

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13801

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24700787

研究課題名(和文)無機ホストとの複合化による天然色素の安定化と安全な色材への応用

研究課題名(英文)Stabilization of natural dye by encapsulation with inorganic host material for the application to safer colorant

研究代表者

河野 芳海 (Kohno, Yoshiumi)

静岡大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50334959

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円、(間接経費) 540,000円

研究成果の概要(和文)：メソ細孔体や層状化合物など種々の無機ホストに対し、代表的な天然色素であるアントシアニン類色素を複合化して、その安定性の向上を実現できることを示した。また、界面活性剤による親油性付加などの適切な処理を施すことで、疎水性の強いカロテン等の天然色素の複合化と安定化も可能であることを示した。さらに、複合体は固体粉末同士の物理混合という簡便な方法でも調製可能な場合があることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Naturally occurring dyes are generally superior in safety but inferior in stability. The stability of anthocyanin, one of typical natural dyes, was able to be enhanced by making composites with several inorganic host materials, such as mesoporous silicas and layered compounds. When the inorganic host was properly modified with surfactants to become hydrophobic, the lipophilic natural dye such as beta-carotene can be effectively incorporated and stabilized by the complexation. The composite materials between the natural dye and the inorganic hosts were able to be prepared in some cases by simply mixing the powders of the dye and the host materials.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：生活科学一般

キーワード：天然色素 無機層状化合物 メソポーラスシリカ 複合体 安定化

### 1. 研究開始当初の背景

現在、身の回りを彩る着色料としては合成染料が広く用いられているが、これらの化合物には人体や環境に有害なものが多い。安全性の面では天然色素がはるかに有利であるが、一方で天然色素は安定性に欠け、一般的に退色を起こしやすい。このため食品や化粧品など、特に安全性を求められる分野での利用にとどまっている。天然色素を色材として広汎に利用するためには、安定性の向上が不可欠である。

合成色素の開発以前の時代、着色剤は天然素材のみであった。特に植物由来の天然色素の安定性を上げるために、鉱物などの無機ホストと複合化させるという方法が、おそらく偶然に見出され、昔から利用されていた。ひとつの例として、中米マヤ文明下の「マヤ・ブルー」がある。これは粘土の一種と植物色素がうまく複合化された色材で、熱帯雨林の遺跡中で千年間もの間、その色を保つほどの安定性を有している。

### 2. 研究の目的

本研究では、このような古来より知られた方法を応用し、無機ホストとの複合化によって天然色素を安定化させ、環境に優しい色材として利用することを試みた。さまざまな性質を持つ天然色素に対して、無機ホストとの複合化による安定化の要因を考察し、その手法をどのように応用すれば良いか、また、実際の利用時にどのような物性を付与すれば良いのか、を明らかにすることを目指した。

### 3. 研究の方法

天然色素としては、いずれも食品添加物として広く用いられており、着色安定性の改善が求められているものを選定した。無機ホストとしては、粘土などの層状化合物およびメソポーラスシリカを用いた。色素のカチオン性・アニオン性あるいは疎水性といった性質に応じて、複合化させる無機ホストの修飾を行い、その効果を調べた。複合化による色素の安定性向上は、100 W ハロゲンランプからの可視光を照射した際の色素の退色の程度から判断した。

カチオン性天然色素であるアントシアニン(AN)は、カチオン交換性粘土であるモンモリロナイト(MONT)の層間に比較的容易にインターカレーションでき、耐熱性・耐光性が大きく改善されることが分かっている。そこで、粘土鉱物に比べ白色性や粒子形状(球状)で優れたメソポーラスシリカの細孔内にANを導入し、粘土の場合と同じ要因により安定性が向上するか調べた。メソポーラスシリカとして、種々の金属種を骨格内に取り込んだMCM-41 および HMS を用いた。特に  $Al^{3+}$  を含む HMS にはイソプロピル基を導入して細孔内を疎水的环境にし、吸着性の変化を調べた。

アニオン性・疎水性天然色素に関しては、アナトー色素(ANA)とカロテン(BC)につい

て、複合化の効果を調べた。ANA は両末端にカルボキシル基を有しアニオン性であるが、長い共役鎖を持ち疎水性が強いいため、アニオン交換性のハイドロタルサイト(HT)に複合化できない。そこで、MONT および HT の層間をカチオン性・アニオン性界面活性剤でそれぞれ修飾した有機修飾粘土との複合化を試みた。同様に、BC と、これと同等の骨格を有するが末端に水酸基を持ち親水性のクロシン(CRO)についても、複合化による効果を調べた。BC についてはメソポーラスシリカとの複合化についても検討した。MCM-41 および HMS 細孔内をアルキル基で有機修飾した場合と、骨格内に種々の金属イオンを導入した場合について、複合化および安定性向上の効果を調べた。

### 4. 研究成果

メソポーラスシリカ HMS に  $Al^{3+}$  を導入し、さらに疎水化処理を行った試料(HMS(A))に AN を吸着させた際の拡散反射 UV-Vis スペクトルを図 1 に示す。 $Al^{3+}$  の導入により AN の吸着が促され、疎水化処理を行うとさらに吸着が促された。AN/HMS に比べて AN/ $Al$ -HMS 等の

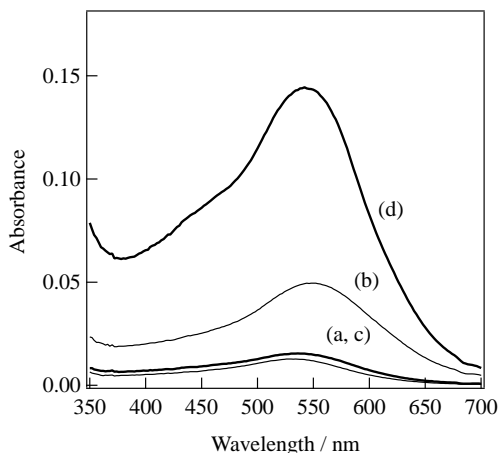


図 1. 種々の AN/HMS 試料の拡散反射 UV-Vis スペクトル。(a) AN/HMS, (b) AN/ $Al$ -HMS, (c) AN/HMS(A) and (d) AN/ $Al$ -HMS(A).

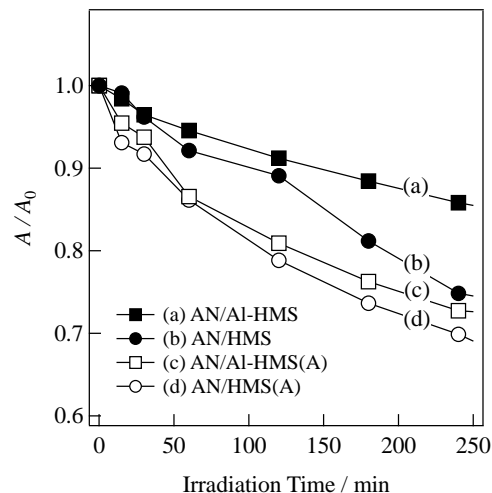


図 2. 可視光照射下での AN の極大吸収波長における光吸収値の変化。(a) AN/ $Al$ -HMS, (b) AN/HMS, (c) AN/ $Al$ -HMS(A) and (d) AN/HMS(A) AN の安定性は照射前後の吸光度の変化 ( $A/A_0$ ) で表している。

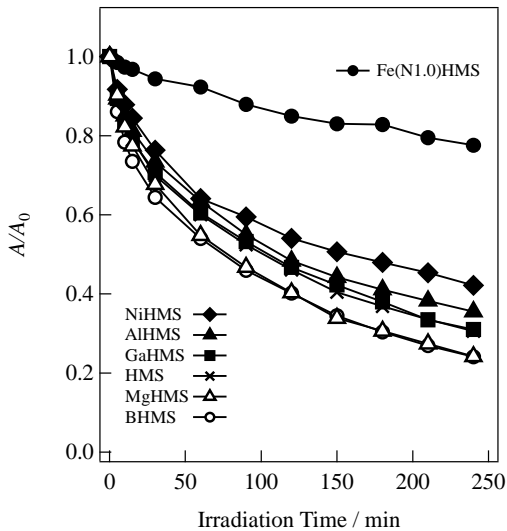


図3.可視光を240分間照射した際の、それぞれのAN/M-HMS試料の極大吸収波長における吸光度変化。

吸収に長波長シフトが見られることから、 $Al^{3+}$ がANの吸着サイトとして作用し吸着が進むと考えられる。さらにHMS細孔内が疎水環境にある方がANの吸着に有利であることが分かった。

これらの複合体に可視光を照射した際の色素の劣化を比較した(図2)。AN/Al-HMSで最も高い耐光性が見られたことから、 $Al^{3+}$ によるANの安定化効果が認められた。いっぽう、有機修飾により細孔内を疎水化した試料では、ANの吸着量は多かったが耐光性は未修飾の試料より低下した。細孔内表面の水酸基など、酸点として作用しANを安定化し得ると考えられるサイトが有機修飾により失われたためであると結論した。

HMSのシリカ骨格に種々の金属イオンを導入し、ANと複合させた際の耐光性比較を図3に示す。金属導入によるANの顕著な安定化効果はさほど見られなかったが、ただひとつFe-HMSとの複合体のみ特異的に高い安定性を示した。 $Fe^{3+}$ はシリカ骨格内で高分散されて4配位構造を取り、250nm付近にUV吸収を示す。AN吸着量を一定値とし、 $Fe^{3+}$ 含有量を変化させた際の、高分散 $Fe^{3+}$ 種とANによる光吸収との相関(図4)から、高分散 $Fe^{3+}$ 種が多いほどANの吸収が小さい、すなわちAN分子が凝集していることが分かった。このことより、 $Fe^{3+}$ によるANの耐光性向上は、AN分子が $Fe^{3+}$ 種の周辺に吸引されて凝集体を形成することに起因すると結論した。

カチオンおよびアニオン交換性粘土であるMONTとHTについて、層間イオンを界面活性剤分子に交換し有機修飾した上で、ANAと複合化したところ、いずれのホストに対しても色素分子の複合化が可能であった。ANAをドデシル硫酸(SDS)及びドデシルベンゼンスルホン酸(SDBS)で有機修飾したHTと複合化した際の吸収スペクトルを図5に示す。溶液と比べて複合体では長波長シフトして

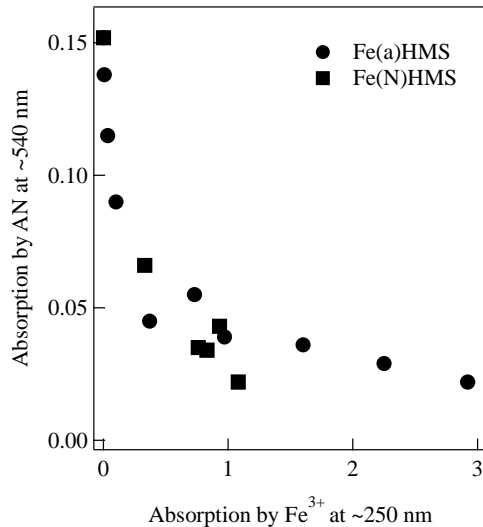


図4.鉄の含量の異なるAN/FeHMS試料における、高分散 $Fe^{3+}$ 種による250nm付近の吸光度と、ANによる540nmの吸収との関係性。指標の形は $Fe^{3+}$ 前駆体の違い(●:硝酸鉄(III), ◻:Fe(III)アセチルアセトナト錯体)を表す。ANの吸着量は全試料で同一。

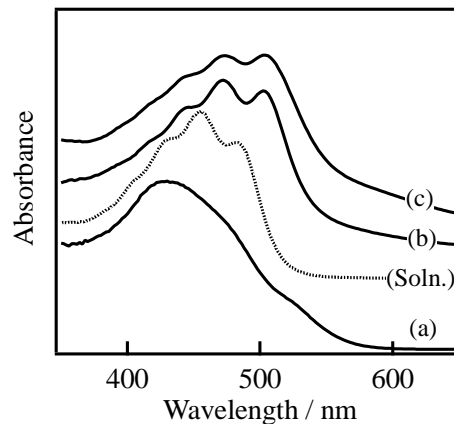


図5.(a) ANA/SIO, (b) ANA/SDS/HT and (c) ANA/SDBS/HTの拡散反射UV-Visスペクトル。点線はANAのエタノール溶液の透過スペクトルを示す。

いるが、溶液に見られる吸収ピークの微細構造が維持されることが分かる。いっぽう、シリカ表面にANAを吸着させたANA/SIOではピークは短波長シフトし、微細構造も失われた。吸収の微細構造は一般に色素分子が凝集すると損なわれるので、SDSやSDBSの効果によって、ANA分子がHT層間で凝集を抑制されていることを表している。

得られた複合体の耐光性を図6に示す。有機修飾HT複合体では、シリカ複合体に比べて非常に高い安定性を示すことが分かる。層間を有機修飾することにより、ANA分子が粘土層間に容易にインターカレートし、可視光照射下でも外界との酸素との接触が抑えられて劣化が抑制されたと考えた。

ANA/SDS/HTやANA/SDBS/HTの耐光性は、有機修飾MONTとANAの複合体と比べても優れていた。ANA分子は両末端にカルボキシル基を有しアニオンの性質を示すことから、層構造に陽電荷をもつHTと複合させた場合、色素分子に対して疎水相互作用のほか静電的相互作用による安定化効果も得られるためと結論した。

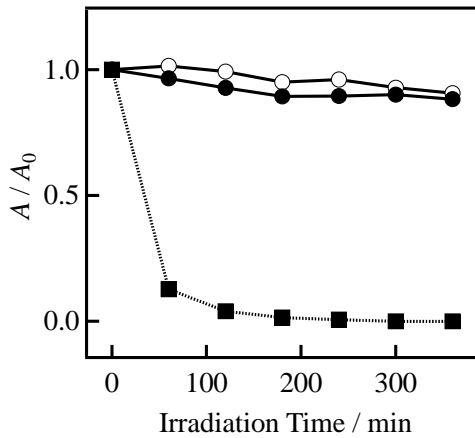


図6. 可視光照射下でのANA複合体に含まれる色素の吸光度変化 (○:ANA/SDS/HT, ●:ANA/SDBS/HT, ■:ANA/SIO)。吸光度は初期値で規格化して縦軸に示している。

SDS/HT や SDBS/HT に BC を複合化した場合、その吸収スペクトルには溶液で見られるような微細構造が観測されなかった。すなわち、有機修飾 HT によって BC は ANA ほどには高分散に吸着されない。BC/SDS/HT および BC/SDBS/HT 複合体の耐光性比較を図7に示す。BC/SIOよりは安定性に優れているが、ANAの複合体ほど大きな改善は見られなかった。BCはANAより疎水性が強く、HTとの間の静電相互作用も期待できないため、十分な安定化効果が出なかったものと言える。なお、BC/SDS/HTよりBC/SDBS/HTのほうが安定性が高いのは、SDBSの有するベンゼン環とBC分子との間のπ-π相互作用によるものと考えた。

SDS/HT や SDBS/HT への BC の複合化は、色素溶液への無機ホストの含浸ではなく、より簡易な固体粉末同士の物理混合という手法でも可能であることが分かった。物理混合で調製した試料においても、BCのUV-Visスペクトルには微細構造が観測され、色素分子が SDS/HT や SDBS/HT 層間の界面活性剤相で高分散状態で吸着されていることが示された。これらの複合体に60分間可視光照射した際の耐光性を、SIO複合体や親水性色素であるCROと比較した結果を表1に示す。BCでは有機修飾HTと複合化した効果が顕著であるが、CROでは差が見られなかった。これは、CROが有機修飾HT層間の疎水環境になじまず、層間へのインターカレーションが阻害されたことを示していると解釈できる。すなわち固相においても、疎水性色素と有機修飾HT層間の界面活性剤相との間の疎水相互作用によりインターカレーションが促進されることが分かった。

表1. 有機修飾HTと天然色素との複合体の耐光性比較。60分間の光照射前後での、複合体に含まれる色素の吸光度比を示す。

Host	BC	CRO
SIO	39%	95%
SDS/HT	83%	97%
SDBS/HT	88%	96%

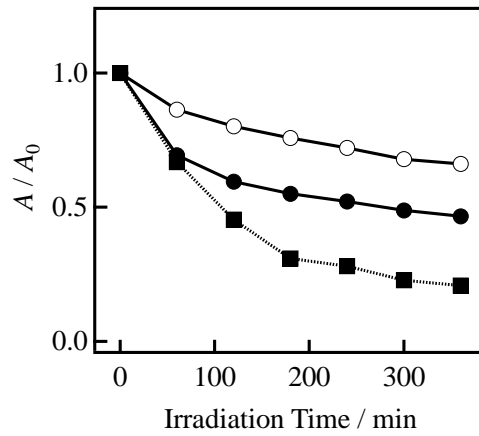


図7. 可視光照射下におけるANA複合体の示す吸光度減少の比較。(○:BC/SDS/HT, ●:BC/SDBS/HT, ■:BC/SIO)。吸光度は初期値で規格化して縦軸に示している。

BCに関して、メソポーラスシリカ細孔内への吸着による安定性向上効果についても検討した。BCの強い疎水性により、メソポーラスシリカMCM-41そのものとBCとの複合化は困難であったが、細孔内をC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- (But) や C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>- (Oct) 等のアルキル基で修飾し疎水化した結果、BC粉末と細孔内修飾MCM-41との固相反応により複合化が可能となった。複合試料の耐光性を図8に示す。アルキル鎖長により多少の効果の違いが見られるが、未修飾のMCM-41やSIO等に比べ、有機修飾試料における耐光性の優位性が明らかである。MCM-41細孔内を疎水環境化することで、BC分子が細孔内へ入りやすくなり、結果として耐光性が向上したと考えられる。同様のBC色素の安定性向上効果は、骨格内に3価金属イオンを含むMCM-41やHMSとの複合化によっても得られた。BCの有する電子が、シリカ骨格内金属種によるLewis酸性点と相互作用し、細孔内に安定に固定化されて耐光性が向上したのと考えられる。

以上のように、種々の天然色素に対し、必

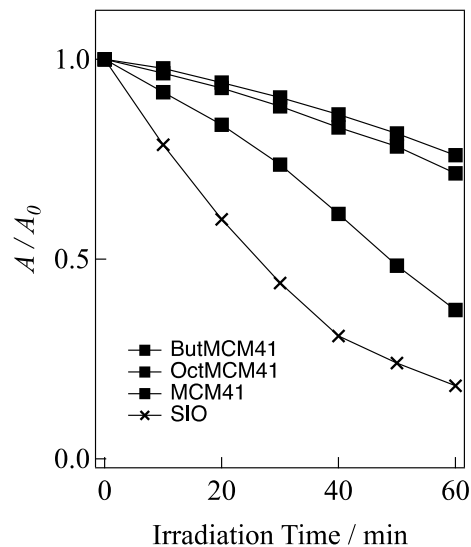


図8. 種々のBC/MCM-41複合試料に60分間可視光照射した際のBC吸光度の変化。縦軸は光照射前後の吸光度の変化(A/A<sub>0</sub>)で表している。

要に応じて適切な処理を施した無機ホストと組み合わせ複合化することで、その安定性を改善できることが示された。色素分子がホストの層間や細孔内に固定化されることで、外界との酸素接触が絶たれ、同時に静電的もしくは疎水性相互作用の働きによる安定化効果が得られることが明らかとされた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

Yoshiumi Kohno, Saeko Asai, Masashi Shibata, Choji Fukuhara, Yasuhisa Maeda, Yasumasa Tomita, and Kenkichiro Kobayashi, "Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite", *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, **75**, 945-50.

DOI:10.1016/j.jpccs.2014.04.010 (査読有)

Taro Hosoi, Daiyu Kodama, Yoshiumi Kohno, Yasumasa Tomita, Kenkichiro Kobayashi, and Yasuhisa Maeda, "Electrochemical response of diamond electrode to methylene blue in aqueous solution", *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 2014, **65**, 104-7. DOI:10.4139/sfj.65.104 (査読有)

Yoshiumi Kohno, Eriko Haga, Keiko Yoda, Masashi Shibata, Choji Fukuhara, Yasumasa Tomita, Yasuhisa Maeda, and Kenkichiro Kobayashi, "Adsorption behavior of natural anthocyanin dye on mesoporous silica", *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, **75**, 48-51.

DOI:10.1016/j.jpccs.2013.08.007 (査読有)

Yasumasa Tomita, Makoto Morishita, Takayoshi Okada, Hiromi Sahara, Atsushi Ichikawa, Shin'ichi Ishimaru, Yoshiumi Kohno, Yasuhisa Maeda, and Kenkichiro Kobayashi, "Preparation and characterization of mesoporous silica and lithium-ion-conductive halocomplex salt composite", *Key Eng. Mater.*, 2014, **582**, 119-22.

DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.582.119 (査読有)

Yi-Hung Lin, Yumiko Hori, Saki Hoshino, Chiho Miyazawa, Yoshiumi Kohno, and Masashi Shibata, "Fluorescent colored material made of clay mineral and phycoerythrin pigment derived from seaweed", *Dyes Pigm.*, 2014, **100**, 97-103. DOI:10.1016/j.dyepig.2013.08.022 (査読有)

Yi-Hung Lin, Aya Saotome, Yoshiumi Kohno, and Masashi Shibata, "Anthocyanin dye and Al/Fe-containing mesoporous silica composites and their color properties", *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 2013, **86**, 397-402.

DOI:10.4011/shikizai.86.397 (査読有)

Xinyu Zhang, Kenkichiro Kobayashi, Yasumasa Tomita, Yasuhisa Maeda, and Yoshiumi Kohno, "Photoluminescence of ZnO quantum dot films prepared by low temperature chemical vapor deposition", *Phys. Status Solidi C*, 2013, **10**, 1576-9. DOI:10.1002/pssc.201300229 (査読有)

Shinji Ohtani, Takahiro Yano, Satomi Kondo, Yoshiumi Kohno, Yasumasa Tomita, Yasuhisa Maeda, and Kenkichiro Kobayashi, "Electron emission from h-BN films codoped with Mg and O atoms", *Thin Solid Films*, 2013, **546**, 53-7.

DOI:10.1016/j.tsf.2013.05.027 (査読有)

Yasumasa Tomita, Jinta Kato, Yoshiumi Kohno, Yasuhisa Maeda, and Kenkichiro Kobayashi, "Effect of Heat Treatment on Charge-Discharge Property of Fluoride Cathode Materials for Li Ion Secondary Batteries", *Key Eng. Mater.*, 2013, **566**, 131-4.

DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.566.131 (査読有)

Kenkichiro Kobayashi, Takayori Koyama, Xinyu Zhang, Yoshiumi Kohno, Yasumasa Tomita, Yasuhisa Maeda, and Shigenori Matsushima, "p-type ZnO films prepared by alternate deposition of ZnO and Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> films", *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, **74**, 80-5.

DOI:10.1016/j.jpccs.2012.08.003 (査読有)

Kenkichiro Kobayashi, Takayuki Koyama, Xinyu Zhang, Yoshiumi Kohno, Yasumasa Tomita, Yasuhisa Maeda, and Shigenori Matsushima, "Preparation of p-type ZnO Films by Alternate Deposition of ZnO and Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Films", *Procedia Eng.*, 2012, **36**, 427-33.

DOI:10.1016/j.proeng.2012.03.062 (査読有)

[学会発表](計 32 件)

前田康久, 細井太郎, 小玉大雄, 河野芳海, ダイヤモンド電極の色素水溶液における電気化学特性, 電気化学会第 81 回大会, 2014 年 3 月 31 日 (関西大学千里山キャンパス)

河野芳海, 加藤恭嗣, 柴田雅史, 前田康久, メソポーラスシリカへの吸着によるカロテンの耐光性改善, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日 (名古屋大学東山キャンパス)

前田康久, 伊藤友希, 吉田弘幸, 濱田大樹, 小玉大雄, 河野芳海, パルス電析による酸化鉄膜の調製と可視光照射下における電気化学特性, 第 37 回電解技術討論会 - ソーダ工業技術討論会, 2013 年 11 月 14 日 (大阪府立大学 I-site なんば)

濱田大樹, 太田航輔, 河野芳海, 前田康久, ヘマタイト電極上での水溶液中の有機

酸の光酸化挙動, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013 年 11 月 3 日 (静岡大学浜松キャンパス)

糸野雅司, 小玉大雄, 河野芳海, 前田康久, ナノポーラス二酸化チタン光電極上での水溶液中の有機物の光酸化挙動, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013 年 11 月 2 日 (静岡大学浜松キャンパス)

小玉大雄, 河野芳海, 前田康久, 櫻井正俊, 羽生博之, 二酸化チタン光電極およびダイヤモンド電極の水溶液中の有機物の酸化に対する応答性, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013 年 11 月 2 日 (静岡大学浜松キャンパス)

村上優花, 河野芳海, 柴田雅史, アオバナ色素コンメリニンとイオン交換処理層状粘土鉱物の複合化, 色材協会 85 周年記念会議, 2013 年 10 月 25 日 (タワーホール船堀(東京))

宮澤智穂, 河野芳海, 柴田雅史, 海苔由来フィコエリスリン色素の有機修飾シリカへの吸着と蛍光色材としての応用, 色材協会 85 周年記念会議, 2013 年 10 月 25 日 (タワーホール船堀(東京))

河野芳海, 伊藤真紀, 倉田充, 柴田雅史, 松島良華, 前田康久, 粘土層間での 2-ヒドロキシカルコンからフラビリウムへの光着色反応, 色材協会 85 周年記念会議, 2013 年 10 月 25 日 (タワーホール船堀(東京))

河野芳海, 大岡奈奈, 柴田雅史, 前田康久, 有機修飾粘土との複合化による疎水性天然色素の耐光性改善, 2013 年光化学討論会, 2013 年 9 月 13 日 (愛媛大学城北地区)

Yasuhisa Maeda, Takaomi Saeki, Daiyu Kodama, Yoshiumi Kohno, Hiroyuki Hanyu, Masatoshi Sakurai, Anodic oxidation treatment of p-nitrophenol in aqueous solution by using diamond electrode, International Conference on Diamond and Carbon Materials 2013, 2013 年 9 月 2 日 (Riva del Garda, Italy)

Yi-Hung Lin, Aya Satome, Yoshiumi Kohno, Masashi Shibata, Preparation of Mesoporous Silica and Anthocyanin Composites and their Properties as Color Materials, 8th International Mesoporous Materials Symposium, 2013 年 5 月 23 日 (Awaji Yumebutai International Conference Center)

宮澤智穂, 堀裕美子, 河野芳海, 柴田雅史, 海苔由来フィコエリスリン色素の無機粉体への吸着と蛍光色材としての特性, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 24 日 (立命館大学びわこ・くさつキャンパス)

Daiyu Kodama, Yoshiumi Kohno, Yasuhisa Maeda, Photooxidation Treatment of Organic Materials on Titanium Dioxide Photoelectrode in Aqueous Solution Containing Sodium Chloride, 2012 Pacific RIM Meeting on Electrochemical and

Solid-State Science, 2012 年 10 月 11 日 (Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii)

河野芳海, 大岡奈奈, 柴田雅史, 前田康久, 有機修飾粘土への疎水性天然色素の複合化方法の検討, 2012 年度色材研究発表会, 2012 年 9 月 20 日 (大阪府立大学中百舌鳥キャンパス)

加藤恭嗣, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, 疎水性天然色素と有機修飾メソポーラスシリカの複合化, 2012 年度色材研究発表会, 2012 年 9 月 20 日 (大阪府立大学中百舌鳥キャンパス)

小口真未, 林怡宏, 河野芳海, 柴田雅史, ゼオライト表面に担持した天然アントシアニン色素の光安定性, 2012 年度色材研究発表会, 2012 年 9 月 20 日 (大阪府立大学中百舌鳥キャンパス)

手島綾乃, 河野芳海, 柴田雅史, 細孔内修飾メソポーラスシリカ/フラビリウム色素複合体の光着消色挙動, 2012 年度色材研究発表会, 2012 年 9 月 20 日 (大阪府立大学中百舌鳥キャンパス)

河野芳海, 加藤恭嗣, 柴田雅史, 前田康久, 金属含有メソポーラスシリカ/天然色素アントシアニン複合体の光安定性, 2012 年光化学討論会, 2012 年 9 月 14 日 (東京工業大学大岡山キャンパス)

加藤恭嗣, 河野芳海, 柴田雅史, 前田康久, メソポーラスシリカとの複合化による疎水性天然色素の耐光性改善, 2012 年光化学討論会, 2012 年 9 月 13 日 (東京工業大学大岡山キャンパス)  
(ほか 12 件)

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河野 芳海 (KOHNO, YOSHIUMI)

静岡大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 50334959