

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：33302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12447

研究課題名(和文)有機合成戦略に基づく古墨調製法の開発

研究課題名(英文)Development of Preparation Method for Matured Ink stick using Strategy in Organic Synthesis

研究代表者

坂本 宗明(Mune-aki, Sakamoto)

金沢工業大学・バイオ・化学部・准教授

研究者番号：00444612

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：有機溶媒を用いた温和な条件下で固体墨を溶解させ、不活性条件下にて炭素微粒子および膠タンパク質に分離し、固体墨中と同様の状態で化学分析を行う手法を確立した。また、膠タンパク質の官能基分析から、古墨としての特性を有する試料において、膠タンパク質中の官能基比が近年に製造された固体墨と異なる傾向を示すこと、ならびに固体墨状態において分子量の低いタンパク質比が高い試料ほど、墨液に調製した際の分子量分布が広がる傾向を確認した。また、固体墨として調製される前の膠に対して、分子量分布および官能基を制御する方法を探索し、温和な条件下で反応を制御可能であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a preparation method for matured ink stick using strategy in organic synthesis, the old ink sticks were separated into carbon microparticles and glue protein under inactive conditions. Chemical analyses were performed by ICP-AES, HPLC, FT-IR, and SEM to investigate trace element determination, molecular weight distribution, and functional groups of the proteins, respectively. The results indicate that the functional group ratio in the glue proteins of matured ink bars was different from the ink bar manufactured in recent years. In addition, the molecular weight distribution in the matured ink bar was wider than that of the recent ink bar. We also investigated methods to control molecular weight distribution and the functional group of the glue protein (Nikawa) as a material for ink bar. The properties of glue proteins were easily controlled by modifying molecular weight distribution and functional group under mild condition.

研究分野：有機材料科学

キーワード：固体墨 古墨 膠 書画材料

1. 研究開始当初の背景

固体墨は煤、膠および香料を原料として製造され、硯などの粗表面を用いて水と混和することにより、煤のコロイドが分散した水溶液となる。煤は植物性油脂の不完全燃焼によって得られる炭素粒子、膠は動物性タンパク質を主成分とする。このうち、ある種の固体墨は適切な環境において熟成することにより、「古墨」となる。古墨が示す墨色(撥色)の美しさや、濁りのないにじみ表現は現代の固体墨や宿墨からは得られず、古墨は書画表現の多様性確保に欠かすことのできない素材である。

しかしながら、固体墨の製造から古墨となるまでの熟成期間は200年以上と長く、必要とされる量が継続的に供給されることは困難な状況である。また、古墨には使用に適する期間があり、およそ200から400年を経たものの品質が最良であるとの評価が書家・画家らによって成されている¹⁾。この使用至適期間を過ぎた古墨からは優れた特性が失われ、以降その特性を取り戻すことはない。

固体墨の熟成は、主として膠タンパク質の加水分解による分子量変化であると推測されるが、顔料と混合した膠の劣化が周辺湿度に影響を受ける²⁾こと、動的光散乱法を用いた墨液中におけるコロイド粒子径とコロイド粒子表面における膠タンパク質の被覆率に相関がある³⁾との報告がなされているものの、古墨に関しては良質な試料の入手が困難であることもあり、詳細な成分や構造に関する情報は得られていない。また、高分子溶液において、その分子量変化のみならず分子量分布が物性に影響を与えることは知られているが、古墨に含まれる膠タンパク質の分子量分布に関する知見はない。

以上から、現存する優れた古墨中に含まれる炭素粒子と膠タンパク質を分離し、それぞれを個別に分析、再現することにより、熟成を経ることなく古墨と等しい特性を有する固体墨の製造を、有機合成的手法を用いて試みることとした。

本研究は水溶液系とした墨ではなく、有機溶媒系溶液ならびに固体状態において古墨の組成および構造を解析し、有機合成化学の知見を用いて古墨の特性を再現することを特徴とする。日本国においては固体墨の材料となる和膠の商業的製造が平成22年に終了したこと、また、中華人民共和国においても文化大革命に起因する技術の断絶により、今後も高品質な古墨が製造および供給されるかは不明である。本研究によって古墨の化学組成および製造法を明らかとすれば、書画表現に不可欠の材料である古墨の安定的供給が可能となる。さらに、単なる化学的知見の蓄積のみならず、古墨の真贋鑑定法の確立や、書画文化の発展にも大きく寄与するものである。

2. 研究の目的

固体墨を長期間熟成することによって得られる「古墨」は、書や水墨画において代替不可能な表現材料として用いられる。しかしながら、古墨として固体墨が使用可能となるまでには製造から100年単位の熟成期間を要することもあり、書画材料として十分な供給が行われていない。

固体墨の主材料は炭素(煤)とタンパク質(膠)であり、タンパク質を主成分とする膠の緩慢な化学変化が古墨としての熟成に重要な役割を果たすと考えられるが、その熟成に伴う反応機構や化学組成、分子量分布の変化などは明らかとされていない。

本研究では現存する優れた古墨の化学的分析により、古墨の組成および微細構造に関する知見を得るとともに、有機合成戦略に基づき、古墨に等しい特性を持つ固体墨の製造の基盤構築を目的とする。

3. 研究の方法

はじめに、出自が明らかであり、かつ書家・画家の観点から優れた特性を持つ古墨2種(山水園製松煙墨・1940年製造、長春園製純松煙墨・1967年製造)および対照群として現代の墨(南松園製玄真墨・2010年製造)を調達した。続いて、固体墨中に含まれる膠タンパク質が加水分解されず、炭素粒子と分離される条件を明らかとするため、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの極性溶媒を用い、恒温条件下における震とう抽出により適切な溶媒の探索を行った。

分離された膠タンパク質の分子量分布および官能基の存在比を明らかとするため、膠タンパク質の分子量分布評価は高速液体クロマトグラフ(Hitachi L-2000系システム、RI検出器 L-2490, Shodex OHpak SB-806M, 移動相 0.1M KH₂PO₄ aq./0.1M Na₂HPO₄ aq.=50/50)、固体墨中に含まれる微量金属元素の同定と定量をICP発光分光分析装置(Varian VISTA-PRO)、膠タンパク質および固体炭素表面の官能基同定を赤外分光光度計(日本分光 FTIR - 680 Plus)、炭素粒の表面形状観察を走査型電子顕微鏡(Hitachi S3000N)を用いて行った。

4. 研究成果

(1) 膠タンパク質の分離

近代に製造された固体墨群および各種精製膠に対し、不活性雰囲気下において各種有機溶媒を用いた膠分の分離を試みた。その結果、アセトニトリルを主溶媒とした混合系溶媒によって、固体墨から膠分のみの分離が可能であることを明らかにした。この混合有機溶媒系による膠分離法では、炭素源(松煙、油煙)および膠原料(牛、魚、兔など)の種類によらず、水系を用いた従来の分離法とほぼ同一の抽出率が得られた。

また、有機溶媒系にて抽出された膠分と、水系にて抽出された膠分について、比色法を

用いた全タンパク質測定および高速液体クロマトグラフを用いたタンパク質組成の分析を行った。その結果、同一試料において有機溶媒系を用いて抽出した膠分の平均分子量が、水系を用いて抽出した膠分よりも高く、加水分解およびそれに伴う組成変化が抑制されていると考えられた。また、1940年、1967年および2010年に製造された松煙墨から有機溶媒を用いて抽出した膠分のタンパク質組成は、製造からの年月が長いほど分子量分布が広がる傾向を示した。対照として、同様の分析を水系にて実施したところ、各試料間の分子量分布に大きな差異が見られなかった。

これらの結果より、有機溶媒系を用いた膠分の分離によって、固体墨中に存在する膠成分の加水分解を抑制しつつ抽出可能であること、固体墨中の膠分が経年変化によって低分子量化することを明らかとした。

(2) 膠タンパク質の変性

赤外分光法を用いた膠タンパク質の官能基分析から、古墨としての特性を有する試料において、膠タンパク質中の官能基比が近年に製造された固体墨と異なる傾向を示すことを確認した。また、高速液体クロマトグラフによる膠タンパク質の平均分子量測定では、固体墨状態において分子量の低いタンパク質比が高い試料ほど、墨液（水溶液）に調製した際の分子量分布が広がる傾向が見られた。対して、固体墨に含まれる炭素微粒子については、製造年によらず表面官能基、比表面積、微細形状などに顕著な変化は見られなかった。

並行して、古墨および近年に製造された固体墨の高感度元素分析を実施したところ、特定古墨中におけるアルカリ土類金属の比率と、膠タンパク質の分子量分布に一定の相関があることを明らかとした。

結果、古墨としての特性を有する試料では、膠タンパク質中の官能基比が近年に製造された固体墨と異なること、固体墨状態において分子量の低いタンパク質比が高い試料ほど、墨液に調製した際の分子量分布が広がること、特定古墨中におけるアルカリ土類金属の比率と、膠タンパク質の分子量分布に一定の相関があるとの知見を得た。

(3) 有機合成の手法を用いた膠タンパク質の性状制御

古墨同様の特性を持つ固体墨を有機合成の手法により調製するため、塩基性有機化合物を触媒とし、タンパク質の加水分解に寄与する水の絶対量を厳密に制御した条件において、膠タンパク質の低分子量化ならびに分子量分布の制御、官能基の付与を試行した。

固体墨の状態のまま、雰囲気制御による膠タンパク質加水分解および表面官能基の制御を試みるところ、加圧高温条件であっても反応速度がきわめて遅く、現実的な時間スケ-

ルで大きく組成を変えることが難しいことが示唆された。

また、加水分解および官能基制御をもたらす加工を施した現代の固体墨を試作し、2種類の古墨（それぞれ、製造から100年、60年を経たもの）を対比試料として用い、書画材料としての評価を行ったところ、加工品は宿墨（墨色の濁り）に類似した特性を示し、書画材料としての利用が難しいとの結果が得られた。

(4) 原材料段階における膠タンパク質改質

固体墨として調製される前の膠（三千本膠）の段階において、分子量分布および官能基制御を試みた。水分量を厳密に制御した有機溶媒中にて、溶解した膠タンパク質のみを緩やかに加水分解する方法の探索、タンパク質の分子量制御、膠タンパク質の酸・アルカリ処理による官能基導入を試みたところ、いずれも温和な条件で反応が制御可能であることが明らかとなった。

ただし、処理後の膠を材料として用いた場合、従来と同様の工程では固体墨として調製することが難しく、加工工程の変更が必要であることが示された。

<引用文献>

- 1) 筆墨硯紙事典，天来書院(2009)12
- 2) Characterization of Chinese ink in size and surface, J. R. Swidera et al., J. of Cultural Heritage, 4(2003),175
- 3) にかわの劣化と顔料の変褪色，見城敏子，保存科学，12(1974)83

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：

発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者
金沢工業大学・バイオ・化学部 准教授
坂本 宗明 (Mune-aki Sakamoto)
研究者番号：00444612

(2)研究分担者
該当なし

(3)連携研究者
該当なし

(4)研究協力者
山口 琮一(Souichi Yamaguchi)