



**RYUKOKU
UNIVERSITY**

**Ryukoku Journal of Peace and Sustainability
2024**

Research Center for Interdisciplinary Studies
in Religion, Science and Humanities

2024年度 人間・科学・宗教総合研究センター研究紀要

Article

浮世絵に使用されたプルシアンブルーおよびその関連化合物の科学分析 Scientific analysis of Prussian Blue and its related compounds Used in Ukiyo-e <i>FUJIWARA, Manabu, NARITA, Younosuke, CHATANI, Tomoyuki</i>	1
---	---

Research Introduction

龍谷大学生物多様性科学研究センターの活動紹介 Introduction to Recent Research Activities at the Research Center for Biodiversity Science, Ryukoku University <i>YAMANAKA, Hiroki</i>	19
--	----

オリゴフェノールを原料とした高性能ポリベンゾオキサジン熱硬化性樹脂 High performance polybenzoxazine from oligonuclear phenolic compound <i>KAWAUCHI, Takehiro</i>	29
--	----

発酵醸造微生物リソースを用いた地域貢献活動 —学際プロジェクトの目標と活動— Regional Contribution Using Fermentation and Brewing Microbial Resources: Goals and Activities of the Research Center for Functions of Fermented Food <i>SHIMA, Jun, TANABE, Koichi</i>	41
--	----

内規

人間・科学・宗教総合研究センター研究紀要内規	48
------------------------------	----

浮世絵に使用されたプルシアンブルーおよびその関連化合物の科学分析

藤原 学

龍谷大学先端理工学部

龍谷大学古典籍・文化財デジタルアーカイブ研究センター

成田 陽乃助

龍谷大学理工学部物質化学科

茶谷 智之

龍谷大学先端理工学部応用化学課程

Scientific analysis of Prussian Blue and its related compounds Used in Ukiyo-e

Manabu Fujiwara

Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University

Digital Archives Research Center for Classical Documents and Conservation of Cultural Property,

Ryukoku University

Yunosuke Narita

Department of Materials Chemistry, Faculty of Science and Technology, Ryukoku University

Tomoyuki Chatani

Materials Chemistry Course, Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University

要旨

プルシアンブルー (PB) は青色顔料として、江戸後期の浮世絵に多く用いられた。プルシアンブルーは合成法によりその色調が異なることが知られている。そこで、浮世絵の青色彩色部分の種々の X 線分析と紫外 - 可視反射スペクトル分析を行った。さらに、種々の方法でプルシアンブルーを合成し、市販品とともに、科学分析を行った。これらの結果から、プルシアンブルーおよびその関連化合物の化学状態と色調の相関を検討した。

Prussian blue(PB) was often used as a blue pigment in ukiyo-e prints during the late Edo period. Prussian blue is known to exhibit different tones depending on the synthesis method used.

Therefore, some X-ray and ultraviolet-visible reflection spectroscopic analyses of the blue colored parts of ukiyo-e were performed. In addition, Prussian blue was synthesized using various routes was chemically analyzed together with commercially available products. Based on these results, the correlation between the chemical state and color tone of Prussian blue and its related compounds was examined.

キーワード：奈良絵本、浮世絵、プルシアンブルー (PB)、石黄、X線分析、X線光電子分光法

Keywords: Nara-ehon, Ukiyo-e, Prussian blue(PB), Orpiment, X-ray analysis, X-ray photoelectron spectroscopy

1. 緒言

日本画^{1,2)}は、中国・朝鮮からの影響を受けながら日本で発達した、独自の様式を有する絵画と定義されている。絹や紙に毛筆で描き、色つきの鉱石を粉碎・分別した岩絵具（顔料）³⁻⁵⁾を主に用いており、岩絵具を絹や紙に接着・固定させるために膠が使われている。5世紀ごろからの古墳内部に描かれた壁画があるが、本格的には飛鳥時代の仏教画から始まるとされている。平安中期からは国宝の源氏物語絵巻に代表される種々の絵巻物が製作された。絵巻物は、巻物に文章と絵が描かれた日本独自の絵画形式で、芸術作品として現代においても高く評価されている。室町時代に入ると絵巻物は次第に製作されなくなり、それに代わるように室町後期から冊子体の奈良絵本が製作されるようになった。奈良絵本⁶⁻⁹⁾とは、挿絵入りで書写された御伽草子のことである。短編の物語集に、比較的豪華な挿絵が加えられている。挿絵の構図は、天地に金泥もしくは金箔を用いて描かれた雲形を配したものが多く、彩色は一般的に鮮やかである。時代によって冊子体の大きさ、装丁や絵の描き方などの様式が変化しており、装丁や人物描写の特徴などからも製作年代を推定することができる。初期のものはその形状が大型で、巻物との類似が認められる。古くは貴族に、時代が経るにつれて武家へと広がり、江戸時代の中頃には裕福な商家にまで流通した。多くの奈良絵本は日常的に読んだり眺めたりするためではなく花嫁道具の一つとして調えられてかなり大切に扱われ、保存状態が良好なまま後世に伝えられている。一般的に、奈良絵本挿絵の青色の彩色には植物藍または藍銅鉱（アズライト、 $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ）が、緑色の彩色には孔雀石（マラカイト、 $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ）が使用されている。

江戸中期になり、奈良絵本が少しずつ衰退するようになると、それと入れ替わるように浮世絵が流行するようになった。浮世絵¹⁰⁻¹³⁾は、江戸初期に成立した絵画様式の一つで、それには様々なテーマがあり、当時の人気役者の舞台の姿を映した役者絵、遊女や接客の看板娘などを映した美人画、名所の風景などを描いた風景画など、庶民が興味を持つ題材が描かれていた。奈良絵本は肉筆画でいわゆる一点ものとして製作されているのに対し、初期の浮世絵は肉筆画であったが、その後木版印刷物となり、同じ木版を使用して数百枚から数千枚が印刷されている。浮世絵の発注を行った版元、注文に従って絵の構図や色を考えた絵師、その絵に従って色ごとに分けて版木を彫る彫師、そして色ごとに多色刷りを行う摺師と多数の職人によって分業で製作された。刷りの際に顔料の量、色の変更、ほか

しの追加などの改変がなされ、同じ題材でも異なるバージョンが存在している。浮世絵には文字情報が同時に印刷されており、絵師、題材、版元、製作年（多くは刷られた年代）が明示されている場合が多い。一般的に、青色の彩色には初期は露草や藍などの染料が、江戸後期から人工顔料であるプルシアンブルー¹⁴⁻²¹⁾が使われている。一方、緑色の彩色には、黄色色材（主に石黄）と種々の青色色材の混合物が使われている。江戸後期からは、ヒ素系黄色顔料^{22, 23)}（石黄、As₂S₃）とプルシアンブルーによる混色で描かれているものが多い。色材としてプルシアンブルーを採用することにより、浮世絵で特徴的なぼかし（グラデーション）が可能となり表現の幅が大きく広がったとされている。有名な絵師である北斎と広重はともにプルシアンブルーを多用しており、それぞれ北斎ブルー・広重ブルーと呼ばれている。

さて、我々は、これまで龍谷大学大宮図書館が所蔵する貴重書の奈良絵本「竹取物語」挿絵²⁴⁾および「伊勢物語」「平家物語」挿絵断片²⁵⁾の X 線分析顕微鏡を用いた点分析と面分析を行い、使用されている顔料の種類や描写の順序を決定してきた。それだけでなく、顔料と色との関係を明らかにするため、奈良絵本・浮世絵において使用されている色材に混合・加熱・膠添加などの処理を行い、それらの化学状態変化と色調変化を X 線分析などから検討した。さらに、水銀系および鉛系の赤色顔料、銅系の緑色と青色の顔料について、処理による化学結合状態の変化を明らかにするとともに、電子の観点より色調変化などを説明することができた。本研究では、広重の東海道五十三次名所図会、江戸百景名所図会などの浮世絵で使用されている青色および緑色色材に注目し、種々の X 線分析を行い、奈良絵本で使用されている同色色材との違いを明らかにすることを目的とした。これにより、浮世絵においては印刷物に適した特性を備えた色材として、青色彩色部分にはプルシアンブルー（PB, 紺青、ペロ藍）が、緑色彩色部分には PB と黄色顔料である石黄（雄黄、硫化ヒ素 As₂S₃）の混合物が用いられていることがわかった。ここで、PB に含まれるカリウムイオン（K⁺イオン）が色調などに影響をおよぼす可能性があるため、条件を変えて新たに青色顔料を合成した。得られた合成顔料（合成顔料 I・II）と市販の PB（K⁺イオンを含まない Fe^{III}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃）、そして浮世絵の青色彩色部分について、X 線分析顕微鏡（XGT）、X 線光電子分光法（XPS）、X 線回折法（XRD）などを用いた分析を行った。

2. 実験

2. 1. プルシアンブルー（PB）について

PB は、色材として紺青と呼ばれることもある鉄系の人工青色顔料である。その発見は、1704年にベルリンの錬金術師の元で顔料の製造を行っていたヨハン・ディースバッハによって偶然になされた。後年になり、日本には中国を通じて輸入されるようになり、伊藤若冲によって1766年に描かれたとされる「群魚図」の色材として使用されたのが最初であるとされている。取り扱いが比較的簡便で、しかも発色がよく退色しにくい PB は、それ以降、多くの浮世絵で使用された。特に、北斎と広重によって多用された。

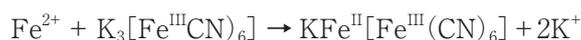
現在では、ヘキサシアニゾ鉄(II)酸カリウム K₄[Fe(CN)₆]水溶液に種々の鉄(III)塩を過剰量加えて、

青色沈殿 $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ を得ている。PB は $[\text{Fe}\cdots\text{C}\equiv\text{N}\cdots\text{Fe}]$ を一辺とする立方体が積みあがったフレームワーク構造²⁶⁻²⁸⁾をしているが、製造方法によっては欠陥(欠損)が生じることがある。鉄(III)塩が等物質量加えられた場合にはフレームワーク構造が形成され、それを構成する立方体中央の空隙にアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンが挿入される。また、鉄(III)塩が過剰量加えられた場合には、鉄イオンとシアニド配位子 $\text{C}\equiv\text{N}^-$ の一部が抜け、その後に水分子が入り残った鉄イオンに配位することが分かっている。このことは、原料を含んだ水溶液の濃度、試薬間の物質量比、原料溶液の二液を混合する速度とタイミング、反応の際の温度などによって得られる沈殿(顔料)の性状がわずかに異なる可能性があることを示している。このように組成および結晶構造が顔料の色調に影響をおよぼすと考えられ、組成・結晶構造と色調の相関を明らかにすることが求められている。

そこで、得られる青色沈殿の結晶性を高めるため、加える水溶液の順序、反応させる際の温度(室温、60℃)の条件を変えて合成を行った。なお、市販されているPB (iron(III) ferrocyanide, Sigma-Aldrich) ベロ藍には、Kが含まれていない。それに対し、Fe塩を過剰量用いない一般的な合成法で製造された顔料にはKが含まれている。浮世絵の彩色されていない部分でも質量%としてそれぞれ数%のK(煮熟の際に用いた草木灰由来)とFe(製紙の各工程で用いた水由来)が検出されている。また、他の顔料または染料で彩色された部分では約1%のKが含まれている。そのため、顔料PB中のKの含量を正確に求めるのはいまのところ非常に難しいと考えている。

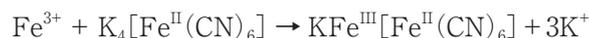
2. 2. プルシアンブルー (PB) の合成

60℃の3価の鉄イオンを含む $\text{K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の水溶液に、攪拌しながら等物質量の60℃の硫酸鉄(II)・七水和物の水溶液を滴下した。すべてを加えた後、混合溶液を60℃に加熱しながら1時間攪拌した。混合溶液を室温まで冷却した後にろ過することによって、濃青色沈殿を得た。蒸留水でよく洗浄し、真空デシケータ中で乾燥させた。



この沈殿を合成顔料 I とした。

次いで、60℃に加温した2価の鉄イオンを含む $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ の水溶液に、攪拌しながら等物質量の硫酸アンモニウム鉄(III)・十二水和物(鉄ミョウバン)の60℃に加温した水溶液を滴下した。すべてを加えた後、混合溶液を60℃に加熱しながら1時間攪拌した。混合溶液を室温まで冷却した後にろ過することによって濃青色沈殿を得た。蒸留水でよく洗浄し、真空デシケータ中で乾燥させた。



この沈殿を合成顔料 II とした。

以前では、室温で合成を行っていたが、その後のXRD測定で得られた青色沈殿の結晶性がかなり低いことが明らかとなった。そのため、試薬水溶液を60℃に加熱した後に混合し、混合溶液を60℃に加熱しながら攪拌を続けるように合成法を改良した。これにより、結晶性の高い沈殿が生成した。特に、合成顔料 I については、SN比に優れバックグラウンド強度の低い良好なXRDパターンを得ることができた。



図1 奈良絵本挿絵「平家物語 忠度都落」

2. 3. 石黄について

青色と同様に黄色の色材も、時代および地域によって多種多様な顔料・染料が使用されてきた。また、主に使用される流行の色材が、比較的短い期間で入れ替わっている。そのため、奈良絵本や浮世絵で使用されている黄色色材を特定することは重要である。

江戸後期（天保1830年以降）に製作された浮世絵では、当時のヨー

ロッパと同様に砒素系顔料である石黄（雄黄、 As_2S_3 ）がよく使用されていることが報告されている。それまでは、植物由来の藤黄またはウコンが使われていた。また、石黄と適当な青色色材を混合して、緑色部分の彩色が行われている。石黄は、鉍物の orpiment を粉碎し美しいレモン色の顔料として製造された。その後、日本においても人工の石黄^{22,23)}が生産されるようになり1850年頃より広く普及したが、その毒性のため現在では使用されていない。天然の石黄は、赤色を呈する鶏冠石(As_4S_4)と混ぜて産出されることがある。

2. 4. 測定対象の奈良絵本と浮世絵

本研究で対象とした奈良絵本挿絵1点の画像および題目などのデータを図1に、浮世絵6点のデータを図2に示す。なお、奈良絵本挿絵と浮世絵は、思文閣出版（京都）または原書房（東京）より購入した。

「平家物語 忠度都落」は延宝（1673～1681）頃の製作とされている。多くの色材が使われており、細部にまで描かれ、品位がかなり高いと鑑定されている。畳が緑色に、殿上の武士の衣装が青色に彩色されている。これらを測定ポイントとし、XGTによる点分析を行った。

「五十三次名所図会 桑名 七里の渡船」(A)は1855年頃の製作とされている。空と海がグラデーションのある青色に彩色されている。「駕昇権三」(B)は江戸末期（1853～1863年）に製作され、床の間の壁の一部が青色に彩色されている。「獅子王二和賀全盛遊」(C)は1872年頃に製作され、獅子頭が濃い青と薄い青に分けて彩色されている。役者絵である「八重桜才三坂東三津五郎」(D)、「御所の五郎 蔵中村芝翫」(E)、「春霞大江戸達引鐘馗半兵衛坂東彦三郎」(F)は、3枚続きの絵となっておりどれも1866年に描かれたものとされており、役者の衣裳や刀の柄の部分が青色および緑色に彩色されている。これらの青色および緑色彩色部分を測定ポイントとし、XGTによる点分析と面分析を行った。また、奈良絵本挿絵では顔料の一部を採取し、浮世絵では絵の一部を切り取り、それぞれのXPSスペクトルおよびUV-vis反射スペクトルを測定した。



図2 浮世絵 「五十三次名所図会 桑名 七里の渡船」(A)、「駕昇権三」(B)、「獅子王二和賀全盛遊」(C)、「八重桜才三坂東三津五郎」(D)、「御所の五郎 蔵中村芝翫」(E)、「春霞大江戸達引鐘馗半兵衛坂東彦三郎」(F)

2. 5. 分析法

考古試料の科学分析では使用された例がほとんどない XPS 法を奈良絵本・浮世絵に使用された顔料の分析に適用した。XPS スペクトル測定には、アルバック・ファイ製 X 線光電子分光装置 ESCA-1600R を用いた。合成顔料については、メノウ製乳鉢により粉碎した後、導電性両面テープによりステンレス製の試料ホルダーに圧着して固定した。奈良絵本挿絵に用いられた顔料では、導電性両面テープの片面を圧着させて顔料の一部を移動させた。浮世絵では、小面積を切り取り、そのまま導電性両面テープを用いてサンプルホルダーに固定した。X 線源として $Mg-K_{\alpha}$ (1253.6 eV, 15 kV, 27 mA) を用いて、室温にて 1×10^{-6} Pa 以下の高真空下で、C(1s), N(1s), O(1s) および顔料成分の元素の電子軌道のエネルギー範囲を、またそれらの他に VB (Valence Band, 価電子帯) 領域のスペクトル



図3 XGT 点分析 測定ポイント

を測定した。C(1s) XPS スペクトルでは2本のピークが現れ、高強度の有機炭素由来のそれを285.00 eVに設定することにより帯電補正を行った。XGT スペクトルは、HORIBA 製 XGT-5000を用いて測定した。X 線源は Rh- K_{α} 線 (50 kV, 1.0 mA) であり、点分析における測定時間を100 s (微量元素の測定の場合は1000 s) とした。また、面分析では、面積に応じて設定される

最小測定時間の25倍以上の時間をかけ、できるだけコントラストの高い元素分布データが得られるような測定条件にした。XRD 測定には、Rigaku 製 RINT-2000を用い、X 線源は Cu- K_{α} 線 (40 kV, 100 mA) である。試料粉末をメノウ製乳鉢により粉碎しガラス製セルに表面が平滑になるように充填した。測定範囲は、散乱角 (2θ) として10~60°に設定した。UV-vis 反射スペクトルについては、HORIBA 製 UV-vis3100を用い、固体試料用の積分球反射付属装置 ISR-260を取り付け、可視部領域を中心に固体試料の反射率 (%) を測定した。市販顔料および合成顔料については、ろ紙に適量の粉末試料を広げて固着させ測定用試料とし、ろ紙を対照にした。なお、奈良絵本挿絵および浮世絵の測定には、XPS スペクトル用の試料をそのまま用いた。

3. 結果と考察

3. 1. XGT による点分析と FP 法による定量

奈良絵本「平家物語 忠度都落」について、図3に示したように青色で彩色された武士衣裳と緑色で彩色された畳のポイントで点分析を行った。これら2つの XGT スペクトルを図4に示す。青色彩

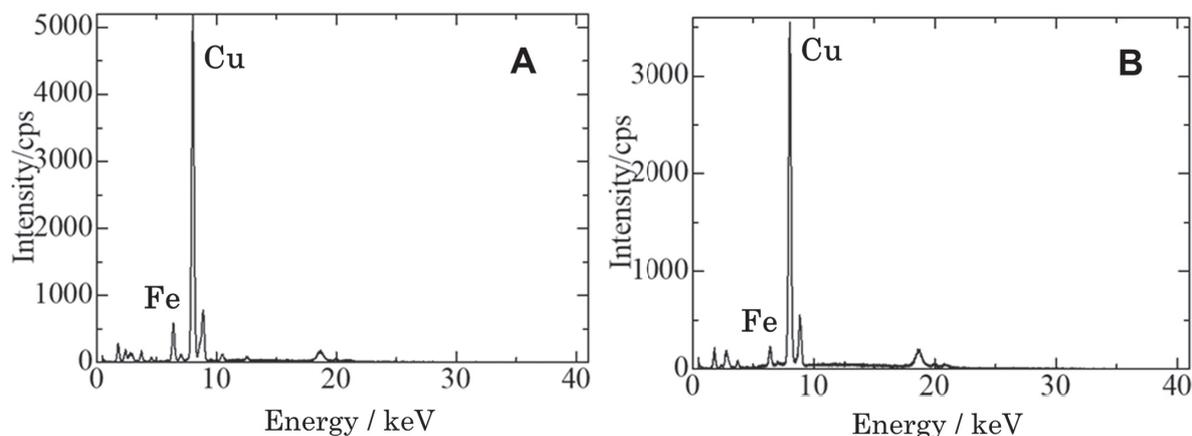


図4 奈良絵本挿絵の XGT スペクトル A：青色彩色部分、B：緑色彩色部分

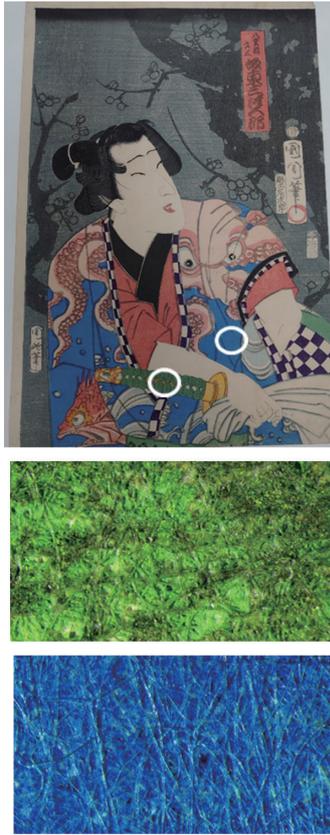


図5 浮世絵のXGT測定ポイントと光学顕微鏡観察画像

色部分では、8.04および8.91 keVにCuK_αとK_β線による非常に高強度のピークが観測された。それ以外には、1.74, 2.31, 3.69, 6.40, 7.06 keVにそれぞれSi-K_α, S-K_α, Ca-K_α, Fe-K_α, Fe-K_β線による弱いピークが現れている。装置に内蔵されているFP (Fundamental Parameter) 法によって算出された質量濃度 (%) の値は、Si: 32.09, S: 4.23, Ca: 6.35, Fe: 4.23, Cu: 53.09であり、銅系顔料 (アズライト) のCu以外は紙本体由来の元素と考えられる。一方、緑色彩色部分では、同様にCu-K_αとK_β線による非常に高強度のピークが観測された。それ以外には、Si-K_α, S-K_α, K-K_α (3.31 keV), Ca-K_α, Fe-K_α, Fe-K_β線による弱いピークが現れている。質量濃度 (%) の値は、Si: 35.55, S: 1.46, K: 0.26, Ca: 5.07, Fe: 2.33, Cu: 53.77であり、こちらも銅系顔料 (マラカイト) のCu以外は紙本体由来の元素と考えられる。これらより、XGT スペクトルでは銅系顔料のアズライトとマラカイトの区別はできないことがわかる。さらに、XPS スペクトルにおいても、Cu(2p) XPS ピークの位置と形状はほぼ同一であり、これの化学結合状態が非常に似ていることが明らかとなった。ただ、XPS スペクトルと同時に観測されるオージェ電子スペクトル (AES) のデータを利用すると、双方の顔料の違いを示すことができる。

浮世絵「八重桜才三坂東三津五郎」の青色彩色部分と緑色彩色部分を倍率500倍で観察した光学顕微鏡画像を図5に、それらの測定ポイントにおけるXGTスペクトルを図6に一例として示す。奈良絵本挿絵の場合に比べ、全体的にピーク強度が低く、また多くのピークが現れている。このことは、浮世絵は木版印刷のために使われている色材の量が少ないことに原因がある。色材由来のピークだけでなく、紙本体 (セルロース繊維を取り出すために用いる草木灰成分のK、製紙の際に用いた水に含まれるFe、紙の表面処理剤の成分のCaおよびS) 由来のピークも明瞭に現れ、それらの相対強

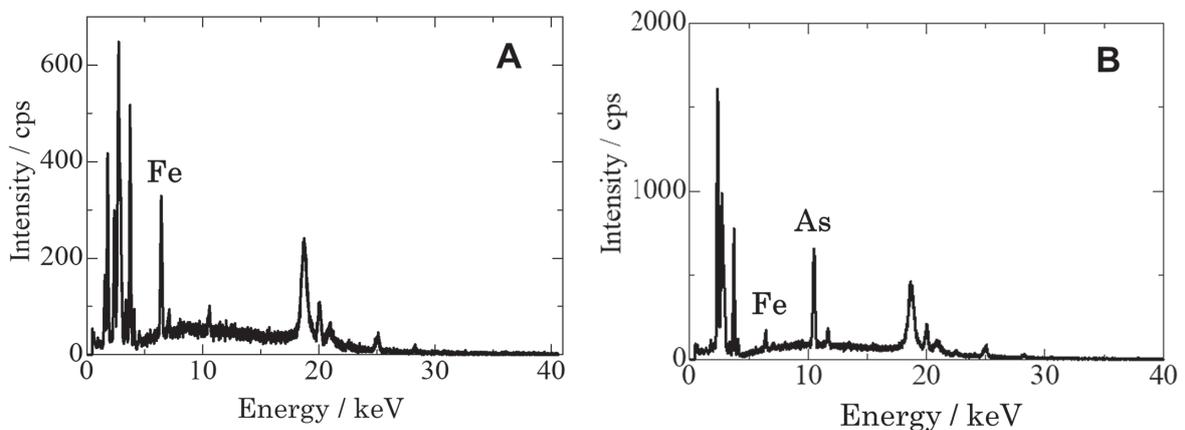


図6 浮世絵のXGTスペクトル A: 青色彩色部分、B: 緑色彩色部分

表 1 浮世絵の XGT 定量結果

	作品名 (測定ポイント、色)	XGT 定量結果					存在比	
		S	K	Ca	Fe	As	Fe / Ca	As / Ca
青色系彩色部分 青、紫	八重桜才三坂東三津五郎 (衣裳、青)	13.68	5.87	31.43	8.10	0.58	0.258	0.018
	春霞大江戸連引鐘廻半兵衛坂東彦三郎 (刀柄巻、紫)	13.16	6.39	19.66	2.31	0.22	0.117	0.011
	御所の五郎蔵中村芝翫 (衣裳、薄い青)	12.13	3.41	28.27	1.08	-	0.038	-
	五十三次名所図会 小田原 海岸漁舎 (海岸、青)	8.65	5.84	15.22	43.58	-	2.863	-
	獅子王二和賀全盛遊 (獅子舞の面、濃い青)	12.72	8.47	32.21	45.59	-	1.415	-
	獅子王二和賀全盛遊 (獅子舞の面、薄い青)	8.04	-	70.01	5.34	-	0.076	-
	寛昇権三 (床の間壁、青)	25.66	-	18.80	1.64	-	0.087	-
緑色彩色部分	八重桜才三坂東三津五郎 (刀柄巻、緑)	34.57	1.37	4.36	0.63	3.2	0.144	0.734
	春霞大江戸連引鐘廻半兵衛坂東彦三郎 (衣裳襟、緑)	26.71	1.63	12.45	0.51	1.47	0.041	0.118
	御所の五郎蔵中村芝翫 (衣裳帯、緑)	31.19	1.11	6.60	0.54	2.24	0.081	0.339

度が増加する結果となる。浮世絵役者衣裳の青色彩色部分では、X線源からの Rh-L_a線 (2.07 keV) を除き低エネルギー側より 2.31, 3.31, 3.69, 6.40, 7.06, 10.53 keV に、それぞれ S-K_a, K-K_a, Ca-K_a, Fe-K_a, Fe-K_β, As-K_a線によるピークが認められる。最も高強度のピークは Ca-K_aであり、続いては FeK_aである。質量濃度 (%) の値は、S: 13.68, K: 5.87, Ca: 31.43, Fe: 8.10, As: 0.58 である。紙本体 (彩色されていない部分) で観測される Fe よりも高強度のピークが観測され、Fe の質量濃度 (%) の値も比較的大きいことから、色材としては PB が使用されていると考えられる。一方、刀の柄巻の緑色彩色部分では、低エネルギー側より 2.31, 3.31, 3.69, 6.40, 10.53, 11.73 keV に、それぞれ S-K_a, K-K_a, Ca-K_a, Fe-K_a, As-K_a, As-K_β線によるピークが認められる。最も高強度のピークは As-K_aであり、続いては Ca-K_aである。質量濃度 (%) の値は、S: 33.57, K: 1.37, Ca: 4.36, Fe: 0.63, As: 3.20 である。浮世絵においては奈良絵本とは異なり、緑色は青と黄の2色の混色によってつくられることが多い。青色色材は、時代による大きな変遷があり、主に初期は露草、中期は藍、そして後期になって PB に代わっている。同じ絵の青色彩色部分に PB が使用されていることから、緑色彩色部分には、PB と黄色顔料としての石黄 (As₂S₃) が混合されている可能性が高い。ここで、As に対して Fe の存在量が小さいのは、石黄に比べて PB の着色力 (隠ぺい力) が非常に高いからである。石黄の着色力は低く、緑を表現するためにはその割合を Fe に対し 3~5 倍高くして使用されていることがわかる。

浮世絵の青色・紫色 (赤色染料との混色)・緑色彩色部分の XGT 定量結果 (S, K, Ca, Fe, As) と紙由来の Ca に対する存在比 (Fe/Ca, As/Ca) についてまとめたデータを表 1 に示す。紫色を含む青色彩色部分では、「五十三次名所図会 桑名 七里の渡船」の空と海、「獅子王二和賀全盛遊」獅子頭の濃い青色部分、「八重桜才三坂東三津五郎」衣裳が PB で彩色されていると判断できる。こ

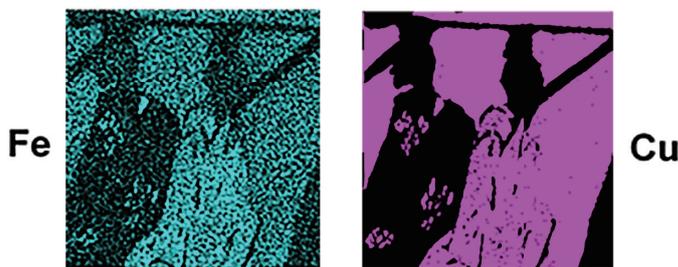
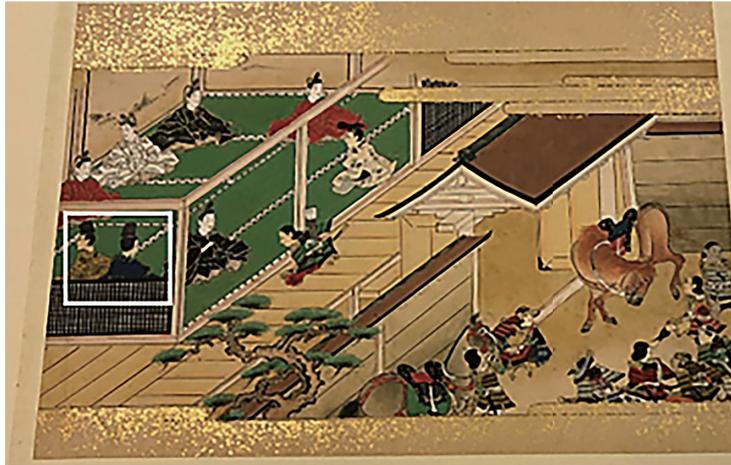


図7 奈良絵本挿絵の XGT 面分析の測定範囲と測定結果 (Fe, Cu)

のであろう。このことは、面分析による Fe の二次元分布からも確認することができている。それぞれの As と Fe の存在比を算出すると、 $As / Fe = 5.08, 2.88, 4.15$ となり、いずれも石黄の濃度が高いことがわかる。

3. 2. XGT による面分析

奈良絵本挿絵における面分析の結果を図7に示す。測定範囲には、青色の武士の衣装と緑色の畳が含まれている。右側の武士衣裳全体、左側の武士衣裳の一部および畳の緑彩色部分に Cu が高濃度に分布していることがわかる。また、Fe と Cu の分布が完全に重なっており、このことはここで使用されている銅系顔料（アズライトとマラカイト）に不純物として一定量の鉄化合物が含まれていることを示唆している。Cu の分布をよく観察すると、武士衣裳が絵で見えている範囲よりも下の部分まで描かれていることがわかる。武士衣裳を描いた後に、半部を XGT では検出できない墨で描き加えたと考えられる。

浮世絵「八重桜才三坂東三津五郎」の青色に彩色された衣装および緑色に彩色された刀の柄巻の周辺の面分析の結果を図8に示す。刀の柄巻部分に As と S が高強度で分布していることがわかり、この緑色彩色部分に黄色顔料の石黄 (As_2S_3) が用いられていることを示している。衣裳の青色彩色部分には、Fe と K が明瞭に分布している。Fe と K の分布が一致していることより、 K^+ イオンを含む PB ($KFe^{\text{III}}[Fe^{\text{II}}(CN)_6]$) が使用されていると考えられる。また、強度が弱いものの、刀の柄巻の部分に Fe の分布が認められ、PB と石黄が混合されている可能性が高い。刀の鍔の黄色司式部分には As およ

れらは、XGT スペクトルにおいていずれも Fe による強いピークが現れている。ここで、紙由来の Ca の質量濃度 (%) を基準とし Fe/Ca 比を求めたところ、PB によって彩色されている青色部分はいずれも 0.25 以上の値を示した。「獅子王二和賀全盛遊」獅子頭の薄い青色部分を含めそれ以外の浮世絵では、藍などの染料が使われている可能性を否定できない。一方、緑色彩色部分では、いずれも S と As による強いピークが観測されている。これにより、黄色顔料の石黄が使用されていると判断できる。Fe の質量濃度 (%) が低いものの、やはり PB と石黄の混色によって緑色が表現されている

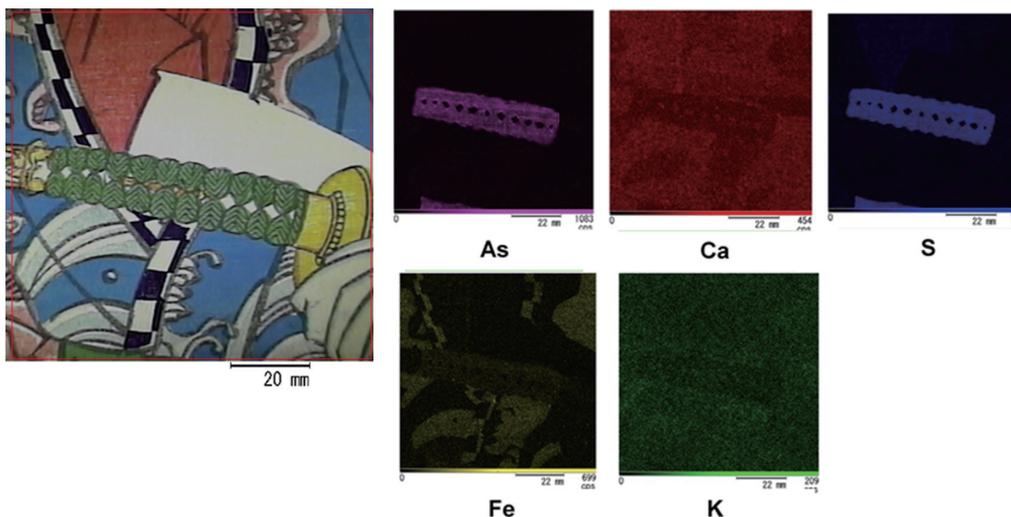


図8 浮世絵の XGT 面分析の測定範囲と測定結果 (As, Ca, S, Fe, K)

びSの分布は認められず、ここには黄色の染料が使用されていると判断できる。このように点分析(FP法による定量)だけでなく、面分析を併用することにより、奈良絵本挿絵および浮世絵に用いられた顔料の特定を行うことができる。また、面分析の元素分布の結果より、広い範囲に青色または緑色の顔料を塗布した後に、その上から墨で黒色を加えるなど描写方法を明らかにすることもできる。

3. 3. XPS スペクトル

大気下で測定する XGT スペクトルでは軽元素である C, N, O に関する情報を得ることができないのに対し、高真空中で測定する XPS スペクトルでは、C(1s), N(1s), O(1s) XPS スペクトルを得ることができる。その他、顔料構成元素である K, S, Cu, Fe, As などの元素についての情報を同時に得ることができる。ここで、市販品の PB および合成顔料 I・II と比較するため、PB が使用



図9 浮世絵の採取ポイント

されている浮世絵から切り取った紙片の XPS スペクトルを測定した。浮世絵および採取した紙片の画像を図9に、その XPS スペクトルを図10に示す。C(1s), N(1s), Fe(2p) XPS スペクトルにおいて、それぞれ良好で解析可能なスペクトルが得られ、構成原子によるピークが明瞭に認められる。PBのシアニド配位子 $C \equiv N$ のCのピーク(このピークを用いて帯電補正)が285 eVに、 $C \equiv N$ のNのピークが398 eVに現れている。N(1s) XPS スペクトルにもう一つのピークが400 eVに観測されたが、これは膠(動物の皮膚や骨から熱抽出されたタンパク質、顔料の接着剤・分散剤として使用)由来であると考えられる。Fe(2p) XPS スペクトルでは、O KLL オージェ電子(酸素原子の三電子が関与)による強いピークが存

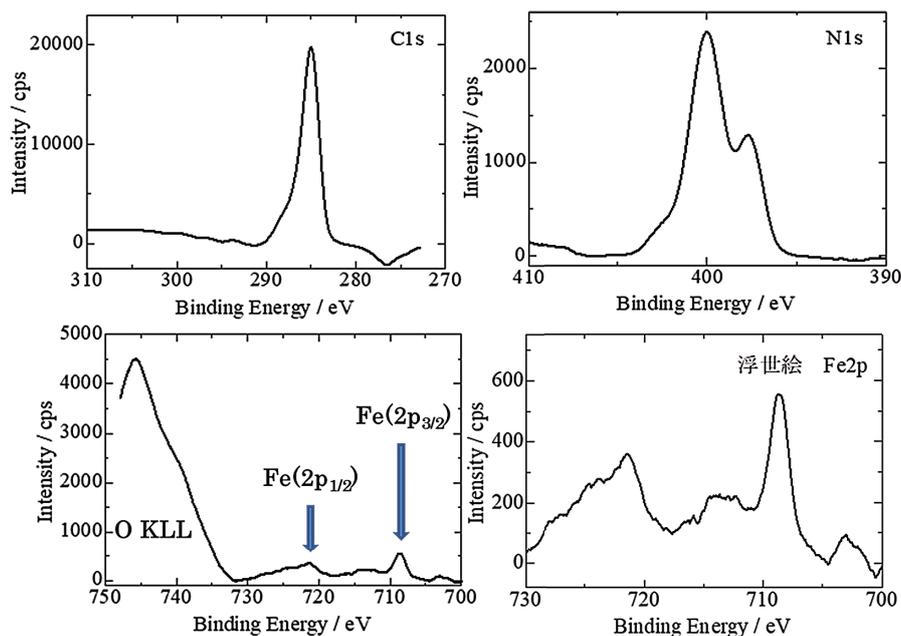


図10 浮世絵の C(1s), N(1s), Fe(2p) XPS スペクトル

在しているが、Fe によるピークも確認できる。Fe によるピークが、708, 722 eV に現れており、3 価の酸化鉄 Fe_2O_3 に比べ約 3 eV 低エネルギー側である。これはかなり大きいシフトであり、鉄原子上の電子密度が非常に高いことを示唆している。浮世絵で観測された PB は、K を含まない市販品よりも K を含む合成顔料 I・II により近いと判断できる。

3. 4. UV-vis 反射スペクトル

浮世絵から切り取った紙片の UV-vis 反射スペクトルを図11に示す。典型的な青色色材のスペクトルが得られ、染料の青花、藍とは異なっていることがわかった。ピーク位置は、市販品および合成顔料に比べて長波長側にシフトしている。この違いは、膠添加によるものか、経年による劣化（変色）

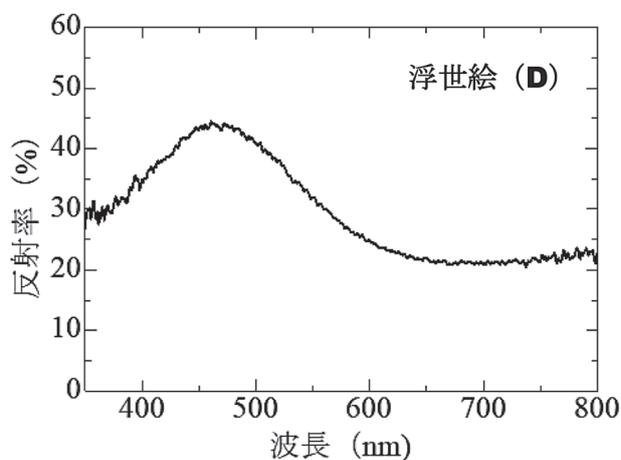


図11 浮世絵の UV-vis 反射スペクトル

によるものかはわからない。可視光のスペクトルにおけるエネルギー分解能がかなり高いために変化が認められたのに対し、エネルギー分解能がそれほど高くない XGT および XPS スペクトルでは大きな違いが認められなかったと考えられる。そもそも浮世絵に用いられた PB の K 含量が不明である。今後、紙本体の K 含量を正確に求めることができれば、評価が可能となるであろう。

3. 5. 合成顔料および市販品の科学分析

市販品の PB および反応条件を変えて合成

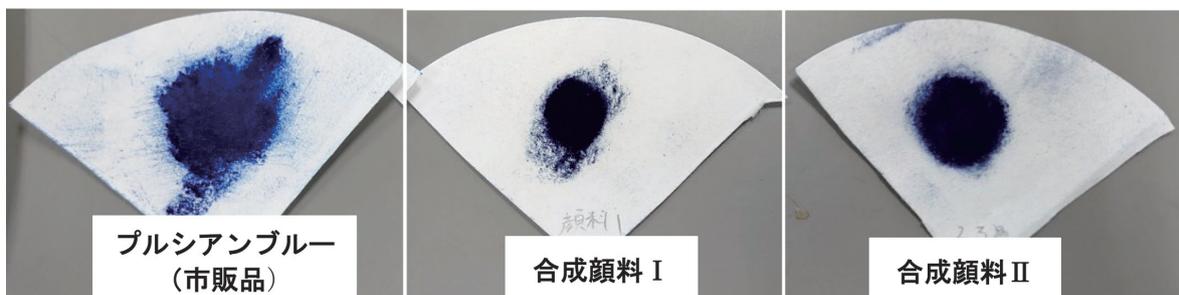


図12 UV-vis 反射スペクトル用の測定試料

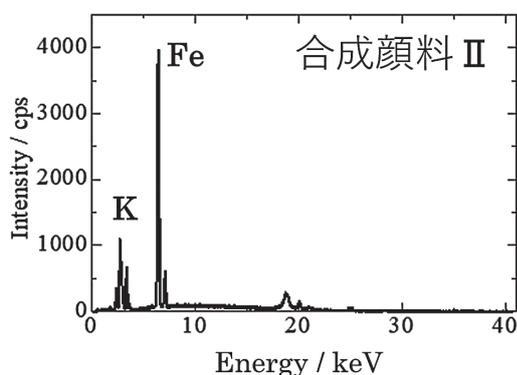


図13 合成顔料 II の XGT スペクトル

した合成顔料 I、合成顔料 II をそれぞれろ紙に圧着して作成した UV-vis 反射スペクトル用の測定試料の写真を図12に示す。市販品と比較して、合成した顔料はどちらも暗青色となっており、色調が異なっている。

3. 5. 1. XGT スペクトル

合成顔料 II の XGT スペクトルを図13に示す。6.40, 7.06 keV に FeK_{α} と K_{β} 線による高強度のピークが現れている。また、3.31 keV に $K-K_{\alpha}$ によるピークが観測され、かなりの量の K が存在していることがわかる。

FP 法による定量を行ったところ、質量濃度 (%) の値は K : 22.46, Fe : 42.11である。また、合成顔料 I における質量濃度 (%) の値は K : 11.65, Fe : 53.91である。市販品の PB からは K が検出されなかった。このことは、K を全く含まない試料と、K を10~20%程度含む試料が得られたことを示唆しており、プルシアンブルーの結晶構造・電子状態・色調へおよぼす K の影響を定量的に検討することが可能となった。

3. 5. 2. XRD 分析

市販品 PB および合成顔料 I・II の XRD 分析結果を図14に示す。これより、市販品の結晶性が非常に高いのに対し、合成顔料はいずれも結晶性が低下していることがわかる。ただし、反応中に加温 (60℃) を続けたことにより以前に合成した試料よりも結晶性は大きく向上している。また、最も結

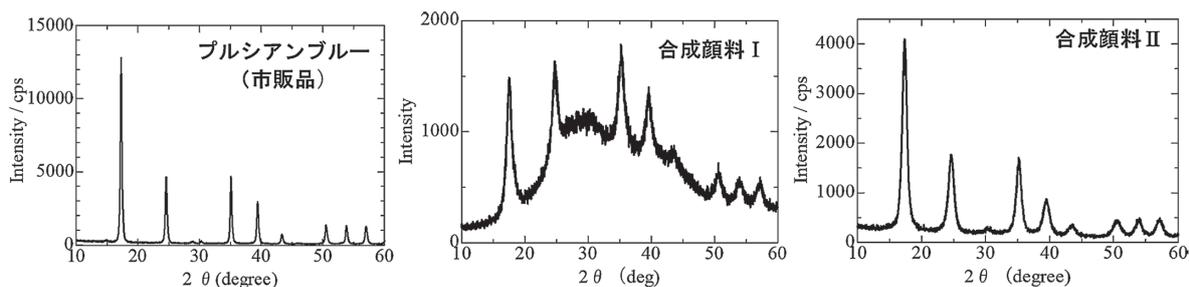


図14 市販品および合成顔料 I・II の XRD 分析結果

化合物	散乱角 (2θ)	回折角 (θ)	面間隔 (Å)	相対強度	半値幅
市販顔料	17.30	8.65	5.122	100	0.28
	24.62	12.31	3.613	36	0.30
	35.10	17.55	2.555	37	0.32
	39.42	19.71	2.284	23	0.32
合成顔料 I	17.48	8.74	5.068	-	-
	24.72	12.36	3.598	-	-
	35.22	17.61	2.546	-	-
	39.54	19.77	2.278	-	-
合成顔料 II	17.34	8.67	5.111	100	0.90
	24.64	12.32	3.610	43	1.12
	35.00	17.50	2.562	37	1.00
	39.60	19.80	2.274	16	1.34

表 2 市販品および合成顔料 I・II の XRD 分析結果

晶性が悪い合成顔料 I においても、散乱角 (2θ) の値を正確に読み取ることができた。XRD 分析で得られた結果を表 2 にまとめた。回折ピークの位置と相対強度いずれもよく似た値となっている。この中で、最も高強度で、回折角 (θ) が 8~9° の回折ピークが最も重要であると考えられる。すなわち、この回折角は、面間隔 (d) に換算すると約 5 Å に相当する。プルシアンブルーは、Fe^{III}…C≡N…Fe^{II}を一辺とする正六面体が積みあがったジャングルジム状の構造を形成しているが、この一辺が 5 Å (モデル分子では 4.988 Å) であることと XRD データは一致している。市販品のプルシアンブルー Fe^{III}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃では、Fe^{II}と Fe^{III}の比を保ち、また電荷を中和するため、ジャングルジム状の構造から一部の Fe とシアニド配位子が抜け、代わりに水分子が入っているとされている。一方、等物質量で反応させて生成した合成顔料 I と合成顔料 II (KFe^{II}[Fe^{III}(CN)₆]) においては、Fe^{II}と Fe^{III}が 1 : 1 の比で存在しており、電荷を中和するための K⁺イオンが正六面体の中央に存在している。K⁺イオンの存在によって正六面体の一辺がわずかに短くなっていることは、辺同士の電荷の反発を小さくし、Fe^{III}…C≡N…Fe^{II}において点線で示した配位結合をわずかに強くすると考えられる。これが、色調にも影響をおよぼすことは十分に予想できる。現在、これらのことについては、分子軌道計算法による検討を始めており、PB の電子状態が明らかになりつつある。K の存在が青色顔料の色調へおよぼす影響をさらに検討する予定にしている。

3. 5. 3. UV-vis 反射スペクトル

市販品の PB、合成顔料 I、合成顔料 II および「八重桜才三坂東三津五郎」青色衣装部分の UV-vis 反射スペクトルを図 15 に示す。いずれも 400~500 nm に 1 つの幅広いピークがあり、青色顔料の

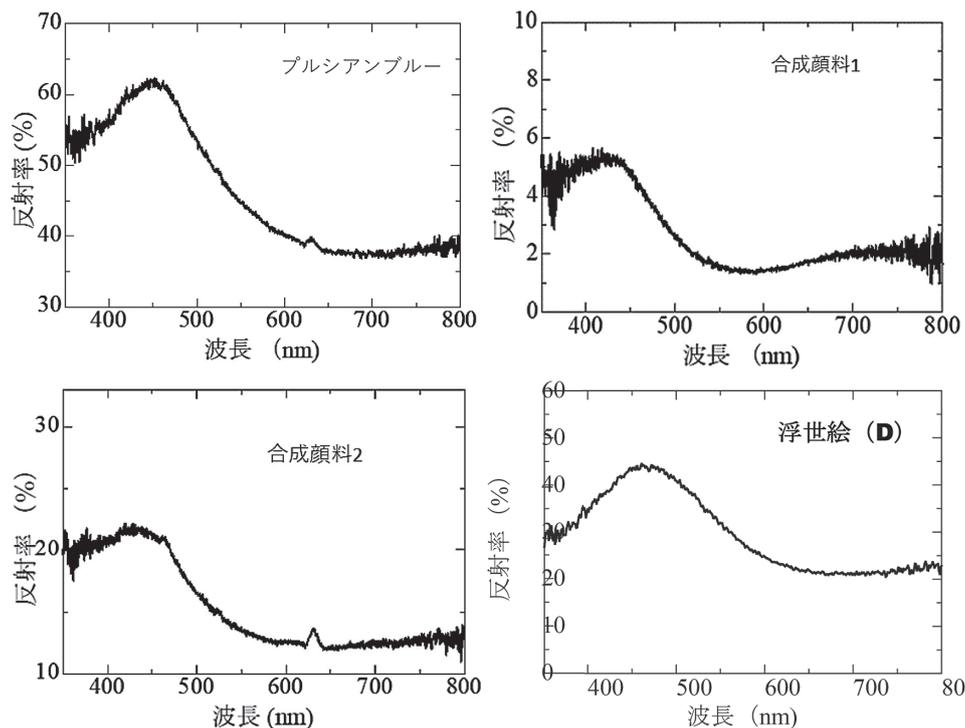


図15 市販品、合成顔料 I・II、浮世絵の UV-vis 反射スペクトル

典型的なスペクトルの特徴が現れている。合成顔料は互いによく似ており、反射率の値も他の2つよりも低い値となっている。これは、合成顔料が暗青色であることと関係がある。それに対し、明るい青色を呈する市販品のPBと浮世絵の反射率は高い。また、ピーク位置は、合成顔料 I・II がともに430 nm 付近と最も短波長側にあり、次いで市販品のPB (448 nm)、浮世絵 (462 nm) は最も長波長側にある。このことは、まずはKの存在により色調が変化したことを示している。K⁺イオンの存在により、鉄イオンと配位子間の距離が小さくなり、相互作用の増大が予想できる。ただ、それだけでこの比較的大きいシフトは説明できないと思われる。吸収スペクトル(吸光度表示)からは、500 nm 付近からの吸収帯の立ち上がり、市販品のPB、合成顔料 I と合成顔料 II は互いによく似ているのに対し、浮世絵のみがそれらより50 nm 程度とかなり大きく長波長側にシフトしている。顔料の色調において、浮世絵の彩色の際に用いた膠の影響と製作されてから100年以上経過したことによる変化も考慮する必要がある。

3. 5. 4. XPS スペクトル

市販品のPB、合成顔料 I および合成顔料 II の Fe(2p), VB XPS スペクトルを図16に示す。Fe(2p) XPS スペクトルでは、それぞれ709 eV 付近に Fe(2p_{3/2}) による、722 eV 付近に Fe(2p_{1/2}) による2つの高強度のメインピークが現れている。また、それらより高エネルギー側に低強度のサテライトピークが認められる。メインピークの位置とサテライトピーク強度より、試料中の鉄の電子状態を評価することができ、3つの試料は概ね類似した電子状態にあることが明らかとなった。しかし、これらはわずかに異なっている。Kが存在する合成顔料 I と合成顔料 II は非常によく似たスペクトルである

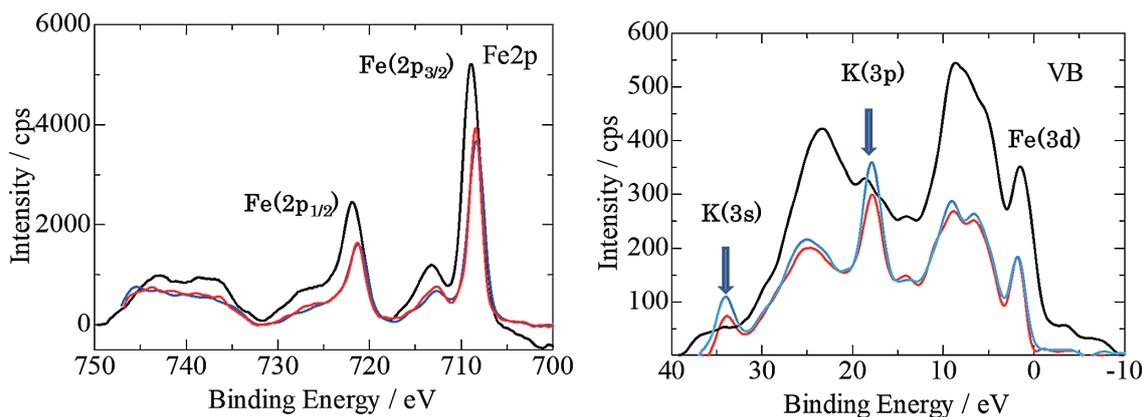


図16 市販品および合成顔料 I・II の Fe(2p), VB XPS スペクトル
 黒：市販品、赤：合成顔料 I、青：合成顔料 II

のに対し、K が存在しない PB は2つのピークの位置が709.0, 722.0 eV にあり、K を含む合成顔料 I・II に比べおよそ0.6 eV も高エネルギー側にシフトしている。このことから、K が存在することによって、Fe-C および Fe-N 間の配位結合が強くなり、鉄イオン上の電子密度が増加していることがわかる。一方、VB XPS スペクトルでは、Fe(3d) XPS ピークが最も低エネルギー側 (2 eV 付近) に現れているが、3つの試料間に大きな違いは認められない。K を含む合成顔料 I・II の19および33 eV 付近に K(3p) および K(3s) によるピークが明瞭に観測されている。

浮世絵の Fe(2p) XPS スペクトルと比較したところ、メインピークの位置・半値幅およびサテライトピーク強度において市販品の PB とよく一致していた。このことから、エネルギー分解能が少し低い XPS スペクトルでは、浮世絵で使用され K が存在している PB と K が存在していない市販品の PB の Fe の電子状態 (化学結合状態) が非常に近いと評価できる。ただし、エネルギー分解能の比較的高い UV-vis 反射スペクトルでは少しの違いが認められるため、さらなる検討が必要である。将来的に K の影響の程度をさらに詳細に評価することができれば、江戸後期から明治初期にかけて浮世絵で盛んに使用された PB の製造法や流通の解明へ展開することができると思われる。

4. まとめ

青色および緑色色材に注目して、数点の奈良絵本および浮世絵の科学分析を行った。奈良絵本「平家物語」では、青色彩色部分には銅系顔料のアズライトが使用されている。それに対し、浮世絵「五十三次名所図会 桑名 七里の渡船」「駕昇権三」「八重桜才三坂東三津五郎」「御所の五郎 蔵中村芝翫」「春霞大江戸達引鐘馗半兵衛坂東彦三郎」などでは鉄系顔料のペロ藍 (プルシアンブルー、PB) が使用されている。それらに対し、浮世絵「獅子王二和賀全盛遊」の一部 (薄い青色部分) では染料が使用されている可能性が示唆された。また、奈良絵本の緑色彩色部分には銅系顔料のマラカイトが使用されているが、浮世絵の緑色彩色部分では鉄系顔料の PB とヒ素系顔料の石黄との混色によって彩色されている。奈良絵本および浮世絵で使用された色材を明らかにすることにより、それぞれの色材の特徴が活かされていることがよくわかる。PB については合成も行い、顔料中の K の有無により Fe の

化学状態 (XPS 測定)、PB の分子構造 (XRD 測定)、PB の色 (UV-vis 反射スペクトル測定) が大きく異なることを明らかにした。

参考文献

- 1) 守屋正彦 著, “すぐわかる日本の絵画” (東京美術、東京) (2002).
- 2) 東京芸術大学大学院文化財保存会日本画研究室 編, “図解 日本画の伝統と継承—素材・模写・修復—” (東京美術、東京) (2002).
- 3) 長崎盛輝 著, “色の日本史” (淡交社、京都) (1974).
- 4) 長崎盛輝 著, “色・彩飾の日本史” (淡交社、京都) (1990).
- 5) 橋本和明 監修, 顔料研究会 編, “色と顔料の世界” (三共出版, 東京) (2020).
- 6) 松本隆信, *日本文学* (日本文学協会), 26, 54 (1977).
- 7) 工藤早弓 著, “奈良絵本 上・下” (淡交社、京都) (2006).
- 8) 石川透, *藝文研究* (慶應義塾大学藝文学会), 104, 110 (2006).
- 9) 石川透, *藝文研究* (慶應義塾大学藝文学会), 113, 333 (2015).
- 10) 安村敏信 監修, “浮世絵図鑑 江戸文化の万華鏡” 別冊太陽 (平凡社、東京) (2013).
- 11) 小池満紀子, 池田美美, “広重 名所江戸百景” (講談社、東京) (2017).
- 12) 田辺昌子, “もっと知りたい浮世絵” (東京美術、東京) (2019).
- 13) 牧野健太郎, “浮世絵の解剖図鑑” (エクスナレッジ、東京) (2020).
- 14) 日吉芳朗, *化学史研究*, 23, 54 (1996).
- 15) 松井英男, 下山進, 野田裕子, *北斎研究* (東京美術、東京), 37, 1 (2005).
- 16) 下山進, 松井英男, *文化財情報学研究*, 3, 21 (2006).
- 17) S. Shimoyama, *28th International Symposium on the Conservation and Restoration of Cultural Property* (Tokyo), 127, (2006).
- 18) M. Ware, *J. Chem. Educ.*, 85, 612 (2008).
- 19) J. Bartoll, *9th International Conference on NDT of Art* (Jerusalem), 1, (2008).
- 20) 早川泰弘, 太田彩, *保存科学*, 49, 131 (2010). 吉田直人, *保存科学*, 50, 207 (2011).

受付日：2024年10月1日

受理日：2024年12月26日

龍谷大学生物多様性科学研究センターの活動紹介

山中 裕樹

龍谷大学生物多様性科学研究センター

Introduction to Recent Research Activities at the Research Center for Biodiversity Science, Ryukoku University

Hiroki Yamanaka

Research Center for Biodiversity Science, Ryukoku University

要旨

龍谷大学生物多様性科学研究センターは、環境 DNA 分析を中心技術として生物多様性保全に取り組んでいる。「びわ湖100地点環境 DNA 調査」を通じて、市民と協働し、琵琶湖の魚類分布を科学的に明らかにしている。センターの目標は、学術、産業、行政、金融、市民を結ぶ「生物多様性ステークホルダー会議」を設立し、そこから共創的にネイチャーポジティブな社会を実現することである。具体的には、生物多様性データの収集、知識共有、資源連携を推進し、生物多様性保全に貢献する。ジュゴンの再発見や、シロヒレタビラの遺伝的集団構造の解明など、センターの研究は個別の研究テーマにおいても希少種保全と生態系理解に新たな知見をもたらしている。センターには、科学的データとツールの提供、幅広いステークホルダーとの協働、科学の社会への橋渡し、実践的な解決策とビジネスモデルの開発、生物多様性保全の基準と実践のリーダーシップなどの役割が期待されている。革新的な研究、地域社会との共創、そして多様なパートナーシップを通じて、センターは生物多様性保全をエビデンスベースで進める社会基盤の構築に貢献している。

The Research Center for Biodiversity Science at Ryukoku University is dedicated to biodiversity conservation, with environmental DNA (eDNA) analysis as its core technology. The center recently collaborated with citizens to conduct the “Lake Biwa 100-Site Environmental DNA Survey” to scientifically elucidate the fish species distribution in Lake Biwa. One major goal of the center is to establish a “Biodiversity Stakeholder Meeting,” which connects academia, industry, government, finance, and the public, fostering co-creation of a nature-positive society.

Specifically, the center promotes biodiversity data collection, knowledge sharing, and resource integration to contribute to biodiversity conservation. Research, such as the rediscovery of dugongs and elucidation of the genetic population structure of a rare cyprinid fish (*Acheilognathus tabira tabira*), provides new insights applicable to conservation of rare species and understanding of ecosystems.

The center is expected to play several critical roles, including providing scientific data and tools, collaborating with a broad range of stakeholders, bridging science and society, developing practical solutions and business models, and providing leadership in biodiversity conservation standards and practices. Through innovative research, co-creation with local communities, and diverse partnerships, the center aims to contribute to building a societal foundation for evidence-based biodiversity conservation.

キーワード：ネイチャーポジティブ、生物多様性、環境 DNA 分析、ステークホルダー会議、科学的根拠に基づく保全

Keywords: nature positive, biodiversity, environmental DNA analysis, stakeholder meeting, evidence-based conservation

活動の概要

龍谷大学生物多様性科学研究センターは、生物多様性の喪失に対処するため、龍谷大学が2009年から研究開発を行ってきた環境 DNA 分析を中心低技術リソースとして使いながら、生物多様性科学かわる研究を多角的に展開している。環境 DNA 分析は、生物が水や土壌など環境中に放出した DNA を検出することで、生物多様性をモニタリングする簡便かつ迅速な調査手法である。この技術により、生物を直接捕獲する必要がなくなるため、侵襲性が低く、種の分布や多様性を効率的に把握することが可能となる。現在センターの研究プロジェクトは龍谷大学のフラッグシッププロジェクトとして展開されており、その活動は研究だけに留まらず、生物多様性保全にかかわる啓発活動や、ネイチャーポジティブ社会の具現化に向けて生物多様性にかかわるステークホルダーとの協力を含む幅広い取り組みを展開している。

センターの中心的事業である『びわ湖100地点環境 DNA 調査』『びわ湖の日チャレンジ！みんなで水を汲んでどんな魚がいるか調べよう！』、通称「びわ湖100地点環境 DNA 調査」は、科学的データに基づく生物多様性保全への取り組みを象徴するものである。毎年8月に一斉に実施されるこの調査は、2024年以降滋賀県と共同で実施されており、市民団体、企業が琵琶湖の沿岸100地点から水サンプルを収集する。この収集されたサンプルは環境 DNA 分析され、魚類の分布情報がデータ化され、琵琶湖の生物多様性の基盤情報として蓄積されている。

センターでは生物多様性保全に取り組む多様な共同プロジェクトを積極的に進めている。福井市自然史博物館との共同研究では、数十年前に収集されたタナゴ類の標本を用い、これらの絶滅危惧種の

過去の分布を明らかにし、今後の保全活動に役立てる取り組みが行われている。また、デジタル遊漁券の販売アプリケーションを主要事業とするスタートアップ企業・株式会社フィッシュパスとの連携により、「スマート環境 DNA 調査システム」の開発にも取り組んでいる。このプラットフォームは、環境 DNA の調査プロセスをシステム化し、特に漁業関係者をはじめとする幅広い利用者にとってアクセスしやすいものにするを目的としている。システムは、使いやすい環境 DNA サンプルキットとモバイルアプリを統合し、データ収集と分析を効率化することで、生態系モニタリングをより効果的で利便性の高いものを目指している。

学際的な連携にセンターは重きを置いており、「生物多様性ステークホルダー会議」を発足させるべく各種の団体や機関との議論を進めている。この会議体は多様な視点を結集し、ネイチャーポジティブの実現に向けて共同で行動を起こす場を提供することが主要な役割として期待されている。この会議は、知識の交換、保全のために活用できる資源の共有、協調的に問題解決するためのプラットフォームを確立することを目的としており、学術、産業、行政、金融、市民という幅広い関係者のネットワークを構築中である。同センターは、この会議を、生物多様性保全のための強力なシステムを創り出す共創の場と位置づけており、資金や動機、労力が社会全体の中で効果的に活用・循環することを目指している。

革新的な研究の推進、地域社会への関与、パートナーシップの育成、政策変革への提言を通じて、龍谷大学生物多様性研究センターは、滋賀県・関西圏・そして日本における生物多様性保全の場において、ネイチャーポジティブという世界的な目標の具現化に向けた社会貢献を続けている。以降、主だった活動やこれまでの成果について紹介する。

びわ湖100地点環境 DNA 調査

「びわ湖100地点環境 DNA 調査」(図1)は、龍谷大学生物多様性研究センターが2021年に開始した市民参加型の年次調査である。この調査は、7月1日の「びわ湖の日」に関連付けて毎年実施され、琵琶湖沿岸の100地点における魚類の分布を環境 DNA 分析によって調査するものである。2024年以降、このプロジェクトは滋賀県との共同開催となり、湖の生物多様性を科学的情報に基づいて理解し、エビデンスベースでの保全を展開していくための協力体制が整いつつある。

調査方法としては、NPO や企業など様々な団体と連携し、龍谷大学が提供する専用のサンプルキットを用いて水サンプルを採取する。採取されたサンプルは大学へ送られ、センターが環境 DNA 分析を実施して、水サンプルに含まれている生物由来 DNA から各地点の種構成を特定する。この手法は、生物を直接捕獲する必要がないため、従来の生物調査と比較して侵襲性が低く、効率的であるという利点を持っている。

2023年までの過去3年間で、この「びわ湖100地点環境 DNA 調査」では、合計51種(分類群)の魚類を検出することに成功している。この詳細なデータは希少種を含めた在来種、そして外来種についても含む包括的な情報を提供してくれる。この調査は、種構成の変化を長期的にモニタリングする上で重要な役割を果たしており、人間活動や環境変化が湖の生態系に与える影響を理解するための貴



図 1. 2023年度調査における調査風景

重要な基盤情報を提供するものである。

市民科学のアプローチと最先端技術を活用することで、「びわ湖100地点環境 DNA 調査」は湖の生物多様性に関する価値あるデータを生み出すだけでなく、地域社会と自然環境との深いつながりを理解する機会を提供している。この協働的な取り組みは、琵琶湖における官民学一体となった保全活動のモデルとして定着しつつあり、将来世代のための琵琶湖の持続可能な生物多様性の保全や利活用に貢献する。

生物多様性ステークホルダー会議の設立に向けて

センターは、生物多様性保全のための強固で持続可能な仕組みを構築することを目的とした「生物多様性ステークホルダー会議」の設立を進めている。この会議は大学、企業、政府機関、金融機関、市民および NPO、農業・林業・漁業従事者を含む多様なステークホルダーを集める場となることを目指している。

この多様なステークホルダー組織は、生物多様性の保全のための資金、意欲、労働力を効果的に活用し、生物多様性保全の目標達成に向けた協力的な問題解決プラットフォームとして機能することが期待されている。

このようなプラットフォームが必要とされる背景には、次のような要因がある。

1. 生物多様性データの不足

TNFD（自然関連財務情報開示タスクフォース）の報告では、企業が生物多様性への影響と依存関係を開示する必要がある。しかし、基盤となる生物多様性情報が世界的に不足しており、このデータを迅速に収集する技術も十分に発展していない。

2. 意欲の不一致

ステークホルダーごとに次のような要素に基づく意欲や認識の差が存在する。

- 地域の自然資源への直接的依存度の違い
- 保全のための投資能力の違い
- 事業規模や保全へのプレッシャーの違い

これにより、保全活動に対する意欲やその価値の認識が異なり、不均衡が生じている。

3. 保全活動の持続可能性の欠如

現行の保全活動は、企業の CSR を含めて、ボランティアや寄付に大きく依存している。長期的な資金と参加を確保するためには、より構造的な仕組みが必要である。企業においては本業のための事業資金の中で保全にかかわる経費を内部化する必要がある。

生物多様性ステークホルダー会議はこれらの課題に対処するため、以下のような中心的な役割を果たすことを目指している。

- 知識の共有：

ネイチャーポジティブやそれにかかわる TNFD 実施に関する教育や知識普及のプラットフォームを提供する。

- 資源の共有と連携：

ステークホルダーが利用・拠出可能な資源を共有し、それを効果的に活用する方法を議論する場を提供する。

- ビジネスマッチングと価値創造：

企業間の連携を促進し、ネイチャーポジティブな取り組みを通じた社会的・経済的価値の創造機会を提供する。

- 地域特化型のネイチャーポジティブロードマップの策定：

地域ごとに特化したロードマップを共有し、共創を促進する。

特に滋賀県においては、生物多様性ステークホルダー会議には次のような役割が期待される。

- ネイチャーポジティブのリーダーとしての滋賀県の確立：

経済活動の拡大とネイチャーポジティブな取り組みが相互に好循環する仕組みを創出する。この取り組みは、環境保護におけるリーダーとして滋賀県のブランド価値を高める。

- 地域をネイチャーポジティブの実践を通じて変革する：

既存の資源、解決策、支援ネットワークへのアクセスを提供することで、ステークホルダーが以下を実現できるようにする。

- 生物多様性データの収集と解析を効率化する
- TNFD のような進化する規制に適応する
- ネイチャーポジティブ目標に合致した企業を誘致する
- ネイチャーポジティブな枠組みの中で滋賀県で事業を行うことの本質的価値を示す

ネイチャーポジティブの具現化には社会全体での協調的な行動が不可欠であり、すべてのセクターからの参加と協力が必要である。現在、滋賀県内でネイチャーポジティブに関する知識の共有と協力行動を促進するための「生物多様性ステークホルダー会議」第1回シンポジウムを開催する計画を進めている。

生物多様性にかかわる個別研究紹介1：ジュゴンの存在の確認

丸山敦研究員（先端理工学部教授）の研究チームは、2024年に琉球諸島周辺の海域でジュゴンの存在を確認したとする成果を報告した¹⁾。この研究成果は『Scientific Reports』誌に発表され、2019年に死んだジュゴンが発見されて以来、この種が地域的に絶滅したとされていた近年の見解を覆すものであった。丸山研究員のチームは、地元の漁師やNHKのテレビディレクターなど様々な立場からジュゴンにかかわっているメンバーと協力し、ジュゴンの目撃情報があった地域で新鮮な糞のサンプルを収集した。これらのサンプルをDNA解析にかけることで、ジュゴンのDNA配列を特定し、この地域にジュゴンが生息している決定的な証拠を得た。

本研究では、沖縄島の久志と伊良部島の佐和田の2カ所から採取されたサンプルが解析され、複数の地域でジュゴンのDNAが確認された。丸山教授のチームは、ジュゴンの個体数、分布、遺伝的多様性を把握するために、さらなるモニタリングと研究の継続が必要であるとしている。

琉球諸島でのジュゴンの再発見は、この絶滅危惧種の日本における未来に希望をもたらすものである。この研究は、希少な海洋生物を非侵襲的にモニタリングする手法として糞由来のDNA分析が有効であることを示しており、科学者、地域社会、その他の関係者が協力して行う研究の重要性を強調するものである。丸山教授は、ジュゴンの重要な生育海域を保護するための迅速な行動の必要性と、ジュゴン保全の重要性について地域社会に教育を行う必要性も指摘している。この研究は、日本の海域におけるジュゴンの保全活動を再度活性化する景気となるものであり、将来の希少種保全活動にアカデミアが果たす役割についてのモデルとなるだろう。

生物多様性にかかわる個別研究紹介2：シロヒレタビラの遺伝的集団構造

伊藤玄研究員（先端理工学部リサーチアシスタント）は、他の研究者と共同で、絶滅危惧種であるシロヒレタビラ（*Acheilognathus tabira tabira*）の遺伝的集団構造と分布パターンに関する研究を『Nature Conservation』に発表した²⁾。この研究では、シロヒレタビラ個体から採取したミトコンドリアDNAを分析し、瀬戸内海および伊勢湾流域の10の河川を含むその自然分布域を対象とした。研究チームは、長良川、木曾川、榑田川から得られた既存のDNAデータも活用し、包括的なデータセットを構築して分析を行った。

この研究により、シロヒレタビラの集団内に3つの主要な系統が確認された。さらに、瀬戸内海の一つの系統内に5つの異なる遺伝的グループが存在することが明らかとなり、この地域における複雑な集団構造が示唆された。これらの発見に基づき、この5つのグループを別々の保全単位として扱うべきだと提案し、それぞれの遺伝的特徴と分布に応じたターゲットを絞った保全戦略の必要性を指摘

している。

また、本研究はシロヒレタビラの人為的移入に関する新たな証拠も明らかにした。この移入は、シロヒレタビラが観賞や釣りの対象として人気が高かったことが背景にあると考えられる。これらの結果は、規制のない放流が引き起こす可能性のある交雑や遺伝子浸透の負の影響を軽減するための対応をせねばならないことを強調するものである。本研究はシロヒレタビラの異なる系統の遺伝的な多様性を維持し、種の進化的潜在能力を守り、その長期的な生存を確保するために保全努力を払うべきであることを指摘している。

生物多様性にかかわる個別研究紹介3：人工改良メダカの琵琶湖での発見

伊藤玄研究員は、滋賀県内の自然水域で初めて確認された観賞用（改良型）メダカに関する報告を、琵琶湖博物館の同僚と共に発表した³⁾。この発見は、地域の在来メダカの個体群に対する潜在的な脅威を示唆しており、重要な意味を持つ。

観賞用メダカは、野生型とは異なり、選択的繁殖により様々な体色や鱗の形が作り出され、観賞魚業界で人気がある。本研究では観賞用メダカを大津市内の池、さらには琵琶湖の南湖の湖岸という野外の2地点から発見した。見つかった具体的な品種は、「青メダカ」と「青体外光メダカ」であった。これらの魚が野外で確認されたことは、意図的な放流や飼育下からの逸出の可能性を示唆している。

観賞用メダカの放流が野生のメダカ個体群に重大なリスクをもたらすと懸念を示している。これらの品種は在来メダカと交配する可能性があり、遺伝的汚染を引き起こし、野生個体群が長年にわたって発展させてきた地域適応に悪影響を与える恐れがある。この交雑は、野生メダカの適応能力を低下させ、最終的にはその長期的な生存を脅かす可能性がある。

また、本研究は興味深い観察結果を示している。収集された観賞用メダカ個体は、観賞魚業界で望ましくないとされる外形的特徴を持っていた。これにより、これらの個体は商業的価値が低かったために意図的にこれらの水域に捨てられた可能性が示唆されている。報告論文では、いかなる観賞魚も野生に放流しないよう強く警告しており、その生態的影響の大きさを理解し、責任ある飼育をすることを喚起している。

この研究は、観賞魚という身近な生物が、一旦野外に放出されれば外来種として引き起こすであろう潜在的な危険性を再認識させるものである。さらに、責任あるペットの飼育を促進し、自然生態系の微妙なバランスを危険にさらす可能性のある放出と移入を防ぐための啓発活動の重要性を指摘している。

生物多様性科学研究センターの活動に対する期待

生物多様性科学研究センターが生物多様性保全の推進において重要な役割を果たすべき、期待される点は主な期待は次の通りである。

1. 科学的データとツールの提供

環境 DNA 分析を中心とする環境観測技術とデータ解析技術を活用して、生物多様性保全のための重要な科学的データを生成・蓄積し、それを必要とするステークホルダー間で共有することが求められている。特に、データの透明性とアクセス可能性を確保する取り組みが期待されており、「琵琶湖100地点 eDNA 調査」のようなプロジェクトを通じて、科学的根拠に基づく生物多様性保全を進める役割が期待されている。

2. 幅広いステークホルダーとの協働

地域社会の参加を促進し、企業・行政・金融・市民が主体的に生物多様性保全に関与する仕組みを構築することが求められている。具体的には、生物多様性に対するリテラシーの基礎的な醸成とともに、ステークホルダーの自然環境についての所有意識や責任感を高める取り組みが期待されている。

3. 科学の社会への橋渡し

科学的知見や生物多様性の重要性を、政策立案者や企業、一般市民を含む幅広い層に分かりやすく伝えることが必要である。これにより、科学と社会の間のギャップを埋め、生物多様性保全への理解と支持を広げることが期待されている。

4. 実践的な解決策とビジネスモデルの開発

生物多様性保全を促進するための具体的なツールやビジネスモデルの開発が求められている。例えば、生物多様性に配慮した食品製品の認証制度や効果的なプロモーション戦略を導入することで、消費者の意識を高め、持続可能な消費行動を促進する役割が期待されている。

5. 生物多様性保全の基準と実践のリーダーシップ

地域および国際的なレベルで生物多様性保全の実践を駆動させるリーダーシップが求められている。知見や経験、そしてヒューマンリソースのハブとしての役割を果たし、革新的な環境モニタリングツールの開発・提供を通じて、生物多様性評価とそれに基づく実践の新たな基準やモデルを創出することが期待されている。

これらの期待を踏まえ、生物多様性科学研究センターは環境 DNA 分析の専門知識や地域社会とのネットワークを活かし、科学・政策・実践の橋渡し役として滋賀県・関西圏、そして日本全体での生物多様性保全を牽引するハブとしての発展が求められている。これまで培ってきた地元企業や行政、そして市民団体等との連携をさらなる具体的保全活動事業へと展開を進めていく。

参考文献

- 1) Ozawa, H., Yoshihama, T., Gishitomi, S., Watanabe, N., Ichikawa, K., Sato, K., Watanabe, K., Takano, K., Ochiai, Y., Yamanaka, H., & Maruyama, A. (2024). Fecal DNA analysis coupled with the sighting records re-expanded a known distribution of dugongs in Ryukyu Islands after half a century. *Scientific Reports*, 14(1), 7957.

- 2) Ito, G., Koyama, N., Noguchi, R., Tabata, R., Kawase, S., Kitamura, J. I., & Koya, Y. (2024). Phylogeography and genetic population structure of the endangered bitterling *Acheilognathus tabira tabira* Jordan & Thompson, 1914 (Cyprinidae) in western Honshu, Japan, inferred from mitochondrial DNA sequences. *Nature Conservation*, 56, 19–36.
- 3) 伊藤玄, 大場貴保, 堀江真子, & 川瀬成吾 (2024). 滋賀県の野外水域から初めて確認された体外光メダカなどの観賞魚メダカ. *淡海生物*, 6 (速報版).

受付日：2025年1月20日

オリゴフェノールを原料とした高性能ポリベンゾオキサジン熱硬化性樹脂

河内 岳大

龍谷大学先端理工学部

龍谷大学革新的材料・プロセス研究センター

High performance polybenzoxazine from oligonuclear phenolic compound

Takehiro Kawauchi

Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University

Innovative Materials and Processing Research Center, Ryukoku University

要旨

ポリベンゾオキサジンは、フェノール、アミン、ホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒド）から合成されるベンゾオキサジンの開環重合により得られ、その化学構造からフェノール樹脂の一種とみなされる熱硬化性樹脂である。高耐熱性などの従来フェノール樹脂の特徴だけでなく、低吸水性や低誘電特性など、従来のフェノール樹脂には見られない性質も有しており、電子絶縁材料、接着剤、FRP のマトリックス樹脂、精密機械部品などとして用途展開されている。しかしながら欠点もあり、一般的な熱硬化性樹脂と同様脆く、強靱化が課題となっている。また、代表的なポリベンゾオキサジンは、ガラス転移温度、熱分解温度、残炭率のいずれも高いものの、より広範な利用のためにさらなる向上が望まれている。本稿では、ポリベンゾオキサジンの合成と物性について概説した後、エポキシ硬化剤として工業的に使用されているオリゴフェノールをベースとした高耐熱かつ強靱化したポリベンゾオキサジンに関する我々の最近の研究について紹介する。

Polybenzoxazines obtained via thermally accelerated ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazine monomers synthesized from phenols, amines, and formaldehyde (or paraformaldehyde) are categorized as phenolic resins based on their chemical structures. Polybenzoxazines possess not only the beneficial properties of conventional phenolic resins such as high thermal properties but also other properties not found in conventional phenolic resins such as low water absorption and good dielectric properties. Owing to these outstanding characteristics,

polybenzoxazine resins can be used in various applications, such as rigid printed circuit boards, matrix resins for fiber-reinforced plastics, and high-performance adhesives. However, polybenzoxazines are brittle, which is a common problem for thermoset resins. Moreover, although typical polybenzoxazines possess excellent thermal properties, such as a high glass transition temperature, degradation temperature, and char yield, further improvement in these properties is desired for their employment in various fields. In this article, the synthesis and properties of polybenzoxazine are outlined, followed by a review of recent developments in our research on high-performance polybenzoxazine based on an oligophenol, which is industrially used as an epoxy curing agent.

キーワード：熱硬化性樹脂， ネットワークポリマー， フェノール樹脂

Keywords: thermosetting resin, network polymer, phenolic resin

1. はじめに～ポリベンゾオキサジン熱硬化性樹脂とは～

高分子材料である合成樹脂（一般にプラスチックと総称される）は、加工性及び用途の観点から熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に大別される。加熱するとやわらかくなり、冷却すると再び硬くなるものが熱可塑性樹脂であり、ビニール袋などとして利用されるポリエチレンなどが含まれる。一方、加熱前は液状または粉末状のため成形可能で、加熱すると分子間に立体網目状（ネットワーク）構造を形成して硬化し、不溶・不融となって再成形できないものが熱硬化性樹脂である。例えば、フェノール樹脂は熱硬化性樹脂であり、鍋やフライパンの取手部分（黒色のプラスチック）に使用されている。熱硬化性樹脂は再成形できないものの、強固なネットワーク構造をもつことから耐熱性や機械的強度、耐薬品性に優れたものが多い。本稿で述べるポリベンゾオキサジンは、この熱硬化性樹脂にあたる。

1,3-ベンゾオキサジンの熱加速開環重合によって得られるポリベンゾオキサジンは、フェノール単位が主にマンニヒブリッジ $[-CH_2-N(R)-CH_2-]$ によって連結されたネットワークポリマーである（図1）^[1-6]。構造中にフェノール骨格を有することからフェノール樹脂の一種と分類することもできるが、その特性は一般的なフェノール樹脂の範疇には収まらない。フェノール樹脂と同様、高い熱・化学的安定性、高難燃性、低コストで合成可能などの利点を有するだけでなく、優れた寸法安定性、低吸水性、良好な誘電特性など、フェノール樹脂をはじめとした他の多くの樹脂には見られない性質も有している^[7-11]。こうした特性から、ポリベンゾオキサジンは従来のフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂などの熱硬化性樹脂の代替として、リジッドプリント配線板、繊維強化プラスチック（FRP）用マトリックス樹脂、高機能接着剤などに用途展開されている^[1-6]。しかしながら欠点もあり、課題として第一に挙げられるのは強靱性に欠けることで、これは熱硬化性樹脂に共通する問題でもある。さらに、典型的なポリベンゾオキサジンは、高いガラス転移温度（ T_g ）、分解温度（ T_d ）、残炭率などの優れた熱特性を有しているものの、様々な分野に応用するためには、これらの特性をさらに向上させる必要がある。

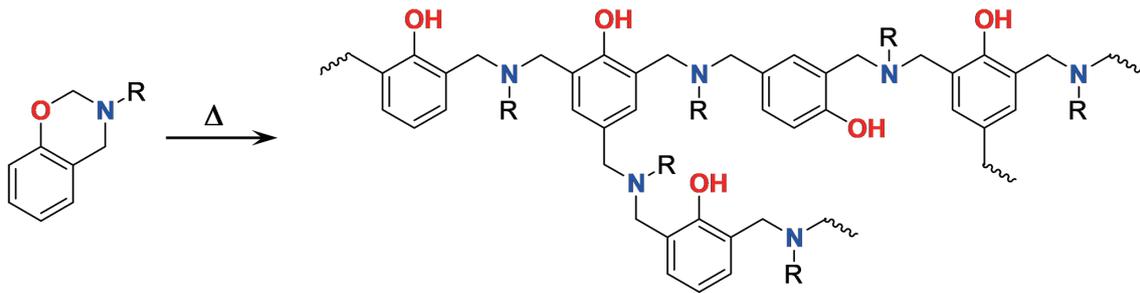


図1. ベンゾオキサジンの開環により生じるポリベンゾオキサジンの化学構造.

2. モノマー合成

ベンゾオキサジンモノマーの典型的な合成法は、フェノール、アミン、ホルムアルデヒド（またはパラホルムアルデヒド）を、溶媒またはバルク条件下で加熱するマンニッヒ型縮合である。この方法は、フェノールとアミン誘導体の膨大なプールから適切な原料を選択することで、目的に応じたベンゾオキサジンモノマーを容易にオーダーメイドできるため、広く採用されている。フェノールとアニリンの組み合わせでは、分子内に反応性ベンゾオキサジン単位を1つ持つ単官能ベンゾオキサジンモノマー、3-phenyl-3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazine が得られる(図2①)。ベンゾオキサジンの簡略名は、フェノール種を大文字で、アミン種を小文字で表し、それらをハイフンでつないで表記される。従って、フェノール (PH と略) とアニリン (a と略) からの単官能ベンゾオキサジンは、「PH-a」と表される。また、硬化物は重合体であることから、PPH-a または poly(PH-a) と表記される。

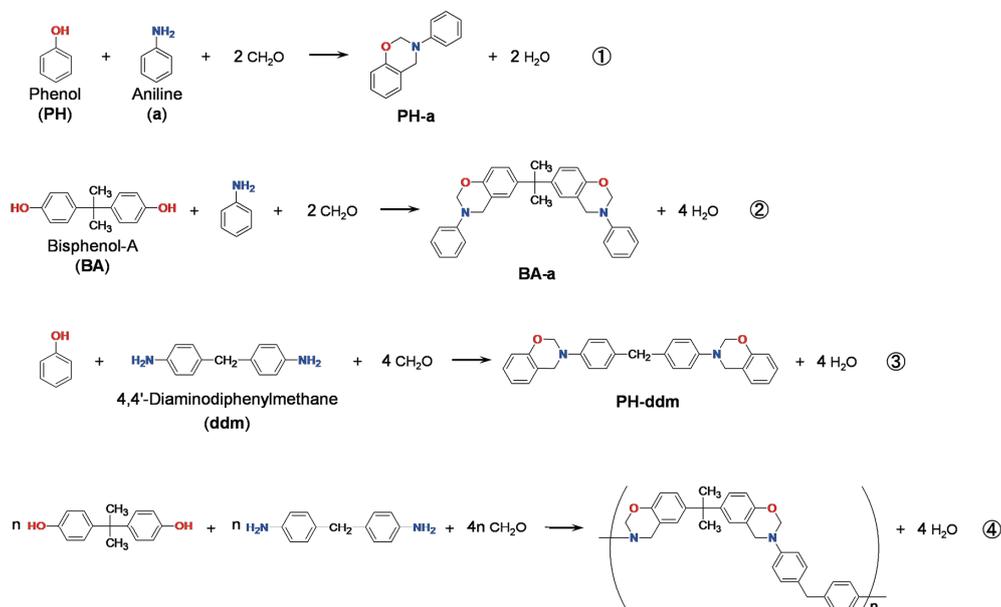


図2. フェノール、アミン、ホルムアルデヒドからのマンニッヒ縮合反応によるベンゾオキサジンの合成.

PH-a のような単官能ベンゾオキサジンから得られるポリベンゾオキサジンの T_g は、架橋反応が十分に進行しないため比較的低い。さらに、小さなモノマー単位が熱硬化過程で揮発しやすいという

欠点もある。これらの問題は、二官能性ベンゾオキサジンモノマーを使用するか、モノマー骨格に架橋性官能基を導入することで克服できる。二官能性ベンゾオキサジンモノマーは、二官能のフェノール類またはアミン類を原料として得られる (図 2 ②及び③)。代表的なベンゾオキサジンモノマーである 6,6'-(1-methylethane-1,1-diyl)bis(3,4-dihydro-3-phenyl-2H-1,3-benzoxazine) (BA-a と表記) は、ビスフェノール -A (BA)、アニリン (a)、ホルムアルデヒド (またはパラホルムアルデヒド) をジオキサシタン中で数時間加熱還流することで合成できる。ベンゾオキサジン合成にジオキサシタン等の有機溶媒を使用するのは一般的な方法であるが、BA-a は、熔融状態で $\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、1 時間未満で反応を行う無溶媒法を用いても良好な収率 (70%以上) で得られる^[12,13]。同様に、ジアミンと単官能フェノールを組み合わせると二官能ベンゾオキサジンを合成することもできる。図 2 ③に示す PH-ddm のようなジアミン型二官能性ベンゾオキサジンから得られるポリベンゾオキサジンは、熱分解時に蒸発しやすいアミン成分がネットワークに固定化されているため、ビスフェノール型よりも高い熱分解温度を示す傾向がある^[14,15]。

ビスフェノールとジアミンを組み合わせるとマンニツヒ縮合を行うと、主鎖にベンゾオキサジン単位を有するポリマーが得られる (図 2 ④)。このポリマー型ベンゾオキサジンは「高分子量ベンゾオキサジン」あるいは「主鎖型ベンゾオキサジンポリマー」と呼ばれる^[16,17]。高分子量ベンゾオキサジンから得られる熱硬化性樹脂は、BA-a のような低分子ベンゾオキサジンからの硬化物よりも優れた靱性を示すだけでなく、高い T_g と T_d を示すことが報告されている。

3. 重合機構

ベンゾオキサジンの重合は $150^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で起こり、示差走査熱量計 (DSC) 測定において発熱ピークとして観測される。例えば BA-a の DSC 曲線は、 $240^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ にピークを持つ単峰性の発熱を示す。重合温度は化学構造だけでなく、ベンゾオキサジンモノマーの純度にも強く依存する^[18]。モノマー合成に使用した溶媒が残存していると、発熱ピークは低温側に広幅化するので注意が必要である。

ベンゾオキサジンの重合メカニズムの解明は、デザインしたネットワーク構造による熱的・機械的特性のコントロールを達成するには必要不可欠であり、さらには効果的な触媒の開発にもなくてはならない情報となる。しかしながら、ポリベンゾオキサジンのネットワーク構造は、重合温度、触媒の有無、モノマーの分子構造によって大きく変化するため、その機構解明は極めて困難である。機構解明は現在も道半ばであるものの、これまでに詳細な研究が報告され、多くの事実が明らかにされている^[19-21]。図 3 は、触媒を用いない比較的高温 (180°C 以上) でのベンゾオキサジンの重合についての反応機構を示したものである。ベンゾオキサジン環の $\text{O}-\text{CH}_2$ 結合が加熱によって解離し、熱力学的に安定な中間体 (イミニウムカチオンとフェノキシアニオンからなる双性イオン中間体 (zwitterionic intermediate)) が生成する。その後、中間体は、主に O -アタックまたはアリールアタック型の求電子芳香族置換反応を経て、フェノキシ型マンニツヒ構造およびフェノール型マンニツヒ構造を形成する。 180°C 以上の高温では、フェノキシ型構造は、より熱力学的に安定なフェノール型構造に転位する。最終的に、得られたポリベンゾオキサジンネットワークはフェノール型構造が主となる。

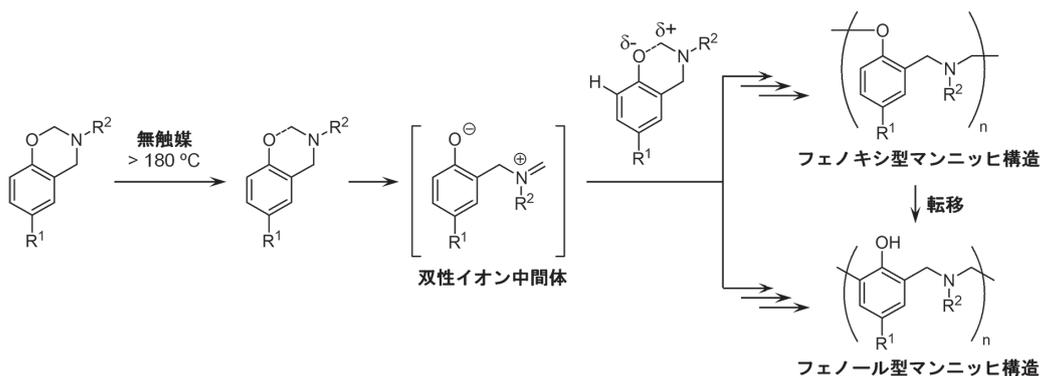


図3. 無触媒かつ高温 (>180°C) 条件におけるベンゾオキサジンの重合機構.

ベンゾオキサジンモノマーは200°C以上での熱硬化により、主にフェノール型マンニッヒ構造からなるポリベンゾオキサジンを生成する。硬化中に起こる副反応によって発生する揮発性物質の量は、一般的なフェノール樹脂に比べて少ない。さらに、このベンゾオキサジン重合系の大きな特徴は、硬化前後の体積収縮率が極めて小さいことであり、ポリベンゾオキサジンはゼロ収縮に近い材料として認知されている。低収縮材料として知られている一般的な熱硬化性樹脂でも重合中に数%の収縮・膨張が起こるが、多くのベンゾオキサジンモノマーの体積変化は±1%以内である^[22]。例えば、BA-aの重合における体積変化は僅か-0.4%である。重合時の寸法安定性が高いことは、残留応力を低減できるため、精密機器部品やFRPのマトリックス樹脂、接着剤として使用する場合に大きなメリットとなる。

4. 分子設計と複合化による耐熱性及び靱性の向上

ポリベンゾオキサジンの熱的・機械的特性を向上させるアプローチは、ベンゾオキサジンモノマーの分子設計と、他の成分との複合化の2つの方法に大別することができる^[1-6]。分子設計のアプローチとしては、アセチル基、プロパルギル基、アリル基、マレイミド基などの架橋性官能基をモノマー骨格に導入することや^[23-28]、モノマー中のベンゾオキサジン構造の数を増やすこと（多官能化）で架橋密度を高め^[29,30]、 T_g や T_d などの熱的特性を向上させる取り組みが数多く報告されている。また、ナフタレン基、アダマンタン基、イミド基などの剛直なユニットの導入や^[9,31,32]、ピリジル基などの水素結合ユニットの導入により^[33]、ネットワークの分子運動を低下させることも T_g を向上させる有効な方法として知られている。しかし、これらのアプローチで得られる熱硬化性樹脂は、さらに脆くなることが多い。靱性を損なうことなく（もしくは、より強靱化しつつ）高い T_g を持つ高性能ポリベンゾオキサジンを得るには、ポリマー型ベンゾオキサジン（高分子量ベンゾオキサジン、図2④）を前駆体として用いる方法が有効である^[16,17,34,35]。例えば、ビスフェノールとジアミンのマンニッヒ縮合反応によって合成された高分子量ベンゾオキサジンから得られる熱硬化物は、靱性が大幅に向上し、高い T_g を示す^[16,35]。

ポリベンゾオキサジンと他成分とのアロイ化や複合化に関する報告も多く、高性能なポリベンゾオキサジンを実現するためのもう一つの重要なアプローチとなっている。他成分には、エポキシ、ポリ

ウレタン、ポリイミド、ポリシロキサン、ビスマレイミドなどのポリマーだけでなく^[36-40]、シリカなどの無機化合物も含まれる^[41,42]。例えば、典型的な低分子ベンゾオキサジ BA-a とビスマレイミド化合物、4,4'-ビスマレイミドジフェニルメタン (BMI) とのアロイ化により、 T_g が270°Cを超える高耐熱な熱硬化物が得られる^[40]。

5. オリゴフェノールを原料とした高性能ポリベンゾオキサジンの開発

5.1. 多官能ベンゾオキサジンの合成とその熱硬化^[30]

ポリベンゾオキサジンの高性能化について、最近の著者らの取り組みについて紹介する。ポリベンゾオキサジンの前駆体であるベンゾオキサジンは、フェノール類、アミン類、ホルムアルデヒド（またはパラホルムアルデヒド）から合成することができる。そこで我々は、フェノール類として、エポキシ樹脂の硬化剤として市販されているオリゴフェノール化合物 (OP、**図 4**) を選択した。フェノール単位が剛直な4,4'-ジメチレンビフェニル骨格を介して結合したオリゴマーである OP を原料とすることで、前駆体のオリゴマー化（高分子量化）及び架橋点間距離の伸長が熱硬化物の強靭化を担い、さらに多官能化及び剛直ユニット（ビフェニル）の導入が T_g と弾性率の向上に寄与する分子設計となっている。

OP とアニリン、ホルムアルデヒドを原料とした多官能ベンゾオキサジン OP-a は、マイクロ波加熱合成法を用いることで短時間（10分）かつ高収率（>80%）で得ることができた。OP の平均重合度は $n=1.5$ 程度であり、1-2量体を主とする数量体までの混合物である。合成した OP-a の分子量にも大きな変化は見られず、同程度のオリゴマーであることを確認した。OP-a を有機溶剤に溶かし、その溶液をガラス板にキャストした後、60°C から240°C まで送風乾燥機内で段階的に熱処理することでポリベンゾオキサジン (POP-a) フィルムを作製した。この得られた熱硬化フィルムの引張試験、動的粘弾性試験 (DMA)、熱重量分析 (TGA) を実施し、典型的なポリベンゾオキサジン PBA-a フィルムと機械的・熱的性質を比較した。PBA-a フィルムの引張試験結果は、引張弾性率 $E=3.3\text{GPa}$ 、破断強度 $s_b=37\text{MPa}$ 、破断伸び $e_b=1.6\%$ である。これに対し、開発した POP-a フィルムは、弾性率が若干低下したものの ($E=2.3\text{GPa}$)、破断強度は PBA-a の約2倍 ($s_b=88\text{MPa}$)、破断伸びは約5倍 ($e_b=7.4\%$) にも達し、大きく強靭化していることが確認できた。これらの値は、高度に架橋した熱硬化性樹脂としては非常に大きい。また、DMA における損失弾性率の温度分散より求めた T_g は PBA-a ($T_g=171^\circ\text{C}$) よりも約50°C 高い223°C であり、 T_g より高温域での貯蔵弾性率も1GPa 以上を維持した。さらに、TGA により評価した POP-a の5%重量減少温度は $T_{d5}=360^\circ\text{C}$ 、850°C での残炭率は60% と、高い熱安定性も示した。工業材料であるオリゴフェノール OP を原料とするだけで、高耐熱かつ強靭なポリベンゾオキサジンを開発することに成功した。

5.2. 架橋性官能基を導入した多官能ベンゾオキサジン^[28]

フェノールにオリゴフェノール OP を用いることで、高耐熱化ならびに強靭化を達成した。さらなる高性能化を目指し、次にアミン類についても分子設計を行った。アリル基、フェニルエチニル基、

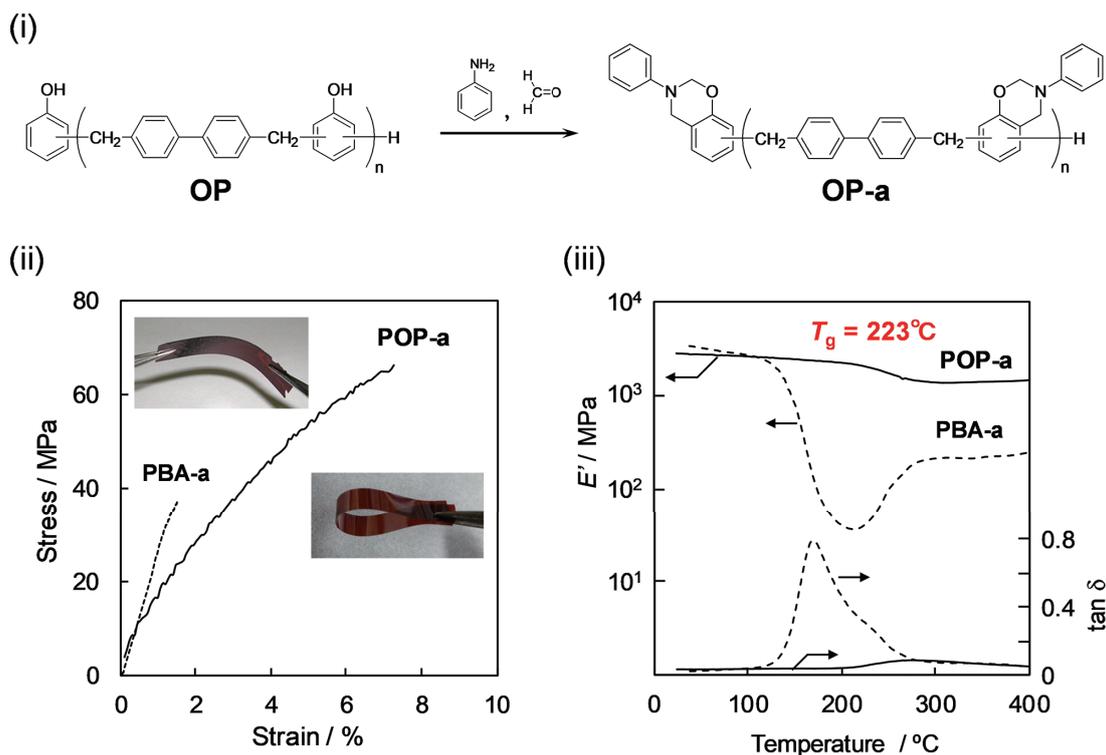


図4. オリゴフェノール OP を原料とした多官能ベンゾオキサジン OP-p の合成とその熱硬化物の特性 (i). OP-a の合成スキーム (ii and iii), 熱硬化物 POP-p と典型的なポリベンゾオキサジン PBA-a の引張試験 (i) と動的粘弾性測定 (iii) の結果。

フルフリル基をもつ種々のアミンを原料とすることで、架橋性官能基を導入した多官能ベンゾオキサジンを合成した (図5)。また、プロピル基を導入したものも比較のため合成した。得られた各ベンゾオキサジンの DSC 測定では、ベンゾオキサジンの開環による発熱に加え、架橋性官能基の重合による発熱も観測された。各前駆体のキャストフィルムを240°C まで段階的に熱処理したところ、架橋性官能基を導入したにもかかわらず、いずれの熱硬化フィルムも曲げることができるほどの韌性を有していた。引張試験では、架橋性官能基を持たない POP-p フィルムは $E=2.3\text{GPa}$ 、 $s_b=29\text{MPa}$ 、 $e_b=1.3\%$ を示し、架橋性官能基を導入した POP-ala、POP-ea、POP-fu フィルムも、POP-p フィルムと同様の引張特性を示した。 E は増加しなかったものの、架橋性官能基の導入による s_b と e_b の著しい減少は観察されなかった。各フィルムの DMA により $\tan \delta$ から決定した T_g は、POP-p では200°C であるのに対して、POP-ala、POP-ea、POP-fu の T_g は、それぞれ289°C、272°C、269°C と大きく向上していた。さらに TGA 測定を実施したところ、POP-p の T_{d5} は349°C であるのに対し、POP-ala、POP-ea、POP-fu の T_{d5} はそれぞれ382°C、431°C、360°C となり、化学的耐熱性も向上していることが確認できた。850°C での残炭率も POP-p は42% であるのに対し、POP-ea では59%、POP-fu では68% にまで向上していた。剛直なリンカーを用いて架橋点間距離を適切に調整し、かつ架橋性官能基を導入することで、韌性を犠牲にすることなくガラス転移温度と熱分解温度を大幅に向上させることができた。

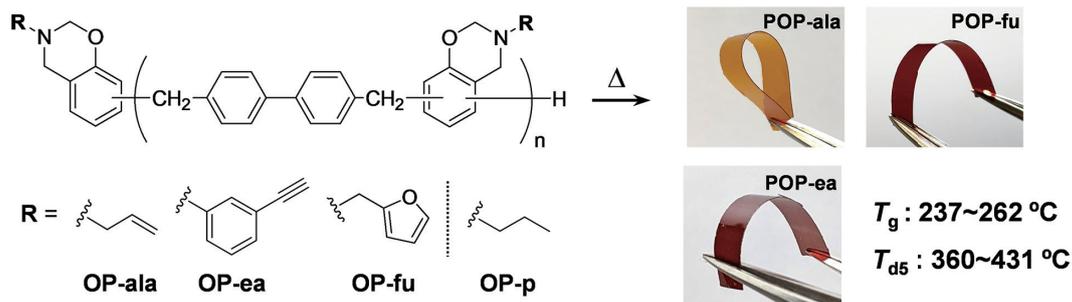


図5. 架橋性官能基を導入した多官能ベンゾオキサジンの化学式とその熱硬化物。

5.3. 多官能ベンゾオキサジンとビスマレイミドとの複合化^[43]

高性能高分子や無機化合物など、第2成分との複合化も樹脂特性を向上させる重要なアプローチである。そこで、架橋性官能基を持たない多官能ベンゾオキサジン OP-p と、典型的なビスマレイミドである BMI との複合化についても検討した (図6)。OP-p と BMI を任意の割合で混合したジオキサン溶液をガラス板上にキャストし、240℃まで熱硬化させることで新規ポリマーアロイフィルムを作製した。得られたフィルムは、BMI の含有量が10wt% から90wt% の範囲で、自立性、均質性、透明性を有していた。硬化挙動の DSC および IR 解析を実施したところ、ポリベンゾオキサジンの水酸基と BMI の二重結合の間で付加反応が起こり、AB 架橋ネットワーク構造につながるエーテル結合が形成していることが明らかとなった。この AB 架橋構造であることは、DMA においてアロイフィルムの T_g が1つしか観測されなかったことでも確認できた。BMI とのアロイ化によって T_g は著しく向上し、BMI 含量が60wt% のフィルムは261℃、75wt% のフィルムでは343℃にも達し、POP-p ($T_g = 198^\circ\text{C}$) や PBMI ホモポリマー ($\sim 222^\circ\text{C}$) よりも高い値であった。驚くべきことに、 T_g が大幅に向上したにもかかわらず、ポリマーアロイフィルムは容易に曲げることができ、十分な靱性を示した。さらに、BMI 含有量の増加とともに熱分解温度も向上し、限界酸素指数 $\text{LOI} > 35$ と、ハロゲン系難燃剤フリーの材料としても利用可能なことが示された。

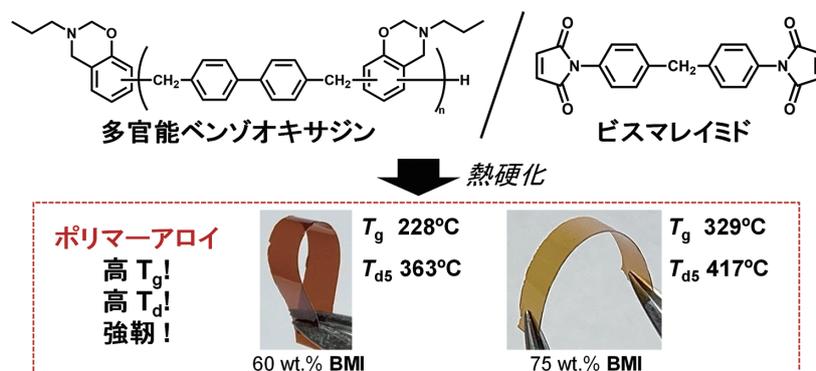


図6. 多官能ベンゾオキサジンとビスマレイミドの化学式とその熱硬化物。

6. おわりに

本稿では、新規フェノール樹脂として注目されているポリベンゾオキサジン熱硬化性樹脂について

概説するとともに、我々の最近の研究について紹介した。本稿で紹介したポリベンゾオキサジン研究から読み取れるように、ベンゾオキサジンの分子設計の自由度が極めて高いことは高分子材料の一角を担う上で大きなアドバンテージとなっている。多官能ベンゾオキサジンの原料として用いたオリゴフェノールはエポキシ樹脂の硬化剤として既に工業的に利用されているものであるし、架橋性アミンであるフルフリルアミンの利用はサトウキビバガスから得られる非可食バイオマスの活用例となる。広大な材料選択の自由度は、用途に応じて要求される材料特性のチューニングや新機能付与など、トップダウン的な研究展開だけでなく、バイオマスなど入手可能な原料からのボトムアップ的な視点を我々に提供する。今後も新機能を付与した新しい世代のベンゾオキサジンが開発され、学術的な盛り上がりを見せるものと思われる。

7. 参考文献

- [1] Ishida H, Froimowicz P. *Advanced and emerging polybenzoxazine science and technology*. Amsterdam: Elsevier; 2017.
- [2] Ishida H, Agag T. *Handbook of benzoxazine resins*. Amsterdam: Elsevier; 2011.
- [3] Ghosh NN, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines - New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties. *Prog Polym Sci*. 2007;32:1344-91.
- [4] Takeichi T, Kawauchi T, Agag T. High performance polybenzoxazines as a novel type of phenolic resin. *Polym J*. 2008;40:1121-31.
- [5] Kiskan B, Ghosh NN, Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials. *Polym Int*. 2011;60:167-77.
- [6] Lochab B, Monisha M, Amarnath N, Sharma P, Mulherjee S, Ishida H. Review on the accelerated and low-temperature polymerization of benzoxazine resins: Addition polymerizable sustainable polymers. *Polymers*. 2021;13:1260.
- [7] Ning H, Ishida H. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 1994;32:1121-29.
- [8] Ishida H, Allen DJ. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 1996;34:1019-30.
- [9] Shen SB, Ishida H. Synthesis and characterization of polyfunctional naphthoxazines and related polymers. *J Appl Polym Sci*. 1996;61:1595-605.
- [10] Takeichi T, Agag T, Yong G. Synthesis and properties of polybenzoxazine based composites. *Recent Res Devel Polym Sci*. 2000;4:85-105.
- [11] Su YC, Chang FC. Synthesis and characterization of fluorinated polybenzoxazine material with low dielectric constant. *Polymer*. 2003;44:7989-96.
- [12] Brunovska Z, Liu JP, Ishida H. 1,3,5-Triphenylhexahydro-1,3,5-triazine-active intermediate

- and precursor in the novel synthesis of benzoxazine monomers and oligomers. *Macromol Chem Phys.* 1999; 200:1745–1752.
- [13] Wang YX, Ishida H. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. *J Appl Polym Sci.* 2002;86:2953–2966.
- [14] Low HY, Ishida H. Structural effects of phenols on the thermal and thermo-oxidative degradation of polybenzoxazine. *Polymer.* 1999;40:4365–4376.
- [15] Low HY, Ishida H. Mechanistic study on the thermal decomposition of polybenzoxazines: Effects of aliphatic amines. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 1998;36:1935–1946.
- [16] Takeichi T, Kano T, Agag T. Synthesis and thermal cure of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets. *Polymer.* 2005;46:12172–12180.
- [17] Chernykh A, Liu JP, Ishida H. Synthesis and properties of a new crosslinkable polymer containing benzoxazine moiety in the main chain. *Polymer.* 2006;47:7664–7669.
- [18] Han L, Salum ML, Zhang K, Froimowicz P, Ishida H. Intrinsic self-initiating thermal ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines without the influence of impurities using very high purity crystals. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* 2017;55:3434–3445.
- [19] Wang YX, Ishida H. Cationic ring-opening polymerization of benzoxazines. *Polymer.* 1999;40:4563–4570.
- [20] Liu C, Shen D, Sebastián RM, Marquet J, Schönfeld R. Mechanistic studies on ring-opening polymerization of benzoxazines: A mechanistically based catalyst design. *Macromolecules.* 2011;44:4616–4622.
- [21] Sudo A, Kudo R, Nakayama H, Arima K, Endo T. Selective formation of poly(*N,O*-acetal) by polymerization of 1,3-benzoxazine and its main chain rearrangement. *Macromolecules.* 2008;41:9030–9034.
- [22] Ishida H, Low HY. A study on the volumetric expansion of benzoxazine-based phenolic resin. *Macromolecules.* 1997;30:1099–1106.
- [23] Kim HJ, Brunovska Z, Ishida H. Dynamic mechanical analysis on highly thermally stable polybenzoxazines with an acetylene functional group. *J Appl Polym Sci.* 1999;73:857–62.
- [24] Agag T, Takeichi T. Novel benzoxazine monomers containing *p*-phenyl propargyl ether: polymerization of monomers and properties of polybenzoxazines. *Macromolecules.* 2001;34:7257–63.
- [25] Agag T, Takeichi T. Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets. *Macromolecules.* 2003;36:6010–17.
- [26] Agag T, Takeichi T. Preparation, characterization, and polymerization of maleimidobenzoxazine

- monomers as a novel class of thermosetting resins. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2006;44:1424-35.
- [27] Takeichi T, Thongpradith S, Hirai S, Takiguchi T, Kawauchi T. Syntheses of novel benzoxazines having vinyl groups and thermal properties of the thermosets. *High Perform Polym*. 2012;24:765-74.
- [28] Shibatsuka T, Kawauchi T. Improvement of thermal properties of polybenzoxazines synthesized from an oligonuclear phenolic compound without sacrificing toughness by introducing crosslinkable groups separated by rigid biphenyl linkers. *Polymer*. 2023;265:125613.
- [29] Kolanadiyil SN, Azechi M, Endo T. Synthesis of novel tri-benzoxazine and effect of phenolic nucleophiles on its ring-opening polymerization. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 54 2016;54:2811-19.
- [30] Kawauchi T, Osawa T, Matsumura S, Mori T, Furukawa N, Ishikawa K, Iwasaki K, Takeichi T. High-performance polybenzoxazine derived from polyfunctional benzoxazine composed of an oligonuclear phenolic compound having a 4,4'-dimethylenebiphenyl linker. *Macromol Chem Phys*. 220 2019;220:1800317.
- [31] Su YC, Chen WC, Chang FC. Investigation of the thermal properties of novel adamantane-modified polybenzoxazine. *J Appl Polym Sci*. 94 2004;94:932-40.
- [32] Nagata T, Kurowarabi K, Kawauchi T, Matsumoto A, Furukawa N, Takeichi T. Preparation of imide-modified benzoxazines and characterization of cured films. *J Photopolym Sci Tech*. 2015;28:145-50.
- [33] Shibayama Y, Kawauchi T, Takeichi T. Synthesis and properties of polybenzoxazines containing pyridyl group. *High Perform Polym*. 2014;26:60-8.
- [34] Takeichi T, Kano T, Agag T, Kawauchi, Furukawa T. Preparation of high molecular weight polybenzoxazine prepolymers containing siloxane unites and properties of their thermosets. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2010;48:5945-52.
- [35] Murai Y, Uemura T, Chen Y, Kawauchi T, Takeichi T. Synthesis of high-molecular-weight benzoxazines from various combinations of bisphenols and diamines via Mannich condensation and properties of their thermosets. *Polym J*. 2021;53:439-47.
- [36] Ishida H, Allen DJ. Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. *Polymer*. 1996;37:4487-95.
- [37] Takeichi T, Guo Y. Preparation and properties of poly(urethane-benzoxazine)s based on monofunctional benzoxazine monomer. *Polym J*. 2001;33:437-43.
- [38] Takeichi T, Guo Y, Rimdusit S. Performance improvement of polybenzoxazine by alloying with polyimide: Effect of preparation method on the properties. *Polymer*. 2005;46:4909-16.

- [39] Ardhyananta H, Wahid MH, Sasaki M, Agag T, Kawauchi T, Ismail H, Takeichi T. Performance enhancement of polybenzoxazine by hybridization with polysiloxane. *Polymer*. 2008;49:4585-91.
- [40] Takeichi T, Saito Y, Agag T, Muto H, Kawauchi T. High performance polymer alloys of polybenzoxazine and bismaleimide. *Polymer*. 2008;49:1173-79.
- [41] Agag T, Takeichi T. Synthesis and properties of silica-modified polybenzoxazine. *Mater Sci Forum*. 2004;449-452:1157-60.
- [42] Agag T, Tsuchiya H, Takeichi T. Novel organic-inorganic hybrids prepared from polybenzoxazine and titania using sol-gel process. *Polymer*. 2004;45:7903-10.
- [43] Uramatsu T, Morinaga S, Shibatsuka T, Kawauchi T. Polymer alloys with high thermal properties consisting of polyfunctional benzoxazine derived from an oligonuclear phenolic compound and bismaleimide. *Polym J*. 2024; in press.

受付日：2024年9月12日

発酵醸造微生物リソースを用いた地域貢献活動 —学際プロジェクトの目標と活動—

島 純^{1,2}、田邊 公一^{1,2}

¹龍谷大学農学部

²龍谷大学発酵醸造食品機能性研究センター

Regional Contribution Using Fermentation and Brewing Microbial Resources: Goals and Activities of the Research Center for Functions of Fermented Food

Jun Shima^{1,2}, Koichi Tanabe^{1,2}

¹Faculty of Agriculture, Ryukoku University

²Research Center for Functions of Fermented Food, Ryukoku University

要旨

滋賀県はしばしば発酵県とも称されるように、鮎寿司をはじめとする多様な発酵食品が食卓に根付いている。筆者らは、地域の発酵食品から微生物を分離し、その利用に関する研究を実施してきた。それらの研究成果を基盤として、酒類をはじめとした発酵食品開発にも取り組んだ。また、滋賀県の先導により、「健康しが」プロジェクトが推進されるなど、滋賀県民の健康に対する関心は高く、平均寿命が他府県よりも長いことが知られている。筆者らは、アスリート向けのパン開発研究を契機として、スポーツ振興の重要性を学んだ。そこで、発酵醸造産業、県民の健康向上、スポーツ振興への貢献を目的として、発酵醸造学、スポーツ栄養学、スポーツマネジメントの融合研究を展開している。

As a region in which many traditional fermented foods, such as funazushi, are produced, Shiga Prefecture is often referred to as the “fermentation prefecture” These foods continue to remain an important part of the local culture. The authors have collected microorganisms isolated from these locally fermented foods, and on the basis of their research, they have sought to produce new types of fermented foods, including alcoholic beverages. Shiga Prefecture is also known for promoting health through projects such as the “Healthy Shiga” program, and its people are renowned for their longevity compared with those living in other areas. Research on preparing a specialized type bread for athletes

has enabled the authors to gain a better understanding of the importance of nutrition in sports, and they are currently working on combining fermentation science, sports nutrition, and sports management to aid the fermentation industry, improve people's health, and support sports activities.

キーワード：発酵、醸造、スポーツ栄養学、スポーツマネジメント、腸内細菌

Keywords: Fermentation, Brewing, Sports nutrition, Sports management, Gut microbiota

1. はじめに

日本各地において、地域の気候や地形を反映した様々な発酵醸造食品が発展している。滋賀県では、琵琶湖をはじめとする自然の恵みが独自の発酵文化を花開かせた。滋賀県はしばしば発酵県とも称されるように、鮎寿司などの発酵食品が食卓に深く根付いている。これは、発酵食品を大切にしてきた長い歴史によるものと考えられる。また、新たな発酵食品の開発に向けて、官民一体となった取り組みも極めて活発である。一方、滋賀県の先導により、「健康しが」プロジェクトが推進されるなど、県民の健康に対する関心も高く、平均寿命が他府県よりも長いことが知られている。長寿の要因には様々あると想定されるが、「食」と「運動」などの基本的な生活習慣が要因の一つであると考えられる。

このような背景のもと、筆者らは2022年度から龍谷大学重点強化型研究推進事業において、滋賀県域の発酵醸造産業の振興に向けて、発酵微生物の収集・解析を行うとともに、それら微生物を用いた発酵食品の開発を試みた。さらに、それらの研究成果を基盤として、スポーツ栄養学との融合をはかり、龍谷大学学際プロジェクト研究「微生物の有用機能を介した発酵醸造学とスポーツ栄養学の融合とマネジメントによる滋賀県域における応用展開」を提案し、新規プロジェクトとして採択された。本稿では、重点強化型研究の研究成果と学際プロジェクト研究での取り組みを合わせて紹介する。

2. 発酵食品と微生物リソース

微生物とは、肉眼では観察することができない程度に小さい生物を指す。微生物の有用機能を利用して作られる食品が発酵食品である。味噌や醤油、米について主要な主食であるパン、漬け物や納豆など、発酵食品の種類は極めて多岐に及ぶ。酒類を造る工程は醸造という言葉で表現されるが、微生物の力を利用していることから発酵の一形態ととらえることが可能である。このように発酵醸造食品は私たちの食文化にかかせない存在になっている。

発酵醸造において中心的な役割を果たす微生物は、酵母、乳酸菌、麹菌である。酵母は、酒類製造や製パン等に用いられる微生物である。乳酸菌は、発酵乳、チーズ、漬物等の製造に広く用いられている。最近では、乳酸菌の有する整腸作用、免疫活性化作用など、健康機能に注目が集まっている。麹菌は、醤油、味噌、清酒等の製造に使用されるカビである。我が国の食文化の形成に寄与してきた微生物であるため、国菌とも称される。

発酵微生物の機能や特性は、発酵食品の製造及び製品の性質に強い影響を与える。具体的には、用いる微生物によって味、香り、アルコール濃度等が変化する。同じ「属」や「種」に含まれる微生物の



図1 滋賀県大津市産原料から製造された発泡酒

中にも機能や特性に多様性が存在するため、それらは個別に「株」として整理される。清酒醸造で例えると、A株酵母を用いた清酒はバナナの香りが強く、B株酵母を用いた酵母はリンゴの香りが強くなるというようなことである。多彩な特性を有する微生物株をより多く持っていることによりユニークな発酵食品の製造が可能になり、産業上有利である。したがって、様々な性質をもつ微生物株は発酵食品製造のリソースと捉えることができる。2022年度からの重点支援型研究では、微生物リソースを拡大することにフォーカスした。主に、酵母と乳酸菌の収集を試み、滋賀県の食品や自然環境を中心に1000株を超える微生物株を収集した。これらの微生物について、菌種同定と発酵特性の解析を実施し、得られたデータをもとにデータベースを構築した。さらに、それらの微生物リソースを用いた発酵食品製造にも取り組んだ。それらの事例について、次項に述べる。

3. 発酵微生物の利用による社会貢献に向けた研究・取り組み

(1) クラフトビール製造

クラフトビールは小規模で独立した醸造所が造るビールであり、地ビールともよばれる。ユニークな風味を有するクラフトビールは、地域産業の活性化に貢献する可能性の高い製品である。地域で収穫される大麦等を原料として製品として用いた場合には、その地域の農業への効果も合わせて期待できる。

ビールの主な原料は、麦芽、ホップ、酵母、水である。これらの原料を滋賀県大津市産としたビール風飲料の開発に取り組んだ。「THE LOCAL」と名付けられた飲料はコリアンダーを副原料として添加しているため、酒税法上では発泡酒に位置付けられている（図1）。原料のうち、酵母の開発を龍谷大学が担当した。農学部植物生命科学科の卒業研究の一環として、試験管内進化という手法を用いてビール醸造に適する酵母が作出された。作出された酵母は、麦芽に含まれる麦芽糖マルトースを



図2 清酒醸造における釉薬の影響解析に用いた土器
左：釉薬あり土器 中：釉薬なし土器（新品） 右：釉薬なし土器（数回使用）

好んで発酵させる性質があり、通常の酵母より、短い時間でマルトースを効率よく発酵させることが可能になった。

地域で収穫された農作物を原料にした製品は、農業への波及効果が大きく、さらに酒類は、地域に密着した製品として、地域産業活性化において重要である。「THE LOCAL」は、継続的に製造する予定であり、滋賀県・大津市の活性化に寄与することを願っている。

また、本稿では詳細を割愛するが、農学部の農場がある大津市上田上地区の特産品である「菜の花漬け」を副産物とした使用した発泡酒「菜の花エール」の開発にも取り組んだ。「菜の花エール」にも龍谷大学オリジナルの酵母を用いた。

(2) 清酒醸造

清酒醸造は、少なくとも平安時代までは素焼きの土器を用いて製造されていた。平安時代と現代の清酒製造方法を比較検討することを目的として、同じサイズの2種類の陶器の容器（釉薬のかかった陶器と素焼きの陶器）を使用して小規模な日本酒の醸造を行い、釉薬が発酵特性に与える影響の評価を行った（図2）。その結果、素焼きの陶器で醸造された日本酒は、釉薬のかかった陶器と比較して、エタノールや特定の元素の濃度が高く、風味に影響を与える可能性を示した¹⁾。

これまでに酵母株、米、水、または温度管理など、日本酒醸造において直接的に関連する要因が解析されてきたが、もろみ容器の影響は徹底的に調査されていなかった。本研究の結果、現代の日本酒醸造で多く使用されるホーロータンク（鉄製の表面にガラス質の釉薬を焼き付けたもの）であっても、容器の表面が発酵特性に影響を与える可能性があることを示すことができた。

また、清酒醸造に関する研究として、乳酸菌と酵母の相互作用に関する研究を実施した。本稿では詳細を省略するが、乳酸菌が酵母の代謝制御に関わる可能性を示す等、興味深い成果が得られている²⁾。

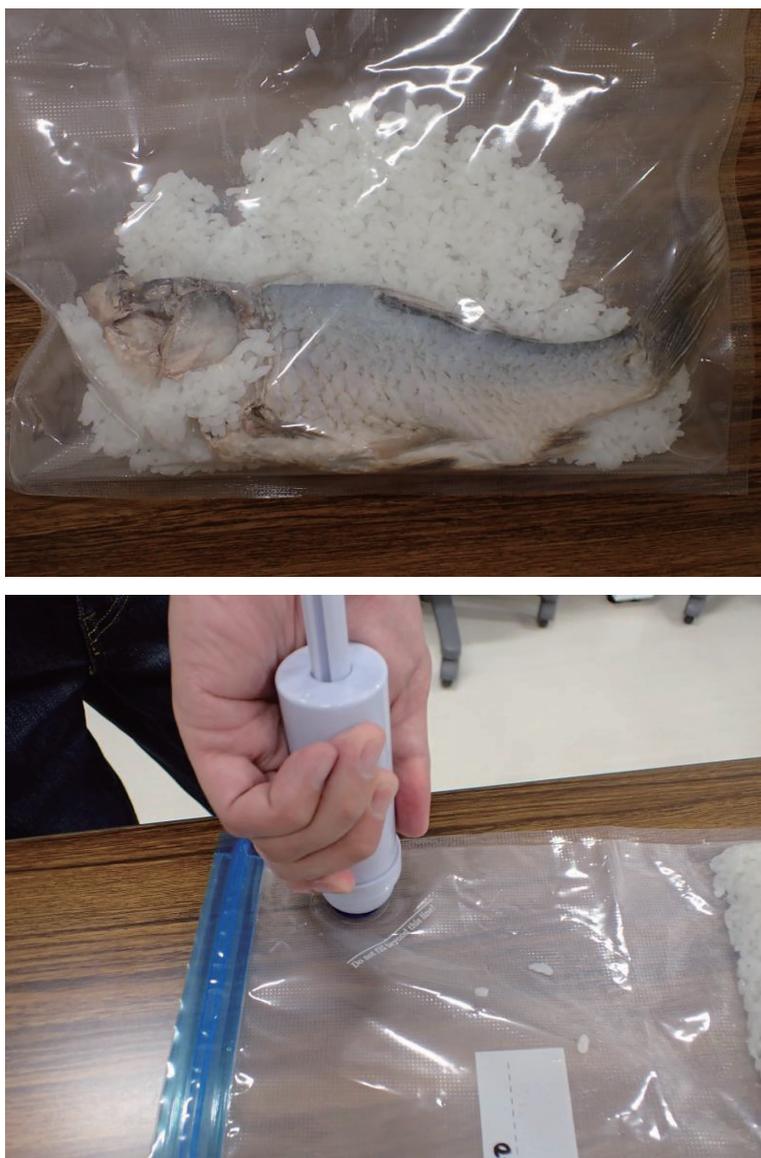


図3 鮎寿司作成キット

上：ビニール袋中への材料の封入 下：簡易ポンプを用いた空気の除去

(3) 鮎寿司製造

鮎寿司は魚を塩と米飯等のデンプンで乳酸発酵させた日本古来の寿司である「なれずし」の一種である。魚を長期保存する方法の一つとして滋賀県で伝承されてきた。製造方法は琵琶湖でとれるニゴロブナを塩漬けにした後、米飯をかさねて重石をし、6ヶ月以上かけて自然発酵させる。この間、乳酸菌が産生する乳酸によってpHが低下して雑菌の増殖を抑えつつ、タンパク質が分解されることによってうま味が増幅される。筆者らは、発酵過程のサンプルから乳酸菌を分離して解析した結果、発酵初期に複数の乳酸菌種が検出された後、2カ月目以降に *Lentilactobacillus buchneri* が優占種になることを明らかにした。さらに、微生物がもつ環境ストレス応答機構が、自然発酵食品において優占種となるための重要な因子である可能性を示した^{3,4)}。

また、地域貢献活動の一環として、簡易鮎寿司作製キットを開発した(図3)。本キットと作製レ

シピは、鮎寿司研究の成果を応用したものである。塩漬けしたフナ1匹とご飯を圧縮ビニール袋内で簡単に加工できるため、家庭でも気軽に取り組むことが可能である。透明の袋なので、フナズシの発酵過程を外から観察できることも特徴である。また、研究推進の側面からは、なるべく小さいサイズの鮎寿司作製方法を目指し、厳密な温度管理を実現しようとした。最終的に、ビニール袋を使った方法で、しっかりと密閉することでカビの発生を防ぎ、また一定温度で発酵させることで発酵期間を大幅に短縮させることにも成功した。

(4) パン製造

本学経営学部スポーツサイエンスコーススポーツマネジメント研究室の松永敬子教授のグループと共同でパンの開発に取り組んだ。松永ゼミでは、日本スポーツ産業学会において「日本スポーツ産業学会 学会長賞」と「山梨県知事賞」のW受賞を契機に、やまなしスポーツエンジンからの業務委託を受けて、アスリート向け食品の開発を行なった。山梨県の野生酵母を使用した高たんぱく質の「山梨県産ぶどう野生酵母アスリートデニッシュ」を設計した。筆者らは、大文字山酵母食パン開発の経験を活かし、山梨県各地の果実や発酵食品から酵母を収集し、製パンに適する株を単離することで、本プロジェクトへの貢献をはかった。また、これらの取り組みのプロセスにおいて、発酵食品がアスリートにとっての健康食品として有用ではないかとの着想を得た。

4. 研究センターの目指す方向性

伝統的な発酵醸造食品は、複数の微生物からなる複合発酵系である。発酵がすすむにしたがって、微生物数の遷移や微生物間相互作用が連続的に生じることにより、発酵醸造食品に適した乳酸菌や酵母等の発酵微生物が棲みつき、保存性を高める。鮎寿司や漬物などの発酵食品もこれにあたる。近年、発酵微生物の多面的な機能が発見され、食品の保存性や嗜好性の付与に加えて、腸内環境の改善を介した健康機能を発揮している可能性も見出されている。

学際プロジェクトでは、自然科学的な観点から発酵微生物が有する多面的な潜在機能を明らかにするとともに、社会科学的な観点からそれら発酵微生物の機能を活用し、高付加価値を有する発酵醸造食品の製造に向けた取り組みによって健康増進を図ることを目的とした。特に、アスリートの健康管理における発酵醸造食品のスポーツ食としての可能性にフォーカスする。滋賀県では、2025年度に「第79回国民スポーツ大会」「第24回全国障害者スポーツ大会」の開催を控えている。大会終了後のレガシーを見据えた健康・スポーツ産業振興のひとつとして、高付加価値化した発酵醸造食品を開発し、スポーツマネジメントに発酵食品の摂取方法を含めた包括的健康産業として産学連携研究を展開し、地域振興をはかりたいと考えている。

人材育成も本プロジェクトの目的の一つである。発酵醸造産業は、日本の食文化を支える基幹食料産業のひとつである。発酵醸造に関する精密な製造技術は、長年の試行錯誤の末に確立されたものであり、「職人技」と呼ばれることも多い。その発酵技術の伝承により、日本の発酵醸造技術は極めて高度化され、「発酵大国」と称されるにいたった。一方で、発酵醸造産業には高い技術が必要とされ

ることから、発酵醸造に興味を有する若年層は多いものの、新規参入のハードルは高い。このような背景から、研究を介して、地域貢献を担う自然科学および社会科学の両視点を有する人材の育成をはかる。本研究プロジェクトを大学横断的なプロジェクトとしてとらえ、学部生・大学院生の相互交流と研究意欲向上にも貢献する。

5. おわりに

本稿では、主に重点強化型研究事業で得られた成果を述べるとともに、学際プロジェクト研究への展開の方向性について述べた。学際プロについては、現在、立ち上げのフェイズにあり、今後、本格的に研究展開をはかっていく。

発酵醸造食品とスポーツ栄養学を掛け算で結ぶ研究については、その研究例は極めて少なくユニークであるといえる。このような活動を介して、社会貢献、教育、研究を連結させていきたいと考えている。

引用・参考文献

- 1) Tanabe, K., Hayashi, H., Murakami, N., Yoshiyama, Shima, J., Shoda, S. 2024. Glazing Affects the Fermentation Process of Sake Brewed in Pottery. *Foods* 13: 121.
- 2) Tanabe, K., Maeda, N., Okumura, H., Shima, J. 2023 Emergence of [GAR+] cells in yeast from sake brewing affects the fermentation properties. *Yeast* 40: 134-142.
- 3) Tanabe, K., Monguchi, M., Inoue, R., Zamami, R., Nakanishi, R., Manabe, A., Oe, K., Komatsuzaki, N., Shima, J. 2022. *Lentilactobacillus buchneri* domination during the fermentation of Japanese traditional fermented fish (funazushi) *Food Sci. Nutr.* 274073-4079.
- 4) 塩田 隆, 吉山 洋子, 後藤 美帆, 加藤 早也花, 佐藤 咲, 塩入ヶ谷 郁, 島 純, 田邊 公一, 橋本 道範. 2024. 市販鮎寿司に含まれる微生物叢解析と成分分析. *食品・臨床栄養* e2024: 1-10.

受付日：2025年1月20日

人間・科学・宗教総合研究センター研究紀要内規

令和2年5月15日

(目的)

第1条 この内規は、人間・科学・宗教総合研究センター（以下「人間総研センター」という。）規程第4条第3号に規定する研究成果として人間・科学・宗教総合研究センター研究紀要（以下「センター紀要」という。）を刊行するにあたり必要な事項について定めることを目的とする。

(趣旨)

第2条 人間総研センターは、毎年度、所管するプロジェクト研究の成果及び関係する内容をセンター紀要にまとめ、刊行する。

(掲載)

第3条 センター紀要は、研究論文、その他編集会議が認めたもの（以下「論文等」という。）を掲載する。

2 論文等の内容は、未発表のものに限る。なお、受理された論文等を他の学会誌等に投稿することはできない。

3 筆頭著者として掲載できる論文等は、原則として、刊行する1つの号につき、一人1編までとする。

4 論文等の文字数は、原則として、1編につき20,000字（英文10,000語）以内とする。

5 論文の場合は、和文タイトルに英文タイトルを併記することとする。

(編集会議)

第4条 論文等の採択、体裁の決定、刊行を行うため、人間総研センターのもとに人間・科学・宗教総合研究センター研究紀要編集会議（以下「編集会議」という。）を置く。

(委員構成)

第5条 編集会議の構成は、次の各号のとおりとする。

(1) 人間・科学・宗教総合研究センター長

(2) 人間・科学・宗教総合研究センター長が指名する者 若干名

(委員長)

第6条 委員長は、前条第1号の委員をもって充てる。

(エディトリアルボード)

第7条 センター紀要の質を保証するため、編集会議のもとに助言等を行うエディトリアルボードを置く。

2 エディトリアルボードの構成は、学内外の人文科学分野、社会科学分野、自然科学分野の研究者からそれぞれ若干名を選出する。

(査読)

第8条 投稿された研究論文等の採否は、査読を経て編集会議が決定する。

2 査読者は、1編の研究論文等につき、原則として2名とする。

3 査読者は、予め編集会議にて定められた候補者の中から原則として専門分野を考慮し、編集会議が委嘱する。

(投稿資格)

第9条 投稿資格は、次の各号のとおりとする。

(1) 人間総研センターが所管するプロジェクト研究として設置したセンターの研究員、研究協力者及び博士研究員

(2) その他編集会議が認めた者

(提出)

第10条 原稿等は、編集会議が設定した期限までに提出を行う。

2 提出された原稿等は返却しない。

3 校正は、著者校正とする。

(公開)

第11条 センター紀要の公開は、人間総研センターのウェブサイト及び本学図書館の学術機関リポジトリにおいて行う。

2 前項に基づき論文等を電子化し公共の利用に供する場合、執筆者は、掲載された論文等の複製権及び公共送信権の行使を人間総研センターに許諾することとする。

(改廃)

第12条 本内規の改廃は、全学研究政策会議において決定する。

付 則

この内規は、令和2年5月15日から施行する。

付 則（令和2年7月17日旧第11条削除、旧第12条、旧第13条繰上）

この内規は、令和2年7月17日から施行する。

March, 10, 2025

Ryukoku Journal of Peace and Sustainability 2024

Edited and Published by Research Center for Interdisciplinary Studies in Religion,

Science and Humanities

Ryukoku University, Fukakusa Campus, 67

Tsukamoto-cho, Fukakusa, Fushimiku, Kyoto, 612-8577, Japan

Printed by

Fuzambo International Co., Ltd. Kyoto Office

3F Tatsumi Building

Nishitoin-dori, Kizuyabashi-agaru

Shimogyo-ku, Kyoto, 600-8216, Japan

You, Unlimited