醤油による染色挙動と酸・塩基および金属イオンの影響

銭子彦、益子拓己

要旨

醤油による染色が起こりやすい繊維および条件を明らかにするため、多繊交織布を用いて染色実験を行った。その結果、最も染色されやすい繊維は絹であり、金属イオンを添加した条件では染色が促進された。特に Cu^{2+} を添加した条件において最も高い染着効果が確認された。

キーワード：醤油染色、メラノイジン、媒染、錯体、金属イオン

Ⅰ. はじめに

1)食品化学的研究においては、醤油をはじめとする褐色食品の色調形成の主因は、糖とアミノ化合物のメイラード反応によって生成する高分子褐色物質であるメラノイジンであると考えられている（本間, 2005)。

2)醤油色素は酸性の性質をもち、醤油自体も弱酸性である（本間, 2005)。酸性条件では、布（特に絹などのタンパク質繊維）のアミノ基が正の電荷を帯びやすくなり、醤油中の色素と結びつきやすくなる。一方で、塩基性条件ではこれらの電荷の状態が変化し、色の付き方に違いが生じる可能性がある（井内, 2023)。そこで本実験では、酸や塩基を加えて溶液の性質を変化させることで、醤油色素と布との結びつきがどのように変わるかを調べ、色素の付着における酸・塩基の影響を明らかにする実験を行った。

3)草木染めとは、植物に含まれる天然の色素を用いて布を染める方法である。草木染めでは、植物由来の色素だけでは布に定着しにくいため、アルミニウムイオンや鉄イオンなどの金属イオンを媒染剤として用いる。このとき、色素分子と金属イオン、さらに布（絹などのタンパク質繊維）が結びつき、錯体を形成することで色素が安定化して布に固定されることが知られている（井内, 2023)。この錯体形成により、色が濃くなったり、色調が変化したりする。醤油に含まれる色素も、草木染めと同様に金属イオンと錯体を形成する可能性が考えられ、本実験ではその影響を調べる目的で金属の水溶液を用いた。

なお、錯体とは、金属イオンのまわりに色素分子などが結合してできる化合物のことであり、配位結合によって安定な構造をとる。このような錯体が形成されることで、色素が水に溶け出しにくくなり、布に色が定着しやすくなると考えられている（井内, 2023)。

Ⅱ. 手法

1） 材料

多繊交織布(株式会社ナリカ，F35-8010)

丸大豆醤油(キッコーマン食品株式会社，4901515115165)

pH メーター(HANNA 製，HI98127)

0.1 mol/LHCl

0.1 mol/LNaOH

0.1 mol/L $CuCl_2$

0.1 mol/L $AlCl_3$

0.1 mol/L $FeCl_3$

0.1 mol/L $ZnCl_2$

2） 手順

2-1)用いた醤油はキッコーマン食品株式会社の特選丸大豆醤油である。本実験では、普通の醤油ではなく丸大豆醤油を使用した。丸大豆醤油は、脱脂していない大豆を原料としており、発酵や熟成の過程で糖とアミノ酸の反応によって生じるメラノイジンを多く含むと考えられている。醤油の色の主な原因はこのメラノイジンであるため、より色の変化を観察しやすくする目的で丸大豆醤油を用いた。また、キッコーマンの丸大豆醤油は、原材料

が丸大豆・小麦・食塩のみで作られており、保存料や着色料などの食品添加物が使用されていない。そのため、醤油本来の発酵・熟成によって生成した色素成分（メラノイジンなど）の影響を、余計な成分に左右されずに観察できると考え、本実験に適していると判断した。なお、今回用いた醤油の pH は 4.5 であった。

2-2)本実験にあたって多繊交織布を用意した。多繊交織布とは 1 枚の布でポリエステル、絹、アクリル、レーヨン、毛、アセテート、ナイロン、綿が並んでいるものである(図 1)。



図 1 多繊交織布(上から順に、ポリエステル、絹、アクリル、レーヨン、毛、アセテート、ナイロン、綿)

3） 実験

3-1）醤油のみを用いた条件(試料①)

醤油 50 mL を用意し、多繊交織布を 2 週間浸けた。

3-2）酸・塩基および金属塩を加えた条件

0.1 mol/L の HCl、NaOH、$CuCl_2$、$AlCl_3$ の 4 種類の水溶液をそれぞれ 10 mL ずつ用意し、醤油 40 mL を加えて 50 mL の溶液を作成した。

HCl 添加の pH は 4.2、NaOH 添加の pH は 5.2 であった。

HCl 添加（試料②）、NaOH 添加（試料③）、$CuCl_2$ 添加（試料④）、$AlCl_3$ 添加（試料⑤）とし、それぞれに多繊交織布を 2 週間浸けた。

3-3）酸・塩基の濃度を高くした条件

0.1 mol/L の HCl、NaOH の 2 種類の水溶液をそれぞれ 25 mL ずつ用意し、醤油 25 mL を加えて 50 mL の溶液を作成した。

HCl 添加の pH は 3.8、NaOH 添加の pH は 5.2 であった。

HCl 添加（試料⑥）、NaOH 添加（試料⑦）とし、それぞれに多繊交織布を 2 週間浸けた。

3-4）その他の金属塩条件

0.1 mol/L の $FeCl_3$、$ZnCl_2$ の水溶液をそれぞれ 10 mL ずつ用意し、醤油 40 mL を加えて 50 mL の溶液を作成した。

$FeCl_3$ 添加(試料⑧)、$ZnCl_2$ 添加(試料⑨)とし、それぞれに多繊交織布を 2 週間浸けた。

表 1 行った 9 種類の実験と割り振った番号の一覧

試料	水溶液		醤油	合計
①	なし		50 mL	50 mL
②	HCl	10 mL	40 mL	
③	NaOH			
④	$CuCl_2$			
⑤	$AlCl_3$			
⑥	HCl	25 mL	25 mL	
⑦	NaOH			
⑧	$FeCl_3$	10 mL	40 mL	
⑨	$ZnCl_2$			

III. 結果

実験 3-1 では、試料①（醤油のみ）において、多繊交織布に含まれる繊維のうち、絹が最もよく染色され、次いで綿、ナイロン、レーヨンの順に染色が確認された。一方、アセテート、アクリル、ポリエステルでは、染色はほとんど確認されなかった。

実験 3-2 では、試料②(HCl 添加)、試料③(NaOH 添加)、および試料⑤（$AlCl_3$添加）における各繊維の染色の程度は、試料①（醤油のみ）と比較して大きな差は確認されなかった。一方、試料④（$CuCl_2$ 添加）では、すべての繊維において、試料①、②、

③および⑤と比べて、より濃い染色が確認された。

実験 3-3 では、試料⑥（HCl 添加）において、同じ HCl を添加した試料②と比較すると、染色がわずかに濃くなる傾向が確認されたが、その差は顕著なものではなかった。また、試料⑦（NaOH 添加）では、試料③と比較して、染色の程度に大きな違いは確認されなかった。

実験 3-4 では、試料⑧（$FeCl_3$添加）および試料⑨（$ZnCl_2$添加）において、ほぼ同程度の染色が確認された。これらの条件では、試料④（$CuCl_2$添加）ほど強い染色は見られなかったものの、試料②、③、⑤〜⑦と比較すると、やや濃い染色が確認された。

なお、すべての条件において、各繊維の染色の強弱の傾向は試料①と同様であり、絹が最も染色されやすい繊維であった。

IV. 考察

本研究の結果より、醤油による染色は繊維の種類によって大きく異なることが明らかとなった。特に、絹やナイロン、レーヨンでは染色が確認された一方、ポリエステルやアクリルでは染色がほとんど見られなかった。

絹はフィブロインを主成分とするタンパク質繊維であり、多数のアミノ基やカルボキシル基を有しているため、醤油中の色素成分や金属イオンと相互作用しやすいと考えられる。ナイロンやレーヨンについても極性官能基を有することから、同様の相互作用が生じた可能性がある。

一方、ポリエステルやアクリルは疎水性が高く、極性官能基が少ないため、色素との静電的相互作用や金属イオンを介した錯体形成が起こりにくく、染色が進行しにくかったと考えられる。

このことから、醤油中の色素成分が繊維内部に浸透・吸着するためには、繊維の化学構造や親水性が重要であると考えられる。

また、HCl および NaOH を添加した条件では、今回用いた濃度範囲において染色の程度に大きな変化は認められなかった。この結果は、酸性・塩基性条件そのものよりも、他の要因が染色に強く影響している可能性を示唆している。

一方、金属塩を添加した条件では染色の促進が確認され、特に $CuCl_2$ を添加した場合に最も強い染色が見られた。これは、醤油中の色素成分が Cu^{2+} イオンと錯体を形成し、その錯体が繊維に固定されやすくなったためであると考えられる。Cu^{2+}は d 軌道を有する遷移金属イオンであり、配位結合による安定な錯体を形成しやすいことが知られている。そのため、これが染色促進の一因である可能性がある。さらに、金属イオンが色素分子と繊維との間で架橋的に作用した可能性も考えられる。

以上のことから、醤油による染色には繊維の化学的性質に加え、金属イオンとの錯体形成が大きく関与していることが示唆された。

醤油は食品であるが、その色素成分は天然染料と類似した挙動を示す可能性があることが示された。本研究は食品化学と染色化学を結びつける基礎的知見となり得る。

V. 結論

本研究では、醤油による染色における繊維の種類および添加物の影響について検討した。その結果、醤油のみの条件では、絹が最もよく染色され、次いで綿、ナイロンおよびレーヨンが染色された。一方、ポリエステルおよびアクリルでは、染色はほとんど確認されなかった。

また、pH を変化させた条件では、今回用いた濃度の範囲においては、想定された理論値と比較して、実際の pH 変化は著しく小さかった（表 2）。このことから、醤油中のアミノ酸や有機酸が実質的な緩衝作用を示し、外部から酸・塩基を加えても

pH が大きく変化しにくかったと考えられる。そのため、染まり方に大きな変化は見られず、酸性・塩基性条件による影響は限定的であった。

表 2 pH を変化させた条件における pH の想定と実際の pH

試料	水溶液	pH の想定	実際の pH
②	HCl	1.7	4.2
③	NaOH	12.3	5.2
⑥	HCl	1.3	3.8
⑦	NaOH	12.7	5.8

これに対し、金属塩を添加した条件では染色が促進される傾向が見られ、特に $CuCl_2$ を添加した場合に最も強い染色が確認された。

これらの結果から、醤油による染色は、繊維の化学的性質に依存するだけでなく、金属イオンとの錯体形成が染色の強さに関与していることが示唆された。

一方で、本研究は染色の程度を目視により比較したものであり、評価は主観的なものにとどまっている。今後は吸光度測定などの客観的な数値を用いた評価を行うことで、染色の違いをより定量的に検討することが求められる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始丁寧にご指導いただいた中墓先生に深く感謝申し上げます。

文　献

本間清一（2005）：メラノイジンに関する食品化学的研究，日本栄養・食糧学会誌，**58** 巻 2 号，85–98.

井内俊文（2023）：京都における伝統的な絹染色の化学，化学と教育，**71** 巻 8 号，342–345.