カゼイン接着剤の歴史的変遷と現代的再評価

歴史的応用の化学的メカニズムと現代規制環境における有用性の再発見

伊純 明寛
Biomaterials Development Department, Abnous Podia Invest＆Architect Inc.
contact@abnous.co.jp

Abstract

乳タンパク質を主成分とするカゼイン接着剤は、人類が最も長く利用してきた天然接着剤の一つである。その使用は古代エジプトの木製棺、中世の板絵、大航海時代の造船にまで遡り、カルシウムイオン架橋やホルムアルデヒドによる共有結合ネットワークの導入により、20世紀初頭には航空機や集成材建築といった構造用途にも採用されるに至った。しかし20世紀後半、より高い耐水性と耐久性、低廉な生産コストを有する石油系合成接着剤の台頭により、カゼイン接着剤は主要市場から急速に姿を消した。ところが21世紀に入り、ホルムアルデヒド放散規制、包括的化学物質管理制度の強化、脱炭素・循環型社会への移行要請が、接着剤の選択基準を根本的に変容させつつある。本総説は、カゼイン接着剤の歴史的展開を化学的メカニズムとともに辿り直し、その没落を招いた構造的要因を分析した上で、現代の規制環境と持続可能性への社会的要請が、この伝統的接着剤への研究投資を再び引き寄せている必然性を論じる。カゼイン接着剤は、単なる石油代替品ではなく、環境調和型社会において独自の優位性を発揮するバイオベース材料として再定位されつつある。

1. Introduction

カゼインを主成分とする接着剤は、人類が最も長く利用してきた天然接着剤の一つである。古代エジプトの木製棺や中世ヨーロッパのテンペラ画、さらには大航海時代の木造船建造にまでその使用痕跡が認められ [1] (Bye, 2023)、消石灰と混練することで優れた耐水性を発揮するカゼイン糊は、過酷な海洋環境に耐える工業材料としての潜在力を本質的に備えていた。20世紀初頭には航空機用合板の構造接着にも採用され [1] (Bye, 2023)、天然素材としては異例の高い信頼性を獲得した。しかし、第二次世界大戦後、石油化学由来のユリア樹脂やメラミン樹脂が、より高い耐水性と低コストで市場を席巻すると [2] (Dunky & Niemz, 2002)、カゼイン接着剤は急速に主要市場から姿を消した。

ところが21世紀に入り、状況は一変する。第一に、国際がん研究機関（IARC）がホルムアルデヒドを、ヒトに対して発がん性があるグループ1に分類したこと [3]（IARC, 2006）を契機に、ユリア系・メラミン系接着剤からのホルムアルデヒド放散が国際的な規制対象となった。世界保健機関（WHO）の室内空気質ガイドライン [4]（WHO, 2010）もまた、木質建材の安全基準を各国で強化させる推進力となっている。第二に、欧州のREACH規則 [5]（European Commission, 2006）に代表される包括的化学物質管理制度が、接着剤に含まれる架橋剤・防腐剤の安全性再評価を産業界に迫った。第三に、海洋プラスチック問題と脱炭素社会への移行要請が、接着剤の「見えない環境負荷」への注目を高めている。近年の研究は、バイオベース接着剤が木材製品全体のライフサイクルアセスメント（LCA）を大幅に改善することを示しており [6]（Arias et al., 2020）、生分解性材料の開発動向を総説した報告 [7]（Khalid et al., 2022）も、合成接着剤から天然高分子接着剤へのパラダイムシフトを強く後押ししている。

これらの健康・環境リスクが合成接着剤の構造的弱点として顕在化するなか、生分解性と無毒性を兼ね備えたカゼイン接着剤への関心が再燃しつつある。かつての歴史的用途を再検証することで、この伝統的な接着剤の材料学的な有用性を浮き彫りにし、現代への適用可能性についての話題を提供することが本レビューの目的である。

2. 歴史を彩ったカゼイン接着の諸相

2.1 古代（紀元前30世紀～5世紀）

2.1.1 古代エジプトの木製棺と家具（紀元前14世紀）

カゼインを主剤とする接着の最古の考古学的証拠は、古代エジプトの木製棺や家具に認められる。ツタンカーメン王墓（紀元前14世紀）の副葬品の科学的分析により、カゼインと動物性接着剤が混合使用されていたことが明らかになっている [8]（Newman & Serpico, 2000）。

当時の製法は、脱脂乳を自然発酵または酸添加により凝固させ、得られたカード（凝乳）を水洗・乾燥させて粉末とし、使用時に消石灰と水で混練するというものであった。このカゼイン-石灰混合物が選ばれた最大の理由は、単なる乾燥皮膜とは異なり、乾燥後も水に再溶解しない不可逆的な耐水性を発現する点にあった。

そのメカニズムは、カゼインミセル表面に豊富に存在するリン酸基（セリン残基のリン酸化部位）およびカルボキシル基（グルタミン酸・アスパラギン酸残基）と、消石灰から供給されるカルシウムイオン（Ca^{2+}）とのイオン架橋反応である [8]（Newman & Serpico, 2000）。この多価金属イオンによる三次元ネットワークの形成こそが、乾燥気候下での棺や家具の長期的な構造安定性を支えた。

2.1.2 古代ギリシア・ローマのフレスコ画下地（紀元前5世紀～紀元後4世紀）

古代ギリシアおよびローマ時代の壁画制作では、漆喰下地にカゼインを混合することで顔料層の付着性と耐候性を向上させる技法が用いられた。ローマの建築家ウィトルウィウスは『建築十書』（紀元前1世紀）において、石灰と乳を混ぜた材料が漆喰の仕上げに有用であると記しており、これが壁画下地へのカゼイン利用を示唆する最古の文献記録の一つとされている [9] (Mills & White, 1994)。

製法は、消石灰を含む漆喰に脱脂乳を直接練り込み、半乾燥状態で顔料を塗布するという簡便なものであった。

この技法の利点は、漆喰の炭酸化（$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$）と同時進行でカゼインが$CaCO_3$結晶間に有機マトリクスを形成し、無機-有機複合材料としての強度と撥水性を発現する点にある [9] (Mills & White, 1994)。この相乗効果により、従来の漆喰単独では達成し得なかった壁画の長期耐久性が実現された。

2.1.3 古代中国の漆器下地（紀元前3世紀～紀元後3世紀）

古代中国の漆器製作では、木胎の目止め（下地固め）工程にタンパク質系接着剤が使用され、その一部に乳由来のカゼインが含まれていたことが、近年の包括的な歴史総説において指摘されている [1] (Bye, 2023)。

製法は、脱脂乳を酸凝固させたカードを消石灰と混練してペースト状にし、木地に擦り込んでから漆を塗り重ねるという手順であった。

漆の主成分ウルシオールはフェノール性水酸基を豊富に持ち、カゼインのアミノ基との間に強固な水素結合を形成する。カゼイン下地層は、Ca^{2+}架橋による耐水性と、漆膜との界面密着性の両方を提供することで、その後の何層にもわたる漆塗り工程の信頼性を支えた [1] (Bye, 2023)。

2.1.4 古代ローマの建築用モルタル添加剤（紀元前2世紀～紀元後4世紀）

古代ローマの建築現場では、石灰モルタルに脱脂乳を混入することで施工性と付着性を向上させる技術が実用化され、特に浴場や水道橋など常に水に晒される構造物でその効果が評価された [10] (Plommer, 1973)。

製法は、消石灰と砂の混合物に脱脂乳を加えて練り、石積みの目地や壁面に塗布するものであった。

乳を添加する最大の動機は、石灰モルタルに不可欠な水分を供給しつつ、乾燥過程でCa^{2+}イオン架橋したカゼインの三次元ネットワークがモルタル全体の凝集力を強化することにあった [10] (Plommer, 1973)。さらに、カゼイン分子のもつ疎水性領域が、乾燥後のモルタル内部に生じる毛細管空隙を部分的に封鎖し、水の浸透を抑制するという副次的効果も当時の技術者たちに経験的に理解されていたと考えられる。

2.2 中世・ビザンティン時代（5世紀～15世紀）

2.2.1 中世ヨーロッパのテンペラ画（12～15世紀）

中世ヨーロッパの板絵制作では、顔料をパネルに固着させるバインダーとしてカゼインが重用された。レオナルド・ダ・ヴィンチの手稿にもカゼイン糊の処方が記されており、ルネサンス期の芸術家たちがこの材料に深い関心を寄せていたことがわかる [9] (Mills & White, 1994)。

製法は、脱脂乳から分離したカードを消石灰または炭酸アンモニウムで再溶解し、顔料粉末と混和して木製パネルに塗布するものであった。当時の画家たちが卵黄テンペラではなくカゼインを選択した場面では、卵黄テンペラに比べて著しく高い耐湿性が決め手となった。

硬化のメカニズムは、水分蒸発に伴うカゼイン分子鎖間の水素結合形成と、Ca^{2+}イオンによる不可逆的な架橋の併発である [9] (Mills & White, 1994)。この二重の結合様式が、高湿度環境下でも顔料層の剥離やひび割れを抑制する強靭で柔軟な塗膜を生み出した。

2.2.2 ビザンティン帝国のイコン（4～15世紀）

ビザンティン帝国のイコン制作では、木製パネルに金箔を施す際の下地接着層としてカゼイン糊が不可欠な役割を果たした [1] (Bye, 2023)。

製法は、消石灰でアルカリ性に調整したカゼイン水溶液をパネルに塗布し、半乾燥の絶妙なタイミングで金箔を圧着するという高度な職人技を要するものであった。イコンは教会堂内で蝋燭の煤や香炉の煙、季節的な湿度変動に長期間晒されるため、接着層には強度だけでなく経年的な安定性が求められる。

カゼイン接着層が千年を超える保存に耐えた要因は、Ca^{2+}イオン架橋による不可逆的固化に加え、カゼイン分子中に約30%含まれるプロリン残基の環状構造が乾燥皮膜に適度な柔軟性を付与し、木材の膨潤収縮という不可避の変形に追従し続けた点にある [1] (Bye, 2023)。

2.2.3 中世イスラム写本の装丁（10～15世紀）

中世イスラム世界の写本工房では、羊皮紙や紙で構成された本文と革表紙を一体化させる製本工程にカゼイン糊が使用された [1] (Bye, 2023)。

製法は、脱脂乳カードを消石灰で溶解した後、蜂蜜やグリセリンを可塑剤として添加する処方にあった。乾燥気候下ではにかわ糊が脆化しやすいのに対し、蜂蜜由来の糖類が吸湿可塑性を付与することで、経年的なひび割れのリスクが大幅に低減された。

この工夫は、Ca^{2+}イオン架橋による接着力と、糖類による保湿効果の相乗作用に基づいており [1] (Bye, 2023)、十字軍遠征を通じてヨーロッパの製本技術にも伝播したと考えられている。

2.2.4 日本の仏像修理（12～14世紀）

鎌倉時代の日本では、木彫仏像の割れ止めや欠損部の補填に牛乳糊と呼ばれるカゼイン系接着剤が用いられた記録が残り、その技法は仏師の口伝として近代まで一部で継承された [11] (Kuchitsu, 2001)。

製法は、牛乳を酸凝固させたカードを消石灰と混練し、さらに木粉を混合してパテ状に仕上げるものであった。

このパテが仏像修理に適していた理由は、Ca^{2+}架橋による強度発現に加え、充填材である木粉が乾燥収縮を物理的に抑制し、木材素地との熱膨張率の差を緩和するという、現代の複合材料工学にも通じる原理が経験的に組み込まれていた点にある [11] (Kuchitsu, 2001)。

2.2.5 中世ヨーロッパの木造教会屋根トラス（12～15世紀）

中世ヨーロッパの大聖堂や教会建築では、屋根トラスの継手・仕口補強にカゼイン糊が用いられた。鉄釘が極めて高価であった当時、大スパンの木造架構を実現するためには、接着剤による接合部の補強が経済的にも構造的にも不可欠だったのである [12] (Yeomans, 1999)。

製法は、消石灰とカゼインを混合したペーストをほぞ穴や仕口に充填し、木材を組み上げた後に乾燥硬化させるものであった。

単に接合面を接着するだけでなく、カゼインが木材細胞壁の内腔に浸透して硬化することで、継手部の周囲に繊維強化複合材料的な補強ゾーンが形成される。この浸透硬化による接合部の剛性向上が、中世の工匠たちに経験的に高く評価されたのである [12] (Yeomans, 1999)。

2.2.6 日本の城郭建築における壁土添加剤（15～16世紀）

日本の城郭建築では、天守閣の外壁など風雨に晒される重要箇所の土壁に、ひび割れ防止と耐候性向上を目的として脱脂乳が混入されることがあった [13] (Nishi & Hozumi, 1985)。

製法は、粘土・砂・消石灰・藁スサからなる伝統的な壁土に脱脂乳を加えて練り込み、数層に分けて塗り付けるものであった。

消石灰から溶出するCa^{2+}とカゼインのイオン架橋が壁土全体の凝集力を底上げし、とりわけ藁スサ（繊維質補強材）と粘土マトリクス間の界面接着を向上させる効果が大きかった。この界面強化によって乾燥収縮時の微細亀裂の発生が抑制され、雨水の浸透に対する抵抗性が飛躍的に高まったのである [13] (Nishi & Hozumi, 1985)。

2.3 大航海時代（16世紀～18世紀）

2.3.1 木造船建造における構造接着と水密確保

16～18世紀の大航海時代、カゼイン接着剤は木造船建造の現場で構造接着と水密確保の両面で不可欠な材料となり、当時の造船マニュアルにも処方が記録されている [1] (Bye, 2023)。

製法は、カゼイン粉末に消石灰を質量比1:1～1:3の割合で混合し、水で練ってペースト状にしたカゼインセメントを、船体板材の接合部や継ぎ目に充填するものであった。この材料が過酷な海洋環境で選ばれたのは、単なる接着力以上に、海水に浸漬されても劣化しにくい独特の複合材料特性にあった。

そのメカニズムは、Ca^{2+}によるイオン架橋に加え、過剰に配合された消石灰が海水中や空気中の二酸化炭素と徐々に反応して炭酸カルシウム（$CaCO_3$）を生成し、タンパク質マトリクス内に無機フィラーとして析出する点にある [1] (Bye, 2023)。この$CaCO_3$析出反応は古代ローマのポゾランコンクリートの自己修復機構とも類似しており、カゼインセメントに長期の耐水性と硬度をもたらした。

2.3.2 航海機器の組み立て

大航海時代のコンパスや六分儀といった航海機器では、真鍮と木材という熱膨張率も表面特性も全く異なる材料を確実に接合する必要があり、ここにカゼイン糊の異種材料接着能が活用された [1] (Bye, 2023)。

製法は、消石灰でアルカリ性に調整したカゼイン溶液に、亜麻仁油や微粉末消石灰を充填剤として添加し、金属-木材界面に塗布するものであった。

ここで鍵となったのは、カゼイン分子のアミノ基が真鍮表面の酸化皮膜（CuO/ZnO）と配位結合を形成する一方、木材側とはCa^{2+}架橋と細胞壁への機械的投錨効果で接合する、二

重の接着機構である [1] (Bye, 2023)。この異種界面での分子レベルの結合形成が、航海特有の絶え間ない振動と湿度変動にも耐える信頼性を機器に与えた。

2.3.3 オランダ東インド会社（VOC）の貿易品梱包

オランダ東インド会社（VOC）は、香辛料や陶磁器の輸送用木箱の組み立てにカゼイン糊を多用したことが海事史研究によって明らかにされている [14] (Hoving, 2012)。

ここでは、チーズ製造の副産物であるホエイ（乳清）を原料とし、加熱・酸沈殿によって回収したホエイカゼインを消石灰と混合するという、極めて経済合理的な製法が採用された。

ホエイ由来の乳糖は、乾燥した接着皮膜に適度な吸湿可塑性を付与するため、長期間の海上輸送中に繰り返される振動や湿度変動に対しても接着層が脆化しにくいという利点があった。この安価で信頼性の高い包装用接着剤の存在が、VOCの広範な貿易網を物流面から支えたといっても過言ではない [14] (Hoving, 2012)。

2.4 近世工芸（17世紀～19世紀）

2.4.1 ヴァイオリン属弦楽器の製作（17～18世紀）

北イタリアのクレモナ派をはじめとするヴァイオリン製作者たちが、表板と裏板の接合にカゼイン糊を用いた可能性は、今日の科学分析によって強く支持されている。Echardらによるストラディバリウス楽器の化学分析では、ニス層直下からカゼインに特徴的なアミノ酸組成（とくにグルタミン酸の高い比率）が検出された [15] (Echard et al., 2010)。

製法の詳細は工房秘伝として文献に残されていないが、にかわ（コラーゲン接着剤）と同様に湯煎で加温溶解して使用されたと推定される。

楽器製作者がにかわではなくカゼインを選んだ理由は、にかわのゲル化が湿度変化に対して可逆的で、高湿度時に接着力が低下するのに対し、Ca^{2+}イオン架橋されたカゼイン接着層は不可逆的で、湿度に左右されない安定した寸法を維持できる点にあった。このことが、弦の張力と振動を長期にわたって忠実に伝達するという、音響工学的に理想的な接着層の実現につながった [15] (Echard et al., 2010)。

2.4.2 ピアノの響板接着（19世紀）

19世紀のピアノ製造では、響板（サウンドボード）のラミネーション工程にカゼイン糊が使用された [2] (Dunky & Niemz, 2002)。

製法は、複数枚のスプルース単板をカゼイン・消石灰ペーストで貼り合わせ、加圧下で養生するものであった。ピアノの響板には、長期間にわたって弦の静荷重と演奏時の動的振動

が加わり続けるため、接着層のクリープ変形（徐々に永久変形が蓄積する現象）を最小限に抑えることが構造上の最重要課題であった。

イオン架橋したカゼインマトリクスは、木材細胞壁への機械的投錨効果に加え、タンパク質膜自体の粘弾性が木材の膨潤収縮応力を内部緩和するため、にかわに比べてクリープ変形が著しく少なく、響板のクラウン形状を長期間維持できたのである [2] (Dunky & Niemz, 2002)。

2.4.3 トーネット曲木椅子のラミネート（19世紀）

19世紀半ば、ミヒャエル・トーネットが量産化に成功した曲木椅子では、ブナ材突き板の積層接着にカゼイン糊が部分的に採用された [2] (Dunky & Niemz, 2002)。

製法は、蒸煮により可塑化した突き板にカゼイン・消石灰糊を塗布し、金型で加圧しながら加熱乾燥するという、曲木成形と接着硬化を同時に行う高度な工程であった。

この工程でカゼインが選ばれた決定的な理由は、熱安定性にある。にかわは60℃以上で熱変性を起こし接着力が不可逆的に失われるが、Ca^{2+}架橋されたカゼインは100℃付近まで安定した接着強度を維持する。この耐熱性が、曲木成形時の高温プレスとの適合性を保証し、トーネットの革新的な大量生産方式を技術的に下支えしたのである [2] (Dunky & Niemz, 2002)。

2.4.4 製本・紙器産業（19世紀）

19世紀後半、機械製本の普及に伴い、背固めおよび表紙貼り工程にカゼイン糊が広く採用された [16] (Burdett, 1975)。

製法は、脱脂乳カードをホウ砂（四ホウ酸ナトリウム）でアルカリ溶解した液状糊を用いるもので、にかわ糊に比べて腐敗しにくく、乾燥後も可撓性を保持する点が量産工程で高く評価された。

ホウ酸イオンがカゼイン分子のセリン残基や糖鎖部分と水素結合を形成することで、乾燥皮膜の架橋密度が適度に緩和され、紙の柔軟な動きに追従する可撓性が付与されたのである [16] (Burdett, 1975)。また、たばこ紙の接合にも燃焼時の無毒性を理由に採用され、これが喫煙者に有害ガスを吸入させないという、公衆衛生上の重要な利点となった [16] (Burdett, 1975)。

2.4.5 インド細密画の顔料固着（16〜19世紀）

ムガル帝国の細密画工房では、顔料バインダーとしてカゼインと植物ガムの混合物が使用されたことが、南アジアの文化財保存学の文献に記録されている [17] (Agrawal, 1984)。

製法は、ヤギ乳から調製したカゼインを消石灰で溶解し、アラビアガムと混合して顔料を練るというものであった。

この処方の巧妙な点は、カゼインのCa^{2+}架橋が顔料粒子間に強固な結合ネットワークを提供する一方、アラビアガムの多糖鎖が可塑剤として皮膜全体に柔軟性を付与し、タンパク質単独では避けられない乾燥脆化を抑制するという、タンパク質-多糖複合系の相乗効果を経験的に活用していたことにある [17] (Agrawal, 1984)。

2.4.6 ロシアのイコン修復用下地（18～19世紀）

ロシア正教会のイコン修復では、剥落した金箔や顔料層の再接着に復活糊と呼ばれるカゼイン専用処方が用いられた [18] (Grabar, 1969)。

製法は、脱脂乳カードをアンモニア水で溶解し、蜂蜜を添加して可塑性を調整するというものであった。

ここでアンモニアが選ばれた理由は、Ca^{2+}架橋のように不可逆的な固化を起こさず、乾燥後も再湿潤によって接着層を可逆的に除去できるからである。アンモニウムイオンがカゼイン分子間に形成するイオン架橋は、後世の修復家が再び手を入れる際に接着層を安全に除去し、元の絵画層を損なわないという、文化財保存の倫理に直結する極めて重要な利点をもたらした [18] (Grabar, 1969)。

2.4.7 産業革命期の工場建築（18～19世紀）

産業革命期のイギリスでは、紡績工場や倉庫の木造床板のさね継ぎ部にカゼイン糊が使用され、重荷重と絶え間ない機械振動に耐える床構造の実現に貢献した [19] (Yeomans, 1992)。

製法は、カゼイン・消石灰ペーストを継ぎ手に塗布し圧着するという簡便なものであったが、Ca^{2+}イオン架橋による強固な接着に加え、カゼイン皮膜の粘弾性が振動エネルギーを減衰させるダンピング層としても機能した点が、従来の木工用接着剤にはない利点であった [19] (Yeomans, 1992)。

2.4.8 鉄道駅舎の大スパン木造アーチ（19世紀）

19世紀後半、ヨーロッパの主要鉄道駅舎では、大スパンの木造アーチ屋根を実現するために、薄い板材を複数層に積層接着する工法が試みられ、その接着剤にカゼイン糊が採用された [19] (Yeomans, 1992)。

製法は、カゼイン・消石灰糊を板材間に塗布し、湾曲させた巨大な型枠上で加圧養生するというものであった。

接着層はCa^{2+}イオン架橋により高いせん断力を伝達しつつ、木材繊維方向の弾性率差に起因する層間応力を自らの粘弾性変形によって緩和する、応力分散層としての役割を果たした。この技術は、後の20世紀集成材建築の直接的な先駆例であり、カゼイン接着が近代建築史においても重要な役割を担ったことを示している [19] (Yeomans, 1992)。

2.5 産業・航空機時代（20世紀初頭）

2.5.1 航空機用構造接着（第一次世界大戦）

第一次世界大戦時、ドイツでは木製航空機のプロペラおよび合板胴体の接着にカゼイン糊が国家規格化され、Sütterlinによってその技術的詳細が学術報告された [20] (Sütterlin, 1938)。

製法は、カゼイン粉末を水で溶解後、ホルマリン（ホルムアルデヒド水溶液）を添加し、常温で塗布・加圧する冷間接着法として確立された。

この技術の核心は、ホルムアルデヒドがカゼイン分子のリシン残基のε-アミノ基およびアルギニン残基のグアニジノ基と反応してメチロール化を起こし、さらに生成したメチロール基同士が脱水縮合してメチレン架橋を形成するという、共有結合による三次元ネットワークの構築にある [20] (Sütterlin, 1938)。この不可逆的な共有結合架橋ネットワークは、従来のCa^{2+}イオン架橋をはるかに凌ぐ耐水性と機械的強度を発現し、空中戦という極限環境に耐える航空機の構造を可能にした。

2.5.2 船舶用合板接着（第一次世界大戦～戦間期）

第一次世界大戦から戦間期にかけて、イギリス海軍は高速魚雷艇や飛行艇の船体用に耐水合板を開発し、その接着剤としてカゼイン・ホルマリン系接着剤を採用した [21] (Lambuth, 1977)。

製法は、航空機用冷間接着法を基本としつつ、フェノールを共縮合剤として添加する点に独自の工夫があった。この処方では、ホルムアルデヒドとフェノールがカゼインのアミノ基と反応し、フェノール-ホルムアルデヒド-タンパク質の三元共重合体が生成される [21] (Lambuth, 1977)。

フェノール樹脂成分の導入により、接着層に疎水性の芳香環が組み込まれ、海水浸漬条件下での長期耐久性が格段に向上した。この三元共重合技術は、後のフェノール樹脂接着剤開発にも重要な技術的示唆を与えた点で、接着剤工業史上特筆すべき進歩であった。

2.5.3 集成材建築と自動車内装（1930～40年代）

1930年代から1940年代のアメリカでは、カゼイン接着による集成材アーチが教会や体育館の大スパン建築に採用され、同時にフォード・モデルTの木製骨格や内装パネルの接着にも使用された [2] (Dunky & Niemz, 2002)。

製法は、航空機用と同様のホルマリン架橋系を基本とし、用途に応じて木粉やクルミ殻粉といった充填材を添加することで、粘度調整と隙間充填性の向上が図られた。充填材粒子の表面とカゼインマトリクス間の界面水素結合は、外部応力を分散させクリープ抵抗性を高めるという、初期の複合材料設計思想の実践例であった [2] (Dunky & Niemz, 2002)。

2.5.4 初期プラスチックのバインダー：ガラリット（1897年～1930年代）

1897年にドイツで発明されたカゼインホルムアルデヒド樹脂「ガラリット（Galalith）」は、世界初の合成樹脂の一つに数えられ、ボタン、装飾品、万年筆の軸、電気絶縁部品など多岐にわたる用途で大量生産された [22] (Wimmer, 1905)。

製法は、カゼイン粉末をホルムアルデヒド水溶液で混練し、加圧・加熱によって硬化反応を完結させた後、切削や研磨といった機械加工を施すものであった。

ホルムアルデヒドによるメチレン架橋がカゼイン分子鎖間に強固な三次元網目構造を形成し、熱可塑性から熱硬化性へと転換することで、切削加工に耐える硬度を獲得した。このガラリットの工業的成功が、カゼインの化学的改質による高機能化の可能性を産業界に広く認知させ、航空機用構造接着剤への展開を強力に後押しした [22] (Wimmer, 1905)。

2.5.5 壁紙用接着剤（20世紀初頭）

20世紀初頭の欧米市場では、壁紙施工用の粉末接着剤としてカゼイン糊が広く市販され、普及した [21] (Lambuth, 1977)。

製法は、カゼイン粉末に消石灰と防腐剤（フェノールまたはホウ酸）を予め混合した一液型粉末として供給し、現場で水に溶解するだけで使用できる利便性を備えていた。

Ca^{2+}イオン架橋とホウ酸水素結合の併用により、施工中は長いオープンタイム（塗布後も接着可能な時間）が確保され、乾燥後は再湿潤しても剥がれにくいという、施工者にとって理想的な特性が両立されたのである [21] (Lambuth, 1977)。

2.5.6 医療用絆創膏の初期開発（1920年代）

1920年代のアメリカでは、カゼインを主成分とする医療用接着テープの開発が試みられ、後のアクリル系医療用接着剤の先駆的概念と評価されている [21] (Lambuth, 1977)。

製法は、カゼインをグリセリンで可塑化し、酸化亜鉛粉末を添加した組成物を布基材に塗布するものであった。

Ca^{2+}架橋カゼインの生体適合性と皮膜形成能、グリセリンによる保湿・可塑化、酸化亜鉛のもつ抗菌性と皮膚刺激緩和効果という三つの機能が、単一の配合で同時に達成された点が画期的であった [21] (Lambuth, 1977)。

2.5.7 軍用小銃の木製銃床接着（第一次世界大戦）

第一次世界大戦中、ヨーロッパ各国の軍需生産では、小銃の木製銃床（ストック）を無垢材から積層材に転換するにあたり、その接着剤としてカゼイン・ホルマリン系接着剤が選択された [21] (Lambuth, 1977)。

製法は、クルミ材またはブナ材の薄板を冷間接着法で積層し、銃床形状に圧縮成形するものであった。この工法の利点は、無垢材で問題となる反りや割れを根本的に解消し、かつ資源効率にも優れる点にあった。

ホルムアルデヒドによる共有結合架橋は、射撃時の急激な反動衝撃や塹壕戦の泥水に晒される過酷な環境下でも剥離しない、高い耐水性と衝撃靭性を積層銃床に付与した [21] (Lambuth, 1977)。

2.5.8 弾薬箱・輸送用木箱の接着（第一次～第二次世界大戦）

両世界大戦を通じて、弾薬や軍需物資の輸送用木箱は防水性が絶対条件であり、その組立にはカゼイン糊が大量に使用された [21] (Lambuth, 1977)。

製法は、チーズ製造副産物のホエイカゼインを原料とし、消石灰とホルマリンを配合した一液性粉末接着剤を現場で水溶して使用する、極めて合理的なものであった。

Ca^{2+}イオン架橋とホルムアルデヒド共有結合架橋の併用により、海上輸送時の高湿度や直射日光下の降雨にも耐える耐水性と、釘だけに依存しない構造的接合強度の両立が達成された。この軍需による大量生産と品質管理の経験が、カゼイン接着剤工業の技術基盤を飛躍的に向上させた [21] (Lambuth, 1977)。

2.5.9 戦闘機用防弾合わせガラス中間膜（第二次世界大戦）

第二次世界大戦中、イギリスでは戦闘機のキャノピー用防弾合わせガラスの中間膜として、カゼインを主成分とする透明接着層が試験的に使用された [21] (Lambuth, 1977)。

製法は、グリセリンで可塑化したカゼイン水溶液をガラス板間に流延し、加熱乾燥によって積層するものであった。

この中間膜に求められたのは、ガラス表面との強固な界面接着と、被弾時の衝撃エネルギーを吸収する靭性の両立である。前者はカゼインのアミノ基とガラス表面のシラノール基

（Si-OH）との水素結合により、後者はグリセリン可塑化による分子鎖の運動性向上により達成された [21] (Lambuth, 1977)。この技術は後にポリビニルブチラール（PVB）膜に置き換えられたが、タンパク質系透明接着材料の先駆的開発例として意義深い。

2.5.10 レーダー機器用木製筐体の接着（第二次世界大戦）

第二次世界大戦中、イギリスとドイツでは、レーダーや無線機の筐体に金属ではなく木製合板を使用し、その接着にカゼイン糊が採用された [21] (Lambuth, 1977)。

製法は、カゼイン・ホルマリン系接着剤で製造した耐水合板により筐体を組み立て、電磁波透過性を確保するために金属部品を最小限に留める設計が取られた。

ホルムアルデヒド架橋されたカゼインは合成高分子に匹敵する高い電気絶縁性（体積抵抗率約10^{12} Ω·cm）を有し、電磁波を反射・干渉しないという、金属筐体にはない本質的な利点を備えていたのである [21] (Lambuth, 1977)。この非磁性・電磁波透過性は、現代の5G通信機器やミリ波レーダー筐体へのバイオベース接着剤応用を考える上でも示唆に富む特性である。

3. 没落の構造的要因と再評価を駆動する規制環境

3.1 石油系接着剤への置換——没落のメカニズム

第2章で詳述したように、カゼイン接着剤は数千年にわたり人類の接着ニーズに応えてきた。にもかかわらず、20世紀後半に主要市場から急速に姿を消した背景には、石油化学工業がもたらした合成接着剤の圧倒的な性能優位と、カゼインに内在する化学的本質に根ざした三つの限界があった。

第一の限界は耐水性である。

Ca^{2+}イオン架橋による耐水化には自ずと上限があり、煮沸や長期浸漬のような極限条件では接着層の膨潤と強度低下が避けられなかった。

ホルムアルデヒド架橋により共有結合ネットワークを導入することで耐水性は大幅に改善されたものの、それでもなお、ユリア樹脂やフェノール樹脂のように疎水性骨格を分子設計の段階から組み込める合成高分子の耐水性には及ばなかった [23] (Pizzi, 1994)。

第二の限界は、タンパク質分子鎖のアルカリ加水分解に起因する経時的な脆化である。

カゼイン接着剤の配合には伝統的に消石灰が必須であり、硬化後も接着層は弱アルカリ性に保たれる。この条件下でペプチド結合が緩やかに加水分解され、分子量が徐々に低下することで、接着層の凝集力と可撓性が経年的に損なわれた [2] (Dunky & Niemz, 2002)。

とくに高温多湿の環境では加水分解速度が加速し、構造用途では信頼性の確保が困難であった。

第三の限界は微生物劣化である。
カゼインは窒素源に富むタンパク質であり、好条件では細菌や真菌の増殖基質となる。
近代的な防腐剤（フェノール、クロロフェノール等）が開発される以前のカゼイン接着層は、高湿度環境下で微生物による分解を受け、接着力の低下や着色、臭気発生を引き起こした [21] (Lambuth, 1977)。

これら材料科学的な限界に加え、決定打となったのは石油化学の量産性におけるアドバンテージであった。
第二次世界大戦後、石油精製の副産物として安価に供給される尿素やフェノールを原料とする合成接着剤が、高い性能と低コストを両立して市場に浸透した [23] (Pizzi, 1994)。接着剤選択が高強度・低コスト・安定供給に一元化された時代において、乳という生物由来特有の品質的ロット間差に加え、耐水性と耐久性に限界を抱えるカゼイン接着剤の採用数は衰退を辿った。

3.2 健康・環境規制の三段階加速

しかしながら21世紀に入り、合成接着剤の繁栄を支えた前提そのものが、三つの異なる方向からの規制圧力によって根本的に揺らぎ始めた。

第一段階：ホルムアルデヒド規制

合成接着剤の主力であるユリア系・メラミン系樹脂は、製造時および使用時に不可避的なホルムアルデヒド放散を伴う。
世界保健機関（WHO）は早くも1980年代に室内空気質ガイドラインを提示し、ホルムアルデヒドの許容濃度の目安を示していた [4] (WHO, 2010)。この流れを決定的にしたのが、国際がん研究機関（IARC）による2006年の評価であり、ホルムアルデヒドはヒトに対して発がん性があるグループ1に分類された [3] (IARC, 2006)。この科学的コンセンサスを受けて、日本では建築基準法に基づくホルムアルデヒド放散等級（F☆☆☆☆）が制定され、欧州でもCEマーキングにおける放散規制が段階的に導入された。
これらの規制は、ユリア系・メラミン系接着剤の建築内装用途からの事実上の排除を意味し、木材接着市場に大きな空白を生み出した。

第二段階：包括的化学物質管理

欧州連合（EU）によるREACH規則（化学物質の登録、評価、認可および制限に関する規則）は2007年に施行され、接着剤を含むすべての化学製品のライフサイクルにわたる安全性評価を製造者に義務づけた [5] (European Commission, 2006)。さらに、バイオサイド製品規則（BPR）は接着剤に添加される防腐剤・防カビ剤の使用を厳格に制限した [24] (European Parliament and Council, 2012)。

これにより、微生物劣化を防ぐために合成抗菌剤に依存してきた接着剤処方は、安全性の再審査と代替物質への移行を迫られることになった。

第三段階：脱炭素・循環経済政策

2015年のパリ協定以降、製品のカーボンフットプリント開示が国際的に標準化され、木材製品のライフサイクルアセスメント（LCA）において接着剤の占める寄与が可視化されるようになった。

Ariasらによる包括的レビューは、バイオベース接着剤への転換が木材製品全体の環境負荷を有意に低減しうることを定量的に示している [6] (Arias et al., 2020)。同時に、海洋マイクロプラスチック問題への社会的関心の高まりは、使用後も環境中に残留し続ける合成接着剤の生分解性への注目を急速に喚起した [7] (Khalid et al., 2022)。

これらの動向は、単なる環境意識の高まりを超えて、接着剤の原料選択そのものが企業の非財務リスク評価やESG投資判断に直結する構造変化をもたらしている。

3.3 再評価の構造的必然——規制が引き寄せた回帰

以上の三段階の規制圧力は、接着剤の評価軸を高強度・低コストから、安全性・環境適合性・ライフサイクル性能を含む多元的なものへと転換した。この評価軸の転換こそが、かつて克服不可能として放棄されたカゼインの弱点に対する研究投資を、再び経済合理的なものとして引き寄せている根本要因である [1] (Bye, 2023)。

ホルムアルデヒド放散規制は、カゼインがホルムアルデヒドを本質的に放出しないという、従来のユリア系・メラミン系接着剤には無い決定的な差別化要因を示した。REACHおよびBPRによる化学物質管理の強化は、抗菌剤に依存しない代替保存技術の研究を後押しした。そして何より、炭素中立で生分解可能な再生可能資源というカゼインの本質的特徴が、持続可能な接着剤を求める市場から再び価値を見出される環境が整ったのである [5] (Arias et al., 2020)。

すなわち、カゼインの再評価は、単なるノスタルジーでも、規制への消極的適応でもなく、石油化学接着剤の安全性および環境性における課題を深刻視している現代社会が、数千

年の実績を持つ天然高分子を新たな科学的知見と社会的要求によって再発名しようとする必然的な動きと見ることが出来る。

4. 結論：現代におけるカゼイン接着の適用可能性

本稿はカゼイン接着剤の数千年にわたる歩みを、歴史的応用の多様性、石油系接着剤の台頭とカゼイン接着剤の没落、その後の規制環境変化によるカゼイン接着剤の再発見、という幾つかの視点から概説した。

古代エジプトの棺から大航海時代の帆船、そして航空機のプロペラに至るまで、カゼイン接着剤は常に時代の最先端技術を陰で支えてきた。Ca^{2+}イオン架橋による耐水性の獲得、ホルムアルデヒド架橋による共有結合ネットワークへの進化、そして充填材との複合化による構造用接着への飛躍。これら一連の化学的進化は、天然高分子の化学修飾によって材料性能を限界まで引き出す、先駆的なマテリアルデザインの歴史であったといえる。

しかしながら、20世紀後半の石油化学工業の台頭は、より高い耐水性と圧倒的な低コストによってカゼイン接着剤を主要市場から駆逐した。この没落は、タンパク質の本質的弱点（親水性、アルカリ加水分解による経時脆化、微生物劣化）が、合成高分子との競争において克服不可能な壁となったことに起因する。

その状況を一変させたのが、21世紀に入って加速した健康・環境規制の三段階の波である。

ホルムアルデヒドの発がん性認定 [3] (IARC, 2006)、REACH規則 [5] (European Commission, 2006) とバイオサイド製品規則 [24] (European Parliament and Council, 2012) による包括的化学物質管理、そしてパリ協定以降の脱炭素・循環経済政策 [6] (Arias et al., 2020) は、接着剤の評価軸を高強度・低コストの一元的指標から、安全性・環境適合性・ライフサイクル性能を含む指標へと転換させた。

この評価軸の転換こそが、かつて克服不可能と断念されたカゼインの弱点解消へ向けた研究の再燃を引き寄せたのである [1] (Bye, 2023)。

この新しい評価軸のもとで、カゼイン接着剤は規制適合性において石油系接着剤に対する独自の優位性を獲得している。ホルムアルデヒドを本質的に放出しないこと、生分解性を有すること、そして食品グレードの酵素架橋の実現により安全性の上限を引き上げられることなどである。

これらの特性は、乳幼児用木製玩具、介護家具、生分解性包装、環境配慮型新規素材など、規制と市場が要請する新たな用途において、もはや単なる代替素材の位置付けではなく、積極的に用途探索されるべき第一選択肢としての位置付けを得つつある [7] (Khalid et al., 2022)。

一方で今後の研究課題としては、高湿度・繰り返し荷重下での長期耐久性データの蓄積、工業的生産速度に適合する硬化時間の短縮、ならびに原料乳の品質変動に対応する国際標準化が挙げられる。これらの課題が克服されるならば、カゼイン接着剤は、生分解性と構造性能を高い次元で両立する持続可能な素材として、更なる接着剤研究の主要な一領域を形成することが期待される。

本稿が、カゼイン接着剤の再評価に向けた学術的基盤の一端を提供し、この分野のさらなる研究展開に資するものとなれば幸いである。

References

[1] Bye, C. N. (2023). A historical review of protein-based adhesives: From prehistory to modern sustainable materials. International Journal of Adhesion and Adhesives, 126, 103423.

[2] Dunky, M., & Niemz, P. (2002). Holzwerkstoffe und Leime: Technologie und Einflussfaktoren. Springer.

[3] International Agency for Research on Cancer (IARC). (2006). IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol. 88: Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol. World Health Organization.

[4] World Health Organization (WHO). (2010). WHO guidelines for indoor air quality: Selected pollutants. WHO Regional Office for Europe.

[5] European Commission. (2006). Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH). Official Journal of the European Union, L 396, 1–849.

[6] Arias, A., González-García, S., Feijoo, G., & Moreira, M. T. (2020). Environmental and economic sustainability of bio-based adhesives: A critical review. Reviews of Adhesion and Adhesives, 8(3), 309–336.

[7] Khalid, M. Y., Arif, Z. U., Ahmed, W., & Arshad, H. (2022). Recent advances in nanocellulose-based biodegradable polymers, composites, and aerogels: A pathway toward sustainable development. Sustainable Materials and Technologies, 31, e00370.

[8] Newman, R., & Serpico, M. (2000). Adhesives and binders. In P. T. Nicholson & I. Shaw (Eds.), Ancient Egyptian materials and technology (pp. 475–494). Cambridge University Press.

[9] Mills, J. S., & White, R. (1994). The organic chemistry of museum objects (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.

[10] Plommer, H. (1973). Vitruvius and later Roman building manuals. Cambridge University Press.

[11] Kuchitsu, N. (2001). Restoration techniques of Japanese wooden statues. In Preprints of the ICOM Committee for Conservation 13th Triennial Meeting (pp. 123–128). ICOM.

[12] Yeomans, D. T. (1999). The development of timber as a structural material. In Studies in the history of civil engineering, Vol. 8. Ashgate.

[13] Nishi, K., & Hozumi, K. (1985). What is Japanese architecture? Kodansha International.

[14] Hoving, A. J. (2012). Nicolaes Witsen and shipbuilding in the Dutch Golden Age. Texas A&M University Press.

[15] Echard, J.-P., Bertrand, L., von Bohlen, A., Le Hô, A.-S., Paris, C., Bellot-Gurlet, L., Soulier, B., Lattuati-Derieux, A., Thao, S., Robinet, L., Lavédrine, B., & Vaiedelich, S. (2010). The nature of the extraordinary finish of Stradivari's instruments. Angewandte Chemie International Edition, 49(1), 197–201.

[16] Burdett, E. (1975). The craft of bookbinding. David & Charles.

[17] Agrawal, O. P. (1984). Conservation of manuscripts and paintings of South-East Asia. Butterworths.

[18] Grabar, I. (1969). On the restoration of ancient Russian paintings. Iskusstvo.

[19] Yeomans, D. T. (1992). The trussed roof: Its history and development. Scolar Press.

[20] Sütterlin, R. (1938). Kaseinleim im Flugzeugbau. Luftfahrtforschung, 15(4), 178–193.

[21] Lambuth, A. L. (1977). Protein adhesives for wood. In I. Skeist (Ed.), Handbook of adhesives (2nd ed., pp. 172–180). Van Nostrand Reinhold.

[22] Wimmer, P. (1905). Galalith: Ein neues technisches Produkt aus Kasein. Zeitschrift für Angewandte Chemie, 18(49), 1913–1918.

[23] Pizzi, A. (1994). Advanced wood adhesives technology. Marcel Dekker.

[24] European Parliament and Council. (2012). Regulation (EU) No 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products (Biocidal Products Regulation). Official Journal of the European Union, L 167, 1–123.