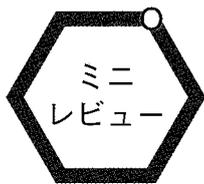


文化財修復と糖および酵素

誌名	応用糖質科学
ISSN	21856427
著者名	山中,章裕
発行元	日本応用糖質科学会
巻/号	6巻3号
掲載ページ	p. 183-185
発行年月	2016年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat





第4回応用糖質フレーションシンポジウム

Sugars and Enzymes for the Conservation of Cultural Property

文化財修復と糖および酵素～林原の貢献～

¹ 株式会社林原

山中章裕 (やまなか あきひろ)^{1,*}

¹HAYASHIBARA CO., LTD

Akihiro Yamanaka^{1,*}

1. はじめに

糖質とその関連酵素の研究から、多くの糖質が主に食品分野において広く利用されている。一方で、糖質は工業分野でも古くから利用されており、その例として接着剤や染色用糊などが挙げられる。また、それに併せて α -アミラーゼが糊抜き剤として用いられる等、関連酵素の開発も行われてきた。林原でもトレハロースに代表される様々な機能性糖質やユニークな酵素を精力的に開発してきた。その中でも特に文化財の修復に関する事例をまとめて紹介したい。文化財修復という少し特別な分野に関わることとなったのは、岡山県に林原美術館を所有しており、さらに文化財の修復においても各種糖質が用いられていたのがきっかけである。開発および産業化に関わったものに、古糊様多糖とポリビニルアルコール (PVA) 分解酵素がある。古糊様多糖は、日本画などの伝統工芸品に使用される澱粉糊の一種である古糊の代替として開発された。古糊様多糖は澱粉の分解反応、老化の程度、有機酸や pH を制御することで調製した澱粉糊である。古糊は、製造に約 10 年を要するが、我々はほぼ同等の構造を持つ糖質を約 2 週間で調製することに成功した。さらにこの成果は古糊の生成機構の提唱へと繋がった。一方 PVA 分解酵素は、過去に大阪市立工業研究所と東京文化財研究所により文化財修復材料として共同開発された。PVA も古糊と同様に文化財修復において接着剤として利用されていた。しかしながら、経年劣化により PVA が白く濁るなどの問題が生じた。そこで文化財を傷つけることなく PVA を除去する方法として、PVA 分解酵素による除去方法が考案された。林原は糖質関連酵素で培った培養技術を活かして酵素剤の製造を担っている。文化財修復における糖質および酵素に関するこれら 2 つの開発事例について紹介したい。

2. 古糊様多糖の開発

文化財の修復に使用される接着剤には澱粉糊、布海苔、膠などがあり、澱粉糊はさらに新糊と古糊に分けられる。特に古糊は巻物や掛け軸を仕立てる上で欠かせない接着剤である。古糊に求められる機能性として、接着力が弱いこ

と、再修復の際に容易に剥離可能であることが挙げられる。古糊は、糊化した澱粉糊 (新糊と呼ばれる) を甕 (かめ) に保存し、約 10 年熟成させることで製造される。このように製造期間が長いこと、修復業者が自前で製造していることから、修復品の急な大量受注に対応できないという課題があった。一方、入手が容易な化学合成糊は剥離が困難なので、将来的に修復困難となることが危惧されていた。このような背景があり、古糊の安定な生産方法の確立やその特有の機能性の解明のためにいくつかの研究がなされていた。年間を通しての気温差による凍結融解での澱粉構造の変化など、古糊の生成機構が提唱されてきたが、どの説においても古糊の性質を忠実に再現することはできず、決定的な生成機構の実証には至っていなかった。

古糊の特徴として、BAP (β -アミラーゼ-プルランナーゼ) 法により求めた糊化度が 30~40% と極度に老化しており、澱粉と比べ低分子化していることが挙げられた¹⁾。我々は、微生物由来のアミラーゼによる澱粉の低分子化が引き金となり、それと共に接着力の低下が起こると推定した。しかしながら、単にアミラーゼを糊化澱粉に作用させた液化液では、低分子化し過ぎ、また極度に老化している特徴を反映することができない。したがってアミラーゼの作用を限定的に制御することが課題であると考えた。また、専門の職人の手により伝統的に製造されてきた古糊は、貴重な文化財に使用する責任も生じることから、古糊様多糖の原料、製造方法および構造は古糊に準じていないと使用を躊躇されるという制約があった。したがって古糊様多糖の製造方法は、生沈 (小麦粉を水にさらしタンパク質を除いたもの) を糊化した後、酸性条件下 (pH 3~4)、低温で澱粉を老化させながら市販の α -アミラーゼを作用させることとした。 α -アミラーゼの作用により生成する可溶性の少糖類は腐敗の原因になると共に糊化度に影響するため、古糊にも含まれる乳酸と酢酸を含む有機酸水溶液に懸濁し、再沈澱することにより可溶性糖質を除去した。

このようにして調製した古糊様多糖は、BAP 法による糊化度、平均分子量、ヨウ素吸収曲線、中圧ゲル濾過法による単位鎖長分析、HPAEC-PAD 法によるアミロペクチン単離鎖長分布、X 線回折図など種々の分析の結果、古糊と同等であった (表 1)²⁾。さらに機能性評価として、紙の剥

*連絡先 E-mail: akihiro.yamanaka@hb.nagase.co.jp

にした。産業化に向けては酵素の生産性に課題があったが、2014年には林原が酵素剤の生産を担うことで、酵素剤を安定供給する目途が立った。現在は、文化財修復に限定して酵素剤の生産を行い、東京文化財研究所を通じて各地の修復現場で使用されている。

4. おわりに

古糊様多糖とPVA分解酵素の開発、産業化において、今まで培った糖質研究の技術により文化財修復の分野に貢献できたことは大変喜ばしく感じている。また文化財修復の場における糖質の応用例には、今回発表した古糊様多糖の他にもトレハロースとラクチトールによる木質保存の例もあり、食品用途に限らず機能性糖質が利用されている。林原では食品、化粧品用途での糖質開発が多かったが、今後は文化財修復分野に関わったことをきっかけに、工業用途においても糖質や関連酵素の活用を目指していきたい。

文献

1) T. Yamada, I. Nakano, K. Teranishi and M. Hisamatsu: Studies

- on Furunori. *J. Appl. Glycosci.*, **43**, 137-142 (1996).
- 2) Y. Nakamura, T. Nishimoto, T. Sadamori, T. Okura, K. Sakamoto, H. Chaen, S. Fukuda, N. Hayakawa, Y. Oka and N. Inouchi: Preparation of a Furunori-like polysaccharide and the similarity with structures and physical properties of Furunori. *J. Appl. Glycosci.*, **57**, 77-85 (2010).
- 3) N. Hayakawa, R. Kigawa, T. Nishimoto, K. Sakamoto, S. Fukuda, T. Kirishima, Y. Oka and W. Kawanobe: Characterization of Furunori (Aged paste) and preparation of a polysaccharide similar to Furunori. *Stud. Conserv.*, **52**, 221-232 (2007).
- 4) K. Sakai, N. Hamada and Y. Watanabe: Degradation mechanism of poly (vinyl alcohol) by successive reaction of secondary alcohol oxidase and β -diketone hydrolase from *Pseudomonas* sp. *Agric. Biol. Chem.*, **50**, 989-996 (1986).
- 5) F. Kawai and X. Hu: Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **84**, 227-237 (2009).
- 6) K. Sakai, N. Hamada and Y. Watanabe: Purification and properties of secondary alcohol oxidase with an acidic isoelectric point. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 817-825 (1985).
- 7) K. Sakai, N. Hamada and Y. Watanabe: A new enzyme, β -diketone hydrolase: a component of a poly (vinyl alcohol)-degrading enzyme preparation. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 1901-1902 (1985).
- 8) K. Sakai, N. Hamada and Y. Watanabe: Purification and properties of oxidized poly (vinyl alcohol) hydrolase with an acidic isoelectric point. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 827-833 (1985)