

# 〔報告〕 膠の性状と湿熱劣化処理の影響に関する研究 —表面観察による検証—

宇高 健太郎\*・早川 典子\*・藤井 佑果\*・柏谷 明美\*\*

## 1. 緒言

### 1-1. 膠の成分, 基本的性質と用途

膠はゼラチンを主成分とする材料であり, 夾雑物として若干量の油脂分や灰分等を含む<sup>1-4)</sup>。ゼラチンは数百個程度のアミノ酸からなる直鎖状ポリマーであり, その分子中の疎水性及び親水性アミノ酸残基其々の性質に由来する両親媒性即ち界面活性能を持つ<sup>1-3)</sup>。また該材料は, 十分な水分が介在する条件において一定以上の温度ではゾル状態であるが, 低温下では水素結合等により分子間の会合が進んでゲルを形成し, また乾燥し系中の水分が失われると硬化する。各条件下で示すこれらの3様態から, 膠は分散剤, 仮止め剤, 接着剤の3つの機能を併せ持つ材料として広く利用されてきた。伝統的用途としては書画, 木造彫刻, 木造工芸品, 墨の制作乃至製作等が挙げられる。

膠の成分及び性状は製造方法によって様々であり<sup>1-6)</sup>, 分子量は数万~数十万程度を最頻値として広範に分布している<sup>1,2,4)</sup>。後述の剃毛原料由来膠では分子量数万のゼラチン単量体成分が主であるが, 脱毛原料由来膠では製造条件により分子量数十万程度の多量体成分が多く含まれる傾向にある<sup>4)</sup>。またゾル状態における膠の粘度は分子量と強く関連している<sup>1,2,4)</sup>。一方, ゲル状態における膠のゼリー強度については分子量との間に有意な相関は認められず, 抽出時の延べ加熱時間との間には極めて強い負相関が確認されている<sup>4)</sup>。

文化財の修復において該材料は, 書画や彫刻等の彩色層剥落止めや, 木造彫刻及び工芸品の接着乃至補強等に使用される。

### 1-2. 膠の製造方法と分類

膠の原料はコラーゲンを多く含む獣皮や骨, 角, 魚鱗等である<sup>1-6)</sup>。コラーゲンは3つのゼラチン分子からなる3重螺旋構造を持つ分子であり, 官能基を該構造の内側に向けていることから, 化学的に安定で, また基本的に水にも不溶である。これを加熱等によって分解, 抽出することによって, ゼラチンを主成分とする膠が得られる。

膠製造において多くの場合動物の皮質組織が原料とされるが, 商業的に皮革製造で生じる副産物がこの用に供されることが一般的である<sup>1-7)</sup>。また表皮及び毛部分には多量の垢泥等が付着していることから, 製品へのこれらの混入を避けるうえでも原料の除毛は極めて有効である。こうした事情から, 膠原料として何らかの方法による除毛皮乃至鞣し革が用いられることが一般的である。さらに膠の製造においては抽出後の原料残渣に再度水等を加えて, 次番手以降の抽出が繰り返し行われることが一般的である<sup>1-3)</sup>。また膠はその製造方法及び性状から, 概して洋膠, 和膠, 古典的膠の3つに分類される<sup>5,6)</sup>。

\*東京文化財研究所, \*\*日本美術院

### 1-3. 本研究の目的と位置付け

既報<sup>4)</sup>において宇高らは、上述の古典的膠を含む各種膠の近似再現と、得られた試料の物理化学的性質及び成分等の分析を行なった。それらを通して、各製造条件と製品性状の関連について体系化を進め、また各種古典的方法によって淡色かつ多様な性状の膠を製造可能であったことを明らかにしている。前述の通り該材料は文化財修復において書画の彩色層剥落止め等に使用されるが、該用途における使用感即ち施工性、発色担保性、安定性等の評価が目下の課題となっていた。

市販膠製品の装潢用途適性の比較については、楠らによる研究<sup>8)</sup>がある。ただし、現在までに様々な膠製品が流通してきたが、製造方法が明かされないまま製造中止となるものが多く、そうした場合に同様の性状を備えた材料を確保することが不可能になるといった状況があった<sup>5,6)</sup>。また前述の通り、洋膠及び和膠はいずれも近代以前には存在しなかった後発材料である。こうした事情から、古典的膠を含めて膠の製造方法と性状、応用的性質、そして各用途適性までを包括的に体系化することが、文化財保存事業等の持続性を担保する上でも大きな課題であった。本研究では、これらのうち膠の応用的性質について、その製造条件及び性状と湿熱劣化処理による影響の関連を検証した。

## 2. 試料及び実験方法

### 2-1. 試料

既報等<sup>4,9,10)</sup>の宇高試作膠の一部を製造条件既知の古典的膠系試料とした。試料 L2-S3は試料 L-S3と同製造条件である。また和膠系製品である京上膠（清恵商店）及び、洋膠系製品であるはりま-1S（株寺脇産業）を市販膠試料とした。各試料を図1、試料原料及び下処理方法を表1に示し、また各試料の製造条件等を表2に含める。

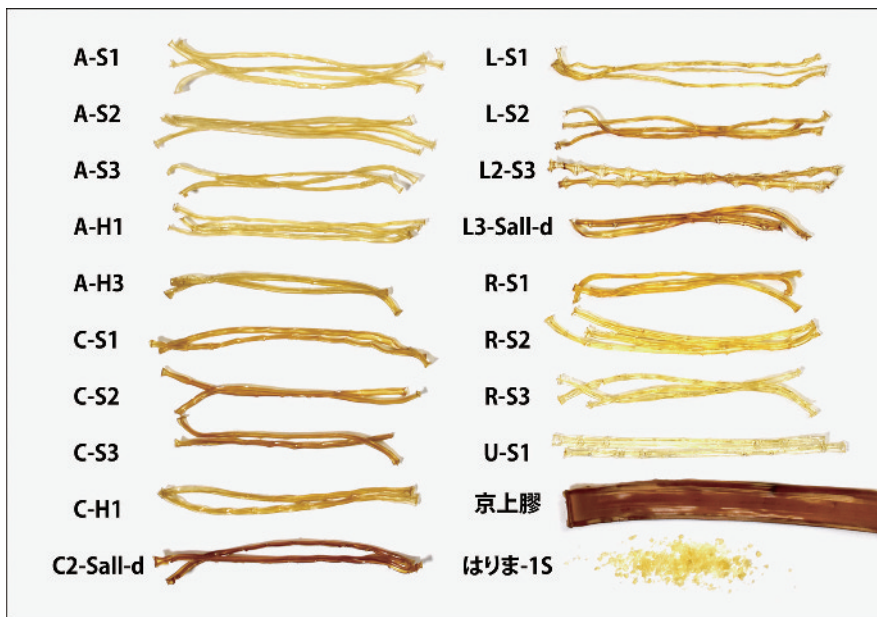


図1 各膠試料

表1 各膠試料の原料及び下処理方法

原料		下処理方法
A	牛剃毛生皮	雄(ヌキ)牛皮の表面の毛を、機械や刃物等を用い剃毛した。(乾燥せず) なお生皮はそのままでは多量の垢泥が表皮や毛に付着しており、また洗浄も困難である。
C	牛川晒し脱毛乾皮	雄(ヌキ)牛皮をドラムに入れ十分な量の川水(pH7.4)を加え、26℃程度で10日間断続的に回転攪拌を行なった後、セン刀を用いて脱毛した。これは伝統的な白糝の前処理として行なわれる脱毛方法を機械的に踏襲したものである。川晒しは化学薬品の添加を行わず、皮の自己消化酵素あるいは微生物等の作用を利用して脱毛を可能にする方法であるため、一定以上の処理期間と温度域を必要とする。その後、陰干乾燥した。
L	鹿剃毛生皮	鹿皮表面の毛を、機械や刃物等を用い剃毛した。(乾燥せず) なお伝統的な印伝革の製造では鹿乾皮を原料とし、脳漿糝しの前処理として、水洗し後に毛刈りと銀落し(銀面の除去)を行なう。
R	鹿落角	鹿落角(春期に自然に抜け落ちた角)表面の褐色付着物を洗浄除去し、数cm程度に破碎した。次いで微細片を排除した後、質量比1:1で淡色片と濃色片(血合を多く含む)に選別のうえ濃色片を排除した。これを10℃程度で1ヶ月間流水に晒した。
U	鯉生鱗	鯉の新鮮な生皮層から鱗を取り出した。次いでこれを生のまま10℃程度で25日間流水に晒し、手作業により鱗(骨質組織)以外の皮質組織及びその他付着物を十分に除去した。なお鯉鱗は各直径2~3cm程度、無色半透明の薄円板状組織であり、当該処理前には表面にぬめりを伴う軟質の真皮組織と暗緑褐色の着色硬質組織が強固に付着しており、また裏面には銀白色の膜状軟質組織が付着していたことを付記する。

## 2-2. 湿熱劣化処理方法

各膠試料について、「JIS K 6503-2001にかわ及びゼラチン」<sup>2)</sup>粘度測定検液の調製方法に準じて膠液を調製した。ただし膠試料使用量は0.20 g、濃度は10 wt%とした。次いで該膠液を硝子板上の直径30 mm 円内に0.20 g ずつ滴下した。これを各膠試料につき3点作成し、乾燥させて試験体とし、80℃、65% rh で湿熱劣化処理を行なった。

## 2-3. 分析方法

### 2-3-1. 物理化学的諸性質及び成分の分析

2-1の各膠試料について、「JIS K 6503-2001にかわ及びゼラチン」<sup>2)</sup>に準じ、水分、粘度、ゼリー強度、灰分、油脂分、不溶解分、融点、凝固点、透過率、pHの試験を行なった。

### 2-3-2. 分光測色計による測定

2-2の各試験体について、湿熱劣化処理1週間経過毎に分光測色計 CM-2600d (コニカミノルタ株)を用いて、光源 D65、SCI、ターゲットマスクφ3 mm、観察視野10°で測定を行ない、明度及び色相の変化等について湿熱劣化処理7週目まで経過を追った。

### 2-3-3. デジタルマイクロスコープによる観察

2-2の各試験体について、湿熱劣化処理1週間経過毎にデジタルマイクロスコープ VHX-1000 (株)キーエンス)を用いて倍率50Z × 250で観察を行ない、亀裂発生状況等について湿熱劣化処理7週目まで経過を追った。

## 3. 結果及び考察

2-3-1の結果を表2、2-3-2の結果を表3-5に示す。また2-3-3の結果について一部を図2-5及び表6に示す。また図2-5中、各試料名右に亀裂発生の有無(+/-)を示す。各膠試料の油脂分量と2-3-3における亀裂発生時の関係を図6、膠試料の90℃

表2 各膠試料の製造条件と性状等

製造条件						試料	JIS K 6503									
原料	抽出溶媒	抽出番手	抽出温度 (℃)	単位抽出時間 (h)	延べ抽出時間 (h)		水分 (%)	粘度 (mPa·s)	ゼリー強度 (g)	灰分 (%)	油脂分 (%)	不溶解分 (%)	融点 (℃)	凝固点 (℃)	透過率 (%)	pH
A	軟水	1	90	6.0	6.0	A-S1	12.8	15.3	320	0.9	1.24	0.09	29.8	23.2	4.4	6.75
		2			12.0	A-S2	12.6	10.7	252	0.5	2.21	0.24	24.7	21.1	1.9	6.66
		3			18.0	A-S3	13.0	10.7	186	0.4	2.14	0.15	22.1	20.5	0.9	6.83
	硬水	1	90	6.0	6.0	A-H1	13.4	14.9	312	2.0	0.74	0.07	26.9	24.0	13.4	6.43
		2			18.0	A-H2	13.0	7.7	171	2.2	0.62	0.09	21.8	19.8	7.1	6.84
		3			18.0	A-H3	13.0	7.7	171	2.2	0.62	0.09	21.8	19.8	7.1	6.84
C	軟水	1	90	3.0	3.0	C-S1	13.4	13.0	391	0.2	1.96	0.04	27.9	24.0	2.1	6.42
		2			6.0	C-S2	12.7	19.3	342	0.3	1.29	0.08	28.0	24.7	3.3	6.64
		3			9.0	C-S3	12.7	21.0	330	0.4	1.40	0.08	27.6	24.8	1.1	6.53
	硬水	1	90	3.0	3.0	C-H1	14.8	9.2	321	1.2	1.02	0.05	26.7	21.9	4.6	6.61
		2			6.0	C2-Sa11-d	13.3	5.9	213	0.4	1.69	0.01	22.5	19.5	0.9	6.19
		3			9.0	C2-Sa11-d	13.3	5.9	213	0.4	1.69	0.01	22.5	19.5	0.9	6.19
L	軟水	1	90	6.0	6.0	L-S1	14.6	13.3	335	0.5	0.14	0.01	29.2	24.1	28.0	6.71
		2			12.0	L-S2	14.3	9.8	247	0.4	0.21	0.00	25.0	22.5	9.7	6.70
		3			18.0	L2-S3	14.3	6.4	115	0.5	-	-	22.6	18.8	1.4	6.64
	軟水	(3h×4番まで、混合後80℃24h)		3.0	L3-Sa11-d	11.9	5.7	198	0.3	0.30	0.01	22.1	19.3	20.8	6.71	
		1	90	18.0	18.0	R-S1	14.9	5.0	222	1.3	0.14	0.00	24.4	19.3	10.1	7.52
		2			36.0	R-S2	14.2	4.4	201	0.7	0.02	0.01	21.4	17.9	81.0	7.55
3	54.0	R-S3			15.2	4.0	175	0.7	0.02	-	20.5	17.3	90.0	7.44		
U	軟水	1	90	12.0	12.0	U-S1	11.2	4.8	78	0.1	0.02	0.00	14.3	12.8	80.0	6.57
(清恵商店(製造終了))						京上膠	13.0	4.1	81	1.0	0.57	0.18	18.8	17.3	3.3	7.15
(寺脇産業㈱)						はりま-1S	11.1	10.5	283	1.0	0.04	0.00	24.0	20.5	73.0	6.88

表3 湿熱劣化処理段階毎の硝子板上膠試料の測色値 (ΔL\*)

	(0週目)	(1週目)	(2週目)	(3週目)	(4週目)	(5週目)	(6週目)	(7週目)
A-S1 (牛剥毛生皮軟水1番抽出膠)	88.74	88.37	87.44	86.61	85.38	88.39	87.69	85.58
A-S2 (牛剥毛生皮軟水2番抽出膠)	88.86	87.96	86.46	86.60	85.08	88.03	87.68	87.02
A-S3 (牛剥毛生皮軟水3番抽出膠)	88.32	87.86	87.18	86.29	85.26	87.75	87.48	87.12
A-H1 (牛剥毛生皮硬水1番抽出膠)	89.50	88.92	87.94	87.28	85.96	88.68	88.32	88.02
A-H3 (牛剥毛生皮硬水2番抽出膠)	87.79	88.83	87.43	87.22	85.76	88.77	89.01	88.64
C-S1 (牛川晒し脱毛乾皮軟水1番抽出膠)	88.58	87.89	85.89	84.87	84.36	86.54	86.32	86.25
C-S2 (牛川晒し脱毛乾皮軟水2番抽出膠)	91.29	90.92	90.18	89.33	87.76	84.57	86.05	85.70
C-S3 (牛川晒し脱毛乾皮軟水3番抽出膠)	91.29	91.04	90.07	89.55	88.02	85.24	86.36	86.16
C-H1 (牛川晒し脱毛乾皮硬水1番抽出膠)	91.43	91.33	89.93	89.03	87.81	85.33	86.55	86.69
C2-Sa11-d (牛川晒し脱毛乾皮軟水抽出後混合熱処理膠)	87.92	85.74	85.03	83.79	82.65	86.00	85.20	85.60
L-S1 (鹿剥毛生皮軟水1番抽出膠)	89.24	88.79	88.82	88.39	87.30	89.78	90.35	89.61
L-S2 (鹿剥毛生皮軟水2番抽出膠)	89.12	88.65	88.52	88.03	86.65	89.77	89.87	89.03
L2-S3 (鹿剥毛生皮軟水3番抽出膠)	88.72	88.05	86.80	86.59	85.86	88.60	88.29	88.22
L3-Sa11-d (鹿剥毛生皮軟水抽出後混合熱処理膠)	89.34	89.11	88.40	87.97	88.02	90.10	89.90	89.18
R-S1 (鹿落角軟水1番抽出膠)	89.47	88.97	87.43	88.31	88.22	90.20	90.05	89.76
R-S2 (鹿落角軟水2番抽出膠)	89.76	89.68	89.69	89.23	89.14	91.61	91.61	91.54
R-S3 (鹿落角軟水3番抽出膠)	89.53	89.72	89.68	89.36	89.29	91.66	91.49	91.46
U-S1 (鯉鱗軟水1番抽出膠)	89.93	89.92	89.79	89.62	89.33	91.66	91.58	91.27
京上膠 (清恵商店製 和膠系製品)	88.26	87.77	86.08	85.05	84.94	86.49	86.00	86.17
はりま-1S (寺脇産業㈱製 洋膠系製品)	89.29	89.59	88.59	89.20	89.04	91.31	91.27	90.73



表4 湿熱劣化処理段階毎の硝子板上膠試料の測色値 ( $\Delta a^*$ )

	(0週目)	(1週目)	(2週目)	(3週目)	(4週目)	(5週目)	(6週目)	(7週目)
A-S1 (牛剥毛生皮軟水1番抽出膠)	-1.67	-2.02	-2.50	-2.56	-2.74	-3.05	-3.11	-3.11
A-S2 (牛剥毛生皮軟水2番抽出膠)	-1.70	-1.96	-2.15	-2.42	-2.59	-2.89	-2.95	-3.06
A-S3 (牛剥毛生皮軟水3番抽出膠)	-1.70	-2.01	-2.21	-2.46	-2.65	-2.85	-2.92	-3.04
A-H1 (牛剥毛生皮硬水1番抽出膠)	-1.68	-2.08	-2.34	-2.65	-2.87	-3.09	-3.07	-3.27
A-H3 (牛剥毛生皮硬水2番抽出膠)	-1.74	-2.07	-2.41	-2.41	-2.50	-2.71	-2.72	-2.90
C-S1 (牛川晒し脱毛乾皮軟水1番抽出膠)	-1.79	-2.17	-2.40	-2.74	-2.95	-3.05	-3.05	-3.25
C-S2 (牛川晒し脱毛乾皮軟水2番抽出膠)	-1.67	-1.89	-2.18	-2.40	-2.71	-2.63	-2.91	-3.08
C-S3 (牛川晒し脱毛乾皮軟水3番抽出膠)	-1.63	-1.77	-2.04	-2.23	-2.57	-2.40	-2.67	-2.78
C-H1 (牛川晒し脱毛乾皮硬水1番抽出膠)	-1.62	-1.78	-2.01	-2.25	-2.55	-2.53	-2.76	-2.90
C2-Sa11-d (牛川晒し脱毛乾皮軟水抽出後混合熱処理膠)	-1.87	-2.32	-2.59	-2.75	-2.86	-2.88	-2.76	-3.07
L-S1 (鹿剥毛生皮軟水1番抽出膠)	-1.66	-2.08	-2.33	-2.56	-2.71	-2.80	-2.95	-3.19
L-S2 (鹿剥毛生皮軟水2番抽出膠)	-1.65	-2.04	-2.27	-2.47	-2.59	-2.79	-2.85	-3.05
L2-S3 (鹿剥毛生皮軟水3番抽出膠)	-1.68	-2.17	-2.35	-2.59	-2.74	-2.82	-2.83	-3.10
L3-Sa11-d (鹿剥毛生皮軟水抽出後混合熱処理膠)	-1.64	-2.15	-2.39	-2.66	-2.88	-2.97	-3.04	-3.28
R-S1 (鹿落角軟水1番抽出膠)	-1.75	-2.38	-2.52	-2.79	-2.96	-3.03	-3.10	-3.30
R-S2 (鹿落角軟水2番抽出膠)	-1.72	-2.10	-2.29	-2.28	-2.43	-2.59	-2.59	-2.80
R-S3 (鹿落角軟水3番抽出膠)	-1.61	-1.96	-2.17	-2.25	-2.40	-2.51	-2.52	-2.74
U-S1 (鯉鱗軟水1番抽出膠)	-1.60	-1.88	-2.13	-2.33	-2.51	-2.71	-2.83	-3.06
京上膠 (清恵商店製 和膠系製品)	-1.66	-2.20	-2.40	-2.69	-2.94	-2.87	-2.82	-3.00
はりま-1S (寺脇産業㈱製 洋膠系製品)	-1.65	-1.95	-2.03	-2.16	-2.28	-2.37	-2.38	-2.52

における番手毎抽出所要時間と2-3-3における亀裂発生時の関係を図7に示す。

### 3-1. 湿熱劣化処理による硝子板上膠試料の明度及び色相への影響

湿熱劣化処理に伴い、 $\Delta L^*$ 値即ち明度は各試料において概して緩やかに低下し、また2-3-3の観察における亀裂発生時に同値が増大する試料が多く認められた。これは試料における亀裂の発生に伴い乱反射が増したためであると考えられる。

試料間で各測定値を比較すると、初期に $\Delta a^*$ 値の小さかった試料は、湿熱劣化処理に伴ってより小さい $\Delta a^*$ 値を示す傾向にあった。また初期に $\Delta b^*$ 値の大きかった試料は、該処理に伴ってより大きい $\Delta b^*$ 値を示す傾向にあった。和膠系製品である京上膠や、抽出後熱処理を行なったC2-Sa11-d等、目視においても濃色である試料は同傾向が顕著であり、膠の色相的特徴は劣化に伴いさらに強化される傾向にあることが示唆された。

### 3-2. 湿熱劣化処理による硝子板上膠試料の亀裂発生への影響

湿熱劣化処理2週間経過時点で、油脂分を多く含む原料A-及びC-由来試料には微細な亀裂が多く発生していた。湿熱劣化処理3週間経過時点においては、油脂分の少ない原料L由来試料や、洋膠であるはりま-1S等についても亀裂発生が認められた。しかし該時点においても、原料R由来の後番手抽出試料R-S2、R-S3や、原料U由来のU-S1等には亀裂が認められなかった。なお原料R由来1番抽出試料R-S1には原料由来の血液等夾雑物が多く含まれ、分析結果としてもR-S2やR-S3と比して油脂分や灰分が多く、性状が大きく異なることを註記する。全試料で亀裂発生が認められたのは6週間経過時点においてである。しかし一方で、概観すると初期に亀裂が発生した油脂分の多い試料は、該時点に至っても亀裂単位(各亀裂の規模)自体は小さなものに留まっていた。

膠の油脂分量と湿熱劣化処理における亀裂発生時の間には一定の負相関が示唆された(図6)

表5 湿熱劣化処理段階毎の硝子板上膠試料の測色値 ( $\Delta b^*$ )

	(0週目)	(1週目)	(2週目)	(3週目)	(4週目)	(5週目)	(6週目)	(7週目)
A-S1 (牛剥毛生皮軟水1番抽出膠)	5.34	7.27	8.77	10.38	11.50	15.63	16.71	17.07
A-S2 (牛剥毛生皮軟水2番抽出膠)	5.01	6.85	8.00	9.04	10.04	13.75	14.42	14.63
A-S3 (牛剥毛生皮軟水3番抽出膠)	5.14	7.08	8.11	9.26	10.31	13.84	14.41	14.72
A-H1 (牛剥毛生皮硬水1番抽出膠)	4.92	7.41	8.95	10.71	12.06	16.16	17.42	17.85
A-H3 (牛剥毛生皮硬水2番抽出膠)	4.97	6.81	7.69	8.86	9.65	13.05	13.70	13.80
C-S1 (牛川晒し脱毛乾皮軟水1番抽出膠)	5.87	8.68	10.19	12.33	14.10	18.41	19.67	20.62
C-S2 (牛川晒し脱毛乾皮軟水2番抽出膠)	7.85	10.06	11.39	12.85	12.53	12.97	14.53	16.14
C-S3 (牛川晒し脱毛乾皮軟水3番抽出膠)	7.66	9.24	10.32	11.68	11.22	10.87	12.63	13.39
C-H1 (牛川晒し脱毛乾皮硬水1番抽出膠)	6.99	8.40	9.34	10.70	10.25	10.90	11.89	12.85
C2-Sa11-d (牛川晒し脱毛乾皮軟水抽出後混合熱処理膠)	8.42	11.99	14.06	16.33	18.10	22.37	24.39	25.35
L-S1 (鹿剥毛生皮軟水1番抽出膠)	5.40	7.99	9.32	10.46	11.43	15.17	15.69	16.58
L-S2 (鹿剥毛生皮軟水2番抽出膠)	5.99	8.41	9.49	10.59	11.28	15.02	15.80	16.24
L2-S3 (鹿剥毛生皮軟水3番抽出膠)	6.88	9.75	11.04	12.44	13.39	16.80	17.74	18.26
L3-Sa11-d (鹿剥毛生皮軟水抽出後混合熱処理膠)	5.66	8.00	9.23	10.78	11.76	15.22	16.21	16.81
R-S1 (鹿落角軟水1番抽出膠)	5.98	8.97	9.93	11.22	12.04	15.66	16.59	17.22
R-S2 (鹿落角軟水2番抽出膠)	4.57	6.08	7.03	7.60	8.20	11.37	11.75	11.88
R-S3 (鹿落角軟水3番抽出膠)	4.44	5.82	6.71	7.31	7.85	10.86	11.19	11.50
U-S1 (鯉鱗軟水1番抽出膠)	4.20	5.25	6.27	7.20	7.94	11.36	12.08	12.61
京上膠 (清恵商店製 和膠系製品)	6.79	9.16	10.63	13.72	15.58	20.30	21.74	23.02
はりま-1S (寺脇産業㈱製 洋膠系製品)	4.40	5.90	6.44	7.11	7.71	10.66	10.73	11.00

(相関係数 $-0.62$ )。油脂分は乾燥膠中で分散シソリッドゾルを形成しているが、そうした分散油滴が亀裂発生の起点として作用し、微細な亀裂が湿熱劣化処理早期に生じる結果となった可能性が考えられる。また一方で、そうした分散油滴の存在が亀裂単位の延長を抑えていたことが考えられる。

膠はその製造において、原料や下処理方法によって抽出所要時間、即ち原料中のコラーゲンが分解されゼラチンとして抽出される速度が大きく異なる<sup>4)</sup>。図7中の番手毎抽出所要時間は、既報等<sup>4,9,10)</sup>の試料製造において、抽出温度90℃で凝固可能な膠液濃度(10 wt%程度)が得られるまでに要した1抽出番手毎の時間を示したものである。試料の番手毎抽出所要時間と亀裂発生時の間には強い相関が示唆された(相関係数0.85)。原料R由来のR-S2やR-S3、原料U由来のU-S1等、熱分解を受けにくい原料から得られた試料は、油脂分が少ないその他の試料と比べても湿熱劣化処理における亀裂発生が特に遅い傾向にあった。

#### 4. 結言

文化財修復においては個々の案件の状況に応じて、より好適な材料を任意かつ恒久的に調製可能であることが極めて望ましい。本研究の成果には、膠の製造条件及び性状と応用的性質の体系化において、耐候性評価等に関わる一定の有意性があると考えられる。

湿熱劣化処理に伴う膠の亀裂発生様態については特に興味深い知見が得られた。前掲『墨経』や『墨譜』には、鹿角膠に牛膠を添加する方法等が記されている。記録上目的が詳らかでない

表6 湿熱劣化処理における膠の亀裂発生時

試料	亀裂発生時 (週目)
	A-S1
A-S2	2
A-S3	2
A-H1	2
A-H3	2
C-S1	1
C-S2	1
C-S3	1
C-H1	1
C2-Sa11-d	1
L-S1	2
L-S2	2
L2-S3	2
L3-Sa11-d	3
R-S1	3
R-S2	5
R-S3	6
U-S1	6
京上膠	1
はりま-1S	3

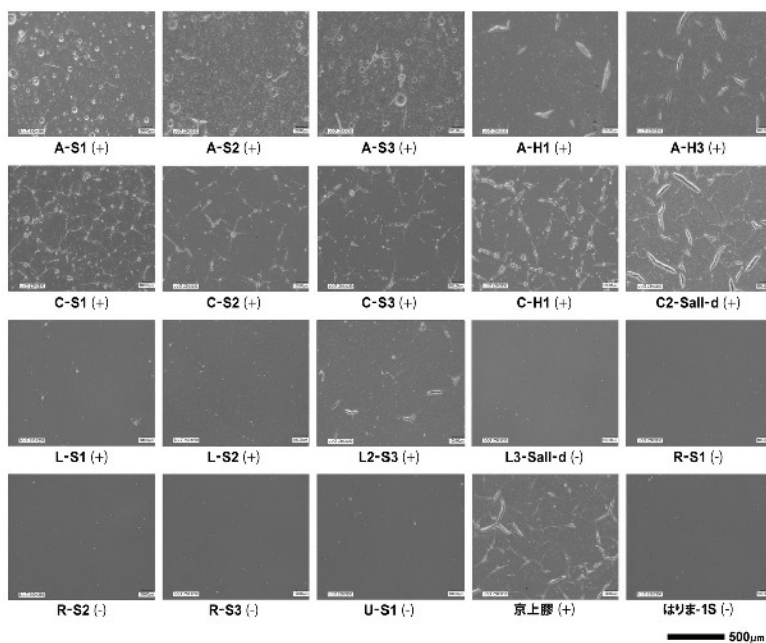


図2 湿熱劣化処理2週目における膠試料の亀裂等発生状況

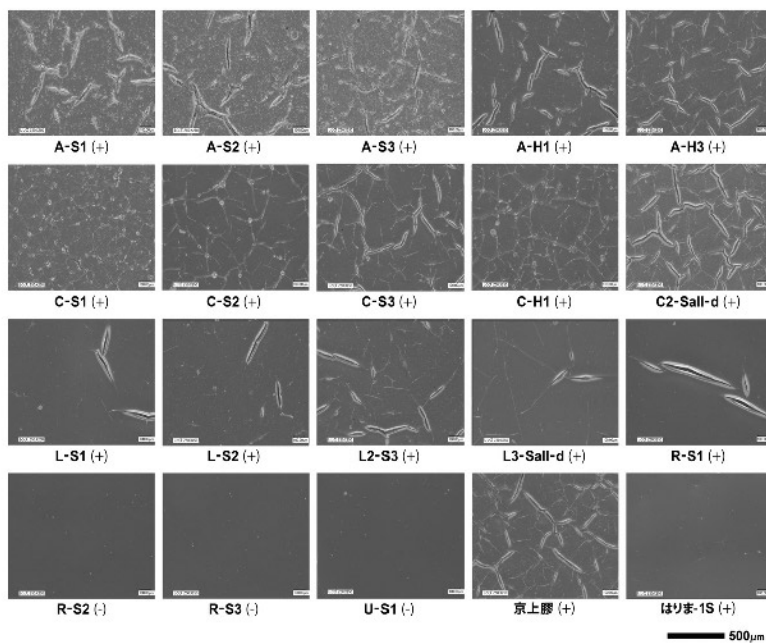


図3 湿熱劣化処理3週目における膠試料の亀裂等発生状況

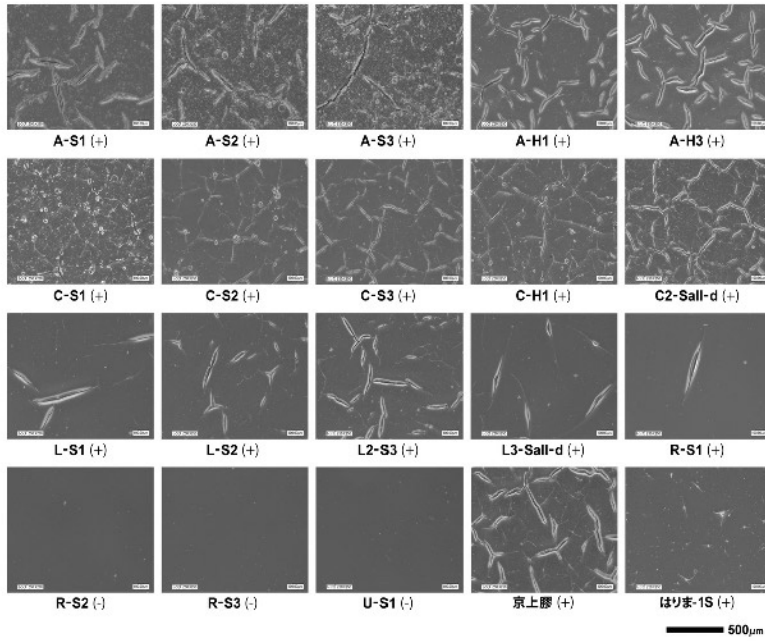


図4 湿熱劣化処理4週目における膠試料の亀裂等発生状況

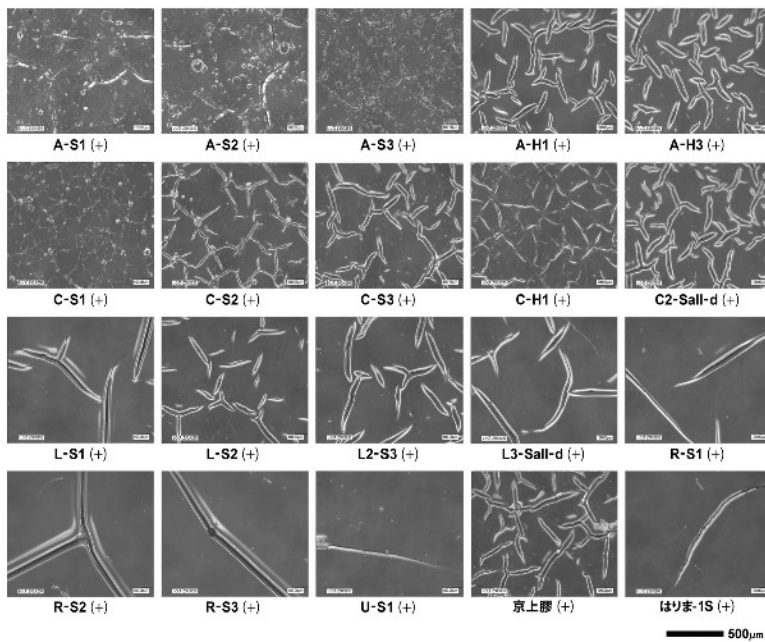


図5 湿熱劣化処理7週目における膠試料の亀裂等発生状況



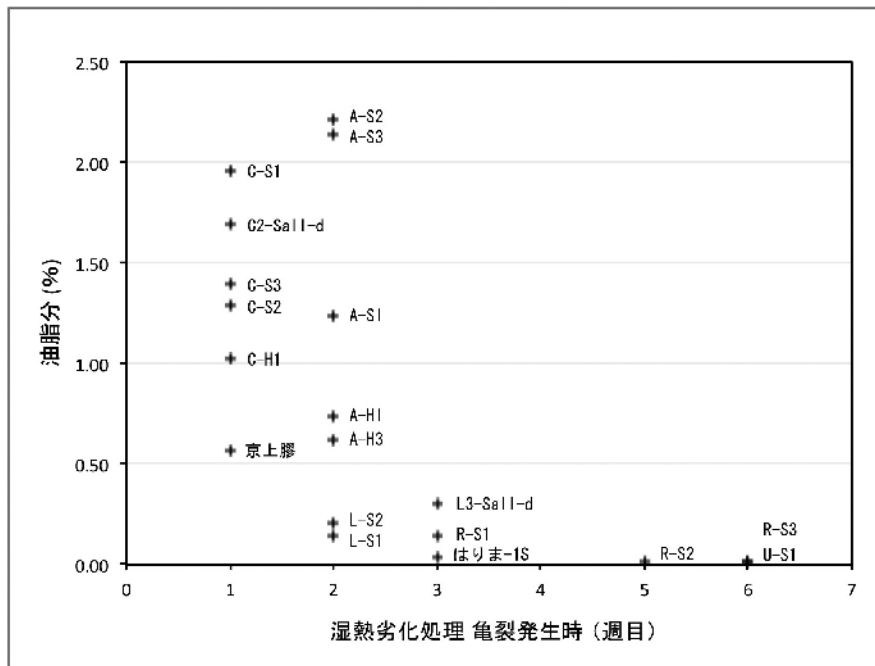


図6 膠試料の含有油脂分量と湿熱劣化処理における亀裂発生時の関係

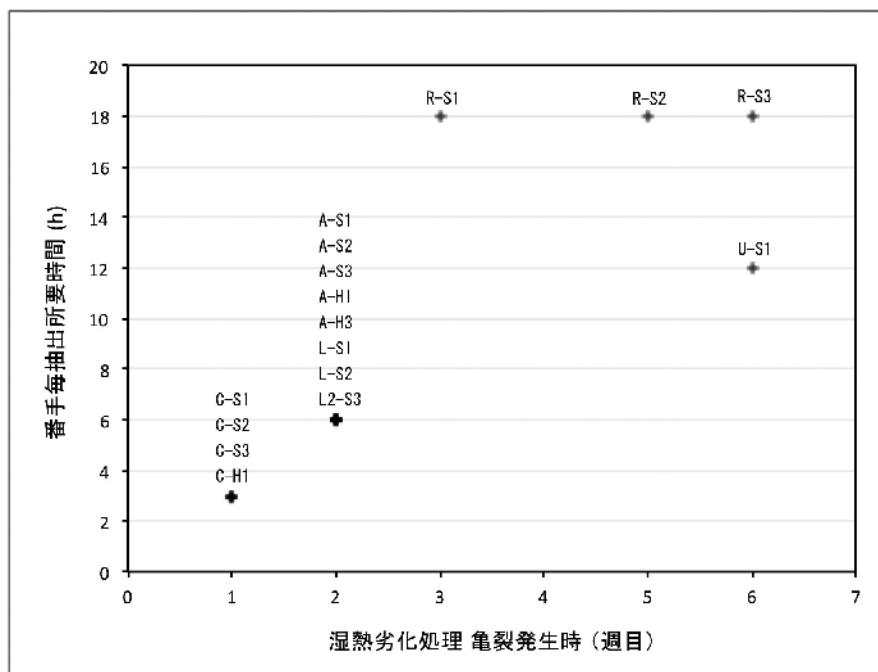


図7 膠試料の90℃における番手毎抽出所要時間と湿熱劣化処理における亀裂発生時の関係

が、その機能として安定性向上と質感調整の両立があった可能性が考えられ、そうした応用等に関しても今後の検証課題としたい。また著者らは、膠の油脂分量と被塗布彩色体の発色担保性の間に一定の関連を確認している<sup>11)</sup>。書画彩色層の剥落止めにおける使用感即ち施工性、乱反射等による被塗布体の濡れ色化軽減、顔料との混合系における膠の影響や変化等を含めて、さらに実務的かつ広範に該材料の体系化を進めることが今後の課題である。

## 謝辞

本研究は JSPS 科研費 25882016, 26702005, 15J10544 による各成果の一部を含みます。また本研究で試料とした宇高試作膠の製造及び分析の一部は、浅木正勝氏による研究費支援及び公益財団法人芳泉文化財団研究助成による各研究において行われました。試料原料鯉鱗は、うすだ鯉店様より提供いただきました。各位に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) Velson Horie: Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings, Second edition, Routledge Taylor & Francis Group (2010)
- 2) 編集代表 我孫子義弘: 改訂版にかわとゼラチン—産業史と科学技術—、日本にかわ・ゼラチン工業組合 (1997)
- 3) 森田恒之: 画材の博物誌、中央公論美術出版 (1994)
- 4) 宇高健太郎: 古典絵画における墨の研究 付論: 伊藤若冲紙本墨画作品の復元模写による検証、東京藝術大学博士研究論文 (2013)
- 5) 宇高健太郎、早川典子、北田克己、協力 森田恒之、荒井経、稲葉政満、半田昌規、斎藤典彦: 膠の基礎知識、膠文化研究会 (2015)
- 6) Kentaro UDAKA, Noriko HAYAKAWA, Katsumi KITADA, Tsuneyuki MORITA, Kei ARAI, Masamitsu INABA, Masaki HANDA, Norihiko SAITO, Michiko MATSUBARA: Basic Knowledge about Animal-Glue, Nikawa Labs (2017)
- 7) 青木芳昭: よくわかる今の絵画材料—絵画材料の科学—、(株)生活の友社 (2011)
- 8) 楠京子、加藤寛、川野邊渉、早川典子: 修復材料としての膠の物性について、文化財保存修復学会誌, 51, 1-13 (2006)
- 9) 宇高健太郎: 膠製造における諸条件と製品の性状の関連 (5)、文化財保存修復学会第36回大会研究発表要旨集、110-111 (2014)
- 10) 宇高健太郎: 煤及び膠に関する研究、文化財保存修復学会第37回大会研究発表要旨集、224-225 (2015)
- 11) 宇高健太郎、早川典子、半田昌規、岡泰央、藤井佑果、小笠原具子、亀井亮子、半田幾子、宇和川史彦、柏谷明美: 膠の性状と装潢における適性の関連、文化財保存修復学会第39回大会研究発表要旨集、66-67 (2017)

キーワード: 膠 (animal glue); 修復材料 (conservation materials); 接着剤 (adhesion); 界面活性剤 (surfactant); 湿熱劣化 (moist-heat weathering)

## Research on the Effect of Moist-heat Weathering and Properties of Animal Glues : Inspection by Surface Observation

Kentaro UDAKA\*, Noriko HAYAKAWA\*, Yuka FUJII\* and  
Akemi KASHIWAYA\*\*

Animal glue is traditional material produced by extraction from hide, bones, or other parts of animals. It has been used widely from ancient times. Its main component is gelatin, namely, polypeptide. This molecule is a straight-chain polymer composed of hundreds of amino acids. In addition to this main component, animal glue contains a few amounts of impurities, such as fat and salts.

In the production of traditional oriental painting, when animal glue is in the sol state, it works first as a surfactant to disperse pigments in water. Next, as it dries and the temperature decreases, it forms a gel that retains pigment particles on the support such as paper and silk. Finally, when it has dried, it adheres the pigments to the support.

The primary function of animal glue as a painting material is its ability to pass through these three phases. In comparison, other properties, such as fluidity, rigidity and flexibility, and the workability of animal glues greatly depend on the type of glue produced. Based on the production methods and properties, animal glues can be classified into 3 categories, namely, industrial animal glue, domestic animal glue, and classical animal glue.

In the present research, the authors studied the effect of artificial moist-heat weathering and properties of animal glue samples. To test the stability of animal glues, dried animal glue samples were artificially weathered on glass plates at 80°C and 65%rh. These results were tracked with a spectrophotometer and a digital microscope. All the samples gradually changed colors and cracked.

Animal glues containing much fat tend to crack sooner, even though the cracks tend to remain minute. On the other hand, animal glues containing less fat tend to crack later, but the cracks tend to be large. Animal glues that require an especially long time to be extracted from such materials as deer antler and carp scales tend to crack especially late.

---

\*Independent Administrative Institution, National Research Institute for Cultural Properties, Tokyo

\*\*Nihon Bijutsuin