

〔報告〕キトラ古墳保護覆屋内の環境について (3) —カビ点検報告記録の解析—

佐野 千絵・犬塚 将英・間瀬 創・木川 りか・吉田 直人
森井 順之・加藤 雅人・降幡 順子・石崎 武志・三浦 定俊

1. はじめに

キトラ古墳壁画の保存活動は、『特別史跡キトラ古墳の保存・活用等に関する調査研究委員会』^{注1}を通して決定される。キトラ古墳壁画の調査や管理・壁画処置については一括して独立行政法人文化財研究所が受託しており、手法の適否や手順について検討し、文化庁の了解のもと各種作業を実施している。また得られた成果についてはすみやかに公表^{1,2)}している。

本報告では主に2007年のキトラ古墳保護覆屋内の環境制御状況を報告する。

2. 保護覆屋中の環境制御と監視

図1に2003年8月末引き渡しの保護覆屋の平面概略図を示す。環境ステーションの設置は2003年11月末、測定項目は石室内の温度、相対湿度、炭酸ガス濃度、小前室内の温度、相対湿度、炭酸ガス濃度、地中温度、墳丘の異なった場所や深さの地中温度、土壌水分量、墳丘上の風向、風速、雨量、日照量である(図2)。測定したデータは1時間ごとに文化財研究所(東京, 奈良)に転送され、常時監視できる。

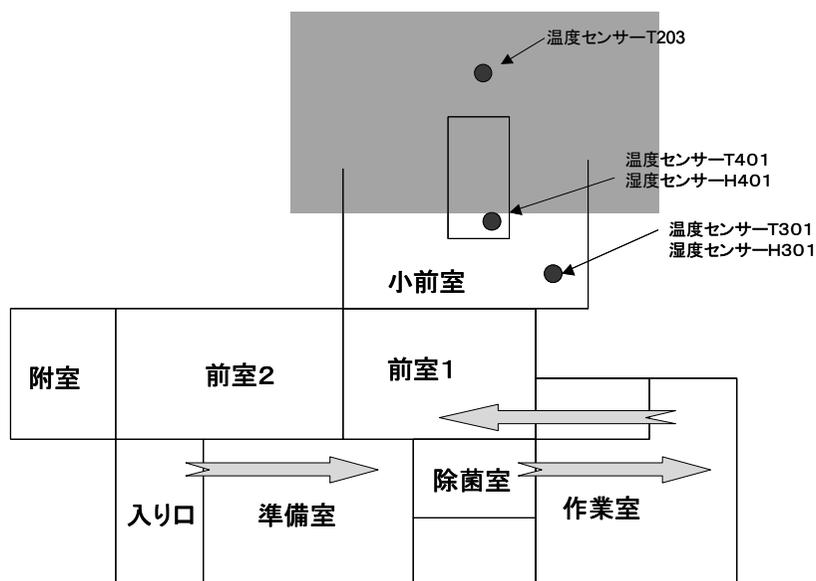


図1 仮設キトラ古墳保護施設 2階部分間取り

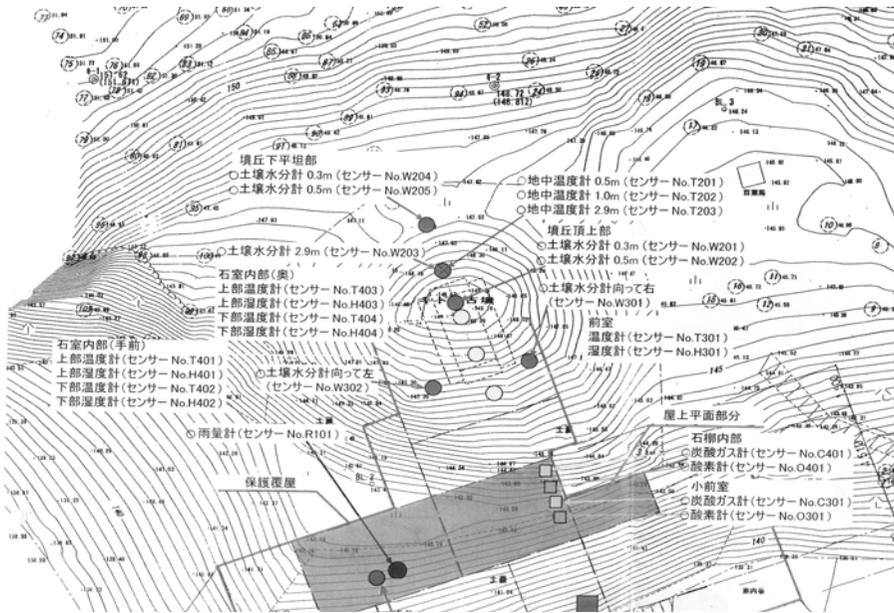


図2 センサー設置場所

3. 温度湿度・土壤水分および雨量の制御状況

図3～6に2004年発掘以降の環境ステーション出力を基にした月平均温度，月平均相対湿度，月別降雨量，月平均土壤水分量を示す。エラーバーは各月の標準偏差である。

3-1. 温度・相対湿度

図3の通り，地温は，外気温に対して約2ヶ月遅れで追隨している。当初は地中にあった状態を再現するために石室内温度が地温とほぼ等しくなるように空調系温度を設定していたが，小前室でのカビ繁殖を抑制するため，2004年9月末から石室内温度より小前室温度を約3℃低く設定してカビの繁殖速度を下げるように制御した。空調系については，周辺地域への落雷による停電等の一時的な中断を除き，2005年からはほぼ連続で運転している（2006年2月には一時的に1ヶ月間空調を停止した）。

今年度は，外気温，地温等の推移は例年と大差なく，それぞれ最高温度が8月，10月に見られたが，その温度は昨年よりやや高い。特に石室内温度の下降が遅れて11月に最高温度となり，微生物活動に有利な状況が石室内で続いている。しかし小前室温度とはすでに3℃差がついており，これ以上，空調設定温度を下げることは石室入口

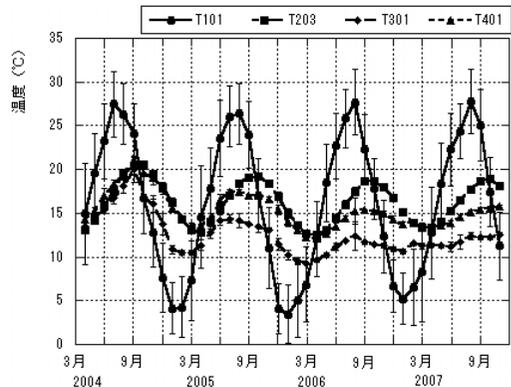


図3 温度推移 T101:外気 T203:地温 T301:小前室 T401:石室内 (詳細位置は図2参照)

近傍の結露量を増加させてバクテリアの活動を活発にする上、侵入口近傍の漆喰の乾燥剥落を招くおそれがあり、小前室温度を下げることで石室内温度を下げる手法には限界があり、推移を見守っている状況である。

相対湿度(図4)については、石室内は95%以上、小前室は90%以上という高湿度に保たれている。相対湿度センサーを株式会社ティーアンドエフ社製小型温室度センサーHD9009TR II-5に変え、その後、不具合は生じていない。

なお落雷のために、空調系が6月29日夕方停止(復旧7月2日)があった。このため、前室2で壁・パネル系にカビが発生し、8月1日に緊急的な除菌清掃、8月23日にイカリ消毒株式会社委託で除菌清掃を行い、施設を清浄な状況に復旧させた。また、猛暑の影響で空調系が制御範囲外となり自動停止があった(8月9日、10日、20日)。8月23日に温度調整範囲を $\pm 2^{\circ}\text{C}$ から $\pm 5^{\circ}\text{C}$ に変更(東熱)することでこの現象は起きなくなった。そのほか、7月24日には機械室での水漏れ(修理、東熱、7月25~26日)がある等、設置から5年を経た施設設備等の故障頻度が上がってきており、諸設備の更新などが必要になってきたものと思われる。

その他の小前室内環境管理のための工事としては、環境ステーションの保守はケージーエンジニアリング社に委託して8月23~24日で行った。小前室結露受けパンからの結露水の落下対策のため、結露受けパンの断熱増強・結露対策工事を9月13~14日に、小前室内結露対策としてのポリシロキサン樹脂の追加撒布を9月13日におこなった。

3-2. 土壌水分量と降雨量

石室内環境を制御するためには突発的な水の流入を防ぎ、定常的な水分や湿気の移動を監視する必要があると考えている。土

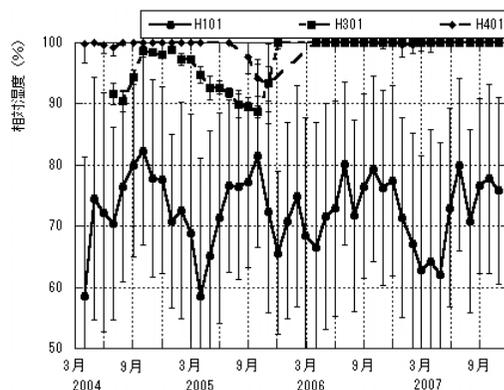


図4 相対湿度推移 H101:外気 H301:小前室 H401:石室内

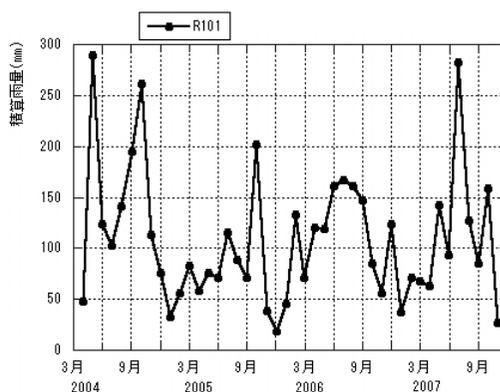


図5 雨量推移

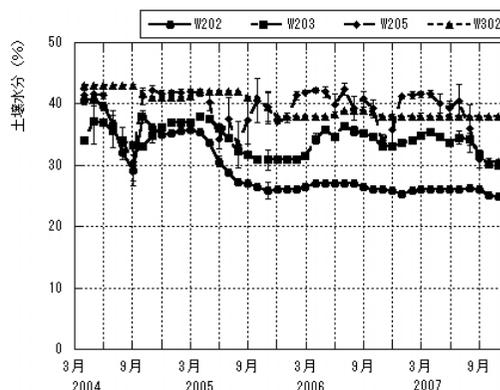


図6 土壌水分量推移(詳細位置は図2参照)
W202: 墳丘頂下0.5m深さ W203: 墳丘北側傾斜面2.9m深さ
W205: 墳丘北側裾0.5m深さ W302: 小前室内墳丘西側

壤水分計の動きとしては、石室背面2.9mに設置されている土壤水分計W203が雨量に対して追従するようになったところが今年度の特徴であるが（図5，6），その量は5%程度であり，特に保存環境に大きな影響がある状況ではない。浅く0.3mに埋設された土壤水分計W205に比べてやや遅れをもって水分量%が高くなっていることから，いくらか遠い位置からの水の伝達が見られるようになったものと解釈している。

外で降雨があった1～2日後に体感的に石室内がしっとりするようになったのが今年度の特徴である。特に6月25日には小前室内西コンクリート梁に，7月17日には小前室内 東西コンクリート梁と墳丘西側版築層に漏水痕が観察された。いずれも墳丘上の遮水シートには目立った変化はなく，水路はいまだ特定されていない。9月14日には墳丘上の遮水シートの局所的な増強を行った。

4. 施設の清浄度管理

保存施設内については，浮遊菌調査を約2回/月で行い，菌種と汚染状況の把握を行っている（図7，8）。昨年度までの浮遊菌量推移については報告済み²⁾であるが，浮遊菌量は季節変化などの影響もあるため，傾向を把握し易いよう再録する。昨年10月の施設内除菌清掃以降しばらくの間は，施設内の浮遊菌量は少量となっていた。しかし，8月下旬からの石室内の微生物汚染増大に伴い，石室内の落下菌量も増加している。菌種としては，全般的にペニシリウム属が多く検出されている。11年半ばには多量の浮遊菌が通路で検出され，壁等の汚染が疑われたため施設の床・壁・天井に対して除菌清掃（主に塩化ベンザルコニウム1000ppm使用）を行った（2007年11月27日）。この作業で一時的に通路や前室の浮遊菌量は下がったが，再び上昇し微生物繁殖に有利な状況が続いている。また小前室の浮遊菌量は相変わらずやや高めに維持されており，監視・すみやかな対応を行っている。

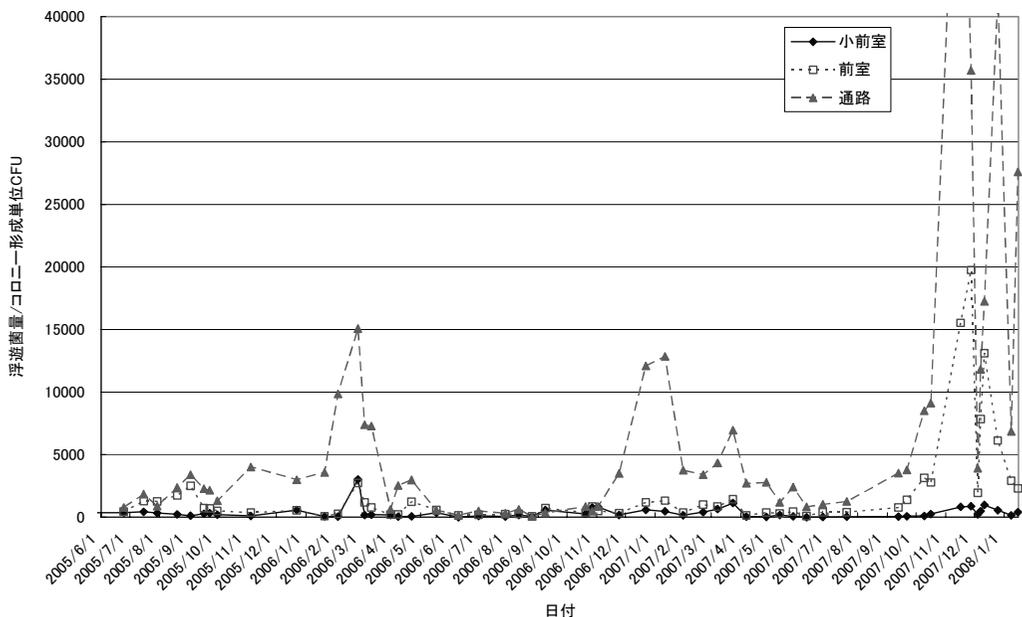


図7 浮遊菌量推移

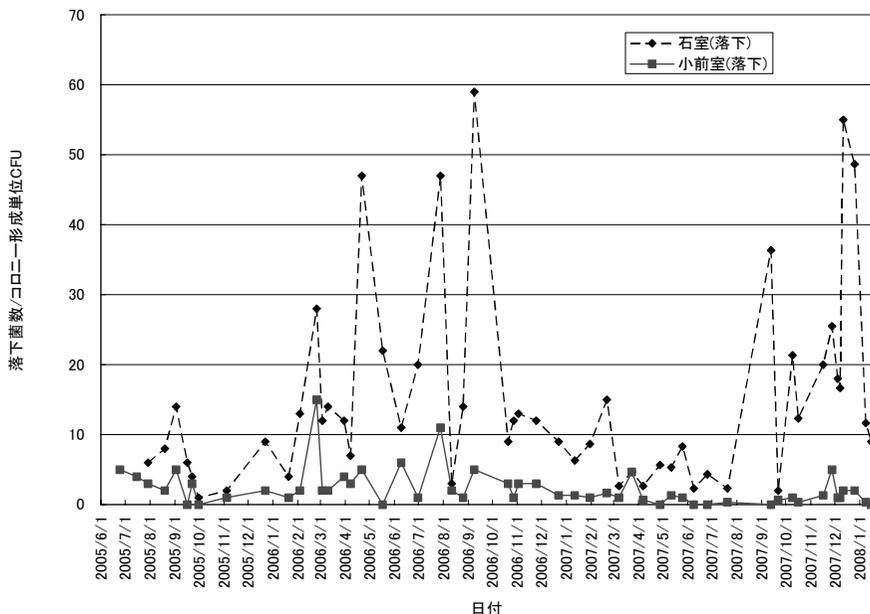


図8 落下菌量推移

8月末に石室内で臭気が発生し、「生ゴミのような」「漬け物のような」「お寿司やさんのような」と各人で表現の異なる状況であったため、総合的な石室内大気分析を実施した。室内環境一般で見られるガス類については、開封前調査も担当した株式会社島津総合分析試験センターへの委託で石室内大気成分の定量分析をおこなった(2007年10月18日)。クロスチェックのため、当所も分析に参加した。石室内大気成分試料採取方法を図9に、定量分析結果を表1、

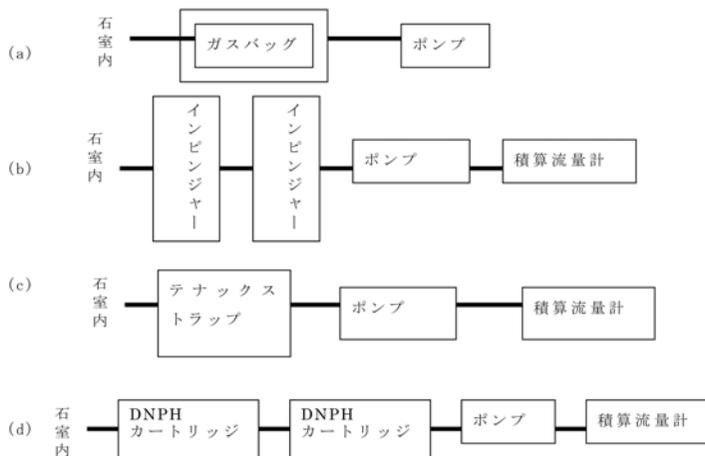


図9 試料採取方法概要

- (a) ガスバッグ採取 二酸化炭素・酸素・窒素・メタン
- (b) インピンジャー採取 アンモニア, 有機酸
- (c) 揮発性有機化合物
- (d) アルデヒド類

2³⁾に示す。また一般的に悪臭物質は微量で定量は難しいため、奈良女子大学竹内孝江准教授の協力を得て吸着特性の異なるマイクロ固層抽出ファイバー4種を静置する方法で臭い物質を捕集しての定性分析もおこなったが、その結果については検討中であり本報では報告しない。大気の定量分析結果から、特に臭気物質と想定される化学物質は検出されなかった。臭気についてはいくつかの微生物の代謝で生じる可能性もあり、石室内の臭気として定性分析で検出されたガス等との比較検討を今後実施する予定である。

表1 石室内大気測定結果 (2007年10月18日)

| 成分名 | 定量結果 | 定量下限値 |
|-----------------|------------|-----------|
| CO ₂ | 420ppm | |
| O ₂ | 20.8% | |
| N ₂ | 77.8% | |
| CH ₄ | 1.71ppm | |
| NH ₃ | <0.12ppm | 0.12ppm |
| ギ酸 | <0.16ppm | 0.16ppm |
| 酢酸 | <0.66ppm | 0.66ppm |
| リンゴ酸 | <0.47ppm | 0.47ppm |
| コハク酸 | <0.53ppm | 0.53ppm |
| 乳酸 | <1.2ppm | 1.2ppm |
| 酪酸 | <2.0ppm | 2.0ppm |
| ホルムアルデヒド | 0.0088ppm | 0.0014ppm |
| アセトアルデヒド | 0.0817ppm | 0.0018ppm |
| プロピオンアルデヒド | <0.0017ppm | 0.0017ppm |
| イソブチルアルデヒド | <0.0019ppm | 0.0019ppm |
| イソバレールアルデヒド | <0.0028ppm | 0.0028ppm |
| n-バレールアルデヒド | <0.0028ppm | 0.0028ppm |

表2 石室内大気中の揮発性有機化合物のGCMS定性結果および簡易定量^{注2}結果

| 成分名 | 構造式 | 簡易定量結果 ppb(v/v) |
|--------------------------|---|-----------------|
| Acetaldehyde | CH ₃ CHO | 18.0 |
| Ethanol | C ₂ H ₅ OH | 9141.0 |
| Acetonitrile | CH ₃ CN | 33.6 |
| Acetone | CH ₃ COCH ₃ | 114.1 |
| Isopropyl alcohol | CCHOH | 29.3 |
| Freon 141 | CH ₃ CHCl ₂ F | 0.8 |
| Formic acid | HCOOH | 14.7 |
| Formic acid, ethyl ester | HCOOC ₂ H ₅ | 0.6 |
| 1,3-pentadiene | CH ₂ =CHCH=CHCH ₃ | 0.5 |

| | | |
|------------------------|---|------|
| 1-propanol | 1-C ₃ H ₇ OH | 0.8 |
| Acetic acid | CH ₃ COOCH ₃ | 79.7 |
| 2-butanone | CH ₃ COC ₂ H ₅ | 1.8 |
| Ethyl acetate | CH ₃ COOC ₂ H ₅ | 0.9 |
| Hexane | n-C ₆ H ₁₄ | 0.4 |
| 1-butanol | 1-C ₄ H ₉ OH | 0.4 |
| Benzene | C ₆ H ₆ | 0.2 |
| Hexane, 2-methyl | (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ | 0.5 |
| Hexane, 3-methyl | CH ₃ CH ₂ C(CH ₃)HCH ₂ CH ₂ CH ₃ | 0.5 |
| Trichloroethylene | Cl ₂ C=CCl ₂ | 0.5 |
| Cyclohexane, methyl | C ₆ H ₁₁ CH ₃ | 0.3 |
| Toluene | C ₆ H ₅ CH ₃ | 4.9 |
| Hexanal | C ₆ H ₁₁ CHO | 0.6 |
| Ethylbenzene | C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃ | 0.3 |
| m,p-xylene | C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ | 0.5 |
| Styrene | C ₆ H ₅ CH=CH ₂ | 0.2 |
| o-xylene | C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ | 0.1 |
| Nonanal | C ₈ H ₁₇ CHO | 0.7 |
| Benzenecarboxylic acid | C ₆ H ₅ COOH | 0.7 |

臭気の発生源が微生物由来の可能性もあり、その可能性を検討するため、小前室・前室の微生物を採取して汚染状況について情報を得た。微生物試料採取は滅菌綿棒で、2007年10月1日に行った。採取地点は、小前室内閉塞石表面（上方・下方）2点、天井石南端中央1点、東コンクリート壁1点、前室 天井給気ダクト表面1点、通路 南コンクリート壁1点で、いずれの場所にも目視でカビ等の発生はなかった。培養・分離同定^{注3}については奈良女子大学鈴木孝仁教授・岩口伸一准教授の協力を得た。属レベルでの分離結果を表3に示す。

表3 分離結果と臭気発生の可能性

| 試料採取位置 | | 分離菌株 | 備考/集落の色, 臭いほか |
|-------------|-------|--|--|
| 小 前 室 | 閉塞石上方 | <i>Trichoderma</i> 属 <i>Acremonium</i> 属 <i>Lecanicillium</i> 属 <i>Bacillus</i> 属 | 白色, 橙色 表面白色, 裏面淡褐色 ピラジン, アンモニア, 吉草酸臭 |
| | 閉塞石下方 | <i>Penicillium</i> 属 <i>Fusarium</i> 属 <i>Acremonium</i> 属 <i>Dissophora</i> 属 <i>Pseudomonas</i> 属 <i>Microbacterium</i> 属 | 多種類 表面白色, 裏面赤褐色~茶褐色 白色, 橙色 灰白色 アンモニア, アルデヒド臭 |

| | | | |
|----|----------|----------------------|----------|
| 小 | 閉塞石下方 | <i>Xanthomonas</i> 属 | 植物の腐った臭い |
| | | 酵母 | |
| 前 | 天井石南端 | <i>Penicillium</i> 属 | |
| | | 酵母 | |
| 室 | 東コンクリート壁 | <i>Trichoderma</i> 属 | 白色, 橙色 |
| | | <i>Acremonium</i> 属 | |
| | | <i>Penicillium</i> 属 | |
| 前室 | ダクト | <i>Penicillium</i> 属 | 多種類 |
| 通路 | 南壁 | <i>Penicillium</i> 属 | 多種類 |

5. カビ点検報告の記載内容と解析

2006年6月より点検当日に文化庁文化財部記念物課にカビ被害状況について報告するシステムとなり、その報告を受けて文化庁が整理し、すみやかに報道に結果を公開している。その報告の項目は以下のとおりである。

点検の開始時刻・終了時刻（侵入口の蓋を開閉した時刻）、点検者名、石室内温湿度（開始時・終了時）などの基礎的な情報のほか、カビの発生状況については詳細に場所（場所記号、漆喰・泥・石のどこに生えているか）、色・形状、大きさ、個数とその処置法について報告する。また漆喰面にある穴の数が特段増えていないか、バイオフィーム（ゲル状物質）が著しく増えていないか、虫類の侵入等はないか、などの報告項目を設けている。その他として、特段記載すべきことがあれば報告するようになっており、例えば、2007年9月13日には、小前室墳丘東側コンクリート壁近傍でタケノコが顔を出して折り取ったことなどが書き込まれている。

報告中では、カビはコロニーそれぞれの外見の特徴から「黒粒」「黒スス」「白トゲ（白イガ）」「白綿」「緑綿」「緑粉」などと呼ばれている。点検作業者は修復作業者であり、目視であるいはルーペを使つての石室内での観察をもとに報告しているため、外見上の特徴しかわからない。これらの形状についての呼称は、点検を重ねるに連れて徐々に呼称として定着していったもので、報告開始の初期においては点検者により表現や記載に相違があったものを、作業者間ですりあわせて統一していったものである。

おおよその傾向として、「黒粒」は担子菌類、「黒スス」は黒いアクレモニウム属、「白トゲ」はフィアロセファラ属、「緑粉」は分生子をつけているペニシリウム属を指すと、いくつかについてはその書き込みだけでどんなカビ等が主として繁殖しているか、およそ検討がつく。「白綿」についてはその後、ペニシリウム属やトリコデルマ属等、さまざまな属のカビに育っていき、分生子を作るまでその種類はわからず、未成熟の多種類が混ざっている状態を示す記述である。いずれの被害場所も、実際にサンプリングして分離すると細菌・カビ等が多種類分離でき、コロニーの見た目から汚染の程度はわからない。

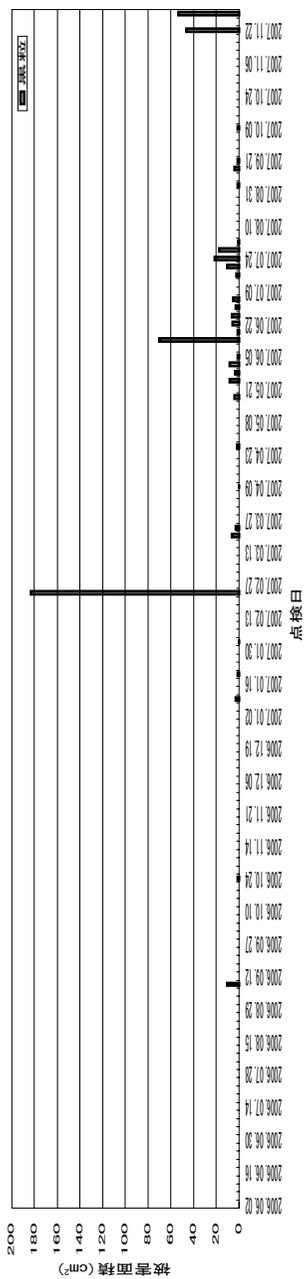
以下に2006年6月の文化庁への報告開始以降2007年11月末までのカビ点検結果を、コロニーの外見的特徴ごとに各壁について整理し、被害面積について図示する（図10～15）。縦軸の数値が各図ごとに大きく異なることに注意しながらご覧いただきたい。白トゲについては基質が石の場合に繁殖していることが多く、繁殖事例が少ないため図は省略した。

まず東壁（図10）の被害については、2007年3月頃に「白綿」や「黒粒」などの被害がいくらか出たのみで、比較的穏やかな状況にあることがわかる。北壁（図11）での被害も、2006年

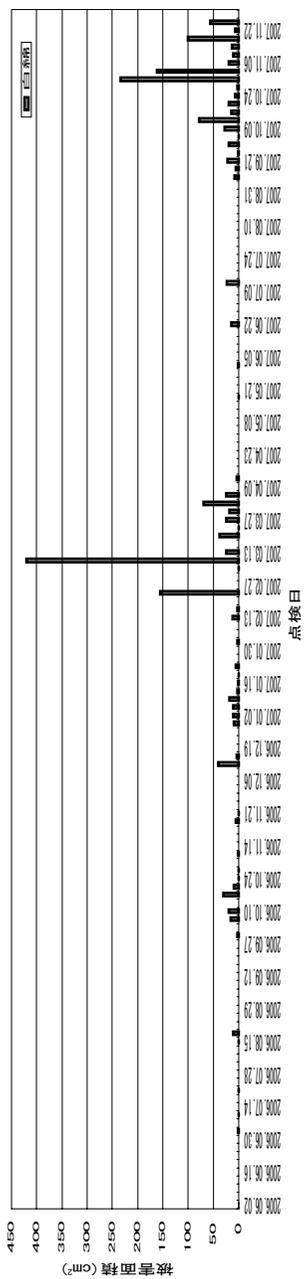
に「白綿」「黒粒」が突発的にあるだけで、連続した被害進行は特に見受けられない。これに対して西壁(図12)では「白綿」,「黒スス」の大き目の被害面積報告が続いており、特に「黒スス」は生産する分生子量が多いために被害が拡大しやすい傾向にあることから、十分な注意が必要な状況にあることがわかる。南壁(図13)では2006年6月での被害報告が顕著に連続してあった他には、特に被害が進行拡大している様子はない。天井(図14)は「黒粒」「白綿」「黒スス」の被害面積が多く、特に「黒スス」の被害拡大に注意が必要であることがわかる。床(図15)は2007年度以降に報告例が増えてきており、特に「白綿」「緑粉」の繁殖範囲と連続しての被害発生に注意を払っている。「緑粉」は十分に生育の進んだペニシリウム属であり、その生育の早さが被害拡大を進めていると考えられる。繰り返しホルマリン-エタノール(1:9)溶液を塗布して殺菌するなどの処置を進めているが、毎週塗布しているがうまく根絶できていない。

カビを捕食するダニやトビムシなどの石室内への侵入数をまとめた図16,カビ被害総面積を時系列に並べたものが図17,点検開始時・終了時の石室内温度記録をプロットしたものが図18である。昨年のダニ等の侵入数に比べて今年度の侵入数は多く(図16),カビ等エサが豊富な状態にあることが見て取れる。総被害面積(図17)が激増した10月以降にダニ等の侵入数が増え、小動物による汚染拡大が被害を抑制しにくい原因となっていると推定される。石室内温度については、2006年6月に比べて2007年6月は約1℃上昇しており(図18),カビ繁殖に対してはこの温度影響も大きいと考えている。2007年10月以降は例年のように高温で安定した時期に入り、ダニ等小動物はかなり短期間で世代更新が繰り返しているものと推測される。

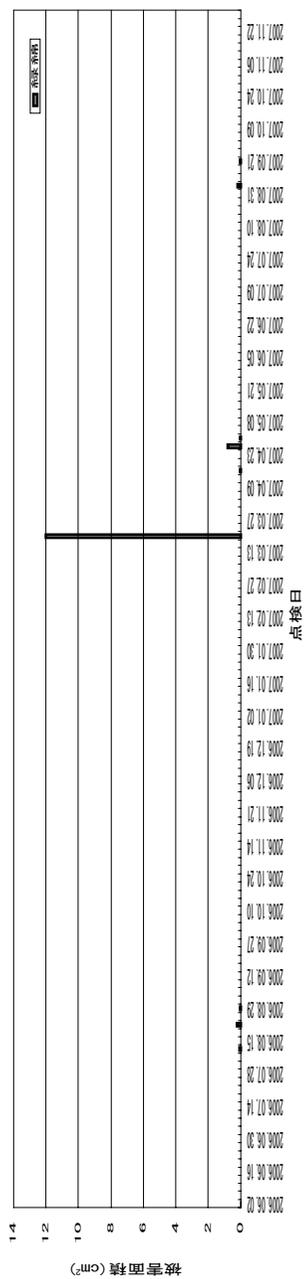
各壁および総被害面積について表4にまとめる。また各壁の被害面積推移を図19に示す。東壁,北壁については100cm²程度のカビ繁殖が繰り返し起こっていることがわかる。これに対して西壁,天井,床については2007年10月以降の繁殖が顕著であることがわかる。被害面積を増大させている主たる要因は床の「白綿」「緑粉」であり、この抑制が被害を減速させる鍵になっていると考えている。11月末時点でカビ被害面積は減少傾向が見られるようになり、石室内はやや落ち着きを取り戻した。



☒10-1



☒10-2



☒10-3

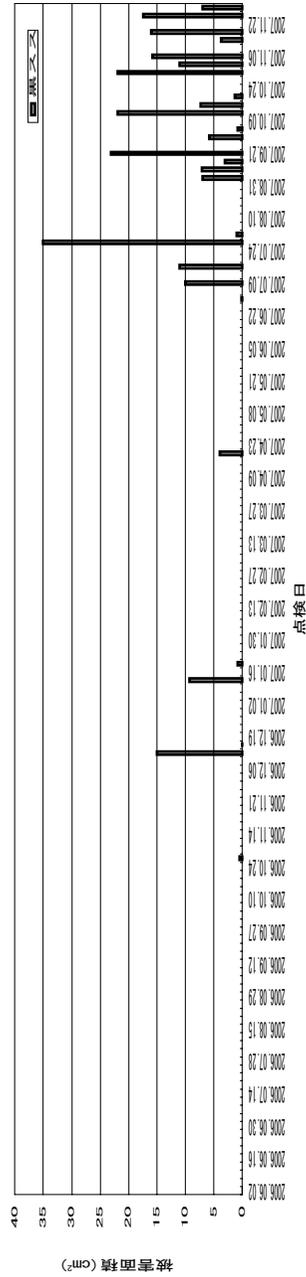


図10-4

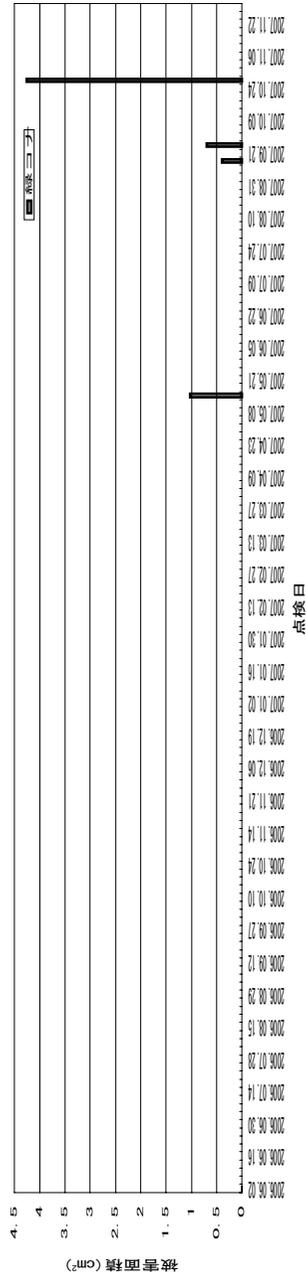
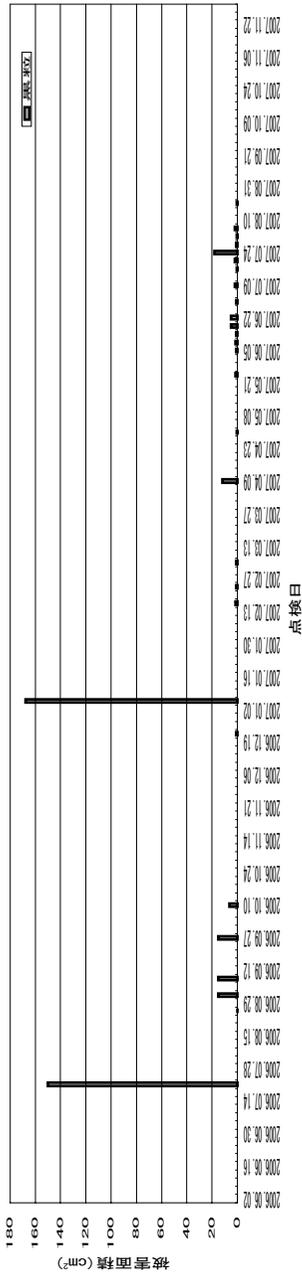
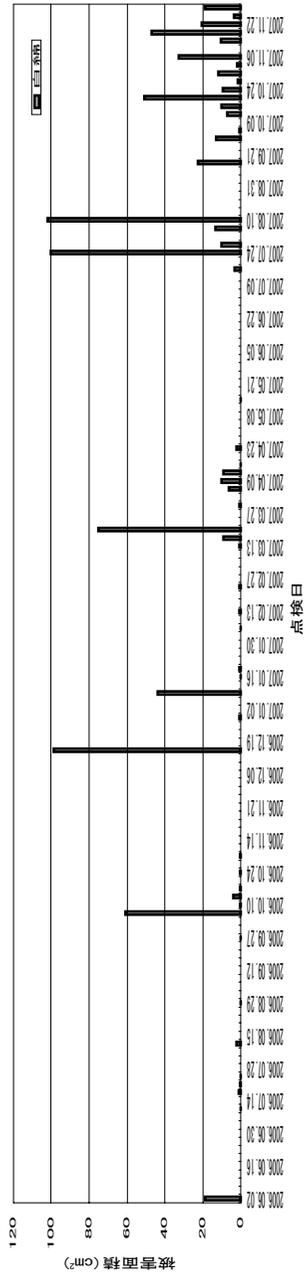


図10-5

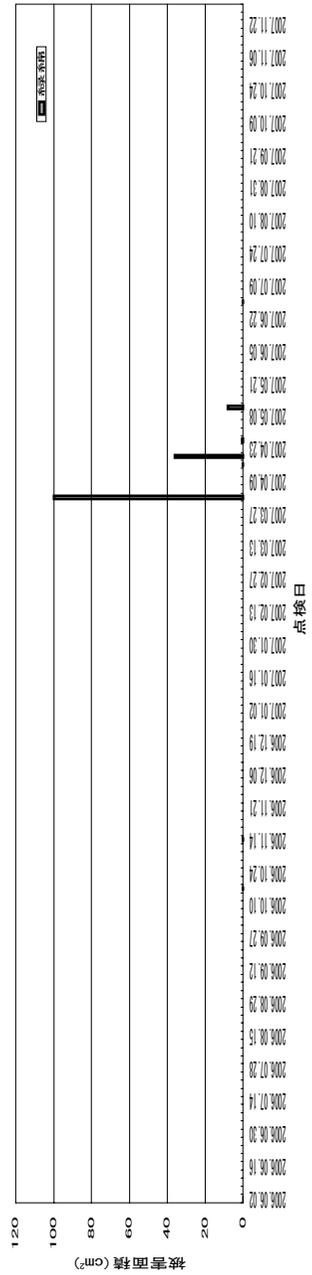
図10 東壁の被害面積推移
 -1: 「黒粒」 -2: 「白綿」 -3: 「緑綿」 -4: 「黒スス」 -5: 「緑コナ」



☒ 11-1



☒ 11-2



☒ 11-3

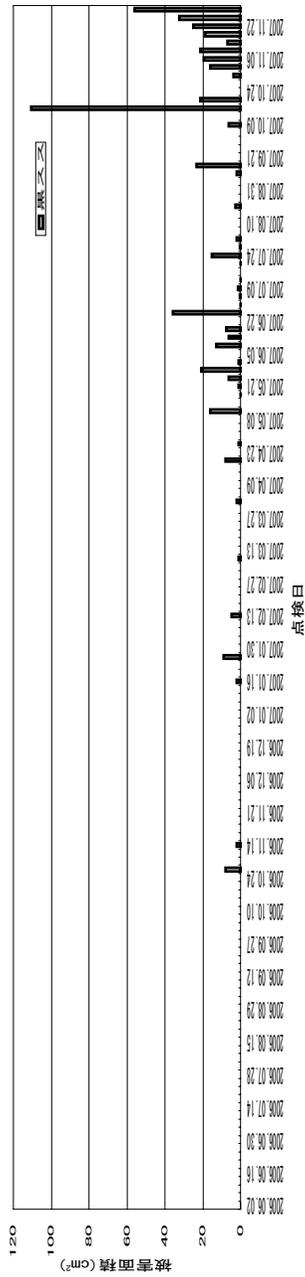


図11-4

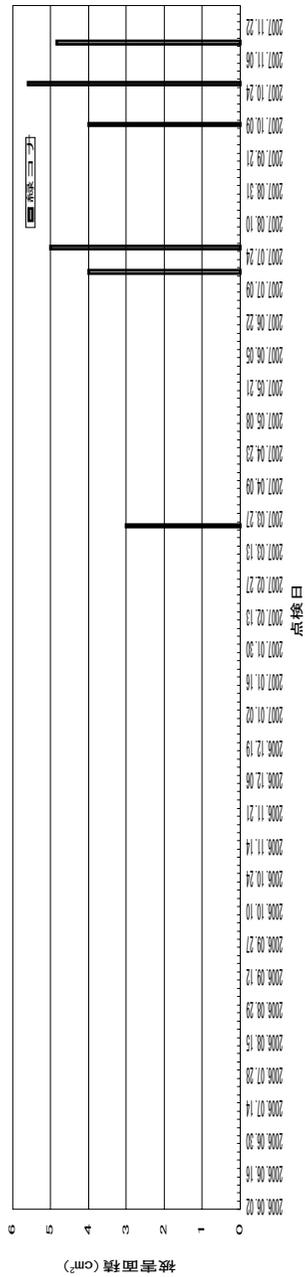
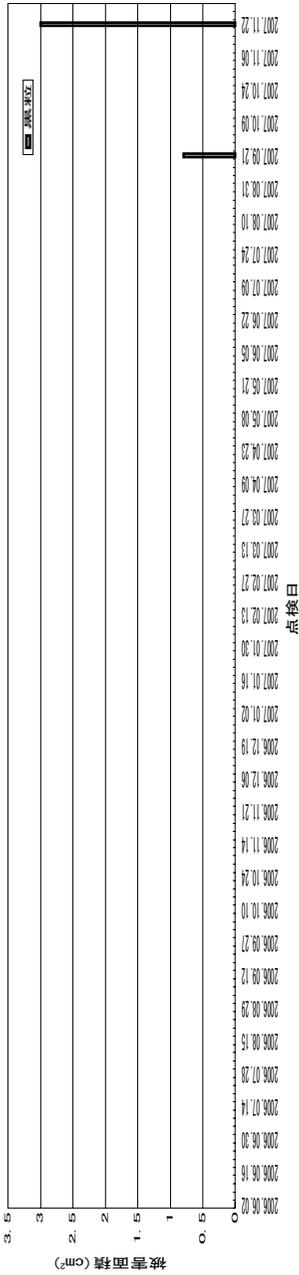
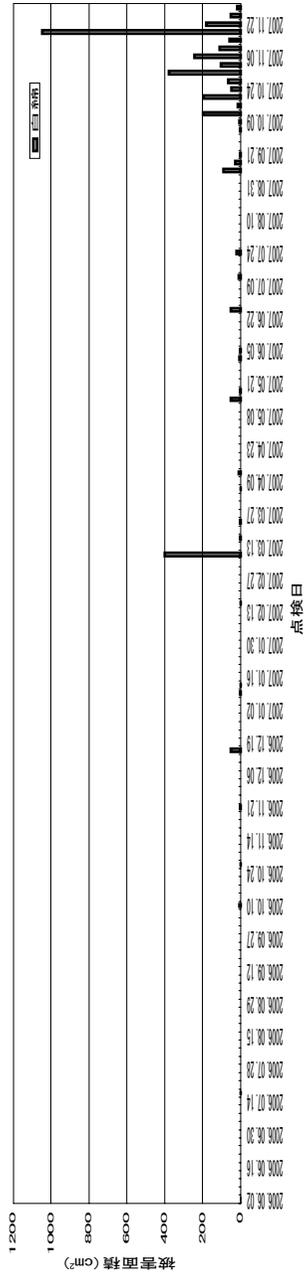


図11-5

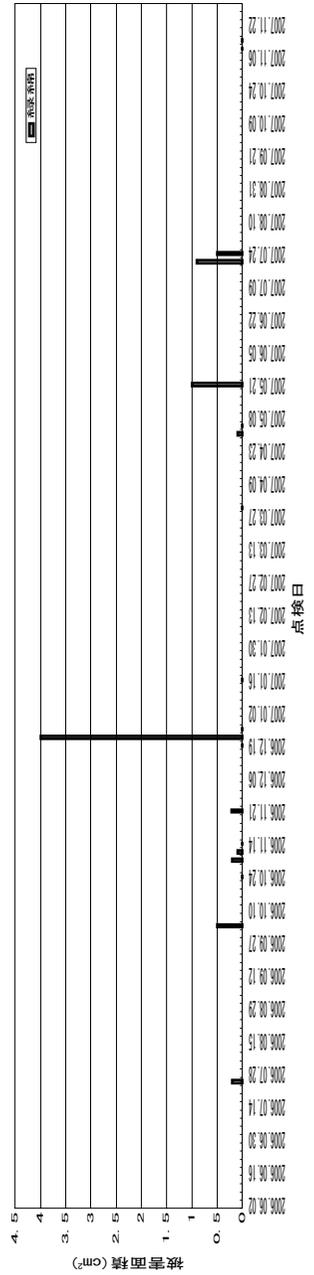
図11 北壁の被害面積推移
 -1: 「黒粒」 -2: 「白綿」 -3: 「緑綿」 -4: 「黒スス」 -5: 「緑コナ」



☒12-1



☒12-2



☒12-3

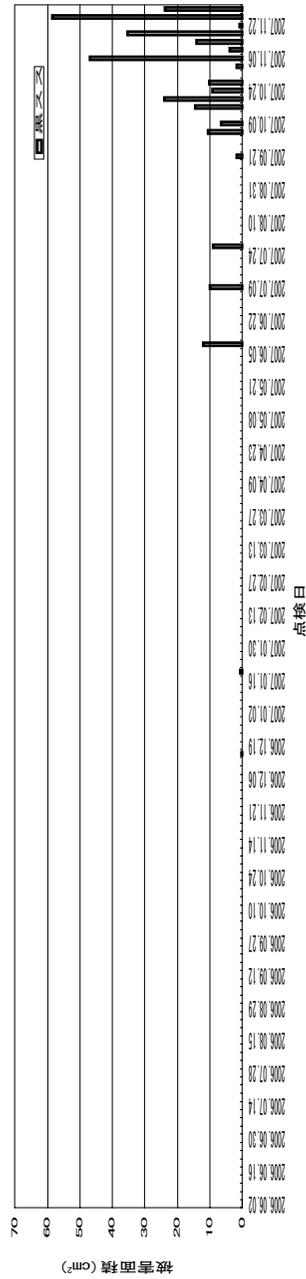


図12-4

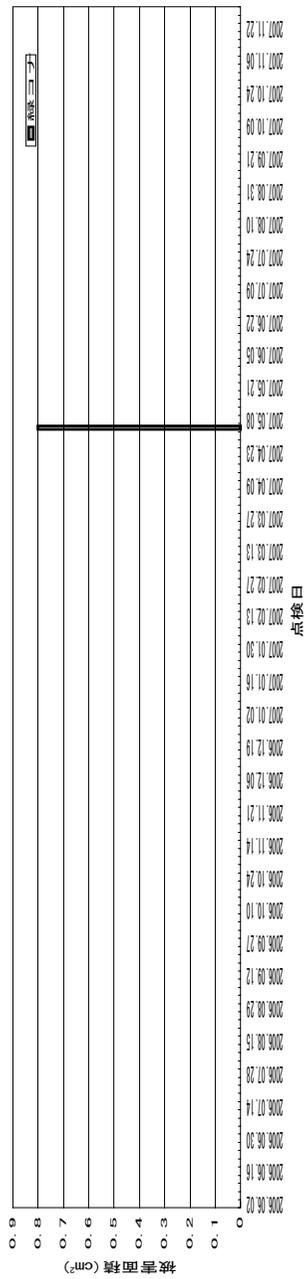


図12-5

図12 西壁の被害面積推移
 -1: 「黒粒」 -2: 「白綿」 -3: 「緑綿」 -4: 「黒スス」 -5: 「緑コナ」

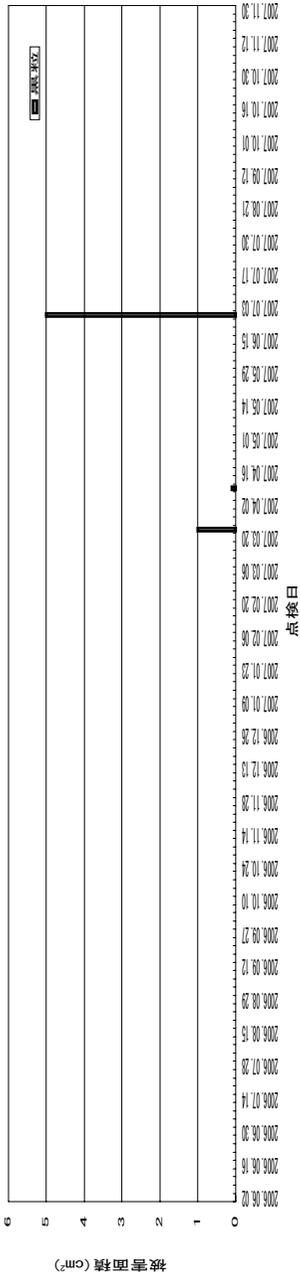


図13-1

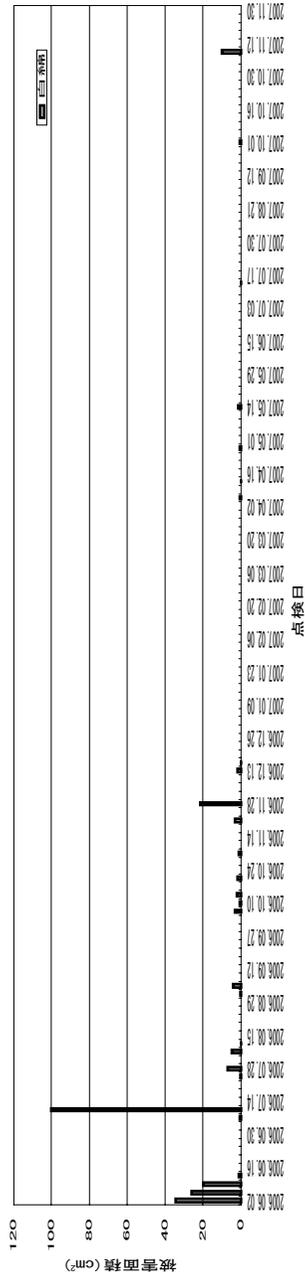


図13-2

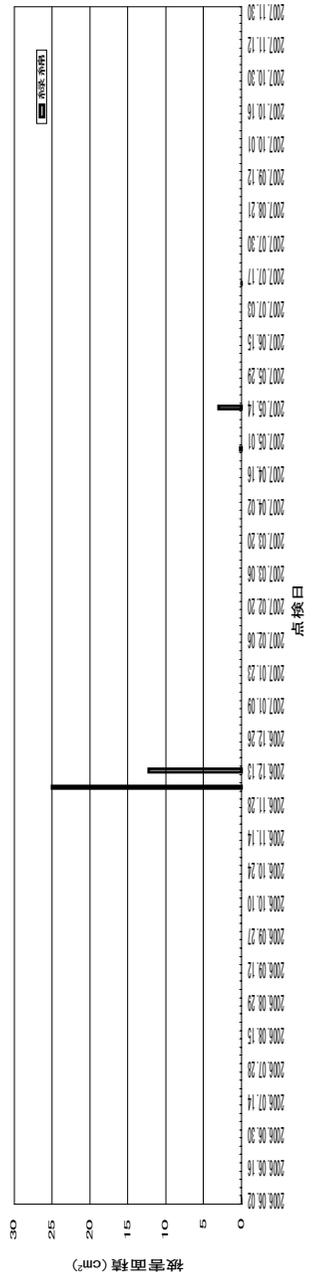


図13-3

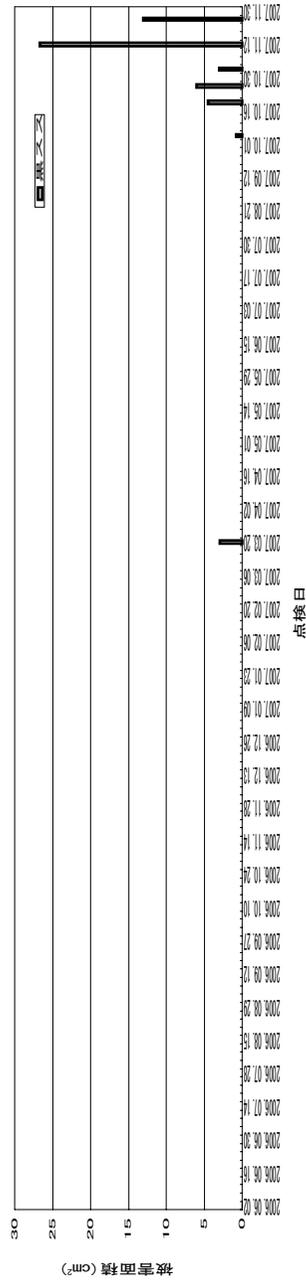


図13-4

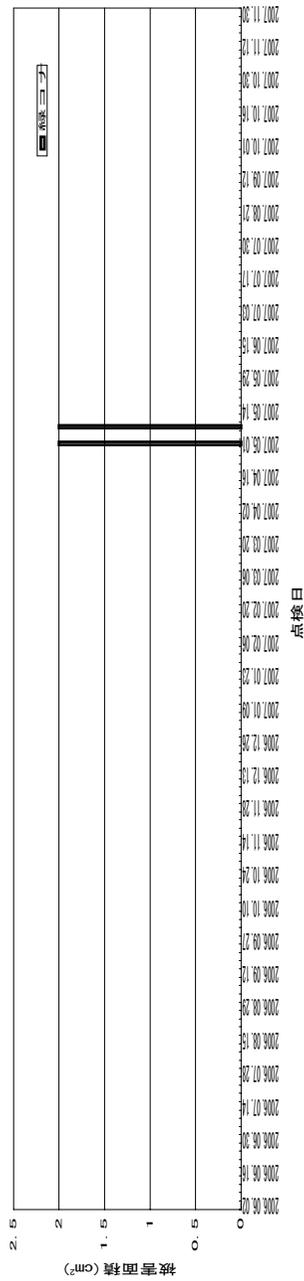


図13-5

図13 南壁の被害面積推移
 -1: 「黒粒」 -2: 「白綿」 -3: 「緑綿」 -4: 「黒スス」 -5: 「緑コナ」

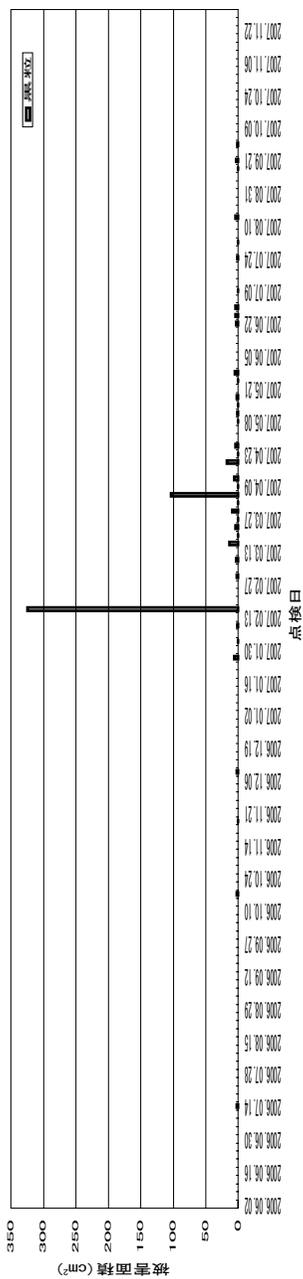


図14-1

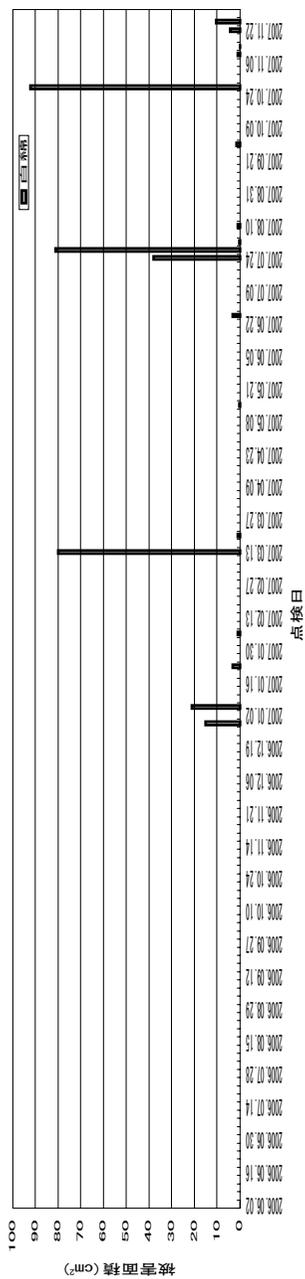


図14-2

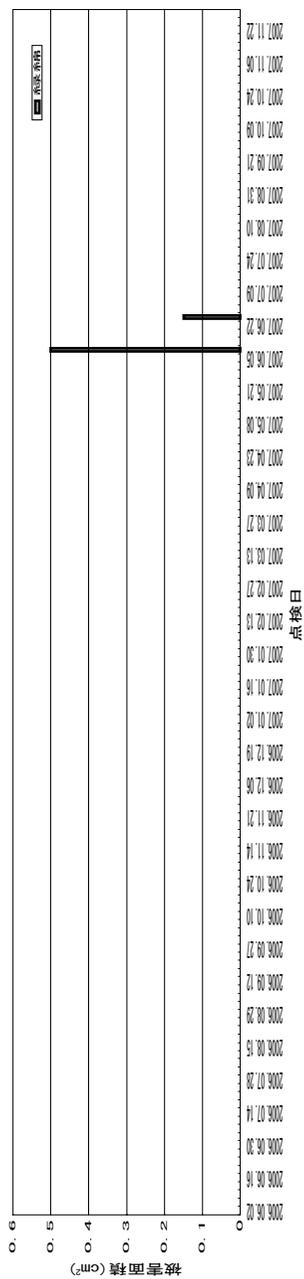


図14-3

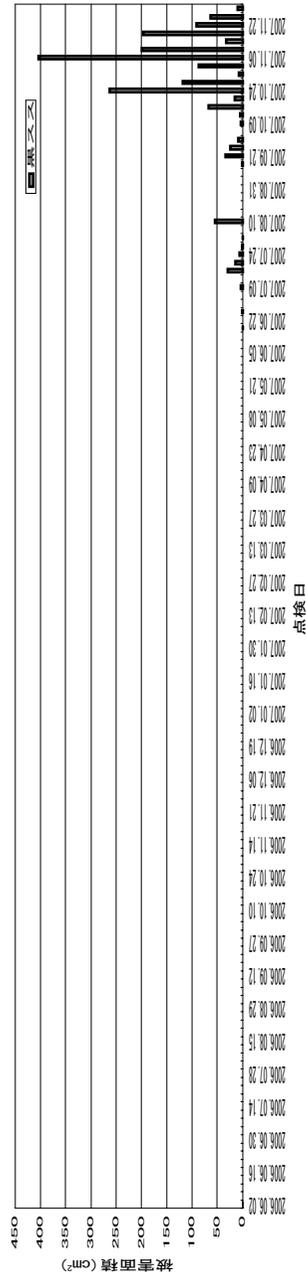


図14-4

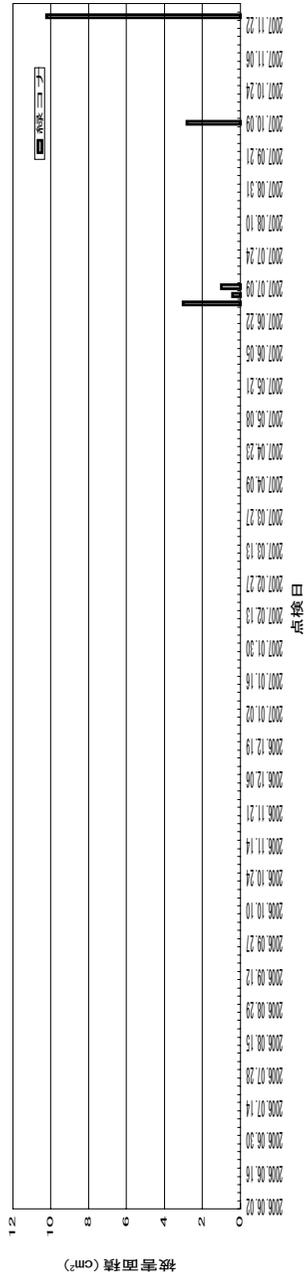
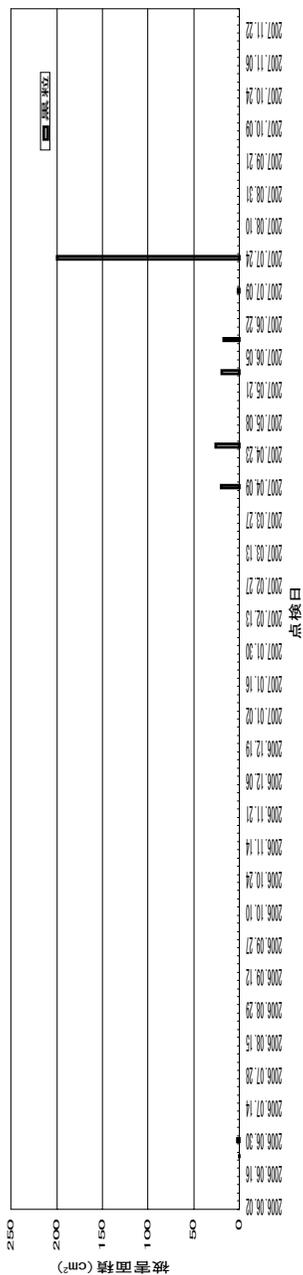
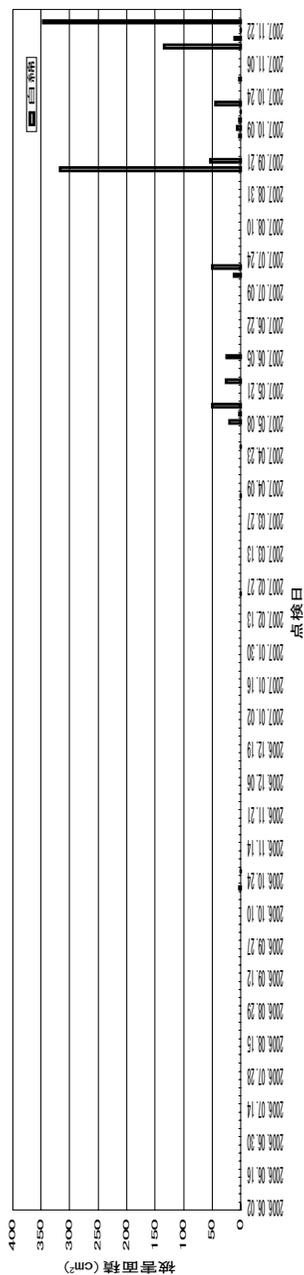


図14-5

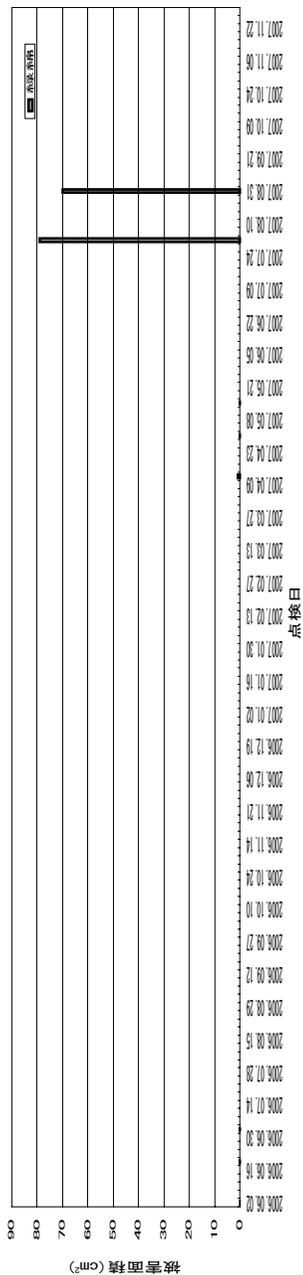
図14 天井の被害面積推移
 -1: 「黒粒」 -2: 「白綿」 -3: 「緑綿」 -4: 「黒スス」 -5: 「緑コナ」



☒15-1



☒15-2



☒15-3

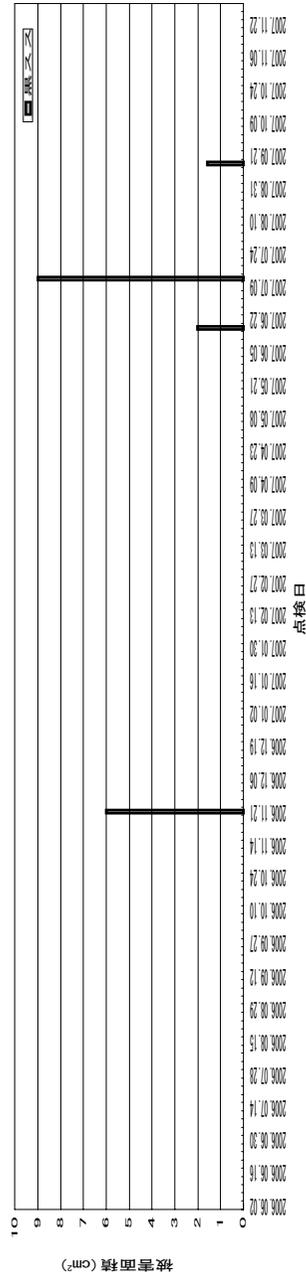


図15-4

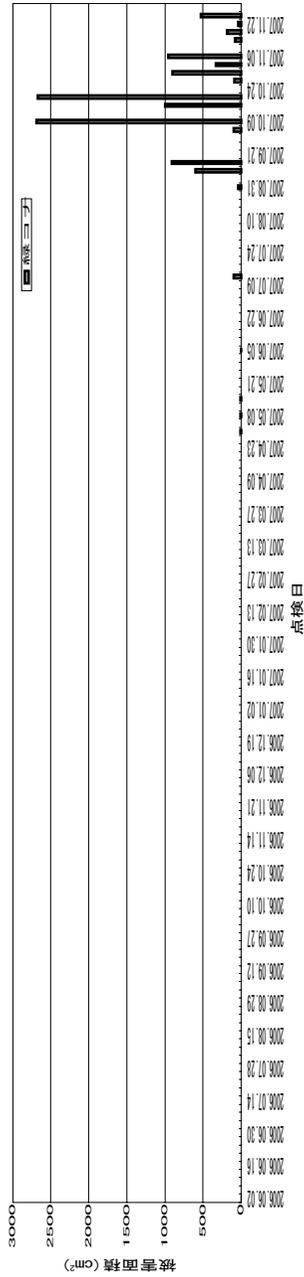


図15-5

図15 床の被害面積推移
 -1: 「黒粒」 -2: 「白綿」 -3: 「緑綿」 -4: 「黒スス」 -5: 「緑コナ」

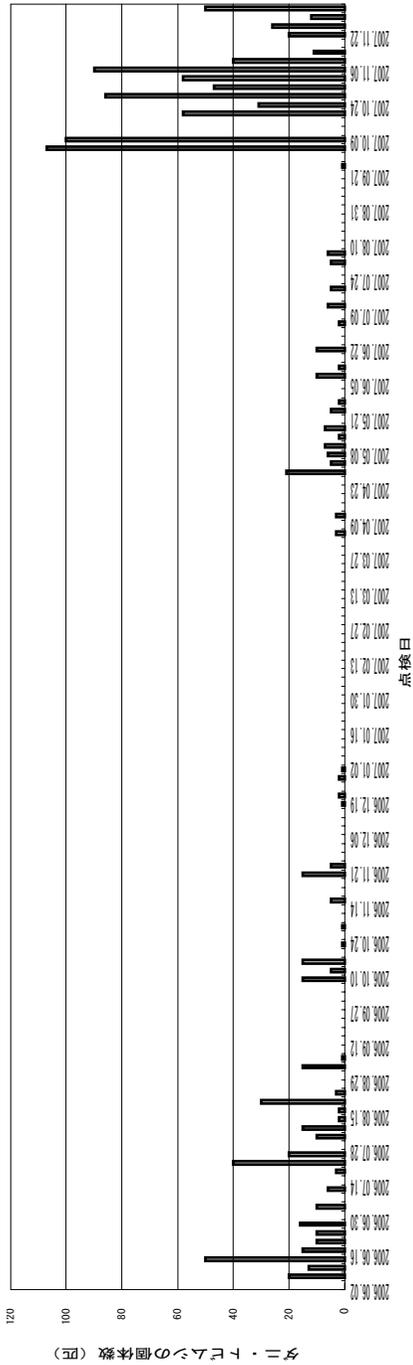


図16 ダニ・トビムシの侵入数推移

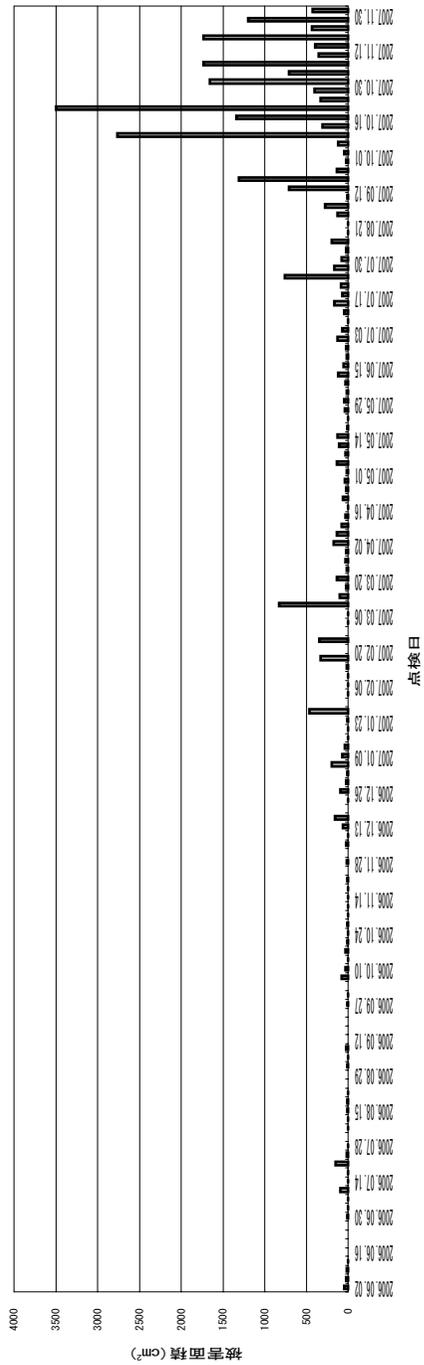


図17 カビ被害総面積推移

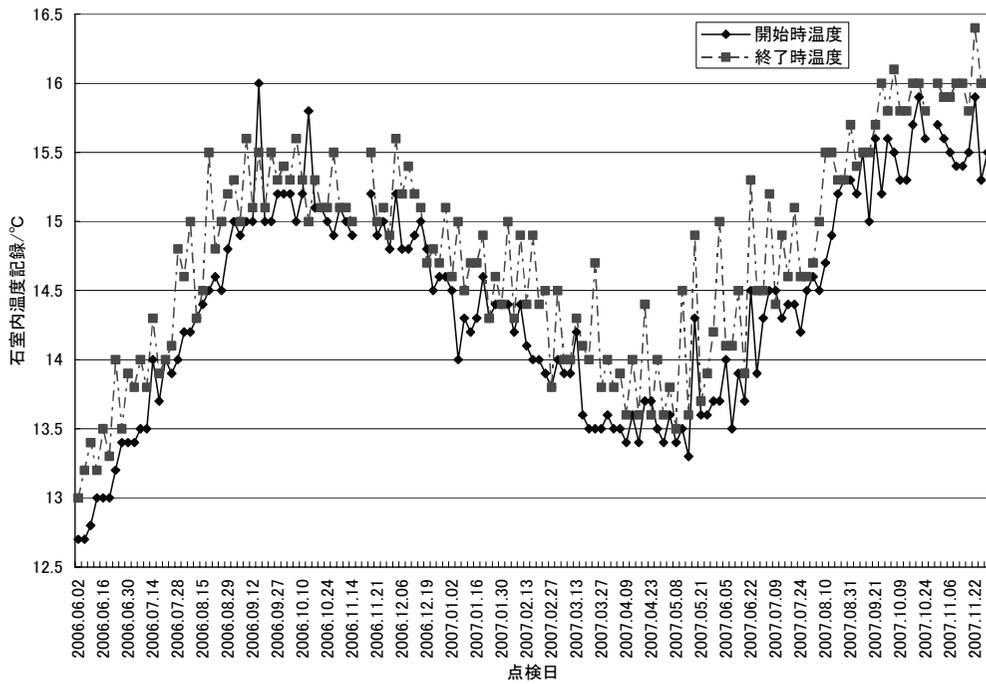


図18 点検開始時・終了時の石室内温度推移

表4 カビ被害面積集計結果 (単位 cm^2)

| | 南壁 | 北壁 | 東壁 | 西壁 | 天井 | 床 | 総面積 |
|----------------------|------|------|------|------|------|-------|-------|
| 2006年6月～ 2007年11月 | 1331 | 2224 | 3146 | 4371 | 2865 | 13177 | 27114 |

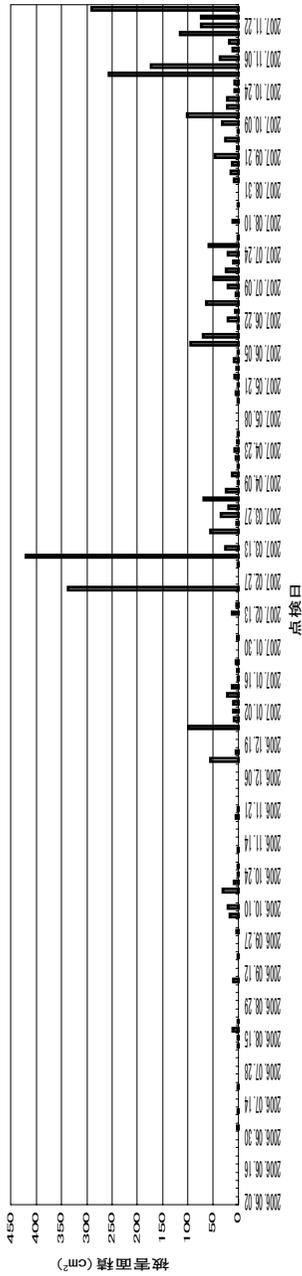


図19-1

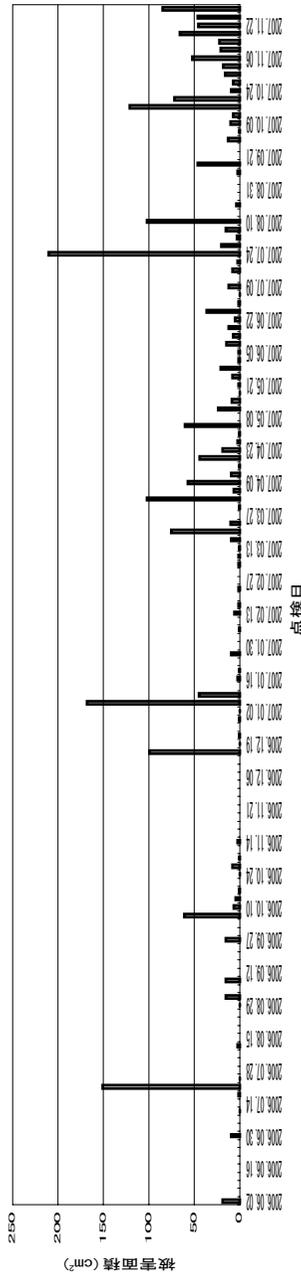


図19-2

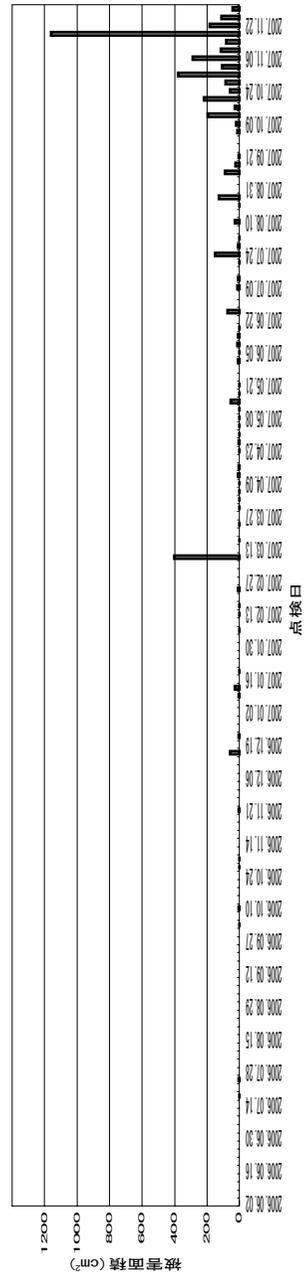


図19-3

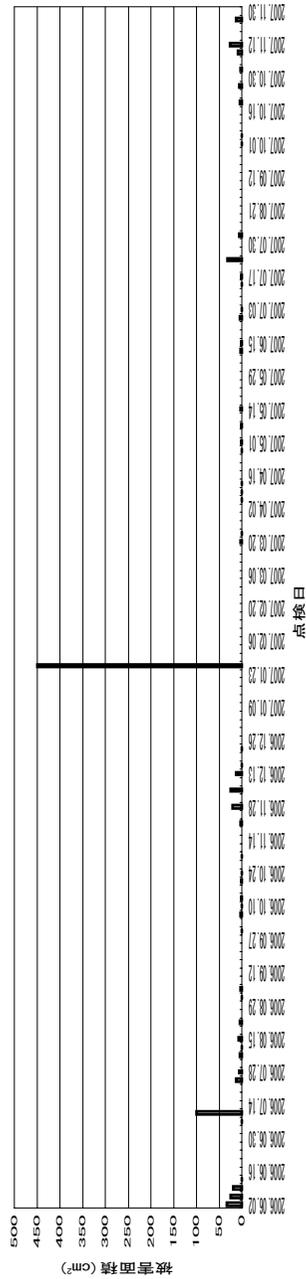


図19-4

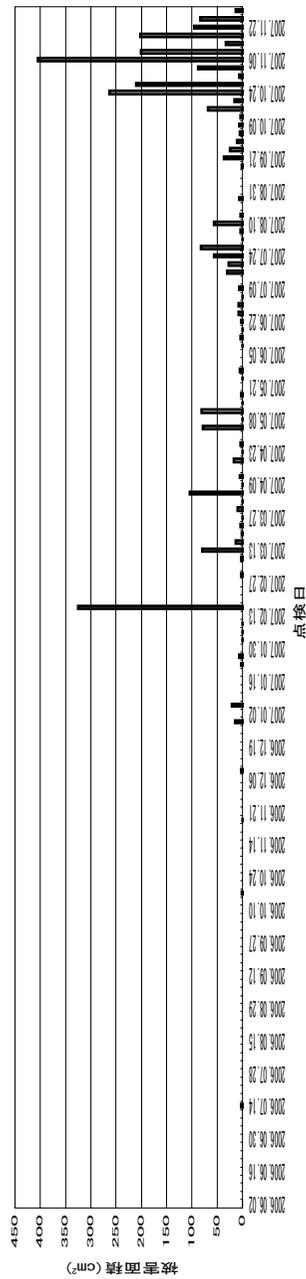


図19-5

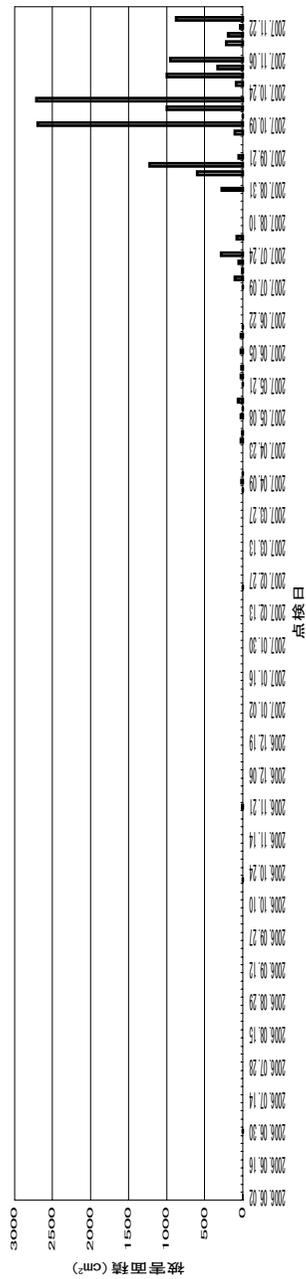


図19-6

図19 各壁のカビ被害総面積推移
 -1: 東壁 -2: 北壁 -3: 西壁 -4: 南壁 -5: 天井 -6: 床

6. おわりに

本稿では、2004年1月の発掘開始に始まるキトラ古墳保護覆屋内の環境について、2007年の推移を中心に述べた。7月には天井で朱線の一部が剥落し緊急的に天井星宿図の取り外し保護が始まり、根気の必要な繊細な作業が続いている。

古墳など地面とつながった遺跡でのカビ等微生物対策は、水の利用制限が難しいため、「汚染拡大防止」の措置になる。活性の高い外気からの微生物持ち込みを防ぐための施設・設備と抗菌性付与、資料の利用制限、隣接空間の清浄化と隣接空間等からの汚染防止、当該箇所への空気清浄化、カビ被害発現資料のすみやかな隔離などの作業である。作業への教育訓練・研修、施設設備の更新・増強などの管理強化をしてもなお防げない、汚染拡大を担うものが「生物」、たとえば侵入してくる虫などである。次の段階は「早期発見」、可能であれば分生子を結実するまでに被害箇所を特定し、すみやかな除菌処置で菌類の生息密度を低減し、必要な消毒処置を施し、被害のでない程度に抑制しつつ、設備更新・増強や資料移動などの完璧な処理完了までの時間をかせぐ、これが現在のキトラ古墳壁画カビ点検の進め方である。

カビの発生状況を記録することは重要であり、特にその後の管理計画を判断できるように十分な記録となっているか、常に検証し、よりよい管理に結びつけていく努力が必要と考えている。

本稿が壁画の安全な保管の資となり、また各地に点在する遺跡の保存活動のための基礎資料となれば幸いである。

謝辞

本稿をまとめるにあたり、発表をご許可いただいた文化庁文化財部記念物課および美術学芸課に感謝いたします。

注

注1 「特別史跡キトラ古墳の保存・活用等に関する調査研究について」、2001年6月28日文化庁長官裁定、事務担当：文化庁文化財部記念物課。文化庁ホームページhttp://www.bunka.go.jp/kitora_kofun/index.html内に各回委員会資料掲載ある（2008年1月時点）。アドレスの詳細部分については変更の可能性もあり、その際には「総合インデックス」等の庁内サイトマップを利用できる。

注2 簡易定量：TENAXトラップに数種類の既知量の溶剤を保持させて得られたピーク面積と、採取試料のクロマトグラムを比較して、大気中濃度を算出したもの。この手法での誤差は数十%と考えられる。

注3 分離同定手法：滅菌綿棒を3種類の培地（ポテトデキストロース寒天PD培地、PDにテトラサイクリン添加の培地、およびトリプトン-グルコース-イーストエキス培地）にこすりつけ、常法で培養した。形態による同定のほか、細菌はリボソーム16S RNAコード領域、真菌はリボソーム28S RNAのD1/D2コード領域の塩基配列を用いた相同性検索による分類も併用した。D1/D2の配列データの検索は、DDBJ(DNA data bank of Japan)/国立遺伝学研究所のBlast (<http://blast.ddbj.nig.ac.jp/top-j.html>)のblastn(塩基配列クエリー × 塩基配列データベース)、検索対象データベースはDDBJ全データである。

引用文献

- 1) 佐野千絵, 犬塚将英, 吉田直人, 森井順之, 加藤雅人, 村上 隆, 高妻洋成, 降幡順子, 肥塚隆保, 石崎武志, 三浦定俊:キトラ古墳保護覆屋内の環境について-温度・湿度と炭酸ガス濃度-, 保存科学, 45, 79-92(2006)
- 2) 佐野千絵, 犬塚将英, 間瀬創, 木川りか, 吉田直人, 森井順之, 加藤雅, 降幡順子, 石崎武志, 三浦定俊:キトラ古墳保護覆屋内の環境について-土壌水分量推移と環境管理-, 保存科学, 46, 235-242(2007)
- 3) 「キトラ古墳石室内空気成分の分析に関する報告」, 株式会社島津総合分析試験センター, 平成19年10月31日, 表1・2。この報告書を付録資料として, サンプルングに関わる部分と分析条件, 分析結果について掲載する。図表はスペースの関係で割愛した。

キーワード:キトラ古墳 (Kitora Tumulus) ;環境条件 (environmental condition) ;カビ点検記録 (record of biological damage) ;カビ被害面積 (area of microbiological damage)

付録資料

平成19年10月31日

独立行政法人 東京文化財研究所 御中

株式会社 島津総合分析試験センター

キトラ古墳石室内空気成分の分析に関する報告

1. 目的

キトラ古墳石室内の開封から4年近く経過し、開封以前の石室内空気調査時とは大きく変化してきていると思われるので、現状の石室内の空気に含まれる揮発成分の定性と定量分析を行うことを目的とした。

2. サンプルング場所、日時

場所：キトラ古墳

日時：平成19年10月18日 午前11時35分～13時10分

3. 石室内空気の採取（サンプルング）方法

石室内空気のサンプルングのため、石室内に設けられた作業用穴の蓋の隙間に、直前にアルコールで滅菌した内径15mm、外径19mmの塩ビチューブをガイドチューブとして石室内部に60cmほど挿入した。そこに内径4mm、外形6mm、長さ5mのPTFEチューブ2本をガイドチューブを通して石室内に導入し、その先端より150mm程度出し、また、石室内部の壁に接触しない事を確認した。

PTFEチューブの手前側端は、分析目的成分に合わせた捕集器具に接続した。（後述）

4. 対象成分、サンプルング法、機器分析法・条件、分析結果の詳細

各成分の定量結果を表1に、GCMSによる定性結果と簡易定量結果を表2にまとめた。

4-1) 対象成分

二酸化炭素 (CO₂)

4-1-1) サンプルング法

蓋部分に2つ接続穴が付いているアクリルBOXを用意し、1つに石室内からのPTFEチューブにアルミ薄膜をラミネートした容量2リットルのポリエチレンバッグ（ジーエルサイエンス、AAK-2）に接続し、もう1つをバッテリー駆動のミニポンプ（柴田科学、MINI PUMP MP-2）に接続して蓋を閉めた。ポンプを毎分2Lの流量で稼働させ、アクリルBOX内を減圧にする事によりポリエチレンバックに石室内空気2Lを捕集した。

4-1-2) 機器分析法および分析条件

ガスクロマトグラフ：島津 GC-14AT

検出器：熱伝導度検出器

データ処理装置：島津クロマトパック C-R7A

カラム：Porapak-Q 50-80mesh 4m, カラム温度：100℃、

キャリアーガス：He、入口圧：250kPa, TCD 温度：100℃、

電流値：120mA、試料ガス注入量：2ml

4-1-3) 分析結果

標準試料のクロマトグラムと、石室内空気中の CO₂ の分析結果を図 1 に示した。

a) キャリブレーション

容量 1000ml のガラス製のガス希釈容器を用いて、窒素中 370ppm 濃度の CO₂ 標準ガスを調製し、その 2ml を GC に注入しキャリブレーションを行い検量ファクター (f) を求めた。

b) 石室内空気中の CO₂ の定量結果

2 回分析した結果、平均で 420ppm という定量結果が得られた。清浄な大気中に含まれる CO₂ (約 370ppm) より少し高い程度であった。

4-2) 対象成分

酸素 (O₂) , 窒素 (N₂)

4-2-1) サンプリング法

上記 4-1-1) と同じ。

4-2-2) 機器分析法および分析条件

ガスクロマトグラフ：島津 GC-14BT

検出器：熱伝導度検出器

データ処理装置：島津クロマトパック C-R7A

カラム：Molecular Sieve-5A 60-80mesh 2m カラム温度：40℃、

キャリアーガス：He、入口圧：150kPa, TCD 温度：100℃、

電流値：60mA、試料ガス注入量：1ml

4-2-3) 分析結果

標準試料のクロマトグラムと、石室内空気中の O₂、N₂ の分析結果を図 2 に示した。

a) キャリブレーション

大気 (O₂ : 22%、N₂ : 78%) 1ml を GC に注入しキャリブレーションランを行い検量ファクター (f) を求めた。

b) 石室内気体中 O₂、N₂ の定量結果

石室内気体を 2 回分析した結果、平均で O₂ : 21.7%、N₂ : 77.6% という定量結果が得られた。この分析条件では、大気に含まれる 0.93% のアルゴン (Ar) と O₂ は分離できないので O₂ 濃度は 20.8% となる。

4-3) 対象成分

メタン (CH₄)

4-3-1) サンプリング法

上記 4-1-1) と同じ。

4-3-2) 機器分析法および分析条件

ガスクロマトグラフ : 島津 GC-14BF

検出器 : 水素炎イオン化検出器 (FID)

データ処理装置 : 島津クロマトパック C-R7A

カラム : Porapak-Q 80-100mesh 3m, カラム温度 : 70℃、

キャリアーガス : He、入口圧 : 210 kPa, FID 温度 : 100℃

試料ガス注入量 : 1ml

4-3-3) 分析結果

標準試料のクロマトグラムと、石室内空気中の CH₄ の分析結果を図 3 に示した。

a) キャリブレーション

1.7ppm とされる大気 (室内空気) を標準ガスとしてキャリブレーションを行い検量ファクター (f) を求めた。

b) 石室内空気中の CH₄ の定量結果

石室内の CH₄ の定量結果は、大気と同じ 1.7ppm であった。

4-4) 対象成分

アンモニア (NH₃)

4-4-1) サンプルング法

30ml の 0.1mol/L ホウ酸水溶液を入れた容量 200ml のプラスチック製洗浄瓶 (インピンジャー) を 2 個直列に接続し、その入口側にサンプルング用 PTFE チューブ、出口側にミニポンプの吸引側を接続し、ポンプの出口側に 10L/回転の積算流量計 (シナガワ DC-5A) を接続して毎分 500ml で 10 分間 (計 5L) ホウ酸水溶液にバブリングし捕集を行った。

捕集後、2 個の瓶のホウ酸液それぞれをイオンクロマトグラフでアンモニアの分析を行った。

4-4-2) 機器分析法および分析条件

液体クロマトグラフ：島津 LC ポンプ LC-10VP

検出器：電気伝導度検出器 CDD-6A ノンサプレッサ

カラム：Shim-pack IC-C3、長さ 100mm、内径 4.6mm

移動相：2.5mM しゅう酸、流量：1.0ml/min.

カラム温度：40℃ 試料注入量：100 μ L

4-4-3) 分析結果

NH₄⁺標準溶液のクロマトグラム (20ppb、100ppb) を図 4-1 に、検量線及びトラベルブランク (吸収液) のクロマトグラム測定結果を図 4-2 に、石室内空気の測定結果 (吸収液前後段) を図 4-3 示した。

a) キャリブレーション

NH₄⁺ 20 μ g/L、100 μ g/L (20ppb、100ppb) の標準液で検量線を作成した。また、STD 20 μ g/L のデータよりイオンクロマトグラムでの定量下限値 (S/N10) を算出したところ、14.2 μ g/L となり、石室内気体濃度での定量下限値は 120ppb(v/v) となった。
(大気 5L をほう酸液 30ml に捕集した)

b) 石室内空気中のアンモニアの定量結果

クロマトグラム上には NH₄⁺ のピークが確認されているが、イオンクロマトグラフでの定量下限値よりも小さいため下限値以下とした。

また、今回の測定ではインピンジャーを 2 連で採取を行なったが、前、後段ともに微小ピークしか検出されなかったため、今回の定量値は前段のみで算出した。

4-5) 対象成分

蟻酸、酢酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、酪酸

4-5-1) サンプルング法

40ml の 0.1mol/L NaOH 水溶液を入れた容量 100ml のガラス製洗浄瓶（インピンジャー）を 2 個直列に接続し、上記 4-4-1) と同じ方法で行った。

* 通常、有機酸の測定は有機酸分析システムを用いて行われるが、蟻酸、酢酸は、イオンクロマトグラフを用いた方が定量下限値を下げられるので、イオンクロマトグラフで定量し、その他 4 成分は有機酸分析システムで定量した。

4-5-2) 機器分析法および分析条件

1) リンゴ酸、コハク酸、乳酸、酪酸

島津有機酸分析システム（ポストカラム法）

液体クロマトグラフ：島津 LC ポンプ LC-10ADvp

検出器：電気伝導度検出器 CDD-6A

カラム：Shim-pack SPR-H、長さ 250mm、内径 7.8mm

移動相：4mM p-トルエンスルホン酸 流量：0.8ml/min.

カラム温度：40℃ 試料注入量：100 μ L

内径 7.8mm、移動相：4 mM p-トルエンスルホン酸、流量：0.8ml/min.

カラム温度：40℃、試料注入量：100 μ L

検出試薬：4mM p-トルエンスルホン酸および 80 μ M EDTA を含む 16mMBis-Trie

2) 蟻酸、酢酸

イオンクロマトグラフ

液体クロマトグラフ：島津 LC ポンプ LC-10VP

検出器：電気伝導度検出器 CDD-10Avp サプレッサ

カラム：Shim-pack IC-SA3、長さ 250mm、内径 4.0mm 0.7ml/min.

カラム温度：40℃、試料注入量：20 μ L

4-5-3) 分析結果

1) リンゴ酸、コハク酸、乳酸、酪酸

有機酸 6 成分標準溶液のクロマトグラム (1ppm, 2ppm) を図 5-1 に、検量線及びトラベルブランク (吸収液) のクロマトグラム測定結果を図 5-2 に、石室内空気の測定結果(吸収液前後段)を図 5-3 示した。

a) キャリブレーション

1mg/L、2mg/L の有機酸 6 成分標準溶液を用いて検量線を作成した。また、STD 1 mg/L のデータより定量下限値(S/N10)を算出したところ、リンゴ酸 330 μ g/L、コハク酸 325 μ g/L、乳酸 530 μ g/L、酪酸 940 μ g/L となったが、コハク酸にはトラベルブランク(吸収液ブランクを含む)があり、定量下限値よりも一桁程度低いので無視する事とした。石室内気体濃度での定量下限値はリンゴ酸 0.47ppm(v/v)、コハク酸 0.53ppm(v/v)、乳酸 1.2ppm(v/v)、酪酸 2.0ppm(v/v)となった。

b) 石室内気体中のリンゴ酸、コハク酸、乳酸、酪酸の定量結果

クロマトグラム上にはコハク酸に微小ピークが確認されているが、トラベルブランク値とほぼ同じであり、定量下限値よりも小さいため下限値以下とした。

また、今回の測定ではインピンジャーを 2 連で採取を行なったが、前、後段ともに微小ピークしか検出されなかったため、今回の定量値は前段のみで算出した。

2) 蟻酸、酢酸

蟻酸、酢酸標準溶液のクロマトグラム (0.2ppm, 1ppm) を図 5-4 に、検量線及びトラベルブランク (吸収液) のクロマトグラム測定結果を図 5-5 に、石室内空気の測定結果(吸収液前後段)を図 5-6 示した。

a) キャリブレーション

0.2mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L の蟻酸、酢酸標準溶液を用いて検量線を作成した。また、STD 1mg/L のデータより定量下限値(S/N10)を算出したところ、蟻酸 27.0 μ g/L、酢酸 140.0 μ g/L となったが、蟻酸、酢酸共にトラベルブランク(吸収液ブランクを含む)があったため、定量下限値をそれぞれ 40 μ g/L、210 μ g/L とした。したがって石室内気体濃度の定量下限値は蟻酸 160ppb(v/v)、酢酸 660ppb(v/v)とした。

b) 石室内気体中の蟻酸、酢酸の定量結果

クロマトグラム上には蟻酸、酢酸共に微小ピークが確認されているが、トラベルブランク値とほぼ同じであり、定量下限値よりも小さいため下限値以下とした。

また、今回の測定ではインピンジャーを 2 連で採取を行なったが、前、後段ともに微小ピークしか検出されなかったため、今回の定量値は前段のみで算出した。

4-6) 対象成分

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、n-バレルアルデヒド

4-6-1) サンプルング法

PTFE チューブの手前先端に、2 連になるように接続したカートリッジ (XP0sure Aldehyde sampler (Waters 製)) を短いシリコンチューブで接続し、カートリッジの他端にミニポンプの入口を接続、出口を積算流量計の入口に接続し捕集量を計測した。捕集流量は 200ml/min. で 2 L を捕集した。この時、カートリッジ内でアルデヒド類は DNPH 誘導体化合物として捕集されている。

4-6-2) 分析法および分析条件

液体クロマトグラフ：島津 LC ポンプ LC-20AD

検出器：UV 検出器 SPD-20A 波長：360nm

カラム：Shim-pack CD-C18、長さ 75mm、内径 4.6mm

移動相：A：H₂O B：アセトニトリル 流量：1.0ml/min.

タイムプログラム 0 min B conc 40% → 2%/min B conc 60% (4min)

14 min B conc 80% (3min)

カラム温度：40℃、試料注入量：20 μL

4-6-3) 分析結果

DNPH 体アルデヒド 6 成分標準溶液のクロマトグラム (2ppb、10ppb、100ppb、1000ppb) を図 6-1 に、検量線及びトラベルブランク (吸収液 n=3) のクロマトグラム測定結果を図 6-2、図 6-3 に、石室内空気の測定結果 (カートリッジ前後段 n=2) を図 6-4、図 6-5 に示した。

a) キャリブレーション

2 μg/L、10 μg/L、100 μg/L および 1000 μg/L の DNPH 体アルデヒド 6 種混合標準溶液を用いて検量線を作成した。また、STD 10 μg/L のデータより定量下限値 (S/N10) を算出したところ、ホルムアルデヒド 3.48 μg/L、アセトアルデヒド 4.70 μg/L、プロピオンアルデヒド 6.46 μg/L、イソブチルアルデヒド 7.85 μg/L、イソバレルアルデヒド 12.3 μg/L、n-バレルアルデヒド 12.4 μg/L となった。しかし、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは、トラベルブランク (カートリッジブランクを含む) があるので、定量下限値をそれぞれ 5 μg/L、7.0 μg/L とした。したがって、石室内気体濃度の定量下限値はホルムアルデヒド 1.4ppb (v/v)、アセトアルデヒド 1.8ppb (v/v)、プロピオンアルデヒド 1.7ppb (v/v)、イソブチルアルデヒド 1.9ppb (v/v)、イソバレルアルデヒド 2.8ppb (v/v)、n-バレルアルデヒド 2.8ppb (v/v) となった。

b) 石室内気体中のアルデヒド6種の定量結果

トラベル及び操作ブランク(カートリッジのブランク含む n=3)を確認したところ、全ての成分で装置の定量下限値以下であったので、トラベルブランクは考慮しない事にした。石室内空気をn=2で採取したので、それらの平均値を定量結果とした。定量結果は、ホルムアルデヒド 8.8ppb(v/v)、アセトアルデヒド 81.7ppb(v/v)となり、他のアルデヒドは検出されなかった。

4-7) 対象成分

揮発性有機化合物

4-7-1) サンプリング法

PTFE チューブの手前先端に、予めよくコンディショニングを行った TENAX
トラップ(内径 4mm、外形 6 mm のガラス管に 35~50mesh の TENAX を 5cm 充填
したもの)を短いシリコンチューブで接続し、トラップの他端にミニポンプの入口を
接続、出口を積算流量計の入口に接続し捕集量を計測した。捕集流量は 290ml/min.で
2L を捕集した。また、簡易定量分析用として 0.5L を捕集した。

4-7-2) 機器分析法および分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計：島津 GCMS-QP-2010

加熱脱着装置：島津 TD-20

分析条件

サンプル加熱温度：250℃ デソープ時間：10min

トラップ冷却使用温度：-20℃

GC カラム：ZB-1 内径 0.32mm 長さ 60m 膜厚 3 μ m

カラム温度：40℃(3 min)-12℃/min-250℃(3 min)

キャリアーガス圧力：100 kPa

インターフェース温度：250℃

SCAN 走査間隔：0.5sec

走査範囲：m/z 20 ~ 400

4-7-3) 石室内空気中の揮発性有機物の GCMS 定性結果

トラベルブランクと石室内空気 2L 捕集試料のクロマトグラムを重ね画きしたものを図 7-1 に示した。石室内空気から得られたクロマトグラム、マススペクトルを図 7-2、図 7-3 に、それらの検索結果を図 7-4～図 7-8 示した。また、GCMS での定性及び簡易定量結果を表 2 に示した。

a) 定性結果

トラベルブランクに若干のピークを認めるが石室内空気の定性分析に影響を与えるものではないことが分かる。今回の測定では、エタノールが多く検出され、次いで酢酸、トルエン、アセトンの順に検出された。これらは処置薬剤などを使用したことによる(溶剤など)成分と考えられる。

b) 簡易定量結果

TENAX トラップに数種類の既知量の溶剤を保持させて、上記条件で測定を行い、得られたピークの面積値を基準にして石室内空気 0.5L を捕集したトラップ管より得られたクロマトグラムで簡易定量を行った。

簡易定量の信頼性については、TENAX トラップの捕集率や定量に際して限定した数種類の標準物質で定量値を算出したので、数値に対して数十%の相対誤差があることは否めない。

Environmental Conditions of Kitora Tumulus in 2007 - Monitoring of Biological Damage -

Chie SANO, Masahide INUZUKA, Hajime MABUCHI, Rika KIGAWA,
Naoto YOSHIDA, Masayuki MORII, Masato KATO, Junko FURIHATA,
Takeshi ISHIZAKI and Sadatoshi MIURA

Kitora Tumulus is located in Asuka-mura, Nara prefecture and is thought to have been founded in the late 7th century. It is famous for the wall paintings of Chinese god beasts and animal servants in its stone chamber. Excavation started in 2004 and the relocation of paintings is now being executed. In this article, the environmental conditions during conservation work of 2007 are reported.

Environmental monitoring and disinfection work were conducted about twice a week in 2007. Sanitization of the conservation facility was done quickly when the amount of bioaerosols in the facility was high. But the warm winter of 2006 induced a 1.5°C rise in the lowest ground temperature recorded in June around Kitora Tumulus compared to the preceding year. This might have caused vigorous biological activity during 2007, resulting in biological damage of about 20% of the total area of the surface of the stone chamber, while during the preceding five months of 2006 only 0.3% damage to the total area was recorded.

