



キャンパス・コンソーシアム函館

合同公開講座

函館学 2019

第2回講義

講義資料

高付加価値新素材に生まれ変わるイカ墨

講師: 上野 孝

函館工業高等専門学校 教授

日時: 令和元年7月20日(土)

13:30~15:00

会場: 函館工業高等専門学校

主催: キャンパス・コンソーシアム函館



キャンパス・コンソーシアム函館

上野 孝 (うえの たかし)

函館工業高等専門学校 教授

専門分野

生物資源工学 (バイオプロセスによる農林水産・食品加工廃棄物からの有用物質生産)

講師略歴

| | |
|--------------------|--|
| 昭和58年 3月 | 久留米工業大学工学部交通機械工学科卒業 |
| 昭和60年 4月～昭和63年 8月 | 国際協力事業団青年海外協力隊 (理数科教師、ネパール) |
| 平成 4年3月 | 筑波大学大学院修士課程環境科学研究科環境科学専攻修了 |
| 平成 7年3月 | 筑波大学大学院博士課程農学研究科応用生物化学専攻修了 博士(農学)の学位取得 |
| 平成7年4月～平成7年10月 | 国際科学振興財団 専任研究員 |
| 平成7年11月～平成8年11月 | 日本学術振興会「海外の中核的研究拠点への派遣研究者」客員研究員 (Victoria University of Technology, Melbourne, Australia = ビクトリア工科大学) |
| 平成8年12月～平成10年3月 | 筑波大学農林工学系 客員研究員 |
| 平成10年4月～平成13年10月 | 函館工業高等専門学校講師物質工学科 |
| 平成13年11月～平成19年4月 | 函館工業高等専門学校助教授物質工学科 |
| 平成19年4月～平成25年3月31日 | 函館工業高等専門学校教授物質工学科 |
| 平成25年4月1日～現在 | 函館工業高等専門学校教授物質環境工学科 |

高付加価値新素材に生まれ変わるイカ墨



キャンパスコンソーシアム函館
合同公開講座

「函館学2019」

2019年7月20日

函館工業高等専門学校 物質環境工学科 上野 孝

はじめに

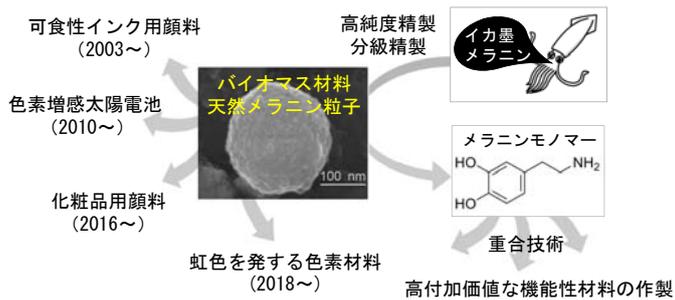
- 1998年の着任：イカ墨の脱臭の依頼(1年の共同研究)
- 当時、内臓を釣り餌に加工。墨袋だけ未利用。
- 内臓が臭い。イカ墨粒子は無臭のはず。



- 不純物の酵素分解と限外ろ過によるイカ墨の分離精製濃縮
《ファインケミカルへの応用》
- インクジェット用可食性黒色顔料
- 色素増感太陽電池
- ヘアカラー・アイライン化粧品
- 虹色を発する色素材料

2

ファインケミカルへのイカ墨の応用



3

2005.11.7 BS1 ビジネス最前線 「イカ墨から新製品」

4

インクジェット用可食性黒色顔料

5

イカ墨色素の使用例 (スクリーン印刷)

上野孝: 化学と工業、60(12)、1156-1159 (2007)

化学と工業
60 (2007)

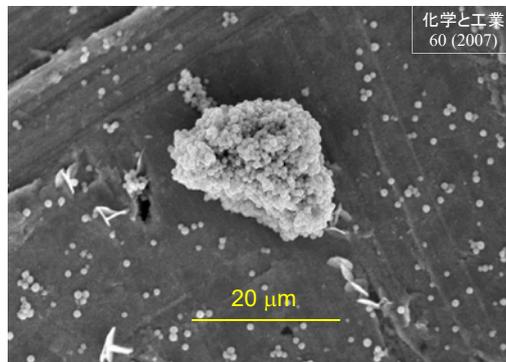


6

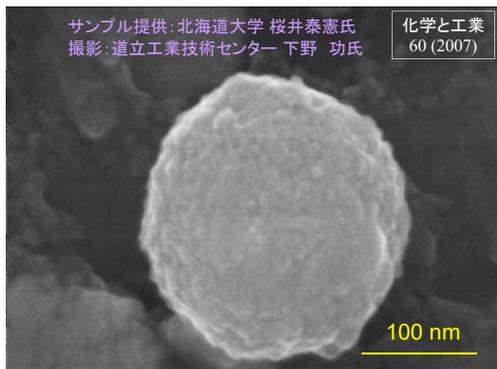
可食色素 (葉緑素を卵の殻に直接印字)



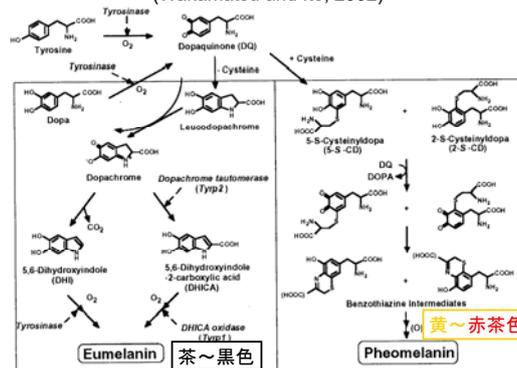
イカ墨凝集体



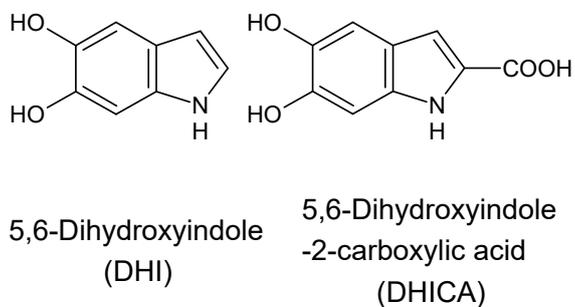
イカ墨の電子顕微鏡写真



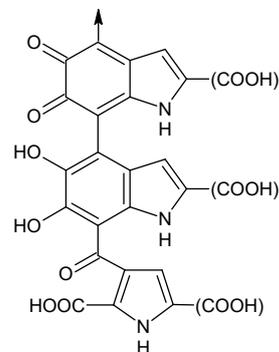
eumelaninとpheomelaninの生合成 (Wakamatsu and Ito, 2002)



eumelaninの構成分子 (Wakamatsu and Ito, 2002)



eumelaninの分子構造 (Wakamatsu and Ito, 2002)



スルメイカの解体と内容物

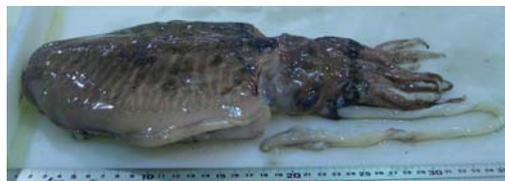
化学と工業
60 (2007)



総重量 : 350 g
内臓 : 60 g (8500 t/y)
イカ墨袋 : 1 g (140 t/y)

13

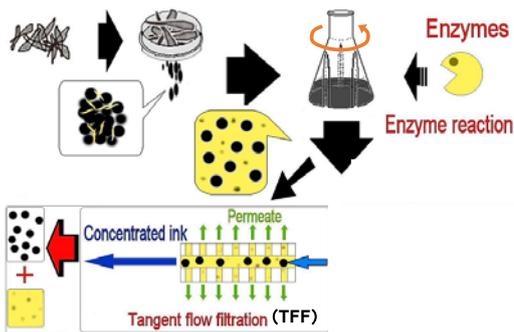
コウイカの解体と内容物



総重量 : 940 g
内臓 : 437 g
イカ墨袋 : 17 g

14

実験方法 (限外ろ過法)



15

墨と墨袋の簡易分離 (25μmふるい)



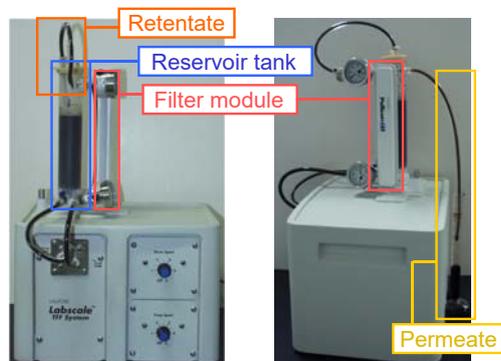
16

回転振盪培養機 (酵素反応)



17

TFFシステムによるイカ墨の精製・濃縮



18

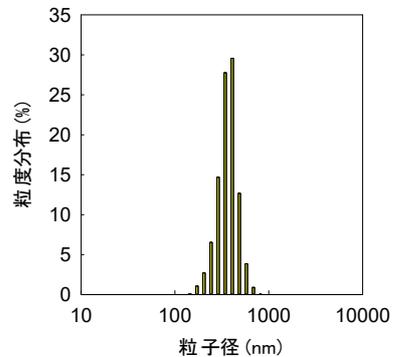
限外ろ過のDVD (1:40)

平成26年度 道民カレッジ 「ほっかいどう学」
 "北海道発" 環境イノベーション
 ~イカ墨の有効資源化への挑戦~
 公益財団法人 北海道生涯学習協会

19

粒度分布

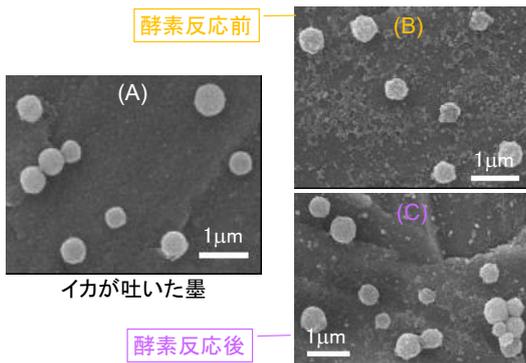
化学と工業 60 (2007)



- 分散剤未使用
 - 平均粒径は230 nm
- ↓
- SEM画像での観察結果とほぼ同じ値

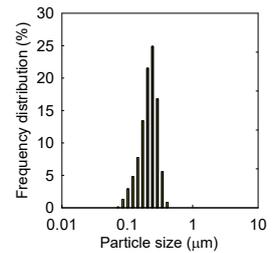
20

精製前後のイカ墨粒子SEM画像



21

サンプル (単分散イカ墨色素)



最大粒子径: 0.409 μm.
 最少粒子径: 0.072 μm.
 平均粒子径: 0.22 μm.

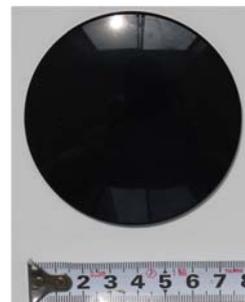
22

インクジェットによるイカ墨の印刷



23

UV 吸収プラスチックレンズ



- 太陽観察用
- イカ墨色素粒子は紫外線を吸収
 - イカ墨と樹脂を混合するために、乳化剤を添加
- 溶接用ゴーグルとして商品化
 特開2014-191076 (2014)
- イカ墨は有害なクロムの代わりに使用

24

まとめ

- イカ墨懸濁液中の不純物分解酵素としてProleather FG-F(天野エンザイム社)が適していた。
- 限外ろ過システムはプロセスの簡略化と連続処理を可能にするとともに、処理量を増大させ、処理時間を短縮した。
- 本プロセスでイカ墨を分離精製濃縮することで、PTCA含有量(ユーメラニン分解物)が純粋なイカ墨の81%に達した(データ省略)。
- 本研究は文部科学省の都市エリア産学官連携促進事業(一般型)の助成を得て実施した。

25

現状と展望

- 想定される商品市場:
インクジェット用可食インク
卵、果物、UV化粧品、薬 など
- 特許番号. 4605354 (2010)
「インクジェット用顔料」
- 2005.11.7 BS1 ビジネス最前線
「イカ墨から新製品」
- 2016. 9.11 テレビ北海道 「けいざいナビ北海道」
YOU TUBE <https://youtu.be/8xcR1BaWMoY>

26

タコ墨は工業的に利用可能か？

タコ墨は工業的に利用可能か？

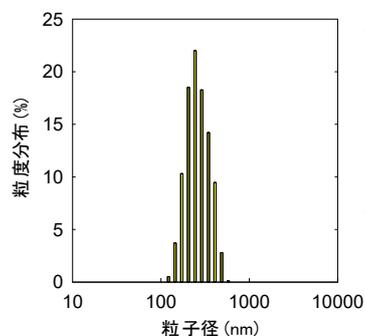
- 1) タコ墨は内臓の奥深くにあり取り出すのが困難
- 2) タコ墨はイカ墨よりも美味しくない。
- 3) タコ墨の粒子は大きすぎて使えない。

ミズダコと墨袋 – *Octopus dofleini* –



29

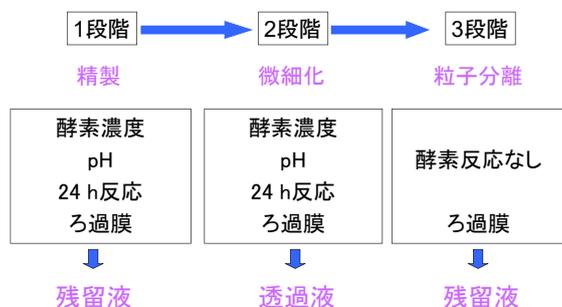
粒度分布



- タコ漁師が解体しても、墨袋が出てくるまでに10分程かかった。
- 粒度分布がシャープな山ではなく、高層ビルのような山。
- タコの墨はサラサラしている。イカの墨はねっとりしている。(ムコ多糖類)

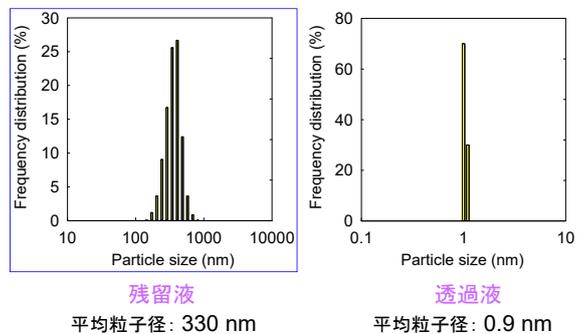
30

単分散イカ墨色素粒子の粒子径制御 - Sepia esculenta -



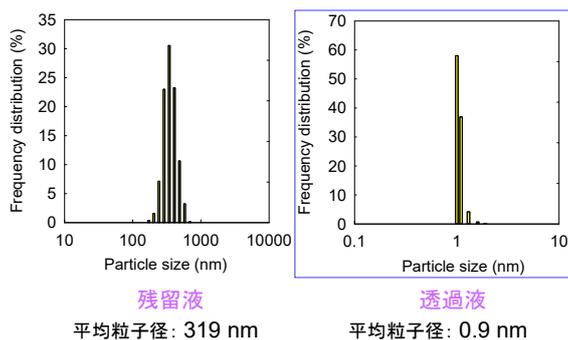
31

粒度分布 -精製-



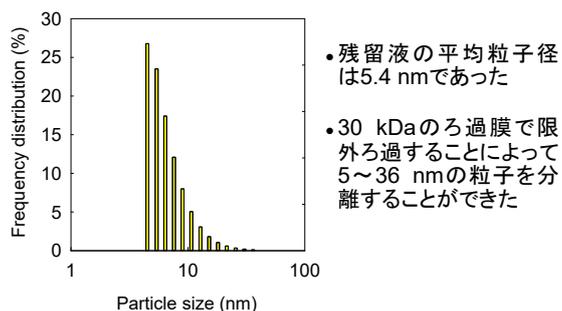
32

粒度分布 -微細化-



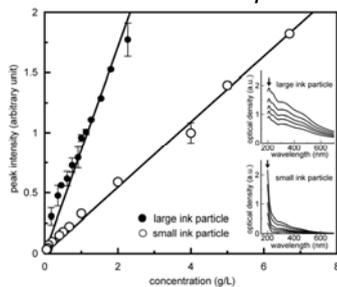
33

粒度分布 -粒子分離-



34

光学特性 -UV-VIS 研究- -Ommastrephes bartramii -

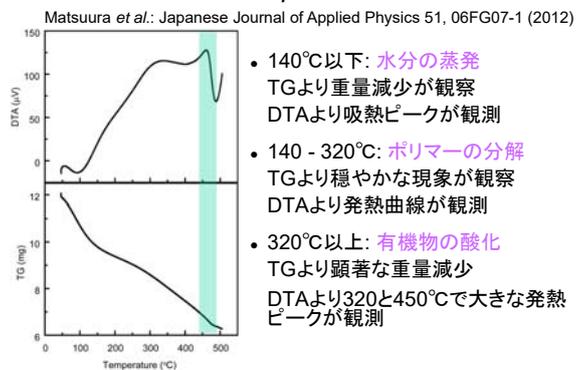


- 吸収最大波長
大きな粒子: 209, 小さな粒子: 200 nm
- 単分散は様々な濃度で維持された

35

Matsuura *et al.*: Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry. 73 (12) 2790-2792 (2009)

熱特性 -TG/DTA 研究- -Ommastrephes bartramii -



- 140°C以下: 水分の蒸発
TGより重量減少が観察
DTAより吸熱ピークが観測
- 140 - 320°C: ポリマーの分解
TGより穏やかな現象が観察
DTAより発熱曲線が観測
- 320°C以上: 有機物の酸化
TGより顕著な重量減少
DTAより320と450°Cで大きな発熱ピークが観測

36

Matsuura *et al.*: Japanese Journal of Applied Physics 51, 06FG07-1 (2012)

まとめ

- 5~36 nmの粒子が分離できた。
- 酵素反応と限外ろ過の条件を変えることにより、3~4段階のプロセスで、1、10、100 nmオーダーのイカ墨粒子を得ることが可能。
- 天然の可食性染料として、食品や化粧品などへの用途が拡大する。
- 本研究は文部科学省の都市エリア産学官連携促進事業(発展型)の助成を得て実施した。

37

現状と展望

- 商品の市場:
化粧品用可食性染料・顔料
オーガニック化粧品や
色素増感太陽電池への利用を研究中
- 特許番号：5273703 (2013)
イカ墨色素粒子の製造方法及び有機顔料又は染料並びにこれらを用いた複写機用トナー、水性インク、油性インク又は頭髪用染料

38

共同研究者

北海道教育大学

•松浦 俊彦

函館工業高等専門学校

•湊 賢一

•上山 哲郎

•荒 勝義

北海道立工業技術センター

•田谷 義浩

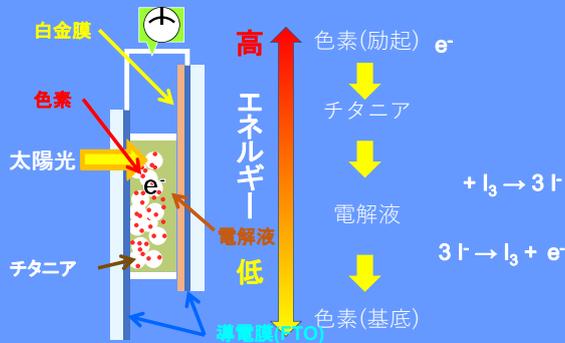
•下野 功

•小林 孝紀

39

色素増感太陽電池

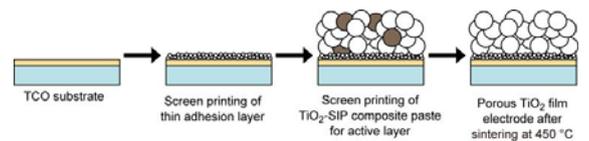
イカ墨色素粒子の色素増感太陽電池への利用



41

イカ墨による多孔質TiO₂電極の作製

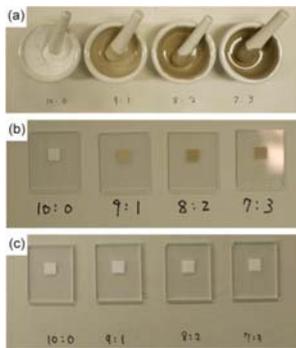
Matsuura *et al.*: Japanese Journal of Applied Physics 55, 06GK01 (2016)



42

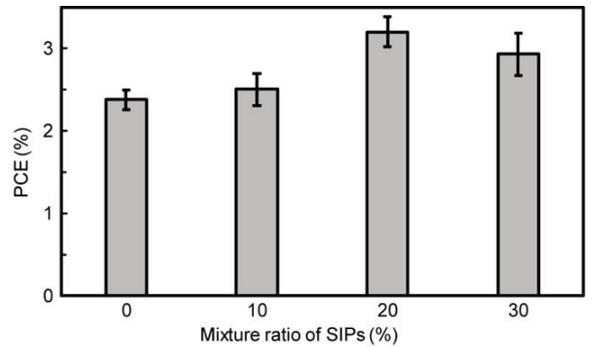
イカ墨-TiO₂混合ペーストと電極

(a: ペースト, b: 焼成前電極, c: 焼成後電極)



43

ペースト中のイカ墨の割合と光電変換効率



44

共同研究者

北海道教育大学

• 松浦 俊彦

函館工業高等専門学校

• 湊 賢一

45

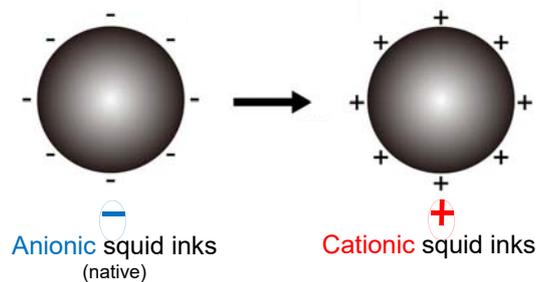
ヘアカラー・アイライン化粧品

46



Hokkaido University of Education

粒子表面のカチオン(陽イオン)化



研究目的

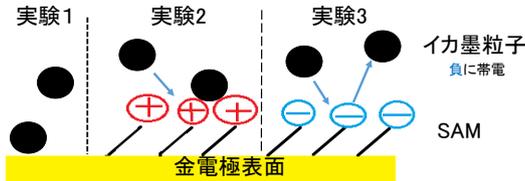
負に帯電したイカ墨色素粒子のカチオン(陽イオン)化

Hokkaido University of Education

粒子表面のカチオン(陽イオン)化

疑似毛髪への負に帯電したイカ墨色素粒子の吸着評価

異なる帯電表面(正・負)をもつ、自己組織化単分子膜(SAM)を用いた天然イカ墨色素粒子の吸着評価



実験1. 金電極表面への負に帯電したイカ墨色素粒子の吸着測定(コントロール)
 実験2. 正電荷SAMへの負に帯電したイカ墨色素粒子の吸着測定(吸着)
 実験3. 負電荷SAMへの負に帯電したイカ墨色素粒子の吸着測定(反発)

粒子表面のカチオン(陽イオン)化

疑似毛髪SAMを修飾したQCM電極と吸着評価

金電極表面への疑似毛髪SAM形成
 チオール基(-SH)をもつ有機分子の溶液に金電極を漬けると、SAMが自発的に形成

疑似毛髪SAM用チオール分子

7-Carboxy-1-heptanethiol (カルボキシ基) **負に帯電**

7-Amido-1-heptanethiol (アミノ基) **正に帯電**

QCM(水晶振動子マイクロバランス法)の原理

インジェクションポイント Time=0

周波数変化量

周波数減少

基板表面に物質が吸着

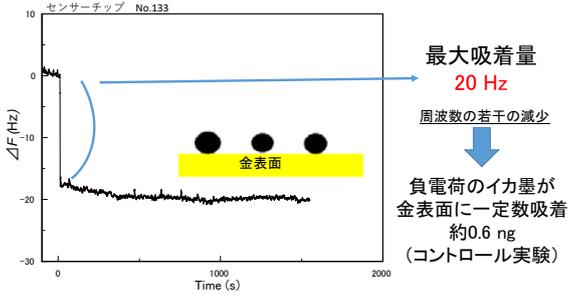
基本周波数 27 MHz

-1 Hz = 30 pg

Hokkaido University of Education

粒子表面のカチオン(陽イオン)化

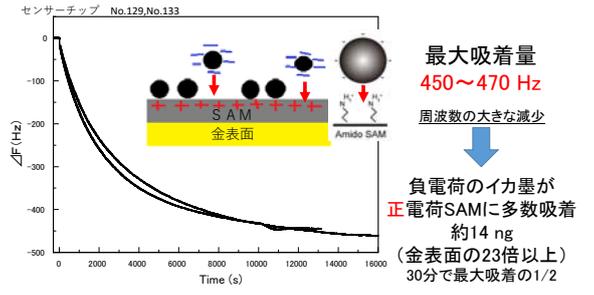
実験1. 金電極表面へのイカ墨色素粒子の吸着測定



コウイカイカ墨(環境創研) インジェクション量: 80 μL 終濃度: 10 mg/L 緩衝液: 10 mM Tris-HCl

粒子表面のカチオン(陽イオン)化

実験2. 正電荷SAMへのイカ墨色素粒子の吸着測定

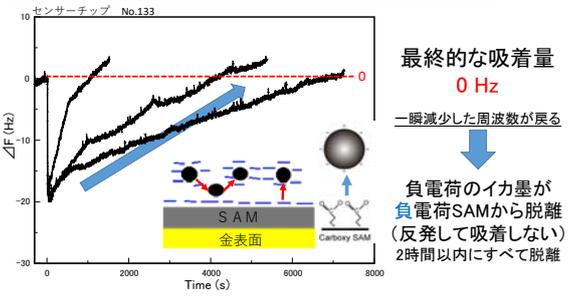


コウイカイカ墨(環境創研) インジェクション量: 80 μL 終濃度: 10 mg/L 緩衝液: 10 mM Tris-HCl

7-Amido-1-heptanethiol (アミノ基) **正に帯電**

粒子表面のカチオン(陽イオン)化

実験3. 負電荷SAMへのイカ墨色素粒子の吸着測定

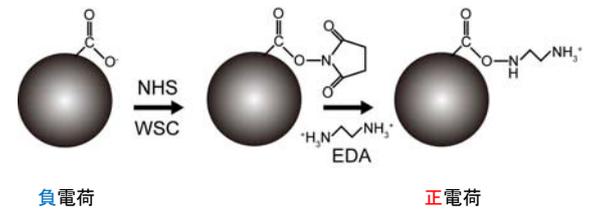


コウイカイカ墨(環境創研) インジェクション量: 80 μL 終濃度: 10 mg/L 緩衝液: 10 mM Tris-HCl

7-Carboxy-1-heptanethiol (カルボキシ基) **負に帯電**

粒子表面のカチオン(陽イオン)化

方法: イカ墨色素粒子のカチオン化反応(活性エステル法)
 カルボキシ基を反応性のNHSエステルとした後、エチレンジアミンのアミノ基とアミド結合で連結

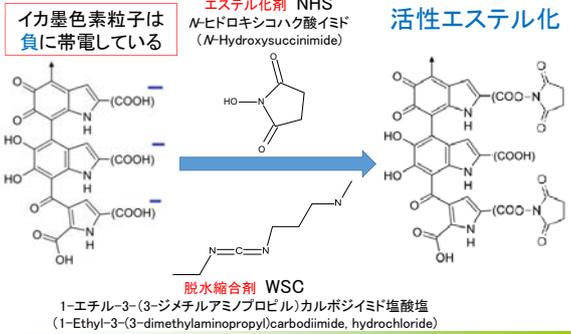


松浦俊彦, 上野孝, 柴田昌之
 カチオン付加イカ墨色素粒子及びその製造方法
 特願2017-045031(2017.3.9)

粒子表面のカチオン(陽イオン)化

方法: イカ墨色素粒子のカチオン化反応(活性エステル法)

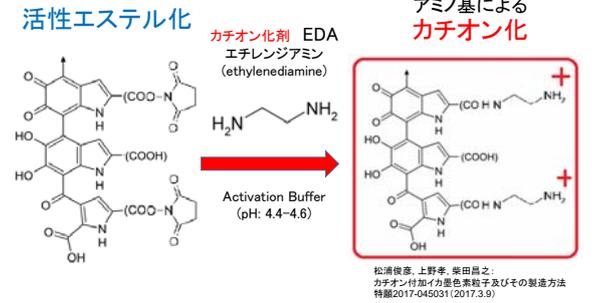
カルボキシ基を反応性のNHSエステルとした後、エチレンジアミンのアミノ基とアミド結合で連結



粒子表面のカチオン(陽イオン)化

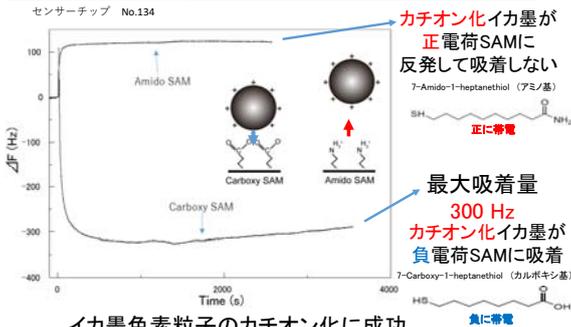
方法: イカ墨色素粒子のカチオン化反応(活性エステル法)

カルボキシ基を反応性のNHSエステルとした後、エチレンジアミンのアミノ基とアミド結合で連結



粒子表面のカチオン(陽イオン)化

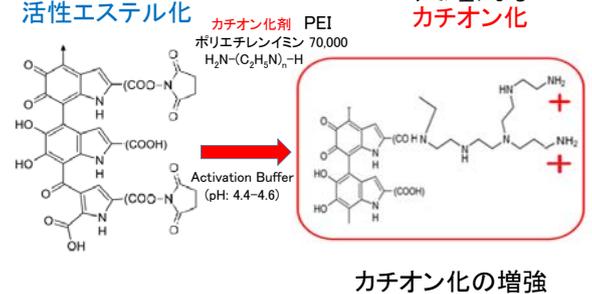
実験: カチオン化イカ墨色素粒子のSAM吸着測定



粒子表面のカチオン(陽イオン)化

方法: ジアミン類不使用イカ墨色素粒子のカチオン化

カルボキシ基を反応性のNHSエステルとした後、エチレンジアミンのアミノ基とアミド結合で連結
多数のアミノ基を持つポリエチレンジアミン(PEI) アミノ基によるカチオン化



粒子表面のカチオン(陽イオン)化

カチオン化剤の探索: イカ墨色素粒子のゼータ電位

分子量の異なるポリエチレンジアミン(PEI)被覆によるイカ墨粒子の界面動電電位(水との比較)

| イカ墨溶液 (μL) | NHS (μL) | WSC (μL) | カチオン化剤 (μL) | Activation buffer (μL) | 終濃度 (μg/mL) |
|------------|----------|----------|-------------|------------------------|-------------|
| 20 | 10 | 10 | 200 | 100 | 58.8 |

| 種類 | ゼータ電位 | 粒子径 |
|-----------------------------|-----------|----------|
| コウイカ墨色素粒子 | - 50.3 mV | 193 nm |
| EDA被覆コウイカ墨色素粒子 | - 36.2 mV | 249 nm |
| PEI被覆コウイカ墨色素粒子 (PEI-300) | - 21.6 mV | |
| PEI被覆コウイカ墨色素粒子 (PEI-600) | - 15.5 mV | |
| PEI被覆コウイカ墨色素粒子 (PEI-1,200) | - 13.5 mV | |
| PEI被覆コウイカ墨色素粒子 (PEI-70,000) | + 17.2 mV | 1,345 nm |

低分子 ↑ ↓ 高分子

カチオン密度の向上
カチオン化剤はジアミンよりもPEIのほうが良い

Hokkaido University of Education

Summary

- 分子・物質合成プラットフォーム(NIMS)利用
 - 表面改質イカ墨色素粒子の粒子径とゼータ電位を計測
 - ポリエチレンジアミン(PEI)で表面被覆したイカ墨色素粒子では、ゼータ電位がカチオン側へ大きくシフトする
ジアミンよりもPEIのほうが良い
 - ジアミン類不使用のイカ墨色素粒子のカチオン化に成功
 - ヘアカラーリング剤開発のための基礎的知見を得た
- Hokkaido University of Education

共同研究者

北海道教育大学

•松浦 俊彦

株式会社 ベル・クール研究所

61

虹色を発する色素材料の開発中

62