

学位論文要旨

平成 27 年 1 月 7 日

学位申請者
(林 怡宏) 印

学位論文題目

無機担体との複合化によるアントシアニン色素及びフィコエリスリン色素の安定化に関する研究

学位論文の要旨

植物色素などの天然色素は、合成色素に比べて安全性が高く、環境に優しいものが多いため、工業的な色材へと応用することに注目が集まっている。ただし、植物色素は光や熱への安定性が低く、また、水や有機溶媒へと溶出しやすいといった点があるため、食品以外の工業的な色材への応用は限られている。

ところで、天然色素に限らず、多くの色素の安定性を向上させ、水や有機溶媒への溶出性を抑制する手法として、色素を無機担体と複合化させる手法がよく用いられている。色素は相互作用によって、担体の表面に付着、層間へ吸着あるいは細孔内に吸着する。その効果によって酸素や光などの攻撃を受けにくくなったり、安定な分子状態で保持されたり、励起状態から短時間で規定状態に戻るなどの効果を発現する。ただし、すべての色素に対して安定性を向上させるような効果を持つような無機担体は存在せず、各色素に適した担体の選定や改質を行う必要がある。

本研究では、化粧品産業への応用を主眼に、魅力的な色素としての性質を有しながら安定性の低さと溶出性が課題である2種類の植物由来色素を題材に、担体の開発及び複合化の方法について検討を行った。天然色素は豊富な色調を持っているフラボノイド系色素であるアントシアニン色素(AN)及び蛍光発色を持つ色素タンパクであるフィコエリスリン色素(PE)である。

■疎水化処理アントシアニン(アントシアニン)色素とメソポーラスシリカ(MCM-41型)との複合化

アントシアニン色素は植物中では、金属イオン、他の色素分子などと結合することで、安定する。また、結合した金属の種類、pHなどの因子で色が変化する。

単離された色素は光で褪色するという問題が発生しがちである。そこで、AN色素を粘土鉱物の層間に吸着させることで安定性が向上することが報告されている。しかし、粘土鉱物は水の中にペース

ト状になるという性質を持つため、その応用性が限られている。そこで、我々の研究グループでは無機粉体の細孔内で色素を安定化させることを目指して、表面積が大きく、均一なナノ細孔を有するメソポーラスシリカの活用を進めている。

本研究では、AN色素をMPSの細孔内に吸着させ、安定化させるための方法について検討を行った。

ブドウ果皮由来AN色素を最も一般的なメソポーラスシリカであるMCM-41型メソポーラスシリカ(MCM-41)の細孔内に吸着させる検討を行った。AN色素は親水性が高いため、そのままではMCM-41及びAl含有MCM-41に全く吸着しなかった。そこで加水分解することで、疎水性アントシアニン色素(アントシアニン、AD)を調製した。AD色素も金属を含まないMCM-41には吸着しなかったが、MCM-41にAlを導入した場合は吸着をするようになり、赤色の粉体が得られた。

Alの導入により細孔内に負電荷(カチオン交換サイト)が生じ、これにカチオン性色素であるAD色素が吸着すると考えられた。そこで、シリカ骨格に同型置換をしてAlと同様の作用をすることが期待されるFe(III)を含有させ、AD色素の吸着挙動を調べた。Al含有と同様にFe含有も、金属配合量が増えるに従って、色素の吸着量が増加した。ただし、Fe含有MCM-41はAlとは異なり、青色の粉体であった。

続いてこれらの色材としての性能について確認を行った。比較のため、乾燥法でAN色素をMCM-41の表面に単純付着した試料を準備した。光安定性評価では、Fe含有MCM-41はほとんど変色を起こさず光安定性が高い色材であることを示した。一方、Al含有MCM-41では徐々に退色をしていったが、複合化をしていないAN色素と比較すれば、はるかに退色をおこしにくいものであった。安定化の機構は色素が分解をおこしにくい分子型(フラビリウムカチオン型)でカチオンサイトに吸着して安定化しているためと考えられた。溶出性評価では、Al含有、Fe含有のMCM-41の複合体とも、溶出をおこしにくかった(吸着した色素の2%未満)。このように色素とMCM-41細孔表面との相互作用は強いものであった。

■ 中性条件で合成したメソポーラスシリカ(HMS型)とアントシアニン色素の複合化

Al-MCM-41では赤色の複合体が得られ、耐光性は市販の色素よりも向上した。ただし、MCM-41は強アルカリ性状態で合成を行うために、合成後に中性まで徹底的に洗浄する必要がある。そこで合成方法が簡便な中性条件で合成したメソポーラスシリカ(HMS型)を用いて、AD色素とAl-HMSの複合化について検討した。

Al含有HMS型メソポーラスシリカは、Al-MCM-41と同様にAD色素(疎水化アントシアニン)を吸着し、Al含有量が少ない場合は鮮やかな赤色の複合体が得られた。しかしAl含有量が増加すると、色は徐々に青色側にシフトしていった。これは、Al-MCM-41では見られない現象であった。

中性条件での合成では、投入したAl源のうち骨格内に入り込まなかったものは、焼成後にAl₂O₃に変化する。このAl₂O₃により、複合体の色が赤色から紫色への色の変化を引き起こしたと推察された。

そこでAl₂O₃を除去することを目的とし、焼成前のAl-HMSを非常に希薄なNaOH水溶液で洗浄を行った。その結果、得られた複合体は未洗浄では紫色であったものが鮮やかな赤色へとなり(Al/Si=0.01の場合)、色素吸着量も増加した。一方、NaOH溶液で洗浄する代わりにNaCl水溶液でNa⁺イオン交換処理(フレームワークのAlに結合しているH⁺をNa⁺へと置き換えるだけで、Al₂O₃は除去されない)を行った場合は、Al-HMS複合体の吸着率はわずかに増加したものの、複合体の色は未洗浄品と同様の紫色のままであった。これらのことからNaOH水溶液洗浄により複合体が赤色に戻った主な効果は、Al-HMSの表面などに存在するAl₂O₃を除去することであることが確認された。

得られた複合体の安定性に関しては、Al-MCM-41型の複合体より、NaOH洗浄したAl-HMS型の複合体の方が、光照射に対して高い安定性を示した。水とエタノールへの溶出性もAl-HMS型の複合体はAl-MCM-41型と同等に低いものであった。

以上のように、洗浄工程が簡易な中性条件で合成をするHMS型メソポーラスシリカと疎水化したアントシアニン色素を複合化させ、鮮やかな赤色顔料を得ることに成功した。

■海苔由来色素フィコエリスリンと粘度鉱物との複合化

蛍光発色色素として海苔に含有される色素タンパクであるフィコエリスリン色素の安定化を検討した。分離精製されたPE色素は光、温度、pH変化などに極端に弱く、容易に変色や退色をしてしまう。そのため色材としての応用はされていない。

PE色素を安定化する研究はほとんどおこなわれていないが、タンパク質は粘土鉱物に吸着して徐放効果を示すことが報告されており、またAN色素など安定性が低い色素も粘土鉱物の層間に入り込むことで、安定性が向上することが知られている。そこで我々は、粘土鉱物とフィコエリスリン色素の複合化の方法について検討した。

粘土鉱物として二種類のスメクタイト構造物質(天然モンモリロナイトおよび合成ヘクトライト)を無機担体とし、これに海苔から分離精製したPE色素を吸着させた。PE色素はヘクトライトへ高い吸着性を示したが、モンモリロナイトへの吸着が困難であった。モンモリロナイトとヘクトライトは組成に僅かな差異はあるが、イオン交換能や膨潤能、粒子の大きさに大きな差はない。にもかかわらず、色素吸着能に大きな差がでた理由を検討した結果、層間に含まれるイオン濃度の差であることが示された。実際、色素溶液への各種塩を添加すると、モンモリロナイトにも吸着量は改善し、ヘクトライトと同レベルとなった。ただし、合成品であるヘクトライトは、モンモリロナイトより透明であり、そのため色素との複合体の色はより鮮明であった。このことからフィコエリスリン色素の担体としてはヘクトライトが適していた。得られた複合体は鮮やかな赤色の粉末で、鮮明な蛍光を示した。

PE色素は熱に弱く、色素水溶液を60℃に保存しただけで、水溶液は鮮紅色から茶褐色に変化する。また可視光の照射でも容易に退色をおこす。これら耐熱性、耐光性に関しても、複合化によって大幅に改善がみられた。

■フィコエリスリン色素の多孔質粉体への吸着による複合化

前述のように粘土鉱物は膨潤性を持つため、色材としての応用が困難である。そこで、PE色素において、膨潤性を持たない多孔質粉体の細孔内に吸着させることで安定化が可能であるかの検討を行った。多孔質粉体として、幅広い細孔分布を有する球状多孔質シリカを用いた。

色素水溶液が中性の条件で多孔質シリカと混合した場合は、粘土鉱物とは異なって色素水溶液からシリカゲルに吸着した色素量はごく僅かであった。一方、色素の等電点より酸性側に水溶液を調製した場合、負の電荷を持っている多孔質シリカによく吸着し、水溶液中の色素のほぼ全量が粉体に吸着した。

また、モンモリロナイトの場合と同様に塩添加をすることや、多孔質シリカの表面をプロパノールなどを用いて疎水化処理をすることでも高い色素吸着性を示した。これらの色素複合体はヘクトライトとの複合体と同様に赤色の外観色と紫外光照射による蛍光発色を示した。

可視光照射による耐光性試験では、吸光スペクトルは照射にともなって顕著に減少し、ヘクトライト複合体のような光安定性の向上は見られなかった。この傾向は色素の吸着の仕方の変更や多孔質シリカの疎水化処理によっても変わらなかった。このことから安定性の向上のためには多孔質体との複合化だけでは不十分であることが明らかになった。

本研究をまとめると以下のようになる。人体への高い安全性と環境負荷の低さを特徴とする天然色素であるアントシアニン色素ならびにフィコエリスリン色素は、耐光性や熱安定性に劣り、また水への溶出性などの欠点を持っているが、適切な無機担体を用い、吸着方法を工夫することで安定性に優れた複合体を得られることが明らかになった。