

〔報告〕 典籍類に使用された「豆糊」に関する赤外分光分析

早川 典子

1. はじめに

文化財に使用されている接着剤は、科学的には明らかでないものが多く、また現在では使用されなくなっているため、製法や原料などが不明なものもある。

古代の典籍類に接着剤として使用されている茶褐色の物質もその一つである。この物質は主に、紙継ぎや粘葉装等の書跡ののど糊などに使われており、強固な接着力を示し、修理現場では「豆糊」と言われている。本報では「豆糊」と言われるこの材料についての赤外分光分析結果を報告する。

2. 「豆糊」について

『大日本古文書』の「正倉院文書」や『延喜式』の「函書寮式」など古代の史料では、「糊料」として「大豆」が記載されている^{1),2)}。しかし、その製法の詳細については残されておらず、調製の再現を試みた岡田らによる先行研究があるに過ぎない¹⁾。岡田らは大豆を原料とした豆糊をゲル状になるまで煮詰めることで、膠など他の接着剤を含まずとも和紙を接着することが可能な糊を安定して得られることを確認している¹⁾。また、大豆を原料とする糊としては、大橋が平安末期に成立した『色葉字類抄』と鎌倉中期に完成した『名語記』における記載から、粉状の豆を原料として紙継ぎに使用した可能性について指摘している³⁾。平安以前の大豆糊の製法と、平安末から鎌倉期の製法とが異なる可能性もあり、製法については未だ不明の点が多い。

その一方、平安期以前の典籍類の修理の際に、茶褐色不透明の接着剤が確認されることがあり、現在の装幀作業に用いられる小麦澱粉糊や膠、布海苔などとは性状や外見の異なるこの材料が修復の現場では「豆糊」と称されてきている。しかし、実際には「豆糊」については明確な定義はなく、修復時の修理技術者の経験をもとに「豆糊」と判断されるに過ぎない。記載される時も「糊」と記されるにとどまる⁴⁾。

そこで、修復現場ではどのような物質を「豆糊」として識別するのかについて調査を行なった。書跡の修復を行う国宝装幀師連盟書跡技師長資格者の協力を得て、修復現場における「豆糊」についての所見を頂いたので、以下に掲載する。

所見提供者（五十音順）：加藤陽子氏（株式会社文化財保存）、川端誠氏（株式会社半田九清堂）、半田幾子氏（株式会社半田九清堂）、松枝礼子氏（株式会社松鶴堂）、森香代子氏（株式会社岡墨光堂）

所見 1

① 「豆糊」の性状

赤茶色であり、水に膨潤しないので接着させている料紙表面を荒らすことなく解装する（外す、めくる）ことはできない。

② 「豆糊」の使用箇所

可逆性は考慮されておらず、外れないことが最優先であったと考えられる。継ぎの作業後に

染色や打紙など水を使用する作業を行ったとも考えられる。

使用例としては古写経等の「継ぎ」、粘葉装の「のど糊」。

所見 2

① 「豆糊」の性状

色は茶色で硬化していて、糊料が多い箇所は層ではなく樹脂の様に塊状になっている。水気などで軟化することはなく、料紙からそのものだけをきれいに除去することはかなり難しく、たいてい料紙の表層部分を一緒に持ってきてしまう状態である。除去の必要がある時は印刀などで盛り上がっている箇所などを削り取ったりすることもあった。その際の削りカスは白っぽく、柔らかめのプラスチックを削るような感触であった。

② 「豆糊」の使用箇所

鎌倉時代の史料で、卷子や粘葉装の糊継。

所見 3

① 「豆糊」の性状

- ・糊の色が茶褐色（三千本膠様）で固い。
- ・水で膨潤せず、剥がせない。
- ・接着部分で接着剤が2枚の紙（本紙）に澱粉糊と比べて均等に深く浸透しており、両者を糊の層で分割する事が出来ない。
- ・古い物でありながら続紙（卷子）で紙継ぎが外れておらず、良好な状態。

② 「豆糊」の使用箇所

- ・奈良時代写経。粘葉装（もしくは製作当初にその形態であったと思われる場合）の冊子等。
- ・紺紙等の染紙の続紙（卷子）で、巻末部分のみが未染色状態で残っていることから、紙継ぎを行なった後に染色をしたと思われるような事例もある。
(澱粉糊では続紙状態にして一定の時間、染液の中、もしくはその後の水洗いには耐えられないと思われるため。)
- ・続紙の状態で棒に巻き取った状態で打紙をしたと思われる事例についても、豆糊を使用しているから採用できた工法である可能性が高いと推察される。

所見 4

① 「豆糊」の性状

- ・色合いが茶褐色をしている。(黄みの透明感を感じるものから濃い不透明な茶褐色まで幅がある。)
- ・小麦澱粉糊と比較した場合、視覚的にドロツとした厚みを感じる。粘りがとても強いように見える。
- ・小麦澱粉糊は水を塗布すると剥離が可能になるが、「豆糊」は水を塗布しても緩まない。

② 「豆糊」の使用箇所

- ・作品の制作年代：中国 唐代、日本 奈良時代

平安期のものは他の糊の可能性もあると考えている。

使用された作品：経典で、黄蘗染めの料紙等

- ・継手に用いられている場合、その継手の幅が狭い。また、継手が外れていたり、継ぎ直された痕跡が少ない。(接着力が強く、経年による接着力の低下が視覚的にはほとんど感じられない。)

以上の所見を元に、修復現場において「豆糊」と識別される材料には以下の特徴があると総括できる。

- 1) 色が茶色または茶褐色である。
- 2) 水を与えるのみで剥離することは困難である。
- 3) 使用箇所は紙継ぎが多い。
- 4) 古代（平安期以前）史料に多く見受けられる。（大陸由来の作品、鎌倉期の作品にも使用されている可能性はある。）
- 5) 「豆糊」を使用して接着して後に打紙や染色を行なったと考えられる。

これらの所見を踏まえ、修復現場において「豆糊」ではないかと識別された材料について赤外分光分析を行なった。また、「豆糊」とは識別されないものの、現在使用されている修復材料とは異なり、「豆糊」様の外見を呈する材料についても併せて分析を行なった。

3. 試料

赤外分光分析した試料について下記AからEに示す。

- A. 和名類聚抄二十四（天理図書館） 平安時代
使用箇所：のど糊
状態：茶色。水に不溶。
- B. 新撰字鏡卷四（宮内庁） 平安時代
使用箇所：綴じ代
状態：赤褐色。水に不溶。
- C. 青蓮院吉水藏聖教類の内1-7（青蓮院） 平安時代（写真1）
使用箇所：本紙継ぎ代
状態：茶色。水に不溶。
- D. 大字法華経（兵庫県・清水寺） 奈良時代
使用箇所：本紙継ぎ代
状態：褐色。水に不溶。
- E. 小早川家文書 第三十一卷 小早川隆景一代記（文化庁） 室町一桃山時代（写真2）
使用箇所：本紙継ぎ代
状態：やや赤色（A-Dよりも接着層は薄い）。水によりやや膨潤。
（この試料については、豆糊に似た色ではあるが、時代的にもまた剥離状況からも豆糊の可能性は低いと考えられた。）

A～Dについては修理作業において「豆糊」と識別された材料であり、Eについては「豆糊」の可能性は低いものの、色みが赤く、現在使用されている修復材料とは異なる接着剤であるため、分析対象とした。

また、比較試料についても(a)から(g)に示す。

糊料として大豆を使用した記録があることから、大豆をもとに作成した三種の比較試料を用意した。大豆の生豆、大豆を膨潤後加熱し粉碎したもの（豆乳）を煮詰め乾燥させた試料、豆乳の加熱時に上澄みに生成する物質（ゆば）の三種を作成した。

さらに、小麦や米などの穀類由来の材料である可能性もあることから、これらも比較試料と

した。特に小麦については、麩としてタンパク質を分離して使用してきた背景があることから、強力粉の他に小麦澱粉と小麦タンパク質もそれぞれ比較試料に含めた。

また、タンパク質を主成分とする接着剤として膠も比較試料に加えた。

- (a) 大豆（市販品）生豆。種皮を除去し子葉部分のみ粉碎した試料。
- (b) 豆乳の乾燥試料。大豆（市販品）を水で膨潤させ加熱粉碎し煮詰めて豆乳を作成し、その後4日間風乾させた試料。
- (c) 豆乳の加熱時凝固部分。比較試料(b)の豆乳をガーゼで濾過後、加熱凝固した試料（いわゆる「ゆば」）。
- (d) 小麦澱粉（小麦粉より分離）。
- (e) 小麦粉（強力粉：市販品）。
- (f) 小麦タンパク質（強力粉に水を加えて練り水簸後加熱。麩と同様の試料）。
- (g) 米粉（上新粉：市販品）。
- (h) 三千本膠（市販品）。

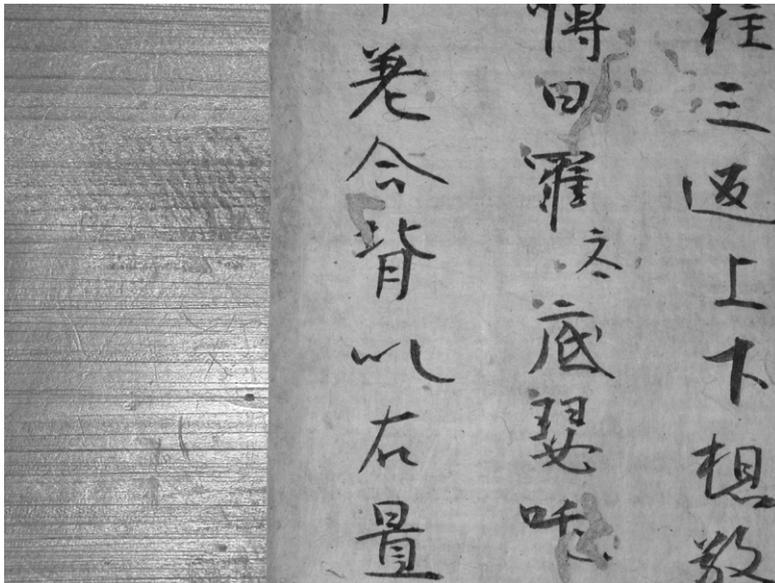


写真1 青蓮院吉水藏聖教類（京都・青蓮院）の赤みのある接着剤。修理技術者により「豆糊」と識別された。

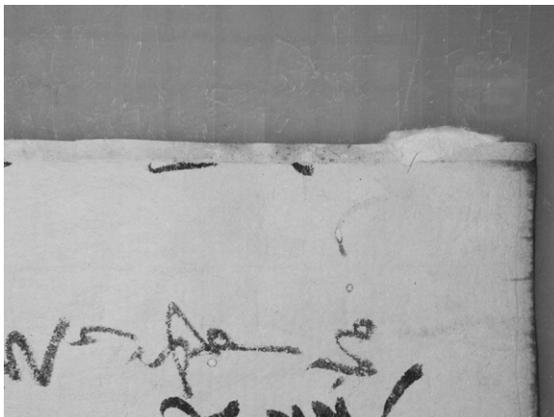


写真2 小早川家文書第三十一卷(文化庁)の赤みのある接着剤。接着剤の厚さが薄く、水を与えるると膨潤することから「豆糊」とは識別されなかった。

4. 分析方法

ダイヤモンド ATR (SENS. IR TECHNOLOGIES 社製 Dura sample IR) を用いて赤外分光分析(FT-IR)を行った。

測定機器：(株)島津製作所製 FT-IR8700

採取された微量の試料を固体のまま直接 ATR にて測定した。

5. 結果および考察

得られたスペクトルを図1～13に示す。

測定した試料が大豆由来の可能性があるため、最初に比較試料(a)～(c)の大豆関連試料のスペクトルについて考察する。生豆(a)と加熱後乾燥させた試料(b)からとはほぼ一致したスペクトルが得られた。一般的に大豆には糖質とタンパク質、脂質が含まれていることが知られている⁵⁾が、(a)と(b)からはそれを反映したスペクトルが得られている。指紋領域の 1000cm^{-1} ～ 1100cm^{-1} 付近の大きな吸収は糖類のC-O-H及びC-O-Cに由来すると考えられる。 1635cm^{-1} 付近、 1530cm^{-1} 付近、 1240cm^{-1} 付近にも特徴的な吸収が確認されるが、これはそれぞれ大豆中のタンパク質に由来するアミドI、アミドII、アミドIIIと考えられる。 1740cm^{-1} 付近の吸収は大豆の脂質中に含まれるカルボニル基のC=Oの吸収と考えられる。さらに、 3280cm^{-1} 付近に大きな吸収が見られるが、この位置はO-Hの吸収のほかN-Hの吸収と重なる。水酸基(O-H)は糖質にもタンパク質にも含まれ、N-Hはタンパク質に含まれる。

一方、比較試料(c)は、加熱時に凝固した上澄み部分のみ採取したため、(a)、(b)のスペクトルとは吸収位置はほぼ一致するものの吸収強度は異なる傾向が見られる。アミドI、II、IIIに比較すると、糖質由来の 1100cm^{-1} 付近の吸収、脂質由来の 1740cm^{-1} 付近の吸収の比率が低下しており、この比較試料(c)がタンパク質を主成分とするものであることが示された。また、 3280cm^{-1} 付近の吸収も(a)、(b)に比較して鋭くなっており、これはタンパク質の存在比が高くなりN-Hの吸収比率が増加したことによると考えられる。 3280cm^{-1} 付近の吸収についてのこの傾向は小麦でも見られ、比較試料(d)、(e)、(f)を比較すると、小麦澱粉(d)、強力粉(e)、小麦タンパク質(f)の順に吸収が鋭くなっており、タンパク質比率の増加と照応している。

これらの結果を踏まえ、試料AからEのスペクトルについて考察する。いずれの試料からも指紋領域の $1000\text{cm}^{-1}\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 付近の大きな吸収、 1635cm^{-1} 付近、 1530cm^{-1} 付近、 1240cm^{-1} 付近のアミドI、アミドII、アミドIIIの吸収、 3280cm^{-1} 付近の吸収が見られ、糖質、タンパク質の存在が示唆された。一方、脂質由来の 1740cm^{-1} 付近の吸収はいずれの試料からも確認されなかった。

試料A～Eを詳細に検討すると、試料A～Dの指紋領域の吸収はバンド幅が広く、最大吸収が 1025cm^{-1} 以上であり、Eのみバンド幅が狭く最大吸収位置が 1015cm^{-1} 付近である点が異なる。また、Eのスペクトルには 1080cm^{-1} 付近に鋭い吸収が存在する。このようなEの指紋領域の吸収の特長は、比較試料(d)、(e)の小麦由来の試料や(g)の米粉試料と類似する。ただし、(d)小麦と(g)米の比較試料スペクトルはほぼ完全に一致するため、赤外分光分析のみでは穀物種の同定は難しいと考えられる。

一方、試料A～Dについては小麦よりも大豆のスペクトルと一致する点が多いが、脂質由来の吸収が確認されない点が比較試料の大豆のスペクトルと異なる。油脂のカルボニル基は経年により酸化分解されることが知られており、長期間の保存後はカルボニル基が確認できない可能性がある。また、現在大豆は脂質が20%前後、タンパク質が35%前後含まれる⁵⁾が、品種改良の進んだ現在の大豆は過去に豆糊に使用された大豆よりも脂質の含有量が多い可能性もある。

タンパク質を含む接着剤として代表的な膠(h)との比較においては、膠で確認される 1450cm^{-1} 付近、 1395cm^{-1} 付近、 1335cm^{-1} 付近の吸収はAからEのいずれの試料からも確認できず、これらの試料が膠である可能性は低いと考えられる。

以上の結果から、修復現場において「豆糊」と識別されたA～Dの材料からは、類似したスペクトルが得られ、現代の大豆のスペクトルと複数の吸収位置が一致することが確認された。ただし、現代の大豆のスペクトルで確認される脂質由来の吸収については、「豆糊」と識別された材料では確認できず、これについては経年による油脂の分解によるものである可能性と、現代の大豆と脂質の含有量が異なる可能性との二つが考えられる。

また、試料Eについては、「豆糊」と色みは似た材料であるものの、指紋領域の吸収パターンから、大豆よりも小麦（強力粉）や米のスペクトルに類似すると考えられる。小麦と米のスペクトルはほぼ完全に一致し二者の判別は難しいため、穀物種の確定はできないものの、大豆由来でなく穀類由来の糊である可能性は、室町—南北朝期の史料であること、水によりやや膨潤する性状などからも矛盾しない。

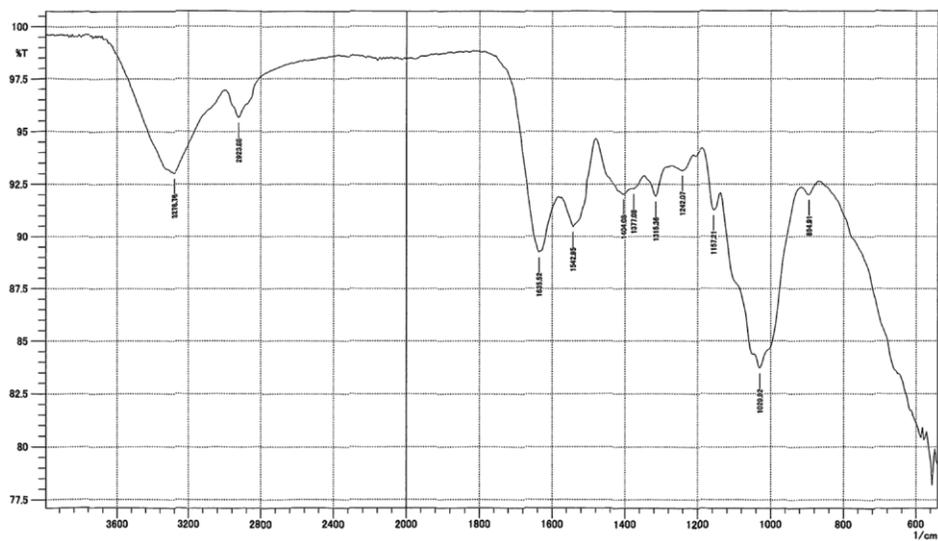


図1 A. 和名類聚抄から採取された試料の赤外吸収スペクトル

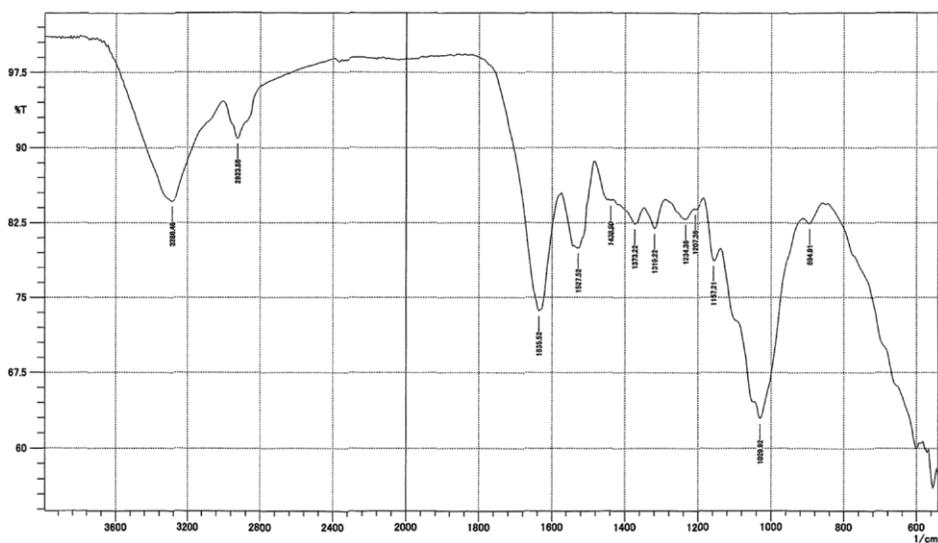


図2 B. 新撰字鏡巻から採取された試料の赤外吸収スペクトル

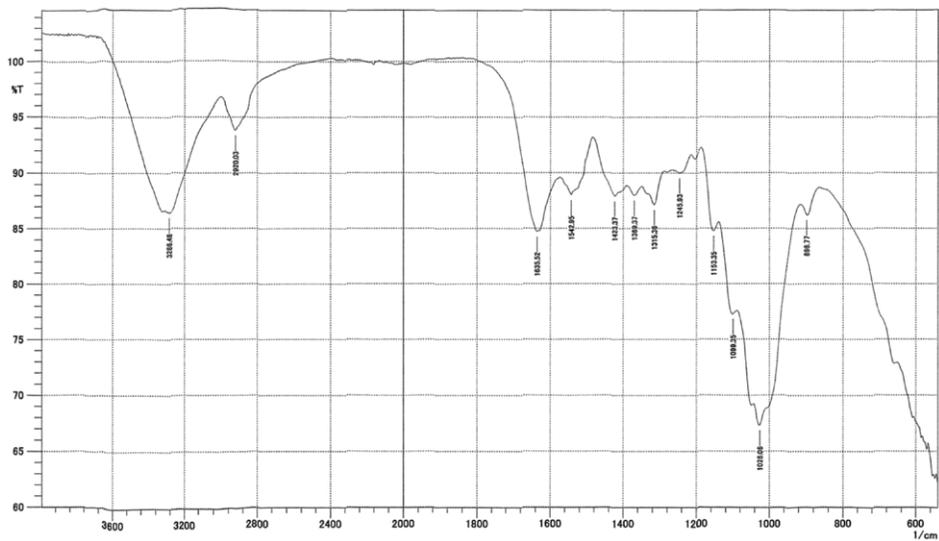


図3 C. 青蓮院吉水藏聖教類から採取された試料の赤外吸収スペクトル

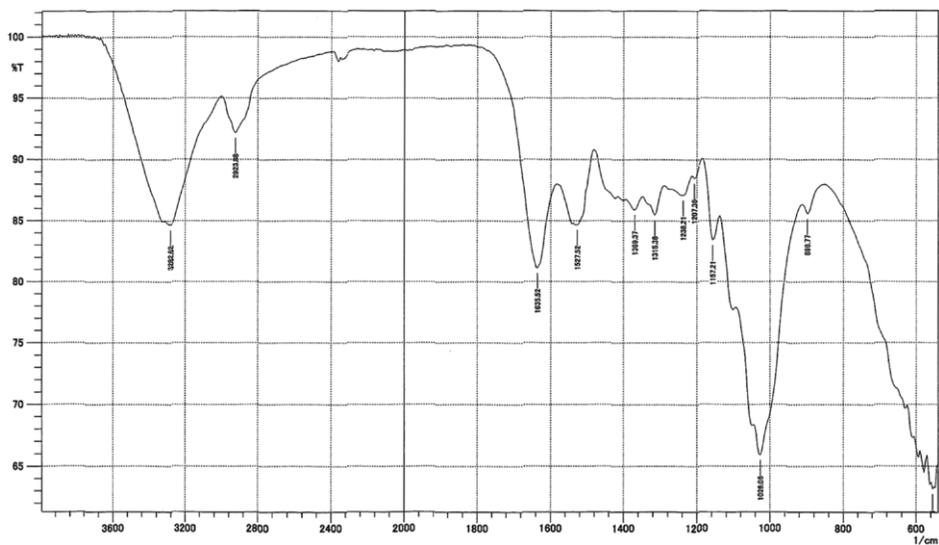


図4 D. 大字法華経から採取された試料の赤外吸収スペクトル

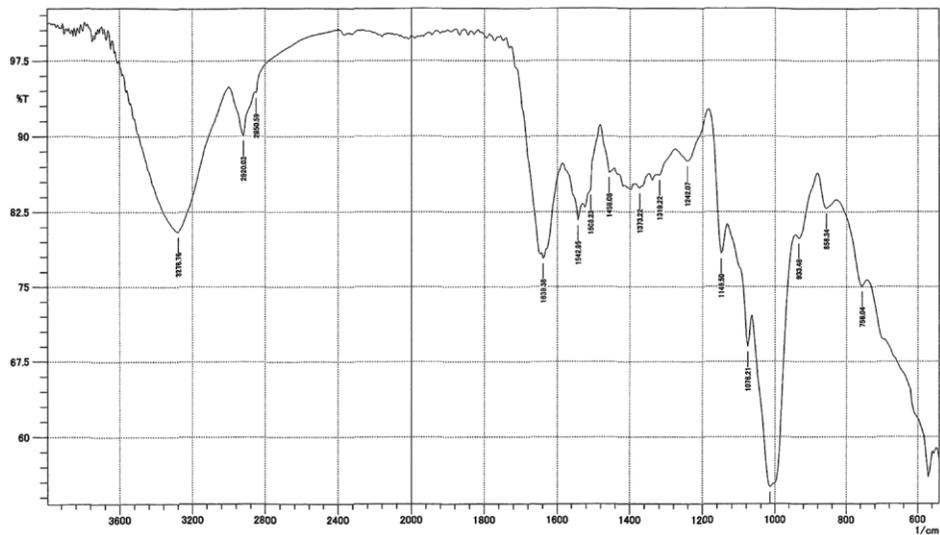


図5 E. 小早川家文書第三十一巻から採取された試料の赤外吸収スペクトル

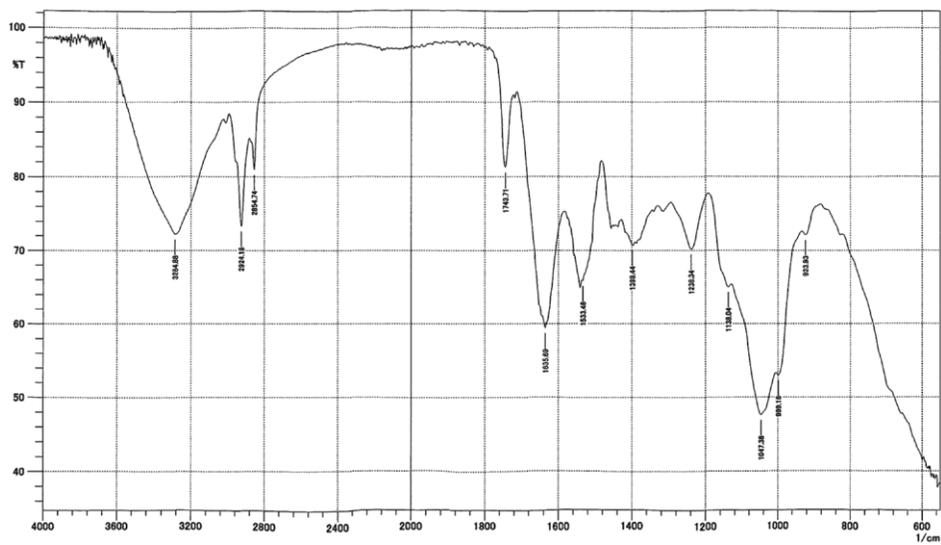


図6 (a)大豆生豆の赤外吸収スペクトル

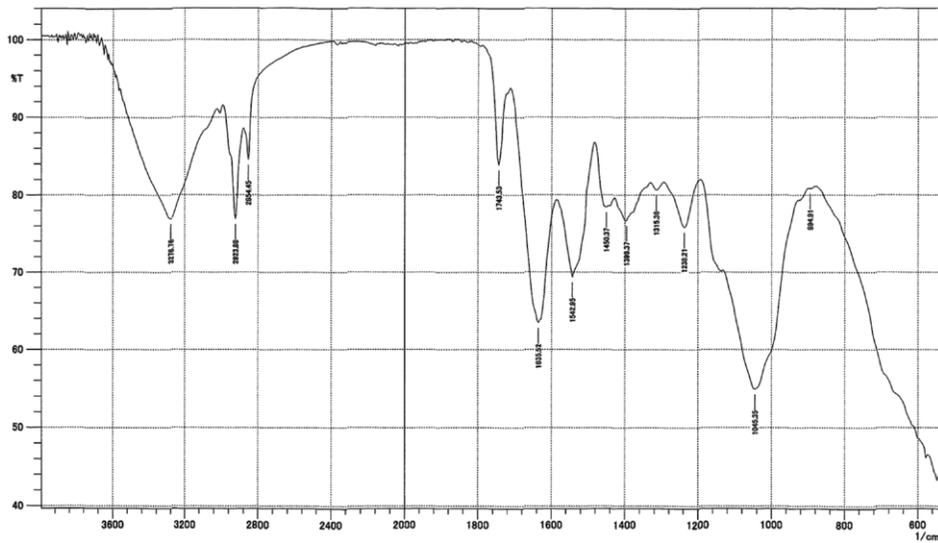


図7 (b)豆乳の赤外吸収スペクトル

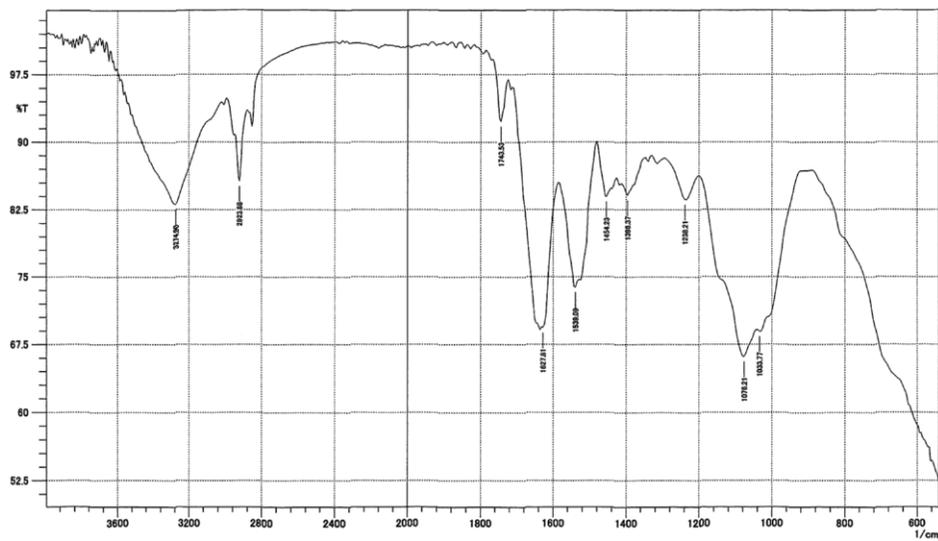


図8 (c)「ゆば」の赤外吸収スペクトル

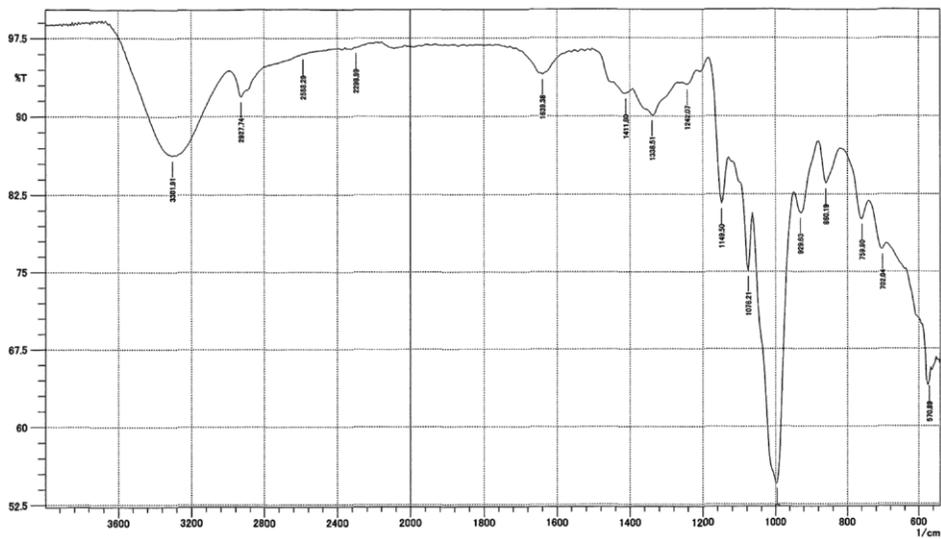


図9 (d)小麦澱粉の赤外吸収スペクトル

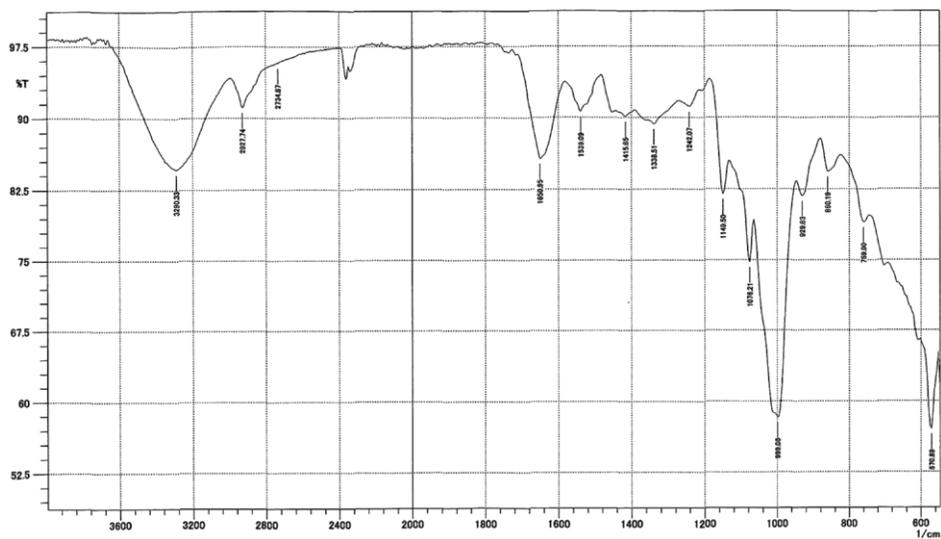


図10 (e)小麦粉の赤外吸収スペクトル

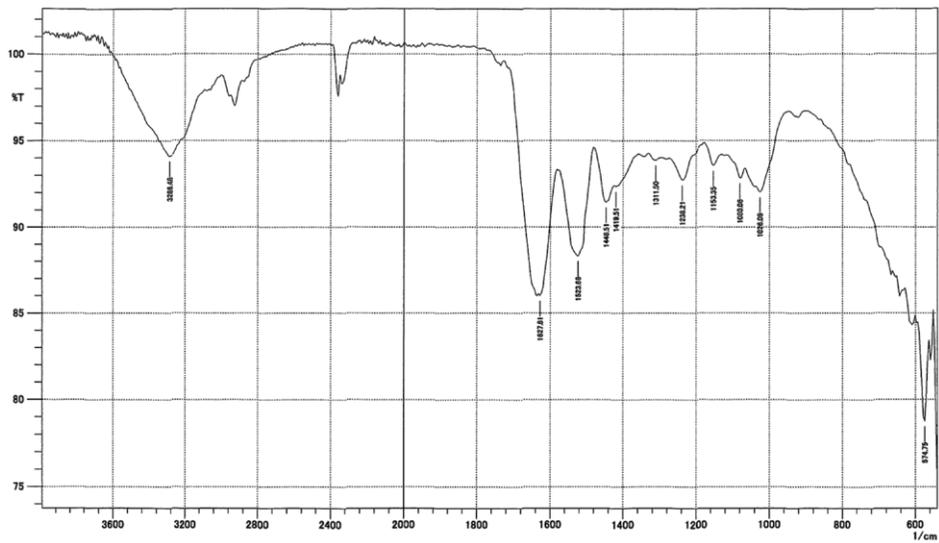


図11 (f)小麦タンパク質の赤外吸収スペクトル

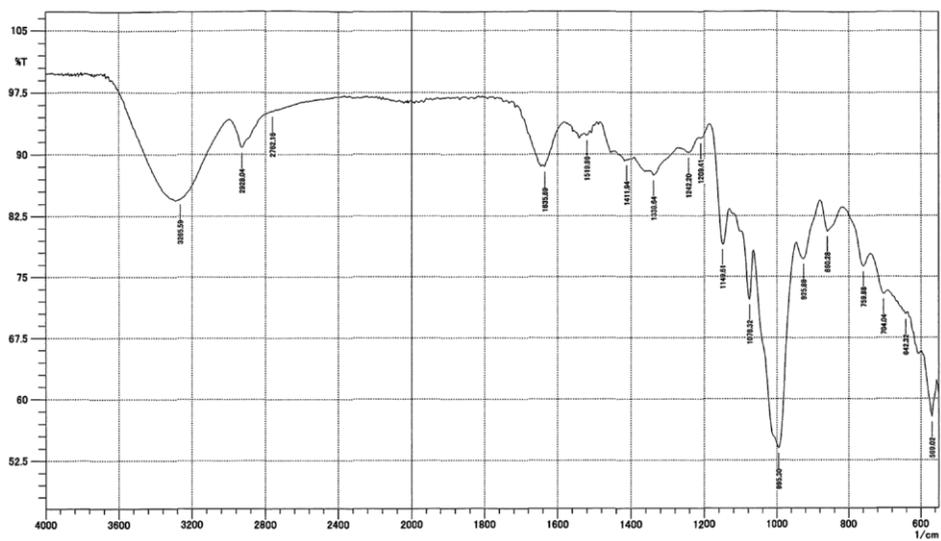


図12 (g)米粉の赤外吸収スペクトル

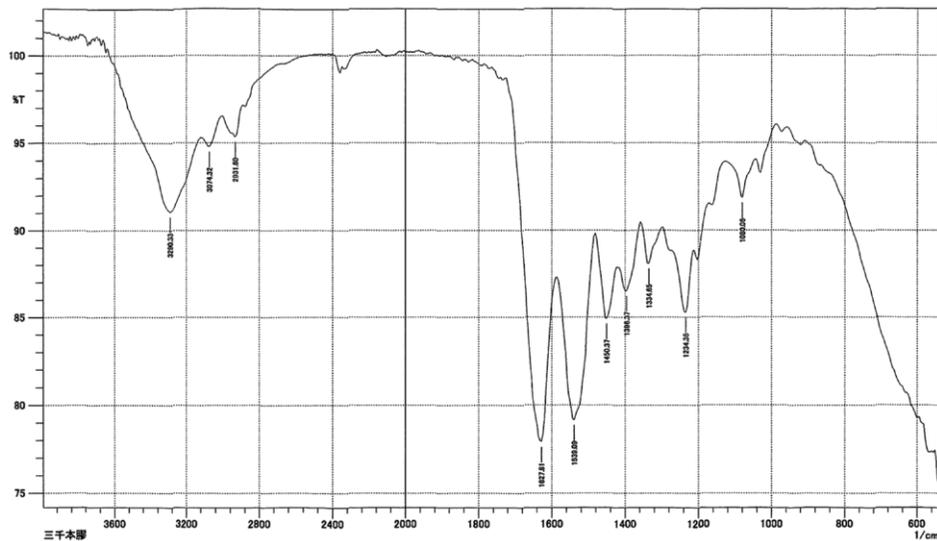


図13 (h)三千本膠の赤外吸収スペクトル

6. まとめ

典籍類の修復時に「豆糊」と識別される材料について調査を行なった。大豆由来の接着剤については、古代の史料に記載されているものの、その製法や適用方法については不明であり、修復現場でも経験をもとに「豆糊」と識別されるのみであったため、まず「豆糊」の識別に関する調査を行い、修理技術者の所見をもとに「豆糊」の判断基準を確認した。色が茶色または茶褐色であり、水を与えるのみで剥離することが困難である、という性状を持つ場合に「豆糊」の可能性があると考えられてきたことが明らかになった。また、史料が古代（平安期以前）のものであり、紙継ぎやのど糊に使用されている事例が多いと認識されていることから、この4点（色、水による剥離の困難、古代史料、紙継ぎやのど糊）の特長が「豆糊」として識別される基準と考えられる。

次に、技術者により「豆糊」と識別された実試料4点と、それに類似した実試料1点について赤外分光分析を行った。「豆糊」と識別された試料4点のスペクトルはほぼすべて一致し、現代の大豆のスペクトルとも脂質由来の吸収以外はほぼ一致した。

「豆糊」と外見が類似した材料が使用されていた試料については、タンパク質を含む小麦もしくは米のスペクトルとほぼ一致し、これは時代や性状などとも矛盾しない結果であった。

また、これらの点から修復時に得られる接着剤に関する外見や性状なども、接着剤の同定に重要な情報であることが示された。今後このような情報についても科学分析とともに修復記録や分析記録に記載されていくことが望ましいと考えられる。

7. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご協力を賜った。貴重な試料のご提供をご承諾下さった宮内庁、文化庁、青蓮院、御嶽山播州清水寺、天理図書館に深く感謝申し上げます。

また、ご多忙の中にも関わらず短期間の間に「豆糊」に関する所見を快くご提供頂いた国宝装幀師連盟の書跡技師長の方々にも心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 岡田文男, 秋本賀子「古代の文献にみられる大豆糊の試作」文化財保存修復学会誌**42**, 15-25 (1998)
- 2) 中村力也, 成瀬正和「正倉院宝物の螺鈿に用いられた接着剤の赤外分光分析」日本文化財科学会誌**65**, 15-26 (2013)
- 3) 大橋有佳「古代・中世の典籍類に使用された大豆糊の研究 一劣化後の物性変化に着目して一」京都造形大学 2012年度卒業論文 (2013)
- 4) 池田寿「書跡・典籍, 古文書の修理」日本の美術**480**, 至文堂 (2006)
- 5) 森田雄平「大豆の組成と組織構造」『大豆蛋白質』7-8, 光琳社 (2000)

キーワード：豆糊 (unfermented soybean paste) ; 大豆 (soybean) ; FT-IR; 分析 (analysis) ; 文書 (document) ; 接着剤 (adhesive)

Analysis of an Ancient Adhesive, the So-called “Mamenori” (Unfermented Soybean Paste)

Noriko HAYAKAWA

In Japanese paper conservation, brown paste is often observed on ancient paper documents for jointing sheets. This paste is hard and insoluble in water, and even when water is applied to the paste, the sheets cannot be separated. Japanese paper conservators call this paste “mamenori” (unfermented soybean paste).

It is mentioned that soybean had been used as an adhesive for paper documents in 8th, 10th, and 13th century archives. However, soybean is not used in Japanese paper conservation these days. “Mamenori” is an uncertain material because much is unclear about it, such as the way of preparing and using it.

The aim of this study is to clarify what “mamenori” is. Characteristics of brown paste by which conservators recognize the paste as “mamenori” were surveyed. They notice four points: brown color, insoluble in water, used on ancient documents, and used for jointing sheets.

Samples of four “mamenori” were analyzed, and it was found that their spectra are similar and that they are also similar to that of soybean except for 1720cm^{-1} absorbance which has its origin in lipid of soybean.