

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00809

研究課題名(和文)食品の着色反応を利用したクロム染料代替技術の開発

研究課題名(英文)Development of Alternative Technology of Chrome Dyestuffs using Food Coloration Reaction

研究代表者

大江 猛(Ohe, Takeru)

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・主任研究員

研究者番号：10416315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：羊毛の濃色染色に利用されているクロム染料の原料には、有害なクロムイオンや芳香族アミンが用いられている。これまでの研究において、グルコースなどの還元糖を用いて羊毛の着色を行ってきたが、着色反応が遅く濃色着色には適していなかった。本研究では、還元糖の酸化物を用いることによって羊毛の着色時間を約200倍加速できることを明らかにした。その結果、安全な糖質を利用してクロム染料に匹敵する濃色で羊毛を着色することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果は、有害なクロム染料の代替であるタンパク質繊維用の新しい着色剤の開発だけでなく、着色反応であるメイラード反応の律速段階に糖質の酸化が大きく関わっていることを示す証拠となる。すなわち、メイラード反応に関連した食品の着色への応用だけでなく、糖質のメイラード反応によって生成する老化の原因の一つとされているAGEs(終末糖化産物)の生成メカニズムの解明に対して有益な情報を提供することができる。

研究成果の概要(英文)：Chrome dyestuffs are usually used for the deep coloration of wool fibers. However, these are synthesized from toxic raw materials, such as chrome ions and aromatic amines. In our previous work, wool fibers were colored yellow or brown by reducing sugars, similar to natural food colorations, but their coloration speed was very slow compared with one of the colorations using usual dyestuffs. In this work, it was clarified that the wool fibers became deep color, such as dark brown, by reaction with oxides of reducing sugars, and their coloration speed was ca. 200 times as faster as one of the original reducing sugars.

研究分野：複合領域

キーワード：羊毛 着色反応 メイラード反応 フェントン反応 オゾン類 還元糖

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

一般的に、ブラックフォーマルに利用されている繊維として安価なポリエステル繊維が広く利用されているが、繊維が持つ独特の質感や深みのある黒色（漆黒色）を好んで購入する消費者も依然として多く、高級品にもかかわらずクロム染料で染色した羊毛が一定のシェアを維持している。クロム染料は、金属媒染染料の代表であり、染色の原理として、羊毛タンパクと染料分子との間にクロムイオンが配位結合で導入されることによって、タンパク分子に染料分子が強固に結合する。そのため、着色後の羊毛は、濃色染色にもかかわらず、色落ちや色移りが殆ど起こらない特徴を持っている。衣料品に求められる洗濯、汗、摩擦、日光に対しての染色堅ろう度は、現在利用されている染料の中ではトップクラスの性能を持っている。しかしながら、クロム染料の原料となる重金属のクロムイオン、さらに、発色団となる染料の原料となる芳香族アミンは、いずれも発ガン性やアレルギー疾患の原因物質であり、クロム染色した衣料品を着用する使用者、特に、皮膚刺激に弱い乳幼児、高齢者、患者などの健康弱者が着用する場合には注意が必要である。今後、用途・目的に応じてこれらの染料の使用が禁止される可能性は高い。クロム染料の特徴である 漆黒色の

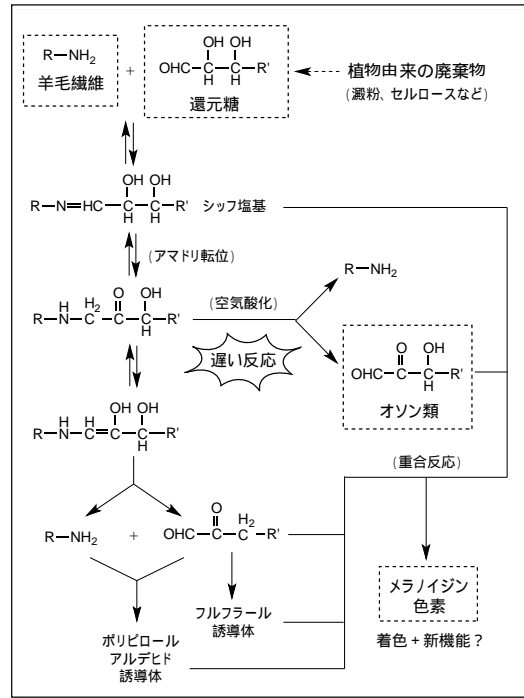


図1 メイラード反応による羊毛の着色

の発見、優れた染色堅ろう度、価格面での優位性からクロム染料の代替技術は存在しないのが現状である。研究代表者らは、これまでに食品の着色に利用されているメイラード反応を利用することによって、羊毛の着色に成功している¹⁻³⁾。この反応の特徴として、着色剤の原料としては、天然に大量に生産されている安価で安全な糖質を利用できる点である。図1には、メイラード反応の初期および中期反応を示している。反応経路が複雑であるが、還元糖の還元末端と羊毛タンパクのアミノ基との化学反応によって糖質が羊毛タンパクに共有結合で最終的に導入されるため、生成したメラノイジン色素は、上記のクロム染料と同等以上の洗濯、汗、摩擦に対して優れた染色堅ろう度を示すことが明らかにしている²⁾。しかしながら、この着色方法における問題点としては、反応時間が非常に長いことが挙げられる。実際に、茶色で着色するにも24時間以上の反応時間を必要とするため、漆黒色を再現することは現状として不可能である。

2. 研究の目的

本研究では、メイラード反応の律速段階である空気酸化に着目して、着色時間を大幅に短縮できる方法について検討する。具体的には、各種酸化反応を利用して、溶液中で還元糖の酸化物を生成させ、同浴中で羊毛と反応させる。酸化反応の候補としては、工業的に用いられているフェントン反応の利用を検討する(図2)。計画通りに、メイラード反応による羊毛の着色時間を短縮できれば、安全性に加えて、クロム染料の特徴である漆黒色の発見、優れた染色堅ろう度、価格面の条件も満たすことができる新しい染色システムの構築が可能となる。

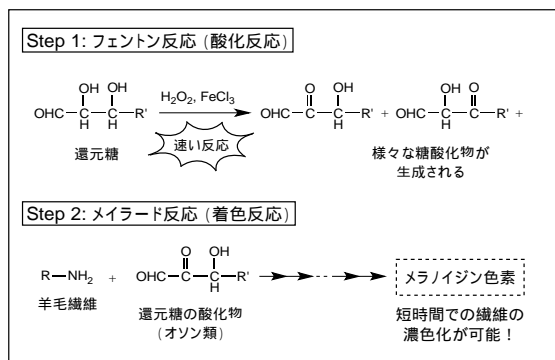


図2 フェントン反応を利用した着色反応の加速効果

3. 研究の方法

本研究の目的である羊毛の濃色染色(最終的には、漆黒色の再現)を達成するには、還元糖の酸化反応を行い、還元糖のオゾン類を短時間で効率良く生成する必要がある。研究の前半では、繊維工業でも容易に利用できる酸化反応としてフェントン反応を用いることを念頭において研究を進める。着色条件を検討後、繊維の濃色化が不十分な場合には、TEMPO触媒やピラノースオキシダーゼなど酵素を利用した酸化反応についても検討する。研究の後半では、本研究の実用化に必要な研究課題として、機械強度や吸水撥水性などの繊維物性試験や摩擦、洗濯、汗などの各種堅ろう度試験の評価によってクロム染料で着色した羊毛と比較する。

4. 研究成果

(1) グルコース酸化物を利用した繊維材料の着色⁴⁾

はじめに、フェントン反応によって得られたグルコース酸化物の水溶液を用いて羊毛布の着色実験を行った。図3には、横軸に反応時間を、縦軸に羊毛の着色濃度に比例する値としてK/S

値を示している。フェントン試薬(過酸化水素と塩化鉄(Ⅱ))を用いた系では、反応時間とともにK/S値が急激に増加した(ただし、2時間以上の反応ではK/S値は飽和しているが、実際の羊毛の色濃度は増加している)。この原因として、グルコースの酸化によって反応性の高いグルコソンなどの糖酸化物が生成したことが考えられる。着色した羊毛の色は、2時間の短時間においても濃色の茶褐色を示す興味深い結果が得られた。一方、酸化剤を含まないグルコースのみで着色を行った系では、同条件で淡黄色の僅かな着色しか認められなかった。反応時間が2時間際のK/S値で簡易的に計算しても、200倍以上の濃度増加が認められた。さらに、羊毛以外の汎用繊維を用いた結果、以前に報告した還元糖を用いた系と同様に、分子構造にアミノ基を持つ繊維である絹、ナイロン6はグルコース酸化物によって大きく着色されたが、それ以外の繊維でも僅かな着色が認められた。この結果は、グルコースの酸化物によってもメイラード反応が進行する間接的な証拠となる。また、アミノ基を持たない繊維が着色した理由としては、溶液中でのカラメル化反応で生成したカラメル色素が繊維に吸着した、あるいは、繊維内部で同様の色素が生成したことが主な原因と考えられる。通常、糖質を含む水溶液の高温加熱によってカラメル色素が生成し着色するが、グルコースの酸化物の水溶液では60℃の比較的温和な反応条件でも同様の着色が認められた。このように、グルコース酸化物の生成によって、メイラード反応だけでなくカラメル化反応も加速された可能性が高い。

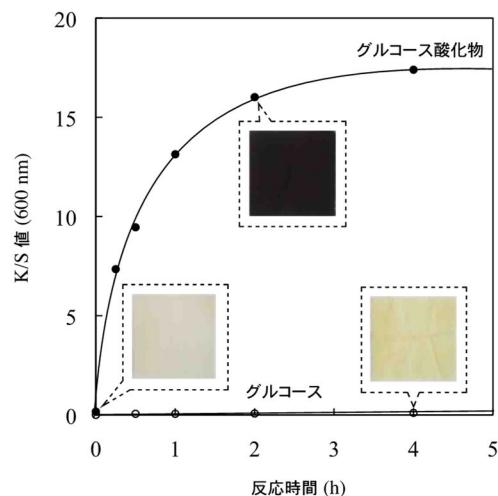


図3 グルコース酸化物を利用した羊毛の着色

(2)濃色条件の検討 : 過酸化水素および鉄イオン濃度の影響⁴⁾

羊毛の濃色化を目標に、酸化剤や還元糖の濃度、反応温度、溶液のpH値など各種反応条件の検討を行った。フェントン反応の酸化剤である過酸化水素濃度の影響を調べた結果を図4に示す。ここでは、酸化反応で生成したグルコース酸化物濃度を間接的に調べる目的で、羊毛との着色反応(メイラード反応)の条件を一定にした。低濃度の過酸化水素存在下では、十分なグルコース酸化物が得られず着色後の羊毛布のK/S値は減少した。予想に反して、過酸化水素の高濃度側でもK/S値の減少が認められた。詳細なメカニズムは不明であるが、還元糖に対して過剰量の過酸化水素を添加することによって、必要以上の糖水酸基が酸化され、その結果、メイラード反応に必要な水酸基の数が減少したことが原因と考えられる。結果として、約0.5 mmol/Lの過酸化水素濃度でK/S値の最大値を示すことが明らかとなった。また、過酸化水素濃度を添加しない系では、溶液の加熱によりオレンジ色の水酸化鉄の沈殿物が生成し、沈殿物の付着によって羊毛が汚染した。

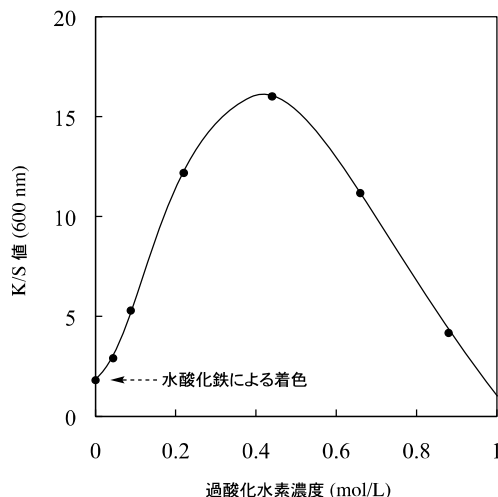


図4 濃色条件の検討: 過酸化水素濃度

同様に、フェントン反応において触媒として作用する鉄イオンの濃度の影響についても調べた。図5には、二価および三価の鉄イオンを用いた結果を示す。過酸化水素濃度の影響と同様に、低い鉄イオン濃度の系では、フェントン反応の活性種であるヒドロキシラジカルが十分に生成しなかったと考えられる。反対に、鉄イオンが過剰に存在する系では、溶液中で大量の気体が発生し、その結果、反応後の羊毛のK/S値が減少する結果が得られた。おそらく、水溶液中のヒドロキシラジカル濃度が急激に高くなり、ヒドロキシラジカルが還元糖を酸化する前に酸素分子に分解した可能性が高い。また、化合物の酸化反応で利用されている一般的なフェントン反応と同様に、鉄イオンの酸化数による大きな影響は認められなかった。過酸化水素濃度の影響と同様に、鉄イオン濃度に関してもK/S値が最大値をとる実験結果が得られた(約0.01 mmol/Lで最大値)。

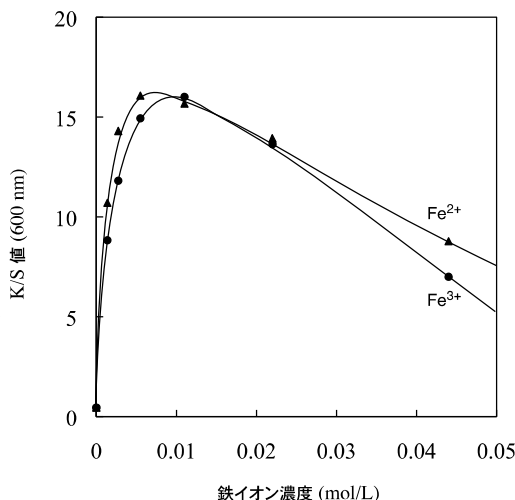


図5 濃色条件の検討: 鉄イオンの種類と濃度

(3)濃色条件の検討 : 反応溶液の温度との pH 値⁴⁾

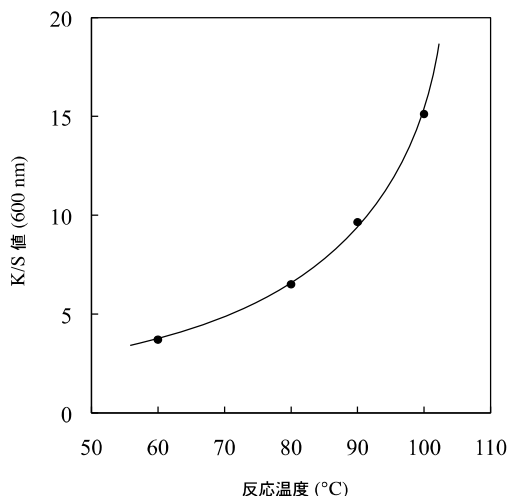


図6 濃色条件の検討：反応温度

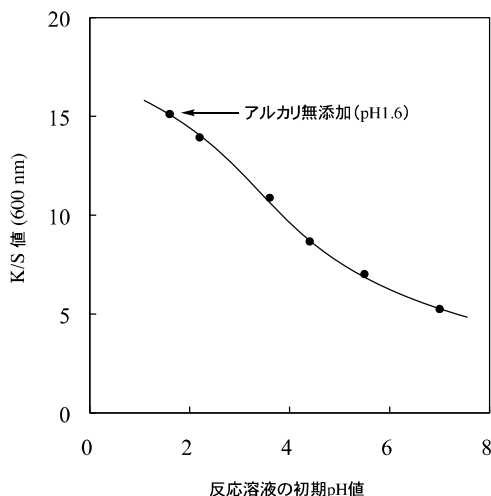


図7 濃色条件の検討：反応系の pH 値

フェントン反応後のメイラード反応の条件についても検討を行った。ここでは、上記の最適化したフェントン反応の反応条件によって得られたグルコース酸化物を羊毛の着色反応に用いた。フェントン反応後の溶液を冷却して低温条件で着色反応を行った結果を図6に示す。メイラード反応の反応温度の低下とともに、羊毛のK/S値が大きく低下していることが確認できる。ただし、従来の還元糖を利用した系よりも、グルコース酸化物による着色効果は高く、60の低温条件においても100の高温条件でキシロースやグルコースによって着色した羊毛よりも高いK/S値を示す興味深い結果が得られた。低温条件でタンパク質材料を着色できれば、熱収縮を起こしやすい皮革製品だけでなく、室温での着色温度が要求される皮膚や毛髪などの生体材料の着色剤として糖質の酸化物が利用できる。通常、フェントン反応の場合、酸化反応の副生成物として酸が生成する。羊毛と反応する前の溶液を冷却して溶液のpH値を測定したところ、pH 1.6の強酸性であることが確認できた。還元糖とアミノ酸を含む食品を加熱した場合、pH値の増加とともに食品が濃色に着色されることが知られており、本反応系に関しても水酸化ナトリウムで溶液を中和し酸性から中性のpH領域で着色実験を行った(図7)。食品の着色とは大きく異なり、アルカリを添加することによって羊毛のK/S値が大きく低下した。明確な理由については現段階では不明であるが、アルカリ添加直後に溶液の色が黒色に変化したことから、溶液中でグルコース酸化物の分子間でカラメル反応が急激に進行した可能性が高い。また、フェントン反応後の反応溶液を利用していることから、溶液中に存在する鉄イオンも大きく関係していると思われる。その結果、溶液中で羊毛と反応が可能なグルコース酸化物の濃度が低下し、羊毛の着色濃度が低下したと考えられる。

(4)実用化の課題 : 各種繊維物性への影響

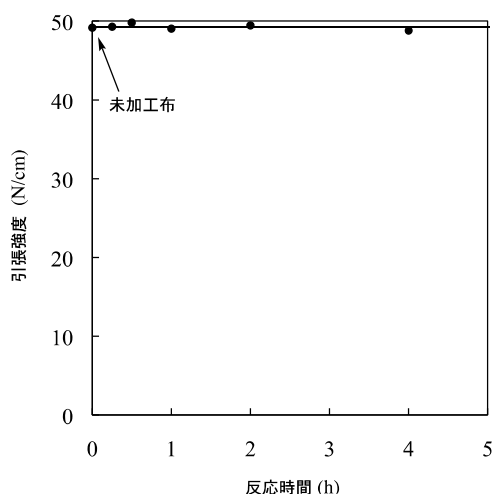


図8 着色による機械強度への影響

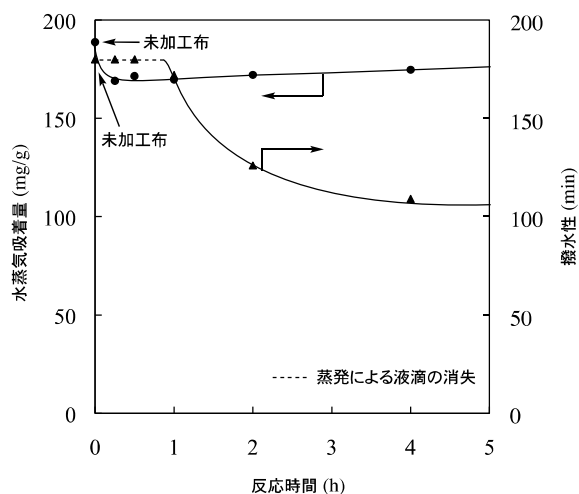


図9 着色による吸湿性および撥水性への影響

実用化の観点から、還元糖の酸化物で着色した羊毛の各種繊維物性への影響についても調べた。先程の研究においてフェントン反応後の溶液が強酸性になることを確認しており、酸による加熱によって影響の受けやすい物性として、羊毛の機械強度や撥水性などの繊維物性の測定を

行った。図 8 には、着色後の羊毛の引張強度の試験結果を示す。通常、副生した酸によってタンパク質の加水分解あるいは変性が予期されるが、検討した反応時間において機械強度の低下はほとんど認められなかった。おそらく通常のメイラード反応と同様に、タンパク質のアミノ基や水酸基の間で架橋反応が進行し、機械強度の低下を抑制したと考えることができる。次に、着色後の羊毛の撥水性と吸湿性(水蒸気吸着量)について調べた結果を図 9 に示す。撥水性に関しては、着色時間とともに減少したが着色時間が 4 時間以上でも 100 分以上の撥水性を維持することができた。一方、吸湿性の評価基準として羊毛への水蒸気吸着量を調べたところ、着色による吸湿性への影響は僅かであることが確認できた。結果として、副生した酸による加熱による羊毛の表面や中心部へのダメージは小さいことが明らかとなった。このように、フェントン反応後の強酸性の溶液をそのまま利用しても羊毛本来の物性への影響は極めて小さいことを確認することができた。

(5) 実用化の課題 : 染色堅ろう度への影響と媒染処理の効果

最後に、グルコース酸化物で着色した羊毛の染色堅ろう度について調べた(表 1 : 左)。以前に検討した還元糖で着色した羊毛と同様に、酸・アルカリ、摩擦、洗濯、汗、熱水に対して繊維自体の退色は認められなかった。一方、色移りに関しては、予想に反して、汗および熱水に対して堅ろう度が大きく低下することが明らかとなった。おそらく、グルコースの酸化物を利用した場合、水溶液中で着色反応が進行したことから、上記で述べたカラムル反応による生成物が白布

表 1 着色した羊毛の染色堅ろう度と媒染処理の効果

	無媒染 ^{g)}		前媒染 ^{g,h)}		後媒染 ^{g,h)}	
	退色	色移り	退色	色移り	退色	色移り
酸 ^{a)}	5	—	5	—	5	—
アルカリ ^{b)}	5	—	5	—	5	—
摩擦 ^{c)} (乾/湿)	5/5	4-5/4	5/5	4-5/4	5/5	4-5/4
洗濯 ^{d)}	5	4-5	5	4-5	5	5
汗 ^{e)} (酸/アルカリ)	5/5	2-3/3-4	5/5	2-3/3-4	5/5	4-5/4-5
熱水 ^{f)}	5	2	5	2-3	5	3-4

a) JIS L 0851, b) JIS L 0852, c) JIS L 0843, d) JIS L 0844 (C-1), e) JIS L 0848, f) JIS L 0845, g) coloration reaction: 100 °C, 2 h, [glucose] = 0.11 mol/L, [H₂O₂] = 0.44 mol/L, [FeCl₃] = 0.011 mol/L, h) mordant treatment: 100 °C, 30 min, [CuSO₄] = 3.0 g/L.

へ汚染したことが原因と思われる。そこで、天然染料の染色堅ろう度の改善に利用されている媒染剤の利用について検討した。安全性を考慮して、銅イオンを媒染剤に用いた。結果として、後媒染によって染色堅ろう度は大きく改善され(表 1 : 右)。さらに、天然染料の媒染処理と同様に羊毛の濃色化も認められた。興味深いことに、着色反応と媒染の処理条件を再検討することによって、クロム染料に匹敵する漆黒色を再現することが可能となった。

(6) まとめ

本研究では、還元糖をフェントン反応によって酸化し、得られた還元糖の酸化物を用いて羊毛を短時間で濃色に着色することが可能となった。研究計画の予想通り、フェントン反応後の溶液中にはオゾン類などの着色効果の高い糖酸化物が生成したと考えることができる。酸化剤や還元糖の濃度などの反応条件を詳細に検討することによって、着色時間の短縮や濃色の茶褐色に羊毛を着色することにも成功し、さらに、媒染剤を利用することによって、漆黒色に近い濃色で着色することも可能となった。実用面を考慮して、グルコースから得られた糖酸化物の水溶液の長期安定性について評価を行ったところ、約 1 ヶ月後においても大部分のグルコースの酸化物が溶液中で残存しており、通常の染料の代替としての利用が大いに期待できる。最後に、着色した羊毛の繊維物性や染色堅ろう度について検討した結果、実用化に向けて解決すべき課題はあるものの、クロム染料で着色した繊維と同等の性能を示すことも確認できた。

< 引用文献 >

- T. Ohe, Y. Yoshimura, *Text. Res. J.*, **84**, 539 (2014).
- T. Ohe, Y. Yoshimura, Y. Shimada, *Kagaku to Kogyo*, **88**, 89 (2014).
- T. Ohe, Y. Yoshimura, Y. Shimada, *Sen'i Gakkaishi*, **70**, 187 (2014).
- T. Ohe, Y. Yoshimura, *J. Fiber Sci. Technol.*, **74**, 229 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 大江 猛、吉村由利香	4. 巻 76
2. 論文標題 還元糖による羊毛の着色における糖構造の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 127-132
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2020-0014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛、吉村由利香	4. 巻 74
2. 論文標題 還元糖の酸化物を利用した羊毛の濃色着色	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Fiber Science and Technology	6. 最初と最後の頁 229-236
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2115/fiberst.2018-0032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 大江 猛、吉村由利香	4. 巻 91
2. 論文標題 グリセリン酸化物で着色した羊毛の繊維物性と染色堅ろう度	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 科学と工業	6. 最初と最後の頁 387-393
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 ポリアリルアミンで前処理を行った羊毛のメイラード反応による着色
3. 学会等名 2020年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 メイラード反応による羊毛の着色におけるポリアリルアミンの前処理の効果
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大江 猛
2. 発表標題 還元糖による羊毛の着色ーポリアリルアミンによる前処理の効果ー
3. 学会等名 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会第154回合同分科会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 メイラード反応における糖構造と羊毛の着色濃度の関係
3. 学会等名 2019年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 還元糖を利用した羊毛の着色-糖構造と着色濃度の関係-
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 グルコース酸化物による羊毛の濃色着色
3. 学会等名 平成30年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 還元糖の酸化物を利用した羊毛の着色
3. 学会等名 日本繊維機械学会第71回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江 猛
2. 発表標題 メイラード反応における還元糖の化学構造と羊毛の着色濃度の関係
3. 学会等名 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第120委員会第153回合同分科会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 還元糖の酸化物を利用したクロム染料代替技術
3. 学会等名 BioJapan2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeru Ohe, Yurika Yoshimura
2. 発表標題 Quick Coloration of Wool Fibers Using Glucose Oxides
3. 学会等名 ISFD2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 還元糖の酸化物を利用したクロム染料代替技術
3. 学会等名 機能性繊維フェア2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江 猛
2. 発表標題 糖質の酸化物を利用した繊維材料の着色技術
3. 学会等名 ORIST技術シーズ・成果発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 グルコース酸化物を利用した羊毛の短時間着色
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 グリセリン酸化物で着色した羊毛の繊維物性
3. 学会等名 平成29年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大江 猛、吉村由利香
2. 発表標題 グリセリンで着色した羊毛の繊維物性
3. 学会等名 日本不織布協会第9回産官学連携の集い
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大江 猛
2. 発表標題 グルコース酸化物を利用した羊毛の濃色着色
3. 学会等名 繊維・高分子機能加工第120委員会第152合同分科会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 大江 猛
2. 発表標題 糖質を利用した染色・繊維加工技術 ～「汚れ」から「機能性材料」への転換～
3. 学会等名 日本油化学会第40回洗浄・洗剤部会オープンセミナー（招待講演）
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

糖質を使った繊維の安全性の高い着色技術
<https://orist.jp/kenkyu-bu/seibutu-seikatsu/ocm.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉村 由利香 (Yoshimura Yurika) (00416314)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究室長 (84431)	