

学位論文

# 「古糊」に関する包括的研究

東京藝術大学大学院美術研究科

早川 典子

平成 31 年 2 月

# 「古糊」に関する包括的研究

## 目次

### 第1章 古糊について

1.1	はじめに	1
1.2	装潢で使用される接着剤	3
1.3	古糊の製造方法	4
1.4	古糊の性状	5
1.5	古糊に関する文献と先行研究	6
1.6	本論文の構成	8

### 第2章 異なる工房で調製された古糊の物性

2.1	はじめに	12
2.2	試料	12
2.3	X線回折 (XRD) による結晶性の確認	
2.3.1	測定条件	13
2.3.2	測定結果およびその考察	13
2.4	ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による古糊の分子量分布測定	14
2.4.1	測定条件	14
2.4.2	測定結果及びその考察	15
2.5	考察	17
2.6	まとめ	18

### 第3章 古糊の生成過程における生物的考察と分子量変化との関連性

3.1	古糊生成における生物学的考察に関する先行研究	20
3.2	同一工房内での古糊と微生物の性状	22
3.2.1	試料	22
3.2.2	分子量測定	23
3.2.2.1	測定条件	23
3.2.2.2	結果と考察	23
3.2.3	有機酸分析	27

3.2.3.1	測定条件	27
3.2.3.2	結果と考察	28
3.2.4	古糊表層物の観察	31
3.2.4.1	「水替えなし」方式の糊の表層物の観察所見	31
3.2.4.2	「水替えあり」方式の糊の表層物の観察所見	32
3.2.5	主要な微生物と物性値との相関	33
3.2.5.1	微生物分離法	34
3.2.5.2	結果と考察	34
3.2.5.2.1	仕込み後6カ月後の状況(試料3B0.5a、3B0.5b)	34
3.2.5.2.2	仕込み後1年後の状況(試料3B1a、3B1b)	37
3.2.5.3	仕込み後10年以上を経過した糊の場合	37
3.2.5.4	製法の違いによる古糊の差違	38
3.2.5.5	古糊「熟成」過程でみられる微生物について	39
3.2.5.6	ほかの醸造過程との類似性について	40
3.2.5.7	糊の澱粉の低分子化に関わる微生物について	42
3.2.5.8	古糊製造過程のモデルと今後の課題	43
3.3	古糊の初期生成過程の微生物変化と分子量変化	44
3.3.1	実験方法	44
3.3.2	分子量測定結果	45
3.3.3	微生物群の変化の結果と分子量との関連	46
3.4	まとめ及び古糊の生成モデル	49

## 第4章 古糊様多糖の調製と打刷毛技術の効果

4.1	試料の調製	54
4.2	古糊様多糖の性状	56
4.3	新糊、古糊、古糊様多糖の接着強度	58
4.3.1	試料	58
4.3.2	測定方法	59
4.3.3	結果と考察	59
4.4	有機酸の存在効果	60
4.4.1	試料調製方法	61
4.4.2	剥離強度測定と有機酸の存在効果	61

4.5	古糊の性状とその生成要因についてのまとめ	62
4.6	打刷毛技術と古糊の関連	64
4.6.1	打刷毛について	64
4.6.2	打刷毛技法と撫刷毛技法を使用した場合の剥離強度について	65
4.6.3	走査電子顕微鏡 (SEM) による観察	65
4.6.3.1	観察方法	66
4.6.3.2	観察結果およびその考察	66
4.6.3.3	打刷毛効果に関する考察	75
	補遺	76
4.7.	まとめ	77

## 第5章 老化を利用した接着力調整澱粉糊の調製

5.1	はじめに	79
5.2	試料	80
5.3	測定方法	80
5.3.1	糊化度測定	80
5.3.2	分子量測定	80
5.3.3	剥離強度試験	80
5.3.4	クラークこわさ試験	80
5.4	結果および考察	81

## 第6章 総括

## 本論文関連業績一覧

## 謝辞



## 第1章 古糊について

### 1.1 はじめに

現在の日本において絵画・書跡の修復は、伝統的に行われてきた装潢（そうこう）の技術が基礎となっている。装潢とは書画の表装を行うことであり、書画を和紙で裏打ちし、裂（きれ）なども用いて掛け軸や巻物、屏風や襖などに仕立てるのが表装・表具である。

装潢の「装」は「よそおう」、「潢」は「そめる」を意味し、書画の形式と意匠を整え、構造を与える仕事を装潢と称する<sup>1)</sup>。古くは隋の「老子変化経」(612年)の奥書に「装潢人」の職名が残っており<sup>1)</sup>、卷子の修理などを行っていたと考えられる。日本で装潢の言葉が登場するのは正倉院文書「大般若経 卷二百六十七」(728)であり、延喜式にも装潢に関する仕事の内容が詳述されている。これらの作業は主に文書（経）の修理であり、絵画の修理については時代が下り、鎌倉期に「経師」の文字が登場する。さらに「表具師」の言葉は黒川眞頼の『考古画譜』に1522年の年記とともに登場する。いわゆる掛け軸の形式は室町時代に完成し、茶の湯の文化とともに定着していったと考えられている。この時期は絹織物の技術が飛躍的に進化した時期とも合致し<sup>2)</sup>、文化と技術が相関しつつ表具の形態や活用が発展していったと考えられる。経師や表具師といった修理の担い手や、修理の方法はそれぞれに分化していったものの、現在では、卷子、掛け軸、屏風、冊子といった絵画と書跡の修理を装潢とよぶことが多い。ここで本論文での「修理」と「修復」の言葉の使い分けについて記しておく。文化財の修理・修復の用語については朽津による報告<sup>3)</sup>をもとに、主に学術的な意味で使用される場合は「修復」、処置の現場での慣用的な表現や行政的な文脈で使用される場合は「修理」と表現することにする。本論文が学術論文であることから、原則として「修復」を用いていくが、上記のような場合、或いは既に「修理」と表現されることが通常であるような場合については「修理」の言葉を用いる。

装潢においては接着剤の使用方法により完成品の堅牢性や風合いが変化するため、常にその点が着目されてきた。接着剤に関する自然科学的研究は、保存修復に際して重要な課題であり、最も科学的なアプローチの必要な分野として認識されている。昭和40年代以降、文化庁の修理指導官として「現状維持修理」を強く主張し続けた渡邊は現在の文化財修理における課題として「新しい技術と伝統との戦い」が生じており、その「論議と評価の対象は、装潢技術の中核であ

る糊である」と述べている<sup>4)</sup>。現在装潢の現場で用いられる接着材料は、伝統的修復材料と言われる古くから使われ使用法の確立した材料（澱粉糊、膠、フノリ等）と、近年開発されて修復現場に登場してきた材料（アクリル樹脂、ポリビニルアルコール等）とに大きく分けられる。長らく伝統材料だけで修復が行われていた装潢分野であるが、高度成長期には多くの新規接着剤の適用が試みられた。それらは合成樹脂と言われる石油原料の材料であり、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、従来の材料では得られにくかった高度な物性を持つことから、その適用が積極的に検討されていた時期もある<sup>5)</sup>。しかし、文化財に用いた場合、経年的な文化財への影響の見通しが立ちにくいという難点も持つ。実際に文化財に適用された事例と、使用後の問題点については多くの報告があり、合成樹脂を使用した場合に従来の技法では不可能であった修復が可能になる一方、劣化や過剰な使用による予想外の状況も報告されている<sup>6)7)8)9)</sup>。それに対し、伝統的修復材料はその材料自体の経年変化については経験的な知見が得られており、使用後の変化の見通しが立てやすい。しかし、その化学組成や物性についての包括的な知見は少なく、複雑化していく修復現場で今後も利用し、新たな機能的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。

装潢の工程は、作品の解体、洗浄、本紙（絵画本体）の繕い、再構成、という工程を経る。卷子、掛軸といった軸装（巻物の形態）の作品は、本紙に裏打ちと呼ばれる支持構造を加えて構成してある（図1）。この裏打ちを外して解体し、洗浄、その後、再構成を行うことが修復の基本工程と

### 掛軸装

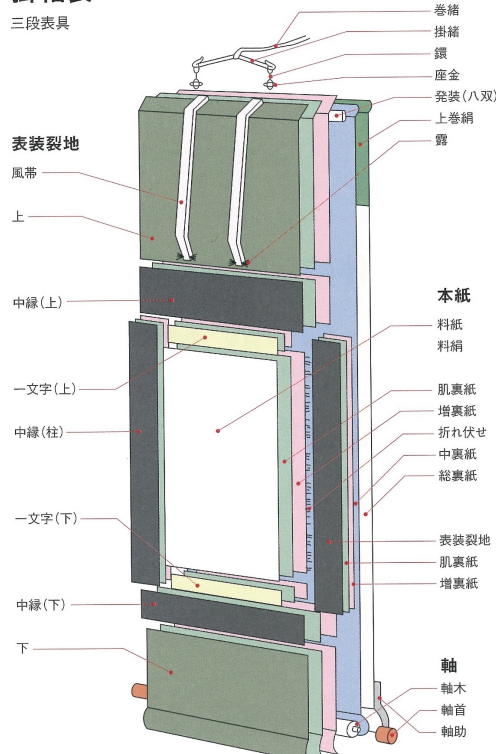


図1-1 掛軸装の構造（東京文化財研究所：『日本画・書籍の損傷-見方・調べ方』（2013）p12より転載）

なるが、これを可能にするのが、そこに使用されている伝統的な接着剤の古糊である。この接着剤は、数十年、あるいは数百年後でも水を与えれば確実に剥離するという性質を持ち、かつ、保管中は巻いた形態を保ちつつも本紙に不要な張力を与えないという性質を持つ。これは解体と再構成を繰り返す日本の絵画修復において非常に有用な性質であり、材料の適用にあたっては歴史的な淘汰を経ている特殊な材料である。本研究では、この古糊に着目し、今まで明らかにされていなかったその生成条件の調査と物質の解明を行った。また、その性質を利用した修復技術との関連性、得られた知見を基にした新たな材料開発についても報告する。

## 1.2 装潢で使用される接着剤

現在装潢で用いられる接着剤には、大きくわけて三種類がある。コムギ澱粉糊、布海苔（ふのり）、膠である。

コムギ澱粉糊はコムギ澱粉に水を加え十分に加熱することで作られており、表具の裏打ちに用いられる主要な接着剤である。原料のコムギ澱粉は、コムギ粉から麩などタンパク質を分離した残滓であり、装潢分野では「生沈（なまじん）」と呼ばれる。そのタンパク質含有量は0.39%という報告があり<sup>10)</sup>ほとんど除去されていることが明らかになっている。また、この「生沈」を乾燥させた「乾燥沈（かんそうじん）」を原料として用いることもある。作製されたコムギ澱粉糊は、加熱溶解させた後に冷却してゲル化したものをすぐに用いる場合と、それを十年ほど甕などに入れて発酵させたものを用いる場合との二種類ある。前者については京表具では「沈糊（じんのり）」、江戸表具では「新糊（しんのり）」、あるいは「生麩糊（しょうふのり）」「銀生麩（ぎんじょうふ）」など様々な呼称があり、後者は全国で共通して「古糊（ふるのり）」と呼ばれる。本論文では前者を「新糊」と記載する。（各工房で調製された新糊を乾燥させて濃度測定したところ、前者の濃度は15%（±2%）程度で調製されることが多いようである。）

布海苔は海藻であり、これを漂白しつつ乾燥させたものが流通している。乾燥した布海苔をいったん水で膨潤させ、煮出して用いる。装潢における布海苔の使用目的は二種類あり、糊や膠に混ぜて粘度を上昇させる増粘剤として使用する場合と、布海苔のみを用いて作品表面の保護（養生）など一時的な接着剤として用いる場合とがある。布海苔はカビが生えやすく水にも溶けやすいため、布海苔

のみを用いて接着させる場合は高温多湿の日本では耐久性の必要な場面ではなく、修復後には剥離除去させたいような箇所に用いることが多い<sup>11)</sup>。

膠は、日本画の制作の際に顔料の膠着に用いるものであり、また、墨にも含まれている重要な接着剤である。しかし、装潢の際には、顔料の剥落止めと補彩用顔料の接着に使用されるのみで、使用は限定的な範囲である。

また、現在は使用されてはいないが、古代に用いられていた文書の接着剤に「豆糊」と言われるものがある。現在となつてはその製作方法の詳細は不明になっているが、正倉院文書や延喜式の中には、紙継料や糊料として大豆が記されており、「豆糊」が大豆糊であることが推定される。平安期までの文書の紙継ぎ部分にしばしば赤茶色の糊が見られ、これは水を与えてもほとんど膨潤せず、修復の際に剥離させるには切断するしかない強固な接着剤として認識されている。この赤茶色の糊が、一般的には「豆糊」と言われている<sup>12)</sup>。

### 1.3 古糊の製造方法

古糊は大寒の時期に炊かれた新糊を、大きな陶製の甕などに入れて保存されることで作られる。保存場所は床下や地下室であることが多い(写真 1-1)。保存期間は各工房により異なるが、一般的には十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、大寒の時期に新糊を甕に仕込むという点は共通しているものの、糊の炊き方や保存方法など細かな工程については差異が見られる。保存の際に、糊の上部に水を張る場合、また、その水を毎年交換(水替え)する場合、さらに、目張りと言われる紙を何層も糊で貼って封をする場合、ビニールシートの覆いを用いる場合など工房により保存方法は異なる。

保存中の古糊は、表面に「菌蓋(きんがい)」と言われる微生物による膜層の形成が観察されることが多い(写真 1-2)。菌蓋の多く



写真 1-1 床下に保管された古糊の甕



写真 1-2 甕の中に生成した菌蓋とその下の古糊

は黒色をしており、その下に何層か色の異なる層が形成されていることもある。この菌蓋は、水替えをしていない古糊に主に観察され、水替えを行いつつ相当年数保管された古糊では菌蓋はあまり観察されない。

#### 1.4 古糊の性状

古糊の個体差は大きく、なめらかさや濃度は工房によって異なり、色も新糊と同じ白色のものから薄茶や黄色がかったものまでさまざまである。糊の状態は、同じ製造法であるはずの同一工房内においても異なっている場合もあり、水替えをしたものとしなかったものでは菌蓋の有無など外見的に大きく異なる古糊の様子が見られ、また水替えの有無を統一している工房の中でも糊の色や状態の差異が生じていることもあるが、それらが一様に古糊としてまとめて扱われているのが現状である。ただ、一般的に新糊よりもやわらかくなめらかな様子であることは共通している。

これら古糊と総称される材料に共通した特徴としては、原料である新糊より接着力が弱いこと、そして接着後も水を与えると容易に剥離すること、使用後に原料の新糊よりカビが生えにくいこと、酸性を示すこと、などが挙げられる。装潢作品の場合、必ず何十年後あるいは何百年後かに再修復が行われるが、古糊は、修復時に水を与えれば確実に剥離する、つまり再修復が確実にできる、という性質を持つ。再修復の際に本紙への損傷をできる限り軽減できる材料であることは文化財修復上重要であり、その点も伝統的に利用されてきた理由の一つであろう。この性質に関連して、古糊の化学組成の解明を行ったので第2章にて報告する。また、古糊には新糊に比べて黴が生えにくいという特性もあると言われており、技術者の間で肯定的に捉えられている。一方で、古糊は酸性を示すため本紙や裏打ち紙への影響が懸念されている一面もある。この酸性物質の由来については有機酸であることが報告されている<sup>13)</sup>。これらの性質については、次項で述べるように部分的にしか科学的な解明がなされてこなかったため、生成過程を含めての微生物の関与について包括的な研究を行ったので第3章にて報告する。

また、複数の紙を何層にも渡り接着させていく工程を経る装潢において、新糊を使用した場合よりも接着力の弱い古糊を用いれば、作品に張力がかかりにくく、また古糊を使用するとやわらかな仕上がりになると言われている。したがって古糊は巻いて保管する軸装にのみ使われ、肌裏以外の裏打ち紙を接着させる

際の接着剤として用いられる。肌裏とは本紙のすぐ裏に用いられる裏打紙で、ここは本紙の安定化のためにもしっかりとした接着がなされる必要があるため、一般的には古糊に新糊を加えたものなどが使用されるが、それ以外の裏打ちはほぼすべて古糊のみでなされる。このとき古糊が持つ低接着性を補うために、修理技術者は必ず「打刷毛（うちばけ）」という作業を施す。打刷毛は装潢に用いられる刷毛の一種を言い、強いこしのある刷毛で、厚みも長さもある重いものである。古糊で接着した裏打紙をこの刷毛で打ち込む作業のこともまた、打刷毛という。打刷毛により紙同士を強く圧着させ、接着力を向上させることを目的とする。脆弱な作品の裏打ち紙に打ち込みを行うこの作業についても評価は分かっていたが、その効果についても研究を行ったので第4章にて結果を報告する。

古糊は、前述したように装潢分野だけで使用されてきた特殊な接着剤である。あまりにも限られた用途でしか用いられてこなかったため、その組成については明らかでなく一種の「秘伝」扱いされており、化学的には未解明な材料であった。

一方で、この古糊が「秘伝」扱いされてきたには小さな文化的側面もあったようである。古糊の保存期間である十年という年月は、ちょうど修理技術者、昔でいう表具職人として一人前になるのに必要とされる期間と同じ長さである。弟子入りしたばかりの見習いの仕事の一つは日々使う糊を炊くことであり、十年後に暖簾分けする際に、かつて自分が直接炊いて仕込んだ古糊をわけてもらって独立する、という風習を伴っていたようである。

### 1.5 古糊に関する文献と先行研究

古糊については、元禄期を端緒に「腐糊」や「腐粘」の名称で複数の記録が残されており<sup>14)15)</sup>江戸時代には既に装潢材料として普及していたことがうかがわれる。林守篤による「画筌」の「腐粘作方」には

「冬月雪を取て水とし醬麩を煉壺に入土中に半埋み置てつかふ数年を過くもよし腐過てつかずを新糊加ゆへし、大幅物には糊つよく小幅にはうすくすへし急用には○(麦ヘンに曲) (著者注：麴の間違いか?) 室に入るなり」

とあり、仕込みの際には冷水を用いること、生成過程において腐敗と見なされる現象を伴うことが既に知られていた。これは、古糊の保管中に菌蓋が生じることと照応する。また、現在でも大寒の時期に古糊を仕込むが、「画筌」においても冬の時期に雪を融かした水で仕込むと記載されている。低温の水で仕込むこと



が共通しており、古糊の生成に関与する因子である可能性が高い。

古糊の原料である澱粉糊については、Winter(1984)<sup>16)</sup>により東アジアで九世紀にはタンパク質を除去したコムギが使われていたことが報告されている。また、Gulik(1958)<sup>17)</sup>は中国では「唐、宋、明、清から伝わる製法」の澱粉糊 (paste) が使われていると報告するとともに、中国と日本の糊の関連性の高さも指摘している。従って、日本での古糊の使用開始も日本での記録の残る元禄期よりも、実際には遡ると推定される。

古糊の包括的な科学研究としては、Daniels<sup>10)</sup>、大槻<sup>18)19)20)21)22)23)</sup>、見城<sup>13)24)25)26)</sup>ら、山田ら<sup>27)28)29)</sup>などの報告がある。Danielsは、X線回折 (XRD)、赤外分光分析 (FT-IR)、粘度、アミロース比率、アルカリ数測定(澱粉の還元末端のアルカリ消費量測定を用いて澱粉分子の大きさの相対的な指標を算出する方法<sup>30)</sup>)から、古糊が老化澱粉であると指摘しており、これは山田らの報告とも一致する。澱粉の老化とは糊化後の澱粉が再度結晶性を持つことをいう。澱粉は植物内で生成された際には澱粉粒内で結晶構造を持っているが、水と熱を与えられると結晶性を失い、糊となる。これを糊化という。この糊を冷却すると結晶性を一部回復し、離水や白濁、糊のパサツキなどを生じる。これを澱粉の老化という<sup>31)</sup>。この現象は低温や長期間の保存により生じやすい<sup>31)</sup>。山田らはXRD測定に加えて、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察や示差走査熱量測定

(DSC)、糊化度の測定などから、古糊は老化が著しく進んでいること、またイソアミラーゼ分解後の古糊分解成分のゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定から、古糊が分岐の多い分子構造のまま原料より低分子量化していることなどを報告し、原因として厳寒期の古糊の保管環境による温度ストレスを挙げている。しかし、これは微生物関与を指摘する大槻、藤波ら<sup>32)</sup>、木川ら<sup>33)</sup>、早川ら<sup>34)</sup>の報告とは異なる見解であり、本研究を開始する段階において古糊が生成するメカニズムについては解明されていなかった。Danielsは前述の物性確認に加え、糊自体のゲル強度や乾燥後の柔軟性、接着強度、リバーシビリティーなどの物性評価も行っており、接着強度やゲル強度に関しては原料糊に比べて古糊の特異性を確認したが、技術者の間で評価の高い乾燥後の柔軟性、つまりしなやかさに関しては十分な論拠を確認できていない。さらに、日本の古糊 (宇佐美松鶴堂 (1995年当時)) に線虫がいるとの報告も行なっている<sup>35)</sup>。ただし、この点についての古糊の生成との関連については言及していない。

古糊と微生物との関連については、前述の大槻、藤波らの調査が行われており、微生物の存在が古糊の生成に大きく影響を与えていることが明らかになっているものの、確実な生成機構については未解明である。

海外における古糊研究へのアプローチとしては、現地での古糊の調製に関してBelardらの試みの報告がある<sup>36)</sup>。Belardらは、海外の修復工房で必要とされる古糊を現地で調製するため、日本での調製方法の詳述と海外での複数の調製記録とを詳細に報告している。彼らは糊を調製する際の十分な熱源が必要であること、また古糊の保管容器の選択が重要であり、蓋つきのポリプロピレン容器では適した微生物の発生制御が難しいことを指摘している。

以上の研究はいずれも、一軒の工房内で作成された古糊を試料としており、複数の工房で現在実際に使われている古糊についての報告は、Masudaによる四軒の工房の古糊作成方法の差違についての報告<sup>37)</sup>のみであり、この報告でも調製された古糊の物性との相関は不明である。そこでこの点について、複数の工房で横断的にサンプリングを行い、古糊と称されるものに共通の性質について調査したので第2章で報告する。

## 1.6 本論文の構成

本論文では、この第1章にて裝潢修理について概略を記した上で、古糊に関して、その製造方法や性状、先行研究について紹介した。

第2章においては、複数の工房で製造されている古糊を横断的にサンプリングし、共通する物性の確認の結果を記載する。修理技術者の間で古糊として扱われているものについて、X線回折を用いた結晶状態の測定とゲルろ過クロマトグラフィーを用いた分子量の測定を行なった結果を報告する。

さらに古糊生成の過程における澱粉の変化とそれに対応する微生物の関与について調査を行い古糊の性質について考察したので、第3章で報告する。この章では、完成品の古糊の微生物調査とその分子量測定を行い、さらに仕込み後半年および1年経過した試料においても同じ調査をしたところ、微生物の関与が大きく示唆された。この結果を踏まえて、改めて新糊をガラス瓶に調製して保管をし、古糊生成の初期過程について微生物調査と試料の分子量測定を精査したので、この結果を併せて報告する。これらの結果と第2章で確認された古糊の性質を考え合せ、古糊の特性について整理し、生成過程のモデルも提示する。



以上のデータをもとにして古糊と同等の材料を短時間で調製することを試みた。この古糊様多糖の調製について第4章で報告する。古糊の生成には、老化と低分子量化が大きく関与していることが明らかになったことを踏まえ、低温での保管で試料を老化させ、酵素添加により低分子量化させることで、澱粉の状態を整えた上で、さらに中間生成物の洗浄と酸性物質の添加を行うことで古糊とほぼ同等のものを数週間で調製できることを確認したことを報告する。

また、この際に測定した試料をさらに詳細に調査検討することで古糊を使用する際の技術「打刷毛」と古糊、和紙との相関についても考察した。古糊を使用する際には、必ず「打刷毛」という紙を裏側から刷毛で叩き込む作業を行うが、この技術の効果については、糊の種類、紙の種類によって異なり、古糊と和紙とを使用する場合は効果的であることが明らかになったことも報告する。

これらの成果を基に古糊の特徴の一部である澱粉の老化を利用したあらたな材料の利用について第5章で報告する。実際の修復現場では、新糊と古糊の中間的な材料が必要とされる場面があり、そのような材料を試作した。また、併せて、新糊と古糊の柔らかさについても測定を行なったので報告する。古糊を使用した試料の乾燥後のやわらかさ、および剥離強度の低下が、古糊の持つ化学的性質の何に由来するのかをこれらの調査結果から推察し、述べる。

第6章では、全体を総括する。

#### <引用文献>

- 1) 渡邊明義, 岡興造, 石川登志雄: 第1章装演序説, 「装演史」 pp.8-19 国宝装演師連盟 (2011)
- 2) 永原慶二: III-6 中世後期への展望-「綿」の重要性, 「苧麻・絹・木綿の社会史」 pp.153-158, 吉川弘文館 (2004)
- 3) 朽津信明: 日本における近世以前の修理・修復の歴史について, 保存科学 **51**, pp. 111-120 (2012)
- 4) 渡邊明義: 国際交流と装演の世界, 平成16年度国宝国宝装演師連盟第10回定期研修会報告集, pp.8-15 (2005)
- 5) 櫻井高景: 合成樹脂による文化財の保存に就いて, 古文化財の科学 **1**, pp.25-26 (1951)
- 6) 西浦忠輝: V. 保存、修復処置に関する基礎実験, 石造文化財の保存と修復, 東京国立文化財研究所編, pp.96-111 (1985)
- 7) 樋口清治: 合成素材と博物館資料, 「国立民族学博物館“国立民族学博物館調

査報告 36」 pp. 53-91 (2003)

- 8) 樋口清治：障壁画の合成樹脂による剥落どめ処置の問題点, 保存科学 **12**, pp. 59-71 (1974)
- 9) 岡墨光堂：図版 紙本金地著色 智積院障壁画, 修復 **1**, pp. 8-9 (1994)
- 10) V. D. Daniels : A study of the Properties of Aged Starch Paste (*Furu-nori*), Conservation of Far Eastern Art, IIC, L, Kyoto, pp.5-9 (1988)
- 11) 早川典子, 荒木臣紀, 貝沼諭, 田畔徳一, 川野辺渉：文化財修復材料としてのフノリの特性, 文化財保存修復学会誌 **48**, pp. 16-32, (2004)
- 12) 早川典子：典籍類に使用された「豆糊」に関する赤外分光分析, 保存科学 **53**, pp.81-95(2014)
- 13) 見城敏子：古糊の研究 (2) , 文化財の虫菌害 **35**, pp.18-21 (1998)
- 14) 林守篤：腐粘作方, 「画筌」 **6** (1712)
- 15) 平野必大：飲食部七, 「本朝食鑑」 (1697)
- 16) John Winter : Natural Adhesives in East Asian Paintings, Adhesives and Consolidants, IIC, London, pp.117-120 (1984)
- 17) R. H. Van Gulik : The Techique of Mounting, "Chinese Pictorial Art -As Viewed by The Connoisseur- ", Southern Materials Center, INC. pp.57-134 (1958)
- 18) 大槻虎男：糊の生化学的研究 I. 古糊とその材料に就て, 植物及動物 **2** , pp.1818-1824 (1934)
- 19) 大槻虎男：糊の生化学的研究 I. 古糊とその材料に就て (承前) , 植物及動物 **2** , pp.1884-1944 (1934)
- 20) 大槻虎男：糊の生化学的研究 II. 古糊熟成第一年の経過に就て, 植物及動物 **3** , pp.1426-1432 (1935)
- 21) 大槻虎男：糊の生化学的研究 II. 古糊熟成第一年の経過に就て(承前), 植物及動物 **3** , pp.1599-1605(1935)
- 22) 大槻虎男：糊の生化学的研究 III. 古糊熟成第2年及び第3年の経過に就て, 植物及動物 **5** , pp.1459-1464 (1937)
- 23) 大槻虎男：糊の研究 IV. 掛軸の汚染成生試験と汚染による二種の糸状菌の分離, 植物及動物 **5** , pp.1809-1820 (1937)
- 24) 見城敏子：古糊の特徴, 文化財の虫菌害 **31**, pp.14-17 (1996)
- 25) 見城敏子, 新井英夫：古糊の研究, 文化財の虫菌害**32**, pp.6-9 (1996)
- 26) T. Kenjo, H.Arai, and Staff of Restoration Section, Archive Division : Studies on Aged Paste for theTraditional Mounting of Hanging Scroll , 3rd ICBCP, Bangkok, pp. 387-399 (1995)
- 27) 山田哲也, 中野勲, 寺西克倫, 久松真：古糊の研究, 応用糖質科学 **43**(2), pp.137-142 (1996)

- 28) 山田哲也, 中野勲, 磯部正樹, 寺西克倫, 久松真, 岡岩太郎: 古糊の研究, 応用糖質科学 **40**(3), p335 (1993)
- 29) 中野勲, 久松真, 寺西克倫, 山田哲也: 古糊の研究, 応用糖質科学 **41**(3), p393 (1994)
- 30) 松田和雄: 9.1 澱粉の構造の化学的研究法結晶, 「澱粉科学ハンドブック」, 二国二郎編, 朝倉書店, pp.194-198(1977)
- 31) 檜作進: 3.1 澱粉粒の結晶構造, 「澱粉科学ハンドブック」, 二国二郎編, 朝倉書店, pp.25-34(1977)
- 32) 藤波朋子, 飯野久和: 古糊製造における熟成, マテリアルライフ学会誌 **13**(4), pp.165-170 (2001)
- 33) 木川りか, 早川典子, 川野辺渉, 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**, pp.29-48 (2002)
- 34) 早川典子, 木川りか, 川野辺渉, 樋口恒, 岡泰央, 岡岩太郎: 古糊の物性と化学組成に関する基礎的研究, 保存科学 **41**, pp. 15-28 (2002)
- 35) Vincent Daniels : Identification of living organisms in aging Japanese starch paste (furu-nori), Internal Report of Conservation Research Section, The British Museum, (1995)
- 36) Regina Belard, Hisashi Higuchi and Jennifer Perry : Furunori (aged wheat starch paste): challenges of production in non-traditional settings, Journal of the Institute of Conservation **32** (1), pp.31-51 (2009)
- 37) Katsuhiko Masuda : Vegetable Adhesives Used in the Workshop of the Hyogushi, Retorer and Mounter of Japanese Paintings, Adhesives and Consolidants, IIC, London, pp.127-128 (1984)

## 第2章 異なる工房で調製された古糊の物性

### 2.1 はじめに

本章では、各工房で様々な条件で作製された古糊試料を用いて、その性質について横断的な解明を試みる。

第1章で述べたように、古糊は個々の工房で独自に調製されており、その物性の共通性について化学的な調査はなされてこなかった。本研究では、国宝装潢師連盟に加入し、装潢技術を用いて文化財修復を行っていた9社全て（2003年当時）の協力を得て古糊試料をご提供頂き、分析した。古糊の特徴として、老化と低粘度化（低分子量化）が指摘されてきている<sup>1)2)</sup>ことを踏まえ、X線回折による結晶状態の評価による老化の確認と、ゲル浸透クロマトグラフィーによる分子量分布測定とを行い、全ての古糊に共通する性質を調査した。

### 2.2 試料

試料は、9社の各工房から業務用に使用している古糊1点ずつを基本として採取したが、同じ工房内でも異なる2方法で製造している工房からだけは2点を採取し、計10種類を測定に用いた。

それぞれの古糊の製造情報を、「原料」「保管年数」「保管場所」「保管開始の際の水の有無」「毎年の水替えの有無」「目張りの方法」「甕の中のサンプリングした箇所」の7項目に分類して、表2-1に示す。また、試料として用いた糊と原料澱粉の状態も併せて同じ表に示す。原料澱粉は2種類あり、タンパク質を水中で除去した上で脱水のみ行った「生沈」と、それに58°Cの温度を与えて乾燥させた「乾燥沈」<sup>3)</sup>とがあるが、各工房によりどちらの原料を使用するかは異なる。

pH測定はHORIBA B-212により行い、すべての試料は2倍希釈して、測定に供した。

表2-1 古糊試料の製造条件とその性状

sample No.	原料糊	保管年数	保管場所	保管開始時上部の水	水替	目張り方法	試料採取箇所	色	pH
2A	乾燥沈	12	地下室	有	有	プラスチック製蓋	中部	白	3.4
2B	乾燥沈	12	地下室	有	有	木蓋に紙で目張り	上部	白	3.0
2C	生沈	17	床下	無	無	木蓋に紙で目張り	上部	薄茶	3.0
2D	生沈	14	床下	有	有	木蓋に紙で目張り	下部	薄茶	3.3
2E	生沈	11	床下	有	有	木蓋に紙で目張り	上部	薄茶	2.6
2F	生沈	10	床下	有	有	木蓋に紙で目張り	上部	薄茶	5.3
2G	生沈	10	床下	有	無	木蓋に紙で目張り	上部	白	3.1
2H	生沈	10	床下	無	無	木蓋に紙で目張り	中部	薄茶	2.4
2I	生沈	7	床下	有	無	木蓋に紙で目張り	上部	薄黄	3.1
2J	生沈	8	床下	無	無	木蓋に紙で目張り	下部と中部の間	白	2.7

## 2.3 X線回折 (XRD) による結晶性の確認

試料澱粉の老化状態を確認するために、XRD 測定を行った。一般的に、澱粉は粒子の際には結晶性を持ち、XRD で澱粉の種類により異なる固有のピークが確認される<sup>4)</sup>。糊化すると結晶性は消失するため XRD におけるピークは消失し、老化により再び結晶性が回復するとピークが現れることが知られている<sup>4)</sup>。本項では、古糊試料の結晶性を確認することを目的として測定を行なった。

### 2.3.1 測定条件

X線 : Cu-K $\alpha$  線 (グラファイトモノクロメータにより単色化)

波長  $\lambda = 0.15406\text{nm}$

出力 40kV、40mA

光学系 : 反射法、スリット DS,SS=1°、RS=0.3mm

測定範囲 :  $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$

ステップ間隔 : 0.02°

走査速度 :  $2\theta/\theta$  連続スキャン 1.00° /分

試料は以下の手順で処理を行った。多量のエタノールを加え、乳鉢で磨砕しながら脱水し、減圧下 No.3 (20-30 $\mu\text{m}$ ) のガラスフィルターにて濾過洗浄した。この作業を 3 回繰り返した後、ジエチルエーテルで 2 回洗浄したものを一晩水蒸気飽和させたデシケータ内にて保存し、湿潤状態にして測定に用いた。また、比較試料として生沈、乾燥沈、およびこれらで作製したそれぞれの糊の計 4 試料も測定した。これら比較試料も上記処理を行った。

### 2.3.2. 測定結果およびその考察

得られた結果を図 2-1 に示す。

一般に澱粉は粒子の状態では結晶状態を持つことが知られている。通常、この結晶は A 形、B 形の 2 種類に分類されコムギ澱粉粒子の結晶は A 形であることが確認されている<sup>5)</sup>。しかし、水を加え加熱すると澱粉は結晶性を失い、X 線回折ではピークが確認されなくなる<sup>6)</sup>。この状態を糊化という。その後、時間が経つにつれて澱粉分子の高分子鎖の一部が結晶性を回復する (澱粉糊の老化) と、再びピークが現れるが、このときの回折パターンは A 形とは異なり、B 形と分類されるパターンを示す。A 形は 17.0°、17.9°、22.9° に強いピーク、15.0° に中程度のピークを持ち、B 形は 17.0° に強いピーク、5.58°、22.0°、24.0°

に中程度のピークを持つことが知られている<sup>7)</sup>。

図 2-1 にあるように比較試料のうち生沈と乾燥沈は、ともに A 形の回折パターンを示し、コムギ澱粉粒としての結晶構造は同じであることが確認された。また、生沈、乾燥沈で作製した糊は、ともにフラットな回折図であり、試料中の澱粉において結晶は完全に消失していた。しかし、2A~2J のすべての古糊の回折図ではピークが確認され、結晶性が回復していることが確認された。また、2A~2J のすべての回折パターンは、 $2\theta = 17^\circ$  付近に明瞭なピーク、 $24^\circ$ 、 $22^\circ$ 、 $5.6^\circ$  付近に中程度のピークが確認される B 形のパターンを示したことから、いずれの古糊も老化した状態であると考えられる。糊化澱粉は一般に長期間保管すると老化が進行することが知られており<sup>8)</sup>、古糊は 10 年程度保管されて調製されることから、この保管中に老化が進行すると推察される。

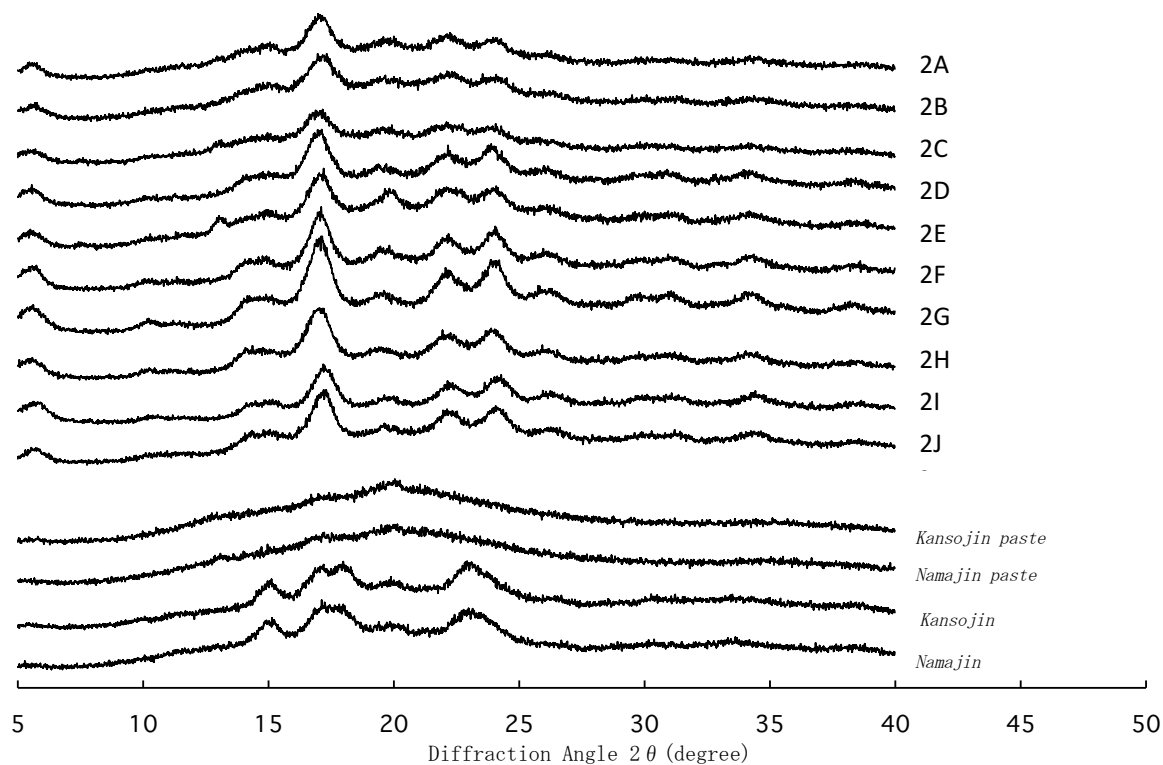


図 2-1 古糊及び原料試料の XRD パターン

## 2.4 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による古糊の分子量分布測定

試料の分子量および分子量分布を測定するために、塩化リチウムを含むジメチルスルホキシド溶媒を用いた GPC 測定を行った。

### 2.4.1 測定条件

分析機器： 東ソー株式会社製 GPC-8220

カラム：TSK-GEL SUPER AWM-H (6.0 mmIC×150 mm)、カラム温度：60°C、移動相：10 mmol/L LiCl/DMSO、流速：0.5 ml/min、検出器：RI (セル温度60°C)、標準試料：プルラン

試料は室温にて約0.1 gを移動相溶媒にて1/20に希釈溶解して0.45 μmフィルターにて濾過して測定に用いた。試料は50 μl注入した。

#### 2.4.2 測定結果及びその考察

得られた分子量測定値を表2-2、クロマトグラムを図2-2に示す。

主要な高分子量ピークを比較すると、測定した試料は大きく二つに分類された。数十万の分子量を持つものと、数万の分子量を持つものである。前者は2Aと2Bであり、後者は2C～2Jである。2Aと2Bの試料状態は固く原料糊と同じような白さを持っており、やわらかなゲルで着色している試料が多い2C～2Jの試料群とは異なる(表2-1)。

表 2-2 古糊試料及び原料糊の分子量

sample No.	高分子量成分 分子量(Mw) (×10 <sup>4</sup> )	低分子量成分 分子量(Mw)
2A	50.0	—
2B	37.0	—
2C	5.00	—
2D	2.00	630
2E	4.70	—
2F	2.10	—
2G	1.70	—
2H	1.80	600, 200
2I	1.80	180
2J	5.20	690
生沈	218	—
乾燥沈	251	—

その理由として、原料の差違が考えられる。2Aと2Bは乾燥沈から作られており、それ以外は生沈から作られている。乾燥沈はpHが中性に近いが、生沈はpHが4前後であり、このことは湿った状態である生沈が何らかの水溶性多糖類を含み、それがその雰囲気内の微生物により加水分解している可能性を示唆している。さらに、乾燥沈は乾燥工程で58°Cの熱をかけられていることから、澱粉粒のごく表面が部分的に糊化されている可能性があり、その場合、糊の調製時の糊化挙動に影響を与える可能性があると考えられる。また、GPCのデータは溶液中での高分子鎖の分子半径(広がり)を反映するため、老化した澱粉分子の場合、結晶化部分や凝集部分を持つ<sup>9)</sup>ため溶液中で見かけの分子量が小さくなり実際の分子量より若干小さい値として溶出している可能性もあり、2A、2Bについては低分子量化があまり進行していないと推定される。

2C～2Jは高分子量成分が数万程度の分子量であることは共通しているが、この中でも5万前後のものと2万前後のものが確認された。5万程度のものは

2C、2E、2Jであり、2万程度のものは2C、2F、2G、2H、2Iである。GPC測定標準試料は直鎖のプルランであるため、サンプルが分岐構造を持つ場合、誤差は大きくなる。山田らは、古糊は分岐の多い構造を持つと指摘しており、また2F、2Gをイソアミラーゼ処理すると比較的長鎖長の枝が確認された\*ことから、サンプルは分岐が多いと推察され、従って直鎖のプルランを標準試料とした検量線から算出される分子量よりも、実際には大きい分子量を持つと考えられる。さらに、前述したように、老化澱粉の場合、実際よりも小さい値で示されている可能性もある。したがって、2万と5万という数値の差違は実質的なものではなく、分岐位置や老化部分の差異によって生じる測定中の澱粉分子の溶液中での分子鎖の広がりやの違いが、この数値としてあらわれている可能性がある。

また、低分子量成分としても600程度のものと200程度の2種類が挙げられる。これらの分子は澱粉分子由来の糖鎖オリゴマーだと考えられ、とりわけ200程度のものは分子量からグルコースと推定される。また、600程度のものは糖が3あるいは4のオリゴマー、つまり低分子のオリゴ糖と類推される。これらの成分は分子量の小ささから、プルランを標準として算出されていても誤差は少ないと考えられる。これら低分子成分が確認されたのは、経年数が7年とやや短いもの、あるいは十分年数が経っている糊ではあるものの甕の中部より下からサンプリングしたものである。低分子成分が古糊の生成途中の副生成物質で

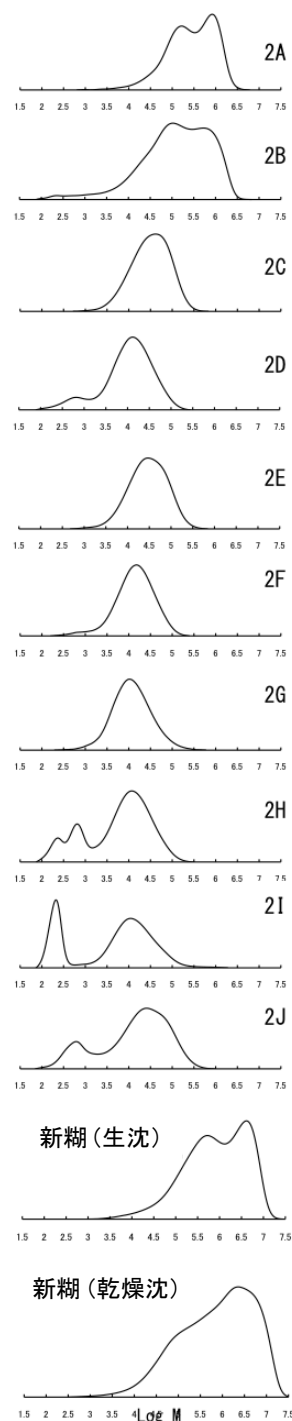


図 2-2  
古糊試料及び原料糊の  
クロマトグラム

\* 早川ら未発表データ。サンプルF、Gをイソアミラーゼにより処理したところ、GPCにて分子量2万程度のピークとともに2万よりも大きい分子量ピークも確認された。イソアミラーゼは澱粉の分岐部分を切断することから、この酵素を作用させると、枝の長い分子鎖長が測定可能となる。この値が試料全体のGPC測定データを超えるものを含むとの結果は、分岐が多いこと、分子内凝集が存在することを示唆する。



あるとすると、これらの存在は古糊が甕の上部から下部に向かって徐々に十分な時間をかけて生成していくことを示唆している。

## 2.5. 考察

本章では、伝統的文化財修復材料である古糊に対して、複数の工房からサンプリングを行い、共通した物性を見出そうと試みた。

GPC測定による分子量および分子量分布の測定では、分子量が100万以上といわれる原料のコムギ澱粉糊に比べて、古糊は低分子量であることが明らかになった。一般的に高分子材料は分子量が小さくなると、粘度が低くなる、接着力が落ちる、などの傾向が見られる。古糊の物性的特徴として、低粘度や低接着性が挙げられるが、この低分子量化がその点に寄与していることは十分に考えられる。

また、GPC測定により、試料の古糊は大きく2種類に分類された。一つは分子量数十万程度、もう一つは数万程度の成分を高分子量成分として持つものである。後者の数万程度の分子量成分の古糊は、さらに、分子量が数百程度の低分子量成分を持つ場合があることも確認された。古糊は先行研究によると分岐が多い化学構造を持つと推定されており<sup>1)2)</sup>、直鎖であるプルランを標準試料に用いた今回の値より、実際には大きな値である可能性がある。特に高分子量の成分に関しては、この点を考慮する必要があると考えられる。しかし、たとえ定量値として誤差はあっても相対的なこの関係は変わらないと考えられることから、分類の仕方としては有効であろう。また、古糊の高分子量成分の差違としては、原料の違いが影響していると考えられるが、古糊やその原料であるコムギ澱粉糊の作製には、保存環境や糊の炊き方など、関与する要因が多いため、推察の域を出ていない。

高分子量成分がこのように異なっても、各工房で古糊として用いることが可能であったのには、一つの要素として澱粉が全て老化していることが考えられる。XRD測定により、いずれの工房からサンプリングした古糊も、等しく再結晶化していたことが確認されたが、この再結晶化は澱粉の老化の特徴である。老化すると分子間の水素結合が弱まるため、澱粉の接着力は落ちることが一般に知られている。古糊の特徴の一つとして、低接着性が挙げられているが、これはすべての古糊が老化澱粉であることが大きく影響していることが示

唆された。また、この点は再修復の際の確実な剥離性にも反映していると考えられる。

前述したようにGPC測定により、低分子成分も検出されているが、この低分子側成分が検出された糊はいずれも経年数が低いか、もしくは甕の中部より下の部分からサンプリングした試料であった。このことは、古糊の生成が十分な時間をかけて上部から進行していくことを示していると考えられる。古糊の原料であるコムギ澱粉が分解された際に、低分子成分が生じ、これらは資化性が高いため微生物に消費されやすく、その消費が完了した時点で古糊が完成すると推察されるからである。

以上により、古糊の特徴的な物性には澱粉分子の低分子量化と老化が複合的に影響していると考えられる。

## 2.6 まとめ

本研究では、伝統的修復材料である古糊について、国宝装演師連盟に加入している9社から作製条件を考慮しつつ10試料をサンプリングし、分析を行ったところ、以下のことが明らかになった。

- 1) XRD測定により、いずれの工房の古糊も老化していることが明らかになった。この事実は、古糊の低接着性とそこから派生する再剥離性に寄与していると考えられる。
- 2) GPC測定により、いずれの工房の古糊も低分子量化していることが明らかになった。
- 3) 低分子量化には2種類あり、分子量数十万の場合と分子量数万の場合とがある。ただし、この数値はプルランを標準試料にしているため誤差がある可能性がある。
- 4) この差違には、原料の違いが影響しているとも考えられるが、他にも糊の炊き方や保管環境の影響も考えられるため、今後の詳細な検討が要される。
- 5) 経年数の浅い試料、または甕の中部、下部からサンプリングした試料についてはGPC測定から、さらに低分子量の成分が確認された。低分子成分には、グルコースと推定される200程度のもの、糖鎖オリゴマーと推定される600程度のものの2種類が存在している。

<引用文献>

- 1) 見城敏子, 新井英夫 : 古糊の研究, 文化財の虫菌害, **32**, pp.6-9 (1996)
- 2) 山田哲也, 中野勲, 寺西克倫, 久松真 : 古糊の研究, 応用糖質科学, **43**, 2, pp.137-142 (1996)
- 3) 草野食品株式会社より教示 (2012年調査時)
- 4) 檜作進 : 3.3 澱粉ノリの老化, 「澱粉科学ハンドブック」, 二国二郎編, 朝倉書店, pp.39-42 (1977)
- 5) 檜作進, 二国二郎 : X線ディフラクトメーターによる澱粉の研究 (2) “C”-図形の微結晶構造について, 日本農芸科学会誌 **31**, pp.525-527 (1957)
- 6) J. R. Katz and T. B. Van Itallie : Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. V. Alle Stärkearten haben das gleiche Retrogradationsspektrum., *Z. Phys. Chem.* **A150**, pp.90-99 (1930)
- 7) 中村道徳, 貝沼圭二 : III-3.X線回折, 「生物化学実験法 19 澱粉・関連糖質実験法」, pp.72-77 (1998)
- 8) 檜作進 : 澱粉の構造と物性, 澱粉科学 **21** (1), pp.61-69 (1974)
- 9) 並木満夫・松下雪郎 : 食品成分の相互作用, 講談社, pp.65-79 (1980)

### 第3章 古糊の生成過程における生物的考察と 分子量変化との関連性

前章ではどのような条件下で調製されても、古糊の物性として老化と低分子量化が生じていることを報告した。この二つの性質のうち、澱粉の老化については複数の先行研究<sup>1)2)</sup>があり、またその原因としては一般的な澱粉の性質として長期間の保存により老化が生じることが知られている<sup>3)</sup>ため、10年程度と言われる古糊保管中に経年的に生じていると容易に推測される。

一方で、古糊の低分子量化については、見城および山田らによって報告されており、その理由として山田らは温度ストレスを挙げている。しかし、これはあくまで推察に過ぎず、4℃における低温処理によって再現を試みたが、古糊と同じ分岐構造を持つ分子は得られなかったことも報告している<sup>2)4)</sup>。見城もまた、低分子量化の要因について温度変化などの複合と推定しているに過ぎない<sup>5)</sup>。その一方で大槻は分子量そのものについては言及していないものの、分子量測定が難しかった時代に粘度の低下について指摘しており、その点への微生物の関与を確認している<sup>6)7)</sup>。以上を踏まえ、糖類の低分子量化要因としては生物的な関与を検討することが妥当であると考えられるため、その点について検討を行い、古糊の生成過程について確認したので、本章で報告する。

#### 3.1 古糊生成における生物学的考察に関する先行研究

古糊の生成における生物の関与についてはいくつかの報告があり、最も古い論文としては、1930年代の大槻による一連の論文がある<sup>6)7)8)9)10)11)</sup>。以下、本項においてその内容を紹介するが()内の説明は原著の記載ではなく、本著者による注である。その中で大槻は原料であるコムギ澱粉糊と古糊のヨウ素澱粉反応の呈色の違いや粘度の差異を調べ、古糊においては微生物の作用により直鎖状澱粉のアミロースの分解がすすむが、分岐構造を持つアミロペクチンについては、分岐部分で分解されずに残り(限界デキストリン)それが残渣として濃縮されているのではないかと推察している。また、酸性物質の含有についても古糊中の微生物増殖の「阻害」要因であろうと言及している<sup>8)</sup>。さらに、バクテリア(細菌)、糸状菌(カビ)、芽胞菌の生菌数を比較し、「古糊は自然物としては異常に微生物が少ない」と述べている<sup>8)</sup>。加えて、表面の菌蓋についても詳細な観察と記載を行なっている。菌蓋表面の黒色物質については、窒素含有量が多い

こと、雑多な微生物が極めて多く繁殖していること、澱粉含量の少ないこと、の三点を指摘している。

また、大槻は、古糊熟成過程の3年間における経過を観察報告している。それによると白色の糊表面に、2週間後には褐色斑点（糸状菌体を作る稗菌）が現れ始め、3週間後には黒色斑点（稗菌）、緑色斑点（カビ）また桃赤色斑点（有色の酵母）や白色斑点（酵母）が現れ、この頃より酒精（エタノール）臭が著しく、内部よりガス泡沫が上がってきたと記載している<sup>9)</sup>。2ヶ月後にはカビの集落が増え、表面はほとんどカビに覆われ、3ヶ月後には菌蓋が厚くなり、4ヶ月後には菌蓋の色が黒色を帯びてきたと述べている。さらに、6ヶ月後（大寒の時期に仕込んだ糊の場合、8月初旬にあたる）に菌蓋は軟化し、ルーペで観察すると多数のダニが発生しており、それ以降は外部的には大きな変化は見られなかった、と記載している。以上の観察は、約30個の小型ガラス容器を観察し、大勢として見られた現象の記載であるが、その中に個体差はあり、菌蓋の色やダニの多少については差異があったことも報告している。菌蓋については、ほとんどバクテリア由来のものが29例中2例、菌蓋にダニが発生していなかったものが29例中2例あったとのことである。

さらに、表面の微生物の変遷を菌類別に見ると、カビの菌糸の生育ピークがおおよそ2ヶ月後、芽胞菌の生菌数のピークがおおよそ3ヶ月後、バクテリアの生菌数のピークがおおよそ4ヶ月後、さらにカビによる厚い菌蓋が現れるのが6-7ヶ月後、と記述している。これらの結果から「最初に頂点を示すのは糸状菌（カビ）にして、この時、糊塊表層澱粉は液化或いは糖化せられ、そこに芽胞菌が好餌を得て繁殖し、続いてバクテリア（細菌）が6月付近の温暖と前期二種菌類の繁殖による澱粉分解生成物或いは代謝生産物とを発育要因として頂点を示すものと解すべし」と考察している<sup>7)</sup>。

この他に、近年の文献としては、ダニが古糊の抗菌性に関与しているとする滝沢による一連の文献も報告されている<sup>12)13)14)15)</sup>が、その内容としてはダニと古糊抗菌性との積極的な相関が取れているとは言いにくい。また、善如寺（藤波）らは、大槻とは異なる調製方式の古糊について、古糊生成時に関与する微生物の調査を行なっている<sup>16)17)18)19)20)</sup>。古糊生成過程の糊とその上に張った水を試料として、カビ、酵母、細菌の生菌数を調査するとともに、糊から分離された微生物の $\alpha$ -アミラーゼ活性やグルコアミラーゼ活性、イソアミラーゼ活性、液化力、糖化力などを調査している。その結果、分離された微生物の中で、酵母が高いイソ

アミラーゼ活性を示したことから、古糊生成過程における酵母の重要性を指摘している<sup>16)17)18)19)20)</sup>。この結果は、大槻の限界デキストリン説と照合すると、酵母が大きく関与した場合には、得られる糖質の化学構造が、そうでない場合とは異なる可能性があることを示唆する。さらに、貯蔵期間の短いものはカビを主体とした菌膜の存在が顕著であり、初期段階でカビが主体的に澱粉の低分子量化に関与しているものと推察している<sup>18)19)20)</sup>。これらの微生物の関与は1年以内に発生していることから、年間を通しての微生物の挙動及びそれに伴う貯蔵環境の変化について詳細に調査することが必要と述べている<sup>19)</sup>。

### 3.2 同一工房内での古糊と微生物の性状

古糊の生成過程については未だ明確にはなっておらず、実際の修復現場では「古糊のみを生成させる醸造酵母がいる可能性がある」との説、あるいはダニが関与しているとの先行研究<sup>12)</sup>、等、様々な憶測がなされてきた。これらの点について本項では、古糊と仕込み後半年と一年の糊について、微生物的観察と微生物種の検出、及びGPCによる分子量測定と有機酸分析を行い、古糊の生成過程について推定した。

#### 3.2.1 試料

使用した試料について表3-1に示す。試料の調製は国宝修理装演師連盟加盟工房である株式会社岡墨光堂で通常の調製と同様に行い、原料は生沈であった。

3A0と3C0は新糊で、炊いてから3日以内のものである。3B0.5a、3B0.5bおよび3B1a、3B1b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15センチ、深さ約20センチ）に新糊を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3B0.5a、3B0.5bが1年後に採取した3B1a、3B1bに対応する。これらは、ガラス瓶の上部10cm以内の範囲で採取している。3B0.5aと3B0.5bを採取した日に調製した新糊を3A0、

表 3-1 調査試料

Sample No.	経年数		色	pH
	(年)	水替		
3A0	-	-	白	6.8
3B0.5a	0.5	-	白	2.8
3B0.5b	0.5	-	白	2.5
3B1a	1	-	白	3.5
3B1b	1	-	白	2.5
3C0	-	-	白	6.8
3D11	11	有	白	4.8
3E12	12	有	乳白	3.2
3F12	12	無	薄茶	2.7
3G15	15	無	白	3.4

3B1a と 3B1b を採取した日に調製した新糊を 3C0 として採取し、比較試料とした。3D11～3G15 は古糊として甕に貯蔵された後、水抜きして濃縮し、既に業務に使用されている古糊であり、完成した古糊の試料として採取した。試料番号の最後の数字はいずれも経年数を示す。

pH 測定については、3A0～3C0 は採取した試料をそのまま測定、3D11～3G15 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。

### 3.2.2 分子量測定

試料を、臭化リチウムを含むジメチルスルホキシド溶媒にて GPC を用いて分子量測定した。

#### 3.2.2.1 測定条件

測定条件は以下の通りである。

カラム：HITACHI GL-500MT(10.7 mm IC×300mm)、カラム温度：60°C、移動相：0.1%LiBr/DMSO で流速：0.6ml/min、検出器は RI を用いた（セル温度 57°C）。

試料は約 2-4 wt%になるよう室温にて移動相に溶解させ、0.45 μm フィルターにて濾過して測定に用いた。試料濃度は水を含んだ状態で約 4mg/ml である。測定の際の試料注入量は 500 μl である。

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。

#### 3.2.2.2 結果と考察

図 3-1～3-3 に得られた分子量分布曲線を示す。

どの試料も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 3-2 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平均分子量を示す。試料の原料がコムギ澱粉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。

まず、試料保存半年後に採取した 2 サンプル 3B0.5a、3B0.5b およびその原料である 3A0 について考察する（図 3-1）。3A0 では高分子量成分が 100 万を超えており、原料の新糊がアミロペクチンを多く含んでいると考えあわせると妥当な数値と言える。3B0.5a、3B0.5b 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、

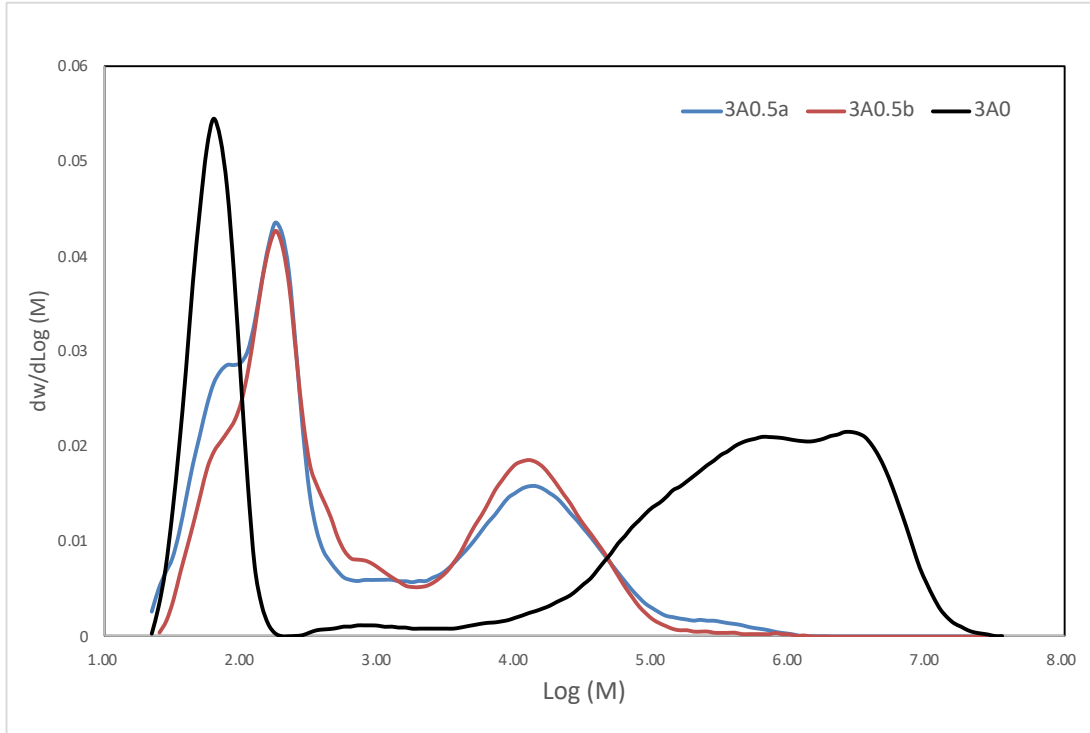


図 3-1. 保管半年後試料と新糊のクロマトグラム

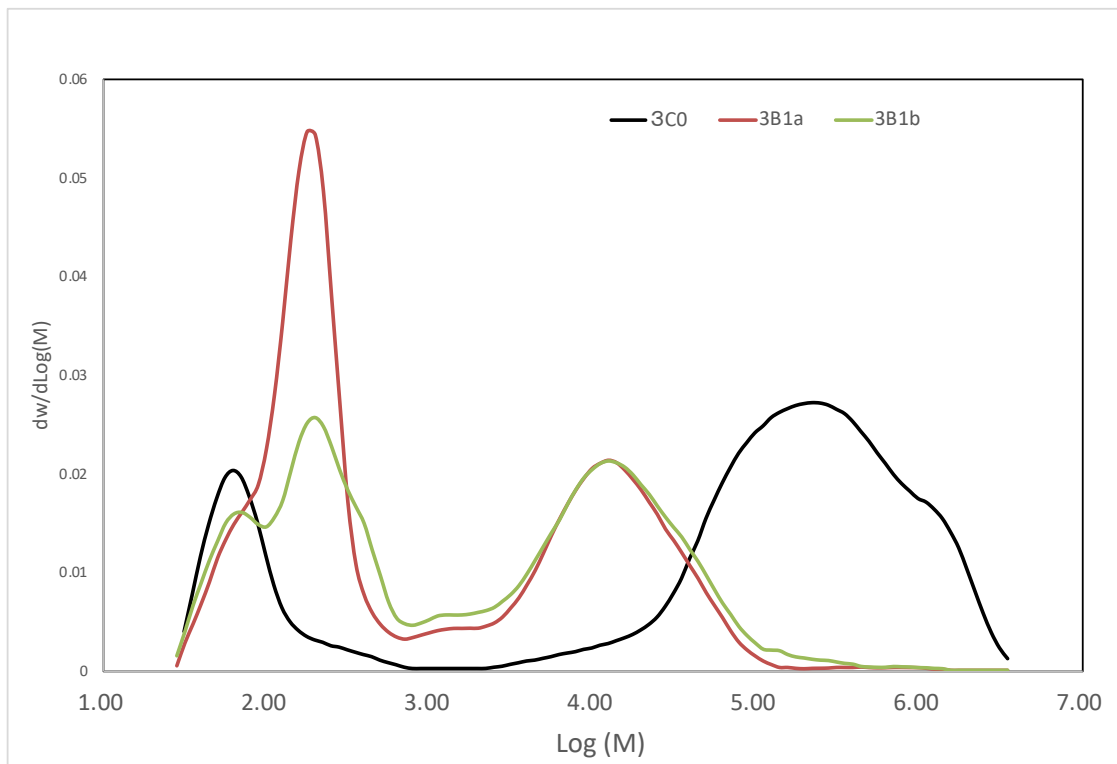


図 3-2. 保管1年後試料と新糊のクロマトグラム



表 3-2. 各試料の平均分子量

	3A0	3B0.5	3B0.5b	3C0	3B1a	3B1b	3D11	3E12	3F12	3G15
全体分子量 (Mw)	103 × 10 <sup>4</sup>	1.7 × 10 <sup>4</sup>	1.27 × 10 <sup>4</sup>	36.6 × 10 <sup>4</sup>	1.44 × 10 <sup>4</sup>	1.6 × 10 <sup>4</sup>	1.99 × 10 <sup>4</sup>	2.98 × 10 <sup>4</sup>	1.36 × 10 <sup>4</sup>	2.07 × 10 <sup>4</sup>
全体分子量 (Mn)	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	26.4
高分子量成分 (Mw)	154 × 10 <sup>4</sup>	2.7 × 10 <sup>4</sup>	2.0 × 10 <sup>4</sup>	46 × 10 <sup>4</sup>	3.22 × 10 <sup>4</sup>	2.35 × 10 <sup>4</sup>	2.3 × 10 <sup>4</sup>	3.18 × 10 <sup>4</sup>	1.48 × 10 <sup>4</sup>	1.7 × 10 <sup>4</sup>
高分子量成分 (Mn)	14.3 × 10 <sup>4</sup>	1.2 × 10 <sup>4</sup>	1.1 × 10 <sup>4</sup>	12.4 × 10 <sup>4</sup>	0.93 × 10 <sup>4</sup>	0.94 × 10 <sup>4</sup>	0.87 × 10 <sup>4</sup>	0.69 × 10 <sup>4</sup>	0.37 × 10 <sup>4</sup>	0.66 × 10 <sup>4</sup>
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 (Mw)	68	151	218	122	179	199	75	70	77	73
低分子量成分 (Mn)	60	101	122	72	141	130	65	64	67	68
Mw/Mn	1.14	1.49	1.79	1.7	1.27	1.54	1.16	1.1	1.15	1.08

半年で既に澱粉が 1/50 程度に分解されている可能性が確認された。この時の低分子量成分は 180 前後であることから澱粉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 3B1a、3B1b および新糊である 3C0 について考察する (図 3-2)。3C0 は全体の分子量が 36.6 万、3A0 のその 103 万に比べると小さくなっている。3A0 も 3C0 も共にたきたての糊を当日に採取しているにもかかわらずここに差異が生じている。この理由は原料の新糊そのものが組成としてばらつきがある可能性や、採取から測定までの間は冷蔵庫の保管

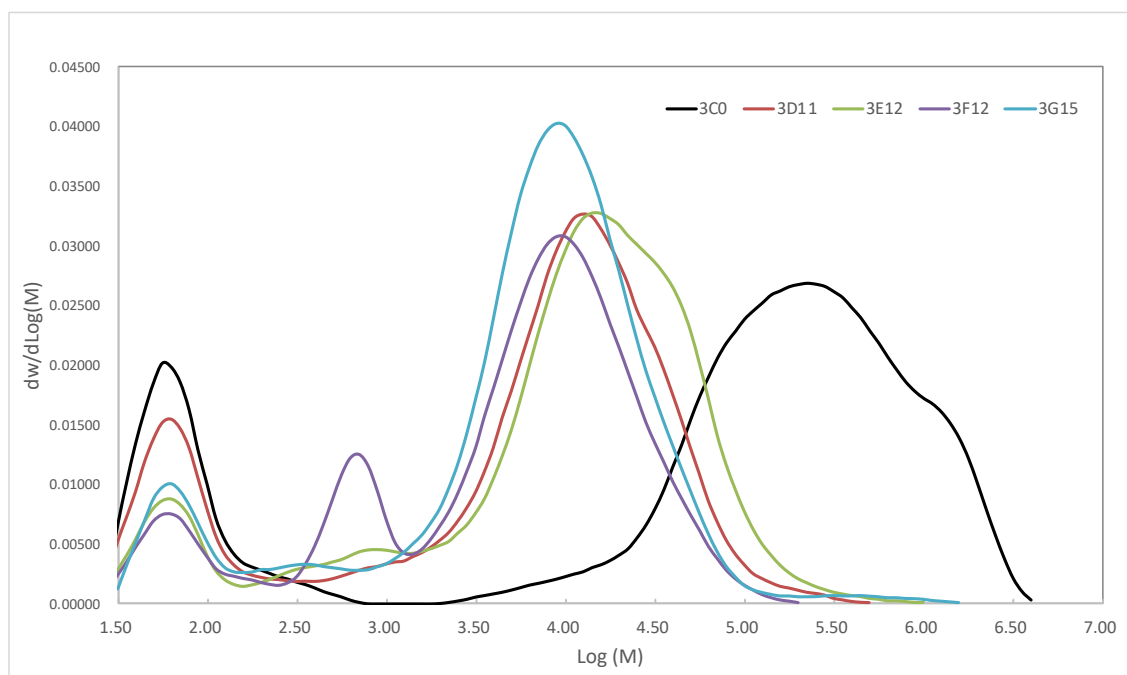


図 3-3. 古糊と新糊のクロマトグラム

であったため老化が進行し、溶液内での見かけの分子半径が小さくなった可能性が考えられる。また、3C0 のクロマトグラムでは高分子量成分の高分子側 160 万付近に肩が見られ、この大きさの分子が存在しているため、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を透過しきらず測定されなかった可能性なども考えられる。3B1a と 3B1b は仕込み後半年のサンプル 2 点 (3B0.5a と 3B0.5b) に対応しており、こ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、3B0.5a と 3B1a はほぼ同様のクロマトグラムであるものの、3B1b は詳細に検討すると 3B1a と比べて 180 程度の低分子量成分が少ないという差異が生じている。後述する有機酸分析でも、3B1b の場合は 3B0.5b よりも乳酸や酢酸が増えており、3B0.5b の中に含まれていた 180 程度の分子量の主成分と推定さ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、3D11～3G15 について考察する (図 3-3)。いずれも甕に保存され、現場では完成した古糊として扱われていた試料である。仕込み年や色などが異なる状態であるにもかかわらず、高分子量成分は分子量 2 万程度、低分子量成分は分子量 70 程度、とよく似たパターンを示している。3E12 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 3D11～3G15 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、分子量 2～3 万ある 3D11、3E12 に比べて 3F12 と 3G15 は 2 万を下回っており、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 3D11～3G15 のどの試料でも消失している。

以上の結果より、古糊の主成分と推定される成分の分子量は 2 万程度であること、また、その成分は貯蔵後半年ほどですでに生じていること、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、実際に文化財修復に使用される段階 (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、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、甕に入れている古糊の全体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。第 2 章で述べたように、古糊の生成は上部の微生物の関与が大きいと推定されるため<sup>67)</sup>甕内部の上部と下部の分子量に差異が生じていること

があると推定され、下部の状態についてはこの結果とは異なり、まだ低分子量化が大きくは生じていない状態になっている可能性も考えられる。

古糊の分子量について大槻<sup>11)</sup>は「澱粉の酵素的な水解の結果デキストリン、糖類を生成し、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。また、見城も「一種のデキストリン」が生成しているのではないかと考察している<sup>5)</sup>。今回の測定結果において、大槻の記すように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。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。澱粉には、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。ヨウ素澱粉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（紫）を呈するのはアミロペクチンである<sup>21)</sup>。大槻のこの記載は、新糊の時点では含有されていたアミロースが古糊においては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で、かつ非結晶性部分である微生物に分解されやすい結合部分からランダムに分解が行われ、その結果として分子量 180 前後の物質（グルコースと推定される）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消失していることから、試料全体の中から直鎖非結晶性部分の微生物消費され得る部分が消費されたと推察される。

### 3.2.3 有機酸分析

#### 3.2.3.1 測定条件

試料は下記の手順で調製した。

メスフラスコに試料 2.5mg を精秤し、イオン交換水を加えて全量を 25ml にし、30 分間室温にて攪拌した。この混合溶液を 1500rpm にて遠心分離後、上澄み液を 0.45  $\mu$ m フィルターにて濾過して測定に使用した。

測定条件は以下の通りである。

カラムは Develosil C30 (4.6mmID×250mm)、カラム温度 40°C、移動相はアセトニトリル/0.1%リン酸水 (5/95) を流速 0.8ml/min で使用した。

検出器は UV (210nm) を用い、試料は 20  $\mu$ l を注入した。

標準試料として以下の有機酸を用いた。グリオキシル酸、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。

### 3.2.3.2 結果と考察

各試料の溶出時間から推定された主要な有機物を表 3-3 に、ピーク面積から算出したその試料中濃度を図 3-4 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、これらのピークについての定量には他成分の影響があり、実際の濃度は若干異なる可能性がある。

3A0、3C0 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。これは原料の澱粉そのものの有機酸分析として、妥当な結果と考えられる。

それ以外の試料では全体として、乳酸や酢酸と見られるピークが多く、これに加えて試料によりグリオキシル酸の存在が確認された。澱粉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後述するが、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、pH 2~3 を取ることを考えると、古

表 3-3 試料に含まれると推定される有機酸

サンプル名	溶出時間(分)	推定化合物	サンプル名	溶出時間(分)	推定化合物
3A0	3.81	グリコール酸	3D11	3.46	グリオキシル酸
	4.50	ピルビン酸		3.76	シュウ酸
3B0.5a	3.44	グリオキシル酸		4.74	乳酸
	4.67	乳酸		5.08	マレイン酸
	4.89	酢酸	3E12a	3.81	グリコール酸
3B0.5b	3.45	グリオキシル酸		4.53	ピルビン酸
	1.75	シュウ酸		4.63	乳酸
	4.68	乳酸		4.87	酢酸
	4.95	マレイン酸		4.97	マレイン酸
3C0	3.69	シュウ酸	3F12b	3.45	グリオキシル酸
	3.80	グリコール酸		3.70	シュウ酸
	4.50	ピルビン酸		4.69	乳酸
3B1a	3.44	グリオキシル酸		4.84	酢酸
	3.69	シュウ酸		4.98	マレイン酸
	3.80	グリコール酸	3G15	3.46	グリオキシル酸
	4.51	ピルビン酸		3.66	シュウ酸
	4.67	乳酸		4.57	乳酸
	4.90	酢酸		4.70	酢酸
3B1b	3.69	シュウ酸			
	3.81	グリコール酸			
	4.60	乳酸			
	4.86	酢酸			

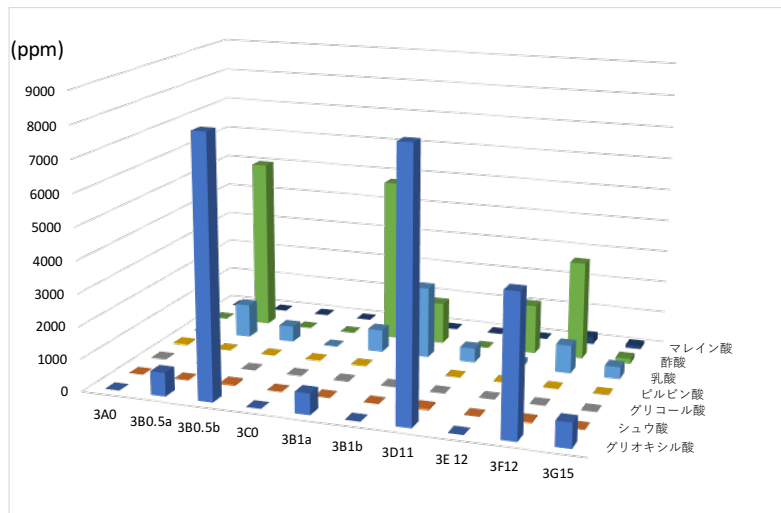
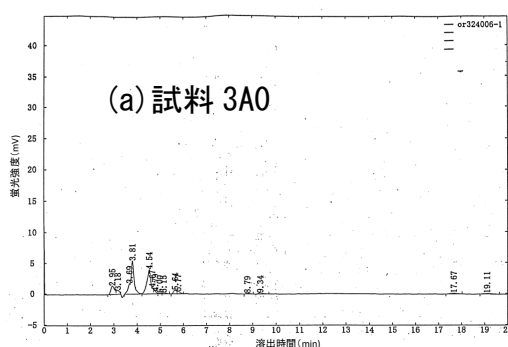


図 3-4

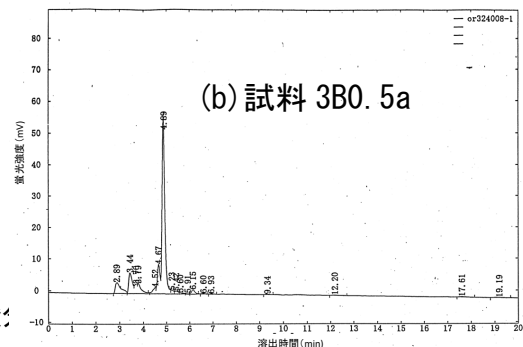
試料に含まれると推定される有機酸の試料中濃度

ピークが見られるのが特徴的である。検出には UV 吸収を使用しているため実際の試料濃度と完全に一致はせず、試料濃度以上に検出している可能性はあるものの、同じような経年数（10 年前後）の 3D11、3E12 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。3F12、3G15 と 3D11、3E12 の相違は水替えの有無である。一般的に水替えを行っている甕の方が水が常に存在しているため糊表面は嫌気状態が保たれる傾向があり、水替えを行わないと水が蒸発して行くため糊表面は好気的な環境になる。マレイン酸はカルボキシル基を 2 個有する酸で、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生成物質が異なる可能性もある。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、水替えの有無は古糊の有機酸組成に何らかの影響を与えていることが示唆された。

糊の pH 低下にこれらの有機酸が大きな影響を与えていることは十分に考えられる。また、図 3-5 に得られた個々の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 3F12、3G15 では保持時間 4.99 分前後のマレイン酸と見られる突出した



検



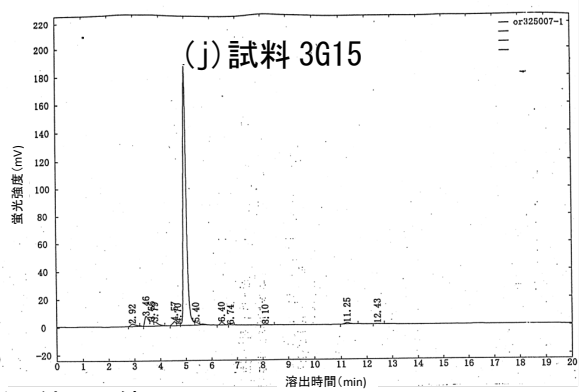
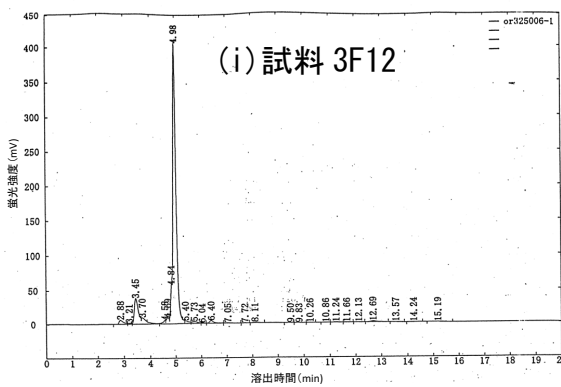
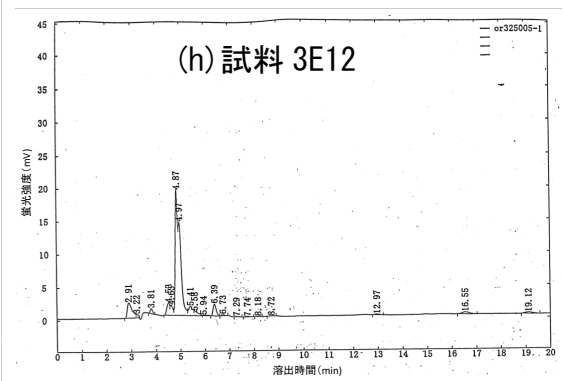
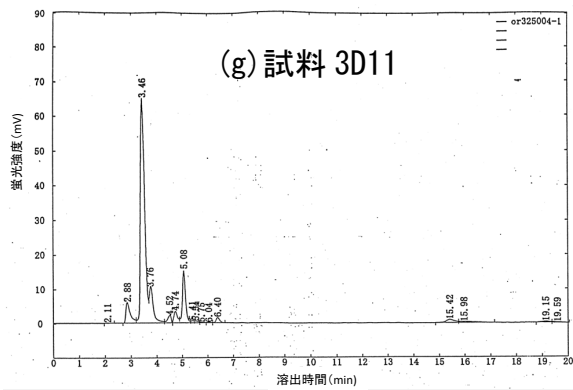
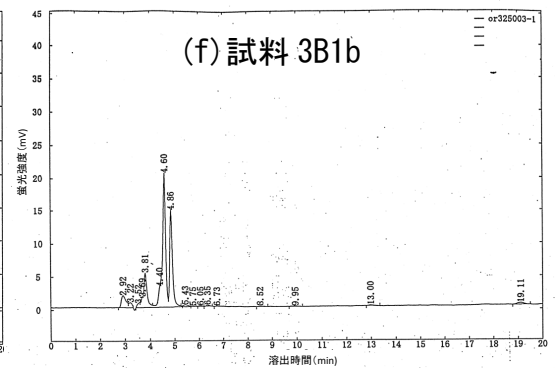
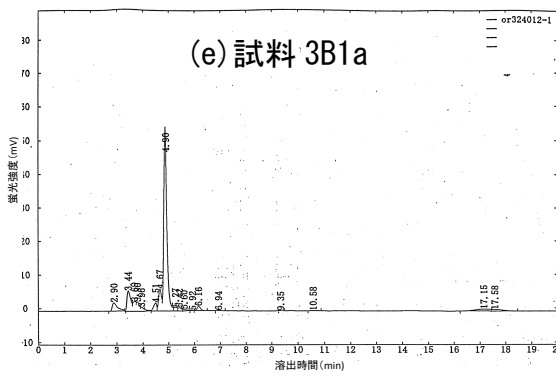
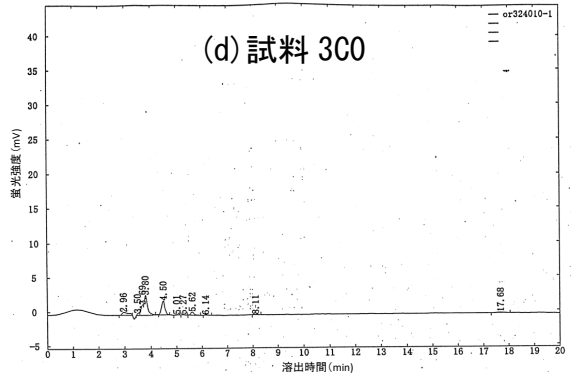
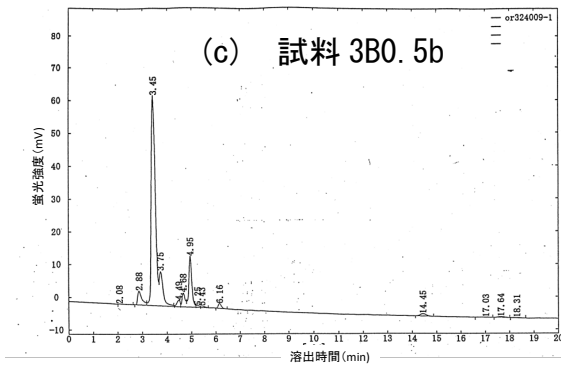


図 3-5 有機酸分析の結果 (続)

### 3.2.4 古糊表層物の観察

古糊として使用されている試料3D11~3G15についてその表層物の観察を目視と顕微鏡とで行なった。水替えを行って調製している試料3D11、3E12を「水替えあり」、3F12、3G15を「水替えなし」として報告する。

#### 3.2.4.1 「水替えなし」方式の糊の表層物の観察所見

およそ10年間を経過して、開封した古糊の表面は、色見はそれぞれ若干異なるものの、古糊として使用に耐えるものは、おおよそすべて黒色の菌蓋で覆われ(写真3-1)、その下にオレンジ色の層、また場合によっては、その下にクリーム色の層構造が見られる。また、内部の古糊はほぼ均一で、全体にクリーム色かうすいオレンジ色に着色されているのが一般的である(写真3-1)。また、膜構造は、層になっており、一部では硬い顆粒状のものがみられる層が存在することもある。

この観察結果と照合するために、再び大槻の論文を引用すると、

「3年の熟成期を経て古糊塊表面は黒色物をもって覆はる。篋子をもって掻き取り廃棄す。古糊生成の一原因がこのものの生成にありと思惟し、該物質の諸性質を検す。表面空気に触るる所は黒色を呈すれども新鮮なる断面は赤色なり。内部に至るに従ひ糊分多く灰色となり、白色に終る。赤色乃至灰赤色の部分は砂粒の感ある固形物の存在肉眼的に著明なり。」<sup>8)</sup>とある。



写真3-1  
「水替えなし」方式の古糊表層物とその内部の一例



今回観察した古糊との着色の違いは、熟成期間の差違と、大槻の方式では菌蓋を毎年除去していることに由来すると推定される。しかし、そのような若干の違いはあるものの、古糊として装潢に問題なく使用できると工房の技術者によって判断されたものは、本研究の観察の結果とあわせ見ても、大槻によって記述されたような表面および内部の状況とほぼ一致する。

さらに、本研究の観察でも黒色の菌蓋の表面全体、または一部が濡れたように見えることが多かったが、大槻の記述によれば、「このような場合には、ほとんどでダニが発生しており、これはダニがカビの菌蓋を消化したためである」としている<sup>9)</sup>。本研究でも、その部分を顕微鏡で拡大して観察した結果、後に述べるようにいくつかの試料でダニの存在を確認した。

顕微鏡観察の結果、表面は分厚い微生物の菌蓋に覆われ、その菌蓋は先に述べたような層構造をなしている。全体としてカビ、酵母状のもの、細菌、ダニなどきわめて雑多な微生物によって構成されているようにみえる。もっとも表層部の菌糸は、ほとんど黒色化し、すでに大部分が死滅しているように観察された(写真3-2a)。また、ほとんどの古糊の表層物でダニ(写真3-2b)が確認されている。ここでの観察所見は、ほぼ大槻による記述と一致する<sup>8)</sup>。

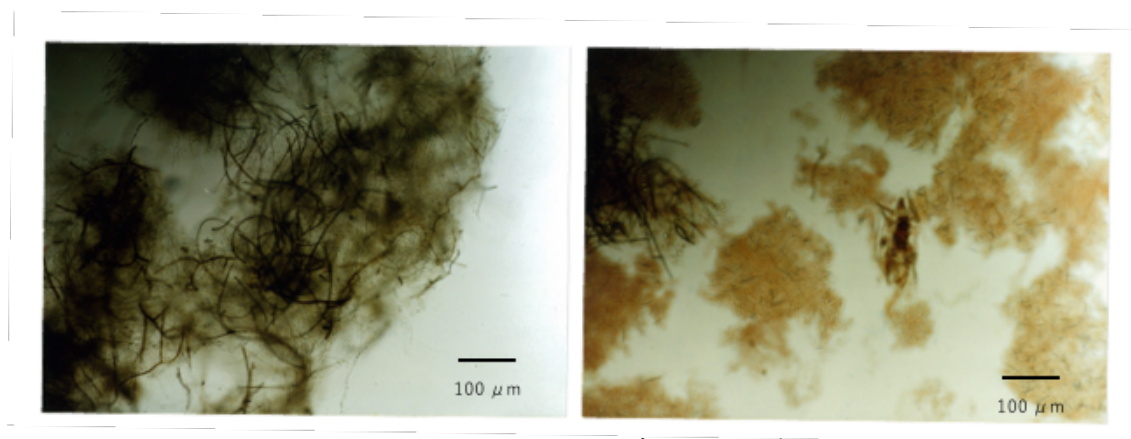


写真3-2 a (左)

「水替なし」方式の古糊表層物の顕微鏡  
観察像の例

(13年経過した古糊)

写真3-2 b (右)

「水替なし」方式の古糊表層物の顕微鏡  
観察像の例

(12年経過した古糊)

#### 3.2.4.2 「水替えあり」方式の糊の表層物の観察所見

一般に、水替あり方式では水替えなし方式よりも、開封したときに、酸を含む腐敗臭が強い。技術者の観察によれば、一般的に1年目には多くの微生物が表面



に浮いているが、2年目以降はあまり多くなく、一年の期間をへて開封すると、毎年似た感じのぬるぬるとしたクリーム色ないしは褐色や黒色の薄い膜が形成されていることが多いとのことである。その一例を写真3-3に示す。この方式の場合、糊の表面には常に水が張ってあるため、好気性の微生物であるカビの分厚い菌蓋に覆われてしまうことはない。



写真3-3

「水替あり」方式の糊の表層浮遊物（5年経過した古糊）の一例

顕微鏡観察の結果としては、分厚い菌蓋こそないものの、膜構造のものを観察すると、やはりさまざまな大きさの微生物らしき構造が見られ、酵母や細菌と推定された。また、褐色、黒色の部分は、カビの菌糸やその中でも黒色酵母のものと考えられる着色した菌糸が見られることが多かった。

この調製方式では、糊表面に水が張ってあるため分厚い菌蓋が形成されないためか、今回観察した限りでは、ダニは発見されなかった。ダニが古糊の調製過程に重要な役割を担っているという説も提唱されているが<sup>12)13)14)15)</sup>、「水替えあり」方式で調製されて「古糊」と呼ばれているものに限れば、この方式で調製されるかぎりダニの関与はほとんどないと推定される。

### 3.2.5 主要な微生物と糊の物性値との相関

本項では糊試料から検出された主要な微生物について記載し、同じ試料につ

いて物性値との相関について考察する。

### 3.2.5.1 微生物分離法

各試料を無菌的に分取し、寒天培地に直接接種して、30°Cで培養したのち、培養平板上のコロニーを観察した。使用した寒天培地は、非選択性培地であるトリプチケースソイ寒天培地(TSA)、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)選択培地、一般的培地であるバレイショ-ブドウ糖寒天培地(PDA)、真菌分離に用いるジクロラン・ローズベンガル・クロラムフェニルコール寒天培地(DRBCA)である。優勢に生育した一部の微生物について、酵母は形態観察および性状試験を行い、文献<sup>22) 23)</sup>を参考に同定し、細菌はビオメリュー社製の微生物同定検査用品アピマニュアルキット API50CH を用いて同定した(培地は同社 API50CHL を用いた)。API50CH はグラム陰性桿菌、乳酸菌、バシラス属細菌の3菌群の同定に対応する同定キットであり、API50CHL は乳酸菌および関連菌種を同定するための培地である。

### 3.2.5.2 結果と考察

分離された微生物種とそれに対応する分子量測定結果、主要な有機酸について表3-4に示す。また、善如寺らは微生物の中でも酵母の関与が大きいと報告している<sup>16)17)18)19)20)</sup>ため、酵母の確認された試料については、その性状を表3-5に示す。酵母は3B0.5a、3E12、3F12、3G15から確認され、3G15からは2種類検出された。

#### 3.2.5.2.1 仕込み後6カ月後の状況(試料3B0.5a、3B0.5b)

仕込み後6カ月後の試料では、そのひとつにおいて、乳酸桿菌(*Lactobacillus paracasei*) (写真3-4) 2種類が主要な細菌として検出されたことが重要な点と考えられる。乳酸菌は、低いpH域で生育できる数少ない細菌種の一つである。ただし、この増殖がすすむと乳酸濃度の上昇に伴いこのような乳酸菌も徐々に死滅していくため、ここでは古糊調製過程初期の微生物消長の一断面で現れる一時的な発生をした細菌を検出した可能性がある。これらが6カ月目に検出されたことは、古糊調製の6カ月以内の初期において、これらの類の細菌が糊の調製過程、ひいてはpHの低下に関与していたことを示唆する重要なデータと考えられる。

表 3-4 古糊および古糊生成過程で糊から検出された主要な微生物と糊の物性値

	3A0	3B0.5a	3B0.5b	3C0	3B1a	3B1b	3D11	3E12	3F12	3G15
経年数	O(原料)	0.5	0.5	O(原料)	1	1	11	12	12	15
水替えの有無	—	—注1	—注1	—	—注1	—注1	有	有	無	無
主に検出された微生物(細菌)	—	2種類 (いずれも乳酸桿菌 <i>Lactobacillus paracasei</i> )	ND	—	未調査	未調査	未調査	未調査	未調査	未調査
主に検出された微生物(酵母)	—	1種類 ( <i>Rhodotprula sp.</i> )	1種類 (未同定)	—	1種類 ( <i>Candida sp.</i> )	1種類 (未同定)	2種類 (未同定)	1種類 ( <i>Candida sp.</i> )	2種類 (主要1種類は <i>Candida sp.</i> )	3種類 (主要2種類は <i>Candida sp.</i> )
主に検出された微生物(カビ)	—	1種類 ( <i>Paecilomyces sp.</i> )	1種類 ( <i>Penicillium sp.</i> )	—	1種類 ( <i>Penicillium sp.</i> )	1種類 ( <i>Penicillium sp.</i> )	1種類 ( <i>Paecilomycyces sp.</i> )	ND注2	ND注2	ND注2
pH	6.8	2.8	2.5	6.8	2.9	2.5	4.8	3.2	2.7	3.4
高分子量成分(Mw)	154 × 10 <sup>4</sup>	2.7 × 10 <sup>4</sup>	2.0 × 10 <sup>4</sup>	46 × 10 <sup>4</sup>	3.22 × 10 <sup>4</sup>	2.35 × 10 <sup>4</sup>	2.3 × 10 <sup>4</sup>	3.18 × 10 <sup>4</sup>	1.48 × 10 <sup>4</sup>	1.7 × 10 <sup>4</sup>
低分子量成分(Mw)	68	151	218	122	179	199	75	70	77	73
有機酸分析から推定される主要な有機酸	グリコール酸、ピルビン酸	乳酸、酢酸、グリオキシル酸	乳酸、グリオキシル酸	グリコール酸、ピルビン酸	乳酸、酢酸、グリオキシル酸	乳酸、酢酸、グリオキシル酸	乳酸、グリオキシル酸、マレイン酸	乳酸、酢酸、マレイン酸	乳酸、酢酸、グリオキシル酸、マレイン酸	乳酸、酢酸、グリオキシル酸、マレイン酸

注1: 保管1年以内であるため水替えはしていない。糊の上部に水が張ってある状態であった。  
 注2: 使用中の糊の採取であるため、保管中の糊の表層部より格段にカビの胞子が少ない状態にあると思われる。ただし、全く存在していないわけではなく、のちに糊原体を培地に接種して調べた結果、Hとからは*Paecilomyces sp.*が、Jからは*Penicillium sp.*が検出された。

表 3-5 古糊から検出された酵母の性状と同定結果

	3B0.5a	3E12	3F12	3G15-1	3G15-2
栄養細胞の形態	球形～伸長形	楕円形～伸長形	卵形～伸長形	卵形～伸長形	球形～伸長形
増殖形式	多極出芽	多極出芽	多極出芽	多極出芽	多極出芽
液体培養(25度、3日)	沈殿及び皮膜を認める	沈殿のみ認める			
偽菌糸	形成する	形成する	形成する	形成する	形成する
真菌糸	形成する	—			
子嚢胞子注	認めない	認めない	認めない	認めない	認めない
グルコースの発酵性	+	+	+	+	+
イノシトールの資化性	—	—	—	—	+
硝酸塩の資化性	—	—	—	—	—
尿素の分解	—	—	—	—	—
DDBの呈色	—	—	—	—	—
同定結果	<i>Candida sp.</i>	<i>Candida sp.</i>	<i>Candida sp.</i>	<i>Candida sp.</i>	<i>Candida sp.</i>

注: YM、ME、アダムス、ゴロドコバ、V-8およびPDA各寒天培地での胞子形成

加えて、このときの糊の分子量と対応させると、仕込み後6カ月後の試料において、すでに糊の高分子成分の重量平均分子量は、新しい糊のその1/50以下に低下しており、このとき微生物による糊の分解(低分子量化)が相当に進行していることが明らかになった(表3-2)。さらに、低分子成分に注目すると、新しい糊では見られなかった、グルコース(ブドウ糖)と推定される分子量(180前後)に該当するピークが確認されており、この時点で、糊の分解・グルコース

の遊離（糊の糖化）がかなり進行した状況であると推定される。また、さらに、有機酸分析の際の保持時間から推定される糊試料中有機酸は、このとき、すでに乳酸や酢酸と考えられるピークが主として検出されていた。これらは、新しい糊でわずかに検出された有機酸（グリコール酸、ピルビン酸と考えられる）などとは、全く性質を異にするものである。



写真3-4 保管6ヶ月後の糊から分離された細菌 (*Lactobacillus paracasei*) の形態の一例

従って、表 3-4 の試料 3B0.5a、3B0.5b で検出された主要な微生物と、同じ試料の物性値を比べると、仕込み後 6 カ月後に、すでに微生物による澱粉の分解と、それに伴うグルコースの糊中への遊離、さらにそのグルコースを使った発酵過程（微生物活動）とそれに伴う微生物の消長、乳酸、酢酸などの有機酸の放出と pH の低下、などの一連の現象が起きているものと解釈できる。

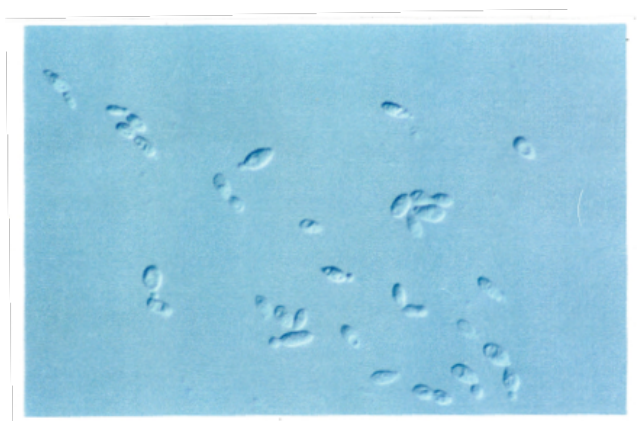


写真3-5 保管6ヶ月後の糊から分離された酵母 (*Rhodotorula sp.*) の栄養細胞の形態の一例 (微分干渉、×940)

なお、仕込み後 6 カ月後の試料 3B0.5a、3B0.5b で分離された酵母 (*Rhodotorula sp.*) (写真 3-5) は、集落が淡いオレンジ色になるものであり、大槻が 6 カ月以内の初期過程に主に現れたとする桃赤色の酵母の集落<sup>9)</sup>との類似点がある。

ただし、今回調べた糊は、生成過程のものは、上澄み液または、表層に近い部分の試料（最大でも 10 cm 程度の深さのもの）であり、工房で一般的に用いる陶製容器の内部の糊は、この試料より酸素に触れる機会が少ないため、微生物的な状況がやや異なる可能性がある。また、糊の物性も、容器の上部と深部では差がある可能性がある。この点については、大槻も言及しており、糊上部と糊下部

の差について、ヨウ素澱粉反応を調べ、糊の分解は上部より徐々に進行し、下部も一年を経過した頃には完全ではないが、ほぼ分解が進む、と記述している<sup>8)</sup>。したがって今回の試料が試験体上部からの採取であることを考慮すると、試験体全体が同様の状態と考えるべきではなく、上部にのみ生じた状態と考えるべきであろう。

#### 3.2.5.2.2 仕込み後1年後の状況（試料 3B1a、3B1b）

次に、同一の糊の試料を仕込み後1年後に調査した。物性値上での性質は、6カ月後と比べてあまり大きな変化はない。しかし、6カ月の時点とは別の種の酵母（*Candida sp.* 白色コロニーを形成）が主要な微生物として検出された（表 3-4）。これは、今回の古糊調製過程の微生物の調査で広く検出されたグループのものであり、pHが3程度の酸性環境の糊に広く見いだされた。従ってこのことから、糊のpH低下による酸性環境が長く持続することによって、微生物層がこれらの環境に、より適応した耐酸性の酵母やカビへと移行していく過程が推定された。

#### 3.2.5.3 仕込み後10年以上を経過した糊の場合（試料 3D11、3E12、3F12、3G15）

糊試料の分子量分布としては、6カ月後、1年後の試料中で明瞭に確認されたグルコースと推定される成分が、10年以上を経過した糊では、確認されなかったことである。すなわち、これらの糊では微生物による発酵、つまり遊離の糖を使う過程が十分にすすみ「熟成」が終了したと解釈することが可能と考えられる。

従って、これらの「古糊」の場合、「低いpH値になっていると同時に、微生物の『餌』となるグルコースがすでに消費しつくされている」、という状況であり、一般に微生物が生育しにくいという特徴をもつことになる。すなわち、これは従来から指摘されてきた古糊の特徴の一つ「カビが生えにくい」という性質を説明する事象と考えられる。

この「熟成」過程を経た古糊からは酵母が多く検出されたが、酵母は他の細菌や糸状菌に比較すると耐酸性が強いという特徴を持つ。検出された主要な酵母の株の同定を行った結果はいずれも *Candida sp.*の酵母であった（表 3-4）。この熟成過程で関与すると考えられる微生物については、次項で詳細に考察する。

また、GPCによる古糊の高分子成分の重量平均分子量は、新しい糊の重量平

均分子量の約 1/50、すなわち約 2 万程度になることが明らかになっている。微生物による澱粉の分解を考慮すると、このような物質にあたる分子種の候補としては、限界デキストリン様物質である可能性が考えられる。限界デキストリンとは、以下のような分子集団である。 $\beta$ -1,6 結合されている枝分れ構造をもつ澱粉分子であるアミロペクチンを、 $\alpha$ -アミラーゼによって切断、糖化した際、連鎖の枝分れ状の分岐点付近は、 $\alpha$ -アミラーゼでは分解されないため、この部分で分解が停止する。この時に最終的に残る分子の集団を限界デキストリンと言い、この場合は「 $\alpha$  限界デキストリン」となる。ただ、今回の一連の実験では分子構造は確認していないため、あくまでもこれは推測の域を出ない。

このような一部の推測を含めた上で、古糊の生成が順調に進行した場合について、全般に起きている過程を俯瞰すると、「微生物の活発な関与によって、仕込み後およそ 1 年以内の短期間に糊の澱粉の分解が進み、デキストリン様物質と単糖であるグルコースが放出される。このグルコースを用いて、微生物による発酵が生じ、その結果生じた乳酸や酢酸といった有機酸の放出により糊の pH が低下する現象が現れる。この現象が糊全体において上部から下部に向かって長期間継続し、放出されたグルコースが主に耐酸性の微生物に消費しつくされた時に古糊が完成する」という熟成過程がモデルとして考えられる。ただし、このような分解を生じるのは微生物により消費され得る状態にある澱粉であり、つまり、非結晶性の部分が主である。澱粉の結晶性部分は微生物により消費されにくい<sup>24)</sup>が、この結晶部分は澱粉の老化により生じる。古糊の主成分は微生物消費されなかったこのような部分を中心に構成されると考えられる。つまり、老化した部分があるために微生物に全て消費されることなく残存し、その残滓部分が古糊として利用されているのではないかと推察する。すなわち、古糊の二つの特徴とされる低分子量化と老化は、古糊の性質を維持するために相互に必要な要素であると考えられる。

#### 3.2.5.4 製法の違いによる古糊の差違

次に製法の違いによる糊の特徴の差異について考察する。「水替えあり」の 3D11、3E12 のほうが、「水替えなし」の 3F12、3G15 より、重量平均分子量はやや高めである。これは、工房の技術者の一般的所見、「水替えありの古糊のほうが粘り気が多い」と一致するものである。これを微生物の関与という面から考察すると、「水替えあり」の製法ではつねに糊の表面が水で覆われていることか



ら、2年目以降はとくに「カビを中心とする好気性微生物の厚い菌蓋」が形成されることはなく、もっぱら通性嫌気性の過程、おそらく酵母などによる発酵が中心となっていると解釈される。これに対して、「水替えなし」の製法では表面の水分がなくなり「カビを中心とする厚い黒色菌蓋」にその上部をつねに覆われており、この微生物の堆積層の関与により、さらなる糊の低分子量化が進んでいるものと解釈される。しかし、これらの古糊からも酵母が検出されることから、糊の内部では、ここでも通性嫌気性の酵母を中心とする発酵過程が生じていると考えられる。

古糊の調製過程における表面の黒色菌蓋の重要性は大槻によっても指摘されている<sup>8)</sup>。大槻は、「新糊のヨウ素澱粉反応は青色、古糊は紫色」としたうえで、古糊表面と内部のヨウ素澱粉反応を調べ、古糊を調製する過程で、「表層は速やかに紫色に、内部は徐々に紫色に移行する」と述べている<sup>8)</sup>。それはすなわち、表層から内部へアミラーゼなどの澱粉分解酵素を含む物質が拡散することによって澱粉の分解が行われていることを示唆する事象と推測される。

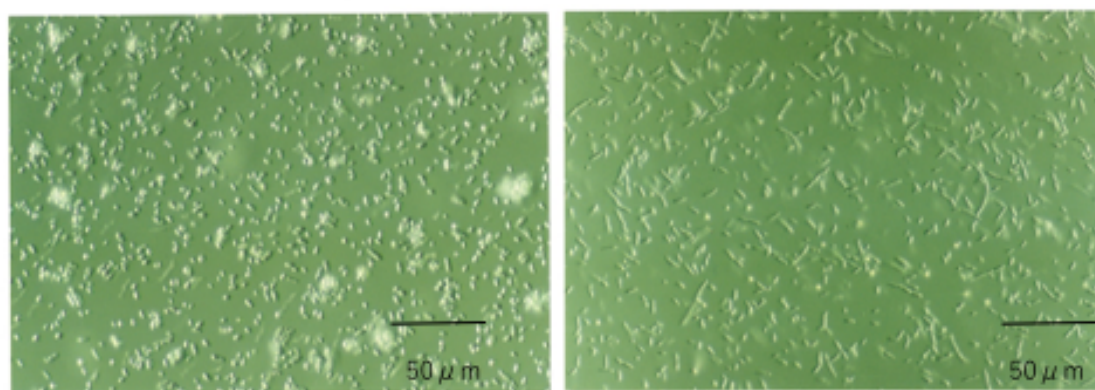


写真3-6.

古糊及び生成過程の糊から分離された酵母の栄養細胞の形態の例（明視野、×400）

左：平成元年仕込み（13年経過）

右：平成6年仕込み（8年経過）生成過程の糊

### 3.2.5.5. 古糊「熟成」過程でみられる微生物について

古糊を一種の醸造過程と考えた場合、他の醸造過程との比較においてその過程を検討することができよう。

ほとんどの醸造食品は、熟成工程をへて製品となる。熟成とは、何も手を加えずに放置しておくことにより、品質を決定づける効果が現れる現象をいう。

先の項までに、仕込み後およそ1年の間に微生物による糊の澱粉の低分子量化、およびグルコースの放出、発酵過程の進行、pHの低下が生じることを確認

してきたが、最終標品の古糊が完成するまでにどのような微生物が見出されるかを調べるため、保管1年目の糊試料と完成した古糊試料(3B1a、3B1b、3D11、3E12、3F12、3G15)から主に検出される酵母とカビを調査した。試料のpHが細菌の生育可能域の限界であるpH3程度に低下しているため、ここでは酵母とカビを対象をしぼって調査をすすめた。その結果、すべての試料から酵母が主要な微生物として検出された。それらの酵母のコロニーから細胞をとり、顕微鏡で観察したところ、そのほとんどすべてが胞子をつくらない、だ円形、あるいは伸長形の酵母であった(写真3-6)。その中で、代表的なもの7株を選び、同定を行った結果、いずれも *Candida sp.*の酵母であることがわかった(表3-5)。

*Candida sp.*は、「子のう菌系の不完全菌酵母であり、栄養細胞は主として球形、だ円形、円筒形、伸長形であり、多極出芽で増殖し、胞子を形成しない」性質をもつ酵母を総称するものである。したがって、一つの属に分類されてはいるものの、実際にはかなり多様な種を含むグループである。自然界に広く分布し、土壌、大気、水や植物、食品などに存在する。

同定した7株は、同じ *Candida sp.*とはいえ、種類の共通性はあまりないが、いずれもグルコースの発酵性を有するものであることが明らかになった。したがって、これらの酵母は、古糊の熟成過程において、糊の中の遊離グルコースを消費する役割を担っていると考えられる。おそらく、空気中などに存在する常在菌のうち、たまたま糊に入りこんだもので、耐酸性があり、グルコースの発酵性を持つものが古糊熟成に関わっていると考えられる。その種については、今回分離された酵母の場合は、詳細に同定したもの以外も、形状などの観察所見からおそらくほとんどが *Candida sp.*と考えられたが、耐酸性があり、グルコースの発酵性があるものならば、かなり広範な種類がその過程にかかわれるものと推測される。

「水替えあり」の製法による糊を中心に調査した結果を示したが、「水替えなし」の製法においては、表面の黒色菌蓋も熟成過程に関与していると考えられる。

#### 3.2.5.6 ほかの醸造過程との類似性について

古糊の調製過程における微生物の関与は、清酒、醤油、味噌などといった食品の醸造過程と現象的に類似している部分があると考えられる。「醸造」とは「発酵作用を応用して、酒類、醤油などをつくること」、さらに「発酵」とは「酵母類、細菌類などの微生物によって、有機物を分解してアルコール類、有



機酸類、ガスなどを生ずる作用。酒、醤油、味噌などはこの作用を利用して調製する」とされている<sup>25)</sup>。

発酵が生じるには、まず「糊化された澱粉が低分子の糖に分解される」ことが、第一の過程である。澱粉には、枝分れした構造のアミロペクチンと、枝分れの無いアミロースの2種類があり、もち米のように粘稠性の高いものの澱粉はアミロペクチンの含有量が高く、一度糊化すると粘稠性が持続する<sup>25)</sup>。澱粉の分解を担うのが、清酒や醤油、味噌などの醸造過程の場合はカビの麹菌であり、これは細胞外の澱粉やタンパク質を分解して、低分子にする性質が特に強いものである。前述したように、この枝分かれ部分で分解が停止したものを「 $\alpha$ 限界デキストリン」という。

一方、酵母、乳酸菌、酢酸菌などの一般に醸造用微生物は澱粉のような高分子物質を直接発酵することはできない<sup>25)</sup>ため、遊離した低分子の糖を使って、発酵を行う。

この発酵がすすむと、乳酸、酢酸などの有機酸の遊離によって醸造物は一般に酸性になるが、酸性であるこの点が、多くの醸造物において雑菌の繁殖が抑制される理由である<sup>25)</sup>。

清酒や味噌の醸造過程でおきる微生物種の消長については、わが国では多くの先行研究がある。清酒の場合、まずカビによって澱粉の分解、糖化が生じたのち、硝酸還元菌が増殖、次に低温性の乳酸菌も増殖し、乳酸が生成される。乳酸濃度が上がると、産膜性を持つ種類の酵母が死に、やがて乳酸菌自身も死滅し始め、耐酸性の高い酵母が生育する環境になる<sup>25)26)</sup>。さらに醤油の場合も、原料は大豆やコムギのタンパク質が主であるが、同様に発酵微生物の消長と、pHの低下が生じることが知られている<sup>25)26)</sup>。清酒の場合には、発酵に重要な役割を担う酵母の種類が *Saccharomyces cerevisiae*、醤油づくりの場合には「S酵母 (*Zygosaccharomyces rouxii*)」「T酵母 (*Candida* 属)」などと、特定の種として同定されている。

これらを踏まえ、古糊の場合に熟成過程で働く「古糊酵母」というべきものが存在する可能性について検討すると、今回の調査の結果からは、古糊の熟成過程、最終標品から見出される酵母のうち、同定を行ったものについては、すべてがグルコース発酵性をもつ *Candida sp.*であったこと以外、とくに種レベルでの共通性はなかった。したがって、同じ工房で調製された古糊であっても、属は同じとはいえ、その種類にはかなりばらつきがあるといえる。

古糊調製の場合は、発酵過程自体が大切なのではなく、澱粉の低分子量化、中でも、おそらくは、特に、澱粉の限界デキストリン様物質への移行が最も重要な過程であろうと考えられる。発酵は、その結果として生じたグルコースを消費しつくす過程でしかなく、発酵の結果として酸性になった環境で生育可能で、かつグルコースを消費しつくす耐酸性の酵母であれば、古糊の熟成の担い手として十分であると考えられ、その種はかなり多様なものと推定される。

### 3.2.5.7 糊澱粉の低分子量化に関与する微生物について

今回の GPC の結果より、糊の澱粉の低分子量化、およびグルコースへの分解は、糊の仕込み後、6 カ月後の時点でかなり進行しており、1 年後には、少なくとも糊の上部についてはほぼ完了することがわかった。

今回の調査では、6 カ月未満の糊の詳細な微生物種の調査を行っていないので、保管初期（6 ヶ月以前）に生じる澱粉の分解に主要に関わる微生物種について明確にするためには今後の検討が必要である。

しかし、過去の報告と、今回の観察所見をあわせると、その候補となる微生物種を、ある程度推定することが可能と考えられる。

まず、大槻によると、糊を仕込んでのちの初期過程を観察すると、すでに3週間後に細菌、カビ、酵母の集落が糊の表面に現れはじめ、およそ2カ月後には表面がカビによりほとんど覆われ、およそ3カ月後に酵母の生菌数のピークが、そして4カ月後に細菌の生菌数のピークが現れる、と記述されている<sup>7)</sup>。このことから、大槻は「最初に頂点を示すは糸状菌（カビ）にして、この時、糊塊表層澱粉は液化或いは糖化せられ、そこに芽胞菌が好餌を得て繁殖し、続いてバクテリア（細菌）が6月付近の温暖と前期2種菌類の繁殖による澱粉分解生成物或いは代謝生産物とを発育要因として頂点を示すものと解すべし」と考察している<sup>7)</sup>。

また、藤波らは、貯蔵期間の短いものはカビを主体とした菌膜が顕著であり、初期段階でカビが主体的に澱粉の低分子量化に関与しているものと推察している<sup>19) 17) 18)</sup>。

さらに平成12年にガラス容器12個に仕込んだ糊の試料を1年後の平成13年に観察した結果、糊の上部の柔らかさ、すなわち糊の分解のされ方は、試料ごとに差があり、それは糊の上部の微生物層と相関があるように観察された。すなわち、糊の上部がカビの黒っぽい菌蓋に覆われているものは、その下部の糊が柔らかくなっている、という明確な傾向が確認された。表3-4で示した試料は、12の試料のうち、黒色菌蓋がはっきりと形成されている2つの試料について、データを示したものである。

その一方で、実験的になんらかの原因でカビの発生が抑制された試料については、1年後にも糊の分解が十分にすすんでいないという傾向がみられた。この傾向が特に明らかであったのは、脱酸素剤で酸素を0.1%未満に維持しておいた糊であり、一部で嫌気性微生物によると推定されるガスの発生はみとめられたものの、好気性であるカビは全く生育せず(写真3-7)、この場合、糊の固さについて指触したところ、1年が経過してもほとんど変化がないように感じられた。このことから、カビが糊の澱粉の分解



写真3-7 嫌気状態で1年半経過した糊

(液化、糖化)に重要な役割を果たしているものと考えられる。

また、一般には、酒、醤油、味噌などの多くの醸造過程において、澱粉やタンパク質などの分解にカビ(麹菌)を積極的に使っていることから、糊の澱粉の液化、糖化をもっとも積極的に担っているのは、カビと考えるのが妥当であろう。カビは、澱粉分解酵素(アミラーゼ)を細胞外に放出し、細胞外の澱粉を消化できる。したがって、カビの関与を仮定して考えると、いったんカビによって放出されたアミラーゼが、糊の容器中を上層から下層へと拡散し、最終的に容器全体の糊が分解される可能性が示唆される。

### 3.2.5.8 定性的微生物調査と古糊の物性について

以上の保管後6ヶ月以降の糊の定性的微生物の調査と、pH、糊の分子量分布、糊の有機酸分析の結果を総合すると、古糊の調製過程について、現時点では、次のような経過が考えられる。

1) 糊の仕込み後およそ1年以内に、カビやその他の微生物の積極的な働きにより、糊の澱粉の低分子量化（液化、糖化を含む）がおきる。その結果、遊離のグルコースが生じるとともに、澱粉のデキストリン様物質への移行がおきていると考えられる。

2) そのグルコースが、酵母や細菌などの微生物によって使用され、一種の発酵過程がおきる。仕込み後6ヵ月の試料から乳酸菌（pHの低い領域でも生育できる一方、増殖が進むと乳酸濃度の上昇に伴い、乳酸菌自体も死滅して行く）が検出されたことは、この微生物系が大きく推移していく過渡的な状況であると考えられる。その結果として、乳酸や酢酸といった有機酸が放出され、糊は約1年後にはpH約3の酸性となっている。

3) 酸性となった環境で、多くの細菌は生存できずに死滅し、耐酸性の酵母、カビなどが生存して、主要な微生物となる。とくに糊の内部は空気と遮断されているため、酵母が主要な微生物と考えられ、今回の調査でみられた *Candida sp.* のような酵母が遊離のグルコースを消費しつくす古糊の「熟成」過程がおきる。そして、最終的にグルコースがなくなった段階で、「古糊」最終標品となる。ただし、「水替えなし」調製方式の古糊では、上部の黒色菌蓋も、糊の熟成に関与すると考えられる。

今回の調査では、古糊調製の初期過程、特に6ヵ月未満の過程については、検討を行っていないので、このモデルの初期過程でおきる現象について、次項、報告する。善如寺（藤波）らによっても指摘されているように<sup>16) 17) 19)</sup>、初期に糊澱粉の分解に関わる微生物に関する調査およびその分解の機構解明が重要な検討課題である。

### 3.3. 古糊の初期生成過程の微生物変化と分子量変化

以上の結果を踏まえ、古糊の初期過程の微生物変化を分子量変化と併せて経時的に調査したので、本項で報告する。

#### 3.3.1 実験方法

修理技術者により調製された新糊（原料は生沈）を、直径16cm、深さ16cmのガラス瓶を洗浄・風乾した上で入れ、試料とした。糊は調製してすぐにガラス瓶に注ぎ、熱が十分に冷めたのちに表面に水道水を1cmほど注ぎ、木の蓋を和紙で三重に目張りした。目張りの接着はコムギ澱粉糊で行った。この方法

は、株式会社岡墨光堂などで行われている古糊の仕込みと同様の方法である。ガラス瓶は3本用意し、3-I、3-II、3-IIIと番号付けを行い、検体数3とした。

この瓶を東京文化財研究所の紙修復アトリエの室内に保管し、定期的に採取し、微生物分離と分子量測定を行なった。最初の2ヶ月は二週間ごと、その後6ヶ月目までは月に1度の採取を行い、その後、最後に1年経過後の試料を採取した。

分子量測定は糊の上部と下部から採取した試料を用い、2.2.1と同様に行った。微生物の分離は、糊の上部から採取した試料を用い、下記の方法で行った。微生物は、カビ、細菌、乳酸菌、酵母の4種について単位重量あたりの微生物量を測定した。各試料はpH7.2のリン酸緩衝生理食塩水にて適宜希釈し、寒天培地にて培養後、コロニー数を数えた。使用した培地は2.5.1と同様である。

### 3.3.2 分子量測定結果

上部の採取試料から得られたクロマトグラムを図3-6に、検出された低分子量成分の分子量を表3-6に示す。

12ヵ月後に採取した試料全てから分子量200程度の低分子量成分が検出されている。この成分を澱粉の分解物と推定すると、分子量180のブドウ糖の可能性が高く、本章第2項で測定した仕込み1年後の糊の測定結果とも一致する。また、分子量数百程度のオリゴ糖に該当する分子量ピークも試料3-Iから検出された。高分子量成分に着目すると、4ヵ月を経過したあたりにはどの試料でも低分子側へのピークの移動が見られ、澱粉が分解され始めていると考えられる。この時期、採取した糊のやわらかさが見られるようになり、特に低分子シフトが明瞭に見られた試料3-IIと3-IIIでは糊はやわらかいと感じられた。この低分子量化は、すべての瓶で糊の上部において12ヵ月後にはほぼ終了しており、ピークトップは完全に100万よりも低分子側に移動している。また、試料3-Iと3-IIIにおいて低分子量化は上部の方が早く確認された。試料3-IIではこの傾向は顕著には確認できなかったが、試料3-IIは低分子量化が遅かったことが原因と考えられる。

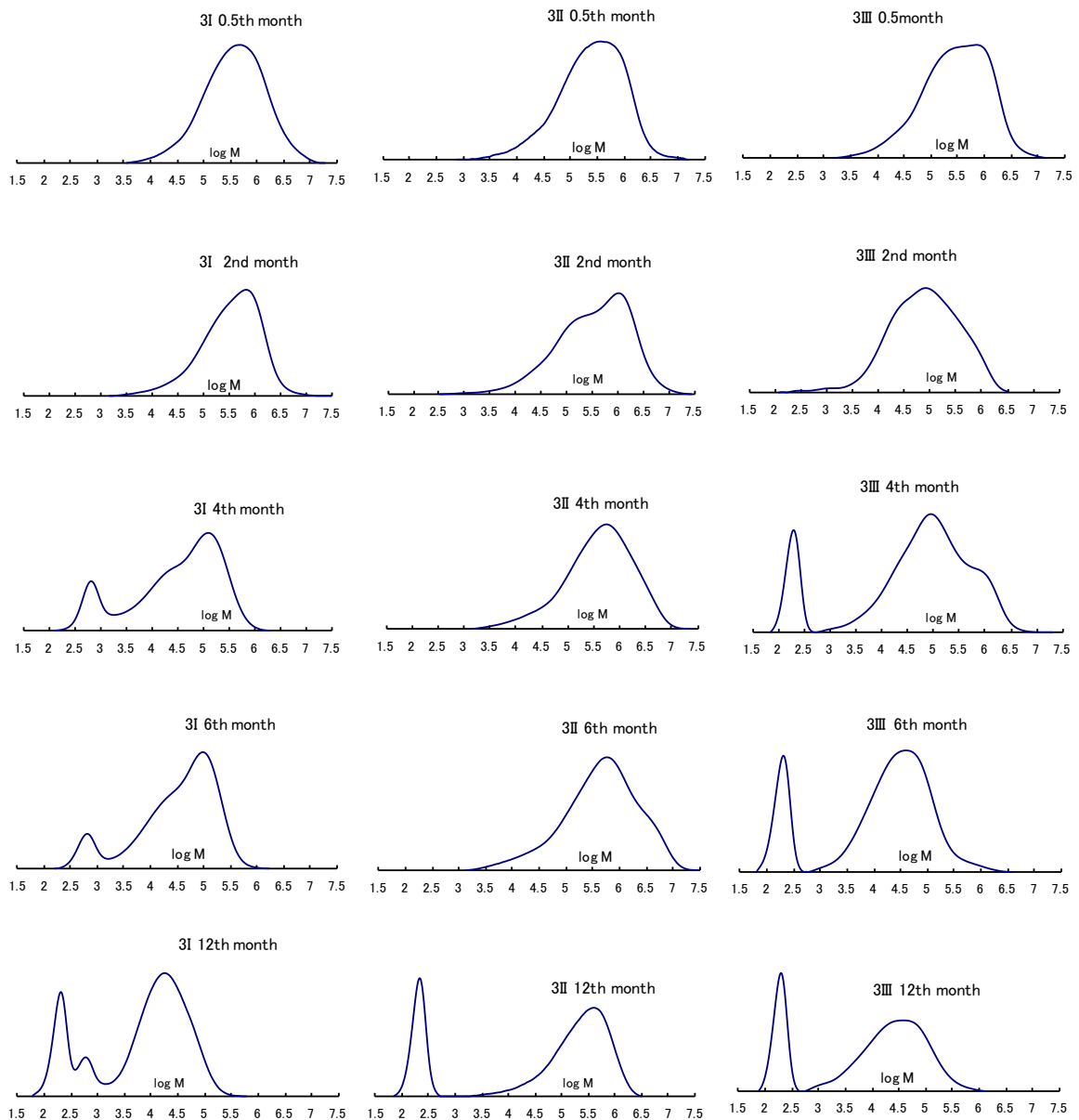


図 3-6 1 年間保管中の糊試料の分子量変化

### 3.3.3 微生物群の変化の結果と分子量との関連

初期段階では、様々な微生物種が確認された。得られた微生物の変遷を図 3-7～図 3-9 に示す。最初の 1 ヶ月では、全ての瓶において、一般的な細菌と酵母が速やかに発生した。2 ヶ月後には糊の表面でカビの発生が確認されており、6 ヶ月後には全ての瓶においてカビが優勢種となった。カビ表面の水は徐々に蒸発し、4 ヶ月後には完全に消失した。この時点で、3-I と 3-III の糊の表面はカビで覆われていたが、一方で、3-II の表面ではカビは観察されなかった。

表 3-6 1 年間保管中に糊試料から検出された低分子量成分の分子量

保管期間(月)	3-I 上	3-I 下	3-II 上	3-II 下	3-III 上	3-III 下
0.5	-	-	-	-	-	-
1	-	-	540	-	-	-
1.5	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	810	730	-	-	200	200
4	680	-	-	-	200	210
5	730	680	-	-	200	200
6	650	320	-	-	200	200
8.5	760	590	-	-	190	200
12	640, 200	670, 200	200	210	190	190

また、乳酸菌が古糊の生成に参与していると予想したことから乳酸菌についても分離測定を行なったが、糊の生成との明瞭な相関関係は見いだせなかった。

分子量の変化と微生物群の変化を対応させると、糊の低分子量化とグルコースと推定されるピークの確認は、カビが優勢種になる時期と一致する。例えば、試料 3-III ではこの分子量の変化は最も早く進み、3 ヶ月後に見られるがこの時期にカビも優勢種になっている。分子量変化が遅かった 3-I と 3-III でも、カビが優勢になる時期と糊の低分子量化は一致している。この結果は、カビの発生と古糊の生成に強い相関があることを示しており、おそらく澱粉を分解する  $\alpha$ -アミラーゼを産生するカビの存在が大きな役割を果たしていると推察される。この結果は大槻の観察とも一致している<sup>8)</sup>。また、この傾向が容器上部の糊について先に確認されていることも、古糊の生成に対する微生物の関与を裏付けている。

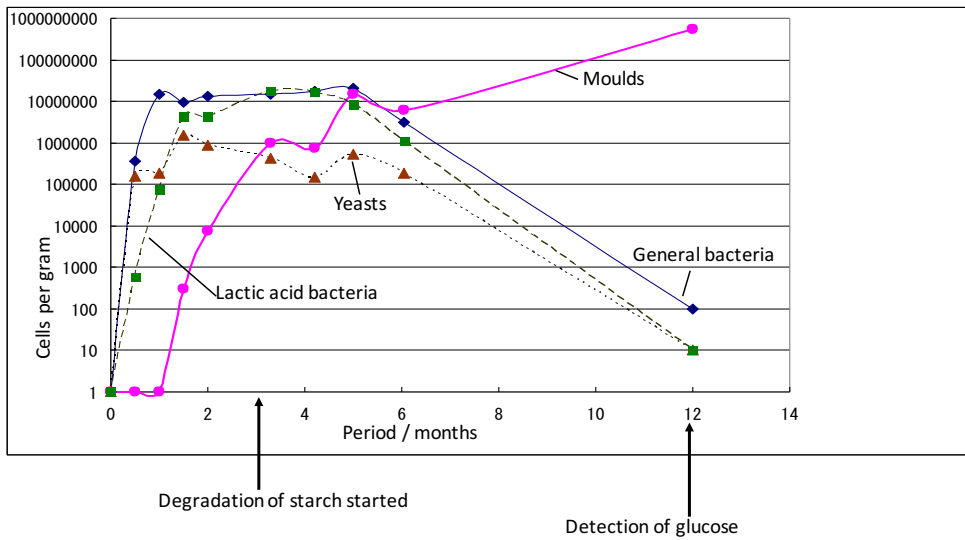


図 3-7 糊試料 3I から確認された微生物の経時変化

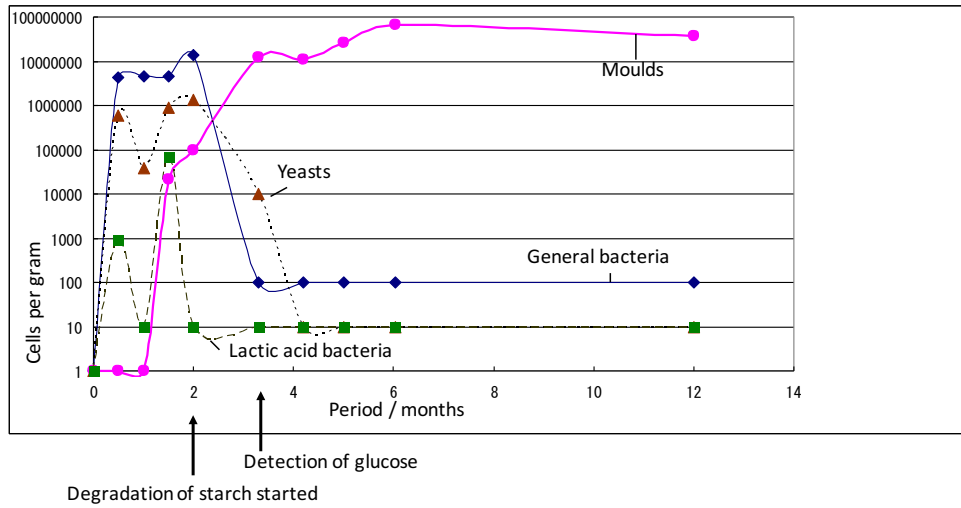


図 3-8 糊試料 3II から確認された微生物の経時変化

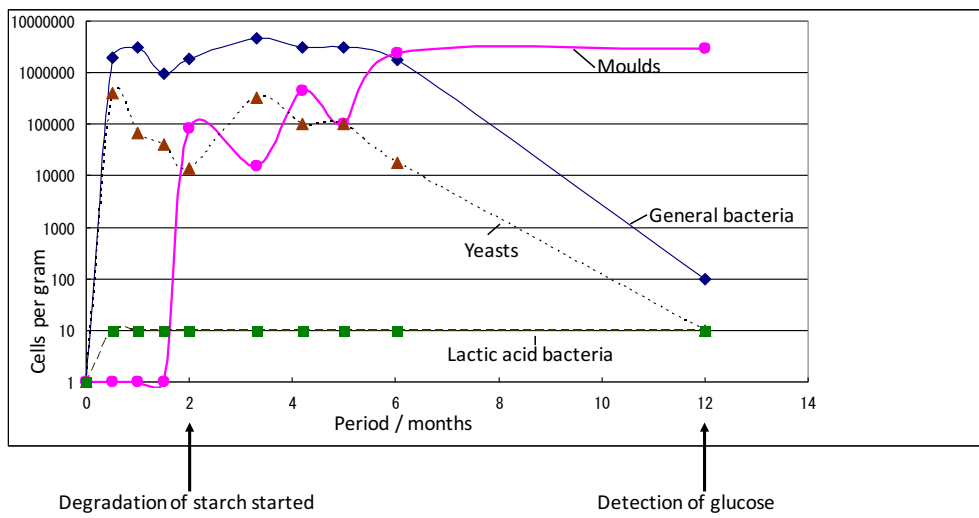


図 3-9 糊試料 3III から確認された微生物の経時変化



以上を総合すると、古糊の特徴の一つである低分子量化は、微生物の中でもカビが大きく関与し、 $\alpha$ -アミラーゼを産生して澱粉分解を行うカビの発生により開始されると考えられる。また、産生された酵素は糊の上部にあるため、この糊が下部にまで行き渡り、糊の分解がすべて終了するまでに長期間が必要なのだと推察される。以上を踏まえると、古糊の保管期間が一般的に10年と言われていることには二つの要素が関与されていると考えられる。一つは澱粉の十分な老化を生じる期間として、もう一つは糊表面に発生したカビから産生された酵素が下部の糊にまで行き渡るまでに必要な期間として、である。

なお、この実験では、4ヵ月目に糊上部の水が蒸発によって消失したが、工房によっては翌年の水替えまで水が残っている場合もあり、そのような場合はカビではなく細菌など他の微生物種が産生する  $\alpha$ -アミラーゼが同じ役割を果たしている可能性が高い。

### 3.4. まとめ及び古糊の生成モデル

本章では、古糊の生成過程を生物学的観点と分子量および有機酸の変化と併せて検討した。特に古糊の特性の一つと考えられる低分子量化について、生物の関与との関連に着目して調査した。

調査は大きく二つ行なった。

最初の調査は工房で保管され古糊として完成した試料4点と、保管半年・1年後の糊試料を2点ずつ保管糊の表面より採取しそれぞれの分子量測定、有機酸分析を物性値の評価として行い、その上で微生物種の同定をした。この調査により、下記のことを明らかになった。試料の分子量は半年後には2万程度に低下しており、原料の新糊が100万以上であることと比較すると著しく分解が進んでいることが明らかになった。さらに、分子量200前後の成分が大きく確認された。これは澱粉の分解物と考えられる。この傾向は1年保管した糊試料でもほぼ同様であった。また、有機酸分析では、半年後と1年後の試料からはグリオキシル酸、乳酸、酢酸などが確認された、新糊ではこれらの有機酸はほとんど確認されず、澱粉の分解物の可能性が高い。一方で、完成した古糊試料からは分子量200程度の成分は消失し、2万程度の分子量に収束していることが確認された。

微生物種の調査では、半年後の試料から乳酸菌が検出された。乳酸菌の存在によりpHの低下が生じるが、乳酸濃度が上昇するに伴い乳酸菌自体も死滅して

いく。有機酸が多く確認されていることと考え合わせると、この保管期間の糊試料で乳酸が検出されたことは、古糊生成過程の初期微生物消長の一断面と考えられる。保管後 1 年程度でも同様の傾向が確認されたため、古糊生成については保管後半年の時点よりもさらに遡って微生物的な挙動を調査する必要があると考えられた。

また、すべての採取試料から酵母が主要な微生物として検出され、その中で代表的な 7 種を同定したところ、すべてグルコースの発酵性を有していた。従って、 $\alpha$ -アミラーゼを産生する複数の微生物種により澱粉が分解された後に、分解物であるグルコースがさらにグルコース分解能を持つ微生物により分解され、消失したものが古糊であるとの仮説が考えられた。

これらの結果を踏まえて、二つ目の調査として、古糊の初期の微生物変化を分子量変化と併せて経時的に調査した。

試料は新糊を工房と同様に目張りして保管し、2 ヶ月目までは 2 週間ごと、6 ヶ月目までは月に一度の採取をし、微生物種の調査と分子量を測定した。微生物はカビ、酵母、細菌、乳酸菌の 4 種に分類してその単位重量あたりの微生物量を測定した。その結果、用意した 3 検体すべてカビが優勢になる時期と分子量の低下が生じた時期が一致することが明らかになった。以上により、古糊の特徴の一つである低分子量化は、微生物の中でもカビが大きく関与し、 $\alpha$ -アミラーゼを産生して澱粉分解を行うカビの発生により生じると考えられる。また、産生された酵素は糊の上部にあるため、この糊が下部にまで行き渡り、糊の分解がすべて終了するまでに 10 年程度という長期間が必要なのだと推察される。

以上を総合すると、以下のような古糊の生成モデルが考えられる (図 3-10)。

- 1) 大寒の時期に仕込んだコムギ澱粉糊は低温度での保存により、比較的すみやかに老化状態を生じる。
- 2) 老化澱粉は、結晶化した分子鎖部分と非晶の分子鎖部分とを持つ。
- 3) 非晶部分のうち  $\alpha$ -アミラーゼ等の澱粉分解酵素を産生する微生物(カビ)により分解され得る部分がグルコースやオリゴ糖に分解される。
- 4) 生成したグルコースやオリゴ糖がさらに微生物により加水分解され、有機酸が生じ、糊全体の pH が低下する。
- 5) 耐酸性の微生物による 3) と 4) の過程が十分に行われ、グルコースやオリゴ糖が消失した後の成分が古糊である。

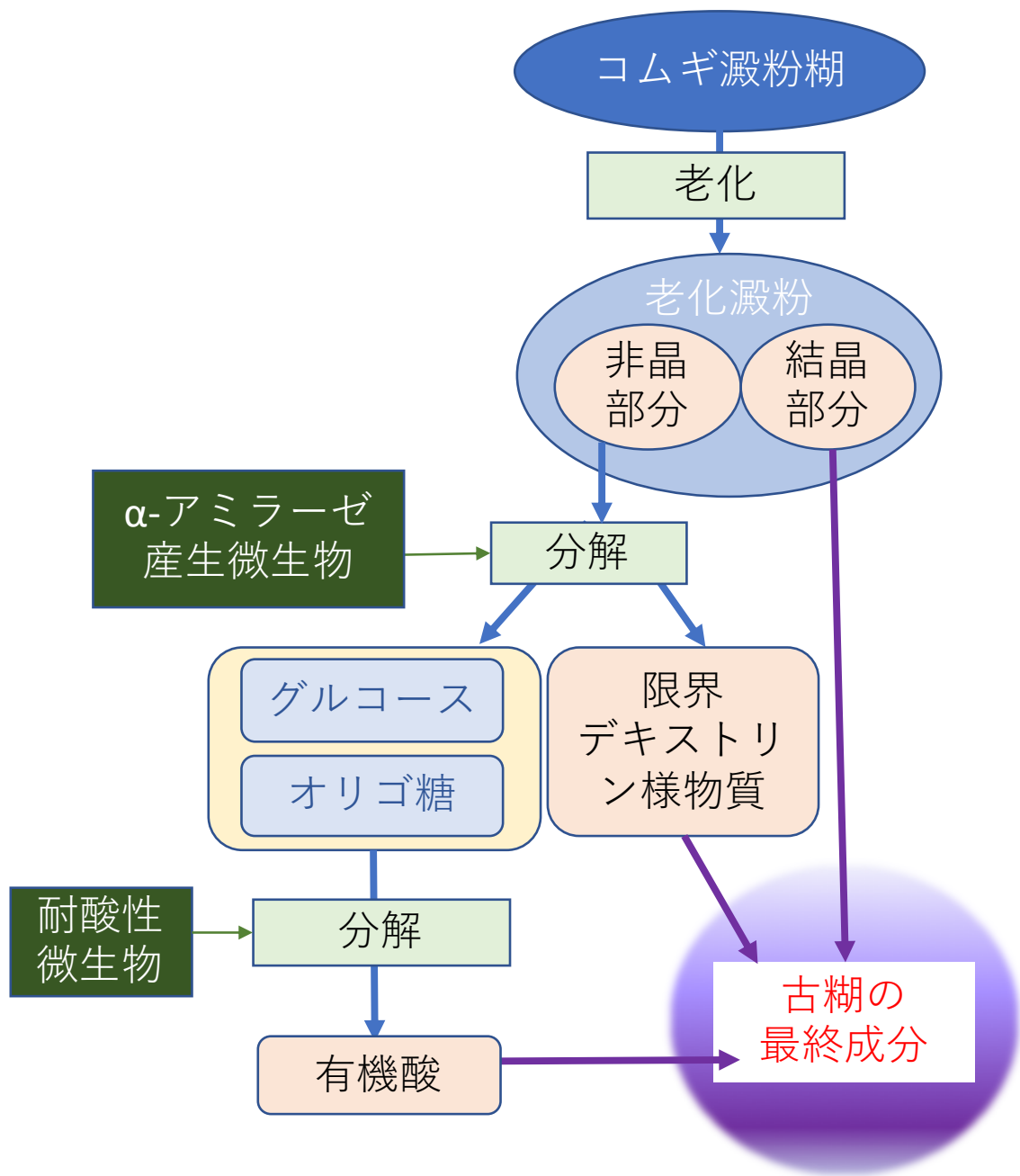


図 3-10 古糊調製過程モデル

<引用文献>

- 1) V.D.Daniels : A study of the Properties of Aged Starch Paste (*Furu-nori*), Conservation of Far Eastern Art, IIC, L, Kyoto, pp. 5-9 (1988)

- 2) 山田哲也, 中野勲, 寺西克倫, 久松真: 古糊の研究, 応用糖質科学, **43**, 2, pp.137-142 (1996)
- 3) 檜作進, 3.1 澱粉粒の結晶構造, 「澱粉科学ハンドブック」, 二国二郎編集, pp.25-34(1977), 朝倉書店
- 4) 中野勲, 久松真, 寺西克倫, 山田哲也: 古糊の研究 (第二報), 応用糖質科学 **41**, p382, (1994)
- 5) 見城敏子, 新井英夫: 古糊の研究, 文化財の虫菌害, **32**, pp.6-9 (1996)
- 6) 大槻虎男: 糊の生化学的研究 I. 古糊とその材料に就て (承前), 植物及動物 **2**, pp.1884-1944 (1934)
- 7) 大槻虎男: 糊の生化学的研究 II. 古糊熟成第一年の経過に就て(承前), 植物及動物 **3**, pp.1599-1605
- 8) 大槻虎男: 糊の生化学的研究 I. 古糊とその材料に就て, 植物及動物 **2**, pp.1818-1824 (1934)
- 9) 大槻虎男: 糊の生化学的研究 II. 古糊熟成第一年の経過に就て, 植物及動物 **3**, pp.1426-1432 (1935)
- 10) 大槻虎男: 糊の生化学的研究 III. 古糊熟成第2年及び第3年の経過に就て, 植物及動物 **5**, pp.1459-1464 (1937)
- 11) 大槻虎男: 糊の研究 IV. 掛軸の汚染成生試験と汚染による二種の糸状菌の分離, 植物及動物 **5**, pp.1809-1820 (1937)
- 12) 滝沢孝一、鈴木隆元、山田豊一、福田憲六: 古糊の抗カビ性について, 防菌防黴 **9**, 4号、pp.185-189(1981)
- 13) 滝沢孝一, 山田豊一: 古糊の研究, 中央大学理工学部紀要 **29**, pp. 317-333(1986)
- 14) 滝沢孝一, 山田豊一: 古糊の研究(2), 中央大学理工学部紀要 **36**, pp. 51-67 (1993)
- 15) 滝沢孝一, 山田豊一: 古糊の研究(3), 中央大学理工学部紀要 **38**, pp. 51-69 (1995)
- 16) 善如寺朋子, 伊藤美香, 飯野久和, 大沢真澄: 古糊から分離された微生物の澱粉分解性, 日本文化財科学会第 15 回大会, 研究発表要旨集, pp. 190-191 (1998)
- 17) 善如寺朋子, 伊藤美香, 飯野久和, 大沢真澄: 古糊生成過程における微生物関与についての一考察, 文化財保存修復学会第 20 回大会, 講演要旨集, pp. 116-117(1998)
- 18) 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, 日本文化財科学会第 17 回大会, 研究発表要旨集, pp.200-201(2000)
- 19) 藤波朋子、高瀬亜津子、飯野久和、大沢真澄: 古糊生成過程における微生物調査、昭和女子大学大学院生活機構研究科紀要 **10**, pp.31-42 (2001)

- 20) 藤波朋子、飯野久和：古糊調製における熟成，マテリアルライフ学会誌，**13**[4]，pp.165-170(2001)
- 21) 松田和雄：9.1 澱粉の構造の化学的研究法結晶，「澱粉科学ハンドブック」，二国二郎編集，pp.194-198(1977)，朝倉書店
- 22) Kurtzman, C, P and Fell, J. W: “The Yeasts, A Taxonomic Study” 4th edition, Elsevier Science B. V. (1998)
- 23) Barnett, J.A., Payne, R.W. and Yarrow, D.: “Yeasts : Characteristics and identification” 2nd edition, Cambridge University Press (1990)
- 24) 貝沼圭二，松永暁子，板川正秀，小林昭一： $\beta$ -アミラーゼ-プルラナーゼ (BAP) 系を用いた澱粉の糊化度，老化度の新測定法，澱粉科学 **28**，pp. 35-240 (1981)
- 25) 井上喬：「やさしい醸造学」，工業調査会 (1997)
- 26) 野白喜久雄他：「醸造の事典」，朝倉書店 (1996)

## 第4章 古糊様多糖の調製と打刷毛技術の効果

前章まで古糊の性質とその生成過程について調査し、その生成モデルを構築した。その結果、古糊の大きな特徴としては二つの要素が共通することが明らかになった。一つは澱粉の極端な老化（再結晶化）、もう一つは澱粉の低分子量化である。老化については仕込み直後の低温度と10年という保存期間が大きく影響し、低分子量化については微生物の産生する $\alpha$ -アミラーゼが作用すると考えられる。さらに、糖鎖の酵素加水分解に伴い有機酸が生じるため、それが古糊のpH低下の要因と考えられる。また、澱粉が $\alpha$ -アミラーゼにより分解されて生じた糖類のうち、他の微生物により資化され得るものが消費された結果、微生物消費しにくい残滓となるため、それがカビが生えにくいと言われる古糊の性質として認識されていると考えられる。（資化とは、微生物が栄養源として用い、消費されることを言う。）したがって、古糊の性質としては大きくは老化と低分子量化であるが、それに加え、pHの低下、そしてオリゴ糖類などの資化性物質の消失、の合わせて四点が挙げられると整理することが可能になった。

一方で、古糊については仕込んだ後に使用できるようになるまで10年の年月が必要であり、急に大量に必要な時などに十分な量が確保できないという懸念が実際の修復現場では常に持たれている。このような点を解決するために、以上の成果を元に、短期間での古糊と同様の多糖類試料の調製を試みたので、本章で報告する。

### 4.1 試料の調製

古糊の要素は1) 老化、2) 低分子量化、3) 有機酸によるpH低下、4) 低分子量化成分の消失、である。

これらの要素を人工的に再現するために、老化については低温（5°C）による保存、低分子量化については $\alpha$ -アミラーゼの添加による分解、低分子量化成分の消失のためには水による可溶性成分の洗浄、そしてpH低下については有機酸の添加、を行うことを検討した。下記に詳細を記す。

低温（5°C）による老化については、酵素作用の前に結晶部分がある程度生じ、酵素作用を受けにくい部分が生成することを目的に作用期間として3-5日を設定した。これは、古糊の仕込みが大寒を中心とする寒冷期に行われ、この時期は微生物の活動が抑えられている一方、低温による老化の進行が先行すること

を念頭に設定した。澱粉の老化は凍らない限り低温であればあるほど生じやすいことが知られており、5%のコムギ澱粉糊を10°Cで保存した場合、1時間後に糊化度はヨード電流滴定法では90%を下回り、グルコアミラーゼ法測定では70%を下回ること、同条件の0°C保存ではこの数値より若干下回る糊化度になることを檜作が報告している<sup>1)</sup>。また、坂井らは老化の濃度依存性について報告しており、澱粉濃度が2.5%から30%の濃度の間では濃度が高くなるにつれ糊化度の低下が見られることを報告している<sup>2)</sup>。15分間糊化させたコムギ澱粉糊を0°Cで1時間保存した場合、糊化度はヨード電流滴定法では80%を下回り、グルコアミラーゼ法測定では60%を下回ること、20%濃度ではこの値より若干下回ること報告している。(β-アミラーゼ-プルラーゼ法が登場するまで、澱粉老化度測定にはこの二つの手法が利用されていたが、ヨード電流滴定法は不純物などの影響を受けやすく<sup>3)</sup>、グルコアミラーゼ法で用いられる酵素では糊化澱粉と老化澱粉の分解速度の差が明瞭でなく誤差が大きい<sup>4)</sup>。したがってこの二つの手法を併用することで老化の評価がなされていた。) 以上により、酵素添加を行う前に必要とされる微生物消費されにくい程度の澱粉老化については、低温での保存で速やかに生じると考えられたため、初期の低温維持期間は3日程度を検討した。

本実験で使用した酵素スピダーゼ K (長瀬産業) は至適温度は65°C~70°C、至適 pH は5.5~6.5 である。酵素を作用させた後に、5°Cでさらに維持することで、低分子量化と老化が共に進行する実際の古糊の生成条件を再現した。室温での相対活性は、10%程度となるため、一般に作用させる数時間ではなく7日程度の十分な作用期間を取ることとした。また、この反応の後に有機酸を含む水溶液で洗浄することで、実際の古糊と同様の有機酸を含んだ状態を再現するとともに、この pH が酵素の至適 pH を外れた条件であることから、酵素の失活も目的とした。

以下に具体的な調製方法を示す。

生沈 1500 g に水 3750 g を加え、十分に攪拌しつつ加熱し、糊化させた。その後、完全糊化と滅菌を行うためにオートクレーブを用いて121°Cで1時間加熱した。この糊試料を5°Cで3日保存することである程度の老化を進行させ、αアミラーゼ酵素剤 (ナガセケムテックス (株) 製、ネオスピターゼ PK-2) を1gあたり4単位添加し、均一に混合した。この混合物を5°Cで7日間維持することで低分子量化を進行させた。得られた混合物のうち2400gを28mMの酢酸と乳

酸を含む pH3.8 の有機酸水溶液を用いて懸濁させ、遠心分離 (10,000×g、30 分間、5°C) をすることで可溶性成分を分離除去した。この洗浄を 3 回繰り返し、約 1000 g の生成物を得た。得られた糊を 105°C、2 時間で乾燥させた後に重量濃度を算出すると、12.4 wt% であった。新糊を原材料とした場合の収量は約 42% である。

## 4.2 古糊様多糖の性状

得られた糊は白色、重量濃度は 12.4 wt% であった。この試料を第 2 章と同条件で X 線回折測定とゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定を行った。得られた結果を図 4-1、図 4-2 に示す。X 線回折のパターンは古糊と同様に  $2\theta = 17^\circ$  付近に明瞭なピーク、 $22^\circ$ 、 $24^\circ$  付近に中程度のピークが確認され、図 2-1 の古糊試料と同様の B 図形を示した<sup>5)</sup>。GPC 測定においては、 $M_w = 29,400$ 、 $M_n = 11,900$ 、 $M_w/M_n = 2.7$  であり、この値は古糊として使用されている材料とほぼ同程度である。また  $\beta$ -アミラーゼ-プルラナーゼ (BAP) 法<sup>6)</sup>を用いた糊化度測定では糊化度は 40.8% であった。比較のために測定した第 2 章の試料 2F(水替えあり、床下 10 年保存)は 40.3% であった。BAP 法はグルコアミラーゼ法に比較して老化澱粉と糊化澱粉の識別が鋭敏な手法であり、老化の経過を追跡するのに適した手法である<sup>4)</sup>。操作については脚注に記載する<sup>1)</sup>。

また、この糊の  $\alpha$ -アミラーゼの残存活性は検出されないことが報告されている<sup>7)</sup>。

以上を総合すると、得られた多糖は古糊とほぼ同様の性質を持ち合わせていると考えられる。この材料の接着剤としての評価は次項にて報告する。

---

<sup>1)</sup> 脱水粉末試料 80 mg をガラスホモジナイザーにとり、8 ml の純水を加え、十分に分散を行う。この後、2 ml を 2 本採取して 0.8 mol/L 酢酸緩衝液 (pH 6.0) で定容し、1 本は試料用サンプルとする。他の一本に 0.2 ml の 10 M NaOH 溶液を加えて 50°C で 3-5 分温浴し完全糊化させた上で 1 ml の 2 M 酢酸を加えて中和。ここに 0.8 M 酢酸緩衝液 (pH 6.0) を用いて 25 ml に定容する。この供試溶液 4 ml に対し酵素液 1 ml (プルラナーゼ 170 mg、 $\beta$ -アミラーゼ 17 mg を 0.8 M 酢酸緩衝液 (pH 6.0) 100 ml に溶解し、不溶性部分を濾過除去したもの) を加え、40°C、30 分間震盪させる。この時、4 ml の基質と失活酵素 1 ml を混合し、ブランク試料とする。反応終了後、5 分間 100°C で失活させ、5 倍希釈したのちに 1 ml で Somogyi-Nelson 法により還元力測定、0.5 ml でフェノール硫酸法による全糖測定を行う。糊化度は (試料の分解度) / (完全糊化試料の分解度) × 100 で算出する。



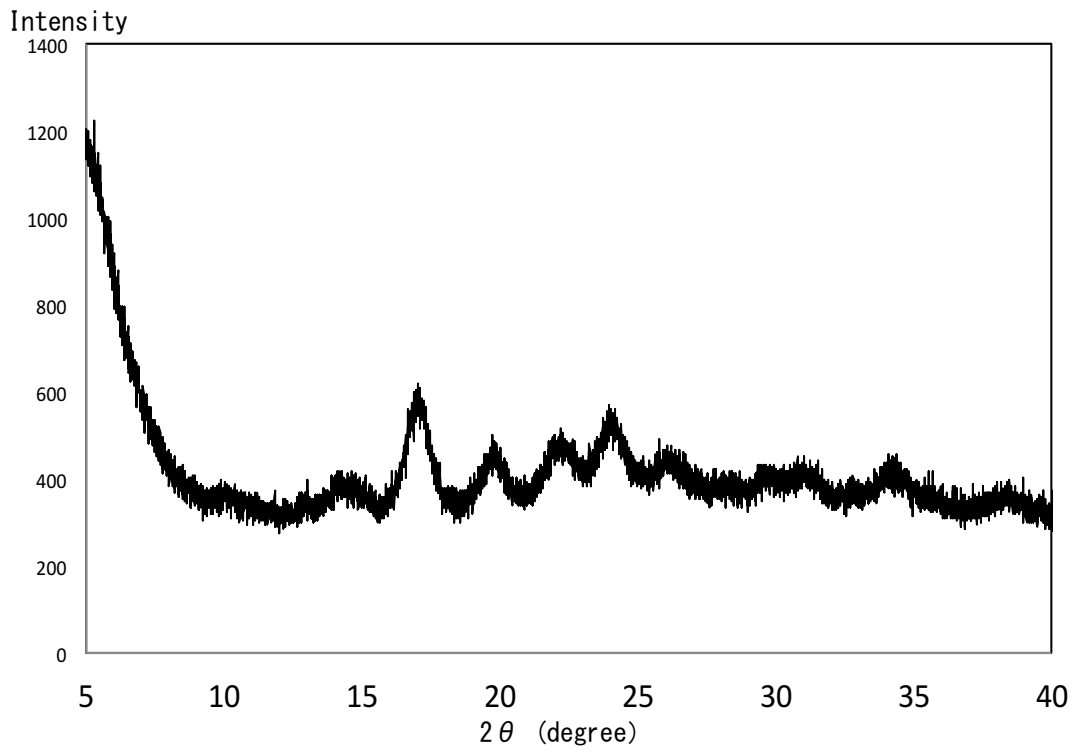


图 4-1 古糊樣多糖 X 線回折測定結果

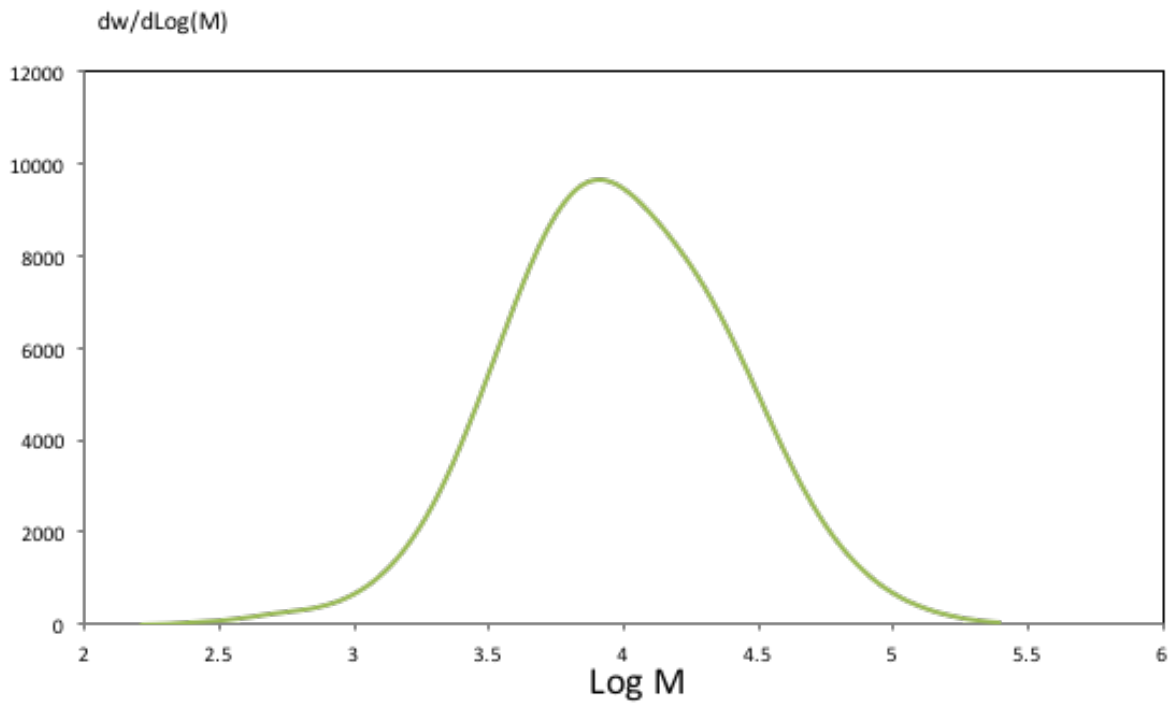


图 4-2 古糊樣多糖 分子量分布

### 4.3 新糊、古糊、古糊様多糖の接着強度

古糊と、その原料である新糊、そして古糊様多糖の接着力を評価するために、種々の紙の組み合わせをこれらの接着剤で接着させ、その剥離強度を測定した。

#### 4.3.1 試料

##### 【紙】

・木材パルプ紙 高知県立紙業技術センター製 広葉樹：針葉樹 = 1 : 1  
40 g/m<sup>2</sup>

・美濃紙 岐阜県、太田弥八郎（文化財保存選定技術者）製 楮紙

・美栖紙 奈良県、上窪正一（文化財保存選定技術者）製 胡粉入り楮紙

・宇陀紙 奈良県、福西弘行（文化財保存選定技術者）製 白土

これらを以下の組み合わせで接着した。

・木材パルプ紙－木材パルプ紙（洋紙同士の組み合わせ）

・美濃紙－美濃紙（手漉きの楮紙のうち、填料を含まず、また比較的均質と考えられるため上記の洋紙との比較として採用。ただし実際の修復現場では古糊をこの組み合わせに対して用いることはない。）

・美栖紙－宇陀紙（実際の修復現場で古糊を用いる際に使用される組み合わせ）

##### 【接着剤】

・新糊 岡墨光堂製（原料は生沈）乾燥重量 15.7%

・古糊（試料 2F） 岡墨光堂製 10年保存（水替えあり）乾燥重量 12.9%

・古糊様多糖 乾燥重量 12.4%

（乾燥重量は各試料を約 10 g 精秤し、105°Cにて 2 時間乾燥させ、固形重量から算出した。）

それぞれの紙の組み合わせに対し、上記接着剤を重量比 4 倍に希釈して使用し、撫刷毛・打刷毛により接着した試験片を作製した。重量比 4 倍の濃度は、実際に修復現場で使用される濃度とほぼ同濃度である。試料作製者は君島隆幸（岡墨光堂（当時））である。塗布量は技術者にできる限り等量になるよう依頼した。（澱粉糊は水中に微粒子として分散しているため、実際には修復技術者は糊の主成分を刷毛で掬って紙の上に配るという作業により塗布を行なっている。（作業前 4%程度の糊を使用した場合、作業後の糊の濃度を測定したところ 1%を下回っていた。）そのため、糊液の使用量を決めても実際に紙の上

に施された固形分は濃度に比例するとは限らない。そこで本実験では、精度の高い技術を持っている技術者の感覚に委ねることにした。)

なお、「打刷毛」とは、紙を貼り合わせた後に、その紙の裏から打刷毛という太い毛質の密度の高い刷毛を用いて叩き込む技法であり、一般的に古糊を用いる時には必ずこの技法を用いて接着する。対して撫刷毛は紙の裏を刷毛で撫で込むだけで接着させる方法である。打刷毛作業を行う際にはあらかじめ撫刷毛技法を施し、その上で打刷毛技法を行う。つまり、「打刷毛」試料は厳密には撫刷毛と打刷毛の両方を施した試料であり、打刷毛試料と撫刷毛試料の比較は打刷毛の有無の比較を意味する。打刷毛の詳細については本章 6 項にて詳述する。

また、接着剤を用いず水だけで作製した試料を対照試料とした。

#### 4.3.2 測定方法

作製したサンプルを両端を含めず、幅 30 mm、長さ 200 mm に抄紙方向に裁断し、水を入れたデシケーター内にて、一晚飽和させて測定に供した。測定の際には、端から 5 cm を引き剥がして治具に設置した。

測定は(株)島津製作所製オートグラフ AGS-G で行い、測定は 25°C、80%rh 環境下で行なった(80%rh を越える環境下では測定機器が運転不可能であるため)。

測定は、荷重速 ; 50 mm/min、剥離長さ ; 100 mm の条件で行い、同一の組み合わせについて 5 試料測定し、各試料の最大値をその試料の剥離強度とし、5 試料の平均値を求めた (図 4-3)。

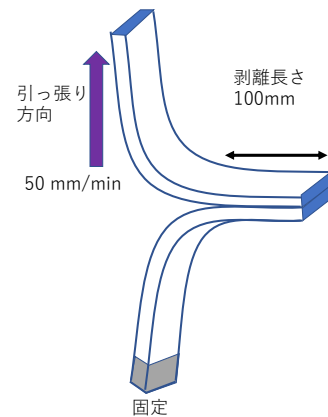


図 4-3  
剥離強度試験測定方法

#### 4.3.3 結果と考察

打刷毛、撫刷毛を用いて作製した試料の剥離強度を図 4-4 に示す。全ての紙の組み合わせにおいて、新糊は古糊の 2 倍程度の強度を示した。新糊と古糊の接着力については、修復現場では古糊の方が低いと言われており、それが修復現場における古糊の使用理由の一つであったが、先行研究としては西浦らによ

る打刷毛の効果についての検討<sup>8)</sup>があるのみで、新糊と古糊の直接の比較はなされてきておらず、今回初めてその比較結果が確認された。

また、古糊様多糖の剥離強度は新糊の剥離強度と水のみでの剥離強度の中間の値となり、かつ古糊の剥離強度とほぼ同程度であることが確認された。分子量や糊化度のみならず、剥離強度も古糊と同程度であることから、古糊様多糖は古糊とほぼ同質の材料と見なすことができ、本章で推定した古糊の生成に関与する四要素の正当性が裏付けられた結果となる。

また、打刷毛を用いた試料と撫刷毛の試料と比較すると、打刷毛を用いた場合、撫刷毛のみを用いた場合より和紙の組み合わせでは剥離強度が上昇することが確認された。この点については本章第6項において詳細な検討を行ったので報告する。

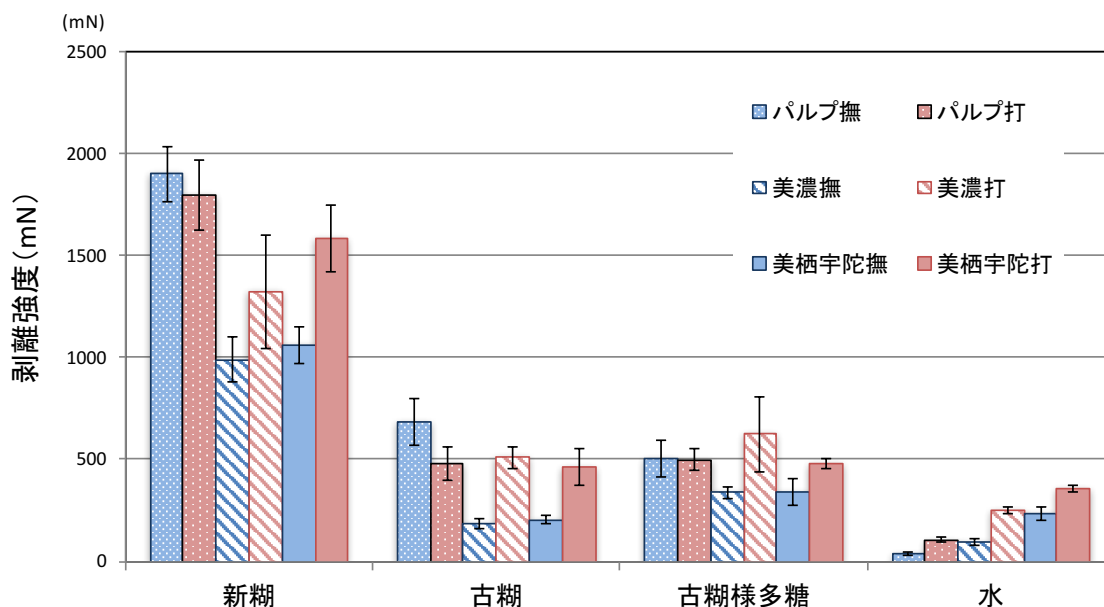


図 4-4 剥離強度試験結果

#### 4.4 有機酸の存在効果

古糊の要素は1) 老化、2) 低分子量化、3) 有機酸によるpH低下、4) 低分子量成分の消失、であるが、これらのうち、有機酸の存在については、文化財に使用する場合に、利点と難点の双方が考えられる。有機酸の存在によるpH低下により、微生物の発生が抑制されるという一面がある一方、和紙の劣化を促進するという一面も考えられるためである。

そこで、古糊様多糖を調製する際に洗浄を有機酸水溶液でなく水で行うことで中性の古糊を調製し、その剥離強度を測定した。

#### 4.4.1 試料調製方法

4.1と同様に古糊様多糖を調製し、酵素添加後の洗浄を有機酸水溶液の代わりに純水を用いて行った。得られた古糊様多糖は有機酸水溶液使用試料と同様白色であった。

この試料を3.2の紙試料に撫刷毛で接着し、剥離強度試料とした。今回は接着剤そのものの接着強度の比較を目的としたため、撫刷毛のみの接着としている。

また、比較試料として用いた新糊はこの試験を行う際に調製したものであり、古糊は3.2と同様のものを使用した。

#### 4.4.2 剥離強度測定と有機酸の存在効果

4.3.2と同様の条件で試料の剥離強度を測定した。得られた値を図4-5に示す。

どの紙の組み合わせでも有機酸を添加した場合の方が高い剥離強度が得られている。特に実際の修復現場で用いられる美栖紙と宇陀紙の組み合わせにおいて、2倍程度の差異を生じた。この結果も考え合わせると、有機酸は接着強度に関しては有益に働いていると考えられる。接着剤である古糊の主成分は糖類

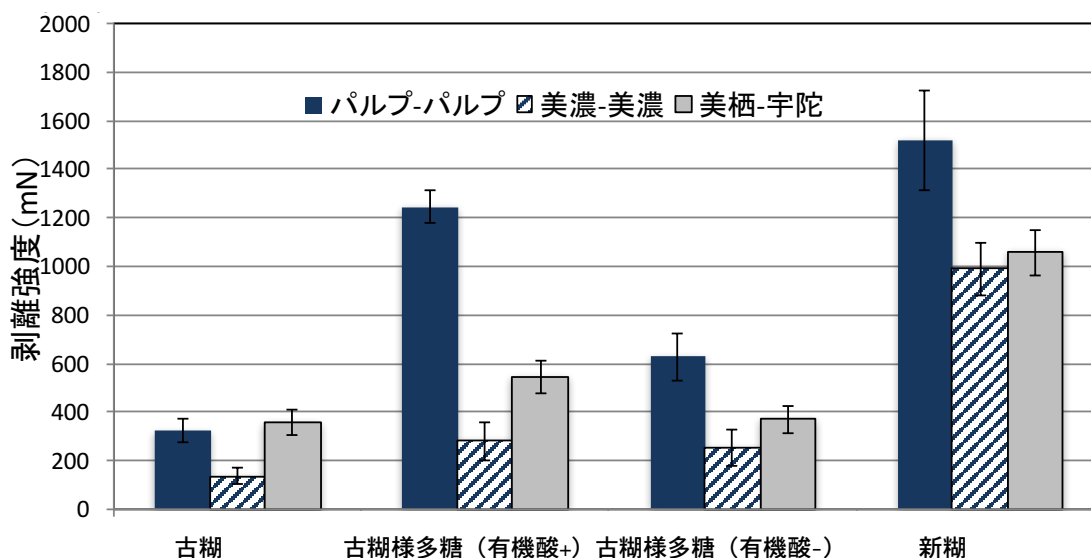


図 4-5 有機酸の有無による剥離強度の差異

であり、また、被着材の紙も多糖類のセルロースで構成されており、どちらも水酸基を多く有する。古糊を用いた紙の接着には、これらの水酸基を介した水素結合が大きく影響していると考えられるが、有機酸はその水素結合に何らかの働きを与えているのではないかと推察される。さらに紙を構成するセルロースやヘミセルロースも酸性条件下では結合が変化し、古糊を構成する糖類も酸性において結合が変化することもマクロ的な接着力に寄与していると考えられる。

その一方で、紙の劣化に関して酸の存在はその進行を促進する。古糊の pH の低さについては、修復現場でも捉え方が様々であるが、古糊様多糖においては、添加する有機酸の一部を揮発性の酢酸にすることで、乾燥後の酸性物質残留量の軽減に配慮した。（第3章において酢酸は実際に調製される古糊にも含まれていることが明らかになっている。）このような調整が可能であることも、人為的に作製する場合の利点と考えられる。

なお、4.3.3における新糊、古糊の剥離強度試験の数値と4.4.4における新糊、古糊の数値とは完全には一致してはいないが、この差異は使用した新糊、紙が異なるものであったこと、接着時の糊の配り方は技術者による手作業であること、大きな傾向としては近似できるところ、数値の差異がエラーバーの範囲内であること、の四点から誤差として扱える範囲内であると考えられる。

#### 4.5 古糊の性状とその生成要因についてのまとめ

以上、第2章から第4章まで古糊の性状の解明とその性質を示す生成条件を調査してきた。

古糊の持つ性質としては1) 老化、2) 低分子量化、3) 有機酸による pH 低下、4) 低分子量成分の消失、の4点が挙げられる。

##### 1) 老化

10年という長期保存により原料の澱粉が老化する一方、下記の低分子量化によっても見かけの老化が進行している可能性も高い。

この老化により、接着に寄与すると考えられている分子間の絡み合いが原料のコムギ澱粉糊よりも減少するため、再修復の際に確実に剥がせる性質（再剥離性）が発現すると考えられる。

また、十分な老化が進行しないうちに $\alpha$ -アミラーゼによる分解が開始すると、可溶性糖分などの接着に寄与できない成分が増加し、接着剤として

の機能を果たさなくなると推定される。古糊は大寒の時期に仕込むため数ヶ月間低温下に置かれるが、これは老化が生じやすい温度条件であり、この時期に仕込むことにより微生物による分解よりも老化が先行することが古糊の生成に重要な要素であろうと推察される。低温条件下での老化の具体的な進行状況については次章において報告する。

## 2) 低分子量化

低分子量化については、微生物の産生する $\alpha$ -アミラーゼが作用すると考えられる。第3章3項の実験においてカビが優勢になる時期と低分子量化が顕著になる時期が完全に一致していたため、糊の表面に水が残らないような製造方法（好気条件）を採る場合は、カビが産生する $\alpha$ -アミラーゼの分解により低分子量化生じると考えられる。（水替えを毎年するような嫌気状態の試料においては細菌由来の $\alpha$ -アミラーゼが分解に寄与している可能性が高い。）古糊を仕込む大きな甕において、表面に生じた微生物由来の $\alpha$ -アミラーゼ分解が下部にまで達するのには長時間必要であり、古糊の生成に10年間かかると言われているのはこの要素が大きいと考えられる。

この性質により、古糊の接着強度の低下、および仕上がりの柔らかさが発現すると考えられる。この接着強度ややわらかさについては、低分子量化していない老化糊試料を用いて比較検討を行ったので次章において報告する。

## 3) 有機酸による pH 低下

$\alpha$ -アミラーゼによる澱粉の分解に伴い、分解物として有機酸が生じていると考えられる。この有機酸の存在により、pH が低下し、微生物の発生を抑制していると考えられる一方、紙への影響が懸念されている。第3章において、有機酸の一部に酢酸などの揮発性の有機酸が含まれることが明らかになり、使用時の pH より乾燥後は中性に近づいている場合もあると考えられる。

また、本章の実験により有機酸の存在が接着力にも寄与していることが明らかになった。

## 4) 低分子量化成分の消失

仕込み後、初期の糊からは単糖、あるいはオリゴ糖類と思われる分子量成分が検出されているが、技術者に完成されたと認識された古糊からは検出されない。これらの低分子量化成分は澱粉分解により生じた水溶性糖類と

考えられるが、資化されやすいため、この成分は保存中に微生物により消費されていくと考えられる。微生物消費がほぼ終了されたものが古糊として使用されていると考えられ、古糊にはカビが生えにくい、と言われる性質はこの状況に起因する。

多くの工房では古糊は大きな甕に入れて調製されるが、この甕の下部まで微生物がこれら水溶性糖類（中間生成物）の分解を行うのには長時間かかるため、この点からも 10 年間の生成期間が必要なのだと考えられる。

#### 4.6 打刷毛技術と古糊の関連

以上、第3章までの古糊の調査をもとに古糊様多糖の調製を行い、併せて古糊に含まれる有機酸の効果について確認した。これらを基に本項では、古糊を使用する際に必須の技法である打刷毛についてその効果と古糊との関連性を調査した。

##### 4.6.1 打刷毛について

絵画や書籍を掛軸や巻物に仕立てる軸装は、日本の伝統的な装潢において主要な工程の一つである。軸装を行うには、本紙の状態を踏まえた上で、何種類かの紙や糊をバランスよく組み合わせていく必要があるが、その作業を行うにあたり、古糊を用いる際には必ず打刷毛という技術が用いられている。打刷毛は、主に増裏や総裏に用いられ、裏を貼り込んだ後に紙背を刷毛で強く打ち込む技法で、使用されるのは、増裏・中裏用の美栖紙や総裏用の宇陀紙といった填料（無機物）を含んだ、比較的繊維の長いやわらかい和紙である。

打刷毛の効果としては、少ない糊でしっかりと接着する、紙をやわらかく仕上げ、などの利点が一般的には言われてきている。したがって、打刷毛がどのような効果を持つかについては、今までにもいくつか科学的なアプローチが試みられており、撫刷毛のみで仕上げた場合に比べて接着力が上昇すること<sup>8)</sup>、そして、紙の厚みが薄くなり繊維間の間隙が小さくなる<sup>9)</sup>ことなどが指摘され



写真 4-1 打刷毛とその使用方法



ている。

しかし、その接着力上昇の要因については、異なる紙の繊維が絡み合うためであると修復現場では言われており（2004年当時）、打刷毛について検討した西浦もそのように表現し<sup>8)</sup>、それを確認するためにプレスによる加圧効果の実験を行った。しかし、紙の繊維が絡み合う現象は直接的には確認されず、「打刷毛による接着促進効果は加圧効果によるものではなく、加圧効果よりも遥かに大きな他の効果」と、打刷毛の効果について記載している。しかし、この点については具体的にどのような効果なのかは確認できていない状況であった。

本項では、打刷毛の持つ接着効果がどのように引き起こされているかに焦点を当て、走査電子顕微鏡（SEM）による観察を行ったので3.3の剥離強度試験結果と併せて考察する。

#### 4.6.2 打刷毛技法と撫刷毛技法を使用した場合の剥離強度について

ここでは図4-4の剥離強度試験の結果を打刷毛と撫刷毛に着目して考察する。

同一の接着剤、紙の組み合わせを使用した場合の、撫刷毛試料と打刷毛試料を比較（打刷毛の有無を比較）すると、隣り合って示した撫刷毛と打刷毛の試料の剥離強度は、西浦が指摘したように<sup>8)</sup>打刷毛にて接着したもののほうが、強い剥離強度を示す傾向がある。唯一、木材パルプ紙の接着の場合は打刷毛試料の方が弱い剥離強度を示している。つまり、木材パルプ紙については、打刷毛の効果が得られておらず、むしろ接着力を低下させていることが明らかになった。（西浦の測定当時は木材パルプ試料の測定結果は測定限界と近く、検討が不可能であった。）

さらに、同じ糊を使用した美濃紙と美栖紙-宇陀紙の結果を比較すると、ほとんどの場合、填料の含まれる美栖紙-宇陀紙のほうが強い剥離強度を示した。ただし、古糊を使用した場合のみ、打刷毛試料の方がわずかに低い結果となっている。この組み合わせは、実際の修復現場における使用状態を最も反映しているものではあるが、美栖紙や宇陀紙は手漉きで紙のムラが多いこともあり、誤差が大きい可能性も高い。

一方、打刷毛の試料を撫刷毛の試料と比較すると、新糊の場合は、打刷毛によって上昇する剥離強度は撫刷毛の場合の1.5倍程度であるが、古糊や水だけの接着の場合は、顕著な剥離強度の上昇が見られている。ただ、剥離強度自体としては、新糊打刷毛>新糊撫刷毛>古糊打刷毛>その他（木材パルプ紙の場合は打刷

毛と撫刷毛が逆) という結果が得られており、古糊や水だけの接着における打刷毛の効果としては、新糊を使用する以上の強度は示せないことが明らかとなった。

#### 4.6.3 走査電子顕微鏡 (SEM) による観察

剥離強度測定用に作成した接着試料の接着状態を確認するために SEM にて剥離面を観察した。

##### 4.6.3.1 観察方法

試験片を端から数mm引き剥がし、剥離界面を中心に観察を行った。剥離強度試験の結果では美濃紙については美栖紙宇陀紙と大きな差異はないことから、観察対象は、修復現場で実際に使用されている美栖紙宇陀紙と、打刷毛の効果が得られなかった木材パルプ紙同士の組み合わせのみとした。無蒸着で 20 Pa にて観察した。

観察は (株) TOPCON 製 sm200 にて行なった。

##### 4.6.3.2 観察結果およびその考察

写真 4-2~4-13 に SEM 写真を示す。

剥離界面付近では、繊維同士が紙の接着をどのように支持しているかが観察された。従来、打刷毛の効果について「繊維のからみあい」という言われ方もされてきている<sup>8)</sup>。しかし、今回の観察ではどのサンプルにおいても、繊維同士は「からみ合う」と表現するよりはむしろ「強く圧着されている」と表現される様子が観察された。「からみ合う」から連想される状況は複数の繊維がお互いに巻き合う、或いはもつれ合う様子であるが、少なくともそのような状況はどの試料からも確認されなかった。紙は植物繊維等をキャストして繊維同士を膠着したものであるが、二枚の紙が「圧着」されていた場合、表面の繊維は自身が構成する紙に含まれる繊維ではなく、相手の紙繊維に膠着される。このような状況の二枚の紙を剥離させると表面の繊維層の乱れや表面の平滑さが失われるなどの状況が観察されるはずである。本項ではこの「圧着」のされ方に着目し、表面の繊維層の乱れや平滑さを中心に結果を記していくこととする。

全体的な傾向として、美栖紙-宇陀紙試料の場合 (写真 4-8~4-11) は、木材パルプ紙同士の接着の場合 (写真 4-4~写真 4-7) よりも、剥離後の紙表面上に、

お互いの紙に渡り合う繊維の浮きが見られ、接着した 2 枚の紙の繊維が剥離前には圧着していた様子が顕著に見られた。パルプ紙同士の接着の場合（写真 4-4～写真 4-7）繊維の浮きはあまり見られず、また見られる場合も単に元々の紙の上に浮いているのみで、お互いの紙に渡り合う状態での繊維の浮きは確認されなかった。それに伴い、紙の表面層を構成する繊維は比較的平滑なままであった。この差異は紙を構成する繊維長や繊維そのものの柔軟性などの差異によるものであろう。

また、打刷毛試料と撫刷毛試料の比較をすると、木材パルプ紙接着の場合、両者にあまり差異は見られないが、美栖紙-宇陀紙接着の場合は、打刷毛試料の方が、繊維の浮きが強く見られる傾向が確認され、圧着が強かったと考えられる。さらに、美栖紙-宇陀紙に打刷毛を入れた場合の中でも、古糊の存在によって圧着の状態が異なる（写真 4-9、写真 4-11）。水のみ接着試料でも、繊維の圧着の結果生じた剥離後の繊維の浮きは十分に確認されるが、古糊を用いた場合はさらに多数の繊維の浮きが確認され、圧着が特に大きく生じていたと考えられる。他のサンプルの観察ではこれほど多くの繊維の圧着は見られず、和紙を古糊で接着し、打刷毛を入れる場合が、最も強く繊維の圧着が生じることが示されている。

しかし、このような糊の存在による圧着状態の差異は、木材パルプ紙接着の場合は糊の種類によらず確認できない。むしろ、打刷毛試料においては、紙の表面において紙を構成する繊維の単なる剥離（二枚の紙に渡り合っていない繊維の浮き）が見られ（写真 4-7）、打刷毛の衝撃により、繊維同士の圧着が逆に破壊されたと考えられる。

また、美栖紙-宇陀紙の接着の場合も、新糊を用いた場合は打刷毛による繊維の様子の差異はほとんど見られない。

従って、紙の繊維の圧着状態について、以下のことがまとめられる。

繊維同士の圧着は、木材パルプ紙接着より美栖紙-宇陀紙接着のほうが顕著に見られた。美栖紙-宇陀紙接着におけるこの効果は、古糊の存在する場合が最も大きく、新糊では大きな差異は確認されなかった。木材パルプ紙の接着の場合、糊の存在による繊維圧着の変化は大きくは確認されず、むしろ打刷毛を施した場合には、繊維の剥離が見られ、打刷毛の効果は木材パルプ紙では得られないことが明らかになった。この結果は、剥離強度試験において打刷毛を用いた試料で、撫刷毛のみの場合よりも強度が低下したことと対応する。しかし、全体的な強度

としては、木材パルプ紙が必ずしも低いわけではない。つまり、打刷毛の効果は、和紙と古糊の存在で大きく見られるが、この効果はあくまで接着の補助であり、打刷毛、和紙、古糊というこの組み合わせにおける接着力（剥離強度）は新糊を用いた場合よりは低い点は留意すべきである。

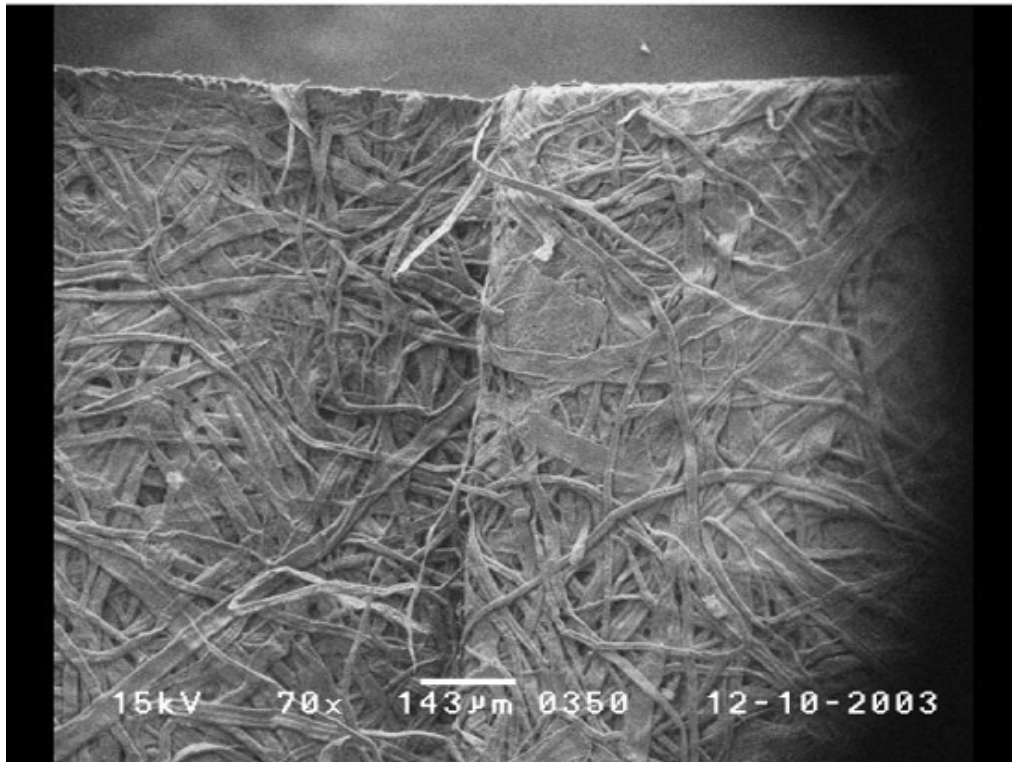


写真 4-2 パルプ紙-パルプ紙 水 撫刷毛

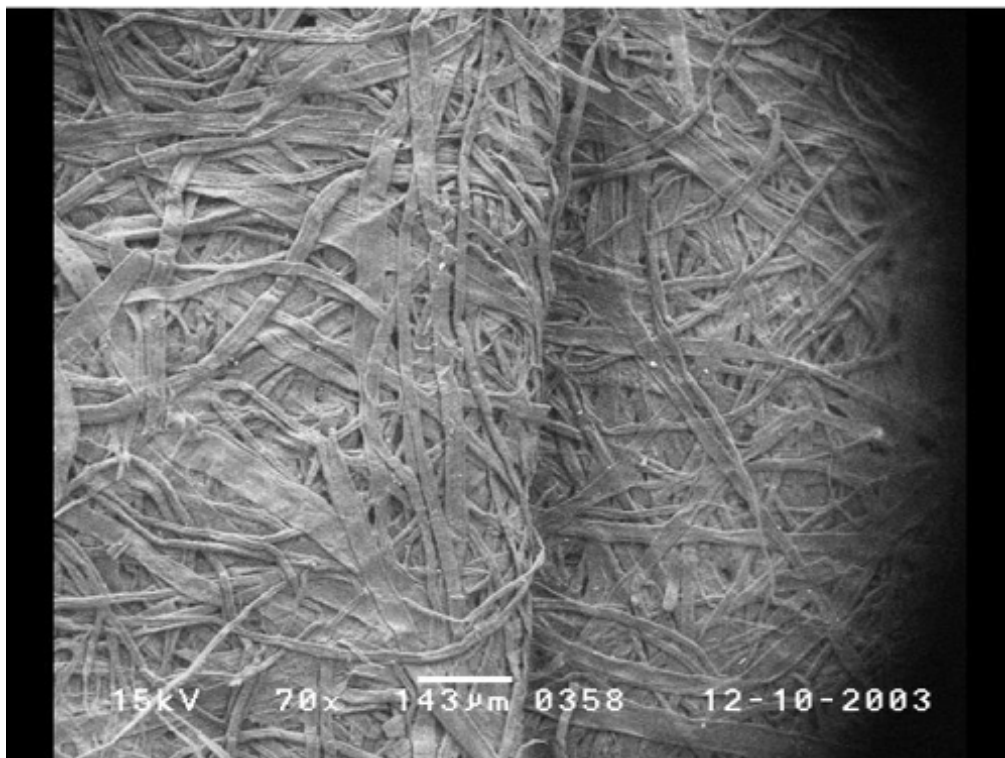


写真 4-3 パルプ紙-パルプ紙 水 打刷毛

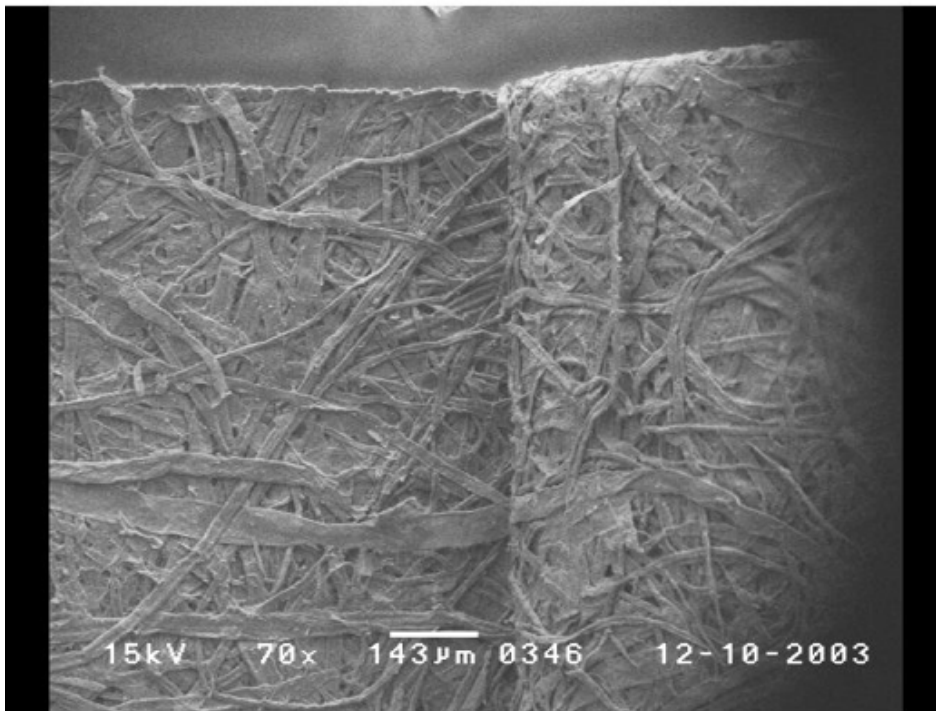
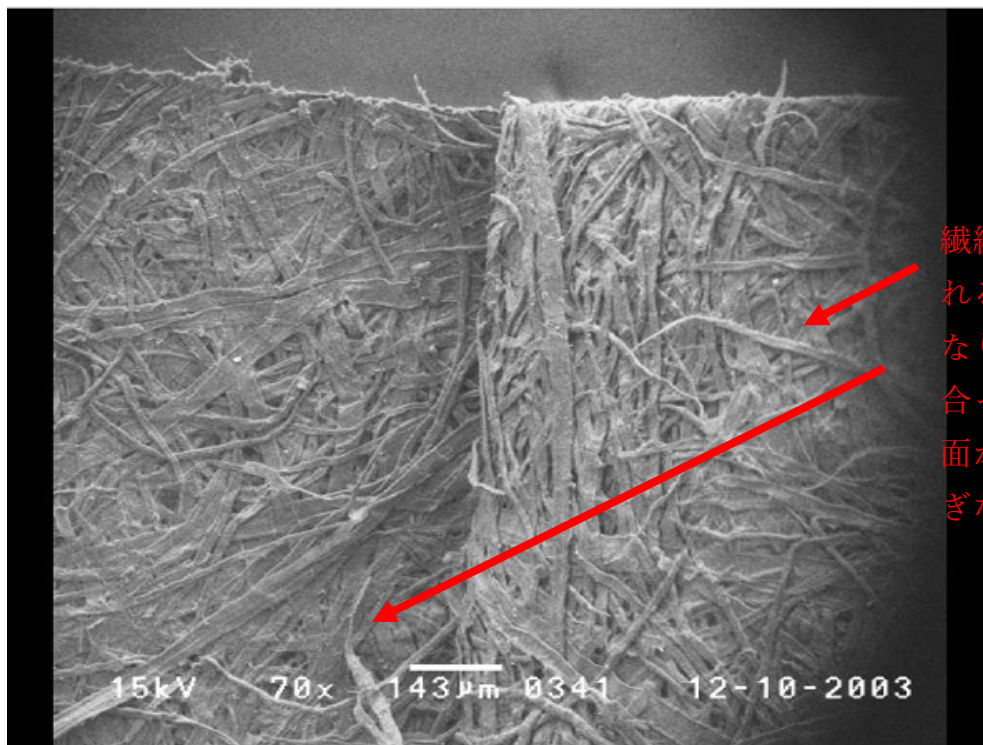


写真 4-4 パルプ紙-パルプ紙 古糊 撫刷毛



繊維単独の浮きが見られる。写真 4-11 とは異なり、二枚の紙に渡り合っておらず、単に表面から浮いているに過ぎない。

写真 4-5 パルプ紙-パルプ紙 古糊 打刷毛

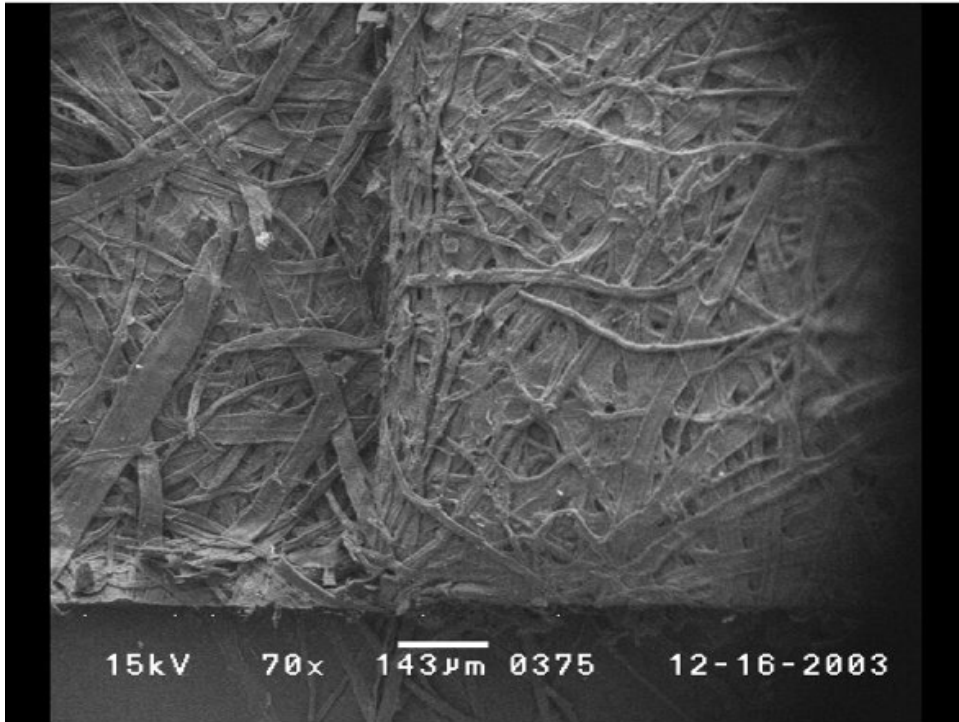


写真 4-6 パルプ紙-パルプ紙 新糊 撫刷毛



写真 4-7 パルプ紙-パルプ紙 新糊 打刷毛





写真 4-8 美栖紙-宇陀紙 水 撫刷毛

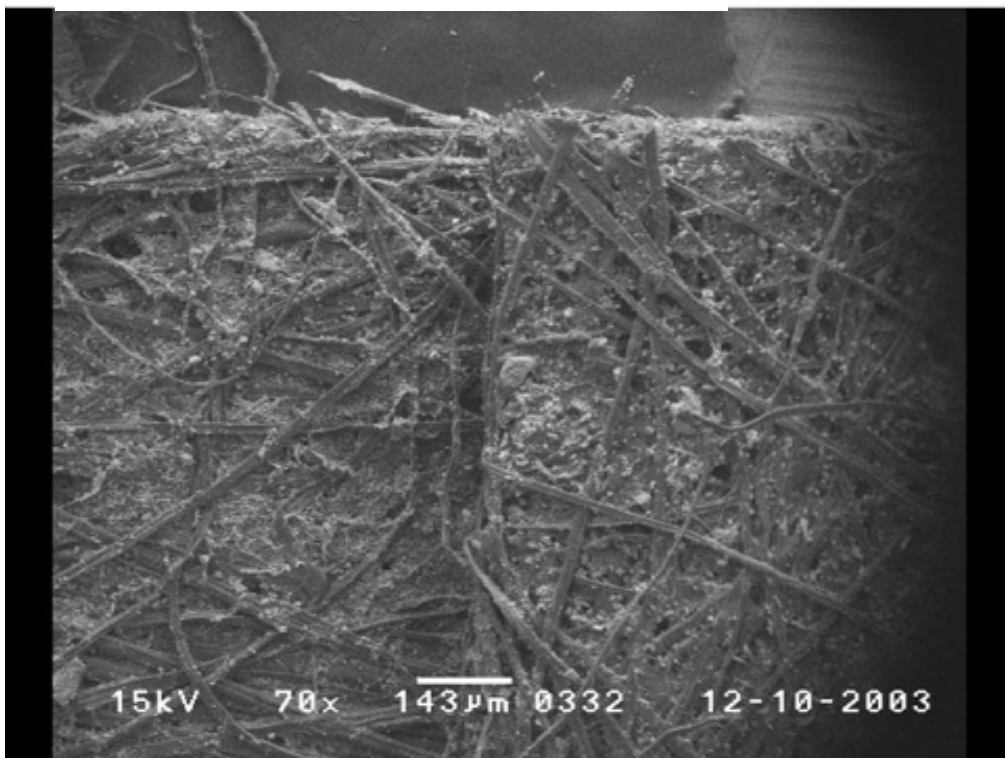
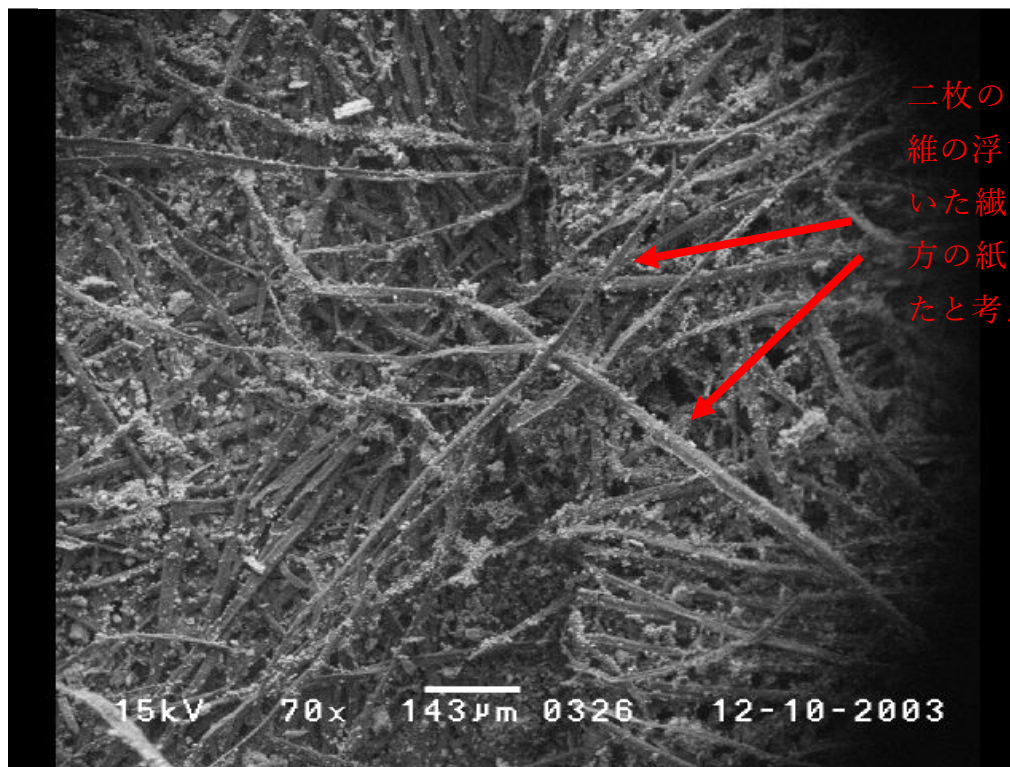


写真 4-9 美栖紙-宇陀紙 水 打刷毛





写真 4-10 美栖紙-宇陀紙 古糊 撫刷毛



二枚の紙に渡りあう繊維の浮きが見られる。浮いた繊維は剥離前は両方の紙に圧着されていたと考えられる。

写真 4-11 美栖紙-宇陀紙 古糊 打刷毛

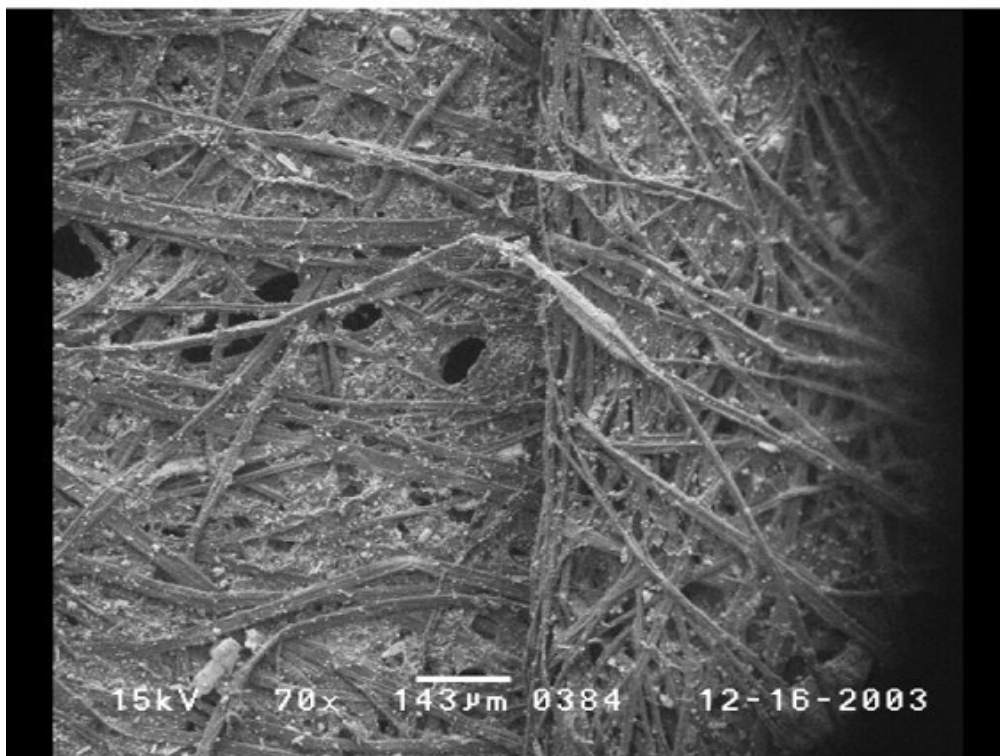


写真 4-12 美栖紙-宇陀紙 新糊 撫刷毛

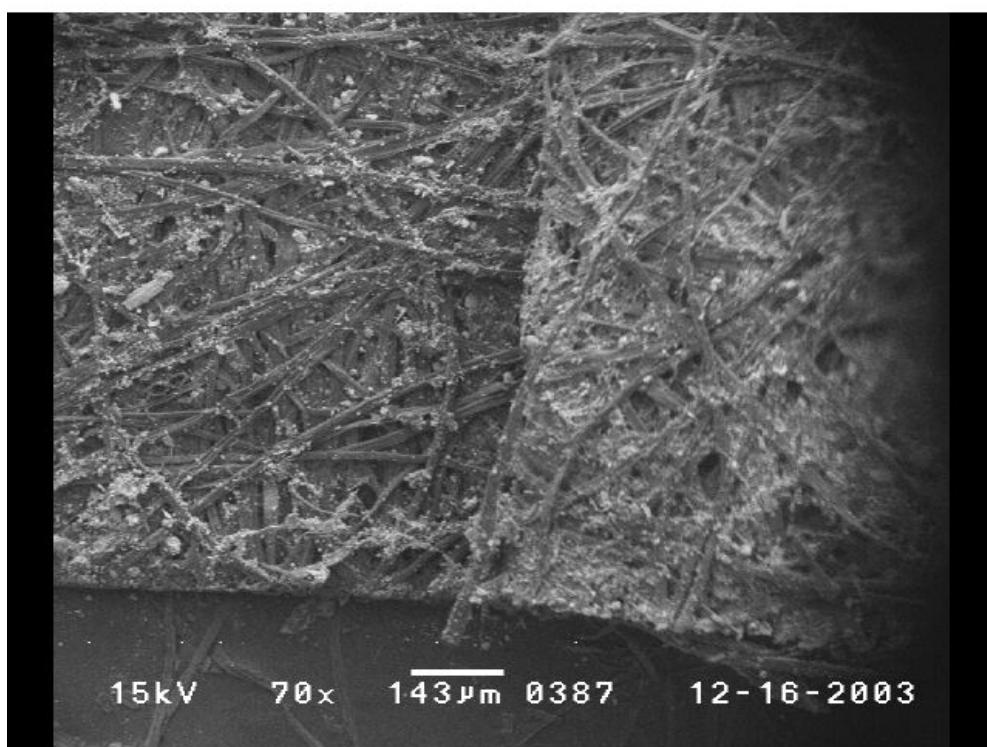


写真 4-13 美栖紙-宇陀紙 新糊 打刷毛

#### 4.6.3.3 打刷毛効果に関する考察

剥離強度試験により、新糊による接着が紙質を問わず最も高いこと、そして打刷毛の効果は、木材パルプ紙では見られず和紙のほうが大きいこと、が確認された。

また、SEMの観察により、打刷毛の効果は繊維の「からみあい」でなく紙表面の繊維の「圧着」であること、その効果は、古糊を使用した美栖紙-宇陀紙試料の場合が一番大きいこと、一方で木材パルプ紙の接着では「圧着」は強くは観察されなかったこと、が確認された。

以上を踏まえて、装潢作業における打刷毛の効果について考察する。

「打刷毛」の効果として修復現場において指摘されている点としては、少ない糊で接着力を向上する、紙をやわらかく仕上げる、などが挙げられるが、前者の接着力向上に寄与する要素として今回確認されたのが繊維同士の圧着であった。

この「圧着」が顕著には観察されなかった木材パルプ紙の場合は、打刷毛の効果も低かったが、剥離強度試験結果から見る限り、接着力そのものはそれほど落ちていない。むしろ糊の種類によっては他の紙質よりも高い値を示している場合も多い。

この現象は、紙質によって接着力を構成する要素が異なることにより生じるのではないかと考えられる。

接着とは、一般的に接着界面に直接分子間力が働き、これをさらに水素結合や化学結合がサポートしつつ、さらには接着剤のアンカー効果が存在する場合もある<sup>10)</sup>と言われている。したがって接着力がどのように生じているかは被着物と接着剤によって、それぞれ異なる。

本項にて確認された木材パルプ紙と和紙との相違は、ここに起因するのではないかと考えられる。表面が平滑で、面として密着しやすい木材パルプ紙は紙表面の繊維において繊維のセルロース同士の分子間力が働きやすく、さらに、紙の繊維密度も高いため糊が浸透しにくく表面近くにとどまるため糊と紙繊維との水素結合を作りやすい、と推察される。

一方で和紙、特に今回 SEM 観察した美栖紙-宇陀紙の組み合わせでは、表面が木材パルプ紙より多孔質状であり、白土など無機物とともに漉いているため繊維の密度も低い。従って、木材パルプ紙のような糊と紙繊維の直接的な接着力は得にくいと考えられる。その点を補うために、使われているのが「打刷毛」であり、紙の繊維が長い点を生かし、繊維同士を物理的に強く圧着することで分子間

力を強く生じさせているのであろうと推察される。

打刷毛の効果は、紙を構成する繊維を少しずつ部分的に圧着することである。西浦は、プレス機によって紙全体に圧力をかけた場合よりも打刷毛のほうが強い剥離強度を得られることを明らかにしている<sup>8)</sup>。このことは、打刷毛の加圧のほうが、プレス機による圧力よりも大きい、あるいは、部分的に少しずつ圧着していくことで生じる繊維の入り組みが効果的、という二つの可能性を示唆している。

打刷毛による繊維の入り組みは石川も明らかにしており<sup>9)</sup>、これらを考えあわせると、打刷毛とは、表面が多孔質状で平滑さが低く、かつ繊維の長い紙において、繊維同士の接点を増やす手法と言える。一種のアンカー効果とも言えよう。

実際に装潢の現場で打刷毛を施す場合に使用する組み合わせである「美栖紙-宇陀紙-古糊」のサンプルにおいて、この圧着がもっとも顕著に観察されたことを踏まえると、装潢における打刷毛の利用の最も効果的な組み合わせが、長年の経験の中で模索されてきたのだと考えられる。この組み合わせである美栖紙と宇陀紙はともにやわらかな紙で軸装に向いており、さらに、古糊をそれも少量用いることで本紙への張力を軽減しており、仕立て上がり後を考えると、きわめて合理的な組み合わせである。したがって、このような組み合わせを生かすために「打刷毛」という技法が使用され、この組み合わせの弱点である繊維間の接点の少なさを補ってきたのであろう。

一方で、木材パルプ紙においては打刷毛の効果はほとんどなく、むしろ接着力を減少させるのは、平滑な表面で生じていた糊と繊維との分子間力が打刷毛の衝撃によりやや失われるためではないかと考えられる。

したがって打刷毛の効果とは、どのような紙質、糊においても効果を発揮するものではなく、繊維が長く、かつ繊維同士の分子間力が働きにくいような紙質の場合に、補足的に用いられる効果と推論される。

## 補遺

本章第6項(4.6.1-4.6.3)の研究に関しては、その後、岡泰央らとの研究によりさらに発展した結果を得た<sup>11)</sup>。本紙に見立てた試料を用意し、古糊を用いた打刷毛試料を作製した。

試料は、肌裏紙を新糊にて接着したあと、十分に仮張りにて乾燥させたものを基材として用意し、それに打刷毛を用いて増裏打ちを行なったものを剥離試験

に用いる試料とした。これを熟練者と非熟練者による2通り用意し、熟練度を評価した。また、熟練者により作製された撫刷毛で接着した試料を対照試料とした。

結果は、本研究と同様に剥離箇所についての電子顕微鏡による観察の結果、叩打によって接着面積を増加させることにより、接着促進がおこなわれていることが明らかになった。また、剥離強度試験においては、本研究より詳細に試験中の強度変化を経時的に測定することにより、熟練者と非熟練者による強度変化の差異を確認している。打刷毛は高度な技術とされてきたが、その技術力は強度の均一性として評価できることも明らかになった。

#### 4.7. まとめ

本章では、第2章、第3章の結果に基づいて、古糊と同様の性質を持つ材料の調製を試みた。古糊の性質を古糊の要素は1) 老化、2) 低分子量化、3) 有機酸によるpH低下、4) 低分子量化成分の消失、であるため、これらを実験室的に再現するために、以下の方法を遂行した。老化については低温維持(5°C)、低分子量化については $\alpha$ -アミラーゼの添加による分解、低分子量化成分の消失のためには水による可溶性成分の洗浄、そしてpH低下については有機酸の添加で再現を試みた。実際の修復工房における古糊の調製は大寒に行われる。これは一年のうち最も気温が低い時期であり、古糊の性質と対応させた場合、老化が生じやすく、微生物が発生しにくい状況である。つまり、実際の古糊も老化が先行して調製されると考えられる。そのため、今回の古糊様多糖の調製も手順としては老化を先行させるべく、低温維持にてある程度の老化状態を作った上で、酵素分解を行い、その後洗浄という方法を行なった。

得られた試料に対しXRDにより結晶パターンの確認、GPCにより分子量分布の測定、BAP法による糊化度の測定、剥離強度試験による接着力の評価を行い、古糊と同程度の性質を持つ材料であることを確認した。この材料を調製するのに必要な期間は数週間であり、10年の期間とされる古糊の製造期間よりも著しく早く同等の材料を得ることに成功した。

また、これに関連して、剥離強度試験試料を用いて打刷毛の効果について接着力とSEM観察により評価した。打刷毛については、和紙のような繊維が長く時として填料を含むような紙において効果的に発現し、さらに、新糊よりも古糊を用いた場合の方が効果が明瞭であることが明らかになった。また、SEM観察の結果からこの現象は打刷毛による繊維同士の圧着部分の増加によるものである

と示唆された。古糊、美栖紙-宇陀紙、打刷毛の組み合わせが最も効果が高く、これは伝統的に材料と技法が淘汰洗練されてきた結果であると考えられる。

<引用文献>

- 1) 檜作進：澱粉の構造と物性, 澱粉科学 **21** (1) , pp.61-69 (1974)
- 2) 坂井恵子, 檜作進, 前田巖：各種でんぷんの老化の濃度依存性, 日農化会誌 **50**, p191 (1976)
- 3) 檜作進 外山忠, 二国二郎：電流滴定法によるでんぷんの糊化度の測定とその応用, 澱粉工業学会誌 **18** (4) , pp.16-21 (1971)
- 4) 貝沼圭二, 松永暁子, 板川正秀, 小林昭一： $\beta$ -アミラーゼ-プルラナーゼ (BAP) 系を用いた澱粉の糊化度, 老化度の新測定法, 澱粉科学 **28** (4) , pp.235-240 (1981)
- 5) 中村道徳, 貝沼圭二：III-3.X 線回折, 「生物化学実験法 19 澱粉・関連糖質実験法」, pp.72-77 (1998)
- 6) 中村道徳, 貝沼圭二：BAP 法を用いた澱粉の糊化度の測定, 「生物化学実験法 19 澱粉・関連糖質実験法」, pp.190-192(1998)
- 7) 中浦嘉子, 西本友之, 貞森達也, 大倉隆則, 坂本くらら, 茶圓博人, 福田恵温, 早川典子, 岡泰央, 井ノ内直良：古糊様多糖の調製および構造と物性に関する古糊との類似性, *Journal of applied glycoscience*, **57**(2), pp.77-85 (2010)
- 8) 西浦忠輝：打刷毛による接着促進効果, 「表具の科学」東京国立文化財研究所編, pp.99-107, (1977)
- 9) 石川陸郎：表具における紙の接着断面の光学顕微鏡による観察, 「表具の科学」東京国立文化財研究所編, pp.87-90 (1977)
- 10) 竹村彰夫：2. 接着の理論, 「接着・解体技術総覧—資源・環境・エネルギー」, 明誠企画編, pp.6-9 (2011)
- 11) 岡泰央, 早川典子, 高井由佳, 後藤彰彦：増裏打ち作業における古糊と打刷毛の接着効果, 保存科学 **54**, pp.15-25 (2015)



## 第5章 老化を利用した接着力調整澱粉糊の調製

### 5.1 はじめに

前章まで古糊の性状について明らかにし、それを元に古糊様の多糖類の調製を行った。その過程で古糊には新糊にはない老化と低分子量化の要素があることが確定され、この性質により、接着力やしなやかさに差異が生じると推定された。この特徴が生かされ、装潢の現場では軸装と言われる巻物の形態の作品（掛軸や卷子等）の裏打ちに使用されてきた。巻き解きに当たっても本紙に不要な張力をかけないようしなやかさがあり、また、仕立て直しの際に再剥離が可能な程度の適度な接着力を持つ点が活用されていると言える。本紙への最初の裏打ちである肌裏紙（図 1-1 参照）の接着はある程度の強度が必要なため、古糊に新糊を混ぜる工房もあるが、それ以降の裏打ち紙の接着はすべて古糊で行われるのが通例である。

一方で新糊と古糊の接着力やしなやかさには大きな差があり、裂肌（きれはだ）を接着する際など中間的な性質を持つ接着材料が求められる場合は、現在は両者を混合して使用されることが多い。（装潢の裏打ちの過程では紙と紙の接着が主になるが、仕上げの段階では表具の裂も接着する。この場合、裂に最初に紙による肌裏打ちを行っておくが、その最初の接着を裂肌という（図 1-1 参照）。この際には異素材同士の接着となるため、紙同士の接着よりも強い接着力が必要となる。）しかし、古糊の持つ有機酸の影響か、新糊と混合すると糊が分離しやすい、あるいは混合比率から推定されるよりも接着力が上がらない、などの問題点があった。本章では、古糊の性質の一つである澱粉の老化のみを使用することで古糊と新糊の中間的な性質を持つ糊の調製を試みた。糊化澱粉の老化は緩やかに進行することが明らかになっている<sup>1)2)</sup>。前章では糊化澱粉が酵素により全て分解されて液化することを避けるために初期の老化を利用する必要があり、老化が確認され得る3日程度で酵素反応を開始したが、本章では3日目以降も酵素を作用させず低温で保存し続けることで古糊と新糊の中間的な性質の糊を得ることを検討した。

併せて、老化のみを生じさせたその糊の剥離強度やしなやかさを測定することで、古糊の性質が、どの性状要素に起因するものか調査した。

## 5.2 試料

生沈を原料に約15 wt%に調製した新糊を5°Cの冷蔵庫で蓋をした容器に入れ3ヶ月間保存し、1ヶ月後までは一週間ごと、それ以降は二週間ごとに試料を採取し、下記の評価項目について測定した。また、水替えを行なった保存10年後の古糊を対照試料とした。

さらに、剥離強度測定とクラークこわさ試験の二つの物理強度試験については、古糊と新糊を混合した試料を用いた比較試料も作成した。これは、新糊と古糊の中間的な強度が必要な際に、実際の現場で使用している材料を適用した試料である。混合比は古糊と新糊を4:1の比率、1:1の比率、の二種類の試料を作成した。

## 5.3 試料測定方法

### 5.3.1 糊化度測定

採取した試料約10 gを第2章のXRD分析試料と同様に無水エタノールとジエチルエーテルにて再沈殿・洗浄・乾燥し、第4章と同様に $\beta$ -アミラーゼ-プルラーゼ法(BAP法)<sup>3)</sup>にて糊化度を測定した。

### 5.3.2 分子量測定

採取した試料を第2章第4項と同様の測定条件でGPCを用いて分子量測定した。得られた重量平均分子量をその試料の分子量とした。

### 5.3.3 剥離強度試験

裂肌に使用する場合を念頭に、試料を水糊よりも濃い7wt%に希釈調製し、機械抄き楮紙を撫刷毛で接着し、十分に乾燥させた。この紙を両端を含めず3 cm × 20 cmに裁断し、水を入れたデシケータ内で一晩飽和させて測定試料とした。

測定条件は23°C、80 %rh、荷重速度50 mm/min、剥離長さ100 mm、同一サンプルについて5回測定し最大剥離強度の平均値を算出し、その平均値をその試料の剥離強度(接着力)とした。

### 5.3.4 クラークこわさ試験

試料のやわらかさを評価する方法としてクラークこわさ試験を行った。剥離強度試験に用いた試料と同様の材料で接着した機械抄き楮紙を抄紙方向に1.5cm幅で裁断し、測定試料を作成した。23°C、50%rhで一晩以上調湿し、同



じ条件下で測定した。測定はJIS P8143：1996 に準じ、張出し長さLを測定し、 $S=L^3/100$ としてクラークこわさ（S）を算出した。

#### 5.4 結果および考察

それぞれの測定結果を図5-1～図5-5に示す。

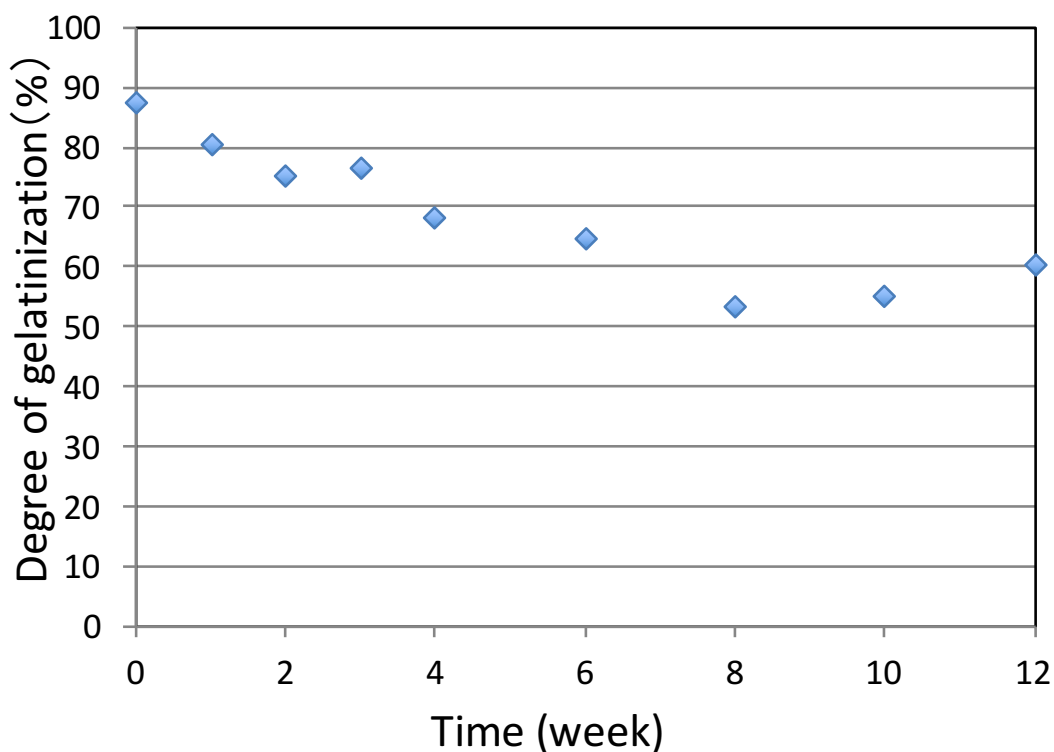


図 5-1 試料の糊化度の経時変化

糊化度は経時的になだらかに下降し、2週間後には80%を切り、8週間後には60%を下回った（図5-1）。古糊の糊化度は40%程度であるが、これには主鎖の低分子量化も寄与していると考えられる。今回の試料の場合、2週間である程度の老化を示し、8週間（2ヶ月程度）で、老化の進んだ状態を示したと捉えることができる。

その一方でGPCの結果では重量平均分子量は12週間で大きな変化はなかった（図5-2）。クロマトグラムの形状およびピークトップもほぼ変化はなかった（図5-3）。ただし、一般的に澱粉は100万以上の分子量があるが、今回の試料の測定値は50万前後である。これは、この試料が老化しているた

め結晶した部分が測定溶媒中で十分な分子鎖の広がりを得られなかった可能性と、原料がやや低分子量化していた可能性との二つの可能性がある。

いずれの可能性としても、低温保存のみでは古糊と同程度の分子量低下は

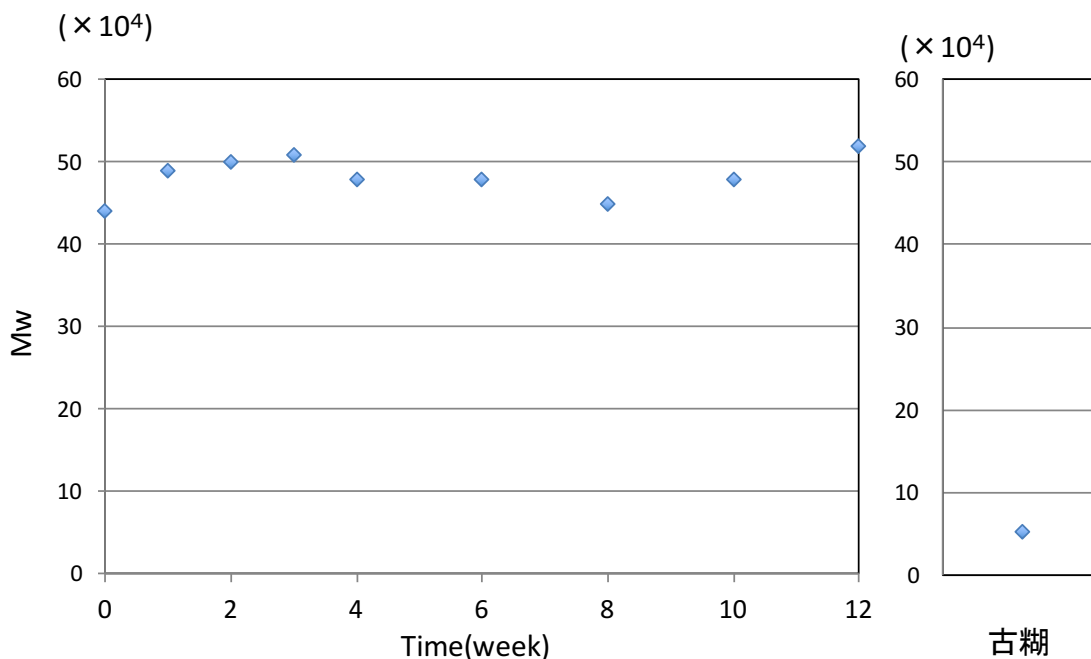


図 5-2 試料の重量平均分子量の経時変化

生じないことが明らかとなった。山田ら、見城は古糊の低分子量化の原因

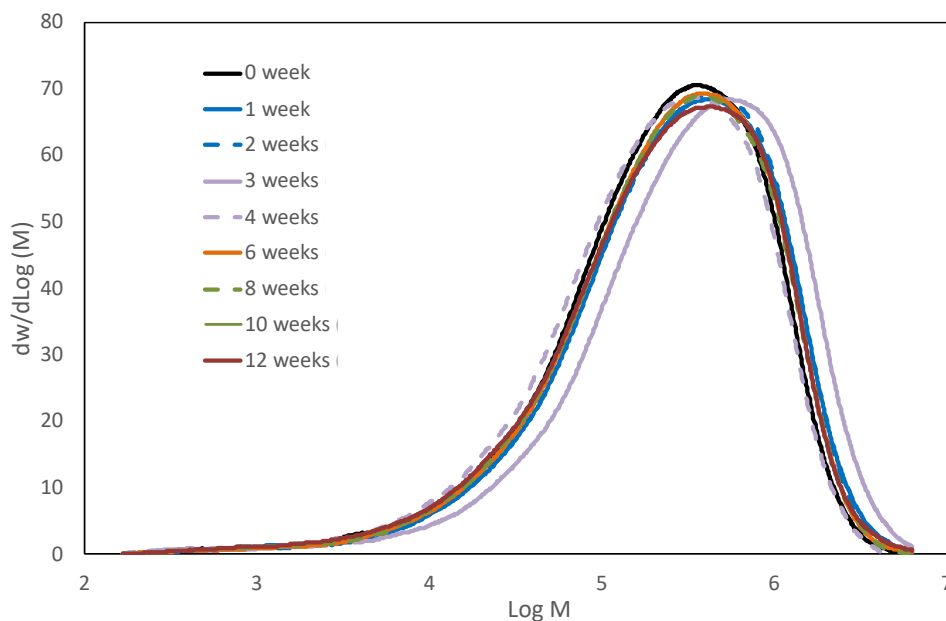


図 5-3 ゲル浸透クロマトグラムの経時変化

に温度ストレスを挙げている<sup>4) 5)</sup>が、低温で保存するのみでは低分子量化は生じないことが確認された。

剥離強度試験の結果では、保存後2週間ほどで剥離強度が著しく低下していた(図5-4)。古糊の剥離強度に近い値ではあるが、その値よりはやや高い剥離強度を示す。この結果を糊化度のデータと照合すると、老化による剥離強度の低下は糊化度80%の時点で顕著に発現すると考えられる。ただし、2週間後以降の試料の剥離強度の平均値は1900 mNと、古糊の剥離強度1100 mNより高く、この差がおそらく低分子量化による影響と考えられる。また、古糊と新糊を混合した比較試料では、古糊と新糊の中間的な強度を示し、さらに本来ならば接着力の低い古糊の多い試料の方が若干大きな値を示したことから、混合した場合の剥離強度は古糊の量の如何によらず新糊の影響が大きいこと、また、古糊由来の酸性物質の影響で溶液内で新糊由来と思われる溶質の凝集が見られたことから、不均一な状態が生じており、必ずしも混合比率と剥離強度が比例しないと考えられる。このような凝集は古糊のみの試料では見られない。

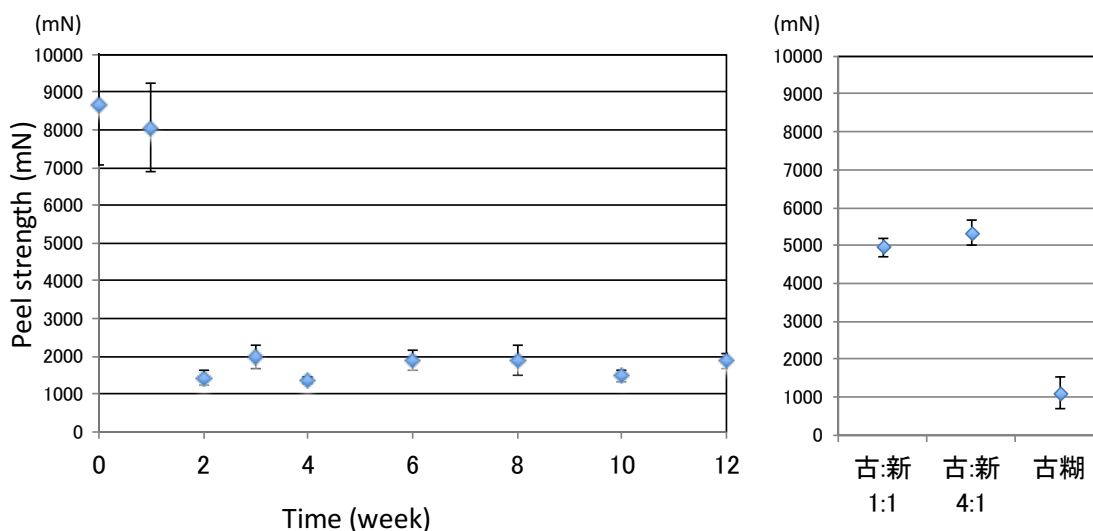


図 5-4 試料の剥離強度の経時変化

一方、クラークこわさ試験の結果では経時的に少しずつ値が減少しているものの、剥離強度ほど大きな変化はなく、また、こわさそのものも古糊ほどの低下は見られなかった(図5-5)。つまり古糊のやわらかさは、老化のみ進行しただけでは強くは確認されず、老化の進行と柔らかさの相関は低いと推定される。このことから、古糊の特徴とされる仕上がりのやわら

かさは、澱粉の老化よりも澱粉の低分子量化の影響の方が大きいことが示唆された。

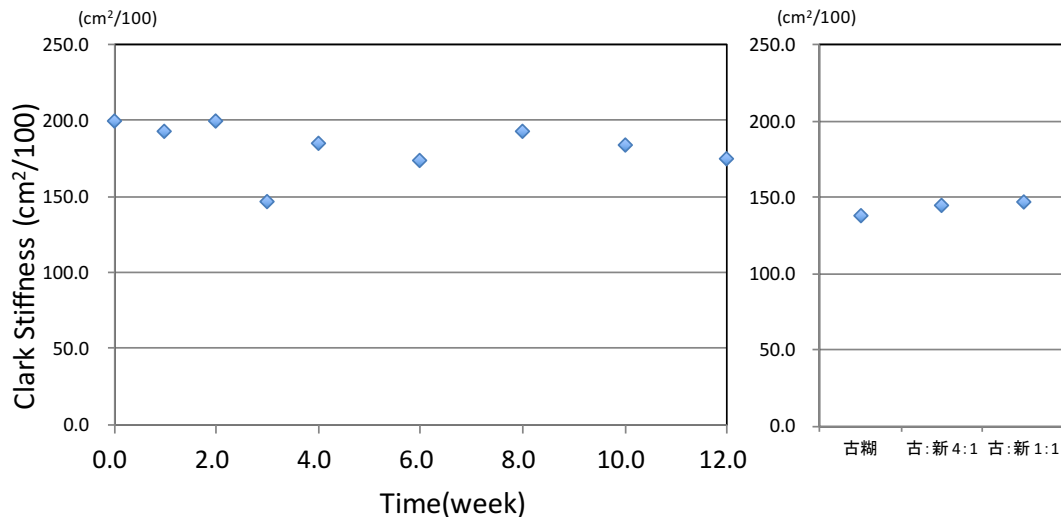


図 5-5 試料のクラークこわさの経時変化

以上を考え併せると、老化した性質だけを付与するために 5℃の環境に保存した糊は、2週間後に剥離強度が著しく低下し、この時に糊化度は 80%を下回った。古糊の性質である弱い接着性は老化によって起因すると考えられる。(ただし、低分子量化も低接着性に影響は与えていると推定される。)古糊と新糊の中間的な剥離強度を得ようとする場合、本項で作成した試料よりも古糊と新糊の混合によるものの方が高い値となることが確認された。

また、もう一つの古糊の性質であるしなやかさは、老化だけでは十分な発現は確認されず、低分子量化による影響の方が大きいと考えられる。したがって、老化のみ促進した糊試料は、剥離強度は古糊よりやや高い程度であるが、しなやかさは新糊に近く、使用した場合に再修復時の剥離をしやすく、表具の仕上がりについては古糊よりも「張り」がある接着剤と言える。表具において「張り」をどの程度に調整するかは地域や所有者によって好み異なるが、本章の実験結果から低分子量化を行わない糊の提供が可能になるため、修復現場で必要とされる場合に適切な材料の選択肢を増やすことが可能になったと考えられる。

<引用文献>

- 1) 檜作進：澱粉の構造と物性, 澱粉科学 **21** (1)、pp61-69 (1974)
- 2) 坂井恵子、檜作進、前田巖：各種澱粉の老化の濃度依存性、日農化会誌 **50**, 191 (1976)
- 3) 貝沼圭二、松永暁子、板川正秀、小林昭一： $\beta$ -アミラーゼ-プルラーナーゼ (BAP) 系を用いた澱粉の糊化度、老化度の新測定法、澱粉科学 **28**、pp. 35-240 (1981)
- 4) 山田哲也, 中野勲, 寺西克倫, 久松真：古糊の研究, 応用糖質科学 **43**, 2, pp.137-142 (1996)
- 5) 見城敏子, 新井英夫：古糊の研究, 文化財の虫菌害 **32**, pp.6-9 (1996)

## 第 6 章 総括

本研究では、コムギ澱粉糊から調製される古糊について、特にその性質と生成に関与する因子とを調査してきた。また、これらを踏まえて一般的に 10 年必要とされる古糊と同等の多糖類を数週間で調製することに成功し、古糊が備えている材料的性質の再現性を確認した。併せて、古糊使用時の技法である打刷毛技術との相関、及びこれらの研究を踏まえた新たな材料の調製とその性質についての調査も行なった。

第 1 章では、装潢に使用される接着剤について、特にその中における古糊の特殊性について述べ、本研究での位置付けを明らかにし、先行研究の紹介を行った。古糊は江戸時代から使用されていることが明らかになっている接着剤であり、軸装と言われる、卷子や掛軸と言った巻いた体裁の装丁の裏打ちにのみ使用される接着剤である。その特殊性は、用途の限定性だけでなく、工房において独自に調製されること、異なる工房で調整された古糊に共通した物性の有無については調査されていないこと、など未知の部分が多いことから、この材料の解明を行うことで装潢作品の修復に客観的なデータを提供することを目的とすることを述べた。

第 2 章では、先行研究で古糊の特徴と指摘されてきた澱粉の老化と低分子量化に焦点を当てた。当時国宝修理装潢師連盟に加盟していた全 9 社の協力を得て、その時点で使用している古糊の提供を受け、X 線回折 (XRD) による結晶性の確認とゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分子量の測定を行った。その結果、全ての古糊がコムギの老化澱粉の XRD パターンを示し、かつ、新糊と比較して分子量が低下していることが確認された。この二つの性質が、古糊として使用される材料の共通した特徴であることを見出した。

第 3 章では、古糊の生成過程における微生物変化について、GPC を用いての分子量変化測定および有機酸分析と関連づけつつ調査した。最初に保管中の古糊の状態について全般的な微生物学的観察を行い、その後、保管半年後と一年後の糊について微生物学的な調査と分子量測定、有機酸分析を行った。その結果、仕込み後半年で乳酸菌が多数検出され、その時点で澱粉の低分子量化と低分子有機酸の存在が確認された。一般的な微生物発酵過程では、乳酸菌は自身の生成した乳酸の濃度上昇とともに乳酸菌も死滅して行くため、ここで乳酸菌が存在

することは古糊生成における微生物的な過渡期と考えられた。このことから、その後、仕込み直後からの初期生成過程について調査を行なった。この結果、乳酸菌と分子量変化との相関性は見いだせず、一方でカビが優勢種となった時期と糊の低分子量化開始時期とが一致することが明らかになった。澱粉の低分子量化はカビの産生する酵素である  $\alpha$ -アミラーゼにより生じていると推察され、カビは糊の上部に発生することから、糊上部より古糊の生成が開始されると推察される。また、一年後の糊のすべてからグルコースに近い分子量の成分が検出される一方、完成した古糊からはこの成分は確認されないことから、グルコースのような中間生成物がさらに複数の微生物種により消費されたものが古糊として使用されるのだと推定された。ここで、古糊の性質として第2章で確認された「澱粉の老化」、「澱粉の低分子量化」と共に、「酸性」と「中間生成物の消失」が完成した古糊の持つ性質として確認された。古糊を生成する要因として、古糊のこの四つの性質（澱粉の老化、低分子量化、酸性、中間生成物の消失）について以下の推察をした。澱粉の老化は長期間の保管により発現し、その老化澱粉の非晶部分をカビを中心とした微生物が産生した  $\alpha$ -アミラーゼが分解することにより低分子量化が生じ、その結果、有機酸と中間生成物が生成するが、中間生成物はさらに耐酸性微生物により消費されると考えられた。

第4章では、このモデルを元に、短期間でこれらの性質を再現させることを試みた。老化については低温保存により発現させ、そこに  $\alpha$ -アミラーゼを作用させた上で、有機酸を含む水溶液にて洗浄することで資化性のある中間生成物の糖を除去し、酸性の糊を得た。この糊に対し XRD 測定と GPC 測定を行なったところ、古糊と同様の XRD パターンと分子量分布が確認された。また、接着力の評価のために新糊、古糊、古糊様多糖、水だけ、で接着した4種類の試料を作成し剥離強度試験を行い、古糊とほぼ同様の剥離強度を得た。

また、この接着試料をもとに、古糊を用いる時に必ず使用される「打刷毛」の技術について調査した。剥離強度試験結果に加え、走査電子顕微鏡 (SEM) も使用して剥離面を観察し、精査した。打刷毛については、今までその技術的效果についてはごく限られた先行研究しかなかった。繊維の短い木材パルプ紙に新糊を用いた試料では、打刷毛はむしろ剥離強度の低下を生じる一方、実際の現場で使用している美栖紙と宇陀紙の組み合わせに古糊を用いた場合は、剥離強度が倍以上増加することが明らかになり、伝統的に使用されてきた材料と技法が非常に合理的な組み合わせであることが確認された。

第5章では、以上の成果を元に新たな糊の調製を行なった。実際の修復現場では、古糊と新糊の中間的な接着力を示す接着剤が求められる場面において、この両者を混合して使用している。しかし、古糊が有機酸を含むことから、水中で新糊の成分が凝集するなどして、予想通りの接着力が得られない場合も多い。そこで、古糊と新糊の中間的な性質の糊を得ることを目的として、老化だけを生じさせた糊を調製した。合わせて、これらを評価するために、クランクこわさ試験を用いてやわらかさの評価を行なった。その結果、保存2週間後には糊化度は80%を下回り、剥離強度が急激に低下し古糊に近付くが、乾燥後のやわらかさについては、やや減少するのみに止まった。これらの結果から、糊の老化は古糊の性質のうち接着力の低下（再修復の際の再剥離性）には寄与するものの、やわらかさについては老化はほとんど関与せず、澱粉の低分子量化が生じないと明瞭には表れないことも明らかになった。

第6章では、本論文全体について総括した。

以上、古糊について、その性質と生成要因について解明し、周辺技術と合わせて調査を行なった。伝統的な文化財修復において、従来使用されてきた材料については、未解明な場合が多く、古糊もその一つであったが、本研究により古糊を使用することの効果を確認されたこと、また材料供給が不安定な場合の短期間での調製方法が開発されたことにより、今後の文化財修復に寄与することが期待される。



## 謝辞

本研究を行い、博士論文としてまとめるにあたり、終始一貫して適切なご指導及びご助言を、ご多忙の中にもかかわらず迅速にご教示下さいました指導教員の東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻 稲葉政満教授に心より感謝申し上げます。

本論文審査にあたり、労をお執り下さいました同大学同研究科同専攻 桐野文良教授、木島隆康教授、荒井経准教授、塚田全彦准教授、に深く感謝申し上げます。

東京工業大学物質理工学院教授 石曽根隆先生には論文審査のみならず学部学生の頃よりご指導賜りましたことを深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、東京文化財研究所 川野邊渉特任研究員には20年にわたる年月を有機材料について終始ご指導いただきました。記して謝意を申し上げます。材料への微生物学的アプローチをご指導ご助言いただきました九州国立博物館博物館科学課木川りか課長に深く感謝申し上げます。

本研究の機会を与您とく下さり、古糊のご提供、試料の作成に加え、現場に即したご助言を終始賜りました株式会社岡墨光堂 三代目岡岩太郎社長、四代目岡岩太郎社長、君島隆幸技師長（現株式会社修護）、樋口恒氏（現 Hisashi Higuchi Asian Painting Conservation Studio）に深く感謝申し上げます。

国宝修理装演師連盟の各社の皆様には古糊試料のご提供、使用状況情報のご提供を賜りました。記して謝意を表します。

本研究の遂行にあたり、澱粉の試料調製に関するご指導及び試料のご提供を賜りました株式会社林原生物化学研究所 福田恵温所長、株式会社林原究開発本部 西本友之部長、坂本くらら氏に厚く御礼申し上げます。

また、糊化度評価のためにBAP法測定を行って下さいました大阪産業技術研究所生物・生活材料研究部 畠中芳郎部長に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、剥離強度試験の測定のほか、大英博物館における資料探索のご協力も賜った大英博物館平山スタジオ 楠京子コンサヴァターに深く感謝申し上げます。

XRD の測定を行なってくださいました東京文化財研究所保存科学研究センター分析科学研究室 犬塚将英室長、クラークこわさ試験と剥離強度試験の測定に協力してくださった同 佐藤円香氏（現国立公文書館）に深く感謝申し上げます。

最後に、研究をともなう生活について終始理解を示してくれた両親と家族に感謝します。

平成 31 年 2 月

## 本論文関連業績一覧

### 【論文（本論文に使用した論文）】

- 1) 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）保存科学 **41**, pp.15-28 (2002)
- 2) 古糊生成過程の生物学的考察—物性値との関連において—（木川りか, 早川典子, 川野邊渉, 樋口恒, 岡泰央, 岡岩太郎）保存科学 **41**, pp.29-48 (2002)
- 3) 製造条件による古糊の物性の差違について（早川典子, 川野邊渉）, 文化財保存修復学会誌, **47**, pp.11-20, (2003)
- 4) 装潢における打ち刷毛の効果—接着力を中心に—（早川典子, 君嶋隆幸, 楠京子, 岡泰央）保存科学 **43**, pp.9-16, (2004)
- 5) Characterization of *furunori* (aged paste) and preparation of a saccharide similar to *furunori* (Noriko Hayakawa, Rika Kigawa, Tomoyuki Nishimoto, Kurara Sakamoto, Shigeharu Fukuda, Takayuki Kimishima, Yasuhiro OKa and Wataru Kawanobe), Studies in Conservation, **52** (3), pp.221-232, IIC, 2007.10

### 【論文（本論文に関連した論文）】

- 1) 「古糊」について—材料科学から見た日本画修復—（早川典子）美術京都 **37**, pp.27-50 (2006)
- 2) 古糊—「伝統的な材料」を化学の目から（早川典子）化学と教育 **55-2**, pp.60-63, (2007)
- 3) 古糊様多糖の調製および構造と物性に関する古糊との類似性（中浦嘉子, 西本友之, 貞森達也, 大倉隆則, 坂本くらら, 茶園博人, 福田恵温, 早川典子, 岡泰央, 井ノ内直良） Journal of Glycoscience, **57**(2), pp.77-85 (2005)
- 4) Preparation of a *Furunori*-like polysaccharide and the similarity with structures and physical properties of *Furunori* samples (Y. Nakaura, T. Nishimoto, T. Sadamori, T. Okura, K. Sakamoto, H. Chaen, S. Fukuda, N. Hayakawa, Y. Oka, N. Inouchi), 'STARARCH—Recent Advances in Biopolymer Science and Technology—', chapter 5, pp.71-82, polish society of food technologist'malopolska branch (2011)
- 5) 増裏打ち作業における古糊と打刷毛の接着効果について（岡泰央, 早川典子, 高井由佳, 後藤彰彦）保存科学 **54**, pp.15-26 (2015)

【学会発表（本論文関連、筆頭著者のもののみ）】

- 1) 古糊の物性と化学組成に関する基礎的研究（早川典子、川野辺渉、岡墨光堂）文化財保存修復学会第22回大会、別府大学、2000.6.10-11
- 2) 古糊の物性と化学組成に関する基礎的研究（Ⅱ）（早川典子、木川りか、川野邊渉、藤岡春樹、樋口亘、岡泰央、岡岩太郎）文化財保存修復学会第24回大会、日本大学、2002.6.15
- 3) 古糊に関する分子量的観点からの一考察（早川典子、川野邊渉、岡岩太郎）日本応用糖質科学会、創立50周年記念大会、共立女子大学 2002.9.17-19
- 4) 製造条件の異なる古糊の差違について（早川典子、川野邊渉）文化財保存修復学会第25回大会、京都造形大学、2003.6.7
- 5) 古糊様多糖類の調製とその物性について（早川典子、川野邊渉、木川りか、西本友之、久保田倫夫、君嶋隆幸、岡泰央、坂本くらら）文化財保存修復学会第27回大会、東京芸術大学 2005.5.15
- 6) 絵画修復に使われる糊と布海苔（早川典子）第33回文化財の保存及び修復に関する国際研究集会「日本絵画の修復—先端と伝統一」、東京国立博物館、2009.11.13
- 7) 古糊と古糊様多糖の接着力について（早川典子、岡泰央、君嶋隆幸、澤田篤志、近藤修二、坂本くらら、西本友之、大倉隆則、川野邊渉）文化財保存修復学会第33回大会、奈良県新公会堂、2011.6.5
- 8) 老化を利用した小麦デンプン糊の接着力調整に関する研究（早川典子、君嶋隆幸、畠中芳郎）文化財保存修復学会第35回大会、東北大学、13.7.21
- 9) Scientific Approaches for Adhesives in the Conservation of Japanese Paintings (Noriko Hayakawa) The Institute of Conservation, SOAS University of London, 2015.4.9