

古糊の物性と化学組成に関する基礎的研究

著者	早川 典子, 木川 りか, 川野邊 渉, 樋口 恒, 岡泰央, 岡 岩太郎
雑誌名	保存科学
号	41
ページ	15-28
発行年	2002-03-29
URL	http://id.nii.ac.jp/1440/00003582/



古糊の物性と化学組成に関する基礎的研究

早川 典子・木川 りか・川野邊 渉・
樋口 恒*・岡 泰央*・岡 岩太郎*

1. はじめに

文化財修復の現場で用いられる材料には、伝統的修復材料と言われる古くから使われてきている歴史的社会的に淘汰されて技法の確立した材料と、近年開発されて修復現場に登場してきた材料とに大きく分けられる。新材料は工業製品であるため、製造者の協力があればその物性や化学組成に関しては明確にできるものの、文化財に用いた場合、経年的にどのように劣化していくのかについては見通しが立ちにくいのが実状であり、現場での使用に不安が残るのは否めない。その点、伝統的修復材料はその材料自体の経年変化や安定性に経験が重ねられており、修理技術者にとって安心感のある材料であるが、一方でその化学組成や物性についての知見は少なく、複雑化していく修復現場で今後も利用し、新たな需要にも対応するためには、まず材料自体の物性が明確化される必要がある。そこで本研究では、装演の際に伝統的に用いられてきていながら、その内容組成についてはほとんど未知の材料である古糊について化学的な解明を試みた。

2. 古糊について

古糊は、装演の際に伝統的に用いられてきた修復材料の一つであり、小麦粉デンプンから作られた糊を数年以上保存することにより得られる。このとき原料として用いられるデンプンは、小麦粉から麩（主成分はタンパク質）を作った後の残滓である。これは「生沈」と呼ばれ、小麦粉に比べるとタンパク質はかなり少ない。炊きあがった糊は沈糊とも呼ばれる。

伝統的に古糊は大寒の時期に炊かれた糊を原料とし、陶器の甕等に入れた後、表面に汲みおき水を張って目張りして保存する。保存場所は床下の土蔵であることが多い。保存期間は各工房により異なるが、一般的には10年前後で古糊として用いられるようになる。古糊の製造は各工房が独自に行っており、大寒の時期に沈糊を甕に仕込むという共通した製造工程ではあるも



写真1 瓶の中に保存された古糊（菌蓋を一部除去）
（水替えなし、14年経過）



写真2 菌蓋の断面

た、pH測定は古糊の酸性の程度、有機酸分析ではその酸性原因物質の調査として試みた。

3. 試料およびそのpH値

試料として用いた古糊とそのpH値は以下の通りである。試料に用いた古糊は株式会社岡墨光堂より提供を受けた。

表1 試料およびそのpH値

	仕込み年	サンプリングした時の糊の経年数	水替えの有無	糊の状態	pH値
A	平成12年1月31日	炊きたて	—	白色	6.8
B	平成12年1月31日	6カ月(H.12.8.12採取)	—	白色	2.8
C	平成12年1月31日	6カ月(H.12.8.12採取)	—	白色	2.5
D	平成12年1月31日	炊きたて	—	白色	6.8
E	平成12年1月31日	1年(H.13.2.2採取)	—	白色	3.5
F	平成12年1月31日	1年(H.13.2.2採取)	—	白色	2.5
G	平成2年	11年	あり	白色	4.8
H	平成1年	12年	あり	乳白色	3.2
I	平成1年	12年	なし	薄茶色	2.7
J	昭和61年	15年	なし	白色	3.4

A～Fは、採取した試料そのもののpHを測定、G～Jは濃度が高かったため試料を5倍希釈した溶液をpH測定した。測定はHORIBA B-212により行った。

B、CおよびE、Fは、平成12年1月に試験用サンプルとして2本のガラス瓶（直径約16センチ、深さ約17センチ）に仕込んだものをそれぞれ半年後と1年後に採取したものである。半年後に採取したB、Cが1年後に採取したD、Fに対応する。これらは、ガラス瓶の上部5cm以内の範囲で採取している。AとDはサンプリングした時期に炊いた新しい糊で、炊いてから3日以内のものである。G～Jは古糊として甕に貯蔵された後、水抜きして濃縮し、既に業務用を使用している古糊を、完成した古糊として採取した。

4. ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布測定

試料を、ジメチルスルホキシド溶媒にてGPC測定を行った。分析は出光興産株式会社中央研究所出光テクノリサーチセンターに依頼した。

4-1 測定条件

カラム： HITACHI GL-500MT (10.7 IC×300mm)

カラム温度： 60℃

移動相： 0.1%LiBr/DMSO

流速： 0.6ml/min

検出器： RI (セル温度57℃)

試料濃度： 4 mg/ml (水含む)

注入量： 500 μl

試料は移動相で室温にて溶解、0.45 μmフィルターにて濾過して測定に用いた。

また、検量線作成のための標準試料にはプルランを用いた。

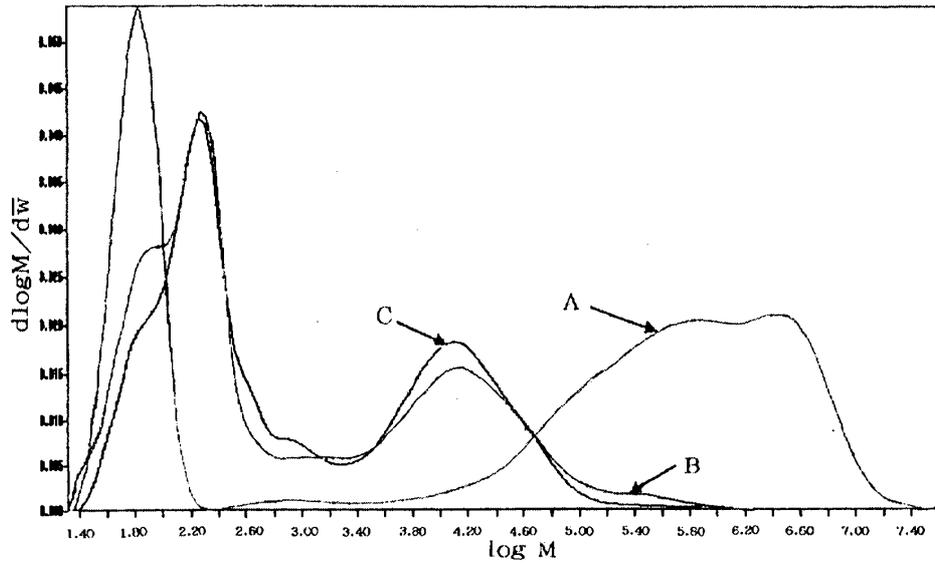


図1 微分分子量分布曲線 (A~C)

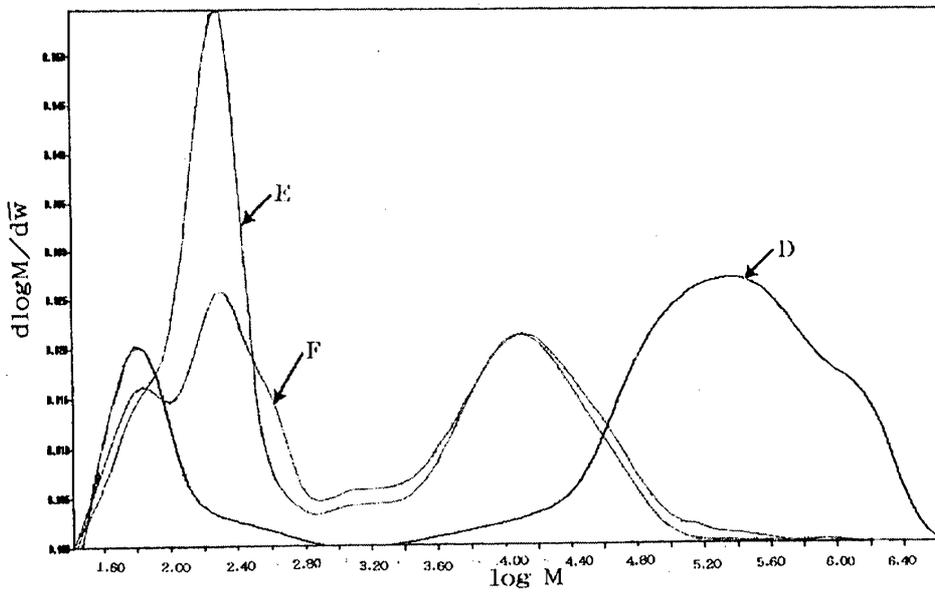


図2 微分分子量分布曲線 (D~F)

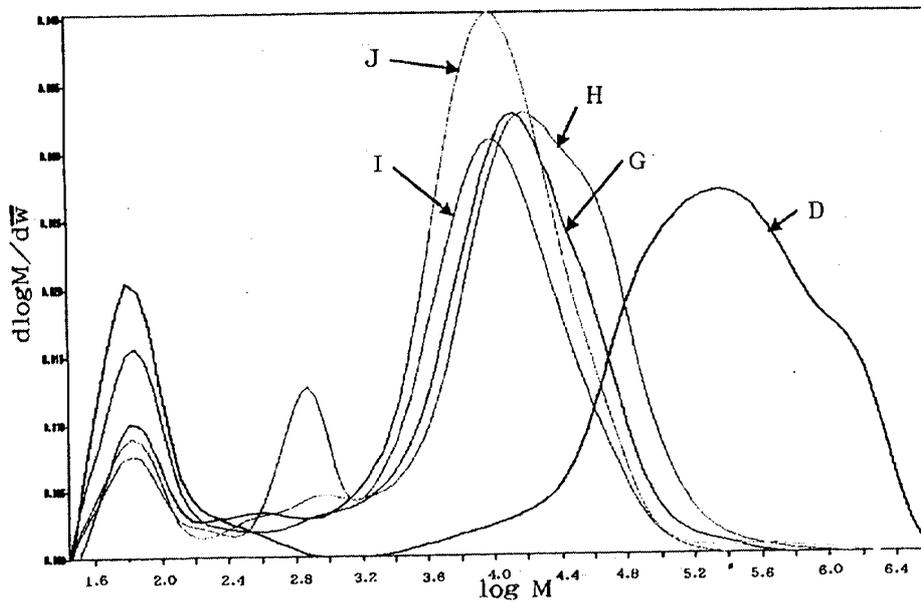


図3 微分分子量分布曲線 (D, G~I)

4-2 測定結果およびその考察

図1～3に分子量分布曲線を示す。

全体として、高分子量成分と低分子量成分の二山を持つ傾向がある。表2に、各試料の全体分子量とともに高分子量成分、低分子量成分それぞれの分子量を示す。試料の原料が小麦粉デンプンで枝分かれの多い高分子鎖であることから、重量平均分子量を中心に考察する。

表2 GPC分子量測定結果

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
全体分子量 (重量平均分子量)	103×10^4	1.7×10^4	1.27×10^4	36.6×10^4	1.44×10^4	1.6×10^4	1.99×10^4	2.98×10^4	1.36×10^4	2.07×10^4
全体分子量 (数平均分子量)	203	194	247	432	262	297	454	807	714	783
Mw/Mn	5082	87.8	51.5	846	54.9	53.9	43.9	36.9	19.0	26.4
高分子量成分 (重量平均分子量)	154×10^4	2.7×10^4	2.0×10^4	46×10^4	3.22×10^4	2.35×10^4	2.3×10^4	3.18×10^4	1.48×10^4	1.7×10^4
高分子量成分 (数平均分子量)	14.3×10^4	1.2×10^4	1.1×10^4	12.4×10^4	0.93×10^4	0.94×10^4	0.87×10^4	0.69×10^4	0.37×10^4	0.66×10^4
Mw/Mn	10.8	2.25	1.77	3.71	3.46	2.49	2.63	4.63	4.01	2.59
低分子量成分 (重量平均分子量)	68	151	218	122	179	199	75	70	77	73
低分子量成分 (数平均分子量)	60	101	122	72	141	130	65	64	67	68
Mw/Mn	1.14	1.49	1.79	1.70	1.27	1.54	1.16	1.10	1.15	1.08

まず、試料保存半年後に採取した2サンプルB、Cおよびこのときに炊いた新しい糊であるAについて考察する。Aでは高分子量成分が100万を超えており、原料の沈糊がアミロペクチンを多く含んでいると考え合わせると妥当な数値と言える。B、Cに関しては100万程度の分子量成分がわずかしか検出されない一方で、2～3万程度の分子量成分が大きく検出されており、仕込み後半年で既にでんぷんが1/50程度に分解されている可能性が考えられる。このときの低分子量成分のピークは180前後であることからでんぷん分解に伴って生じたグルコース等であろうと推定される。

次に、試料保存後1年後に採取したE、Fおよびその時に炊いた新しい糊Dについて考察する。Dは高分子量成分が36.6万、Aに比べると相当小さくなっている。AもDも共にたきたての糊を採取しているにもかかわらずここに差異が生じている。この理由は原料の沈糊そのものが組成としてばらつきがあることによるものとも考えられるが、他に二つの可能性が挙げられる。一つは糊の作成時の加熱により、澱粉分子が切断されている可能性である。二つの新糊は同一工房内で、同じように作られているはずのものであるので、この可能性はそれほど高くないものの、加熱の時間や加えた熱量の差異により、澱粉分子の分子量が変化することは考えられないことではない。もう一つの可能性は測定の際に高分子量のポリマー鎖の溶解性が低くインジェクションフィルターに透過しきらなかった可能性である。

E、Fは保存半年のサンプルB、Cに対応しておりB、Cの測定結果と似たクロマトグラムが得られている。しかし、BとEはほぼ同様のクロマトグラムであるものの、Fの場合はCと比べて180程度の低分子量成分が少なくなっている。後述する有機酸分析でも、Fの場合はCよりも乳酸や酢酸が増えており、Cの中に含まれていた180程度の分子量の主成分と思われる

グルコースがさらに分解されている可能性が示唆されている。

さらに、G～Jについて考察する。G～Jは甕に保存されていた古糊である。仕込み年や色などが異なる状態であるにもかかわらず、高分子量成分は2万程度、低分子量成分は70程度、とよく似たパターンを示していることは注目値する。Iに関しては他のサンプルには見られない分子量630付近のピークがあるが、それ以外はG～Jほぼ同様のクロマトグラムが得られている。しかし、高分子量成分に着目すると、2～3万あるG、Hに比べてI、Jは2万を切っており、水替えをしないもののほうが水替えをしているものより、分子量がやや小さくなる傾向がある。また、半年目や1年目の試料に見られた分子量180程度のピークはG～Jのどの試料でも消失している。

以上の結果より、古糊の主成分と思われる成分の分子量は2万程度であること、また、その成分の生成は、貯蔵後半年ほどですすでに行われていること、さらに、今回の試料では水替えを行った古糊でも行わなかった古糊でもこの成分が主体であること、などが明らかになった。加えて、中間生成物として分子量180程度の成分が生じるものの、業務用に使われる段階(10年以上経過)では、この成分は失われていることも明らかにされた。ただし、注意すべきは、半年後と1年後のサンプルについては、ガラス瓶に入れて保存しておいたものの上部を分析しているため、甕に入れている実際古糊の状況と完全に一致しているとは言えない可能性もある。古糊の生成は上部の微生物の関与が大きいと思われるため¹³⁾甕に入れてある古糊の、特に下部の状態についてはこの結果をそのまま適用することはためらわれ、今後の検討を要する。

古糊の分子量について大槻¹⁴⁾は「澱粉の酵素的水解の結果デキストリン、糖類生成し、新糊に於いては糖類に類する低分子量物多く古糊に於いては斯の如きもの微生物の食物となり終りてデキストリンの如き高分子量のみを残したる」と推察している。今回の結果では、大槻の記す低分子量のものだけでなく、高分子量成分も分解されていることが示されたが、その過程についての微生物の食物となっているであろうという推察については木川¹⁵⁾らの報告によっても支持されている。また、大槻は「新糊のヨウ素澱粉反応は青色、古糊は紫色」とも記載している。デンプンには、直鎖型で分子量が数十万程度のアミロースと、分岐を持ち分子量が数十万から数百万の巨大分子であるアミロペクチンが含まれている¹⁶⁾。ヨウ素デンプン反応の際に鮮やかな青色を呈するのはアミロースであり、赤紫を呈するのはアミロペクチンである¹⁷⁾。大槻のこの記載は、新糊の時点では含まれていたアミロースが消失していることを意味する。今回の分析結果を、この点を踏まえて考察すれば、アミロースやアミロペクチンの直鎖部分など微生物に分解されやすい部分から分解が行われ、その結果として分子量180前後の物質(グルコースと思われる)が生じていることが考えられる。そして、古糊として完成した試料ではその物質が存在しなくなっていることは、直鎖高分子が試料全体の中から完全に消費され失われていることが考えられる。

5. 有機酸分析

試料の水溶性成分の有機酸分析を行った。分析は出光興産中央研究所出光テクノリサーチセンターに依頼した。

5-1 水溶性成分の抽出方法

試料をイオン交換水にて0.1g/mlの状態に調整し、攪拌子にて30分間攪拌後、遠心分離器にて1500rpmで分離、上澄み液を0.45 μ mフィルターで濾過して測定試料とした。

5-2 測定条件

カラム： Develosil C30 (4.6mmID×250mm)

カラム温度： 40℃

移動相： アセトニトリル/0.1%リン酸水 (5/95)

流速： 0.8ml/min

検出器： UV (210nm)

注入量： 20 μ l

標準試料： グリオキサール酸, シュウ酸, グリコール酸, 蟻酸, 酒石酸, マロン酸, ピルビン酸, 乳酸, 酢酸, マレイン酸, クエン酸, リンゴ酸, フマル酸, コハク酸, プロピオン酸, 酪酸

5-3 測定結果およびその考察

各試料の溶出ピークとその推定化合物を表2に示す。ただし化合物は標準試料の溶出時間からの推定のため、完全な帰属ではない。また、溶出時間4分後半には、主要なピークを占める乳酸や酢酸やマレイン酸などが集中しているため、これらのピークの正確な帰属については今後の検討を要するが、この溶出時間を持つ化合物群として、上記の化合物が挙げられる可能性は高い。また、ピーク面積から算出した推定化合物の試料中濃度を図4に示す。

A, Dではわずかにグリコール酸とピルビン酸が存在する程度で、顕著なピークは見られない。これは原料のでんぷんそのものの有機酸分析として、妥当な結果と思われる。

それ以外の試料では全体として、乳酸や酢酸と思われるピークが多く、これに加えて試料によりグリオキサール酸の存在が見られる。でんぷんが分解されてこれらの化合物が生じることについての考察は木川らの報告に詳しい¹⁵⁾が、今回の結果から推定された化合物が試料と同じ濃度において、pH2~3を取ることを考えると、古糊のpH低下にこれらの有機酸が深い影響を与えていることは十分に考えられる。しかし、酸性の由来が有機酸のみであるかどうかについ

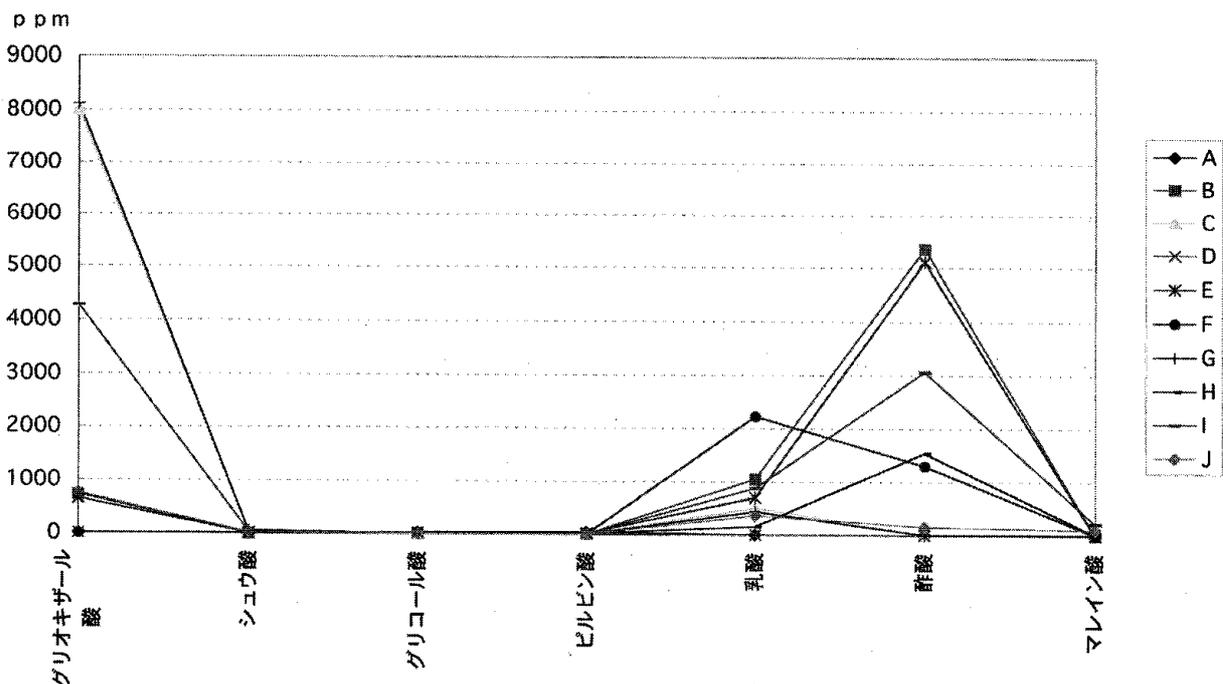


図4 有機酸分析推定化合物濃度

表3 有機酸分析結果・各試料の溶出ピークとその推定化合物

サンプル名	溶出時間 (分)	推定化合物
A	3.81	グリコール酸
	4.50	ビルビン酸
B	3.44	グリオキザール酸
	4.67	乳酸
	4.89	酢酸
C	3.45	グリオキザール酸
	3.75	シュウ酸
	4.68	乳酸
	4.95	マレイン酸
D	3.69	シュウ酸
	3.80	グリコール酸
	4.50	ビルビン酸
E	3.44	グリオキザール酸
	3.69	シュウ酸
	3.80	グリコール酸
	4.51	ビルビン酸
	4.67	乳酸
	4.90	酢酸
F	3.69	シュウ酸
	3.81	グリコール酸
	4.60	乳酸
	4.86	酢酸

注 化合物の帰属は標準試料の溶出時間からの推定のため完全な帰属ではない。また、溶出時間4分台後半には主要なピークが集中しているため、正確な帰属は今後の検討を要する。

サンプル名	溶出時間 (分)	推定化合物
G	3.46	グリオキザール酸
	3.76	シュウ酸
	4.74	乳酸
	5.08	マレイン酸
H	3.81	グリコール酸
	4.53	ビルビン酸
	4.63	乳酸
	4.87	酢酸
I	4.97	マレイン酸
	3.45	グリオキザール酸
	3.70	シュウ酸
	4.69	乳酸
	4.84	酢酸
J	4.98	マレイン酸
	3.46	グリオキザール酸
	3.66	シュウ酸
	4.57	乳酸
	4.70	酢酸
	4.99	マレイン酸

では、今後イオンクロマトグラフィーなど無機酸を含めた検討が必要であろう。

また、図5～図14.に得られたクロマトグラムを示す。クロマトグラムのパターンとしてI、Jでは4.99前後のマレイン酸と思われる突出したピークが見られるのが特徴的である。UV吸収で見ているため実際の試料濃度以上に突出して見えてはいるが、同じような経年数（10年前後）のG、Hではこのピークは見られず、むしろ仕込んで1年以内の他の試料と近いクロマトグラムを示している点に注目したい。I、JとG、Hの相違は水替えの有無である。現場においては水替えの有無にかかわらず、等しく古糊として用いられているのが現状であるが、今回の結果において、水替えの有無は内容組成に何らかの影響を与えていることが示唆される。

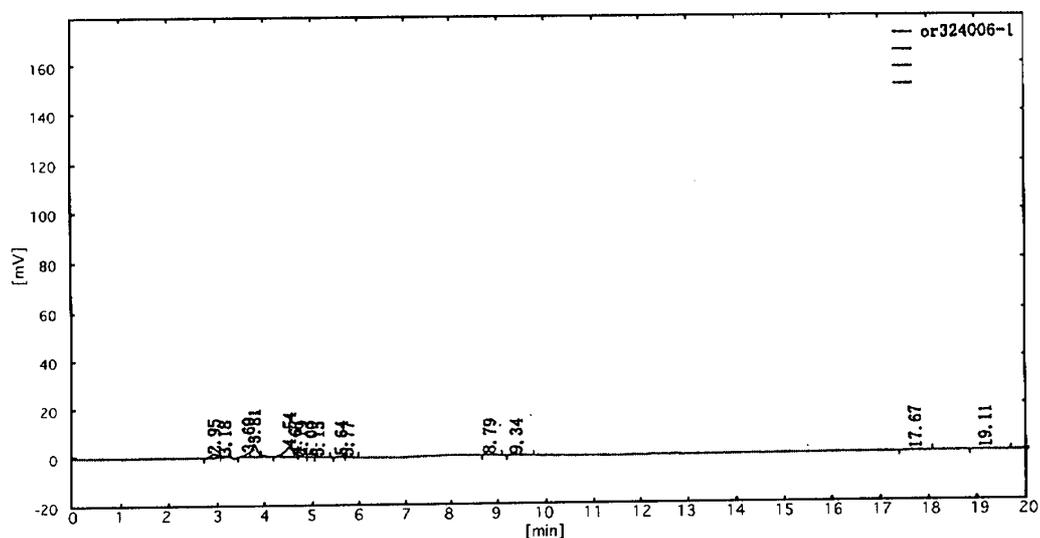


図5 有機酸分析クロマトグラム (A)

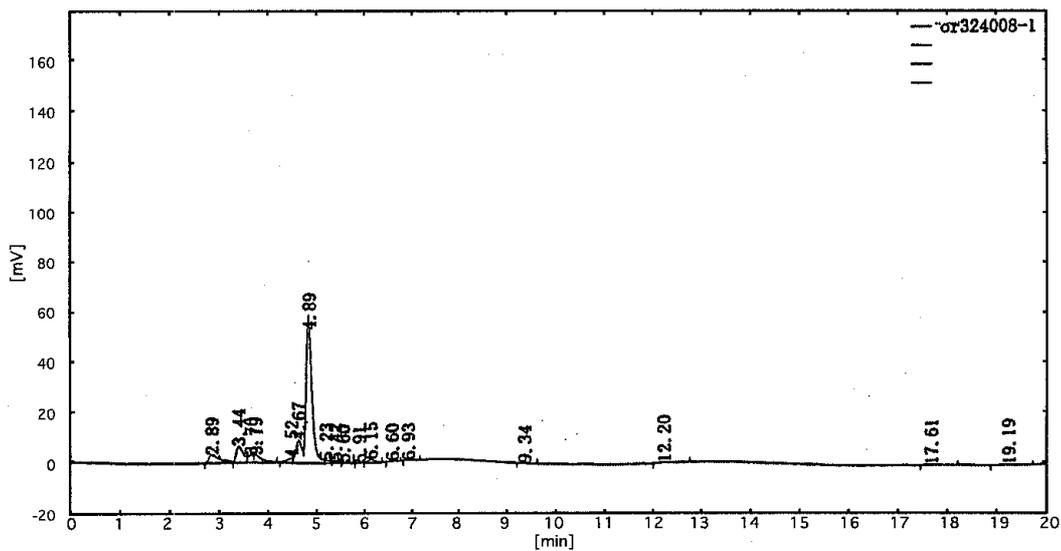


図6 有機酸分析クロマトグラム (B)

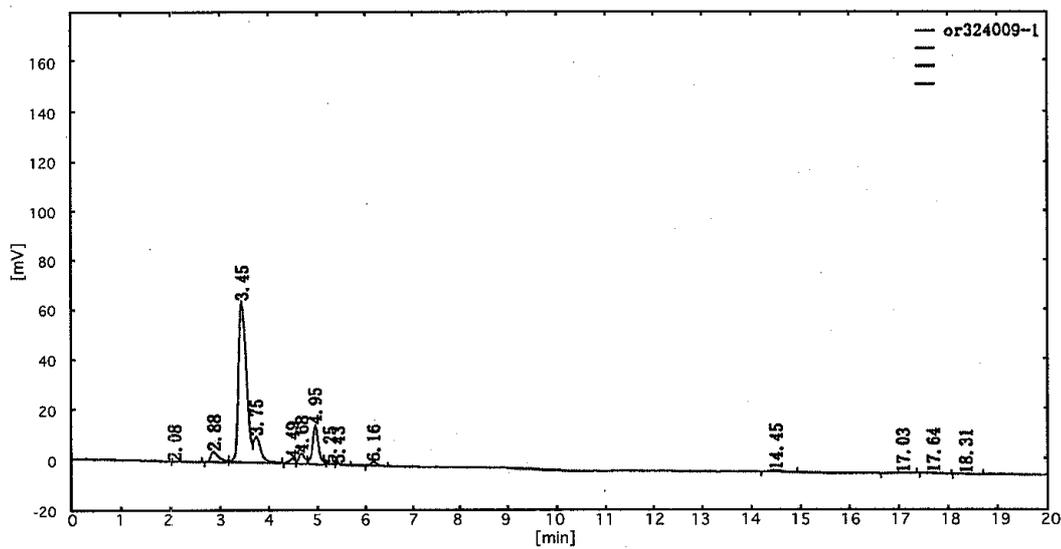


図7 有機酸分析クロマトグラム (C)

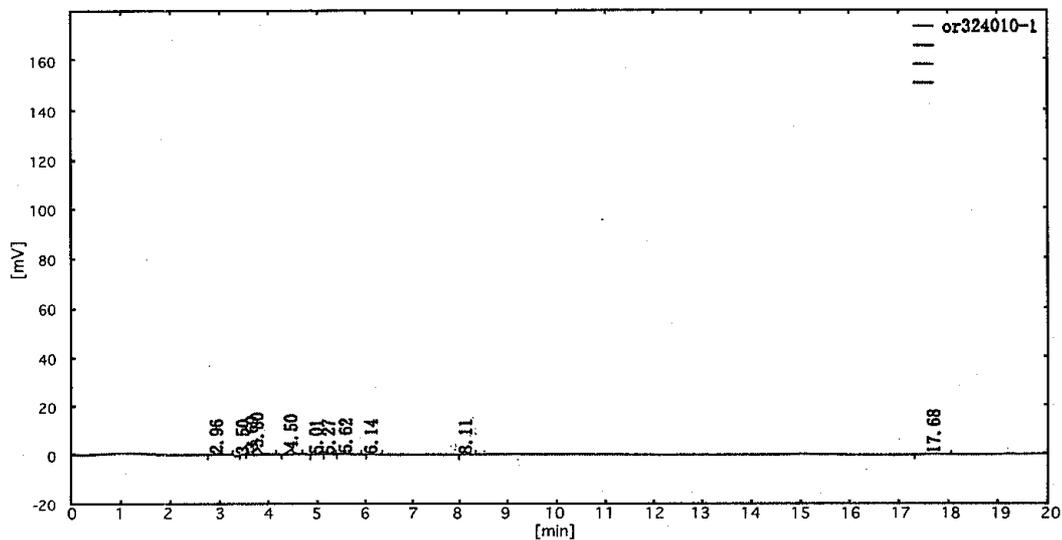


図8 有機酸分析クロマトグラム (D)

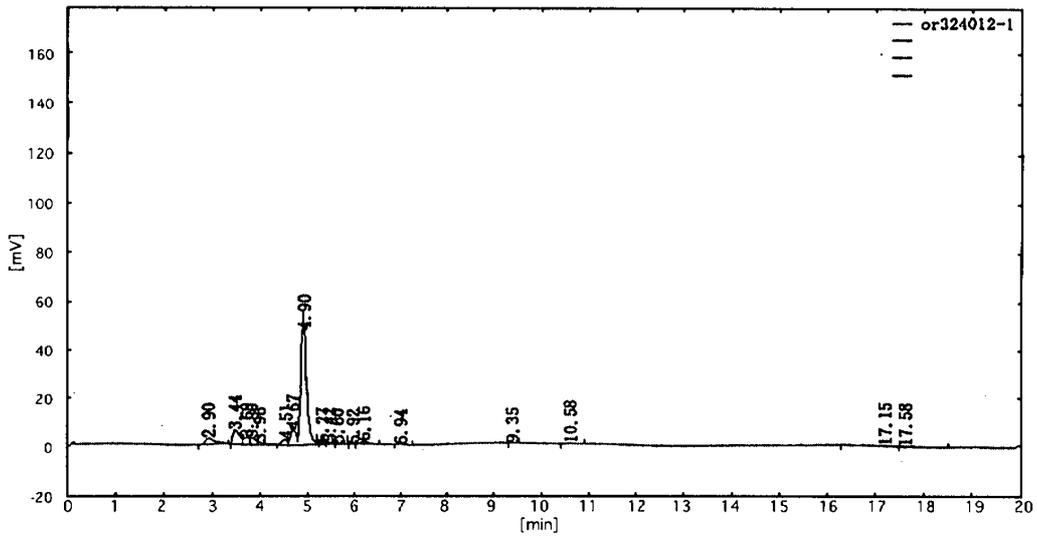


図9 有機酸分析クロマトグラム (E)

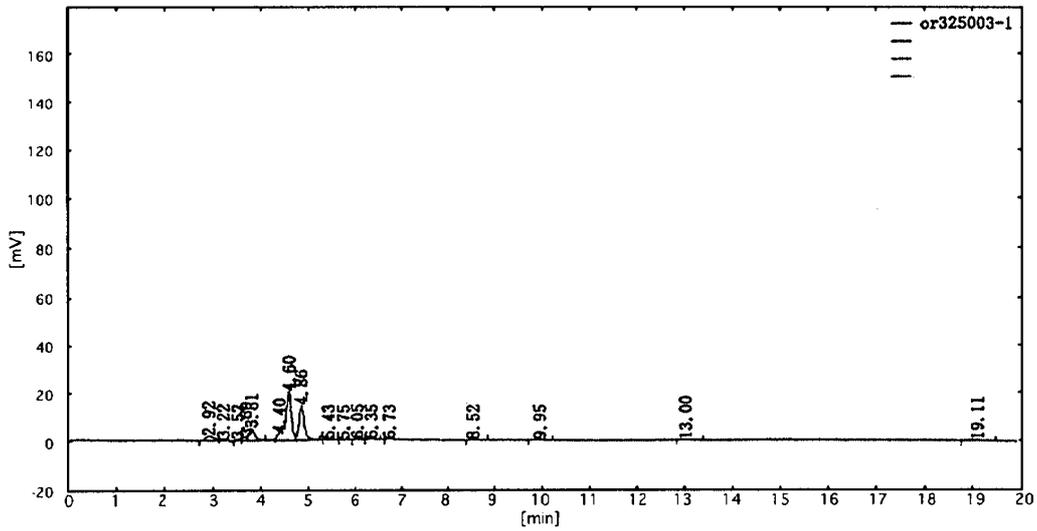


図10 有機酸分析クロマトグラム (F)

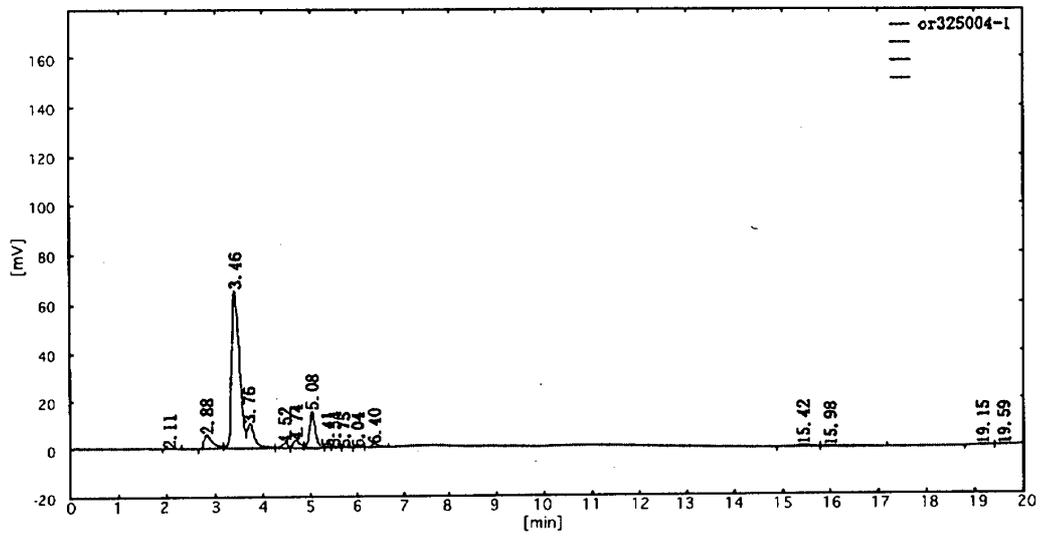


図11 有機酸分析クロマトグラム (G)

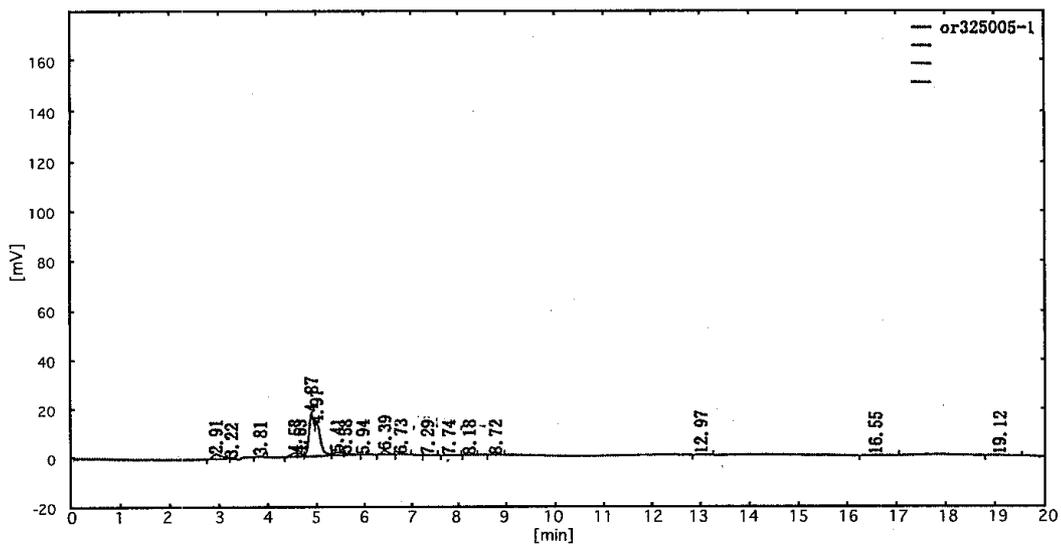


図 12 有機酸分析クロマトグラム (H)

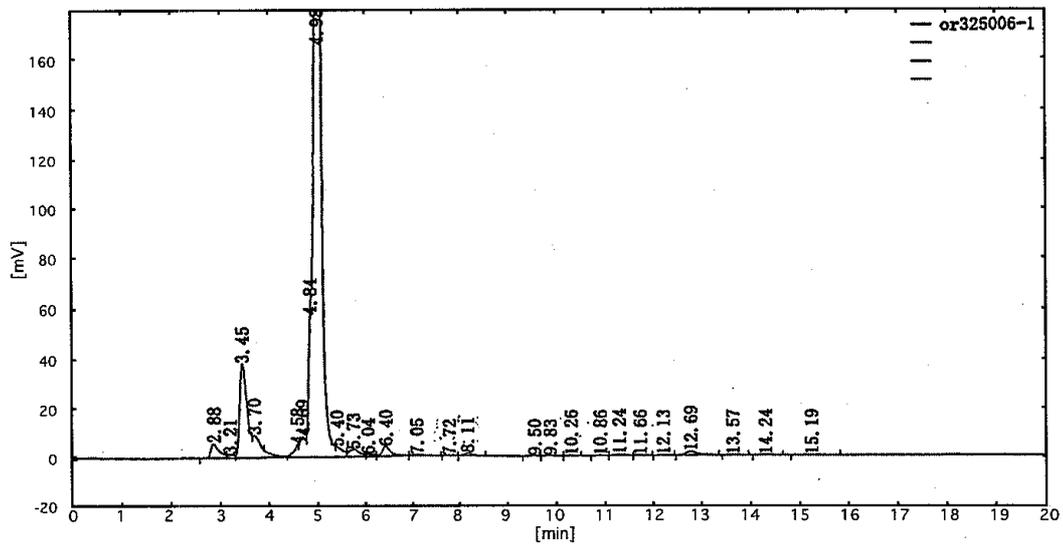


図 13 有機酸分析クロマトグラム (I)

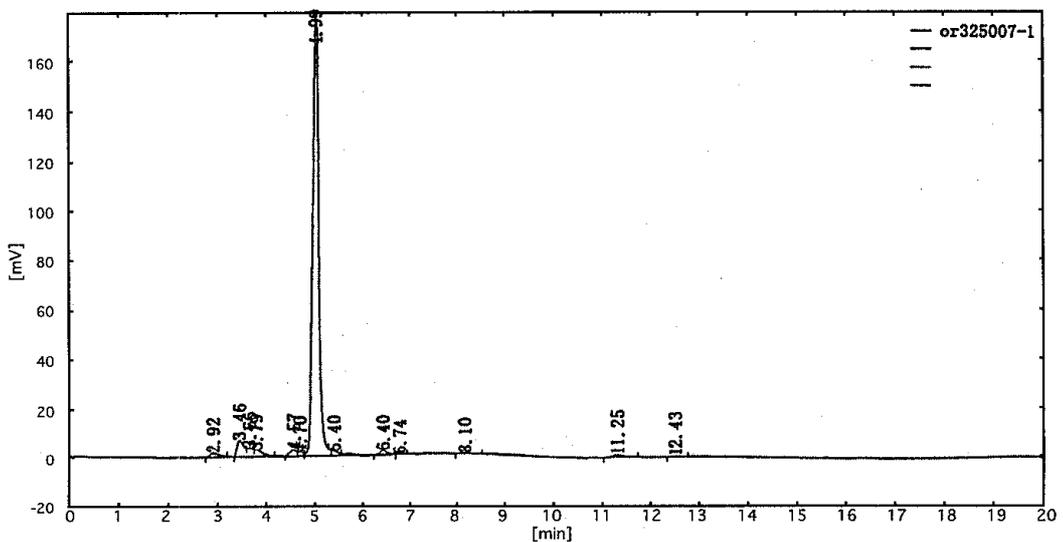


図 14 有機酸分析クロマトグラム (J)

マレイン酸は好気性条件において生成しやすいことを考えあわせると、水替えの有無により、古糊の生成過程における微生物種そのや生成物質が異なる可能性もあるが、今後の詳細な検討が要される。

6. 考 察

本報告では、伝統的文化財修復材料である古糊に対して、化学的なアプローチを試みた。

GPC測定により、古糊の主成分の分子量は2万程度に収束する傾向があることが明らかにされた。この分子量は、原料であるでんぷんに比べると数十分の一となっており、古糊が持つ粘性の低さ、技術者達の指摘する接着力の低さと強い相関があると思われる。

また、仕込み後にこの分子量に達する期間としては、半年程度でも十分である可能性が高いことが示唆されている。もっとも、半年のサンプルBとCは、ガラス瓶に入れた試験用の糊のそれも上部のみを分析したものであるため、実際に甕に仕込んでいる糊が底の方まですべてこの値を示すとは限らず、状態の推定には注意が必要である。また、ここで示唆された半年での低分子量化は、古糊の一般的保存期間（10年程度）にくらべると著しく短い期間である。しかしこの状態での糊では、装潢技術者はまだ古糊として認めないことを考えると、その後の糊の緩やかな変化において得られる低分子量成分が、何らかの形で作業性に大きな影響を与えていることも考えられる。この仮定の裏づけにはGPC測定で得られた、グルコースと思われる分子量180のピークの存在が有意であると思われる。このピークは、原料の沈糊と完成した古糊のどちらにも存在せず、生成の途中である半年後と1年後の試料にのみ見られる。つまり、原料には存在しないこの成分が、古糊の生成過程で一時的に生じ、その後この成分が消失した後の糊を技術者達は古糊と認識していることになる。従って、古糊の主成分である2万程度の高分子量成分は、仕込み後、半年程度で生じてはいるものの、それで古糊が完成するわけではなく、この主成分が生じる時に副生成していた低分子量成分（分子量180程度）が、次の段階では消失していくような二次的な分解が行われていることがうかがわれる。そして、この分子量180の成分の消失過程で、さらに生じた副成分が作業性に大きな影響を与えているのではないだろうか。

有機酸分析により得られた、水替えなしと水替えありの試料の相違についても、このあたりの影響が考えられる。技術者の間では「水替えがある糊のほうが粘り気が少ない」という話がある。GPC測定による「水替えの有無によらず完成した古糊では180程度のピークは消失」という結果を踏まえながら、有機酸分析結果で生じた相違を考察すると、上述したグルコースと思われる成分からできた副成分が、水替えによって流出してしまっている可能性が考えられる。この成分差が、有機酸分析の違いに表れているのではないだろうか。そしてこの成分が作業性に影響を与えているのならば、技術者間の評価とこの推察は照応する。

しかし、これはあくまで仮説に過ぎない上、水替えにより作業性向上成分だけでなく、仮に材料として好ましくない成分が生じているとしたらそれも水替えにより流しているという可能性もあり得るため、材料としては多面的に総合評価を行っていく必要がある。

また、水替えをしなかった古糊サンプルI、Jのほうが、水替えをしている古糊サンプルG、Hに比べて高分子量成分の分子量がやや小さい傾向があることを考えると、作業性の差異は、この分子量の違いによる影響である可能性もある。水替えをしていた古糊サンプルが10年以上を経ても、E、Fとほぼ同様の数値を示していることは、何らかの形でこの分子量のまま高分子鎖の分解が停止している一方で、水替えをしなかった古糊サンプルは、さらに高分子鎖が

分解していることが考えられるからである。

今後は、これらの点を考察するためにも古糊の低分子量成分の影響や、接着強度の変化、また、代替材料の検討などを行う必要があるだろう。

備考

本研究の一部は、(株)岡墨光堂より平成11年度～12年度受託研究「装演材料の物性研究」として行われた。

謝辞

本研究において、出光興産株式会社中央研究所出光テクノロジーリサーチセンターの村越隆一郎氏、津村修氏には、多大なご尽力と貴重なご助言を賜りました。ここに記して深く謝意を表します。

参考文献

- 1) 早川典子「古糊の物性と化学組成に関する基礎的研究」文化財保存修復学会第22回大会講演要旨集, pp108-109, 2000
- 2) 大槻虎男「糊の生化学的研究」, 植物及動物, 2, 1818 (1934)
- 3) 滝沢孝一, 鈴木隆元, 福田憲六「古糊の抗カビ性について」日本農芸化学会誌, 54, 7, pp551-553, 1980
- 4) 滝沢孝一, 山田豊一「古糊の研究(1)～(3)」中央大学理工学部紀要
- 5) 藤波朋子, 藤岡春樹, 飯野久和, 大沢真澄「古糊生成時に関与する微生物の調査」文化財科学会第16回大会研究発表要旨集, pp200-201, 2000
- 6) 山田哲也, 中野勲, 寺西克倫, 久松眞「古糊の研究」, 応用糖質科学, 43, 2, pp137-142 (1996)
- 7) 中野勲, 久松眞, 寺西克倫「古糊の研究(第二報)」応用糖質科学, 41, 3, p382 (1994)
- 8) Kenjo, T and Arai, H: Studies on Aged Starch paste for the Traditional Mouting of Hauging Scrolls. ICPCB-3, pp387-399
- 9) 見城敏子「古糊の特徴」文化財の虫菌害, 31, pp14-17(1996)
- 10) 見城敏子, 新井英夫「古糊の研究」文化財の虫菌害, 32, pp6-9(1996)
- 11) 見城敏子, 新井英夫「古糊の研究(2)」文化財の虫菌害, 35, pp18-21(1998)
- 12) 大槻虎男「糊の生化学的研究」, 植物及動物, 3, 1819 (1935)
- 13) 大槻虎男「糊の生化学的研究」, 植物及動物, 5, 1821 (1937)
- 14) 木川りか, 早川典子, 川野邊渉, 樋口恒, 岡泰央, 岡岩太郎「古糊生成過程の生物学的考察—物性値との関連において—」保存科学, 41, pp27-44, 2002
- 15) 宮本武明, 赤池敏宏, 西成勝好, 『21世紀の天然・生体高分子材料』, シーエムシー, 1998
- 16) 二国二郎, 中村道徳, 鈴木繁男, 『澱粉科学ハンドブック』, 朝倉書店, 1977

キーワード：古糊 (*Furunori*) ; 伝統的修復材料 (Traditional Japanese Restoration Material)
装演 (paper conservation) ; GPC ; 有機酸分析 (HPLC for organic acid analysis)

Basic Research of "Aged Paste" (*Furunori*) - Traditional Japanese Restoration Material - by GPC and HPLC for Organic Acid Analysis

Noriko HAYAKAWA, Rika KIGAWA, Wataru KAWANOBE, Hisashi HIGUCHI*,
Yasuhiro OKA* and Iwataro OKA*

"Aged paste"(*furunori*) is a traditional material used as adhesive for the restoration of Japanese paintings. It is made by storing starch paste in pots and placing them in a cellar for as long as ten years. It has low viscosity and is a weaker adhesive than starch paste.

We analyzed "aged paste"(*furunori*) by GPC and HPLC for organic acids. The samples examined were new starch paste, matured paste (aged for about 10 years), and two kinds of partially matured paste (one aged for half a year and the other for 1 year).

It is clear that "aged paste"(*furunori*) has a lower weight average molecular weight (about twenty thousands) than new starch paste which has a molecular weight of a few million. Compared with partially matured paste and matured paste, newer paste has a peak at 180 molecular weight which is thought to be that of glucose. Matured paste does not have this peak. When several organic acids were detected with HPLC, the main peaks were identified to be those of lactic acid and acetic acid. These results show that starch paste is hydrolyzed with aging to a lower molecular weight material having lower viscosity and weaker adhesiveness.