

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5317328号
(P5317328)

(45) 発行日 平成25年10月16日(2013.10.16)

(24) 登録日 平成25年7月19日(2013.7.19)

(51) Int.Cl.		F I	
C09B 67/54	(2006.01)	C09B 67/54	Z
C09B 61/00	(2006.01)	C09B 61/00	C
A23L 1/30	(2006.01)	A23L 1/30	B

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-155343 (P2008-155343)	(73) 特許権者	591100563
(22) 出願日	平成20年6月13日 (2008.6.13)		栃木県
(65) 公開番号	特開2009-298926 (P2009-298926A)		栃木県宇都宮市埴田1丁目1番20号
(43) 公開日	平成21年12月24日 (2009.12.24)	(73) 特許権者	304036743
審査請求日	平成23年6月10日 (2011.6.10)		国立大学法人宇都宮大学
			栃木県宇都宮市峰町350番地
		(73) 特許権者	307045054
			株式会社荒井食品
			栃木県さくら市上河戸1144
		(74) 代理人	100095739
			弁理士 平山 俊夫
		(72) 発明者	山崎 公位
			栃木県宇都宮市刈沼町367番地1 栃木県産業技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナスの下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アントシアニン系色素を含むナスの漬物の加工工程で発生した食塩とアルミミョウバンを含む下漬液を抽出する工程と、

該抽出液を多孔質樹脂に通液して該多孔質樹脂にアントシアニン系色素を吸着させ、その他の無機成分等を分離除去する工程と、

該多孔質樹脂にカルボン酸液を通液して吸着したアントシアニン系色素を多孔質樹脂から分離する工程と、

から成ることを特徴とするナスの下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法。

【請求項2】

多孔質樹脂がスチレン-ジビニルベンゼン系、アクリル酸系又はメタクリル系の多孔質重合体のうち少なくともいずれか一つであることを特徴とする請求項1に記載のナスの下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法。

【請求項3】

カルボン酸液が酢酸、クエン酸、フマル酸、リンゴ酸、酒石酸からなる群の少なくともいずれか一つであることを特徴とする請求項1又は2に記載のナスの下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法。

【請求項4】

カルボン酸液が酢酸であり、該酢酸液の濃度が1M~10Mであることを特徴とする請求項3に記載のナスの下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナスの漬物の加工工程で発生した下漬液からアントシアニン系色素を分離精製する方法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

ナスの塩漬を製造する工程で発生する多量の下漬液には食品産業にとって有益なナスニンを中心とするアントシアニン系色素が多量に含まれていることが知られていたが、これまではそれを有効に回収する手段がなく、殆ど捨てられてしまっているのが現状である。

その回収に有効な手段が見いだせない理由は以下の如くに推察される。

従来、アントシアニン系色素を分離する技術としては、多孔質樹脂に通して、アントシアニン系色素を分離する技術が知られており、例えば、特許文献1及び特許文献2に記載される技術がある。

特許文献1には、赤キャベツや赤シソなどの塩漬を製造する工程で発生する下漬液を、多孔質樹脂に接触させてアントシアニン系色素を吸着し、次にそのアントシアニン系色素を吸着した多孔質樹脂をアルコール水溶液に接触させてアルコール水溶液にアントシアニン系色素を溶出させるという手法でアントシアニン系色素を分離させようとする手段が記載されている。

20

また特許文献2には、赤キャベツに含まれるアントシアニン系色素を無機酸又は有機酸によりpH1.5~3.0に保って植物特有の色を安定させてから多孔質重合体樹脂で赤キャベツ色素を製造する方法が記載されている。この方法は、多孔質重合体樹脂に赤キャベツ色素を吸着させてから次に赤キャベツ色素の多孔質重合体樹脂からの分離をエタノールなどの親水性有機溶媒で溶出させて行うというものである。

【0003】

しかし、上記特許文献1及び特許文献2の技術を、そのままナスの下漬液のナスニン等のアントシアニン系色素の分離に用いても、有効な分離効果は得られない。

30

その原因は、変色し易いナスの漬物には、ミョウバン等の金属成分を添加してキレート結合によって安定化させているが、そのキレート化されたナスニンは上記多孔質樹脂に吸着してしまい、多孔質樹脂による色素の分離が困難になってしまうからである。

【0004】

また、色素の多孔質重合体樹脂からの分離をエタノールなどの親水性有機溶媒で溶出させようとする、上記特許文献1及び2で使用されるエタノールなどの親水性有機溶媒は、食品において濃度によって毒性や安全性に問題があり、加えて濃度によっては可燃性による危険があって安全管理上の扱いには注意を要すものであり、さらに多孔質重合体樹脂からのアントシアニン系色素の分離には多量のエタノールを使用しなければならないので高コストとなるのはもとより、使用液の濃縮にも多量の熱エネルギーを消費するので、その分CO₂の排出などによる環境負荷が大きくなるという難点もあった。

40

また、上記の如くエタノールを用いてナスのアントシアニン系色素を回収しようとしてもアントシアニン系色素の回収効率が30%程度と低すぎるので工業化することが困難となる。

【0005】

また、これに関連して、下記特許文献3には有害性のある有機溶媒を使用せずに植物性色素などのポリフェノール類をスチレン-ジビニルベンゼン共重合体などに吸着させた後、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性水溶液で植物性色素を脱着させるポリフェノールの精製法が提案されている。

50

しかしこの方法では、ナスに含まれるアントシアニン系色素を得ようとした場合には、主成分のナスニンがアルカリ性水溶液によって変質を起こし、pH値が高くなるに応じて青紫から全く異なる黄色になってしまうという難点がある。

【0006】

【特許文献1】特開2007-145945号公報

【特許文献2】特開平9-255888号公報

【特許文献3】特開2002-335911号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記実情に鑑みてなされたもので、可燃性のエタノールなどの有機溶媒や、色素を変質させてしまう水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤は全く使用せずに、これまで廃棄処分されていたナスの漬物を製造する過程で発生する下漬液から、食品産業において有用なナスニンなどのアントシアニン系色素を抽出過程においても、また抽出後においても変質を起こさせずに効率良くアントシアニン系色素を回収することが可能となる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明のナスの下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法における請求項1に記載の発明は、アントシアニン系色素を含むナスの漬物の加工工程で発生した食塩とアルミミョウバンを含む下漬液を抽出する工程と、該抽出液を多孔質樹脂に通液して該多孔質樹脂にアントシアニン系色素を吸着させ、その他の無機成分等を分離除去する工程と、該多孔質樹脂にカルボン酸液を通液して吸着したアントシアニン系色素を多孔質樹脂から分離する工程と、から成ることを特徴とする。

【0009】

請求項2に記載の発明は、上記発明において、前記多孔質樹脂がスチレン-ジビニルベンゼン系、アクリル酸系又はメタクリル系の多孔質重合体のうち少なくともいずれか一つであることを特徴とする。

【0010】

請求項3に記載の発明は、上記発明において、前記カルボン酸液が酢酸、クエン酸、フマル酸、リンゴ酸、酒石酸からなる群の少なくともいずれか一つであることを特徴とする。

【0011】

請求項4に記載の発明は、上記発明において、前記カルボン酸液が酢酸であり、酢酸液の濃度が1M～10Mであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明のナスの漬物の下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法は、アントシアニン系色素を含むナスの漬物の加工工程で発生した食塩とアルミミョウバンを含む下漬液が原料であるが、この原料を多孔質樹脂に通液して食塩やアルミミョウバンを含む無機成分等を洗浄してからナスニンなどのアントシアニン系色素の吸着した多孔質樹脂に酢酸等のカルボン酸液を通液して多孔質樹脂からアントシアニン系色素を分離させて得る手法を創成している。

この結果、前記多孔質樹脂に一旦吸着させたナスニンを主成分とするアントシアニン系色素は多孔質樹脂からカルボン酸液で効率良く分離されて極めて高い回収率が得られるものとなった。

その際に、本来化学的に不安定であるアントシアニン色素のナスニンはアルミミョウバンとカルボン酸液に結合して安定化されて、変質を起こすことなく回収することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

本発明の原料であるナスの下漬液は、ナスの漬物の加工工程で発生した下漬液であり、このナスの下漬液にはナスニンを含んだアントシアニン系色素の他に、食塩と、ミョウバンと、アントシアニン系色素以外の物質の変色防止用としてのアスコルビン酸（ビタミンC）とが含まれる。

ナスの漬物で使用されているミョウバンは、硫酸塩とアルミイオンの複塩であるアルミミョウバンである。

本発明は、そのような成分を含むナスの下漬液からアントシアニン系色素を分離して得る方法であり、この方法を、図1に示す工程で説明する。

まず、ナスの下漬液の抽出工程では、アントシアニン系色素を含むナスの漬物の加工工程で発生した食塩とアルミミョウバンを含む下漬液を抽出する。

次に、無機成分等の分離除去工程では、該抽出液を多孔質樹脂に通液して該多孔質樹脂にアントシアニン系色素を吸着させ、その他の無機成分等を分離除去する。

そして次に、アントシアニン系色素の分離工程では、該多孔質樹脂にカルボン酸液を通液して吸着したアントシアニン系色素を多孔質樹脂から分離する。

こうしてアントシアニン系色素含有液が得られる。

【 0 0 1 4 】

次に本発明の方法を、上記ナスの下漬液からアントシアニン系色素であるナスニンを分離する方法でさらに詳しく説明する。

ナスの下漬液にはナスの実やその皮の小片などの不純物が混入しているので、そのような固形物は濾過して事前に除去しておく。

そしてその濾過して得られたナスの下漬液を原料にし、その原料をスチレン - ジビニルベンゼン系の多孔質樹脂に通液する。

使用する多孔質樹脂は、前記スチレン - ジビニルベンゼン系のほかにアクリル酸系又はメタクリル系の多孔質重合体も前記スチレン - ジビニルベンゼン系の多孔質樹脂と同様な機能を有するので使用が可能である。

【 0 0 1 5 】

このときナスニンなどのアントシアニン系色素が多孔質樹脂に吸着し、その多孔質樹脂に吸着しない塩分、アルミミョウバン及びアスコルビン酸などの無機物及び有機物が多孔質樹脂を通過する。

このようにナスニンが吸着している多孔質樹脂に、濃度5Mの酢酸液を通液して多孔質樹脂を洗浄する。

するとナスニンなどのアントシアニン系色素が酢酸液と結合して多孔質樹脂から分離され、酢酸液との混合液が多孔質樹脂から外へ排出される。

このように多孔質樹脂から分離され回収された混合液には酢酸と、ナスニンなどのアントシアニン系色素と、僅かの食塩と、アルミミョウバンと、アスコルビン酸などが混入している。

この混合液を凍結乾燥させて酢酸を揮発させると、主としてナスニンを含み少量のクロロゲン酸などを含んだ粉末が得られる。

【 0 0 1 6 】

このようにナスニンが吸着している多孔質樹脂からナスニンを分離させる分離液としては、前記カルボン酸液のうち酢酸液が最適である。

その酢酸液の濃度は1M ~ 10Mであれば使用できるが、最適な濃度は5M前後である。

5M前後の濃度の酢酸液の酸性値では、ナスニンは鮮やかな紫の発色が得られる。

これよりも濃度が薄まると青紫色から濃度が1Mではピンク色まで変色する。しかし濃度が1M ~ 10Mの範囲ではナスニンが変色はしても「変質まではしない」ので、濃度を10Mにすると鮮やかな赤紫色が回復される。

上記ナスニンの「変質まではしない」との語句は、本発明ではナスニンの化学構造が不可逆的变化にまでは至らないことを意味する。

10

20

30

40

50

したがって、ナスニンが変質まではしない範囲で、濃度の調節で色を選択的に発色させれば、赤紫、紫、青紫、ピンク色などの色の着色剤として各種食品に使用することが可能となる。

【0017】

また、カルボン酸液のうちクエン酸液も使用できるが、そのクエン酸液の濃度は1 M ~ 3 Mが好ましく2 . 5 M程度が最適であり、このときの色はピンク色が得られる。

食品においてはクエン酸は有益な物質として知られており、この面からもピンク色の着色剤として各種食品に使用することが可能となる。

なお、ポリフェノール類であるアントシアニン系色素は抗酸化性を持ち、人体に有害な活性酸素を消去させる作用があり、そのアントシアニン系色素の中でもナスニンは特に強い抗酸化性を持つ物質である。

10

このため、本発明で得られたナスニンなどのアントシアニン系色素は老化防止、生活習慣病の抑制などに役立つ健康食品に利用することが可能となる。

【0018】

なお、カルボン酸としては、上記酢酸及びクエン酸のほかに、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸などのカルボン酸に属する有機酸が使用できる。

【0019】

本発明の方法によって、ナスの下漬液からナスニンを分離する実験をした。

その実験について以下説明する。

本実験では、装置として、図1に示すように、内径が20 mmで、長さが300 mmのカラム2（多孔質樹脂の容量が約70 ml）と、ビーカー3と、多孔質樹脂4とを用いた。

20

前記カラム2内に充填した前記多孔質樹脂4はスチレン-ジビニルベンゼン系の多孔質樹脂4であり、ナスニンなどのアントシアニン系色素が吸着する機能を備えた三菱化学株式会社の商品名HP-20を使用した。

この装置の構造は、台にナスの下漬液8を入れたタンク1を載せ、そのタンク1の口とカラム支持棒7に垂直に支持されたカラム2の上端開口部を先端がタンク1の底に達し、送液するポンプ6を備えた合成樹脂管で繋いだ。前記カラム2の底部には開閉させるコック5を備えた排出管が接続され、そのコック5を開いて通液しその液の排出ができるようにした。その排出管の下端をビーカー3に差し込んで実験装置ができる。

30

【0020】

上記装置に、食塩、アルミミョウバン、ビタミンCなどが含まれた固形物濾過後のナスの下漬液8を700 ml通液し、排出液はビーカー3で受けた。

この通液で前記多孔質樹脂4にナスニンなどのアントシアニン系色素が多孔質樹脂に吸着し、白かった多孔質樹脂の上部ほど濃い青紫色に変わった。

ビーカー3に排出された液体は着色が見られなかったので、前記多孔質樹脂4にアントシアニン系色素の全部が補足されたものと判断される。ビーカー3に排出された混合液9には食塩、アルミミョウバン、アスコルビン酸及びその他のナス由来の成分である物質が混入していた。

その後、カラム2内のアントシアニン系色素の純度を高めるため、蒸留水200 mlを通液してカラム2内に残った無機物などを洗浄し排出させた。

40

この時点で、カラム2に通液し、洗浄して排出させた物質の量を測定したら、通液前の下漬液8に較べると、塩分の約96%、アルミニウムの99%が計量され、塩分とアルミミョウバンは殆ど排出されていたことが確認できた。

【0021】

次いで、5 Mの酢酸水溶液200 mlをカラム4の多孔質樹脂4内に通液した。

この通液で前記多孔質樹脂4からナスニンなどのアントシアニン系色素が分離され多孔質樹脂は薄いピンク色になり、ビーカー3には紫色の液体が排出された。この液体の色からナスニンが分離されたことが確認できる。

この紫色の溶出液は、真空凍結乾燥機で乾燥させて0 . 29 gの青紫色のナスニンを主

50

成分とする粉末を得た。

【 0 0 2 2 】

この色素の純度を見るため、真空凍結乾燥で得られた粉末中のナスニンを、ナス皮から抽出し精製したナスニン標準品を用いて、HPLC法により定量を行った。

この結果、本実施例では87%のナスニンの回収が確認された。

【 0 0 2 3 】

次に、本発明と比較するためにエタノール溶液を用いた比較実験を行った。

この実験では、上記実験と同様に下漬液を前記多孔質樹脂に通液した後、前記多孔質樹脂に80%のエタノール溶液を70ml通液して、前記多孔質樹脂からナスニンを溶出させて排出させた。そしてこの溶出液を真空凍結乾燥機で乾燥させて、0.23gの紫色の粉末を得た。

またこれに続けて、前記多孔質樹脂に99.5%のエタノール溶液を100ml通液して、別のピーカーに前記多孔質樹脂からナスニンを溶出させて排出させた。そしてこの溶出液を真空凍結乾燥機で乾燥させて0.06gのピンク色の粉末を得た。

これら色素の純度を見るため、この比較実験の真空凍結乾燥で得られた粉末中のナスニンを、ナス皮から抽出し精製したナスニン標準品を用いて、HPLC法により定量を行った。

その結果、上記0.23gの粉末と0.06gの粉末の両方合わせて、31%のナスニンが回収されたことが確認された。

この比較実験の結果から、エタノール溶液を用いた場合にはナスニンは31%と低い回収となったが、これに較べると本発明では87%と極めて高い回収率でナスニンが得られることが確認できた。

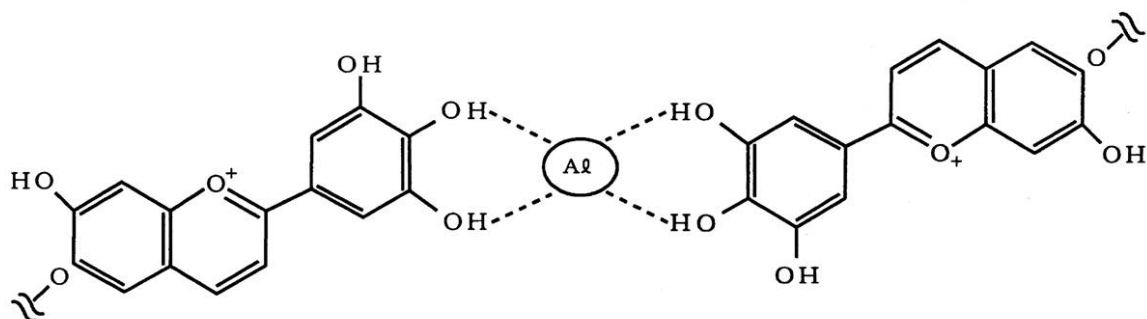
【 0 0 2 4 】

本発明は、前記多孔質樹脂に一旦吸着させたナスニンを主成分とするアントシアニン系色素は多孔質樹脂からカルボン酸液で分離されて効率良く回収できるようになり、又その際に、本来化学的に不安定であるアントシアニン色素のナスニンはアルミミョウバンとカルボン酸液に結合して安定化されて、変質を起こすことなく回収することが可能となったものであるが、その理由を、以下に考察する。

【 0 0 2 5 】

下漬液に含まれるアルミミョウバンは硫酸塩とアルミイオンの複塩であるが、下漬液中でナスニンがこのアルミミョウバンと下記化学記号の如き複合結合をなしている。

【化1】



【 0 0 2 6 】

このような結合をしているために、本来不安定で変質しやすいナスニンが下漬液中で化学的な安定性を保持できる。

【 0 0 2 7 】

この下漬液を多孔質樹脂に通液させたとき、その多孔質樹脂には数十から数百オングス

トロームの細孔径が形成されており、その孔にアルミニウムと結合したナスニンが捕捉され、他方食塩などの無機物質などは多孔質樹脂に対して結合しないので多孔質樹脂の外に排出される。

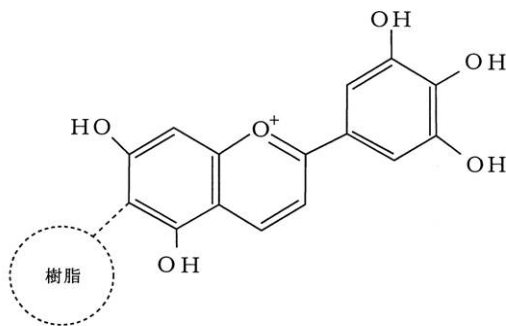
このように、下漬液の多孔質樹脂への通液で、先ずアルミニウムと結合したナスニンが食塩などの無機物質と分離される。

なお、下漬液中のナスニンと結合していない殆どのアルミミョウバンは他の無機物質などと同様に多孔質樹脂に対して結合せずに排出される。

【0028】

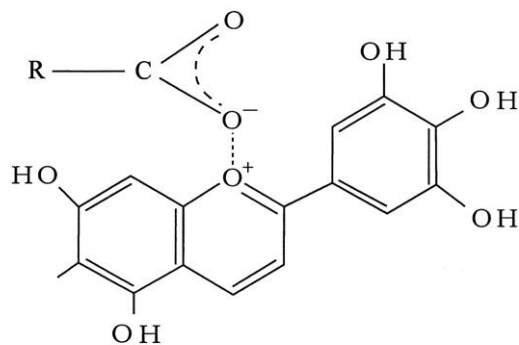
次に、アントシアニン下記のような分子内にプラスに荷電したオキソニウムイオンを有する。

【化2】



ここにカルボン酸が通液されると、プラスに荷電されたオキソニウムイオンとマイナスに荷電したカルボン酸の酸根（カルボキシル基）との間に、電気的結び付きが生じ、一種のフラビニウム型の安定な分子状態が形成される。

【化3】



この結果、多孔質樹脂の細孔に捕捉されていたアルミニウムと結合したナスニンが多孔質樹脂から離脱していく。

なお、回収された液中には、主としてナスニンが含まれるが、そのほかにカルボン酸と、微量なアルミミョウバンと、クロロゲン酸などのナス由来のポリフェノールとが含まれる。

【0029】

このように、化学的に不安定なナスニンは下漬液からの分離中も分離後もアルミニウムに結合して安定性が保持されつつ変質を起こすことがない。また、多孔質樹脂にカルボン酸液を通液してカルボン酸とナスニンとが接触したとき、カルボン酸の高い酸性度によって、ナスニンは変質や退色が防止されナス特有の色の保持が可能となる。

以上の理由で、ナスニンを変質させずに下漬液からアントシアニン系色素を効率良く回収することが可能となると考えられる。

この回収効率については、酢酸を使用して87%という極めて高い回収率でナスニンを下漬液から回収できることが、上記実験によって確認されている。

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明は、アントシアニン系色素以外のポリフェノール類の物質を得るために利用できる可能性があり、また本発明で得られたナスニンなどのアントシアニン系色素は老化防止、生活習慣病の抑制などに役立つ健康食品として利用できる可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の工程を示すフロー図である。

【図2】本発明の実験装置の斜視図である。

【符号の説明】

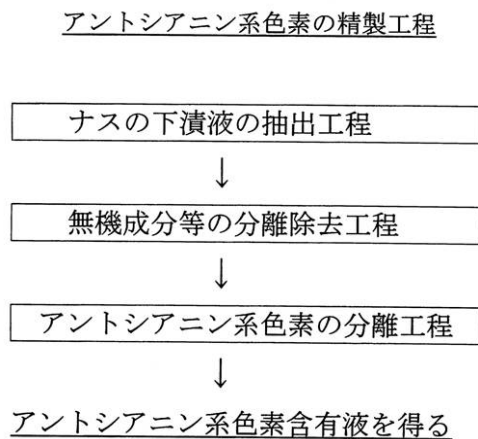
10

【0032】

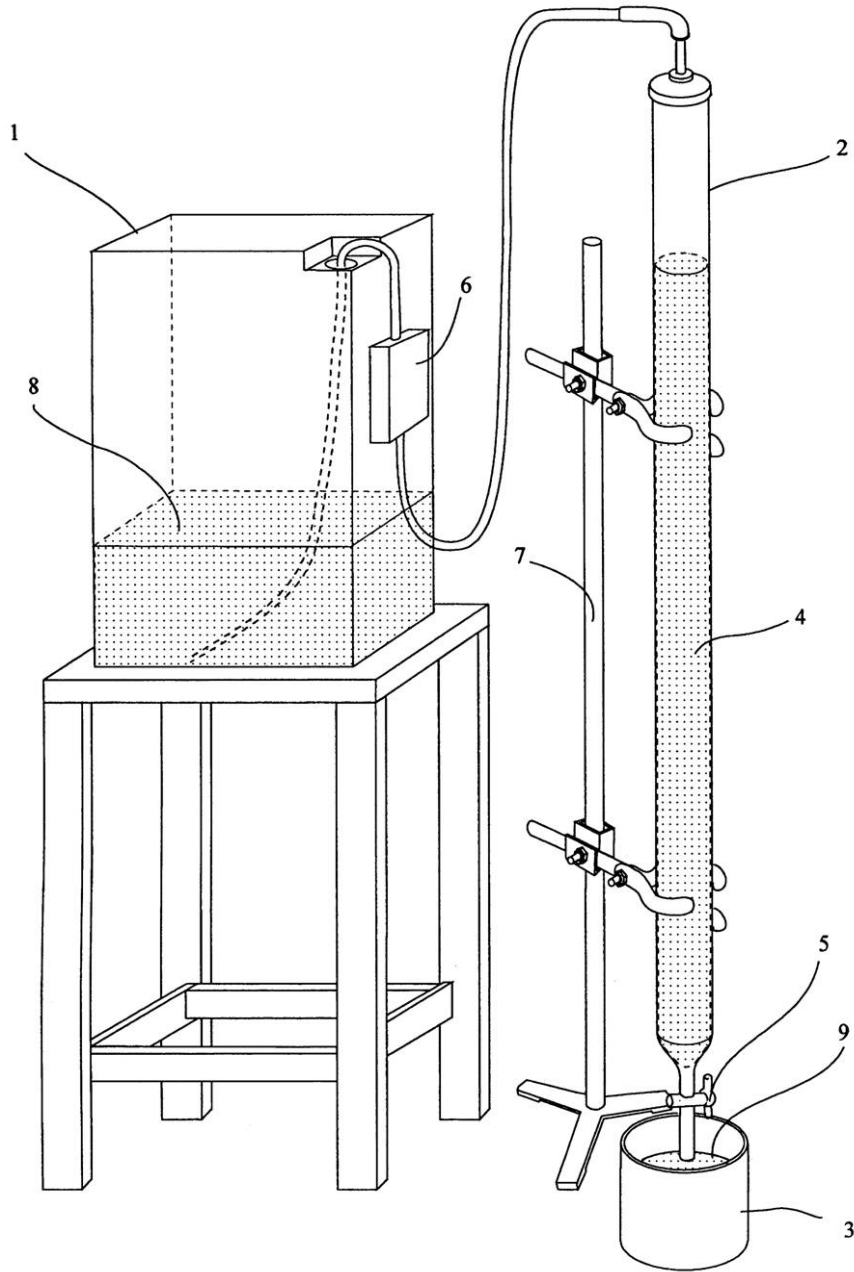
- 1 タンク
- 2 カラム
- 3 ビーカー
- 4 多孔質樹脂
- 5 コック
- 6 ポンプ
- 7 カラム支持棒
- 8 下漬液
- 9 洗浄した後に流出した液

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 渡邊 恒夫
栃木県宇都宮市刈沼町367番地1 栃木県産業技術センター内
- (72)発明者 伊藤 和子
栃木県宇都宮市刈沼町367番地1 栃木県産業技術センター内
- (72)発明者 阿久津 智美
栃木県宇都宮市刈沼町367番地1 栃木県産業技術センター内
- (72)発明者 大山 高裕
栃木県宇都宮市刈沼町367番地1 栃木県産業技術センター内
- (72)発明者 荒井 一好
栃木県さくら市上河戸1144株式会社荒井食品内
- (72)発明者 角張 文紀
栃木県さくら市上河戸1144株式会社荒井食品内
- (72)発明者 吉成 修一
栃木県さくら市上河戸1144株式会社荒井食品内
- (72)発明者 宇田 靖
栃木県宇都宮市峰町350番地国立大学法人宇都宮大学内
- (72)発明者 橋本 啓
栃木県宇都宮市峰町350番地国立大学法人宇都宮大学内

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 再公表特許第2008/111589(JP, A1)
特開2000-016951(JP, A)
特開2005-304466(JP, A)
特開昭63-278971(JP, A)
特開2005-348660(JP, A)
特開2005-082509(JP, A)
特開2000-166465(JP, A)
特開2007-191683(JP, A)
特開2002-335911(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 67/54、61/00
A23L 1/30
B01D 15/00