

ゾルフラクシオン法によるゼラチンバインダーの劣化分解の検出

山口孝子 (東京都写真美術館)

大柴直也 (千葉大学工学部)

柴史之・大川祐輔 (千葉大学大学院融合科学研究科)

Detection of the Degradation of Gelatin Binders by Sol-fraction Analysis

YAMAGUCHI Takako

Conservator, Tokyo Metropolitan Museum of Photography

OHSHIBA Naoya

Faculty of Engineering, Chiba University

SHIBA Fumiyuki, OKAWA Yusuke

Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University

ゾルフラクション法によるゼラチンバインダーの劣化分解の検出

Detection of the Degradation of Gelatin Binders by Sol-fraction Analysis

The detection of deterioration of photographic gelatin binders was examined from HPLC analysis of the sol fraction extracted into cold water from model gelatin films (alum-hardened, and non-hardened), RC paper, and baryta paper. It is confirmed that decomposed gelatins having relatively low molecular weight ($\sim 10^4$ Da or lower) was extracted and detected from all of the films after the accelerated ageing process. The detected amount increased with increasing the ageing time. We concluded that this technique is useful for the evaluation of degradation of gelatin binders.

1. 緒言

銀塩写真画像の長期保存ではバインダーであるゼラチンの劣化によって変性もおこると考えられる。本研究ではゼラチンバインダーの劣化分解の検出方法として、冷水に入れた試料から抽出される分解ゼラチンを分析する方法（ゾルフラクション法）を提案する。本法は溶出量や溶出成分の分子量分布に着目することによって、劣化の進行程度や特徴を把握できると考える。

昨年度、写真の燻蒸処理の可否を検討するために、一般的な燻蒸処理が各種の写真画像に与える影響と、長期保存に対しての燻蒸処理の影響を考察するために試料の強制劣化も試みた¹⁾。燻蒸処理は主な写真画像に大きな影響を与えることなく、燻蒸後の長期保存においてもその残留物の影響が確認されなかった。

本報告ではゾルフラクション法の有効性の検証を行い、更にこの方法を用いたゼラチンバインダーへの燻蒸処理の影響についても述べる。

2. ゼラチン^{2) 3)}

ゼラチンは主として牛骨、牛皮および豚皮を原料としている。骨や皮中に含まれるコラーゲンは水に対して難溶性の物質であるが、これを酸やアルカリで前処理した後、熱加水分解し可溶化したものがゼラチンである。熱加水分解の工程では、コラーゲンの構造が変性して三本鎖螺旋の分子構造が壊れ、不規則な三本の分子に分かれるため、酸、アルカリ、酵素などの作用を受ける。前処理に何を使用するかによって、得られるゼラチンの性質は変わってくる。

ゼラチン溶液の大きな特徴は、温度変化によって可逆的なゾル⇄ゲル変換をすることである。冷却によりゼラチン分子が部分的にコラーゲン特有の三本鎖螺旋構造を回復し、網目構造のゲルを形成する。加温によりゲルは溶解して均一溶液になる。

また、ゼラチンの分子量については、コラーゲンの分子量約10万のポリペプチド鎖 (α 鎖) とその二量体 (β 鎖、20万)、三量体 (γ 鎖、30万) 及びそれらが加水分解したポリペプチド鎖で構成された分子量

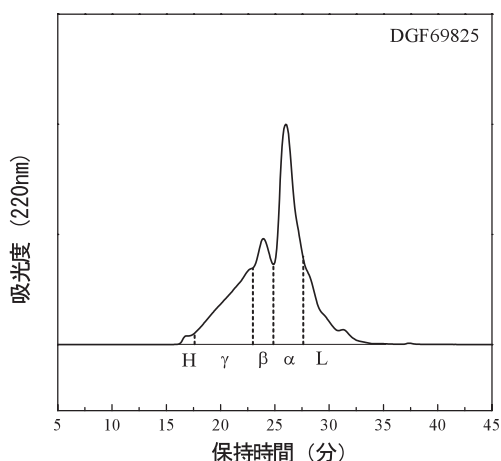


図1 アルカリ処理骨ゼラチンの分子量分布

分布を持ち（図1）、その平均分子量は数万から数百万となる。 α 、 β 、 γ 成分の比率は、原料や製造工程、等級等によって様々であり、ゼラチンの物理的性質に影響を及ぼす。ゼラチンは劣化することで低分子量化し、その分布は右へシフトすることが知られている⁴⁾。

3. 燻蒸剤

オゾン層の破壊物質に臭化メチルが指定されたため、文化財の虫菌害対策として長年使用されてきた臭化メチル製燻蒸剤の生産・消費が2005年より禁止となった。現在、この代替燻蒸剤として酸化プロピレン、酸化エチレン、ヨウ化メチル、フッ化スルフルル、シフェノトリン炭酸製剤処理、二酸化炭素処理が行われている。これらの薬剤の詳細は『文化財の燻蒸処理標準仕様書』⁵⁾に記載されているので割愛する。

従来、材質との化学反応の影響を懸念して、当館では作品を含む資料においても燻蒸処理を実施していない。また臭化メチル製剤が硫黄を含有する材料、すなわち写真材料や青焼きコピーなどにメルカプタン様臭気を生じるという報告もある。

日本は高温多湿という自然環境であることや、写真のバインダーに使用されているゼラチンは、吸湿性が高い動物蛋白質であることから、特にカビによる被害が深刻な問題となっている。現在、当館には劣悪な状態の写真資料は収蔵されていないが、今後、保管状態の悪い貴重な作家関係資料等を受け入れが生じた時には、すでに収蔵されている作品群への影響も思慮しなければならない。虫菌の被害を取り除く方法として代替燻蒸剤が使用の選択肢になり得るか、ゾルフラクシオン法を利用して材質への影響を検討する。

4. 実験

4-1. ゾルフラクシオン法の検証

- 1) 試料：アルカリ処理ゼラチン（NP-34992、牛骨）または酸処理ゼラチン（DGF-66481、豚皮）は、スライドガラス（2.5×7.5cm）に6.7wt%ゼラチン水溶液1mLを塗布し、ゲル化後、20℃ 60%RH.で一日乾燥させたゼラチン膜を基本試料とした。その上で、コダックF-5による硬膜処理をした試料と処理しない試料を作製した。RC紙とバライタ紙はF-5処理した試料のみ用いた。
- 2) 恒温恒湿装置による強制劣化条件：70・86%RHの条件下①三日間 ②一週間 ③二週間
- 3) 抽出：15mlの0.2Mリン酸バッファ（pH 6.4）を15℃に保ち、試料を浸漬し、攪拌。
- 4) 分析：抽出液50 μ Lを高速液体クロマトグラフィー（サイズ排除。カラム：Shodex Asahipak GS-620、溶離液：0.2Mリン酸緩衝液（pH 6.4）、検出波長：215nm、カラム温度：50℃、流速：1.0ml/min）で分析した。

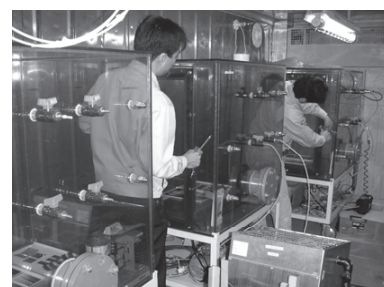


写真1 1 m³ボックスに庫外投薬装置によりガス化した燻蒸剤を導入⁶⁾



写真2 10Lデシケーターに試料を入れ、投薬⁷⁾

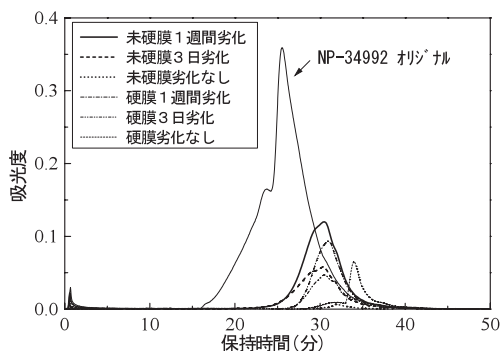


図2 NP34992, NP34992膜から抽出されたゼラチン溶液のクロマトグラフ

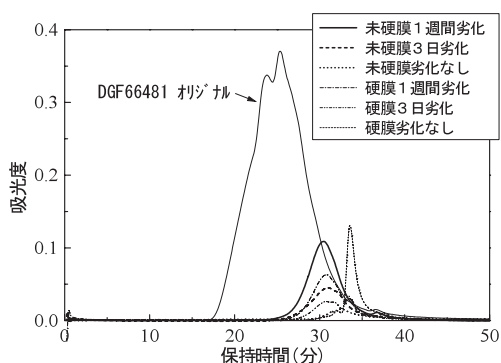


図3 DGF66481, DGF66481膜から抽出されたゼラチン溶液のクロマトグラフ

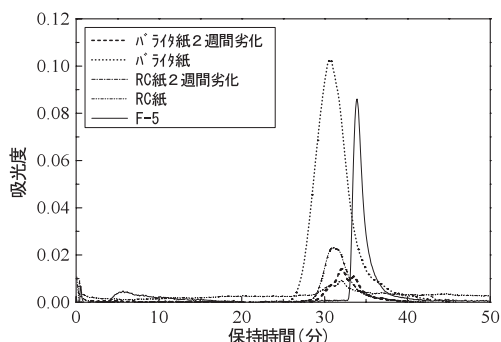


図4 印画紙から抽出されたゼラチン溶液のクロマトグラフ

4-2. 各燻蒸剤のゼラチン膜への影響

- 1) 試料：NP-34992、作製方法は4-1.と同様。
- 2) 二酸化炭素処理条件：25℃・14日間
 - A：濃度・60%、処理湿度・調湿なし（約35-37%RH）
 - B：濃度・60%、処理湿度・50%RH
 - C：濃度・100%、処理湿度・絶乾（1%RH未満）
 - D：濃度・100%、処理湿度・加湿（85%RH以上）
- 3) 使用燻蒸剤・処理条件：燻蒸時間48時間 ①～④、⑥、4時間 ⑤
 - ①酸化プロピレン：温度18-19℃、湿度45-66%RH、濃度1.72-1.85%
 - ②酸化エチレン：温度19℃、湿度47-64%RH、濃度1.75-1.80%
 - ③ヨウ化メチル：温度18℃、湿度44-62%RH、濃度1.31-1.68%
 - ④フッ化スルフリル：温度25℃、湿度RH40%RH、濃度48-54g/m³
 - ⑤シフェノトリン炭酸製剤：温度22.5-23.6℃、湿度40%RH、濃度5g/m³
 - ⑥臭化メチル製剤：温度25℃、湿度40%RH、濃度103g/m³
- 4) 恒温恒湿装置による強制劣化条件：70・86%RHの条件下①一週間
 - ②二週間
- 5) 抽出、分析については4-1.と同様。

5. 結果および考察

予備実験の結果から標準浸漬時間を150分とした。

図2にアルカリ処理ゼラチン、図3に酸処理ゼラチンについて得たクロマトグラムを示す。酸処理、アルカリ処理ともに、28分以降の低分子量（分子量数万以下）領域に溶出成分が検出された。その溶出量は硬膜処理よりも未処理の試料に多い。これは試料を硬膜する際に使用したF-5に低分子量成分が溶解したと考える。強制劣化を与えられることにより溶出量は増加しており、劣化分解の様子が確認できた。ただし、ゼラチンの処理の違いによる溶出成分範囲や溶出成分量には明確な差が認められなかった。

図4にRC紙およびバライタ紙の結果を示す。ゼラチン皮膜の場合と同様に強制劣化による28～35分の低分子量成分の変化を観察できた。バライタ紙は表面加工がないため、RC紙と比べると強制劣化のゼラチンバインダーへの影響が大きい。なお、試料によっては34分にピークが見られるが、これはF-5に含まれる酢酸である。

図5に酸化プロピレン燻蒸処理した試料の各強制劣化条件の結果を示す。図2と比較すると、燻蒸処理の有無による溶出量、溶出パターンのいずれにも差異が認められない。酸化プロピレン燻蒸剤によるゼラチンバインダーへの影響は、今回の方法では検出されず、劣化分解に対して直接影響しないと考える。

図6に各燻蒸処理をした硬膜試料のクロマトグラムを示す。ヨウ化メチルでわずかに低分子量成分の増加が認められるが、その他の各燻蒸処理においては顕著な変化は見られない。

図7には燻蒸処理の影響をさらに明確に検討するために、図6およ

び強制劣化をした試料から溶出した成分のうち、25～45分に現れる低分子量成分を面積比より濃度を求め、座標に示した。興味深いことに上段と下段のそれぞれの点を結ぶと同じような動きをする。つまり、酸化エチレン、臭化メチル製剤で低い濃度を、二酸化炭素処理、ヨウ化メチルで高い低分子量の溶出の傾向にある。なお、オリジナルの強制劣化試料に3点のプロットをしたが、これはこの処理方法の再現性の誤差を示している。この誤差範囲を考慮に入れても、長期保存モデル実験では、僅かに燻蒸処理によるゼラチン膜への影響と思われる劣化の進行が見られる。ただし、このゾルフラクシオン法で検出された差は極微量で、実際の写真において問題とされるかどうかは検証が必要である。

6. まとめ

- 1) ゾルフラクシオン法はゼラチンバインダーの劣化分析に有効である。
- 2) 現在の使用されている主だった燻蒸処理が、ゼラチンバインダーに及ぼす影響は認められない。
- 3) 長期保存（暗反応）におけるゼラチンバインダーへの燻蒸処理の影響が僅かに確認された。

ゾルフラクシオン法では上記の結果が得られたが、燻蒸処理はその燻蒸剤だけでなく、処理条件である温湿度設定も重要であるため、写真への使用は慎重に検討したい。

謝辞

燻蒸処理には、エア・ウォーター株式会社⁶⁾、日本液炭株式会社⁷⁾、関東港業株式会社⁶⁾の協力をいただきました。記して謝意を表します。

引用文献・注釈

- 1) 山口孝子、川真田敏明、柴史之、大川祐輔、日本写真学会、年次大会要旨、68 (2006)
- 2) 新田ゼラチン
http://www.nitta-gelatin.co.jp/gelatin_lab/
- 3) 株式会社ニッピ
<http://www.nippi-inc.co.jp/gelatin/voice/voice1/>
- 4) 高温高湿の条件化では、劣化による低分子量成分の増加とともに架橋し高分子量成分も増す場合もある。
- 5) 文化財の燻蒸処理標準仕様書、財団法人文化財虫害研究所
- 6) 写真1
- 7) 写真2

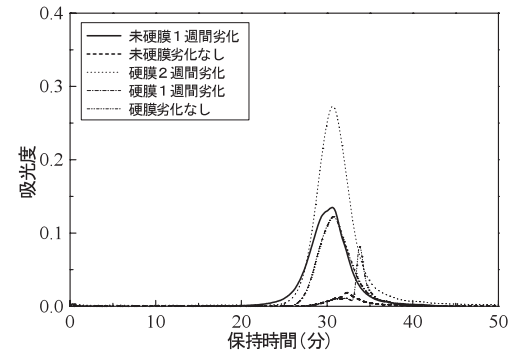


図5 酸化プロピレン処理したNP34992膜の結果

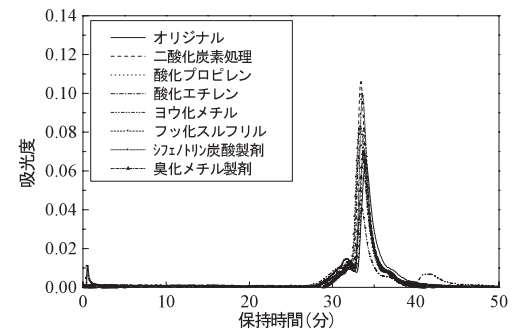


図6 各燻蒸処理がNP-34992膜に与える影響

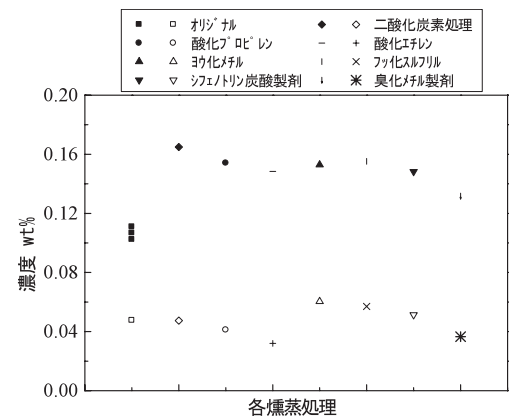


図7 各燻蒸処理、さらに強制劣化がNP-34992膜に与える影響
上段：強制劣化試料、下段：強制劣化なし試料

編集後記

東京都写真美術館紀要第7号は、当館学芸員と保存科学専門員による3つの論文で構成されている。

中村浩美による論文は、フィランド芸術交流基金及びコペンハーゲン写真センターとの共同企画展に基づく招聘をふまえて調査された、フィンランド、デンマークにおける現代写真事情を紹介するものである。三井圭司による論文では、東京都写真美術館が所蔵する作品《長崎パノラマ》(収蔵番号20100448 および 20100449)を中心として、幕末期のパノラマ写真とその制作方法を論考するものである。山口孝子は、千葉大学の柴直也、柴史之、大川祐輔との共同研究として「ゾルフラクション法によるゼラチンバインダーの劣化分解の検出」をテーマに、研究報告を行っている。

中村による本論文のうち、フィンランドの章では、2006年に本館で開催された「私のいる場所」展開催時における調査を発展させ、またデンマークに関する章では、2007年9月からコペンハーゲンで開催された「プライベート・ヒストリー」展の開催準備やレクチャーのために同地を訪ねた際の報告を中心に纏められている。

三井による論文は、当館の所蔵する幕末期のパノラマ写真2点に注目し、これを詳細に分析しながら、撮影当時の状況から制作行程を類推しつつ、同地取材に基づく克明な分析を行っている。

山口らによる研究は、銀塩写真画像の長期保存に影響がみられるゼラチンの劣化に着目し、ゼラチンバインダーの劣化分析の検出方法として提案されたゾルフラクション法について論じている。

それぞれの研究テーマに根ざした論考は、各々の研究をさらに深め、今後の美術館活動のさらなる発展に寄与するものとなるであろう。

(担当：神保京子)

東京都写真美術館 紀要No.7

編集：東京都写真美術館
制作：光写真印刷株式会社
発行：財団法人東京都歴史文化財団
東京都写真美術館©2008
〒153-0062 東京都目黒区三田1-13-3
電話 03-3280-0099

The Bulletin: Tokyo Metropolitan Museum of Photography No.7

Edited by Tokyo Metropolitan Museum of Photography
Produced by Hikari Shashin Printing Co., Ltd.
Published by Tokyo Metropolitan Foundation for History and Culture
Tokyo Metropolitan Museum of Photography©2008
1-13-3 Mita, Meguro-ku, Tokyo 153-0062 Japan
Phone 03-3280-0099

Printed in Japan

Metrop

Tokyo Metropolitan Museum of Photography

Mus

Photog

