することが示されている⁹⁾。このことが、カビなどの生育のしにくさにも影響を及ぼしているものと推測される。今回のカビ抵抗性試験では、これらの樹脂には相対的にカビが発生しにくいことが示された。

5 . ま と め

本稿では、遺跡などで使用される樹脂何種類かのカビ抵抗性について、おおまかな試験結果を述べたが、今後は、一試験区の試料数を増やして詳細に再現性を見るとともに、他の樹脂についても、より系統的な試験を計画していく予定である。

謝辞

カビ抵抗性試験の実施にあたりまして、(財)日本食品分析センター微生物制御課の、土屋禎氏、前川幸子氏にお世話になりました。記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Nakamura, Y. and Tanishita, S.: Causes and Countermeasures for Fungal Growth on Wooden Sculpture Consolidated with Synthetic Resin, Biodeterioration of Cultural Property 2, Proceedings of the 2nd International Conference on Biodeterioration of Cultural Property (1992, Yokohama) pp.141-149 (1993)
- 2) 木川りか,佐野千絵,三浦定俊:高松塚古墳の微生物調査の歴史と方法,保存科学,43,79-86 (2003)
- 3) 特願平3-42656 (特許登録第2017368号),遺跡・遺構の保存方法
- 4) 特願平3-42657 (特許登録第1952994号),遺跡・遺構の整備復元・保存方法
- 5) 青木繁夫:加曽利貝塚遺構の保存について,貝塚博物館紀要,23,17-30 (1996)
- 6) 関矢健男:加曽利北貝塚貝層断面観察施設の保存処理,貝塚博物館紀要,23,14-16 (1996)

- 7) かび抵抗性試験の方法JIS Z 2911：2000，平成12年2月20日改正，日本規格協会
- 8) 木川りか，佐野千絵，間瀬創，三浦定俊：キトラ古墳前室および石室における菌類調査報告，保存科学，44，印刷中（2005）
- 9) 朽津信明，早川典子：文化財の保存を目的とした煉瓦の樹脂処理効果に関する研究，保存科学，40，35-46（2001）

キーワード：遺跡 (Historic sites)；遺構 (Historic remains)；樹脂 (synthetic resins)；カビ抵抗性試験 (Test for fungus resistance)

Evaluation of Mould Resistance of Various Synthetic Resins Used in Conservation of Historic Sites

Rika KIGAWA, Noriko HAYAKAWA, Noriko YAMAMOTO,
Wataru KAWANOBE, Chie SANO and Shigeo AOKI

Mould resistance of various synthetic resins that have been used for the conservation of historic sites was tested. The synthetic resins tested this time were: Paraloid B-72 (Rohm&Haas) dissolved in xylene, Paraloid B-72 dissolved in 90% vol. ethanol in water, Paraloid B-72 dissolved in ethylacetate, hydroxypropylcellulose (HPC) dissolved in ethanol, ER-002 (C&P) and Vipholon (C&P).

Two kinds of samples were prepared: one was synthetic resins only in a glass dish, and the other was nonsterile soil to whose surface synthetic resins were applied. Also two kinds of mixed spore solutions were prepared for 5 fungi which are used in tests for fungus resistance of plastic products (JIS Z 2911:2000) (group A) and 7 fungi isolated from inside or around ancient tombs, Takamatsuzuka and Kitora (group B).

Each mixed spore solution was applied onto the samples and kept at 29°C at 100%RH for 4 weeks. Also as a negative control group, samples were kept at room temperature for 4 weeks, while as another control group, other samples were kept at 29°C at 100%RH for 4 weeks without spraying spore solutions. Surfaces of the samples were observed by eyes and under microscope at intervals of one week.

Growth of moulds was observed on some samples of Paraloid B-72 and hydroxypropylcellulose (HPC). Mould growth was most obvious on Paraloid B-72 samples. On the other hand, mould was not observed on samples of ER-002 and Bifolon.