

ゲル同士の合成と緩衝材としての可能性

片岡淳人 掃部想太 川口裕翔 吉井裕志

要旨

本研究では、AMPS と呼ばれる高分子のモノマーに架橋剤と重合開始剤を加えて重合し、ゲルを作成し、さらにそのゲルにもう一つのゲルを加えて二種類の架橋を持つダブルネットワークゲル(DN ゲル)と呼ばれる物質を作成した。このゲルを分析したところ、スライムと呼ばれるような流体のゲルよりも高い衝撃吸収性を持ち、かつ柔軟性も持ち、緩衝材として利用できる可能性があることが分かった。

1. はじめに

ゲルとはコロイド粒子が架橋することによって流動性を失い固体と液体の両方の性質を持った物質のことであり、内部に水を含むことが可能なため、完全な固体とはならず、液体に似た柔軟性を持った物質となる(『ゲルについて、青山学院大学理工学部物理・数理学科』)。ホウ砂、水のりを用いたゲルがその典型である。『ダブルネットワークゲルの合成と評価、森安勝』によると AMPS のモノマー(図 1)に架橋剤(MBAA)(図 2)と重合開始剤(オキシグルタル酸)を加え、紫外線を当てると一つの架橋を持ったシングルネットワークゲル(SN ゲル)①が作成され、さらに、モノマーである AMPS, AA(図 3), AAm(図 4)に架橋剤(MBAA), 重合開始剤(オキシグルタル酸)を加えた溶液を①に加え、紫外線を照射すると二つの架橋を持った DN ゲルが合成されることが分かっている。本研究では二つの架橋を持つ DN ゲルが一つの架橋を持ったゲルよりも高い衝撃吸収性を持つと仮説を立て、DN ゲルが合成される溶液の濃度・温度・紫外線照射時間といった条件を研究し、ホウ砂・水のりを用いたゲルよりも衝撃吸収性に優れることを耐圧実験・落下実験において検証し、緩衝材としての可能性を考察した。

2. SN ゲルについての材料・研究方法

2-1. 研究試料

モノマーとして 2mol/L の 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS), 架橋剤として 0.2mol/L のメチレンビスアクリルアミド(MBAA), 重合を促進させる重合開始剤として 0.1mol/L の α -ケトグルタル酸を用いた。

2-2. 研究方法

モノマーの AMPS の水溶液 12.5mL に架橋剤 MBAA の水溶液 10mL, 重合開始剤 α -ケトグルタル酸の水溶液 1mL, 純水を 25mL 加え混ぜ合わせて約 20°C において(図 5)の暗室に溶液を入れ、紫外線(250~370 [$\mu\text{m}/\text{cm}^2$])を六時間照射させた。その後、合成したゲルを 8mm 角の立方体裁断し、合成後一ヶ月たった SN ゲルと合成後すぐの SN ゲル、さらにホウ砂・水のりを用いたゲルについて高さを 10cm ずつ上げながら落下させ、崩壊するもしくは 1m まで続けた。

3. DN ゲルについての材料・研究方法

3-1. 研究試料

2. で合成した SN ゲル 25mL 分をそのまま取り出したもの(i), 残りの 25mL について細かく裁断したもの(ii), 2 種類目のモノマーとして 2mol/L の AMPS, AA, 電気泳動用に使用するアクリルアミド/ビスアクリルアミド混合液(アクリルアミド:ビスアクリルアミド=37.5:1)をそれぞれ 5mol/L, 架橋剤として 0.2mol/L の MBAA,

0.1mol/L の重合開始剤 α -ケトグルタル酸を用いた。

3-2. 研究方法

(i) AMPS, MBAA, AA, アクリルアミド/ビスアクリルアミド混合液, α -ケトグルタル酸をそれぞれ 12.5mL, 10mL, 10mL, 10mL, 1mL の水溶液とし, SN ゲル約 25mL をそのまま取り出したものに浸し, 2 日間膨潤させた。その後, 約 20°C において図 5 の暗室に溶液を入れ, 紫外線 (250~370 [$\mu\text{m}/\text{cm}^2$]) を 6 時間照射した。

(ii) AMPS, MBAA, AA, アクリルアミド/ビスアクリルアミド混合液, α -ケトグルタル酸をそれぞれ 12.5mL, 10mL, 10mL, 10mL, 1mL の水溶液とし, SN ゲル約 25mL を細かく裁断したものに浸し, 2 日間膨潤させた。その後, 約 20°C において図 5 の暗室に溶液を入れ, 紫外線 (250~370 [$\mu\text{m}/\text{cm}^2$]) を 6 時間照射した。

4. 結果

4-1. SN ゲルの結果

本研究では当初, AMPS を水溶液とした後, 1 日において使用していた。その結果, 紫外線を照射した後, 白濁した固体と, 上澄みの溶液に分かれていた (図 6)。その後, AMPS を水溶液にしてすぐに照射を開始したところ透明な物質ができ, 残っていた溶液は少量であった (図 7)。さらに約 10 °C にして紫外線を照射したところ, 12 時間後も全く固体とはなっていないかった。また, SN ゲルの評価実験について結果は下の表のようになった。

	10	20	30	40	50	60	70
古い	○	○	○	○	○	○	○
新しい	○	○	○	○	×	×	-

作製後 1 ヶ月経過した古いゲルは 1m の高さから落としても崩壊しなかったが, 作製後すぐの新しいゲルは 50cm の高さで 2 つに崩壊した。ただし,

作製後 1 ヶ月経過した古いゲルは, 粘性を持っていた。また, ホウ砂・水のりを用いたゲルについては 1m まで崩壊はしなかったが, 着地時に大きく変形した。

4-2. DN ゲルの結果

(i) ではもともと固体であった SN ゲルと新しく加えた溶液は完全に分離しており, 新しく加えた溶液の一部は液体のままであった。また, (ii) において 0.5~0.8cm 角に SN ゲルを裁断し, 合成したところ, SN ゲルの部分と新しく加えた溶液に偏りが見られた (図 8)。

そのため (ii) において SN ゲルを 0.2~0.3cm 角に SN ゲルを裁断したところ透明で分離の見られない固体となった (図 9)。

(ii) で合成した物質とホウ砂と水のりを用いたゲルについておもりを乗せた結果は下図の通りである。

おもり [kg]	0	0.5	1	1.5	2	2.5
高さ [cm]	3.5	1.8	0.9	0.6	0	0

- ・ホウ砂と水のりを用いたゲル
- ・(ii) で合成した物質

おもり [kg]	0	0.5	1	1.5	2	2.5
高さ [cm]	3	3	3	2.8	2.5	2.3

ホウ砂と水のりを用いたゲルについては 2.5kg の時点で 0cm となり, おもりを外した後も戻ることはなかった。(ii) で合成した物質については 5kg まで 1.5cm の高さを維持し (図 10), おもりを外した後に 2.6cm まで復元した。また, その後も力を加え続けたところ 8kg (1.646 [N/cm^2]) の重さにまで耐え, 9kg を超えたところで一部が崩壊した。

5. 考察

5-1. SN ゲルについての考察

当初 AMPS を 1 日おいて使用していたが、その際、AMPS のみで固体となっていたため、AMPS がそれのみでポリマーになってしまったと考えられる。そのため架橋が行われず、SN ゲルになったとは考えられない。その後モノマーのままの AMPS 水溶液を使用したところ、偏りが見られない透明なゲルになったため SN ゲルとして合成できたと考えられる。他にも合成の条件として温度が挙げられ、約 20℃ 以上でないと反応しないことも考えられる。

落下実験については作成後すぐの SN ゲルの方が崩壊しにくいのではないかと考えていたが、結果は逆であった。ホウ砂・水のりを用いたゲルは大きく変形したため、どちらの SN ゲルもより衝撃吸収性が高いと考えられるが、作成後 1 ヶ月後経過したゲルは架橋が弱くなってしまい、液体的な性質が強くなったことで変形はしても割れにくく、また新しいゲルは固体的な性質が優位で角ばっていたことから割れてしまったと考えられる。

5-2. DN ゲルについての考察

(i), (ii) の両方について分離してしまった理由は膨潤の期間が短く、元々の SN ゲルの中に第二のモノマー・架橋剤が混ざりきらなかったことが考えられる。SN ゲルを 0.2~0.3cm に細かく裁断したところ 2 日という膨潤期間においても第二のモノマーと架橋剤が混ざり、偏りが少ない DN ゲルが合成できたと考えられる。

ホウ砂と水のりを用いたゲルは 2.5kg の重さで完全につぶれてしまい戻らなかったが、DN ゲルは 5kg のおもりを乗せた後でも 2.6cm にまで復元し、DN ゲルの耐圧性は他のゲルに比べて高いと考えられる。さらに 9kg を超えても DN ゲル本体は形をとどめていたため、5kg 以上の重さにも耐えらるる。

6. まとめと今後の課題

DN ゲルは耐圧性において優位性が見られることが今回の実験において明らかになった。また

DN ゲルの合成条件においても約 20℃ 以上、250~370[$\mu\text{m}/\text{cm}^2$]の紫外線を 6 時間以上照射、SN ゲルを 0.2~0.3cm に裁断し、2 日間膨潤するという情報が得られた。この DN ゲルは物と物の間や落下する物体について衝撃を吸収する緩衝材としての活用が期待できる。

しかし、使用しているモノマー等が高価な上、人体に害を及ぼす可能性もあり、さらに刺激臭のある物質も利用しているため、より安価で危険性の少ない物質を使った DN ゲルを作成することが求められる。さらにゲルは長い期間がたつと架橋が緩くなってしまい上に水が蒸発してしまい本来の性質から変化してしまうことが考えられるため、保存性については今後検討する必要がある。

7. 参考文献

ダブルネットワーク (DN) ゲルの合成と評価、

<http://www.hst.titech.ac.jp/~meh/2010/DNgel.pdf>, 2018.11.1

ゲルについて、

<http://www.phys.aoyama.ac.jp/~w3-nishio/team/gel/index.html>, 2019.1.17

8. 添付資料

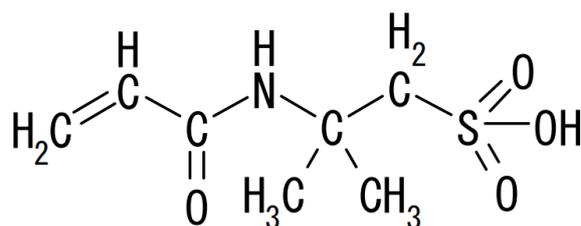


図 1 AMPS

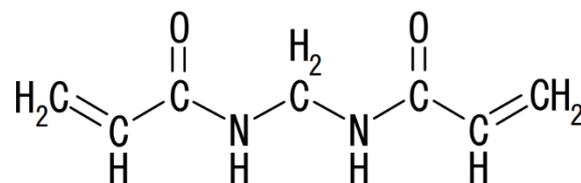


図 2 MBAA

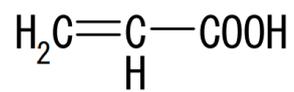


図 3 AA

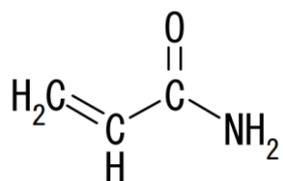


図 4 AAm

※図 1~4 は『ダブルネットワークゲルの合成と評価, 森安勝』より引用



図 7 SNゲル

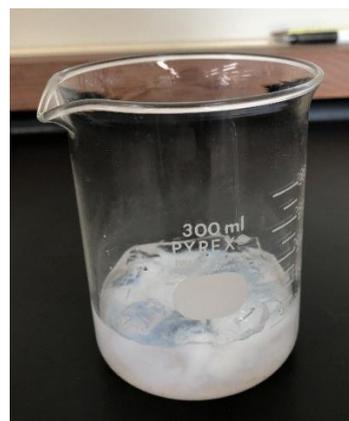


図 8 分離したゲル



図 5 暗室

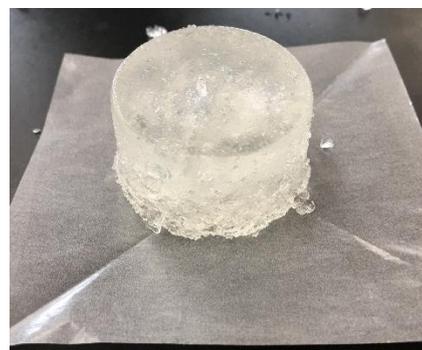


図 9 DNゲル



図 6 AMPS のポリマー



図 10 耐圧実験

赤ちゃんが食べても大丈夫な石けんを作る！

～エステルを使用した安全な石けん～

沖波暁 甲斐舜也 塚本耀 松山大奎

要旨

私たちは赤ちゃんが誤って食べても安全な石けんを作ることを試みた。一般的に市販されている石けんは塩基性のものであるが、体内に摂取してしまうと身体に悪影響が出てしまう。そのため、安全な石けんを作る第一歩として、中性塩の石けんを作ることを目標にした。

1. はじめに

赤ちゃんは石けんを誤飲してしまいやすいと考えた。しかし、赤ちゃんの身体は成人などよりかなり弱い。そこで私たちはもし仮に誤飲してしまったとしても身体に大きな影響のない石けんを作ることを目標にした。

そこで、市販されている石けんの pH を測定した。

以下がその結果である。

[I]キレイ キレイ pH6.7 画像右⁽¹⁾

[II]プウルス ソープ バイオレット pH8.2

[III]牛乳石けん pH8.3 画像下⁽²⁾



I の石けんは弱酸性石けんであり、
II, III の石けんは弱塩基性石けんであった。



そこで私たちはもし仮に誤飲してしまったとしても身体に大きな影響のない石けんを作ることを目標にした。実際に私たちが石けんを食べることは不可能なため、人間の身体の中で最も敏感な部分に触れても大丈夫であるような石けんを作ることに

決めた。そこで目は人間の体の中で、最も露出している箇所でもあり、最も敏感な箇所でもあると考えた。また、実際、市販の石けんの注意書きにもよく、目に石けんが入らないように気をつけるように書かれている。また、松井ほか(1994)によると、涙の pH は 7.3~7.7 であり、製作する石けんの pH を中性付近になるようにすれば安全ではないかと考えた。実験1において、実行した研究は一般的な、サラダ油から石けんを制作するため、実験2においてアミノ酸を使用した石けんを作り、中性石けんを作ろうと考えた。具体的には、酸の性質のあるカルボキシ基(-COOH)が2つついており、けん化した際に塩基の性質を和らげてくれるようなアミノ酸である、グルタミン酸を使用した。なお、この実験では天然系界面活性剤の主な構成成分の親水性原料として、グルタミン酸を用いて実験したが、グルタミン酸以外の物質も天然界

面活性剤を構成している。

2. 研究材料・研究方法

2-1 研究材料

実験1

〈準備物〉 サラダ油(オリーブオイルなどでも代用可能。常温で液体のものの方が作りやすい。)

エタノール, 水酸化ナトリウム 3.0mol/L, ビーカー 200mL, ガーゼ, ガラス棒, 大型試験管

実験2

〈準備物〉

グルタミン酸, 水, エタノール, 濃硫酸, ステアリン酸クロリド, 飽和食塩水, ビーカー 200mL, 試験管, マイクロピペット, ウォーターバス, ミキサー, 葉さじ, 葉包紙

2-2. 研究方法

実験1

70°C~80°Cに熱した水をエタノール 8mL, サラダ油5mL, 3.0mol/Lの NaOHaq7mLを大型試験管に混ぜたものに加えた。

1をガラス棒で絶えず 20 分間かき混ぜた。

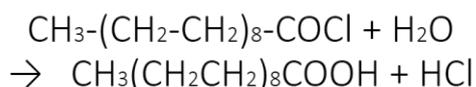
2を飽和 NaClaq100mLの中に入れ, 沈殿が浮かんで来たらガーゼを使って濾過した。

実験2

実験2では, 実験1で pHが高い沈殿物が生成されてしまったため, 中性により近づけるために酸性としての性質が強い 2 価の酸であるグルタミン酸を用いて実験を行った。

I. グルタミン酸をエタノール 5mLに溶かした。

II. 濃硫酸 2mLを加え, 60 分間温浴し, 放冷した。(図1)ここでグルタミン酸をエステル化しているのは, 下のステアリン酸の副反応を抑えるためである。



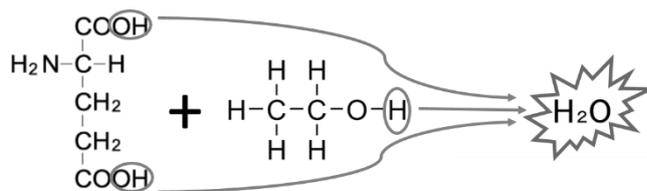
III. IIで放冷したものに, トリエチルアミンを加えた。これは, Iで生成したグルタミン酸ジエチル硫

酸塩をグルタミン酸ジエチルに戻すためである。

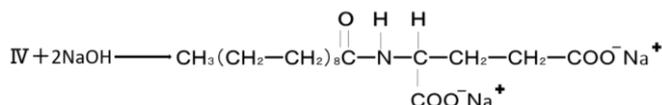
IV. IIIで放冷したものにステアリン酸クロリド 0.24mLを加えた。これによりステアロイルグルタミン酸の合成を試みた。

V. IVに 3.0mol/LNaOHaqを 0.4mL加え, けん化した。これによりステアロイルグルタミン酸ナトリウムの合成を試みた。(図2)

(図1)



(図2)



3. 結果

実験1

濾過したものを水に溶かし, ストローにつけて吹いた結果, しゃぼん玉はできたが, 泡立たなかった。pHは 9.7であった。

pHが 9.7だったので, 弱アルカリ性といえるが, 水酸化ナトリウムが残ってしまっていた可能性も考えられる。

実験2

IIIで白色沈殿が生成した。(画像1, 2)

IV, Vで白色沈殿がそのまま変化なしの状態であった。(画像3)

その沈殿物からシャボン玉はできず, 泡立つこともなかった。また, アルコールの臭いがした。

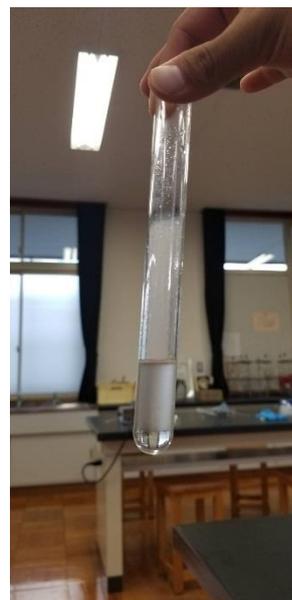
4. 考察

生成物の泡立ちや, ぬめり具合からして石けんといえるものはできなかった。また, 少しでも誤差が出てしまうと, 中性にすることもできず, 安全とはいいがたい。より誤差なく材料を量りとることが主な改善点だ。ただの石けんを

作る先行研究は存在するが、安全性を重視した石けんを作る研究はほとんどなかったので自分たちで考えなければならない。また、それを考えたとしても、予想もしないところで反応が起こるかもしれないので使うそれぞれの物質の性質を十分に理解することが必要不可欠だ。実験2において反応させるグルタミン酸が固体であったため、水に溶かして水溶液にしたが、この状態であると濃硫酸の脱水作用が失われることがわかった。そこで、グルタミン酸をエタノールに溶かすことを試みたが、時間をかけて温浴しても溶けなかった。濃硫酸を加えると溶けたが、これは、濃硫酸とグルタミン酸のアミノ基の中和のためであったと考えられる。時間をかけて温浴したが、油状物質はほとんど確認できず、エステルができたかは疑問である。グルタミン酸を溶かす適当な溶媒が課題であった。実験2のIIにおいてトリエチルアミンを加えて生じた白色沈殿は、主にグルタミン酸が遊離したものと考えられる。また、IIでの生成物がグルタミン酸であったとしても、ステアリン酸クロリドで、わずかなステアロイルグルタミン酸の合成ができると考えたが、結果、ほとんど合成されていなかった。本実験において詳しい先行研究がなかったため、試薬の量は量的関係を用いて計算したが、正確なものであったかは疑問である。肌にやさしいアミノ酸系界面活性剤は、様々なメーカーから商品化されているが、自分たちで合成することはできなかった。

5. 画像

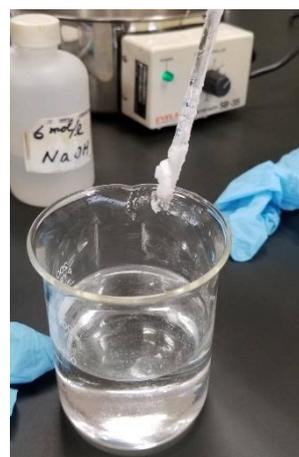
画像1



画像2



画像3



6. まとめと今後の課題

今後の課題の一つとして、水酸化ナトリウムの量を調整することが一つ挙げられる。また、生成物を手に少し取って、薄くのばしてみたところ、ぬめりがあり、石けんができたかのように思えたが、洗い流してみると、汚れは落ちなかった。水酸化ナトリウム水溶液が残っていたと思われる。

実験1でpHが高かったため、実験2ではより酸性としての性質が強いグルタミン酸を用いたが、それでも石けんと呼べるようなものはできなかった。具体的には、手につけても泡立たず、また、ストローにつけて息を吹き込んでも表面張力がつよいため、シャボン玉ができなかった。また、アルコールの臭いがしたことからエタノールが残っていたと考えられるため、実験前の計算もしくは物質の測量を誤ったという可能性が考えられる。他にもけん化の際の加熱の時間が短かったということも失敗の原因の一つであると思われる。したがって、今後の実験では、実験前の必要な物質の測量を正確に計算するために、四人おのおのが独自に計算をし、その結果を共有しあうことで、正確性を高める、そして、けん化の反応を十分に進めるために、けん化に時間をかける必要があるので、限られた授業時間を有効活用するために、けん化以外の測量の時間を短縮しなければならない。しかし、前述した通り、測量の段階でのミスが、石けんができなかったという結果につながった可能性は非常に大きいので、測量は迅速かつ丁寧に行われる必要があることは言うまでもない。

7. 参考文献

(1)LION キレイキレイ,

<https://kireikirei.lion.co.jp/lineup/>,

2019.2.7

(2)牛乳石鹸共進社株式会社,

<https://www.cow-soap.co.jp/products/category/sekken-soap/>, 2019.2.7

吉田良之助, 竹原将博, 1975, アミノ酸および脂肪酸を原料とする新しい界面活性剤について. 有機合成化学, 33, 9, 671-678.

松井瑞夫, 本田孔士, 増田寛次郎, 1994, 眼科クルーズ—専門医研修のために. 南江堂, 857p

トマトで美白大作戦！！

～ リコピンでメラニンを阻害しよう ～

金田紗奈 住岡美紀 谷脇由葉 福嶋恋奈

要旨

本研究では身近な食品を用いて日焼けを防止するという目的で、トマトのリコピンを用いて、ジャガイモの中に含まれるチロシナーゼ酵素を阻害できるかを調査した。そして、防止する効果が認められた。

1. はじめに

本研究では、夏場の登下校や部活動中の日焼けを身近な食品を用いて防ぎたいと考えた。カゴメ株式会社によるとトマトに含まれるリコピンには日焼けの原因となるメラニンの生成を抑制する効果がある。そこで本研究では、リコピンを含む身近な食品としてトマトに注目した。まず、予備実験の1つ目として、3種類のトマトの中に含まれるリコピンの量を調べた。結果として、リコピンは高濃度リコピントマト 100 g に対して、3.21 mg 含まれており、他の赤ミニトマトや黄ミニトマトよりも多くリコピンを含むことがわかった。

また、日焼けの原因となるメラニンは、アミノ酸の一種であるチロシンにチロシナーゼ酵素が働くことによってできるということがわかっている。慶應義塾大学自然科学教育研究センターによると、チロシンを含み、褐変によって日焼けのメカニズムを確認できる身近な食品として、ジャガイモが使用できる。そこで、予備実験2つ目として、ジャガイモの抽出液をそれぞれ 40℃、50℃、60℃に保ち6時間放置して褐変を確認した。しかし、ジャガイモに含まれるチロシンだけでは含有量が少なく、褐変が確認しにくかったため、ジャガイモ抽出液にチロシン溶液を加えて褐変を確認することとした。その結果、50℃で褐変が最も見られたため、チロシナーゼ酵素は、50℃で最も働く

とわかった。これらの結果を踏まえて、本実験では 30℃及び体温に近い 40℃、また褐変がよく見られた 50℃でジャガイモ抽出液の条件を変え、対照実験を行った。

2. 材料・研究方法

2-1. 研究試料

〔Ⅰ〕高濃度リコピントマト・赤ミニトマト・黄ミニトマト・一般の大きさの赤トマト(以下赤色大トマト)を使用した。また、リコピンの抽出溶媒としては、抽出効率がよく、学校に常備されているアセトンを用いた。

〔Ⅱ〕ジャガイモに含まれるチロシンは少ないため、チロシン溶液を作って使用した。以下にその方法を示す。(慶應義塾大学より)

チロシン 0.3 g を少量の 0.1 N の NaOH 水溶液に溶かし、PBS 143 mL を加えた後、蒸留水を加え、全量を 950 mL にした。1 N の HCl 水溶液を加えて pH を 7.5～8.0 程度に調整し、1000 mL まで蒸留水でメスアップした。使用日に溶液 1000 mL に対して、ドーパを極少量加えて攪拌した。対照実験としてトマト4種類から抽出したリコピンと、ポジティブコントロールとしてハイドロキノンを使用した。

2-2. 研究方法

〔Ⅰ〕4種類のトマトをフードプロセッサーでそれぞれ粉碎した。粉碎したトマトを 3g 電子

ばかりで量り，アセトンを 35 mL 加え，濾過した．次に，アセトンで 2 倍希釈したものを蓋付きの石英セルを使用して 505 nm の吸光度を測定した．そして，図 1 の相関図に基づき，下の計算式に吸光度を当てはめて定量値を算出した．

トマトのリコピン含有量(mg/100 g)

$$= 20 \times \frac{(505\text{nmの吸光度})}{(0.315 \times \text{試料重(g)})}$$

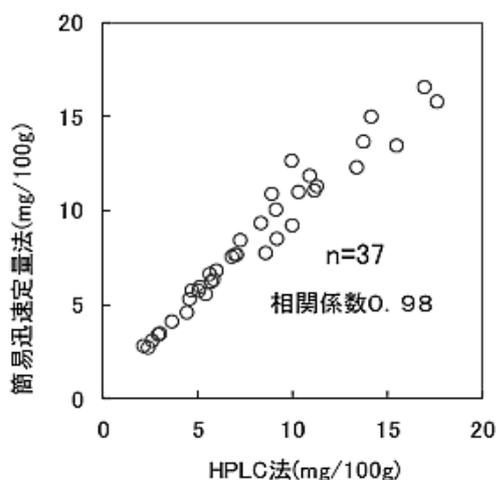


図 1. リコピンの HPLC を用いた妥当性の高い定量法と簡易迅速定量による定量値の相関図(農研機構より)

抽出した溶媒にリコピンが含まれるのか，また，そうであるならばリコピンの含有量はいくらになるのかを，京都府立大学において同大学の細谷憲教授と共同研究員の谷川哲也博士のご協力の下 HPLC を用いて測定した．

〔Ⅱ〕 ジャガイモを洗っておろし金でおろし，ガーゼで濾した抽出液と 24 mL のチロシン溶液を混ぜ，6 個のビーカーに均等に分けた．ここで，それらの溶液に〔Ⅰ〕で作ったトマトの抽出液 4 種類をそれぞれ 4 mL 加え，混ぜた．また，純水 10 mL にヒドロキノロン 0.3 g を混ぜ，ジャガイモ抽出液とチロシン溶液に加えた．

	ジャガイモ抽出液	チロシン溶液	その他
①	○	○	
②	○	○	ヒドロキノロン
③	○	○	赤色大トマト抽出液
④	○	○	高濃度リコピントマト抽出液
⑤	○	○	赤ミニトマト抽出液
⑥	○	○	黄ミニトマト抽出液

図 2. 対照実験〔Ⅱ〕の試料 6 種類

これら 6 種類の溶液をマイクロチューブにそれぞれ 1 mL 量りとり，同じものを 3 つ作った．3 つのフローターに各種類 1 つずつ取り付けた，事前に 30℃・40℃・50℃に設定しておいたインキュベーターに試料を入れ，6 時間静置した．

3. 結果

〔Ⅰ〕

HPLC による測定結果

図 3 リコピン標準品(200µg/mL)

図 4 高濃度リコピントマト

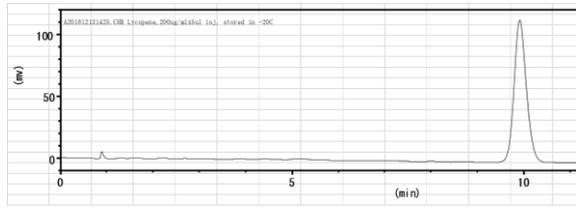
図 5 赤色ミニトマト (上 濃縮後，下 濃縮前)

図 6 赤色大トマト

図 7 総合 (上のグラフから順に赤色大トマト，赤色ミニトマト，高濃度リコピントマト)

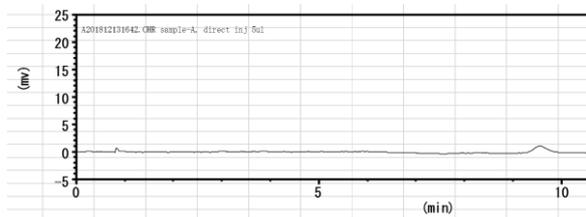
なお，赤ミニトマトの抽出液の濃度をより正確に測定するため 10 倍に濃縮すると，ピーク面積も濃縮前に比べて 10 倍になった(図 5)．濃縮したものと濃縮していないものの測定値の正確さが同じであったため，高濃度リコピン

トマト, 赤色大トマト抽出液については 10 倍濃縮を行わず測定した。



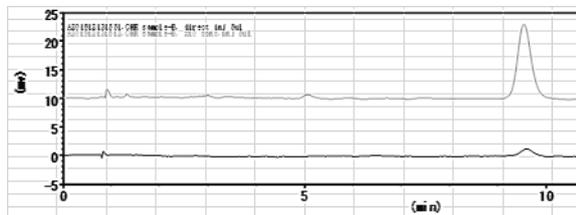
R.T.(min)	面積	高さ	半値幅(min)
9.902	2114430	115140	0

図 3. 標準品のクロマトグラム



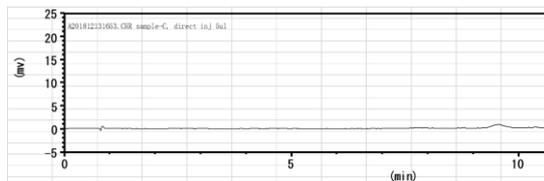
R.T.(min)	面積	高さ	半値幅(min)
9.551	26092	1337	0

図 4. 高濃度リコピントマトのクロマトグラム



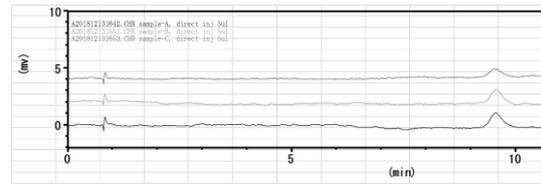
R.T.(min)	面積	高さ	半値幅(min)
9.574	22284	1219	0.275

図 5. 赤色ミニトマトのクロマトグラム(上 濃縮後, 下 濃縮前)



R.T.(min)	面積	高さ	半値幅(min)
9.527	15021	749	0

図 6. 赤色大トマトのクロマトグラム



	面積	リコピン濃度(μg/mL)
リコピン標準品	2114430	200
高リコピン	26092	2.47
赤ミニ	22284	2.11
赤大	85021	1.42

図 7. 総合 (上のグラフから順に赤色大トマト, 赤色ミニトマト, 高濃度リコピントマトである)

〔Ⅱ〕チロシン溶液とジャガイモにトマトを加えると, チロシン溶液とジャガイモのものより, 褐変していなかった. また, トマトの種類によるジャガイモの褐変の違いは, 6人それぞれで目視したところ, リコピン濃度の高いものほど褐変しなかった. 色の変化は図 8 の通りである.

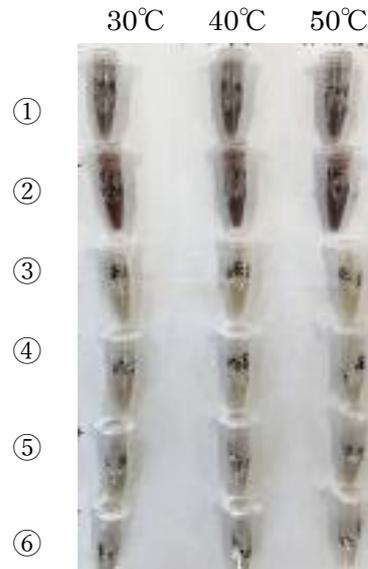


図 8. 研究方法〔Ⅱ〕の結果

4. 考察

〔Ⅰ〕HPLC で測定したリコピンの含有量が多いものから高濃度リコピントマト, 赤ミニトマト, 赤大トマトの順であり, 本研究で, 吸光度計を用いて計測した吸光度から算出したリコピンの含有量の順と一致した.

〔Ⅱ〕ジャガイモを漉した液とチロシン溶液の

混合液にリコピンの抽出液を加えたものとそうでないものを実験後に比べると、リコピンを加えた方が混合液の褐変を抑制できていたため、リコピンはチロシナーゼ酵素の働きを阻害すると考えた。リコピンを抽出した溶液の中でも、リコピンが多く含まれているものほど褐変が抑制されるという結果から、リコピンが多く含まれているものほど、チロシナーゼ酵素の働きを阻害する効果が高いといえる。

5. まとめと今後の課題

リコピンはチロシナーゼ酵素の働きを阻害することが分かった。また、リコピンの含有量が多ければ多いほどその効果が顕著であることが分かり、リコピンの含有量が最も少ない 0.041 mg であった黄色ミニトマトを用いてもチロシナーゼ酵素の働きを阻害したことから、少量のリコピンでも効果が期待できることが分かった。体内環境でもリコピンが作用することを確かめることができれば、リコピンによって人の日焼けを防ぐことができると言える。

6. 謝辞

京都府立大学の細矢憲教授には実験に関わる多大なご指導をしていただき施設を使用させていただいた。京都府立大学共同研究員の谷川哲也博士には主に高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の使用におけるご指導をしていただき大変お世話になった。ここに感謝の意を表す。

7. 参考文献

カゴメ株式会社, リコピンと美白・美肌に関する研究,

<https://www.kagome.co.jp/statement/health/tomato-univ/medical/whiteskin.html>, 2019.2.7

慶應義塾大学自然科学教育研究センター, 酵素反応の特質を知る－酵素チロシナーゼ

によるメラニンの形成－,

<http://www.sci.keio.ac.jp/eduproject/practice/biology/detail.php?eid=00007>, 2019.2.7

農研機構, トマトのリコピンの最適抽出溶媒の選定とこれを用いた簡易迅速定量法, <http://www.naro.affrc.go.jp/project/results/laboratory/vegetea/2010/vegetea10-11.html>, 2019.2.7

人工イクラからのナノ粒子放出

～ 帯電による変化 ～

伊勢美貴 田畔夏希 那須陽華 野田彩華

要旨

本研究では、電荷が異なるナノ粒子を人工イクラで包み、電荷の違いに応じて人工イクラの膜からのナノ粒子の放出量に違いができるかどうかを調べた。その結果、ナノ粒子の電荷が+、-、電荷なしの順に放出されやすいことが示唆された。

1. はじめに

昨年度にアメリカ研修を経験し、現地で人工イクラ（アルギン酸ナトリウム水溶液を塩化カルシウム水溶液に滴下すると生成される膜。マイクロカプセルとも呼ばれる）に興味を持った。現地で訪問した癌研究をおこなう施設では、人工イクラを薬の製造に応用することを試みており、薬の成分を癌の存在領域に的確に届けるドラッグデリバリーシステムを研究の基盤としていた。研究を行うにあたり、海外研修で興味を持った人工イクラとドラッグデリバリーシステムに関することに取り組みたいと考えた。そこで本研究では、ナノ粒子を薬の成分に見立て、それを人工イクラで包み、ナノ粒子に異なる電荷をあたえることにより放出量をコントロールすることを目的とした。ナノ粒子の放出量を調節できれば、身体の患部に薬の成分をより正確に届けることができるのではないかと考えたのである。

予備実験では、アルギン酸ナトリウム水溶液を食紅で着色し、それを塩化カルシウム水溶液に滴下し人工イクラを作った。人工イクラを塩化カルシウム水溶液に置いておくと、しだいに人工イクラの色が薄まり、塩化カルシウム水溶液に色がついた。このことから、人工イクラの膜には微少な穴が存在し、食紅を通すことが分かった。この膜は薬のカプセルに似た性質をもつと考え、人工イクラを用いて実験をすることにした。

2. 研究方法

①シリカナノ粒子の生成

①-1

エタノール 100 mL, 35%のアンモニア水溶液 7.1 mL, 脱イオン水 2.9 mL, テトラエキシシラン (TES) 4.0 mL を 250 mL の丸底フラスコに入れ、針で穴を開けたアルミホイルで口を覆った。その後、攪拌機で一晩中攪拌した。

①-2

①-1 操作後のものを2つのチューブに 20 mL ずつ入れ、遠心分離器にかけた(3000 回/分で 30 分)。その後、表面に浮かぶ物質を取り除き、20 mL まで再びエタノールで満たし、チューブを振ってナノ粒子を再分散させた。この一連の操作を再度行った。

①-3 電荷が+のシリカナノ粒子の生成

①-2 操作後の溶液 10 mL を、攪拌子を備えた小さなガラスシンチレーションバイアルに入れた。そして、200 μ L のアンモニア水溶液 (35%) および 200 μ L のアミノプロピルトリメトキシシラン (APTMS) を加え、1.5 時間攪拌した。

①-3' 電荷を持たないシリカナノ粒子の生成

①-2 操作後の溶液 10 mL を、攪拌子を備えた小さなガラスシンチレーションバイアルに入れた。そして、200 μ L のアンモニア水溶液 (35%) および 200 μ L のオクタデシル

トリメトキシシラン (ODTMS) を加え、1.5 時間攪拌した。

①-4

①-3, ①-3'操作後の溶液をそれぞれ 20 mL の遠心チューブに入れ、遠心分離し (4000 回/分で 10 分), 上清をエタノール (15 mL) と換えた。この操作を 3 回繰り返した。

②人工イクラの生成 I

①操作後の溶液をアルギン酸ナトリウム水溶液 (0.1 g/L) 30 mL に 10 mL ずつ入れ、攪拌機で攪拌した。ピペットで 4 mL ずつ量り取り、塩化カルシウム水溶液 (200 g/L) 50 mL に滴下し、生成した人工イクラのゲル化の様子を観察した。その後、+, -, 電荷なしの人工イクラをそれぞれ純水 50 mL につけて 1 時間静置した。500 nm の波長で人工イクラをつけておいた純水の吸光度を測定した。

③アルギン酸ナトリウム水溶液 (0.1 g/L) に、エタノール 3 mL を加えた。

④人工イクラの生成 II

①操作後の溶液 (−の電荷) を遠心分離器にかけた (3000 回/分で 10 分)。上澄み液を純水に換え、よく振って分散させたものを、アルギン酸ナトリウム水溶液 (0.1 g/L) 50 mL に 0.10 mL, 0.50 mL ずつ入れ、攪拌機を用いて攪拌した。ピペットで 4 mL ずつ量り取り、塩化カルシウム水溶液 (200 g/L) 50 mL に滴下した。生成した人工イクラのゲル化の様子を観察し、取り出して純水で洗浄し、それぞれ純水 50 mL につけて一晩おいた。その後、人工イクラをつけておいた純水 5 mL をビーカーに量り取り、ガスバーナーで加熱し、純水を蒸発させた。また、人工イクラをつけておいた純水の吸光度を測定した。対照実験として、ナノ粒子を含まない人工イクラを生成し、同様の操作をした。

⑤人工イクラの生成 III

エタノールを除いた①のナノ粒子を、0.50

mL ずつ量り取り、③の方法で吸光度を測定した。1 週間後、再度吸光度を測った。その後、人工イクラをつけておいた純水 5 mL を 50 mL ビーカーに量り取り、ガスバーナーを用いて蒸発させた。また、人工イクラをつけておいた純水 25 mL を 50 mL のビーカーに入れて蒸発させた。析出したものに純水 5 mL を加え、よく溶かし、吸光度を測定した。5 分後に再度吸光度を測定した。

3. 結果

①図 1 のようにナノ粒子が生成され、白い沈殿となった。

②図 2 のようにゲル化した。また、吸光度測定の結果、数値に大きな差は見られなかった (図 3)。

ナノ粒子の電荷	+	−	電荷なし
吸光度	0.006	0.008	0.000

図 3. 吸光度 (実験 2)

③図 4 のようにゲル状のものが生成した。

④図 5 のようにゲル化した。また、吸光度測定の結果、0.50 mL の方が吸光度が大きかった (図 6)。

ナノ粒子を含む溶液の量(mL)	0.10	0.50
吸光度	0.011	0.135

図 6. 吸光度 (実験 4)

人工イクラをつけておいた純水を蒸発させると、白い粉が析出した (図 7)。

このとき、ナノ粒子を含まない人工イクラをつけておいた純水では、蒸発させても何も析出せず、吸光度の値も 0 であった。

⑤吸光度測定の結果、数値に大きな差は見られなかった (図 8)。

ナノ粒子の電荷	+	-	電荷なし
吸光度	-0.017	0.003	0.004

図 8. 吸光度 (実験 5)

一週間後の吸光度測定の結果, 数値に大きな差は見られなかった (図 9).

ナノ粒子の電荷	+	-	電荷なし
吸光度	-0.004	0.001	0.001

図 9. 吸光度 (実験 5・一週間後)

人工イクラをつけた純水を蒸発させると, 白い粉が析出した (図 10, 11, 12).

吸光度測定の結果, 電荷の違いに応じて吸光度の数値に差が見られた (図 13).

ナノ粒子の電荷	+	-	電荷なし
吸光度	0.105	0.067	0.024

図 13. 吸光度 (実験 5・濃縮後)

4. 考察

結果①の白色沈殿は, ナノ粒子の沈殿であると考える.

吸光度の値の小数第 3 位は誤差とみなすため, 結果②から, 人工イクラからナノ粒子は放出されなかったと考えられる. 原因として, 人工イクラを純水につける時間が短かったこと, 人工イクラの膜の微小な穴の大きさがナノ粒子より小さかったこと, また人工イクラの内部でナノ粒子が凝集して膜を透過できなかったことが挙げられる. また, 予備実験とゲル化の仕方が異なっていたため, ゲル化がうまくいかなかったことも原因として挙げられる.

結果③から, 実験②で生成した人工イクラは, アルギン酸ナトリウム水溶液とエタノールが反応し

たものであったことが分かる.

結果④から, アルギン酸ナトリウム水溶液に加えたナノ粒子の量が 0.1 mL の場合よりも 0.5 mL の場合のほうが純水への放出量が多く, ナノ粒子の溶媒であるエタノールを純水にかえれば上手くゲル化することが分かった. また, 人工イクラをつけた純水を蒸発させた際に析出した白い粉はナノ粒子と考えられ, 吸光度の測定値が 0 ではなかったため人工イクラからナノ粒子が放出されたといえる. アルギン酸ナトリウム水溶液に加えるナノ粒子の量が多いほど, 放出されるナノ粒子も多くなるということも分かった. 実験②は, 人工イクラのゲル化の失敗, または純水に人工イクラをつける時間が短かったことが原因で, ナノ粒子は放出されなかったと考えられる.

結果⑤の図 8, 図 9 から, 1 日後, 1 週間後ともに, ナノ粒子は放出されなかったと考えた. 一方図 10, 11, 12, 13 から, 人工イクラからナノ粒子は放出され, +, -, 電荷なしの順に人工イクラからナノ粒子が放出されやすいと分かった. だが, ナノ粒子は時間がたつと底に沈んでいくため, 人工イクラをつけておいた純水を濃縮する際にそれぞれの電荷で濃縮の仕方に誤差が出たこと, 吸光度を測る順番によって吸光度の値に差が出たことが考えられ, 値が正確であるとは言い切れない.

また, ナノ粒子に電荷をつける際, 電荷によってナノ粒子の大きさが異なるため, 条件が一定にならなかったことも考えられる.

図 14, 15, 16 に+, -, 電荷なしのナノ粒子の構造式を示す.

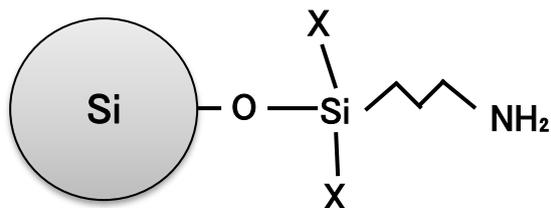


図 14 ナノ粒子の構造式 (+の電荷)

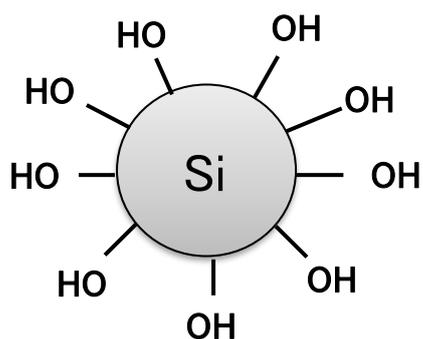


図 15 ナノ粒子の構造式（-の電荷）

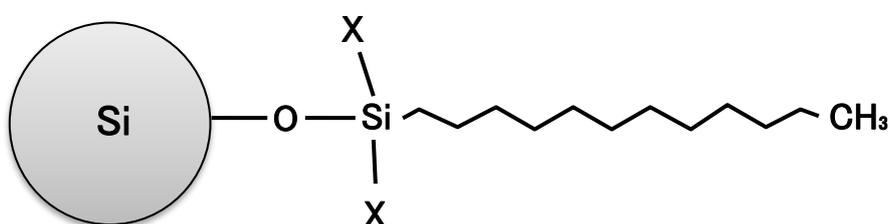


図 16 ナノ粒子の構造式（電荷なし）

5. まとめと今後の課題

人工イクラからは、ナノ粒子の電荷が+、-、電荷なしの順に放出されやすいことが示唆されたが、ナノ粒子に電荷をつける際や放出量を測定する際に誤差が出たと考えられるため、正確な実験結果とは言いがたい。誤差を小さくするためには、⑤の操作を繰り返し行い、多くのデータをとるべきだったと考える。今後は、実験方法・測定方法を改善していきたい。また、①で生成した白色沈殿がナノ粒子であったかどうか、ナノ粒子に電荷が付加していたかどうかを本実験では確かめきれなかったため、その確認方法も模索していきたい。

6. 謝辞

ケンブリッジ大学の Dr.Marlous Kamp 氏には、実験を進めるにあたって多くの助言をいただいた。

7. 参考文献

川村康文, 東京理科大学, 人工イクラを作ろう!,
<https://www.rs.kagu.tus.ac.jp/~elegance/jikkensp10/jinkouikura.html>, 2018.
 5.14

8. 添付資料



図 1. 遠心分離後のナノ粒子



図 2. ゲル化の様子 (左から+, -, 電荷なし)



図 4. エタノールとアルギン酸ナトリウム水溶液の反応



図 7. 析出物

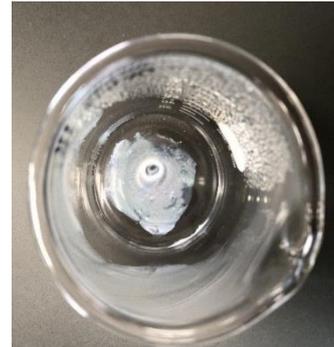


図 11. 析出した+の電荷のナノ粒子



図 12. 析出した電荷なしのナノ粒子



図 6. ゲル化の様子



図 13. 析出した-の電荷のナノ粒子

ポリフェノールで日焼けトメール

～ 植物が持つ紫外線防御効果・抗酸化作用の比較 ～

伊藤瑠唯風 岸本天寧 鈴木理子 池珠利

要旨

紫外線の肌への悪影響に関する認識は近年高まっている。そこで我々は、植物ポリフェノールを利用することで身体の外部だけでなく内部からも日焼けによるダメージを軽減することはできないかと考えた。本研究では Folin-Denis 法によって様々な植物の抽出液に含まれるポリフェノール量を定量し、紫外線防止効果と抗酸化作用という二つの視点から、どの植物に含まれるポリフェノールが日焼け止めとして応用するために最も適しているかを調べた。その結果、ローズマリーにおいて紫外線防止効果、抗酸化作用ともに高い効果が認められた。

1. はじめに

気象庁によると地表に達する紫外線量は年々増加傾向にあり、それに伴って紫外線が与える肌へのダメージも懸念されている。そこで我々は、紫外線吸収剤や紫外線散乱剤といった化学物質を含むことが多い市販の日焼け止めの代わりに、身近な植物に含まれるポリフェノールの紫外線防止効果を利用することで、肌に優しく画期的な日焼け止めを作ることができないかと考えた。さらに、ポリフェノールは抗酸化作用も持つこと、ポリフェノールによる日焼け防止は日焼け止めとして肌に直接塗るだけでなく食べることによって効果も期待されていることから、日焼け止めとしての有用性が高いと考えた。そこで本研究は、どの植物に含まれるポリフェノールが最も高い紫外線防止効果、抗酸化性を持つかを調べることを目的とする。

清枝ら(2011)によるとポリフェノールの一種であるケルセチンには紫外線を防御する働きがあるため、予備実験ではケルセチンを多く含むと知られている植物、またポリフェノールを多く含む植物を対象に紫外線防止効果の測定、比較を行った。その際、植物のポリフェノールを抽出した溶液の 280 nm～415 nm の吸光度を測定した。また、測

定には Shimadzu 製の分光光度計(UV-1700)を使用した。結果、ケルセチンを多く含むタマネギの皮が最も高い効果を示し、タマネギの皮と食用部分の色が異なることは、ケルセチンの紫外線防御効果によるものだと考察した。それゆえ本研究では、タマネギの皮と同様に皮と食用部分の色が異なる植物、予備実験で高い効果を示した植物を幅広く対象とした。また、この予備実験では各植物の抽出液のポリフェノール量が一定でなかった為、各抽出液に含まれるポリフェノールの濃度を統一した上で、紫外線領域の吸光度を比較する必要があると考えた。

抽出溶媒にはジメチルスルホキシド(以下 DMSO)を使用し、ポリフェノールの総量をもとめるにあたっては、多くの植物に含まれるポリフェノールであるカテキンの濃度に換算し、Folin-Denis 法を用いた。この Folin-Denis 法は、ポリフェノールなどの還元性のある物質に対して、アルカリ性下青く発色するフェノール試薬を用いた比色法であり、簡易迅速な方法であるため、総ポリフェノール量を測定するのに多用されている(鈴木ら, 2002)。また抗酸化性の測定は、ジフェニルピクリルヒドラジルフリーラジカル(DPPH ラジカル)による DPPH 法を使用した。DPPH 法は、

電子供与反応に基づいた抗酸化能の測定法であり、ラジカルに抗酸化物質由来の電子が供与され、ラジカルが消失することを原理としている。DPPH を溶解した溶液は DPPH ラジカルを産し、溶液は紫色を呈しているが、抗酸化物質と混合させると、DPPH ラジカルは消失し、これに伴い混合溶液は薄い黄色に変化する(船山, 2015)。この方法は生体に存在しないラジカルに対する抗酸化性であるが、多くの研究に用いられており、ほかのデータと比較するのに有益である(寺嶋ら, 2009)。

本研究の仮説として、ケルセチンを含むタマネギの皮が最も高い紫外線防御効果を示すのではないかと、また皮と食用部分の色が異なる植物は食用部分よりも皮の方が、紫外線防御効果が高くなるのではないかと考えた。

2. 材料・研究方法

2-1. 研究試料

本研究では、予備実験により紫外線防御効果が高いと予想される植物、さらに、皮と食用部分で色が異なる植物を対象とした。用いた試料は、アボカド(皮および食用部分)、カボチャ(皮および食用部分)、キュウリ(皮および食用部分)、サツマイモ(皮)、ジャガイモ(皮)、タマネギ(皮および食用部分)、ナシ(皮および食用部分)、ナス(皮および食用部分)、パイナップル(皮および食用部分)、バナナ(皮および食用部分)、ブドウ(皮および食用部分)、リンゴ(皮および食用部分)、ローズマリーの 23 種類である。

2-2. Folin-Denis 法による検量線の作成

鈴木ら(2002)の方法を参考に検量線を作成した。また、質量の測定は電子天秤、体積の計測はマイクロピペット、攪拌はボルテックスミキサーを用いて行った。以下にその方法を示す。1 mg のカテキンを試験管に用意し、10 mL の DMSO を加えて攪拌した。その溶液から各 2 mL を試験管 A、B に入れ、試験管 B にはさらに DMSO を 2 mL

加えて攪拌を行った。試験管 C には試験管 B の溶液を 2 mL、DMSO を 2 mL 入れ、試験管 D も同様に系列的に希釈し、カテキンの濃度が異なる試験管 A~D を得た。それらの溶液をメスシリンダー A~D に各 1 mL 入れ、純水で 4.5 mL に定容後、攪拌した。純水で 5 倍に希釈したフェノール試薬、7.5% Na₂CO₃ 溶液各 1 mL をメスシリンダー A~D にそれぞれ加えて攪拌し、暗所で 1 時間反応させた。反応後、分光光度計(Shimadzu UV-1700)を用い、ベースラインには純水を用いて A のスペクトルを測定し、ピークの波長が 760 nm 付近であることを確認した上で 760 nm での A~D の吸光度を測定した。

その結果、反応後、図 1 のようなグラデーションを確認することができた。そして、カテキンの濃度と 760 nm での吸光度(ABS)の関係を示す検量線が得られた(図 2)。

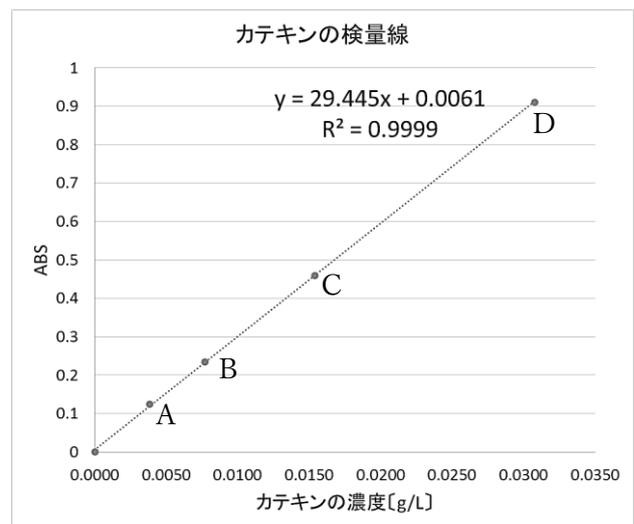


図 2. カテキンの検量線

このグラフは原点を通り、相関係数 $R^2 \approx 1$ の直線となっていることから、カテキンの濃度とフェノール試薬で呈色させた後の 760 nm での吸光度との間には比例関係があるといえる。そのため、この検量線を用いて、各抽出液に含まれるポリフェノールの、カテキンに換算した濃度を算出することにした。

2-3. ポリフェノールの抽出と濃度の定量

各試料を凍結乾燥させ、電動ミルによって粉末

状にしたところ図 3 のようになった。それらを各 100 mg 試験管に用意し、10 mL の DMSO を加えて攪拌し 15 分間抽出した後、メスシリンダーに移し、純水を用いて 50 mL に定容した。各溶液をろ過し、ろ液を各試料 2 本の試験管に 4.5 mL ずつサンプリングした。2 本のうち 1 本の試験管に、5 倍希釈したフェノール試薬と 7.5% Na₂CO₃ 溶液を各 1 mL 加え攪拌した後、暗所で 1 時間反応させた。反応後、2-2 と同様に 760 nm での吸光度を測定した。そしてフェノール試薬と 7.5% Na₂CO₃ 溶液を加えたサンプルの吸光度から、加えていないサンプルの吸光度を引くことで、サンプルと、フェノール試薬で呈色させたサンプルの吸光度の差を算出した。

そして 2-2 で得た検量線の式(式 1)「Y=29.445X+0.0061」の Y 値に吸光度の差を代入し、各抽出物に含まれるポリフェノールの、カテキンに換算した濃度を算出した。その後、各抽出液の濃度を 0.01 g/L にそろえるため、算出した濃度をもとに薄める体積を計算し、各抽出液を純水で薄めた。以上の手順で、各抽出液に含まれる濃度を統一した。

2-4. 紫外線領域の吸光度の比較

2-3 でポリフェノールの濃度を統一した各抽出液の 280 nm, 315 nm, 380 nm, 415 nm での吸光度を分光光度計 (Shimadzu UV-1700) で測定した。

2-5. DPPH 法による抗酸化性の比較

2-3 でポリフェノールの濃度を統一した各抽出液の抗酸化作用を DPPH 法(寺嶋ら, 2009)によって測定した。DPPH 2 mg をメスシリンダーに入れ、エタノールで 10 mL に定容し、これを DPPH 溶液とした。次に、この溶液に Tris-HCl 緩衝液 (200 mM, pH 7.4) 25 mL を加えて攪拌し、ブランク試料を作製した。試験管に、2-3 で濃度を統一した各抽出液 0.5 mL, ブランク試料 4.5 mL を入れて攪拌して混合液とし、暗所で 20 分反応さ

せた。反応後、ブランク試料の吸光度のスペクトルを分光光度計 (Shimadzu UV-1700) で測定し、そのピークが 545 nm であったことから、その後各混合液の 545 nm での吸光度を測定した。ラジカル消去率は次の式 2 を用いて算出した。

$$\text{ラジカル消去率} = \frac{\alpha - \beta}{\alpha} \times 100 \quad (\text{式 2})$$

α = ブランク試料の吸光度

β = ブランク試料と抽出液の混合液の吸光度

3. 結果

3-1. 紫外線領域の吸光度の測定結果

280 nm, 315 nm, 380 nm, 415 nm と波長を変化させて測定すると、それぞれ以下の図 4 ~ 7 のような結果を得ることができた。ただし、吸光度が負の値をとった場合は、吸光度が限りなく小さかったと解釈し 0 として扱った。その結果、415 nm では 0 となる試料が数多く見られた。

測定したどの波長の場合でも、ローズマリーの抽出液の吸光度は著しく高く、短波長である 280 nm, 315 nm では他の植物の吸光度よりも 5 倍以上高い数値を得た。一方で波長が 380 nm, 415 nm と長くなるにつれ、カボチャの皮やキュウリの皮の吸光度がローズマリーと同様に際立って高いことが確認でき、415 nm でのカボチャの皮の吸光度は、同波長でのローズマリーの吸光度に勝るものとなった。

波長によって、吸光度の高い植物の種類には変化があったものの、食用部分よりも皮の抽出液の方が比較的高い吸光度を示しており、全体としてローズマリー、カボチャの皮、キュウリの皮に次いで、ナスの皮、サツマイモの皮、タマネギの皮の吸光度が高い傾向にあった。一方で食用部分に着目してみると、アボカドの抽出液の吸光度が他の植物と比較して高い傾向にあった。

仮説をもとにタマネギの皮に注目すると、吸光度の平均値は、図 8 に示すように全試料の中で 6 番目に高かった。

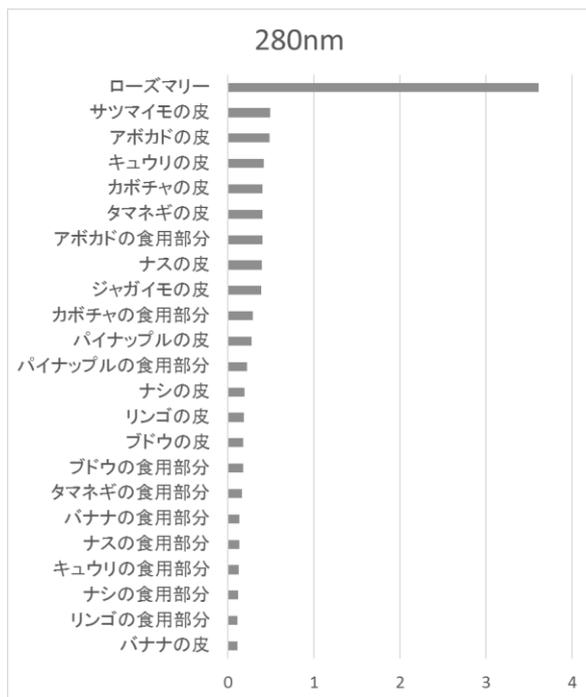


図 4. 280nm の吸光度

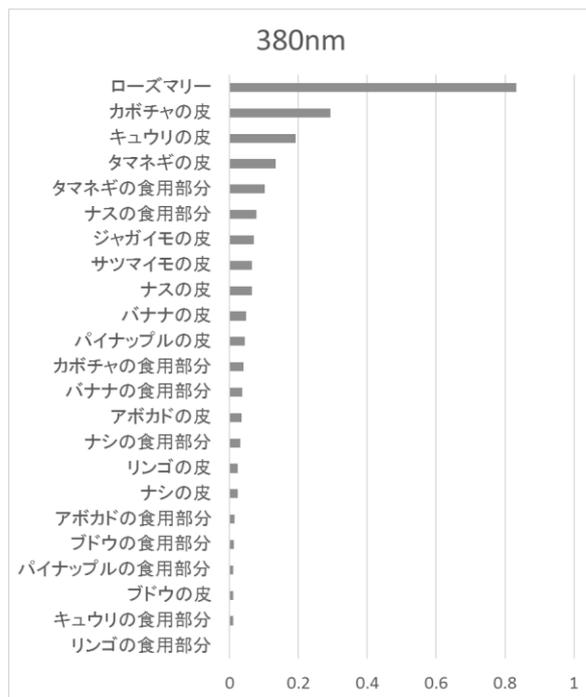


図 6. 380nm の吸光度

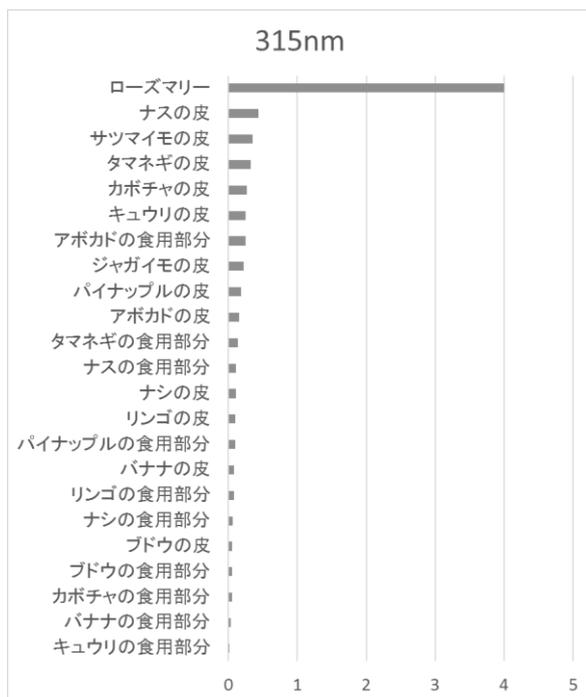


図 5. 315nm の吸光度

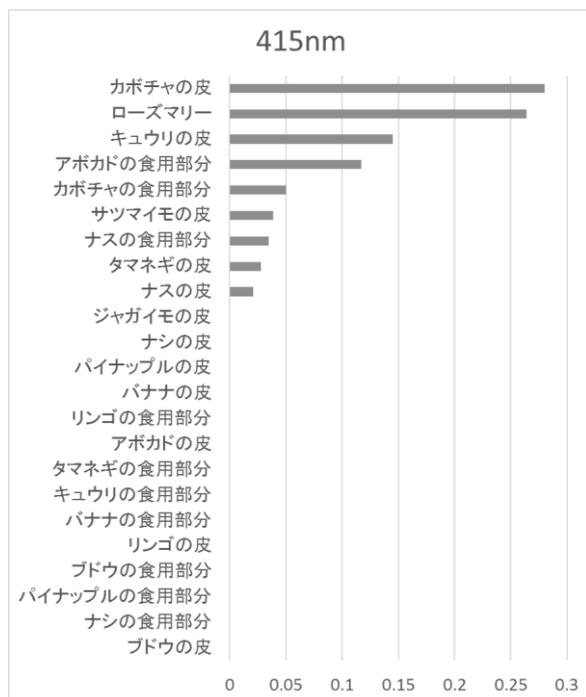


図 7. 415nm の吸光度

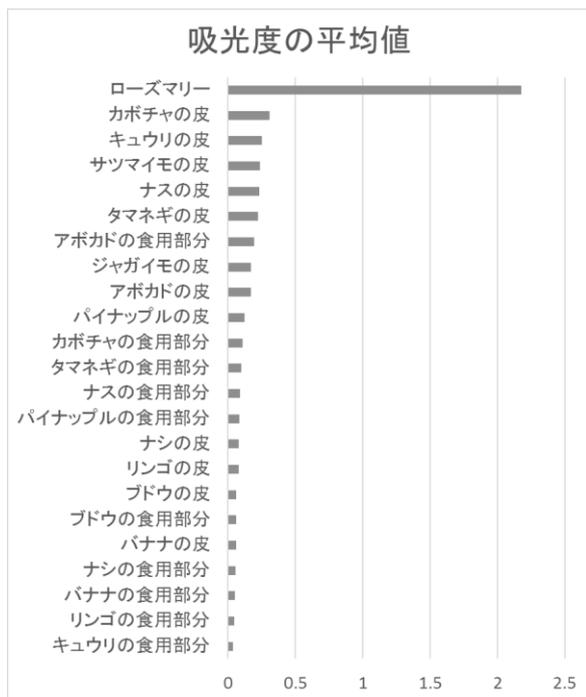


図 8. 吸光度の平均値

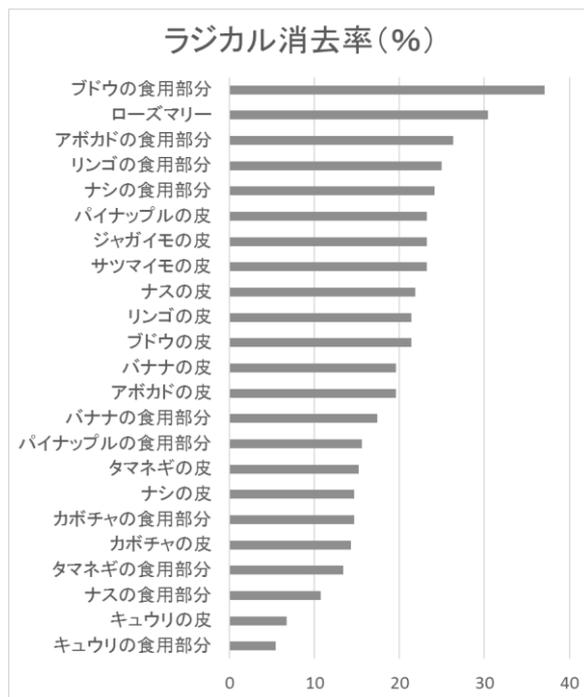


図 11. ラジカル消去率

3-2. 抗酸化性の測定結果

反応後、紫色であった DPPH 試薬と試料の混合液は図 9 に示すように淡赤色となった。しかし、ローズマリーのみ例外で、図 10 のように淡褐色となった。

545 nm での吸光度を測定したところ、ブランク試料の吸光度 $\alpha = 0.224$ であったため、式 2 に $\alpha = 0.224$, $\beta =$ 「ブランク試料と抽出液の混合液の吸光度」を代入すると下の図 11 に示す結果が得られた。

ラジカル消去率が最も高かったのは、ブドウの食用部分であった。ローズマリーについては、色の変化は最も大きかったものの、消去率の高さでは 2 番目となった。

全体的には、3-1 で低い紫外線防御効果を示したブドウ、リンゴ、ナシの食用部分のラジカル消去率が高い傾向にあり、反対にローズマリーを除いて高い紫外線防御効果を示したカボチャ、キュウリの皮などは、消去率が低い傾向にあった。またアボカドの食用部分は、紫外線防御効果が食用部分の中では高かったが、ラジカル消去率も同様に高い値を示した。

4. 考察

3-1 ではローズマリーの吸光度は全体的に高く、3-2 ではラジカル消去率も高い値を示した。すなわちローズマリーは紫外線防御効果も抗酸化力も高い理想的な植物であると言える。抗酸化力については、ローズマリーには抗酸化成分であるカルノシン酸やロスマリン酸が含まれていることが原因であると考えられる(松藤ら, 2010)。

アボカドの食用部分も紫外線防御効果と抗酸化力がバランスよく高い傾向にあった。アボカドに含まれるルチン(ケルセチン-3-ルチノシド)というケルセチンの配糖体が紫外線を吸収することが理由として考えられる(清枝ら, 2011)。また抗酸化性については、アボカドに含まれるカテキンやエピカテキン、クロロゲン酸類が影響しているからであろうと報告されている(平澤ら, 2008)。

紫外線防御効果に限定すると、カボチャやキュウリなどの野菜において、食用部分よりも皮の抽出液の方が高い効果を示した。キュウリには、タマネギ同様ケルセチンなどの高濃度のフラボノイドが含まれていることが原因として考えられる(Zhaoら, 2003)。掲げた仮説が正しかったことは検証で

きたが、皮の紫外線防御力の強さが必ずしも皮と食用部分の色が異なることに関連しているとはいえないと考えた。

タマネギの皮の紫外線防御力が最も強いだろうという仮説については、正しくないという結果になった。タマネギの皮に含まれるポリフェノールの総量が多いため、予備実験では高い効果が確かめられたが、濃度を 0.01 g/L にした条件では、抽出液に含まれるケルセチン濃度が低くなり、他の植物に比べ顕著に高い紫外線防御効果は示さなかったと考えられる。

2・3と同様にしてケルセチン標準品の濃度を 0.01 g/L に調整し、スペクトラムをとったところ、図 12、図 13 のようになった。

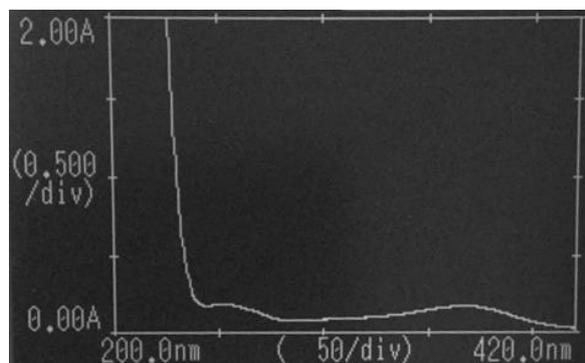


図 12. ケルセチン標準品(0.01 g/L)

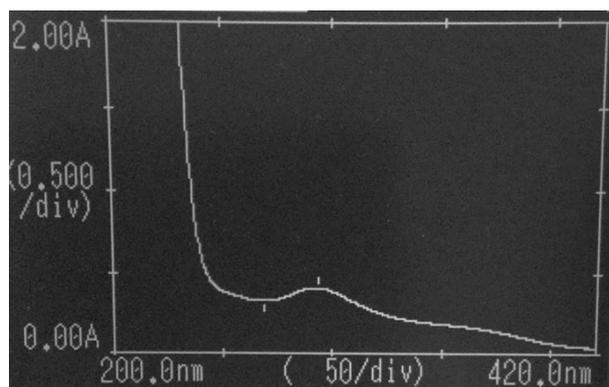


図 13. タマネギの皮の抽出液(0.01 g/L)

また、280 nm、315 nm、380 nm、415 nm での吸光度を測定したところ、表 1 のような結果になった。比較のためにローズマリーの吸光度も示す。

	玉ねぎの皮	ケルセチン	ローズマリー
280 nm	0.401	0.117	3.61
315 nm	0.328	0.126	4.00
380 nm	0.135	0.175	0.833
415 nm	0.028	0.058	0.204
平均	0.223	0.119	2.16

表 1. ケルセチン標準品との吸光度の比較

タマネギの皮の抽出液の方がケルセチンよりも、平均すると 2 倍近くの吸光度を示しているが、いずれもローズマリーの吸光度の大きさには満たないことが分かる。そのため、紫外線防御効果が最も大きいのはローズマリーの抽出液だと結論づけた。

抗酸化作用に注目すると、ローズマリー、アボカドの食用部分以外に、ブドウやリンゴの食用部分が大きな効果を持つことが明らかとなった。ブドウとリンゴにはプロシアニジンが含まれており、それらが酸化を防止したと考えられる(濱渦ら, 1999)。

以上より、ローズマリーは紫外線防御効果、抗酸化性のいずれにおいても優れており、UV-A の防御にはカボチャの皮が、酸化防止にはブドウの食用部分が高い効果を示すといえる。

5. まとめと今後の課題

5-1. まとめ

ローズマリーに含まれるポリフェノールには、極めて高い紫外線防御効果と抗酸化力があるということがわかった。また、多くの野菜や果物の皮に含まれるポリフェノールには紫外線を防御する働きがあり、このことを利用すれば肌に優しい日焼け止めを作ることができるだけでなく、野菜、果物の廃棄される部分が減り、環境にも優しいと考えられる。

5-2. 今後の課題

本研究では植物の抽出液全体の抗酸化性は調べることができたものの、ポリフェノールだけでなくビタミン C による効果も含まれているため、実際にポリフェノールにどれほど抗酸化力があるのかは明らかにすることができなかった。また、Folin-Denis 法では、ビタミン C もカテキンと同じくらいの発色強度を有するため、ビタミン C を多く含む植物については、別途ビタミン C を定量し、Folin-Denis 法における吸光度に換算してその量を控除する必要がある(国民生活センター, 2000)。ゆえにビタミン C の定量も行い、抗酸化力の高い植物は、それがポリフェノールによるものなのか、ビタミン C によるものなのかを明確にすることを課題とする。

また、ローズマリーのようなハーブやロスマリン酸を含むシソ科の植物を対象として実験を行いたい。

さらに、本研究の結果をどのように日焼け止めとして応用していくことが可能であるかを考え、実際に検証を行うことも課題である。その際には、本研究で高い紫外線防御力が発見された植物と、高い抗酸化性をもつ植物の成分を混合した場合に、お互いのポリフェノールの働きが弱まってしまう可能性はないかということの吟味の必要性が示唆される。

6. 謝辞

本研究を進めるにあたり、試料の凍結乾燥を京都工芸繊維大学の足立馨先生をはじめとする多くの方々に大変お世話になりました。ここに感謝の意を表します。

7. 参考文献

清枝希帆, 前川昌子, 2011, タマネギ外皮中を用いた染色の紫外線防御効果. 日本家政学会誌, Vol.62, No.3, 165-171.
国民生活センター, 2000, ポリフェノール含有食品の商品テスト結果,

http://www.kokusen.go.jp/pdf/n-20000508_1.pdf, 2019.2.7

鈴木誠, 渡辺敏郎, 三浦麻子, 原島恵美子, 中川靖枝, 辻啓介, 2002, Folin-Denis 法による総ポリフェノール量測定のための抽出溶媒の検討. 日本食品工学会誌, Vol.49, No.7, 507-511.

寺嶋正明, 新島亜佐子, 岡崎夏子, 吉田麻里, 吉田麻友子, 椎葉昌美, 2009, レーダーチャートを用いたハーブティが示す抗酸化性の総合的評価. 日本食品工学会誌, Vol.10, No.2, 87-94.

濱渦康範, 飯島悦子, 1999, リンゴの果肉抽出物のポリフェノール組成と抗酸化活性. 日本食品科学工学会誌, Vol.46, No.10, 645-651.

平澤マキ, 志村晃一, 清水章子, 村清司, 徳江千代子, 荒井綜一, 2008, アボカドの食物繊維およびポリフェノールの分析と機能解析. 日本食品科学工学会誌, 55 巻 3 号, 95-101.

船山智代, 2015, 科学的思考力の育成を目指した学生主体の化学実験プログラムの作成—ラジカル消去率の測定による物質の抗酸化能力の評価—.「教育学部紀要」文教育学部教育学部, 第 49 集, 235-236.

松藤寛, 千野誠, 山形一雄, 山崎壮, 2010, 天然酸化防止剤ローズマリー抽出物中の活性成分と活性寄与率. 日本食品化学学会誌, Vol.17, No.3, 164-170.

Xiheng Zhao, Jincal Li, 松井鑄一郎, 前澤重禮, 2003, キュウリにおける節位の異なる葉の抗酸化レベル. 園芸学会雑誌, Vol.72, No.4, 324-328.

8. 添付資料

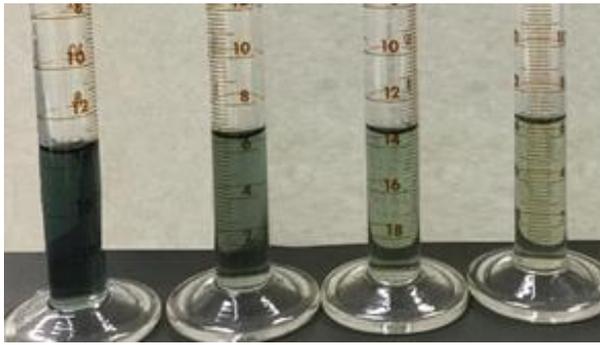


図 1. (左から順に試験管 A, B, C, D)



図 3. 凍結乾燥後の試料

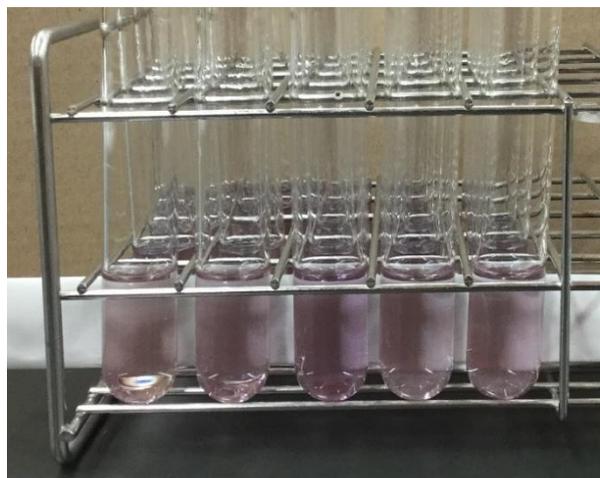


図 9. DPPH 法 反応後



図 10. DPPH 法 反応後
(左から順にブランク試料, ローズマリー)