

銅の煮色着色における 大根のおろし汁の役割

東京都立日比谷高等学校(2024年3月卒業)

依田明理

1. はじめに

日本の伝統的な金属着色技法の一つに、煮色着色という手法があります。これは一般に工芸品の表面処理などに用いられる技法で、煮色溶液の中で煮込みながら酸化被膜を生成し、銅および銅合金を特徴的な赤褐色に着色します⁽¹⁾。興味を持ってその手順を調べたところ、煮色操作の中に大根のおろし汁を用いる工程があり驚きました。同時に、大根のおろし汁を使う理由やその作用に疑問を持ちましたが、実験を踏まえて根拠を述べている文献はありませんでした。そこで、煮色着色における大根のおろし汁役割を解明したいと考えました。

本研究の目的は、大根のおろし汁について、その状態の違いによる着色の様子の違いに着目して実験と考察を行い、煮色着色での働きを探ることです。

2. 実験方法

用いた試料は市販の純銅で公称純度は99.9%のものです。これを3 cm×4 cm×0.5 mmに切り出して使用しました。表面処理は市販の研磨剤(商品名:ピカール)で研磨し重曹と活性炭(いずれも粉状)で表面を脱脂した後、水道水で洗浄し青首大根のおろし汁に1分ほどつけました。その後煮色溶液で1時間煮込みました。煮色溶液の組成は水道水100 mLに対して硫酸銅(Ⅱ)五水和物 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:0.300 g, 炭酸銅(Ⅱ) CuCO_3 :0.168 g, 水酸化銅(Ⅱ) $\text{Cu}(\text{OH})_2$:0.132 gです⁽²⁾。

着色の様子を数値化して比較するために、スマートフォンのカメラで撮影した試料の写真をWeb上の色抽出ツール⁽³⁾を用いてRGB値を測定するという手法をとりました。写真は全て同環境(蛍光灯のある室内)で銅板全体を撮影しました。

実験1では、煮色溶液で煮込む前に銅板を大根のおろし汁に浸漬する場合と無浸漬の場合の着色の違いを比較しました。

実験2では、使用直前におろした大根のおろし汁とおろしてから冷蔵庫で密封せず3日保管した大根のおろし汁を使用した場合の着色の違いを比較しました。

実験3では、実験2で得た結果を踏まえて大根のおろし汁の代わりに0.0120%のアスコルビン酸水溶液を用いた場合の着色の違いを調べました。

3. 実験結果と考察

実験1では、大根のおろし汁に浸漬した銅板は、大根のおろし汁に無浸漬の銅板に比べて全てのRGB値が増えました。また、目視でも大根のおろし汁に浸漬した銅板は、より赤みがかって見えました(図1-(b)(c), 表1, 2)。

実験2では、おろしてから3日経った大根のおろし汁を用いた銅板のRGB値は大根のおろし汁に無浸漬の銅板と同程度であることから、おろしてから時間が経つと大根のおろし汁では銅板表面のRGB値の上昇効果が低下することがわかりました(図1-(c)(d), 表2, 3)。ここから、大根のおろし汁のうち、時間経過で減少する成分が煮色の反応に関わっているのではないかと仮説を立て、該当する成分を調査しました。候補が上がったのは、主栄養素のアスコルビン酸と辛味成分のイソチオシアネートです。アスコルビン酸の酸化されやすい性質と検証の難易度から、本研究ではアスコルビン酸に焦点を絞って調査を進めました。

実験3では、アスコルビン酸水溶液を用いた銅板は大根

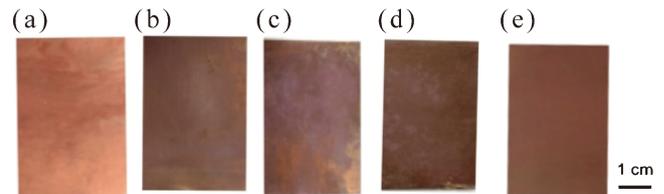


図1 煮色着色前後の銅板外観。(オンラインカラー)

- (a)煮色着色前
- (b)大根のおろし汁無浸漬後煮色着色
- (c)使用直前に作成した大根のおろし汁に浸漬後煮色着色
- (d)おろしてから3日経過した大根のおろし汁に浸漬後着色
- (e)アスコルビン酸水溶液に浸漬後着色

表1 大根のおろし汁に無浸漬で煮色着色した銅板表面のRGB値。

	R	G	B
1回目	94	57	51
2回目	103	67	63
3回目	98	62	47
平均	98	62	54

表2 使用直前におろした大根のおろし汁に浸漬して煮色着色した銅板表面のRGB値。

	R	G	B
1回目	128	85	78
2回目	129	92	90
3回目	132	113	107
平均	130	97	92

表3 おろしてから3日経過した大根のおろし汁に浸漬して煮色着色した銅板表面のRGB値.

	R	G	B
1回目	104	72	64
2回目	100	69	57
3回目	93	55	41
平均	99	65	54

表4 アスコルビン酸水溶液に浸漬して煮色着色した銅板表面のRGB値.

	R	G	B
1回目	126	84	66
2回目	124	78	62
3回目	130	92	77
平均	127	85	68

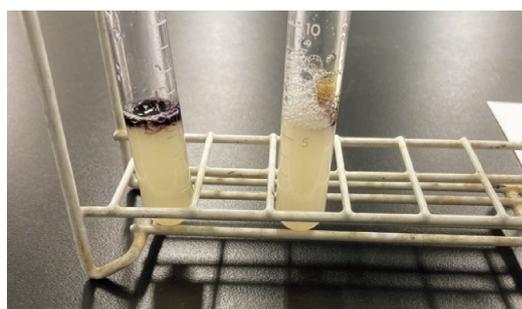


図2 おろしてから3日経った大根のおろし汁(写真左)と使用直前におろした大根のおろし汁(写真右)のアスコルビン酸含有量の簡易滴定。(オンラインカラー)

のおろし汁を用いた銅板と同等のRGB値が測定されました(図1-(c),(e),表2,4). このことから, 大根のおろし汁に含まれるアスコルビン酸が特に反応に関与していると考えられます. 実際に, おろしてから3日経った大根のおろし汁と使用直前におろした大根のおろし汁のアスコルビン酸含有量を調べるために, アスコルビン酸の還元力を利用して, 酸化剤として3%ヨウ素液を使用し, 指示薬としてデンプン水溶液0.38 mLを用いて簡易滴定を行ったところ, 終点までに要したヨウ素液の量はそれぞれ1.1 mLと1.7 mLでした(図2).

これらの結果を踏まえて, 考察を行いました. まず, 煮色着色後の銅板表面の赤みは主に Cu_2O によるものです⁽¹⁾. 実験の結果より, 使用直前におろした大根おろしを使用した場合全てのRGB値が増し, 濃く着色されることから, 大根おろしには Cu_2O の生成量を増やすはたらきがあり, 中でもア

スコルビン酸が主に作用していると考えました. 次に, 実験中の観察から銅板を煮色溶液に入れるとすぐに着色され始めることがわかりました. これは, 煮色溶液及び液中の溶存酸素が銅板表面で直ちに反応して酸化被膜が形成されるためです⁽⁴⁾. ここから, 銅板表面が反応場であり, 銅板の表面状態が着色において重要だと考えました. 一方で研磨後活性化された銅板表面には空気中の酸素との反応によって直ちに薄い酸化被膜が生成されてしまいます⁽⁵⁾. これでは, 溶液中での着色を伴う酸化反応を阻害しかねません. そこで, 水洗後すぐに大根のおろし汁につけることで還元剤であるアスコルビン酸が銅板表面の空気中での酸化進行から保護しているのではないかと考えました.

4. 結 論

以上より, 煮色着色における大根おろしのはたらきの一つとして, 大根おろし中のアスコルビン酸が, 煮色溶液中で煮色に有意に影響を与えると結論づけました.

今後の課題は, 大根のおろし汁に含まれる他の成分の影響です. 例えば先にも挙げた辛味成分のイソチオシアネートはアスコルビン酸と同等の含有量⁽⁶⁾で, かつ時間経過により減少し抗酸化作用も確認されている⁽⁷⁾など, アスコルビン酸と同時に煮色に影響する可能性があります. この煮色着色の操作の科学的な分析は, 本来職人技であり個人の技術により完成度に差ができてしまう伝統技法の再現性を高め, 職人でない人でも手軽に楽しめるようになるなど伝統工芸がより身近なものになるのではないかと考えています.

今回の大会において, たくさんの質問だけでなく非常に有意義なご意見を頂きました. それだけでなく, 自身の研究を多くの方に知っていただく機会を得られたことはとてもいい経験となりました. これを糧に今後も邁進していきたいです.

文 献

- (1) 一般社団法人日本銅センター: 書籍・出版物: 銅の資料集: 書籍: 銅板の人工着色法 http://www.jcda.or.jp/Portals/0/resource/center/shuppan/b_chakushokuhou.pdf (2024年3月6日閲覧)
- (2) 特定非営利活動法人日本杓目金研究所: 色金の煮色着色方法 (2022), 私信
- (3) <https://color.adobe.com/ja/create/image> (2024年4月4日閲覧)
- (4) 北田正弘: 日本金属学会誌, **69**(2005), 1069-1076.
- (5) 宮沢薫一, 三宅淳司, 波多野隆紹, 佐久間健人: 回路実装学会誌, **11**(1996), 423-428.
- (6) 江崎秀男, 小野崎博通: 栄養と食糧, **33**(1980), 161-167.
- (7) 中村俊之: 日本家政婦学会誌, **70**(2019), 448-454.

(2024年3月7日受理)[doi:10.2320/materia.63.497]