

イカ墨からの色素精製とその特性

田谷嘉浩、小林孝紀、上野孝*、松浦俊彦**

Purification and characterization of the pigments from a squid ink

Yoshihiro Taya, Takanori Kobayashi, Takashi Ueno*, Toshihiko Matsuura**

要 旨

イカの内蔵に付帯するイカ墨袋の墨汁から、酵素と限外ろ過を使用して、粒子径100nm,10nm,1nmの、各オーダーサイズ別に分散したメラニン色素を精製するプロセスの開発を行った。また、開発したプロセスでコウイカとアカイカの墨から精製した色素について、粒径分布、色合い、紫外線吸収の評価を行った。その結果、コウイカのイカ墨から精製した100nmオーダーの色素は、市販の顔料系インクジェット用黒色インクと粒度分布及び色合いともほぼ同等の特性を示した。さらに、ESR分析による市販の合成メラニン色素と純度の比較を行い、純度としても遜色がないことが示唆された。

イカの加工で、廃棄物として産出される内蔵に付帯するイカ墨袋の墨汁には、300nm前後の球形粒子が含まれている。この球形粒子は、メラニン色素の一種であるユーメラニンがタンパク質と結合したメラノプロテインで¹⁾、イカ墨が黒又は茶褐色であるのは、このメラノプロテイン粒子が豊富に含まれているためである。ユーメラニン色素は、水やアルコールの他有機溶媒にも不溶で安定であり、顔料的性質を持つ色素である²⁾ことが知られている。この色素は、万年筆等の筆記用具のセピアインクや、食品添加物の可食性顔料として食品等の着色に利用されている。

我々は、数年前よりイカ墨からこのユーメラニン色素を精製し、その色素粒子径が100nm,10nm,1nmオーダーの3種のサイズ別に分散した濃縮懸濁液を作製する技術の開発を行ってきたと共に、イカ墨の高度利用技術に関しても検討を行ってきた。上記3種のサイズ別色素は、それぞれ単分散

させることでインクジェット用のインクとして応用が可能であり、特に100nmオーダーの色素は顔料濃度を市販の顔料系インクと同等に分散させることが可能であるため、顔料系の可食性インクジェット用インクへの応用が期待されている。顔料系の可食性インクジェット用インクは耐水耐候性に富み、卵や果物等の食品や薬のカプセル等の生産年月日や注意書き等の印字に使用される。また、ユーメラニン色素は紫外線を吸収する色素としても知られており、光学的特性を利用した紫外線吸収体材料や色素増感太陽電池等の電子材料としての応用も期待できる。

本報告では、開発したイカ墨色素の精製プロセスの紹介と、開発したプロセスにより精製した色素のインクや紫外線吸収材料等へ応用するために必要な粒径分布、色合い、紫外線吸収、純度について調査したので報告する。

図1 に開発したイカ墨色素精製プロセスの概略

*函館工業高等専門学校

**北海道教育大学函館校

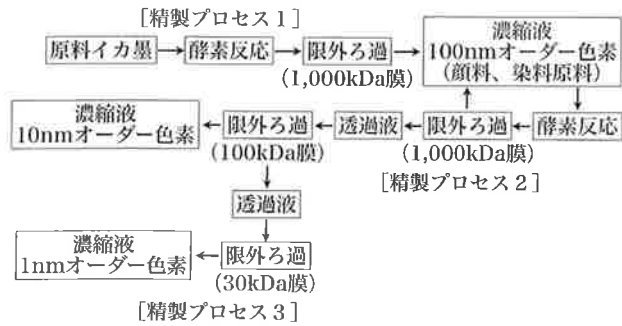


図1. イカ墨色素精製プロセスフローの概略

を示す。使用している酵素はプロテアーゼ系のタンパク質分解酵素で、イカの種類により酵素濃度や反応時間等を最適化した。本プロセスは大きく3つの色素サイズ別プロセスに分けることができるが、各プロセスに使用する限外ろ過膜を所定の分画分子量に交換することで、装置変更すること無く100nm,10nm,1nmオーダーの3種の単分散色素精製が可能である。

図2にアカイカの墨から図1のプロセスを用いて精製した3種のサイズ別色素の粒度分布、図3にコウイカの墨から図1の[精製プロセス1]を用いて精製した色素と市販の顔料タイプインクジェット用黒インクの粒度分布、図4に100nmオーダーイカ墨色素(アカイカ)のSEM写真を示す。

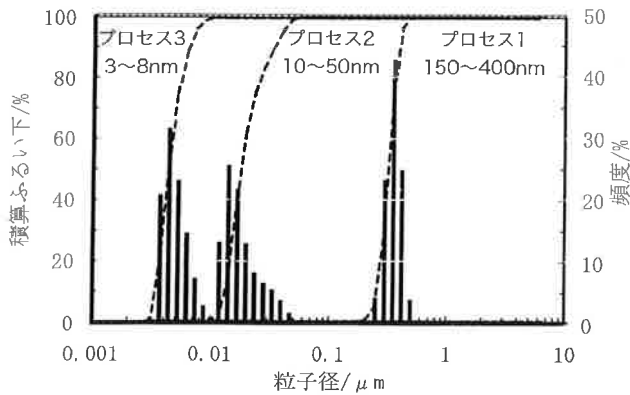


図2. 3種のサイズ別色素の粒度分布 (アカイカの墨)

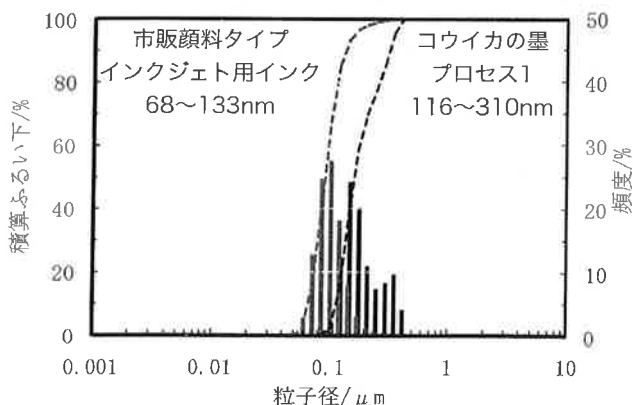


図3. コウイカの墨色素と市販顔料タイプインクジェット用黒インクの粒度分布

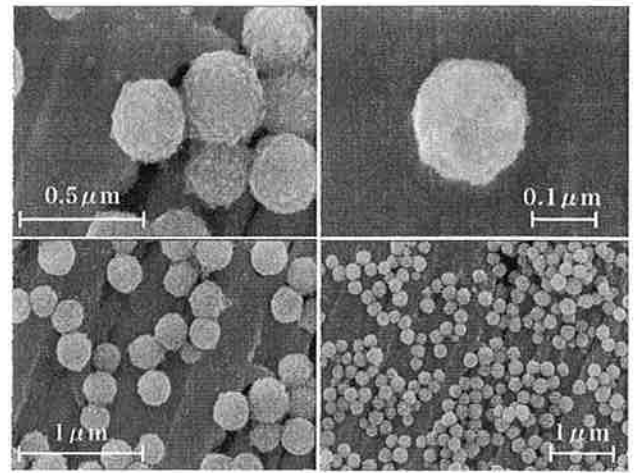


図4. 100nmオーダーイカ墨色素のSEM写真

イカ墨色素を顔料系の可食性インクジェット用インクに使用する場合、粒子径が100nm近傍で単分散している必要がある。不溶性の色素は、粒子径が10nm以下であれば染料系色素と同じ挙動を示し、50nm以上であれば顔料として扱う事ができる。インクに500nm以上の粒子や凝集体が多く存在することは、インクジェットノズルの目詰まり等の作動不良原因になるため望ましくない。図2から図4が示す通り精製したイカ墨色素は、[精製プロセス1]の精製により100nm近傍で単分散しており、インクジェット用インク顔料として十分に使用可能であることを示唆している。また、種別や墨の色合いが異なるアカイカ(ツツイカ目アカイカ科)及びコウイカ(コウイカ目コウイカ科)のどちらの色素粒子においても、粒度分布に関してはほぼ同様であった。

可食性の印字用インクは、果物等の外皮への印字が想定されるため、できるだけ濃い黒色が望まれる。褐色(セピア色)であっても色素濃度が高ければ、印字後は黒色に見える。しかしながら、顔料系インクの場合、色素濃度が高すぎるとインクジェットノズルの目詰まり等の作動不良原因や、コスト面で望ましくない。ここでは、褐色系の墨を持つアカイカと黒色系の墨を持つコウイカより、[精製プロセス1]で精製した100nmオーダーの色素を、市販のインクジェット用黒インクと比較を行い、黒さと色素濃度について検証した。

黒インクと精製イカ墨色素を所定の懸濁液に調整し、濾紙に20μl滴下(図5)して画像処理ソフトによりCMYK値で表した(図6~図8)。アカイカはC値(シアン:青水色)とK値(キー:黒)が

低く、イカ墨は濃度を低くするとこの傾向はさらに顕著になった。また、黒インクと同等の黒さを

出すためには、図9で示す通りコウイカで5wt%、アカイカで8wt%を超える色素濃度が必要であることが分かった。



図5. 濾紙に滴下したインク及びイカ墨懸濁液

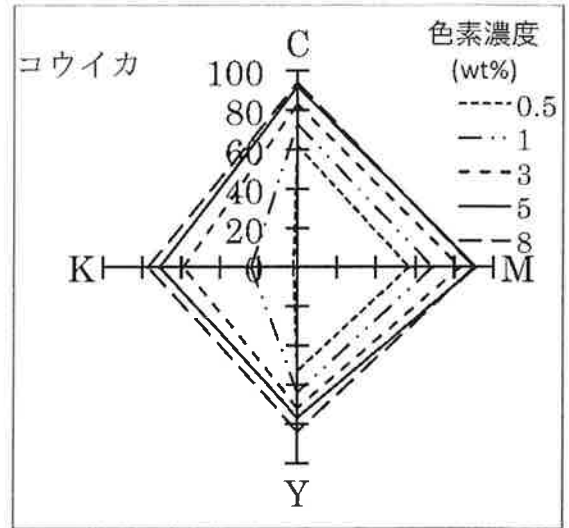


図8. コウイカ墨色素懸濁液のCMYK値

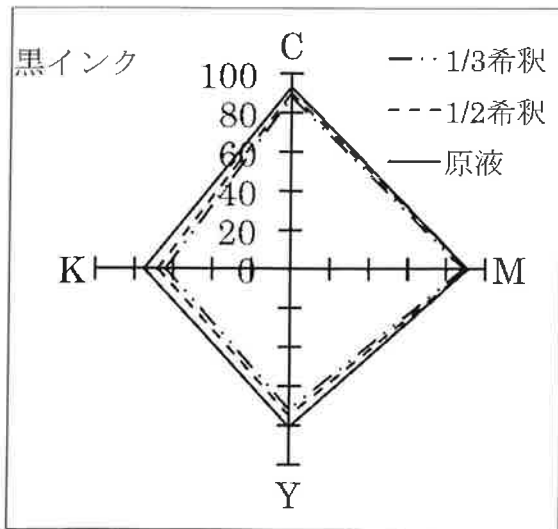


図6. 顔料系黒インクのCMYK値

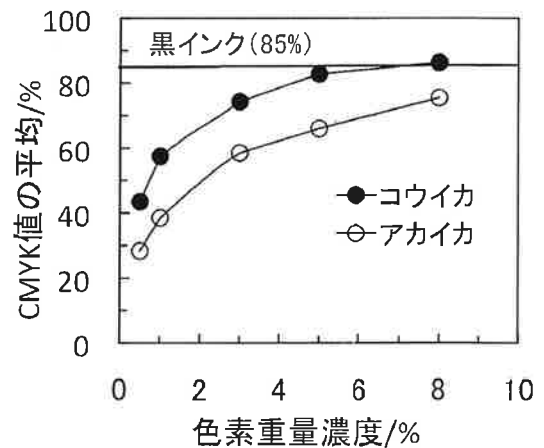


図9. 色素濃度とCMYK値の平均

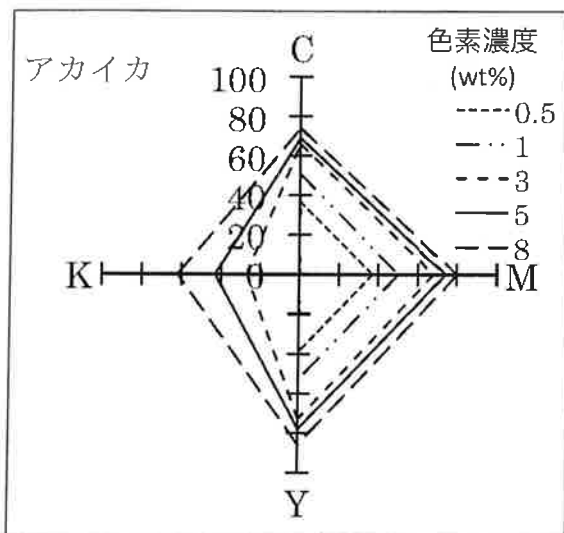


図7. アカイカ墨色素懸濁液のCMYK値

図10に、アカイカとコウイカの [精製プロセス1] で精製した100nmオーダー墨色素懸濁液のUV-VIS透過スペクトルを示す。色素濃度0.01wt%以下の低濃度で、可視光が十分に透過する状態であっても、400nm以下の紫外線の透過率が低い特性を示すことが分かる。また、同じ色素濃度では、アカイカがコウイカの色素より全波長域で光の透過率が高いことが分かった。このことから、透明性を重視する紫外線吸収（遮へい）材としては褐色なアカイカの墨色素が優れ、一般の紫外線吸収材としては黒いコウイカの墨色素が優れていると考えられる。

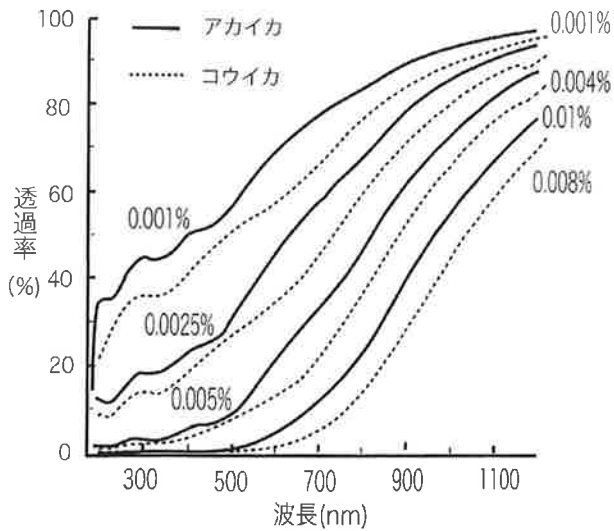


図10. イカ墨色素懸濁液のUV-VIS透過スペクトル

考えられる。

イカ墨精製と高度利用技術の研究は、地域資源であるイカの加工で産出される廃棄物利用として行われてきた。当初は可食性インク顔料としての検討がほとんどであったが、本報告が示すように、精製方法によっては、電子材料等への応用も可能であることが分かってきた。今後、各種分野への応用を期待したい。

本開発研究は、平成15～20年度に行われた都市エリア事業「一般型」及び「発展型」で行われた。

参考文献

- 1)及川淳,生化学,48,872(1976)
- 2)佐藤健一,FOOD Style 21,80-81(1998.2)

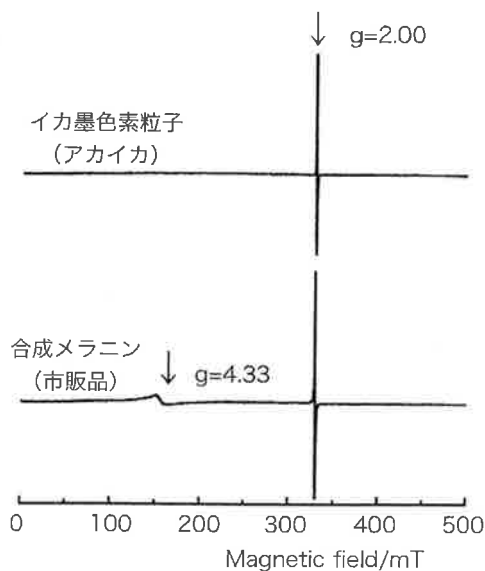


図11. アカイカ墨色素粒子と合成メラニンのESRスペクトル

図11に「精製プロセス1」で精製した100nmオーダーの墨色素粒子乾燥物（アカイカ）と、市販の合成メラニン色素(C77 H98 O33 N14 S)のESRスペクトルを示す。両試料で、有機フリーラジカルに起因すると思われる、 $g=2.00$ に鋭い信号が観察された。市販の合成メラニンのESRスペクトルには、 Fe^{3+} の不純物に起因すると思われる $g=4.33$ のシグナルが観察された。一方、イカ墨色素粒子には不純物に起因するシグナルは無く、常磁性の観点からも開発したプロセスで精製したイカ墨色素はメラニン色素として高純度であることを示唆しており、電子材料等への応用が十分可能であると