

化粧品用色材としての天然色素／無機ホスト複合材料の開発

静岡大学工学部

河野 芳海

Because of their non-toxicity, naturally occurring dyes are potentially suitable for the use of cosmetics. However, their instability obstructs the wide use of the natural dyes as a colorant. This study was focused on the enhancement of the stability of the natural dye by making composite with inorganic host materials. Anthocyanin dye was successfully adsorbed on the HMS type mesoporous silicas containing small amount of aluminum. The adsorption of the anthocyanin was enhanced by modifying the silica surface to be hydrophobic. However, the improvement in the light fastness of the adsorbed anthocyanin was not observed in the complex with HMS. Annatto dye was rather hydrophobic dye, so that the adsorption on the clay interlayer was difficult. Modification of the montmorillonite (cation-exchangeable clay) with cationic surfactant made it possible for the annatto dye to be incorporated in the clay interlayer, because the interlayer space became hydrophobic by the surfactant. Anion-exchangeable hydrotalcite was also able to adsorb the annatto by modification with anionic surfactant. The durability against visible light irradiation was enhanced by the incorporation of the annatto dye into the clay interlayer modified with the proper surfactant. The main cause of the stability enhancement was suggested to be the hindrance of the incorporated dye from the external oxygen molecules.

1. 序 論

現在、身の回りの多くの製品を着色する色材として合成着色料が使用されているが、その中には人体や環境への有害性が疑われるものが少なくない。これに対し、天然素材を原料とする天然色素は一般的に合成色素に比べて安全性に優れている。このため化粧品のように、人体に直接触れる製品への応用に特に向いていると考えられる。また天然素材ということで、消費者に対するイメージも好ましい。しかし、天然色素はその安全性と引き換えに、色の安定性に劣るという重大な欠点がある。そのため天然色素を製品に使用する際は、退色を防ぐために添加剤を加えるなどの工夫を必要とするが、そうすると添加剤自体の有害性の有無も考慮しなければならない等の問題が生じる。このようなこともあり、現状では天然色素が広範に利用されているとは言い難い。耐久性の問題が解決できれば、化粧品をはじめとする多くの製品の着色材料として、天然色素が利用される可能性が広がるものと考えられる。

有機材料の耐久性を向上させるために、安定性の高い無機材料と組み合わせるという方法が知られている。例えばポリマー中に粘土微粒子を分散させることにより、気体遮断性能¹⁾に加えて耐熱性²⁾の改善が可能である。またメソ細孔体の内部に色素分子を導入した複合体は、色素単体に

比べて耐光性や耐熱性が改善されることが報告されている^{3,4)}。

そこで本研究では、天然色素を無害な無機ホストと複合化することで安定性向上を図った。これまでの研究で、カチオン性天然色素であるアントシアニン(図1a)を、カチオン交換性粘土のモンモリロナイト層間に挿入して安定性の向上が可能であることが分かっている⁵⁾。またアントシアニンの発色部分の構造モデルである合成フラビリウム色素は、直径3 nm程度の細孔を有するメソポーラスシリカと複合化することで安定化が可能であった⁶⁾。コチニール色素やベニバナ黄色素などのアニオン性の天然色素についても、アニオン交換性の層状化合物であるハイドロタルサイトの層間に取り込むことで安定性の向上効果が見られたが、同じくアニオン性天然色素でも、長いポリエン鎖を有するアナトー色素(図1b)は疎水性が高いために極性空

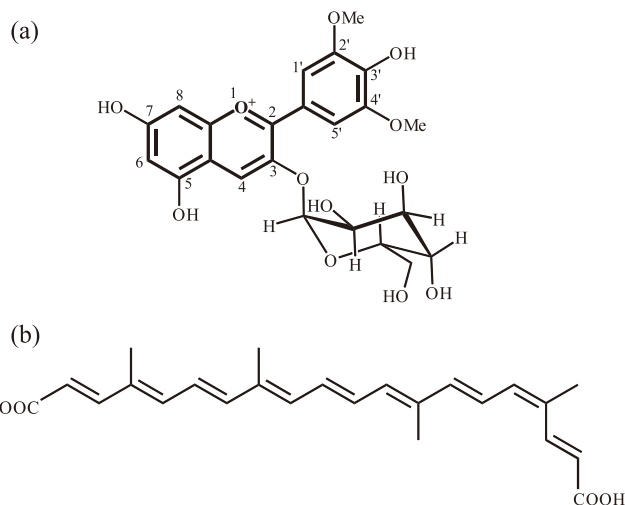
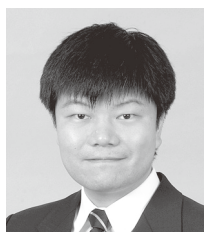


図1 (a) アントシアニン(マルビジン-3-グルコシド)の構造。フラビリウム骨格部分を太線で示す。(b) ノルビキシン(アナトー色素の主成分のひとつ)の構造。



Development of natural dye/inorganic host composite materials for the use of cosmetics

Yoshiumi Kohno

Faculty of Engineering, Shizuoka University

間であるハイドロタルサイト層間に複合化できず、安定化できなかった⁷⁾。

本研究はこれらの結果を踏まえ、まずカチオン性天然色素のアントシアニンをメソポーラスシリカと複合化した場合の安定化効果を検討した。またアナトー色素については、粘土層間を界面活性剤で修飾し疎水化した有機修飾粘土との複合化を試み、耐光性の向上が見られるか調べた。

2. 実験方法

アントシアニンについては、市販のブドウ果皮色素（関東化学）をメタノールに溶解した後に多量のジエチルエーテルに分散させ、沈殿を遠心分離で回収して純化したものを用いた。これを以降ANと表記する。アナトー色素については和光純薬の市販品をそのまま使用した。

メソポーラスシリカとしてHMSを前報⁶⁾と同様の方法で調製した。簡単に記すと、シリカ源にはオルトケイ酸テトラエチルを使用し、構造規定剤としてドデシルアミン水溶液を加え、生じた沈殿を630℃で焼成した。アルミニウムを加える際は、ドデシルアミン水溶液とともに所定量の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を加えた。アルミニウムを加えたHMSを $\text{Al}(x)$ HMSと表記する。ここで x はSiに対するAlの仕込み量(mol %)である。また、得られたHMSに対し既報⁸⁾に従い、十分に乾燥させた後に n -プロピルトリエトキシシランのトルエン溶液を還流させて疎水化処理を行った。

モンモリロナイトは市販品（クニミネ工業クニピアF、KFと表記）を使用した。KFにカチオン交換容量の2倍量のオクチルトリメチルアンモニウム（OTMA）もしくはドデシルトリメチルアンモニウム（DDTMA）の水溶液を加えて層間カチオンを界面活性剤分子と交換し、有機修飾を行った。得られた試料をOTMA-KFもしくはDDTMA-KFと記載する。

ハイドロタルサイト（HT）には市販品を使用した。HT

の層間アニオンは単純なイオン交換では交換しにくい、いったんHTを焼成して不定形とした後、水に漬けると層状構造が回復する性質（メモリー効果）を利用して、層間アニオンを交換した。すなわち、HTを500℃で焼成した後に、焼成体をSDSあるいはSDBSの水溶液と混合し、陰イオン界面活性剤を層間に取り込みつつ層状構造を再構築させ、層間の有機修飾を試みた。得られた試料をSDS-HTあるいはSDBS-HTと記す。

HMSへのANの複合体は、ANの水・エタノール混合溶液にHMSを混合し、冷蔵庫内で3日間保持して吸着平衡に達した後に濾過・乾燥させて調製した。

有機修飾粘土とANAとの複合化は、ANAのエタノール溶液にOTMA-KF、DDTMA-KF、SDS-HT、SDBS-HTをそれぞれ混合して吸着させることで行った。

ANやANAとそれぞれの無機ホストとの複合体に、100 Wハロゲンランプからの可視光を照射し、色素の極大吸収波長における吸光度の減少度合いを拡散反射スペクトルで測定することで、各試料の耐光性を評価した。

3. 実験結果

3.1 アントシアニンのメソポーラスシリカへの複合化

まず、無機ホストとして使用するメソポーラスシリカの構造を確認した。図2に、種々のAl仕込み量で調製したHMSのXRDパターンを示す。Al量が1.5 mol%までの試料では、 $2\theta=2^\circ$ 付近に回折ピークが見られた。これは文献⁹⁾と一致しており、ワームホール状のメソ細孔構造が形成されていることが確認された。いっぽう $\text{Al}(3.0)$ HMSでは 2° 付近のピークが小さいことより、多量のAl混入によりメソ構造の形成がやや阻害されたものと推測される。

これらのHMSにアントシアニンを吸着させた際の、色素複合体の拡散反射紫外可視吸収スペクトルを図3に示す。Alを含まないAN/HMSではANの吸着量が少なく、着色

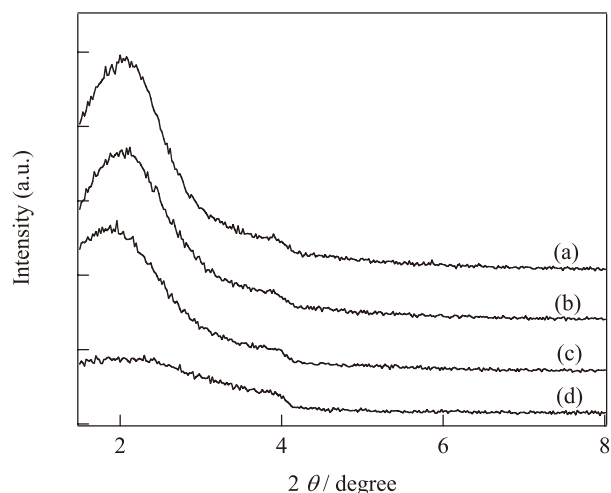


図2 合成したHMSのXRDパターン。(a) HMS, (b) $\text{Al}(1.0)$ HMS, (c) $\text{Al}(1.5)$ HMS, (d) $\text{Al}(3.0)$ HMS。

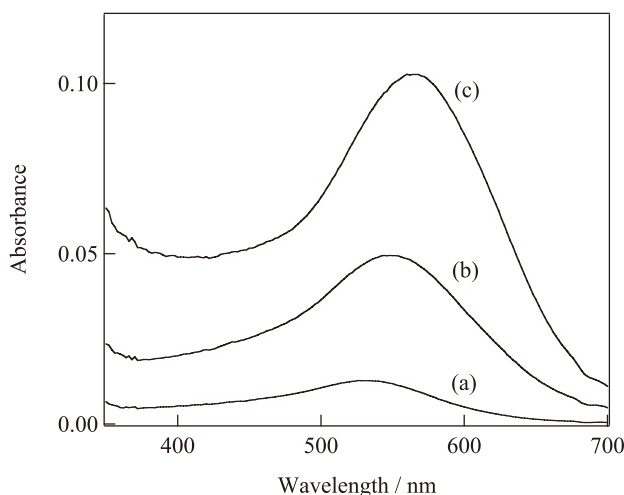


図3 種々のAl添加量のAN/HMS複合体の拡散反射UV-vis吸収スペクトル。

度合いも低いですが、Al添加量が増すとANによる着色が増大した。以上より、AN複合体に十分な着色度を与えるには、メソポーラスシリカへのAlの添加が必要であることが分かった。一般に、メソポーラスシリカに微量のAlが混在すると、シリカ骨格内の Si^{4+} が Al^{3+} により置換され、不足する電荷のために固体酸点を形成することが知られている¹⁰⁾。ANはカチオン性、すなわち塩基性の天然色素であるため、負電荷を有する酸性サイトとの間で静電的相互作用が生じて、ホストへの色素の吸着が促されたものと考えられる。

ここで、プロピルトリメトキシシランを用いてHMSに疎水化処理を施したところ、表1に示すように疎水化処理しないものに比べてANの吸着量がさらに増加した。また、HMSへのAl添加量が多いほど、疎水化処理による吸着量増加の比率は高くなった。 CH_2 伸縮振動領域($2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$)の赤外吸収強度を観測し、疎水基(プロピル基)の導入量を各試料で比較したところ、HMSへのAl添加量とプロピル基の量が比例した。プロピルトリメトキシシランはAl添加により生じた末端ヒドロキシル基と反応してHMS表面に固定されるため、Al添加量とプロピル基の量に比例関係が生じたと考えられる。

これらのAN/HMS複合体にハロゲンランプからの可視光を600分照射した際の、AN吸光度の保持率を図4に示

す。上記のとおり、ホストによってANの吸着量は大きく異なったものの、残念なことに色素の耐光性という点では大差は見られなかった。HMSの疎水化によりAN吸着量は大きく増加したが、耐光性は逆に若干低下した。

結論として、メソポーラスシリカHMSに対してAlの添加や疎水化処理を行うことにより、天然色素アントシアニンを複合化することが可能となったが、それによる耐光性の向上効果は確認できなかった。

3.2 アナトー色素の有機修飾粘土への複合化

まず、無機ホストとして使用するモンモリロナイト(KF)やハイドロタルサイト(HT)が界面活性剤を層間に取り込んで有機修飾されているか、XRDパターンを測定して確認した。図5に、KFおよびHTを界面活性剤で有機修飾した際のXRDパターンの変化を示す。いずれも、界面活性剤の添加により底面反射を示すピークが低角側にシフトしており、層間距離の拡大が確認された。図5[A]において、KFの層間距離は0.23 nmであるが、OTMAを加えた際は層間距離は0.43 nm、DDTMAでは0.83 nmと計算された。また図5[B]では、HTの層間距離は0.30 nmであったが、SDSを加えると2.29 nm、SDBSの場合は2.43 nmと計算された。上記の層間距離はいずれも文献^{11, 12)}と一致しており、

表1 HMS 疎水化処理の有無によるAN吸着量の違い

	AN 吸着後の極大吸光度		疎水化による 吸光度増大率
	未処理	疎水化処理後	
HMS	0.0127	0.0155	1.21
Al (1.5) HMS	0.0495	0.1444	2.92
Al (3.0) HMS	0.1026	0.5661	5.52

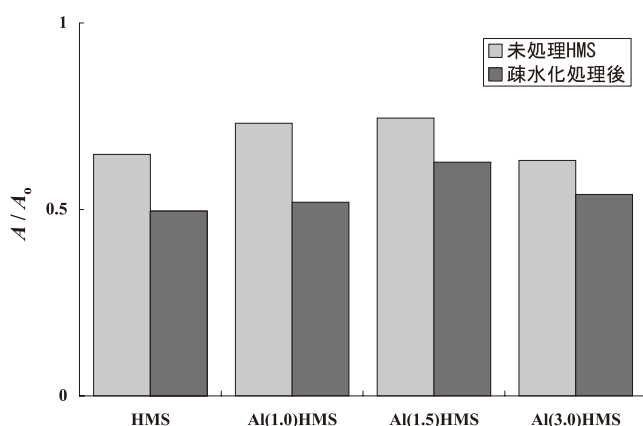


図4 可視光 600 分照射前後の、種々の AN/HMS 複合体における AN 吸光度の保持率。縦軸は初期吸光度に対する可視光照射後の吸光度の比 (A/A_0) を示す。淡色は疎水化処理しない HMS、濃色は疎水化処理後の HMS をホストに使用した場合の保持率を示す。

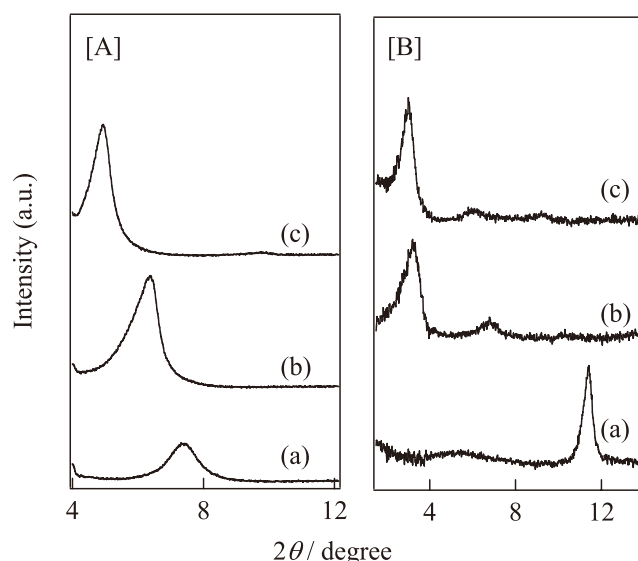


図5 界面活性剤で粘土層間を有機修飾した際の XRD パターンの変化。[A] (a) KF, (b) OTMA-KF, (c) DDTMA-KF, [B] (a) HT, (b) SDS-HT, (c) SDBS-HT。

層間が界面活性剤で有機修飾されていることが確認された。

これらの有機修飾粘土にアナトー色素 (ANA) を吸着させたが、その際に XRD パターンに変化は見られず、色素吸着による層間距離の変化は確認できなかった。しかし、有機修飾粘土の層状構造が、色素の吸着操作で破壊されることはないことが確認された。

有機修飾粘土と ANA との複合体の吸収スペクトルを図 6 に示す。図 6 [A] の KF 複合体では、ANA/OTMA-KF、ANA/DDTMA-KF とともに、点線で示す ANA 溶液のスペクトルと比べて長波長側へのシフトが見られた。これは、有機修飾 KF の層間に ANA 色素分子が取り込まれ、直鎖状に近いコンフォメーションをとることで励起エネルギーの低下を生じたものと解釈できる。いっぽう ANA/SIO では溶液と比べて短波長シフトし、また微細構造が失われてピークがブロードニングした。これは、SIO 表面での ANA 分子の凝集体の形成を示唆する。図 6 [B] の HT 複合体でも、同様のスペクトル変化が見られた。すなわち ANA/SDS-HT、ANA/SDBS-HT とともに、ANA が HT 層間の SDS 相あるいは SDBS 相に取り込まれたため、吸収ピークの長波長シフトが観測されたと考えられる。

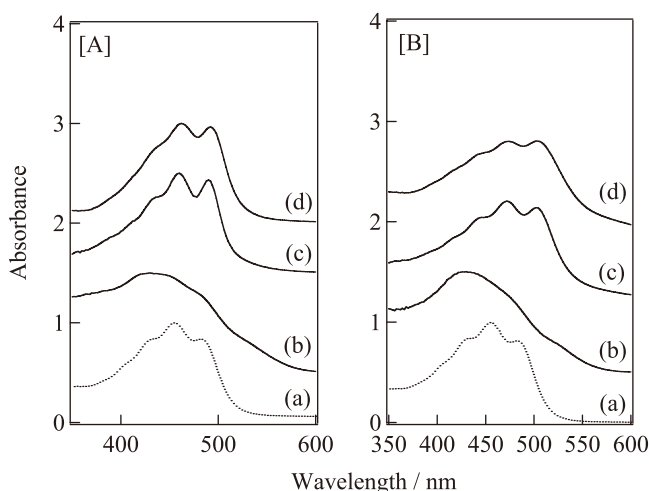


図 6 種々の有機修飾粘土と ANA 色素との複合体の拡散反射 UV-vis 吸収スペクトル。点線は ANA エタノール溶液を示す。[A] (a) ANA エタノール溶液, (b) ANA/SIO, (c) ANA/OTMA-KF, (d) ANA/DDTMA-KF, [B] (a) ANA エタノール溶液, (b) ANA/SIO, (c) ANA/SDS-HT, (d) ANA/SDBS-HT。

これらの複合体に可視光を照射した際の耐光性を比較した結果を図 7 に示す。KF 複合体 (図 7 [A]) では、ANA/SIO に比べて ANA/OTMA-KF や ANA/DDTMA-KF 複合体は高い耐光性を示し、特に ANA/DDTMA-KF での耐光性の改善が顕著であった。いっぽう HT 複合体 (図 7 [B]) においては、ANA/SDS-HT、ANA/SDBS-HT とともに ANA/SIO と比べて非常に大きな耐光性向上効果を示すことが分かった。なお、KF 複合体と HT 複合体では光照射条件が異なるため、この 2 種の試料間で耐光性を比較することはできない。

以上の結果より、ANA はカチオン交換性粘土である KF、アニオン交換性粘土である HT のいずれに対しても、層間を界面活性剤で有機修飾することにより吸着が可能であることが分かった。ANA は有機修飾粘土の層間に吸着され、耐光性の向上が見られた。耐光性向上効果は HT 複合体のほうが顕著であった。

4. 考 察

これまでに、モンモリロナイト層間へのアントシアニンの吸着・メソポーラスシリカ細孔内へのフラビリウム色素

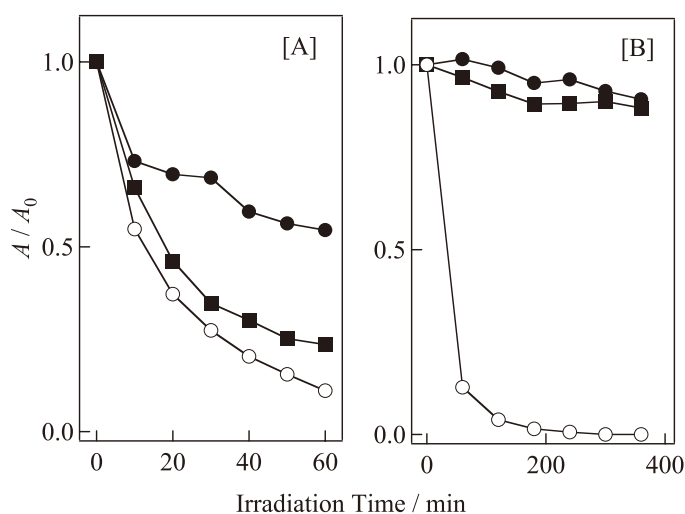


図 7 種々の有機修飾粘土と ANA 色素との複合体の可視光照射下での吸光度保持率の経時変化。[A] ○ ANA/SIO, ■ ANA/OTMA-KF, ● ANA/DDTMA-KF, [B] ○ ANA/SIO, ■ ANA/SDS-HT, ● ANA/SDBS-HT。

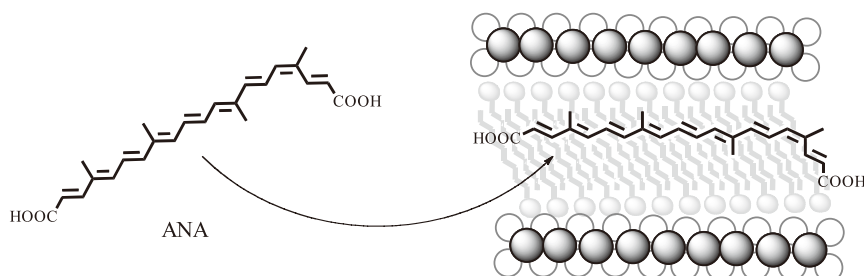


図 8 有機修飾粘土層間へのアナトー色素の吸着・複合化

の吸着・ハイドロタルサイト層間へのコチニール色素の吸着において、いずれも耐光性の向上が確認されている⁵⁻⁷⁾。これらの無機ホストはいずれも極性の強いものであり、同じく極性を持つイオン性の色素分子との間で静電的相互作用が考えられる。そのため、吸着した際の安定性向上の要因として、無機ホストによる外界との遮蔽効果（酸素との接触遮断）のほか、ホストと色素間での静電的相互作用も安定性向上に効果があると考えてきた。

いっぽう本研究において、有機修飾粘土へのアナトー色素の複合化により安定性が向上したのは、層間へ色素分子が吸着したのが理由と考えられるが、有機修飾粘土では層間の極性は弱く、静電的相互作用の効果はあまり強くないと考えられる。それでも安定化効果が見られたことより考えると、層間で色素分子が外界から隔絶されることによる酸素接触の遮断が、安定性向上の主要因として挙げられる。ANA/DDTMA-KFに比べてANA/OTMA-KFで耐光性向上の効果が小さかったのは、OTMAがDDTMAよりアルキル鎖が短く、ANA分子の層間への取り込みが十分でなかったことが考えられる。また、KF複合体よりHT複合体のほうが耐光性の向上が大きかったが、これはANAが疎水性が強いながらも末端にカルボキシル基を有するアニオン性色素であるため、粘土層自体に負電荷を有するKFへの挿入には反発力が生じる反面、層が正電荷を持つHT層間にはスムーズに取り込みが行われたのではないかと考えられる。

アントシアニンはメソポーラスシリカと複合化しても安定性の向上は見られなかった。この理由としては、ANがHMSの細孔内に吸着せず外表面に吸着したために酸素遮断効果が得られなかったのではないかと考えている。AIHMSではHMSに比べてANの吸着量は増加したが、これはAlの添加によりHMSの細孔内だけでなく外表面においても酸性サイトが生じるため、そこへの吸着が進んだものと考えられる。またANは水溶性ではあるが比較的疎水性を示す分子であるため、HMSへの疎水化処理を行った場合、さらにAN分子の吸着に適した環境が構築されて吸着量の増加が見られたものと考えられる。しかし、天然アントシアニンのモデル物質であるフラビリウム色素ではメソポーラスシリカ細孔内への吸着が進んで安定性が向上するのに対し、なぜANでは細孔内に吸着しないのか、その理由は現在のところ不明であり、詳細の解明には今後の研究が必要である。

(参考文献)

- 1) Yano K., Usuki A., Okada A., *et al.*: Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2493-2498, 1993.
- 2) Glimann J. W., Jackson C. L., Morgan A. B., *et al.*: Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites, *Chem. Mater.*, **12**, 1866-1873, 2000.
- 3) Gabelica Z., Valange S., Shibata M., *et al.*: Stability against color fading of azo dyes encapsulated in Ca-aluminosilicate mesoporous substrates, *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 645-652, 2001.
- 4) Itoh T., Yano K., Fukushima Y.: Photostabilized Chlorophyll a in mesoporous silica: Adsorption properties and photoreduction activity of Chlorophyll a., *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13437-13441, 2002.
- 5) Kohno Y., Kinoshita R., Ikoma S., *et al.*: Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 519-523, 2009.
- 6) Kohno Y., Tsubota S., Shibata Y., *et al.*: Enhancement of the photostability of flavylum dye adsorbed on mesoporous silicate, *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 70-76, 2008.
- 7) Kohno Y., Totsuka K., Ikoma S., *et al.*: Photostability enhancement of anionic natural dye by intercalation into hydrotalcite, *J. Colloid Interface Sci.*, **337**, 117-121, 2009.
- 8) Shimizu K., Hayashi E., Hatamachi T., *et al.*: Acidic properties of sulfonic acid-functionalized FSM-16 mesoporous silica and its catalytic efficiency for acetalization of carbonyl compounds, *J. Catal.*, **231**, 131-138, 2005.
- 9) Marín-Astorga N., Pecchi G., Pinnavaia T. J., *et al.*: Mesostructured silicas as supports for palladium-catalyzed hydrogenation of phenyl acetylene and 1-phenyl-1-hexyne to alkenes, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **247**, 145-152, 2006.
- 10) Inagaki S., Yamada Y., Fukushima Y.: Synthesis of mesoporous aluminosilicates from layered silicates containing aluminium, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 109-116, 1997.
- 11) Ogawa M., Shirai H., Kuroda K., *et al.*: Solid-state intercalation of naphthalene and anthracene into alkylammonium-montmorillonites, *Clays Clay Miner.*, **40**, 485-490, 1992.
- 12) Bouraada M., Lafjah M., Ouali M. S., *et al.*: Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite, *J. Hazard. Mater.*, **153**, 911-918, 2008.