

## 4. イカ墨からの色素精製とその応用

研究開発部 ○田谷嘉浩  
 材料技術科 小林孝紀、高橋志郎  
 函館工業高等専門学校 上野 孝  
 北海道教育大学函館校 松浦俊彦  
 (株) 道水 高野元宏、小西英樹

### 1. はじめに

イカ墨の色素は、大きさが1nm オーダーと予想されるユーメラニン色素が、タンパク質等をバインダーとして強固に凝集した物質で、墨汁に含まれるタンパク質や脂質によってさらに数百nm～数十 $\mu$ mの凝集体として存在している。イカ墨が黒褐色であるのはこのユーメラニン色素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な色素であることが知られており、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とともに、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（粒子径サイズを揃える）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（図1）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。



図1 イカ墨色素可食性インクによる印字（イメージ）

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体材料等へ応用するために必要な物性等について調査したので報告する。

### 2. イカ墨色素の精製プロセス

図2に開発したイカ墨色素精製プロセスの概略を示す。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。また、[精製プロセス1]による粒子径100nm オーダー色素においては、すでに20L/batch（色素濃度20wt%程度）の量産も安定生産できるノウハウを確立している。

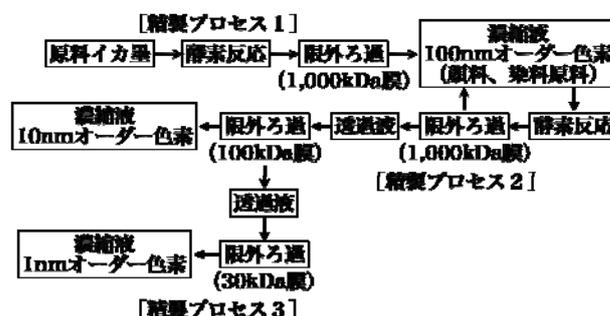


図2 イカ墨色素精製プロセスフローの概略

### 3. 精製色素の各種物性

図2のプロセスを用いて量産精製したイカ墨色素の粒度分布測定、色合い、紫外可視分光光度分析(UV-VIS)、及び電子スピン共鳴分析(ESR)を行い、各種工業材料としての可能性について考察した。

#### 3.1 粒度分布（分散性）と粒子形状

図3にアカイカの墨から図2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4にコウイカの墨から図2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5に100nm オーダーイカ墨色素（アカイカ）のSEM写真を示す。

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3から図5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。

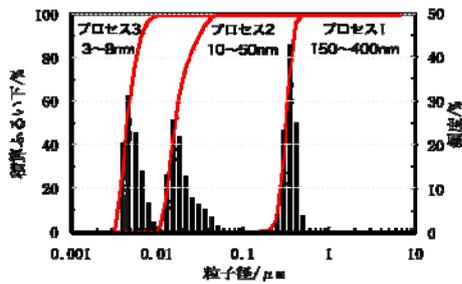


図3 3種のサイズ別色素の粒度分布 (アカイカの墨)

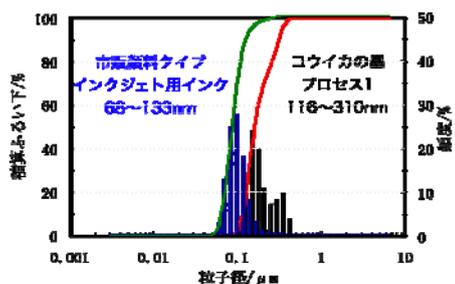


図4 コウイカの黒色素と市販原料タイプインクジェット用黒インクの粒度分布

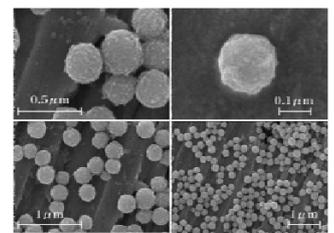


図5 100nmオーダーイカ墨色素のSEM写真

### 3.2 色あい (黒色性)

可食性の印字用インクは、果物等の外皮への印字 (図 2) 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] で精製した粒子径が 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。

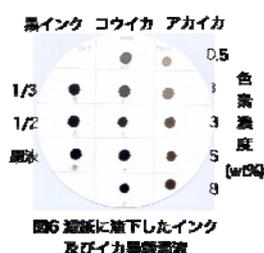


図6 濾紙に滴下したインク及びイカ墨懸濁液

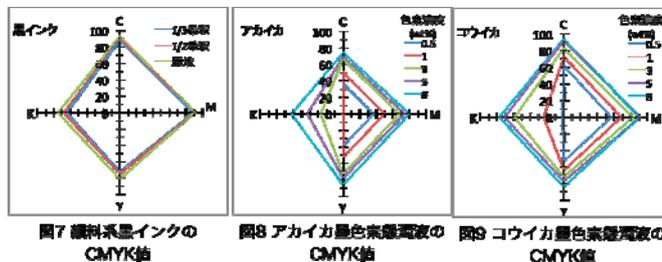


図7 原料系墨インクのCMYK値

図8 アカイカ墨色素懸濁液のCMYK値

図9 コウイカ墨色素懸濁液のCMYK値

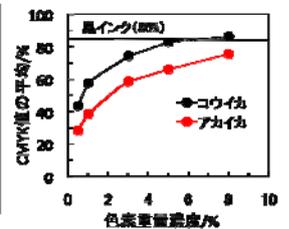


図10 色素濃度とCMYK値の平均

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 20  $\mu$ l 滴下 (図 6) して画像処理ソフトにより CMYK 値で表した (図 7~図 9)。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 10 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。

### 3.3 紫外可視分光光度分析 (UV-VIS)

図 11 に、アカイカとコウイカの [精製プロセス 1] で精製した粒子径が 100nm オーダーの墨色素懸濁液の 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。

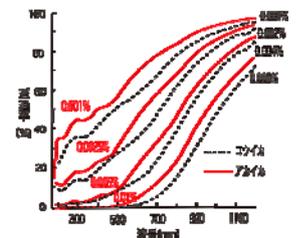


図11 イカ墨色素懸濁液のUV-VIS透過スペクトル

### 3.4 電子スピン共鳴分析 (ESR)

[精製プロセス 1] で精製した粒子径が 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 (C77H98O33N14S) の ESR スペクトルを図 12 に示す。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考えられる。

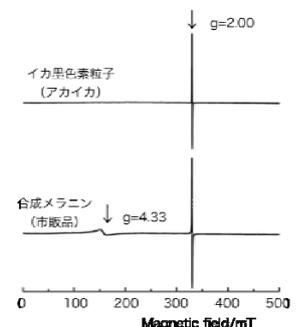


図12 アカイカ墨色素粒子と合成メラニンのESRスペクトル

## 4. まとめ

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。今後は原料も含めて、広い分野での応用について検討を行う予定である。

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。