

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	シクロデキストリンの包接作用を利用した応用開発の研究
Title(English)	
著者(和文)	幾島賢治
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3295号, 授与年月日:1999年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3295号, Conferred date:1999/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

シクロデキストリンの包接作用
を利用した応用開発の研究

幾島 賢治

目次

第1章	序論	
1.1	はじめに	1
1.2	C D包接物の調整における水の関与	8
1.3	C D包接物からのゲスト化合物の徐法性	10
1.4	C D包接物の応用	12
1.5	本研究の意義と目的	12
1.6	引用文献	17
第2章	シクロデキストリンの水の部分モル体積の測定	
2.1	緒言	20
2.2	実験	22
2.3	結果および考察	25
2.4	まとめ	36
2.5	引用文献	37
第3章	シクロデキストリン包接物からのゲスト化合物の揮発性評価	
3.1	緒言	39
3.2	実験	41
3.3	結果および考察	45
3.4	まとめ	66
3.5	引用文献	67

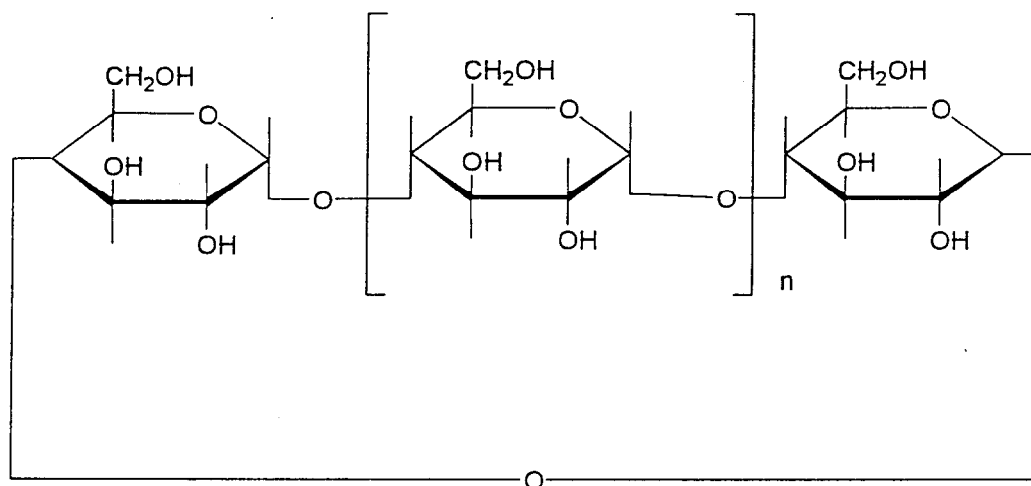
第4章	誘引剤のシクロデキストリン包接化による疑似餌樹脂の開発	
4.1	緒言	69
4.2	実験	71
4.3	結果および考察	75
4.4	まとめ	86
4.5	引用文献	87
第5章	シクロデキストリンによるタールサンドからのビチューメン抽出	
5.1	緒言	88
5.2	実験	90
5.3	結果および考察	93
5.4	まとめ	107
5.5	引用文献	108
第6章	シクロデキストリンを用いた消臭材および芳香材の開発	
6.1	緒言	110
6.2	実験	112
5.3	結果および考察	118
5.4	まとめ	124
5.5	引用文献	125

第7章	シクロデキストリンを用いた長期間安定な食品用エキ および色素の開発	
7.1	緒言	1 2 7
7.2	実験	1 2 9
7.3	結果および考察	1 3 2
7.4	まとめ	1 4 2
7.5	引用文献	1 4 3
第8章	シクロデキストリンを用いた防菌樹脂および帯電防止樹脂 の開発	
8.1	緒言	1 4 5
8.2	実験	1 4 7
8.3	結果および考察	1 5 1
8.4	まとめ	1 6 3
8.5	引用文献	1 6 4
第9章	シクロデキストリンを用いた消臭繊維および消臭樹脂の開発	
9.1	緒言	1 6 6
9.2	実験	1 6 8
9.3	結果および考察	1 7 7
9.4	まとめ	1 8 1
9.5	引用文献	1 8 2
第10章	総括	1 8 3
謝辞		1 8 7

第1章 序 論

1. 1 はじめに

シクロデキストリン（以下「CD」という）は、図1-1に示すごとくグルコースが環状に結合した化合物で、その空洞内は疎水性を有するため、多くの有機化合物を空洞内に取り込む性質が知られている(1-15)。



(n:グルコースの数)

図1-1 シクロデキストリンの構造

表1-1にCDの物性を示す。CDは構成されているグルコースの数でその名称が異なり、グルコース6個は α -CDと呼ばれ、空洞の内径は5~6 Å、空洞の深さは7 Å、水への溶解度は100 mlの水に対して14.5 gである。7個は β -CDと呼ばれ、空洞の内径は7~8 Å、空洞の深さは7 Å、8個は γ -CDと呼ばれ、空洞の内径は9~10 Å、空洞の深さは7 Åである。

表 1-1 シクロデキトリンの物性¹⁸⁾

	α -CD	β -CD	γ -CD
ブドウ糖分子数	6	7	8
分子量	973	1135	1297
空洞内径(A)	5-6	7-8	9-10
結晶形	needles	prisms	prisms
旋光度 $[\alpha]_D(\text{water})$	+150.5	+162.5	+177.4
溶解度	14.5	1.85	23.2
l/100ml(25°C)(water)			

これらのCD以外に近年では、 α -CD、 β -CDおよび γ -CDの各グルコース単位の6位に位置している一級水酸基と2位および3位の二級水酸基をスルホン化した修飾CD、さらにはこれらの水酸基をアミノ化した修飾CD等が調製されている(4)。

CDの構造はドーナツ型をしており、すべてのグルコース基(α -D-グルコピラノース)はほとんどひずみのない、いす型コンホメーションをとっている(図1-2)。

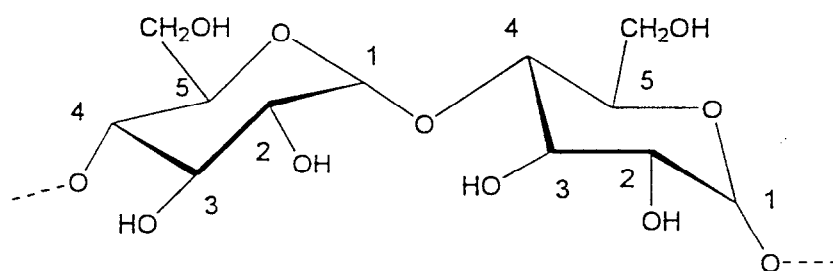


図 1-2 CDのコンホメーション

図に示すごとくグルコース単位の 2 位および 3 位の二級水酸基は円筒の一方の側に位置し、円筒の反対側には一級水酸基が位置している。円筒の内部は C-H 基で構成されているため、内部は疎水性を有している。また、C D の円筒は完全な円筒でなく、二級水酸基が位置している方が一級水酸基の位置している方に比較して、やや広い V 字型になっている。このため一級水酸基側の空洞の大きさは二級水酸基に比較して狭く、また、一級水酸基は空洞を塞ぐように回転できる位置にあるが、二級水酸基は回転しづらい位置にある。

このような性質を有している C D は 20 世紀初頭に Villiers によって発見され、その後、Schardinger によりその特異的な分子構造が明らかにされた。本世紀の半ばまでの研究は、主に C D とゲスト化合物との包接形成とその解析が主体であり、C D 包接物の応用は皆無であった。これは C D が潤沢に入手することが不可能だった事が大きく起因したためである。しかしながら、1971 年に堀越らは澱粉から C D を優先的に生成する好アルカリ性微生物を発見し、 α -C D、 β -C D、 γ -C D を多量生産することを可能とした (16 - 20)。C D の多量生産が可能となったことで、1980 年代に入ると、医薬分野では薬剤の酸化や光分解の防止等に C D の利用が開始された。食品分野では香辛料の長期保持および揮発性物質の安定化、農薬分野では植物成長調整剤、忌避剤、除草剤、殺虫剤の安定化への利用が積極的に開始された。さらに、化粧品分野では乳化や皮膚刺激の抑制および香料の揮発の抑制へ利用が開始された。

これらの分野で C D が使用されるのは C D に包接されたゲスト化合物が C D 分子で保護されることで、外部からの熱および薬剤の影響を受けることが少なくなることおよび C D に包接されたゲスト化合物の揮発が制御されるためである。また有機合成で C D が利用されるのは、置換基を導入する母格を C D 分子が取り囲み、目的の位置を置換基が攻撃しやすくなるためである。

例えば、図 1－3 に示すアニソールと次亜塩素酸を反応させるとパラ塩化アニソールとオルト塩化アニソールが 1.48:1 の比率で生成されるが、CD を添加するとパラ位とオルト位が 21.6:1 の比率で生成される。これはアニソールが CD で包接されることでオルト位の炭素が立体障害を受け、塩素化されにくくなるためである (21)。

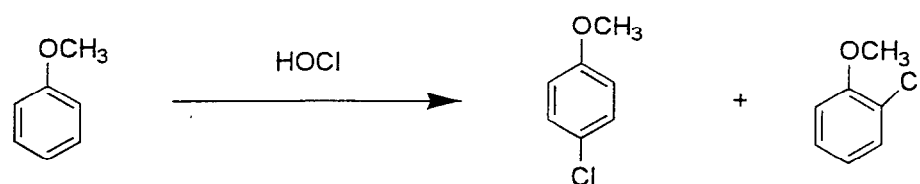


図 1－3 パラ塩化アニソールの合成

同様に CD を利用することでの位置選択性反応の例として、図 1－4 に示すフェノールからのパラヒドロキシ安息香酸の合成に CD が用いられた場合、パラヒドロキシ安息香酸の生成比率はほぼ 100 % となることが報告されている (21)。これは CD に包接されたフェノールが酸化される時、CD の立体障害を受けてパラ位が選択的に攻撃されパラヒドロキシ安息香酸が生成されるためである。

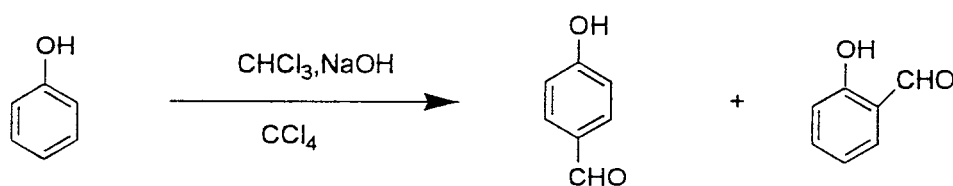


図 1－4 パラヒドロキシ安息香酸の合成

食品分野では CD を利用することで、カシューナッツオイル、ワサビオイル、カラシオイル、バターオイルおよびコーヒーフレーバ等の揮発の制御および酸化安定性を向上させる。

例えば、図 1－5 に示すごとく、カシューナッツに含まれる油脂中の活性酸素含有量を測定する保存試験ではカシューナッツ単体の場合は 2 ヶ月後、過酸化物价が 31 meq/kg であり、酸化されやすい。一方、カシューナッツオイルの CD 包接物は 6 ヶ月後でも過酸化物价が 2.5 meq/kg でほとんど酸化されないことが判った。

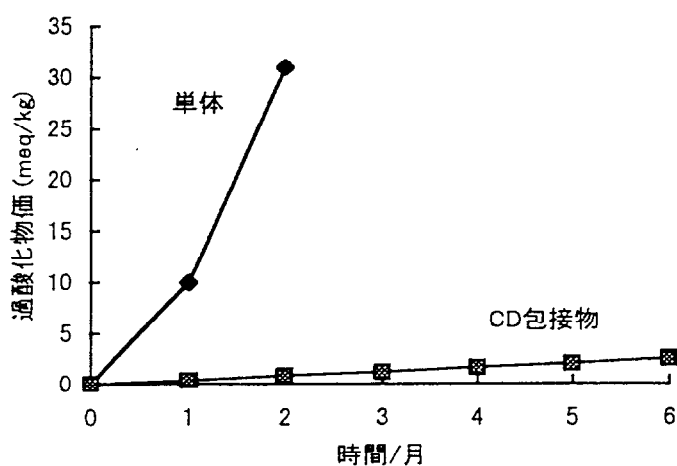


図 1－5 カシューナッツオイルの保存試験

医薬品分野では薬剤の安定化、水に対する溶解度の向上および揮発の制御等にご利用されている。例えば、表 1－2 にプロスタグランジンの安定性および溶解度を示す。この結果、プロスタグランジン (11, 15-ヒドロキシ-9 ケト-プロスト-5, 13 ジエン酸) 単体は 40 °C、30 時間後に 10 %が空気酸化されていないが、 β -CD包接物では 90 %が空気酸化されていない。またプロスタグランジン単体では水に対する溶解度は 0.7 mg/ml であるが、 β -CD包接物では水に対する溶解度は 3.0 mg/ml である。

表 1-2 プロスタグランジンの安定性（空気酸化の比率）および溶解度

医薬	安定性 (%)	溶解度 (mg/ml)
	40°C, 30時間	水中, 25°C
プロスタグランジン	10	0.7
プロスタグランジン・ β -CD	90	3.0
プロスタグランジン・ α -CD	95	5.0

一方、非ステロイド系消炎鎮痛剤であるクロルプロマジンは経口の連用による胃腸障害および局所刺激を避けるために筋肉内注射が行われるが、注射後、薬剤が筋肉内で溶解せずに、血液中ではじめて溶解し、患部に到達する必要がある。

図 1-6 にクロルプロマジンの筋肉内注射の血液中濃度変化を示す。この結果、クロルプロマジン単体では、10 時間後の血中濃度は 40 ng/ml であるが、CD 包接物では 100 ng/ml と血液中濃度が高いことが判る。これはクロルプロマジンの CD 包接物が筋組織から血液中へ移行する時は、CD 包接物は薬剤単体と比較して、血液中で薬剤濃度が増えることより、CD 包接物は血液中で血液成分と薬剤とが入れ替わることで薬剤が血液中に移行されると思われる。

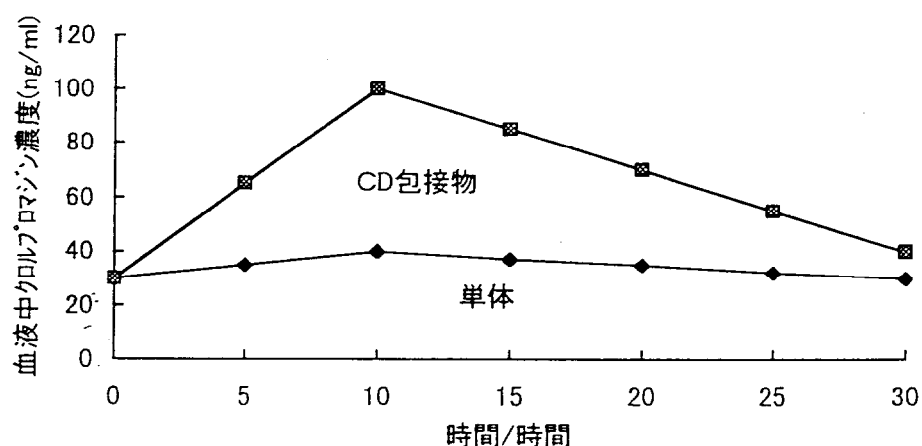


図 1-6 クロルプロマジンの血液中濃度変化

化粧品分野ではCDを香料の揮発の制御に利用している。図1-7に肌への刺激が少なく、化粧品原料に溶解しやすい2-ヒドロキシプロピル-CDを用いたコロンの残存率を示す。この結果、コロン単体では1時間後、コロンの残存率は50%であるが、CD包接物では85%である。さらに、3時間後、コロン単体ではコロンの残存率は20%であるが、CD包接物では75%であり、CD包接物は残存率が向上することが報告されている。

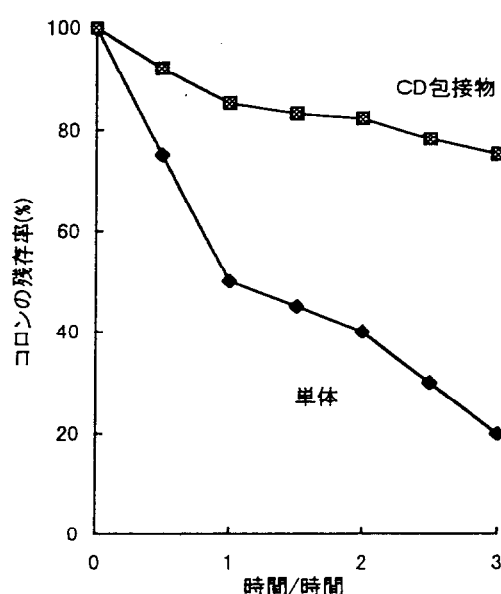


図1-7 コロンの揮発性

以上のごとくCDは有機合成において目的の位置へ置換基を導入するのに母格を保護するため、揮発しやすい食品オイルの揮発を制御させるため、医薬品の安定性の向上および化粧品の揮発成分の揮発を制御させる等利用されている。

このようにCDは多くの方面で利用されているので、CDにゲスト化合物が取り込まれた状態は分析されているが、CDの包接が起こる過程、すなわち、水溶液中でCDがまず水を取り込み、その後、水とゲスト化合物が入れ替わり、CD

にゲスト化合物が取り込まれる様子の報告は皆無である。また、CD包接物中のゲスト化合物の揮発量の分析は有機溶媒を用いてCD包接物からゲスト化合物を抽出して、ガスクロマトグラフ等で分析しており、ゲスト化合物を直接用いて揮発性を迅速に分析する方法は行われていない。さらに、CDに消臭薬剤、防菌薬剤や帯電防止薬剤のCD包接物と汎用性素材である樹脂または繊維とを組合わせて、汎用素材に付加価値をつけた新素材の開発も行われていない。

そこで、本研究ではCD水溶液を用いたCD包接物の調製で重要な知見である水の関与を、水の部分モル体積の変化を測定することで明らかにした。次に、 $^1\text{H-NMR}$ でピリジンおよびベンズアルデヒドのCD包接物を直接用いてピリジンおよびベンズアルデヒドの揮発性の分析方法を確立した。これらの知見をもとにイカオイルのCD包接物と樹脂とを組み合わせペレット擬似餌（ウレタン擬似餌）、消臭薬剤のCD包接物と無機物とを組み合わせた消臭材、防菌薬剤のCD包接物と樹脂を組み合わせた防菌樹脂のように、既存の素材にCD包接物を組み合わせた新素材の開発を行った。次に、CD包物を利用した長期間安定な色素およびエキスの新素材の開発を行った。

1. 2 CD包接物の調製における水の関与

CD包接物の調製は、CDの水溶液にゲスト化合物を加え攪拌後、水分を除去する方法が一般的である。水溶液中でのCD包接物の調製ではCDに先ず水分子が取り込まれて、その後、水分子とゲスト化合物が入れ替わり、CD包接物が調製されると推論されている。CD自体については、 $^1\text{H-NMR}$ 法およびIRで既に多くの分析がなされている。例えば、 α -CDではX線結晶解析で4分子の水がCD外に、2分子の水がCD内に位置していることが明らかとなっている

(22-26)。2分子の水がCDの空洞内に位置することで、全てのグルコースが等価でなく、CDの円環は歪んでいる。また、CD内の2分子の水はCDの中央に位置するのではなく、中心（☆）から約 0.6 Åずれた所に位置していることも明らかとなっている。(図1-8)

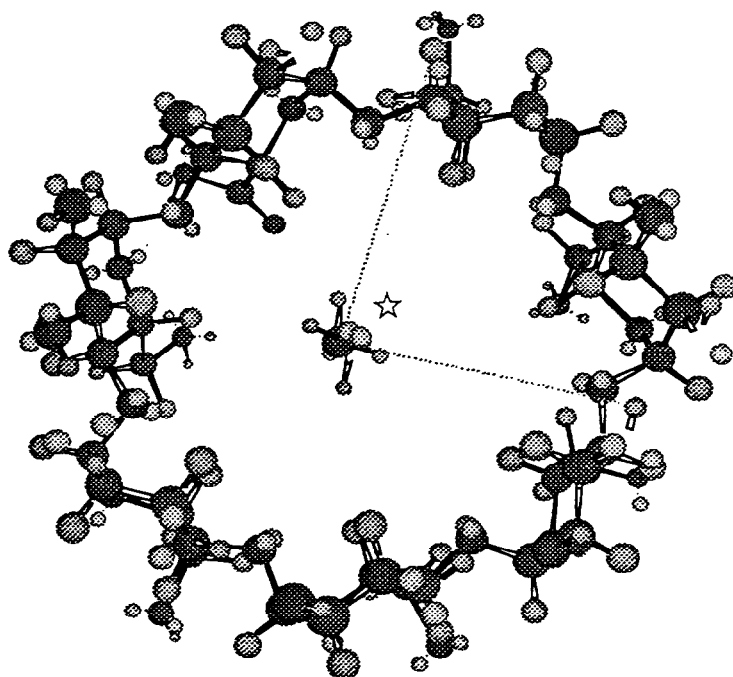


図1-8 CDに取り込まれた水の状況

なお、CDに水が取り込まれていない時のCDの中心は、CDに水が取り込まれた状態とほぼ同じ位置である。Bender らは、CDの取り込まれた2分子の水は隣接した水分子と水素結合することが出来ないこと(27)、また Saenger らは、X線結晶解析とポテンシャルエネルギー計算から、ゲスト化合物を取り込む前の水溶液中のCDはヨウ素、メタノールおよび酢酸カリウムのCD包接物と比較して、CDの円環の歪みが大きいことを報告した(28)。このように、CDに取り込まれた水分子の様子およびCD円環の歪み等については数多く報告されてい

る。しかしながら、これらはCDのゲスト化合物の包接において、CDに先ず水分子が取り込まれ、その後、水分子とゲスト化合物が入れ替わりCD包接が起こることを直接観察した報告ではなく、包接前のCDには既に水分子が取り込まれていること、CD包接物には水分子が存在しない分析結果から推論した結果である。そのため、水の部分モル体積の変化を測定することで、CD包接物の調製では先ず水分子がCDに取り込まれ、その後、CDの包接が起こることを明らかにすることを試みた。もし、CD包接においてCDが水分子を取り込み、その後、ゲスト化合物と水分子が入れ替わることが直接観察できれば、従来の推論が検証されたこととなり、CDの包接は水溶液中で行うのが適切であることが判る。その結果、CD包接に要する水溶液量が算定できるため、CD包接に多量の水が必要でなくなり、さらに、水溶液の量が減少すればCD包接物を得るための水分の除去も安易となる。

1. 3 CD包接物からのゲスト化合物の揮発

CD包接物の利用において、CD包接物からゲスト化合物が揮発する期間の把握およびゲスト化合物が取り込まれた量の知見を得ることは重要である。一般的なCDの定量には1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ブロモベンゼン等の有機溶媒を用いて分別沈殿を利用する方法、グルコアミラーゼおよびタカアミラーゼ等の酵素による方法、蛍光色素を用いる方法等がある。しかしながら、いずれの方法もCDの定量はできるが、 α -CD、 β -CD、 γ -CDの分別ができず、CD単体とCD包接物の区別ができない欠点があった。

北畑らは、グルコアミラーゼを用いて、その反応液をアセトニトリルに溶解し、示差屈折計を用いて高速液体クロマトグラフで分析を行った。その結果、図 1-

9に示すごとく、 α -CD、 β -CD、 γ -CDが別々の保持時間で定量分析が行えることになった(29)。

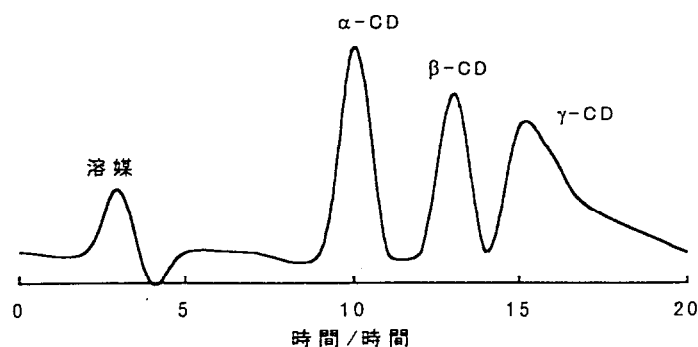


図1-9 高速液体クロマトグラフによるCDの分析

しかしながら、これらを用いてもCD単体とCD包接物を区別して分析することはできていない。現在、ゲスト化合物の揮発量を分析するためには、次の方法が一般的である。まず、CD包接物を調製後、本CD包接物の表面に付着している過剰のゲスト化合物を有機溶媒で洗浄する。その後、本CD包接物にゲスト化合物を抽出する有機溶媒を添加して、ソックスレー抽出装置等で数時間抽出し、抽出されたゲスト化合物を、ガスクロマトグラフまたは高速液体クロマトグラフを用いて分析を行う(30-34)。本分析方法はCD包接物から、ゲスト化合物を有機溶媒で抽出後、ゲスト化合物を分析するため、長時間の分析となり、さらに、抽出工程を経るために、ゲスト化合物の損失がおこり、分析誤差の発生が考えられる。そこで、溶媒抽出等の前処理をなくすことで、短時間で分析ができ、さらに、分析工程を少なくし、試料の損失が少ない $^1\text{H-NMR}$ 法でCD包接物中のゲスト化合物量の測定の研究を行った。本法が確立することで、CD中のゲスト

化合物の定量が迅速になり、その結果、最適CD包接物の調製が可能となる。これらの知見をもとに、誘引薬剤、消臭薬剤、芳香薬剤、防菌薬剤および帯電防止薬剤の安定性を向上させ、さらに揮発を制御したCD包接物を樹脂および繊維に練り込むことで、これら素材に付加価値を持たせた新素材の調製が可能となる。また、CDは微生物から調製されるため、環境問題をおこす可能性が少ないため、ビチューメンの抽出剤への利用が可能となる。さらに、従来あまり利用されていない、エキスの長期安定性および色素の退色性防止への応用も可能となる。

1. 4 CD包接物の応用

現在、CD包接物は医薬品分野（35）、食品分野（36-38）、農薬分野（39-40）および化粧品分野（41-42）での応用が活発である。これらの分野でのCDの応用は揮発しやすい薬剤および酸化されやすい香辛料等を取り込んだCD包接物を調製し、これらの包接物をそのまま使用しているだけである。いまだ、樹脂に誘引薬剤、消臭薬剤、防菌薬剤および帯電防止薬剤を練り込んで、従来の樹脂にこれらの薬剤の機能を付加した素材の開発、消臭薬剤を繊維に練り込んで消臭薬剤の機能を付加した素材の開発、タールサンドからのビチューメン抽出剤への応用および各種エキスや色素へのCD包接物の応用は行われていない。そこで、まず、ゲスト化合物をCDに取り込む方法および $^1\text{H-NMR}$ でCD包接物からのゲスト化合物の揮発量の分析方法を確立した。これらの知見をもとにCDの応用を試みた。

1. 5 本研究の意義と目的

CDは医薬分野や食品分野等をはじめとして、様々な分野で利用されている。しかしながら、CD包接への水の関与を直接観察した報告はなく、また、ゲスト化合物の揮発性を測定するために $^1\text{H-NMR}$ 法を用いてCD包接物を直接分析することが行われていない。

本研究では、水溶液中でCDにゲスト化合物が取り込まれて包接が起こることを明らかにすることを試みた。次に、 $^1\text{H-NMR}$ 法でゲスト化合物の揮発量を測定する研究を試みた。これらの結果、CDの包接には水が関与していることが明らかとなったために、本研究でのCD包接はすべて水溶液中で行なった。さらに、包接物を直接用いて $^1\text{H-NMR}$ 法でゲスト化合物の揮発量を測定できることを明らかとした。しかしながら、本研究に使用したゲスト化合物は数種の化合物が混合しているため、 $^1\text{H-NMR}$ 法でゲスト化合物の揮発量を分析出来ない場合は、従来から利用されているガスクロマトグラフで分析を行った。また、CDの包接への水の関与およびゲスト化合物の揮発量の知見を得るためにはCDの単品を用いて実験を行なったが、CDの応用ではCDの包接の状況および経済性を加味した工業的な視点からCDの種類を選択した。

これらの知見をもとにCDの応用開発を行なった。ズワイガニ簗漁業においては生餌が使用されるが、これら生餌の誘因効果が短い等の問題点を解決した擬似餌の開発が急務である。そこで、ズワイガニの誘引剤としてステアリン酸等の脂肪酸を混合した合成イカオイルをCDに取り込んだ包接物と樹脂を組み合わせた擬似餌の調製を試みた。

消臭材は無機物等に消臭薬剤を含浸吸着させたもので、短時間で薬効がなくなる等多くの欠点を有している。このため、長期間保持される消臭材の開発が求められている。そこで、フラボン化合物等の消臭薬剤をCDに取り込んだ包接物とゲル化剤を組合わせた消臭材の調製を試みた。同様にラベンダーフレーバーをC

Dに取り込み、これら包接物をシリカゲルに練り込み、芳香効果が長期間発揮されることが期待できる芳香材の調製を試みた。

防菌樹脂は樹脂表面に薬剤を塗布したものであり、この方法では加熱工程で薬剤が分解する等の問題点がある。そこで、ソルビン酸カリウム等をCDに取り込んだ包接物を樹脂と組み合わせた防菌樹脂の調製を試みた。パルミチン酸モノグリセライド等を主成分とした帯電防止薬剤をCDに取り込んだ包接物と樹脂を組み合わせた帯電防止樹脂の調製を試みた。

消臭繊維は繊維表面に薬剤を直接加工したもの等であり、これらの方法では揮発しやすい消臭薬剤の使用が困難である等多くの問題点がある。このためフラボン化合物等の消臭薬剤をCDに取り込んだ包接物と繊維を組み合わせた消臭繊維の調製を試みた。また、同様の方法にて消臭樹脂の調製を試みた。

代替エネルギーのひとつであるタールサンドからビチューメンを抽出する装置ではビチューメン抽出剤として水酸化ナトリウムが使用されているため、河川等の汚染を誘発することから、環境悪化が深刻になりつつある。このため、水質汚濁が少なく、かつ安全性の高いビチューメン回収剤の開発が緊急な課題となっている。そこで、CDを用いてビチューメンの抽出を試みた。

食品分野では素材の風味向上および味覚保持のため、近年、柚子エキス等が多く利用されているが、これらエキスは揮発しやすく、エキスの風味を長期間保持することが困難である。また、食品の鮮やかさを増すためにクチナシ黄色色素等多くの色素が利用されているが、これら色素は耐光性が弱く色素を長時間保持することが困難である。従って、これらエキスをCDに取り込み長期間安定なエキスの調製を試み、さらに、これら色素をCDに取り込んで退色性を遅くした色素の調製を試みた。

研究はつぎの項目について行った。

- 1) CD包接物の調製に水が関与していることを、CDとドデカンとの包接による水の部分モル体積の変化を観測する方法で研究を行った(第2章)。
- 2) CD包接物の揮発性測定にはピリジンおよびベンズアルデヒドCD包接物を抽出等の前処理なしで、CD包接物を直接用いて¹H-NMR法でゲスト化合物の揮発量の分析の研究をした(第3章)。
- 3) スワイガニに誘引効果を有している合成イカオイル誘引剤の主成分であるステアリン酸、イソ吉草酸、ラウリン酸およびパルミチン酸をCDに取り込み、これら包接物と各種樹脂を混合してズワイガニ簗漁業の疑似餌を調製した。本疑似餌は包接物からイソ吉草酸、ラウリン酸、パルミチン酸およびステアリン酸が水中に放出され、ズワイガニ簗漁業に効果を発揮する(第4章)。
- 4) タールサンドの表面を覆っているビチューメンはナフタレンおよびアントラセン等の多環芳香族の混合物で構成されている。これらビチューメンを環境問題が少なく、安全性の高いCDで包接し、砂からビチューメン抽出する方法を確立した(第5章)。
- 5) フラボン化合物を主成分とした消臭薬剤をCDに取り込み、熱安定性を持たせた包接物をゲル化剤に練り込んだ消臭材を開発した。消臭薬剤のフラボン化合物の水酸基とアンモニアとの反応および本薬剤中に含まれる水酸化ナトリウムとメチルメルカプタンとの反応とで消臭効果を発揮する。本消臭薬剤を用いて煙草臭に効果を発揮する煙草用消臭材を開発した。次に、リナロールを主成分としたラベンダーフレーバーをCDに取り込み、長期間芳香を有する芳香材を調製した(第6章)。
- 6) d-リモネンを主成分とした柚エキスをCDに取り込んで、揮発を制御し、空気中での酸化を防止した食品添加物を開発した。さらに、 α -ピネンを

主成分としたすだちエキス、 β -ピネンを主成分とした伊予柑エキス、d-リモネンを主成分としたオレンジエキス、 β -ミルセンを主成分としたレモンエキス、メチルイソシアネートを主成分としたワサビエキスおよびメントールの包接物の食品添加物を開発した。次に、クロシンを主成分としたクチナシ黄色色素をCDに取り込んで、退色性を遅くした食品添加物を開発した。さらに、アンカフラピンおよびモナスコルプリンを主成分とした紅麴色素、フィコシアニン、スプリナ色素、ベタニンを主成分としたビートレッド色素の包接物の食品添加物を開発した（第7章）。

- 7) ソルビン酸カリウムをCDに取り込み、熱安定性を持たせた包接物を樹脂に練り込み、加熱工程で薬剤の分解がなく、薬剤が効果を保持する防菌樹脂を調製した。同様に安息香酸を用いて防菌樹脂を開発した。次に、パルミチン酸モノグリセライドを主成分とした帯電防止薬剤をCDに取り込み、加熱工程で薬剤が分解することなく、薬剤が効果を保持する帯電防止樹脂を開発した。同様にステアリルジエタノールアミンを主成分とした帯電防止薬剤および라우リルジエタノールアミンを主成分とした帯電防止薬剤を用いて帯電防止樹脂を開発した（第8章）。
- 8) 第6章で用いたフラボン化合物を主成分とした消臭薬剤をCDに取り込み、熱安定性を持たせた包接物を繊維に練り込み、加熱工程で薬剤が分解することなく、薬剤が効果を保持する消臭繊維を開発した。本消臭繊維はn-酪酸、トリメチルアミンおよびアンモニアとの化学反応で消臭効果を発揮する。また、同様包接物を用いて消臭樹脂を開発した（第9章）。

1. 6 引用文献

- 1) 内田 亨弘, 榊原 貞子, 流矢 規子, 西方 真弓, 小西 百合子,
中井 亜紀, 松山 賢治, 薬学雑誌, 57, 108 (1997)
- 2) 小宮山 真, 化学工業, 32, 1107 (1981)
- 3) K. Koizumi, Y. Okada, Y. Kubota, T. Utamura, Chem. Pharm. Bull., 35, 3413
(1987)
- 4) 上野 昭彦, 長 哲郎, 化学と工業, 35, 1055 (1984)
- 5) 白石 幸英, 平井 英史, 表面, 34, 293 (1996)
- 6) I. Uemasu, Y. Nagao, Sekiyu Gakkaishi, 34, 469 (1991)
- 7) T. J. Betts, J. Chromatogr. A, 724, 403 (1996)
- 8) 寛政 勲, 表面, 28, 180 (1990)
- 9) O. S. Tee, M. Bozzi, J. J. Hoeven, T. A. Gadosy, J. Am. Chem. Soc., 115, 8990
(1993)
- 10) 櫻庭 英剛, 日化, 1463 (1992)
- 11) 宮田 幹二, 竹本 喜一, 化学工業, 33, 685 (1982)
- 12) 小宮山 真, 平井 英史, 有合化, 44, 49 (1986)
- 13) R. Corradini, A. Dossena, G. Impellizzeri, G. Maccarrone, R. Marchelli,
E. Rizzarelli, G. Sartor, G. Vecchio, J. Am. Chem. Soc., 116, 10267
(1994)
- 14) 酒井 重男, 吉田 収作, 山本 直澄, 三国 克彦, 石神 博, 原 耕三,
精糖技術研究会誌, 39, 57 (1991)
- 15) 原田 一明, 澱粉科学, 26, 198 (1979)
- 16) 中村 信之, 堀越 弘毅, フレグランスジャーナル, 63, 50 (1983)

- 1 7) 掘越 弘毅, 化学と生物, 24, 523 (1986)
- 1 8) 掘越 弘毅, 中村 信之, 化学と生物, 17, 300 (1979)
- 1 9) 松井 桂久, Food & Food Ingred. J. Jp., 173, 50 (1997)
- 2 0) 久下 喬, 竹尾 健一, 澱粉科学, 21, 151 (1974)
- 2 1) 小宮山 真, 平井 英史, 化学工業, 33, 726 (1982)
- 2 2) P. C. Manor, W. Saenger, J. Am. Chem. Soc., 96, 3630 (1974)
- 2 3) J. S. Flier, E. Maratos-Flier, J. A. Pallotta, Nature, 279, 343 (1979)
- 2 4) C. Betzel, W. Saenger, B. E. Hingerty, G. M. Brown, J. Am. Chem. Soc., 106, 7545 (1984)
- 2 5) 藤原 隆二, 山崎 真利, 戸水 由貴子, 徳岡 良二, 富田 研一, 松尾 隆祐, 菅 宏, W. Saenger, 日化, 181 (1983)
- 2 6) K. Harata, Chem. Lett., 641 (1984)
- 2 7) M. L. Bender, M. Komiyama, "Cyclodextrin Chemistry" Springer Berlin (1977), p. 21
- 2 8) W. Saenger, Nature, 279, 343 (1979)
- 2 9) 北畑 寿美雄, 吉川 恵温, 岡田 茂孝, 澱粉科学, 25, 19 (1978)
- 3 0) I. Sanemasa, T. Mizoguchi, T. Deguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 57, 1358 (1984)
- 3 1) C. Moeder, T. Brien, R. Thompson, G. Bicker, J. Chromatogr. A, 736, 1 (1996)
- 3 2) T. Jira, A. Bunke, M. G. Schmid, G. Guebitz, J. Chromatogr. A, 761, 269 (1997)
- 3 3) 田伏 岩夫, 新海 英孝, ぶんせき, 33, 1624 (1985)

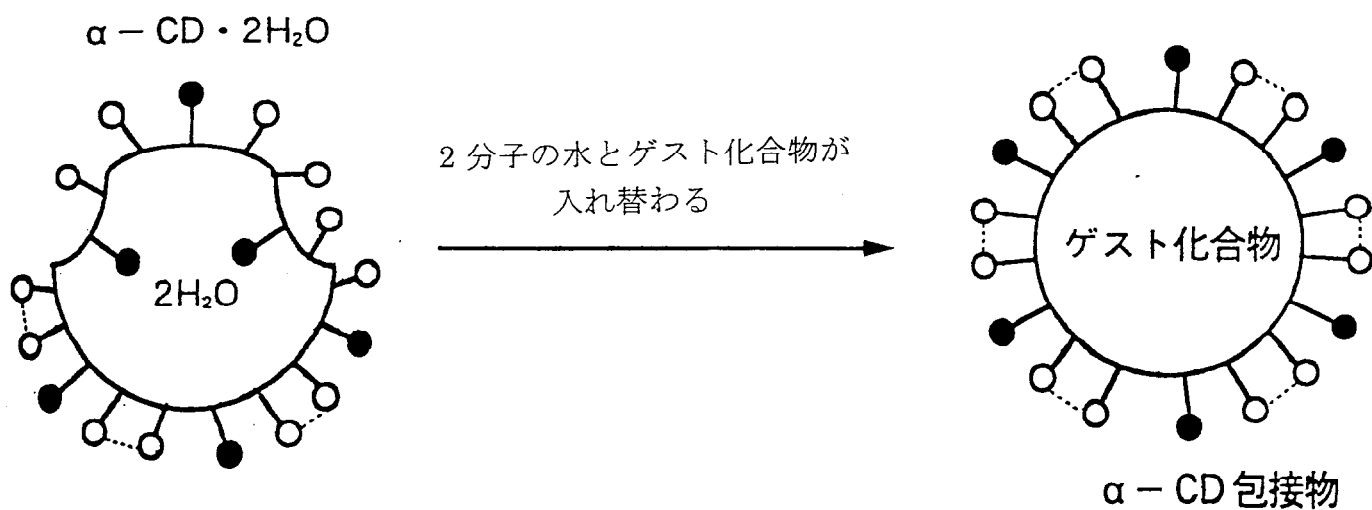
- 3 4) I. Jelnek, J. Dohnal, J. Nopek, E. S. Keulemansov, J. Chromatogr., 435, 496 (1988)
- 3 5) 上釜 兼人, フレグランスジャーナル, 63, 68 (1983)
- 3 6) 中村 隆, 高木 正一, 食品工業, 23, 81 (1982)
- 3 7) 和田 譲, 粉体と工業, 18, 34 (1986)
- 3 8) 岡田 実, 醸協, 84, 210 (1989)
- 3 9) Y. Tsuchiyama, K. Yamamoto, T. Asou, M. Okabe, Y. Yagi, R. Okamoto, J. Ferment. Bioeng., 71, 407 (1991)
- 4 0) 山本 出, フレグランスジャーナル, 63, 95 (1983)
- 4 1) 原 耕三, 化学装置, 31, 61 (1989)
- 4 2) 小田 恒郎, 小暮 靖夫, 原 耕三, 高久 肇, 奥 重機, フードケミカル, 3, 20 (1987)

第2章 シクロデキストリンの水の部分モル体積の測定

2. 1 緒 言

CDはグルコースがエーテル結合した環状化合物であり、CD分子内に多くの有機化合物を取り込んで包接物を形成する(1-5)。これら包接物は水溶液中で調製される場合と、ゲスト化合物とCDとを直接混合することにより調製される場合とがある。 α -CDを例として水溶液中で包接物が調製される場合、図 2-1 に示すごとく、CDは2分子の水をCD内に取り込み、変型した型となっている。その後、CDがゲスト化合物を取り込み、CD内の2分子の水を放出し、包接物が調製される。この結果はCDが有機化合物を包接する様子を経時的に観察したものではない。原田らが行なったX線回析法による α -CDの空洞内および空洞外の水分子の分析結果、また、 α -CDとヨウ素、メタノールおよび1-プロパノールの各包接物の同様な方法による結晶構造の解析結果より推論されたものである(6)。

そこで、本研究はCDに水が取り込まれる変化を経時的に観察後、CDと有機化合物の包接の過程を把握し、CDの包接に果たす水の役割を明らかにすることを目的とした。



$2\text{H}_2\text{O}$: 2分子の水がCD分子内に配位

○ : CDを構成しているグルコースの2位の水酸基と3位の水酸基

● : CDを構成しているグルコースの6位の水酸基

..... : 水素結合

図2-1 α -CDにゲスト化合物が取り込まれる機構

2. 2 実験

2. 2. 1 試料

α -CD、 β -CDおよび γ -CDは塩水港精糖（株）製を 110 °Cで 1 日間真空乾燥後、本CDをカールフィシャー法にて水分を測定し、水分が検出されないことでCDが無水状態であることを確認して実験に使用した。水はイオン交換樹脂で脱イオンした後、蒸留して使用した。溶媒は東京化成（株）製ドデカンで減圧蒸留して使用した。

2. 2. 2 水の部分モル体積の測定装置

水の部分モル体積の測定は図 2-2 に示す容器を用いて行った。本装置はサンプル液注入口が付いたパイレックスガラス製の容器と均一毛細管から成り、容器の容量は 15.5 ml のものを使用した。毛細管は内径 1.8 mm で高さ 20 cm のガラス管を用いた。注入口はシリコンゴム栓とフッ素ゴム板でシールし、注入試料の漏れ防止を施した。

2. 2. 3 水の部分モル体積の測定方法

容器内に所定量のCDを秤り込み、ドデカンで容器内を満たした。気泡の除去は 1 日間、真空ポンプで排気することにより行った。その後、毛細管を取り付け、本容器を 25.0 °Cの恒温槽に設置した。毛細管内の液面が安定した後、マイクロシリンジを用いて液面の高さを、毛細管に記した測定を開始する線まで調

整した。マイクロシリンジを用いて規定量の水を注入口より添加し、毛細管内の水面の高さが安定して一定になるのを待って、この線からの液面の高さを測定した。測定した水の体積増加量を水の注入モル数で除することで水の部分モル体積を算定した。なお、本装置に水とドデカンを設置、攪拌し、水の体積の減少がないことより、ドデカンは水に溶解しないことを確認した。

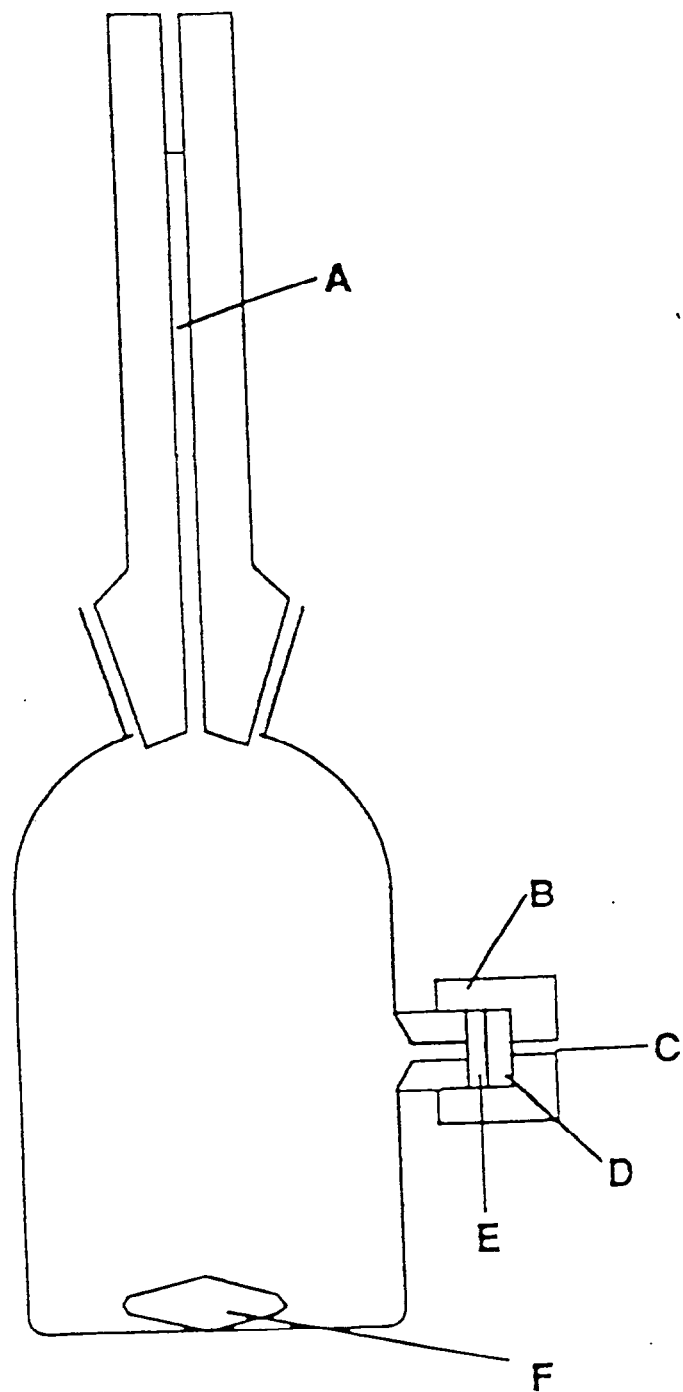


図 2-2 水の部分モル体積の測定容器

A : 毛細管 B : 金属金具 C : 注入口 D : シリコン樹脂
E : フッ素樹脂 F : 回転子

2. 3 結果および考察

CD内に水が先ず取り込まれて、その後、取り込まれた水と有機化合物とが置換されて包接が行われることを確認するため、有機溶媒中にCDを設置し、無水状態のCDを調製した。その後、水を少しずつ注入し、CDへの水の取り込みを調べた。なお、ゲスト化合物としては水に溶解せず、蒸発しにくいドデカンを用いた。

α -CDを用いた場合の注入した水の体積の変化を図 2-3 に示す。縦軸は水の体積変化、横軸は注入水のモル数をCDのモルで除した値(R)である。また、点線はCDが存在しないときの水の体積を示す。実験を開始した時のCDは無水状態であり、CDは空洞内に何も取り込まれていないため、空洞がつぶれた状態になっている。Rが10までは注入した水の量に比較して、体積変化量は小さい。さらに水を注入すると、注入量とほぼ同じ水の体積が測定された。Rが10までは注入された水がCDの内部に取り込まれるため、CDが膨張した分だけ水の体積は増加するが、この時の水の体積の増加量は実際に注入された水の量よりも少なく観察される。しかしながら図では水の増加量の変化が明確に表示されないため、水の増加量を、注入された水のモル数で除することで水の注入モル数当たりの変化を算定した。即ち、水の部分モル体積を算出し、それを縦軸に表示した。その結果を図 2-4 に示す。図において、縦軸は水の部分モル体積変化V、横軸はRである。R1はCD1 mol に対して水1 mol を注入した時の水の部分モル体積で2.8、R2は水2 mol の部分モル体積5.5、R3は水5.6 mol の部分モル体積9.8、Rgは水6.7 mol の部分モル体積11.9であった。このように、水の増加に伴う水の部分モル体積Vは段階的に4段階で増加が見られ、本部分モル体積におけるCDと注入した水の量との関係が得られた。

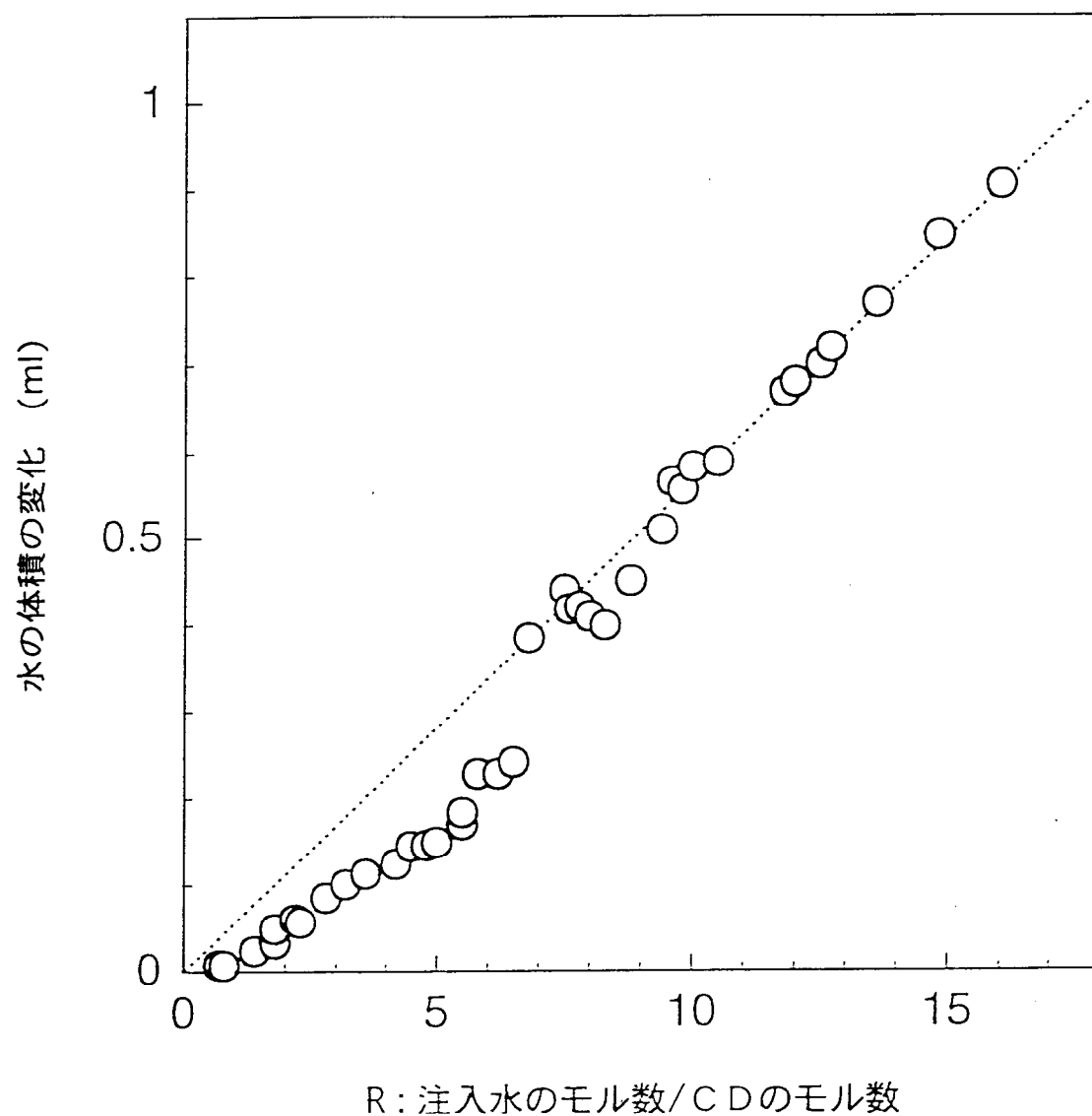


図 2-3 注入水による体積の変化

α -CD 3g にドデカン 15 ml を加え 25.0 °C の恒温槽に設置し、
マイクロシリンジで所定量の水を添加後、液面の高さを測定。

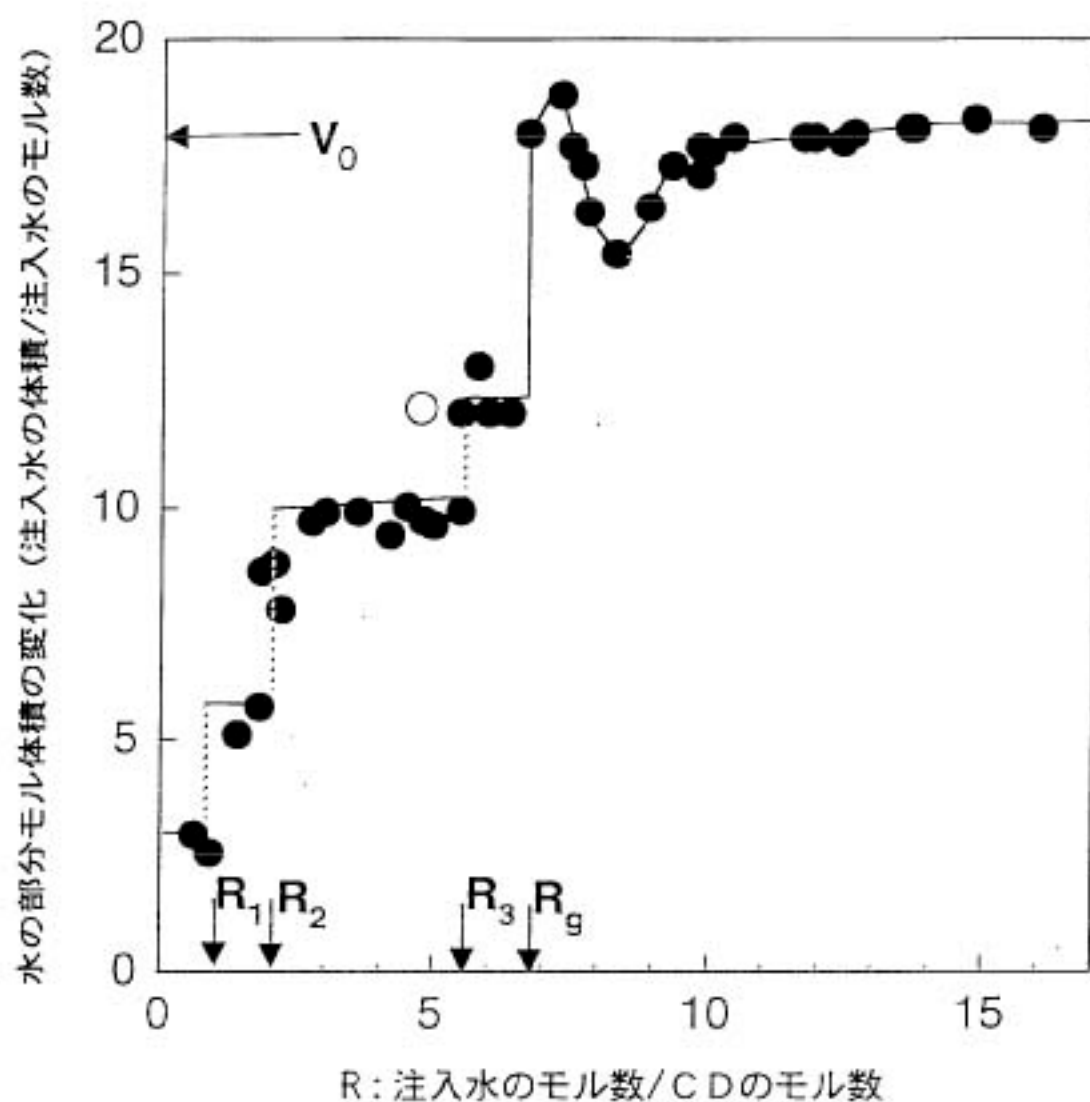


図2-4 水の部分モル体積の変化

α -CD 3g にドデカン 15 ml を加え 25.0 °C の恒温槽に設置し、
マイクロシリンジで所定量の水を添加後、液面の高さを測定。

○: 直鎖のデキストリンの水の部分モル体積

さらに、水を注入し、CDの溶解に必要な水の量になったときにCDが完全に水に溶解して、水のモル体積である 18.0 (7) の値が得られた。なおCDの包接は水溶液中で起こることより、CD内の水とドデカンが入れかわり、ドデカンのCD包接物が調製されることが想定される。

Manor らにより、CD水溶液から再結晶されたCDのX線測定では、 α -CD分子の空洞内の中央より 0.6 Å 離れたところに2分子の水が配位していることは既に報告されている(8-17)。本実験のR2はCD 1 mol に対して水 2mol を注入した状態であり、R2では2分子の水がCDに取り込まれ、R1ではCDに1分子の水が取り込まれていると推定される。

R3の時はR2より部分モル体積が増加している。ドデカン中ではCD分子とCD分子は各々のCDの水酸基が水素結合し、CD複合体の結晶構造を有していると予想される。R3では既にCD分子内に水が配位しているため、CD分子とCD分子の間へ水が配位していると考えられる。さらに、RgではR3より部分モル体積が増加している。これは、CD複合体の結晶構造のCD分子とCD分子との間には既に水が配位しているため、CD複合体を形成しているCD分子の外側に水が配位していると考えられる。

別途、CD分子外での水の配位を確認するため、環状でないぶどう糖を用いて同様の方法で実験を行った。その結果、R7で水の部分モル体積は 11.9 であり、これはCDの外側に水が配位している値とほぼ一致することより、R1およびR2はCD内に水が配位し、R3はCD分子とCD分子との間、RgはCD分子の外側に水が配位したものと考えられる。その後、水のモル体積である 18.0 になる前に、18.0 を超えるが、この状態はCD分子外に水が配位できなくなり、CD分子が水に溶解され始めた時である。この時、CDと水が混合したゲル状が観察され、CDが完全に水に溶解していないことが判る。次に、 β -CDを用

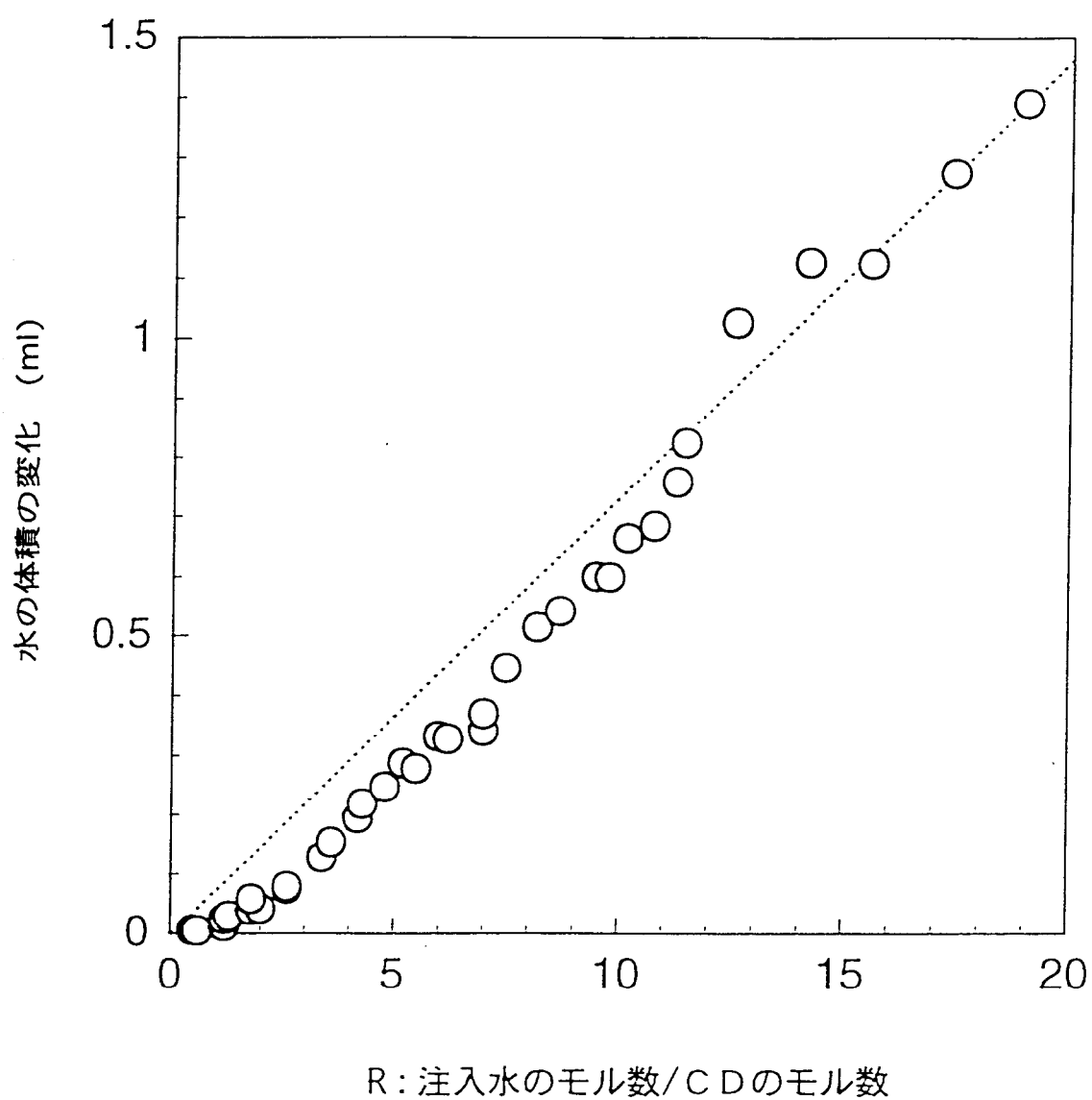


図 2-5 注入水による体積の変化

β -CD 3g にドデカン 15 ml を加え 25.0 °C の恒温槽に設置し、マイクロシリンジで所定量の水を添加後、液面の高さを測定。

いた場合の注入した水の体積の変化を図 2-5 に示す。その結果、R が 1 5 までは、実際の水の注入量より少ない値であり、その後はほぼ注入量と同じ値であった。 β -CD の水の部分モル体積変化を図 2-6 に示す。この結果、R 1 の水の部分モル体積 2.5、R 2 の部分モル体積 5.1、R 3 の部分モル体積 12.7、R_g の部分モル体積 15.3 であった。 α -CD と同様に R 1 と R 2 は水分子が CD 分子内に配位していると考えられる。R 3 は R 2 より部分モル体積が増加していることより、CD 分子と CD 分子の間に配位していると考えられる。さらに R_g では R 3 より部分モル体積が増加することより、R_g では CD 分子外に水が配位していると考えられる。この時の水の部分モル体積の値は、環状でないぶどう糖を用いた同様実験の結果とほぼ同じ値であった。

次に、 γ -CD を用いた場合の注入した水の体積の変化を図 2-7 に示す。その結果、R が 1 5 までは、実際の水の注入量より測定した水の量は少ない値であり、その後は水の注入量と測定した水の量がほぼ同じ値であった。水の部分モル体積 V の変化を図 2-8 に示す。この結果、R 3 の水の部分モル体積 13.8、R_g の水の部分モル体積 V は 16.7 であった。R 1 では 1 分子、R 2 では 2 分子の水が CD 内に配位していると考えられる。R 3 は R 2 より部分モル体積が増加していることより、CD 分子間に水が配位していると考えられる。さらに、R_g では R 3 より水の部分モル体積が増加していることより、CD 分子外に水が配位していると考えられる。この時の水の部分モル体積の値は、環状でないぶどう糖を用いた同様実験の結果とほぼ同じ値であった。

以上の部分モル体積の変化の結果を表 2-1 に示す。 α -CD、 β -CD、 γ -CD の各 CD ともその部分モル体積は R 1、R 2、R 3、R 4 の 4 段階で増加した。R 1 では α -CD で 2.8、 β -C で 2.5 および γ -CD で 2.4 であり CD の種類に関係なくほぼ同じであった。R 2 でも α -CD で 5.5、 β -CD で 5.1

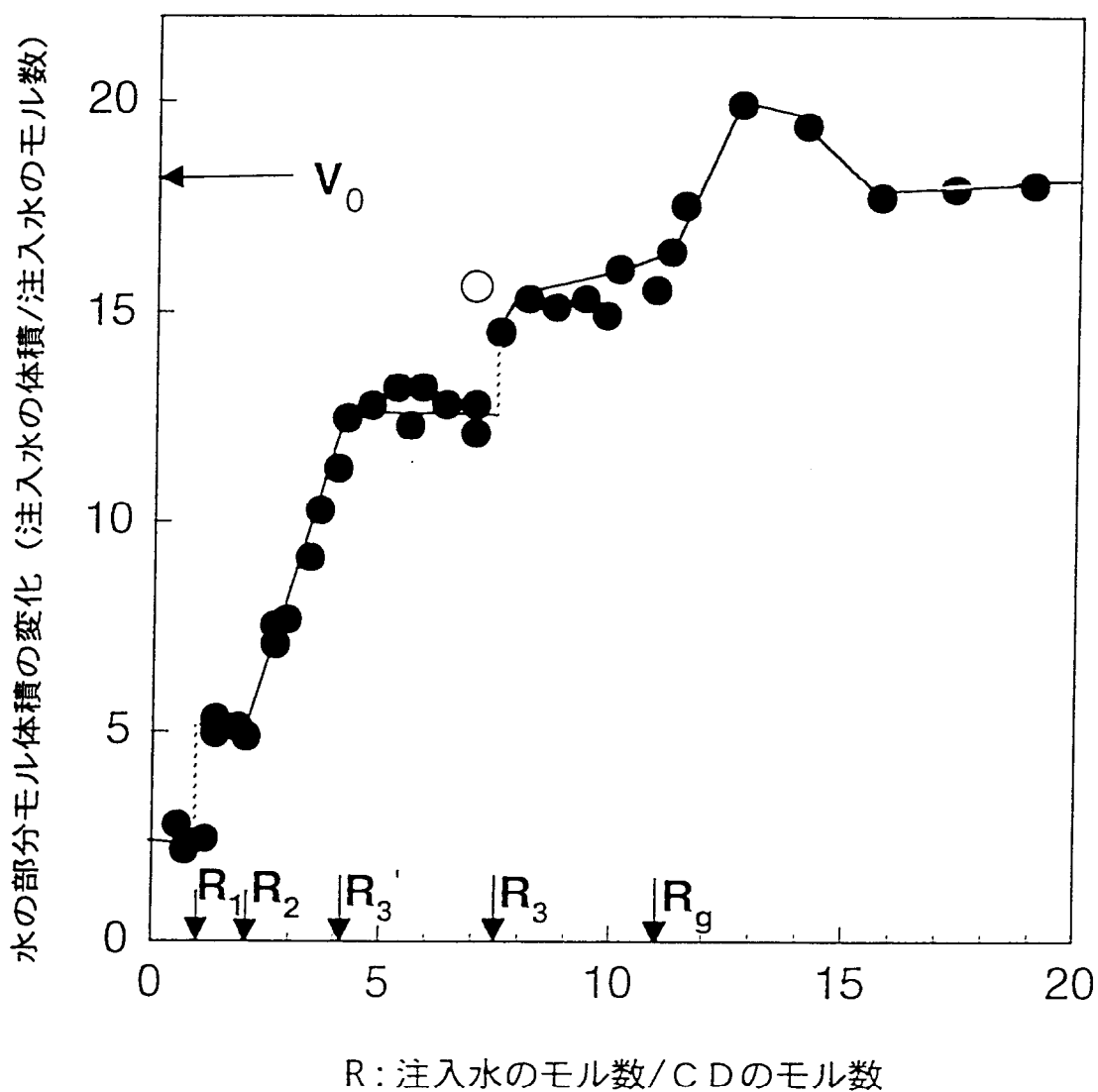


図2-6 水の部分モル体積の変化

β -CD 3 g にドデカン 15 ml を加え 25.0 °C の恒温槽に設置し、マイクロシリンジで所定量の水を添加後、液面の高さを測定。

○: 直鎖のデキストリンの水の部分モル体積

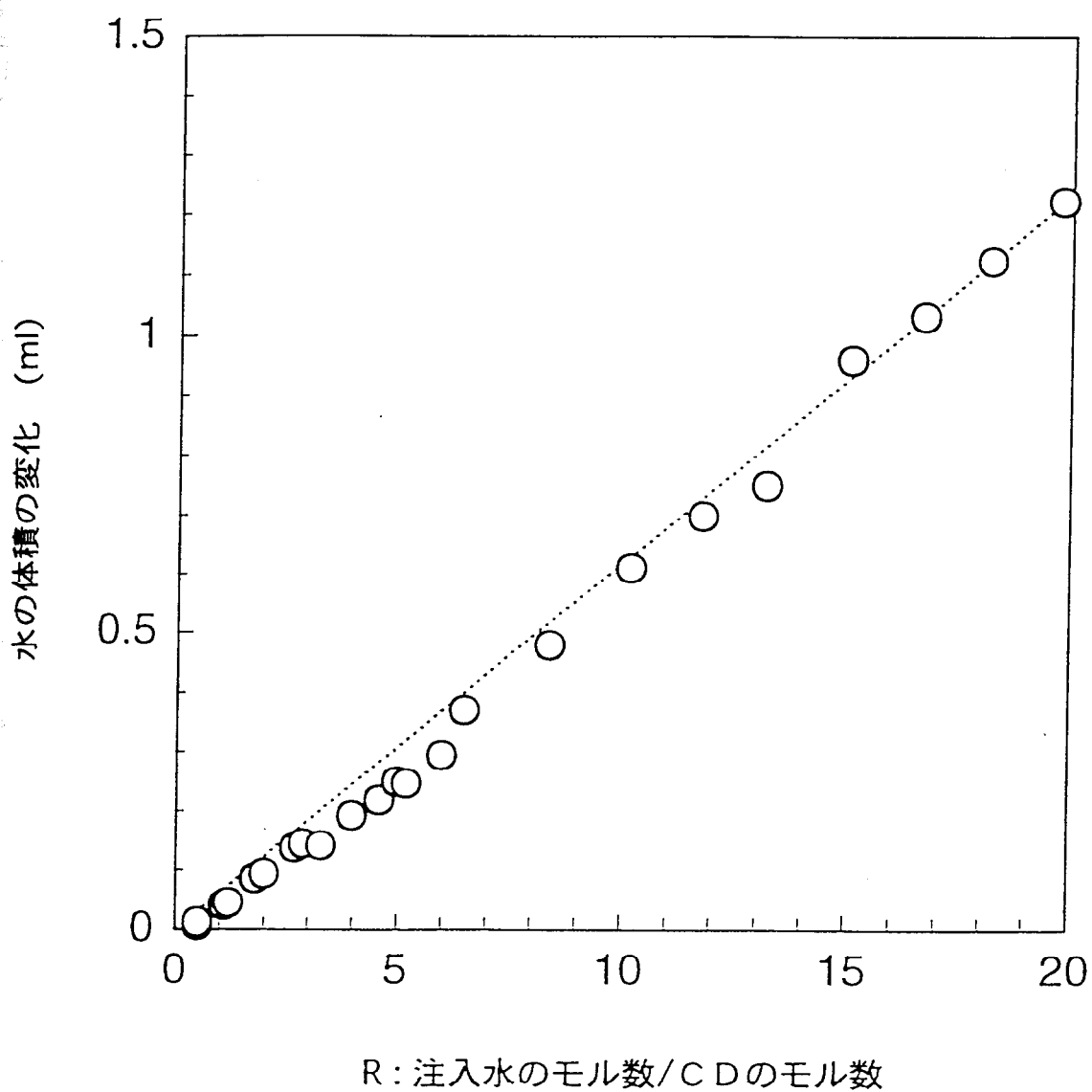


図 2-7 注入水による体積の変化

γ -CD 3g にドデカン 15 ml を加え 25.0 °C の恒温槽に設置し、
マイクロシリンジで所定量の水を添加後、液面の高さを測定。

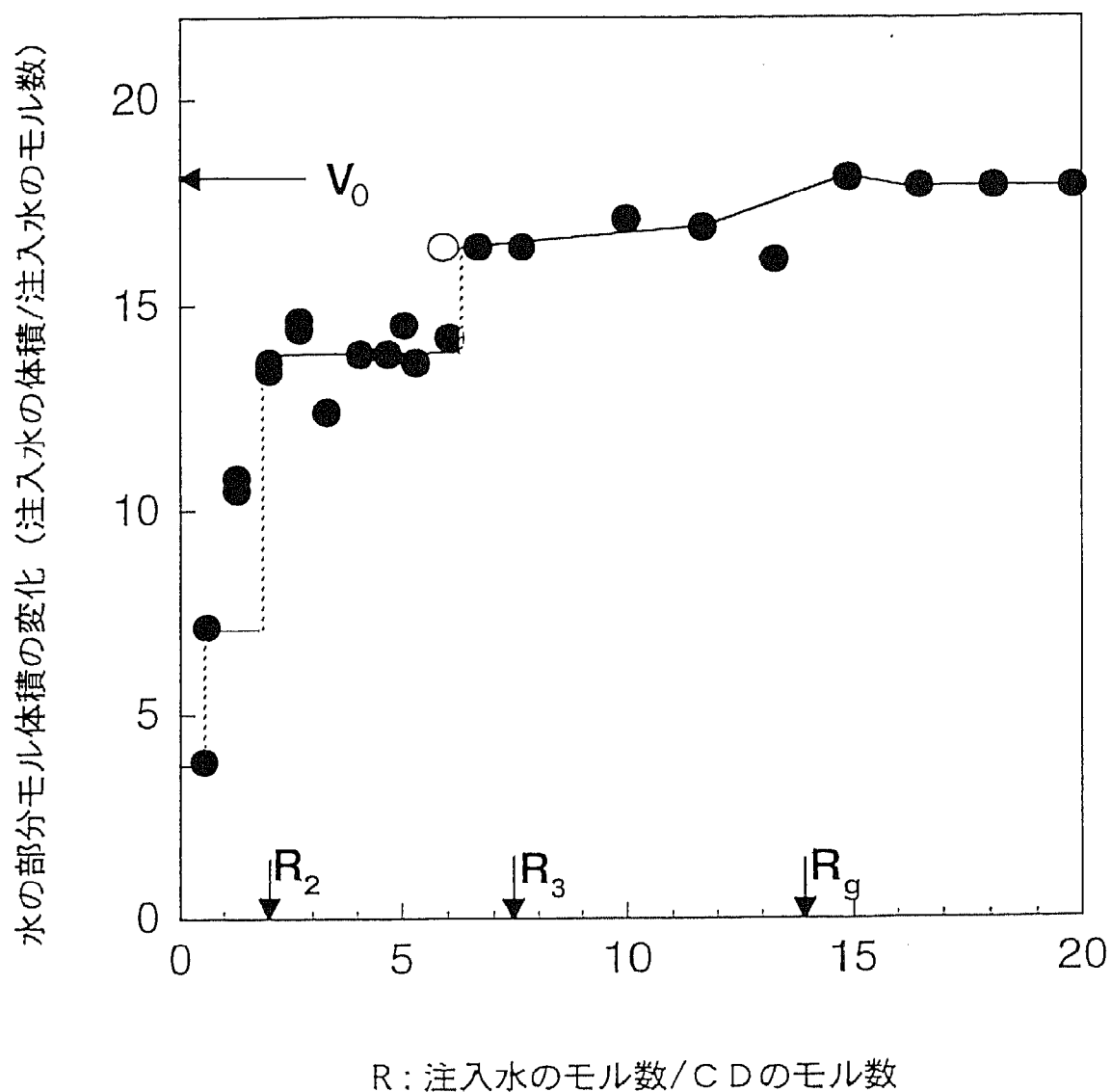


図 2-8 水の部分モル体積の変化

γ -CD 3 g にドデカン 15 ml を加え 25.0 °C の恒温槽に設置し、
マイクロシリンジで所定量の水を添加後、液面の高さを測定。

○ : 直鎖のデキストリンの水の部分モル体積

表 2 - 1 水の部分モル体積の変化

	R 1	R 2	R 3	R g
α -CD	2.8	5.5	9.8	11.9
β -CD	2.5	5.1	12.7	15.3
γ -CD	2.4	5.0	13.8	16.7

および γ -CDで 5.0 でありCDの種類に関係なくほぼ同じであった。これはCD内に水が取り込まれ時はCDの種類に関係なく、体積変化はあまり変わらないためである。しかしながら、微量ではあるが α -CD、 β -CD、 γ -CDの順に環が大きくなるため、値が少しずつ大きくなった。R3ではCD分子間に水が位置するため、水の部分モル体積はCDの構成単位であるグルコース数の増加に関係する。この結果、グルコースの増加にともない α -CDで9.8、 β -CDで12.7、 γ -CDで13.8と部分モル体積が増加した。RgもCDの外に水が配位しているため、CDの構成単位であるグルコース数に関係する。その結果、 α -CDで11.9、 β -CDで15.3、 γ -CDで16.7と水の部分モル体積が増加した。さらなる水の増加により、最終的には α -CD、 β -CD、 γ -CDにおいてCDの型に関係なく水の部分モル体積である18.0の値となった。

このようにドデカン中のCDの空洞はつぶれた状態であるが、水を加えるとCD内に取り込み、CDは膨張した状態となることが判った。さらに水を加えるとCDの周囲に水が配位し、CDは水に溶解する。CDが水に溶解後、CD内の水とドデカンが入れ替わり、CD包接物が調製される。このように、CDの包接は水溶液中で行なうのが最適であり、水の量もCD内に取り込まれる量とCDの周囲に配位する量のみが必要であり、CDの飽和溶液中で包接をおこなう必要はないことが判った。これらより、水の少ない状態で包接を行なうことで、包接時間および乾燥時間が短時間で効率よく包接物を調製できることが可能となった。

2. 4 まとめ

本研究は、CDの水の部分モル体積の変化を経時的に観測する方法で、CDのゲスト化合物の包接には水が重要であるという知見を得るために行った。

その結果、 α -CD、 β -CD、 γ -CDに対する水の部分モル体積は段階的に4段階で増加を示した。R1では α -CDおよび β -CDの分子内に1分子の水が配位し、R2では α -CDおよび β -CDで2分子の水がCD内に配位していることが明らかとなった。R3およびRgでは α -CD、 β -CDおよび γ -CDはCD分子外に水が配位していると思われる。さらに、水を注入することで、水の部分モル体積である18.0となり、その後、CD内の水とドデカンが入れ替わることでドデカンのCD包接が調製されることが想定された。

一方、 α -CD、 β -CDおよび γ -CD別の水の部分モル体積変化では、R1では α -CDが2.8、 β -CDが2.5でほぼ同じ値であった。R2では α -CDが5.5、 β -CDが5.1でほぼ同じ値であった。R3では α -CDが9.8、 β -CDが12.7および γ -CDが13.8であった。Rgでは α -CDが11.9、 β -CDが15.3および γ -CDが16.7であった。

この結果、R1およびR2ではCD内に水分子が取り込まれているために、水の部分モル体積はほぼ同じ値あるが、R3およびRgでは、水はCD分子外に配位しているため、 α -CD、 β -CD、 γ -CDとグルコース数が増加するに従って、水の部分モル体積が増加することが判った。

2. 5 引用文献

- 1) Y. Tsuchiyama, K. Yamamoto, T. Asou, M. Okabe, Y. Yagi, R. Okamoto,
J. Ferment. Bioeng., 71, 407 (1991)
- 2) F. Hamada, K. Ishikawa, Y. Akagawa, A. Ueno, J. Incl. Phenom. Mol. Recogn.
Chem., 25, 283 (1996)
- 3) T. J. Betts, J. Chromatogr. A., 724, 403 (1996)
- 4) 長 哲郎, 安斉 順一, 化学工業, 8, 25 (1982)
- 5) 小田 恒郎, 小暮 靖夫, 原 耕三, 高久 肇, 奥 重機, フードケミカル,
7, 20 (1987)
- 6) 原田 一明, 澱粉科学, 26, 198 (1979)
- 7) 日本化学会編, ” 化学便覧 (基礎編)”, 丸善(1966) p. 432
- 8) P. C. Manor, W. Saenger, J. Am. Chem. Soc., 96, 3630 (1974)
- 9) M. Manabe, T. Ito, H. Kawamura, T. Kinugasa, K. Watanabe,
H. Kagimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 2319 (1992)
- 10) Y. Nakai, K. Yamamoto, K. Terada, A. Kajima, I. Sasaki, Chem. Pharm.
Bull., 34, 2178 (1986)
- 11) R. J. Field, R. M. Noyes, Nature, 237, 392 (1972)
- 12) M. Manabe, S. Adachi, T. Watanabe, H. Kawamura, Agric. Biol. Chem., 53,
571 (1989)
- 13) W. Saenger, Nature, 279, 343 (1979)
- 14) C. Betzel, W. Saenger, B. E. Hingerty, G. M. Brown, J. Am. Chem. Soc., 106,
7545 (1984)

- 1 5) 藤原 隆二, 山崎 真利, 戸水 由貴子, 徳岡 良二, 富田 研一,
松尾 隆祐, 菅 宏, W. Saenger, 日化, 181 (1983)
- 1 6) 河野 健治, 仲井 由宣, 薬学雑誌, 105, 1071 (1985)
- 1 7) K. Harata, Chem. Lett., 641 (1984)

第3章 シクロデキストリン包接物からのゲスト化合物 の揮発評価

3. 1 緒言

CDは香りの保持や悪臭の消臭に用いられている(1-3)。特に、食品分野ではタマネギ、ニンニクおよび木実の香りの保持、化粧品分野では香り保持剤および保湿剤としてCDが用いられている。医薬品分野ではプロスタグランジンの安定化、ニトログリセリンの溶解性改善および各種医薬品の患部への薬剤の輸送剤として用いられている(4-8)。これらCD包接物を利用した素材の開発では、CDへのゲスト化合物の包接量およびゲスト化合物の揮発量の知見を得ることは重要である。Schurig らはCDに取り込まれた α -ピネン、1-エチル 2-メチルシクロヘキサンおよびn-ヘキサン-1,2 ジオールをガスクロマトグラフで分析を行なった(9)。また、Debowski らはCDに取り込まれたマンデル酸を液体クロマトグラフで分析を行った(10-13)。これらの分析は、まず、CD包接物中の有機化合物をソックスレーで抽出し、その後、抽出された有機化合物を分析し、CD包接物中の有機化合物量を算定する方法である。CD包接物からの有機化合物の揮発量も同様に、CD包接物から有機化合物を溶媒抽出し、本抽出物をガスクロマトグラフや液体クロマトグラフ等で分析を行っている。この方法は抽出工程を含むため作業が繁雑であり、作業工程が多くなるため実験誤差が発生する可能性が高くなる等の欠点がある。

近年、 ^1H -NMR法を用いて Thakkar らが水溶液中の β -CDとフェノバルビタールとのCD包接物の調製で、CDを構成しているグルコースの3位(以下

CDの何位と記述)のプロトンのNMRのケミカルシフトが高磁場へ移動することを報告している(14)。これ以来、 ^1H -NMR法はCD包接錯体の形成と安定化等の分析手段として広く利用されてきた(15-19)。

そこで、本研究では、ピリジンとベンズアルデヒドを取り上げ、両者のCD包接物からのこれらゲスト化合物の揮発に関する研究を行なった。ピリジンとベンズアルデヒドのCD包接物が水に溶解するため、CD包接物を直接用いて分析できる ^1H -NMR法を用いて行った。さらに、CD包接物の安定度定数を求めた。ピリジンの場合は ^1H -NMR法で短時間で測定できる濃度まで包接物が水に溶解するが、ベンズアルデヒドの場合は水に対する溶解度が低いため、 ^1H -NMR法では分析に長時間を要する。そこで、ベンズアルデヒドの場合は、低濃度で分析できる紫外線吸収スペクトル法で行なった。しかしながら、この方法は検量線を用いるため、実験操作が煩雑で、さらに実験誤差が発生する可能性が高いので、ゲスト化合物の揮発の定量は ^1H -NMR法で行った。使用するCDは包接物を多量に利用する等を考慮し、安価な α -CDと β -CDを用いた。ピリジンは揮発しやすいため、塗料、ゴム溶剤など溶剤として広く用いられているが、使用範囲が限定されており、揮発の研究が必要とされている。また、ベンズアルデヒドも揮発しやすいため、石鹸香料、香水等に広く応用されているが使用範囲が限定されており、揮発の研究が待たれているものである。

3. 2 実験

3. 2. 1 試料

CDは塩水港精糖（株）製 α -CD、 β -CDを75℃で24時間減圧乾燥して使用した。ピリジン、ベンズアルデヒドおよび安息香酸は市販品を用いた。

^1H -NMRの測定用溶媒は、ピリジンの場合、重水を用い、ベンズアルデヒドの場合、重水とジメチルスルホキシド- d_6 ($\text{DMSO-}d_6$) を用いた。

3. 2. 2 CDによるピリジンおよびベンズアルデヒドの取り込み

ピリジンのCD包接物の調製は80℃のCD水溶液を用いて行なったが、ピリジンの沸点が115℃で包接物調製温度に近くピリジンが揮発する可能性が高い。そこで、1 mol のCDに対するピリジンの包接理論量の1 mol より多い10 mol のピリジンを加えCD包接物の調製を行なった。本溶液を室温で放冷し、CD包接物を沈殿させた後、吸引ろ過によりろ別した。少量の冷蒸留水で洗浄して過剰のピリジンを除去した。また、ベンズアルデヒドのCD包接物の調製も80℃のCD水溶液を用いて行なったが、ベンズアルデヒドの沸点が180℃で包接物調製温度より高くベンズアルデヒドが揮発する可能性が低い。そのため、1 mol のCDに対するベンズアルデヒドの包接理論量の1 mol より少し多い1.4 mol のベンズアルデヒドを加え攪拌、室温で冷却後、吸引ろ過によりろ別し、調製した。

一方、水を用いずCDとピリジンを直接乳鉢で混練する混練法により、CD包接物を調製した。CD1 mol に対しピリジンを直接練り込むので、ピリジン2 mol

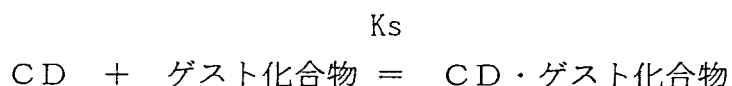
を乳鉢で充分混練し、室温で調製した。ベンズアルデヒドの場合にも同様の方法で調製した。

3. 2. 3 測定方法

^1H -NMRのケミカルシフトはバリアンVXR-200フーリエ変換NMR測定装置を用いて測定した。紫外線吸収スペクトルの測定には日立U-3210分光光度計を使用した。

3. 2. 4 ピリジンおよびベンズアルデヒドCD包接物の安定度定数

CDとゲスト化合物とが包接反応する下記式でピリジンのCD包接物の安定度定数 $K_s = ([\text{CD} \cdot \text{ゲスト化合物}] / [\text{CD}][\text{ゲスト化合物}])$ の算定を



^1H -NMR法で行った。内部標準としてアセトニトリルのメチル基の ^1H -NMRのピークを利用した。CDの0.1 mol 重水溶液1 mlをNMR測定管に入れ、これにピリジンを数 μl ずつシリンジで加え、測定を行った。芳香族がCDに包接された時、CDを構成しているグルコースの3位の ^1H -NMRのピークは、包接された芳香族環の環電流により遮蔽される。その結果、CDを構成しているグルコースの3位の ^1H -NMRのピークはこの遮蔽効果の影響で、ゲスト化合物を取り込まない場合に比較して、高磁場にシフトする(22)。またCDを構成しているグルコースの1位、2位および4位の ^1H -NMRのピークは高磁場

への移動は少ないことが知られている。そこで、CDを構成しているグルコースの3位の ^1H -NMRのピークを測定した。ピリジンの安定度定数は、ピリジンを所定量添加した時のピークの値を結ぶ曲線から最小二乗法で算出した理論式の係数（安定度定数）を求めた。上記安定度定数の式において、安定度定数はCD濃度が一定であるため、ピリジン濃度とピークとの関係となるため、傾きが安定度定数となる。この計算はDebowskiらの算定方式で求めた(10)。

一方、ベンズアルデヒドのCD包接物の安定度定数の算出は、CD包接物が低濃度では ^1H -NMRの測定が長時間かかるため、CD包接物が低濃度でも短時間で測定できる紫外線吸収スペクトル法を用いた(20-21)。ベンズアルデヒド水溶液(2×10^{-4} mol)と所定濃度のCD水溶液を混合し、25℃で、ベンズアルデヒドの350 nmの吸光度を測定した。CD水溶液を混合していくと溶液中のベンズアルデヒドがCDに包接されるため、吸光度が減少する。ベンズアルデヒドの安定度定数はピリジンと同様にして求めた。

3. 2. 5 ピリジンCD化合物からのピリジンの揮発量の測定

ピリジンCD包接物の揮発は、本包接物を室温に放置後、一定時間ごとに、 ^1H -NMRを測定し、CDのプロトンの総積分値とピリジンのプロトンの総積分値の比率を求めることで行った。上記で調製したピリジンの α -CD包接物500 mgを100 mlのビーカーに入れ、室温で放置後、一定時間ごとに約10 mg本包接物を取り出して、0.6 mlの重水に溶解し、 ^1H -NMRを測定した。室温でピリジンの放出が一定となった後、75℃に加温放置し、一定時間ごとに包接物を約10 mg取り出して、0.6 mlの重水に溶解後、上記方法で ^1H -NMRを測定し、ゲストとCDの積分値の比率を計算した。その後、100℃に加温放置し、

一定時間ごとに上記方法にて ^1H -NMRを測定し、ゲストとCDの積分値の比率を算出した。ピリジンと β -CD包接物の場合も、同様の方法で分析を行った。混練法で調製したピリジンと α -CD包接物、 β -CD包接物についても、同様の方法で分析を行った。

3. 2. 6 ベンズアルデヒドCD包接物からのベンズアルデヒド揮発量の測定

上記で調製したベンズアルデヒドの α -CD包接物 500 mg を 100 ml のビーカーに入れ、室温で放置後、一定時間ごとに約 10 mg 取り出して 0.6 ml のDMSO- d_6 を加え、 ^1H -NMRを測定した。内部標準として、溶媒に使用したDMSO- d_6 のメチル基のケミカルシフトを利用し、上記方法にてベンズアルデヒドとCDの積分値の比率を算出した。また、ベンズアルデヒドと β -CD包接物を用いて、同様に分析を行い、ベンズアルデヒドとCDの積分値の比率を算出した。

混練法で調製したベンズアルデヒドとCDの包接物も上記と同様の方法で ^1H -NMRを測定し、ベンズアルデヒドとCDの積分値の比率を算出した。

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 ^1H -NMR法によるピリジンおよびベンズアルデヒドのCD包接物の測定

ピリジン包接物からの、ピリジンの揮発量を測定するために、ピリジンのCD包接物を重水に溶解した時の ^1H -NMRのチャートを図 3-1 に示す。ピリジンのピークは ^1H -NMRにおいて 7.3 ppm 以上にあり、 α -CDのピークは 3.4 ppm-5.0 ppm にある。一方、ベンズアルデヒド包接物からの、ベンズアルデヒドの揮発量を測定するために、ベンズアルデヒドのCD包接物は重水への溶解度が低いので、DMSO- d_6 を加え測定した。その ^1H -NMRのチャートを図 3-2 に示す。ベンズアルデヒドのピークは ^1H -NMRにおいて 7.4 ppm 以上であり、 β -CDのピークは 3.4 ppm-5.0 ppm である。このように、CDとピリジンのピークは重なることがなく、また、ベンズアルデヒドにおいても同様であることが判った。

3. 3. 2 ^1H -NMR法によるピリジンの安定度定数の算定

ピリジンの安定度定数の算定をおこなうために、ピリジン濃度変化に伴う、 α -CDの3位の ^1H -NMRのチャートを図 3-3 に示し、図 3-4 に ^1H -NMRのチャートを示す。ピリジン無添加の時のCD分子内の3位の ^1H -NMRのピークは 3.92 ppm であるが、ピリジンを添加すると、3.73 ppm (ピリジン量 10^{-1}mol)、3.70 ppm (ピリジン量 10^{-2}mol)、3.68 ppm (ピリジン量 10^{-3}mol)と ^1H -NMRのケミカルシフトの変化が観測された。ピリジンの添加量が増加す

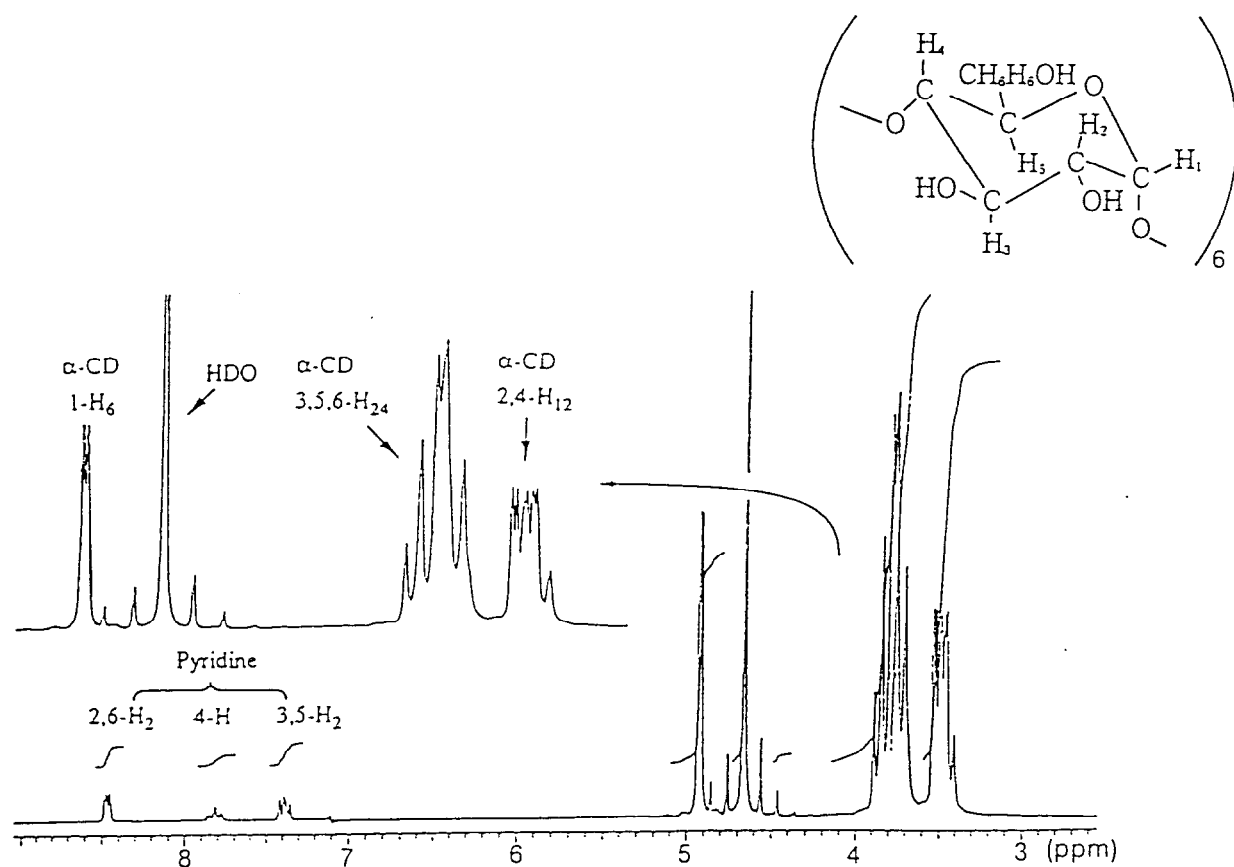


図3-1 ピリジンの α -CD包接物 ^1H -NMRのチャート

ピリジンの α -CD包接物 10mg を取り出し、0.6ml の重水に溶解後測定。

右上図のグルコースの数字はプロトンの位置を示す。また、チャートでの数字は各位置のプロトンにおける積分値を示す。

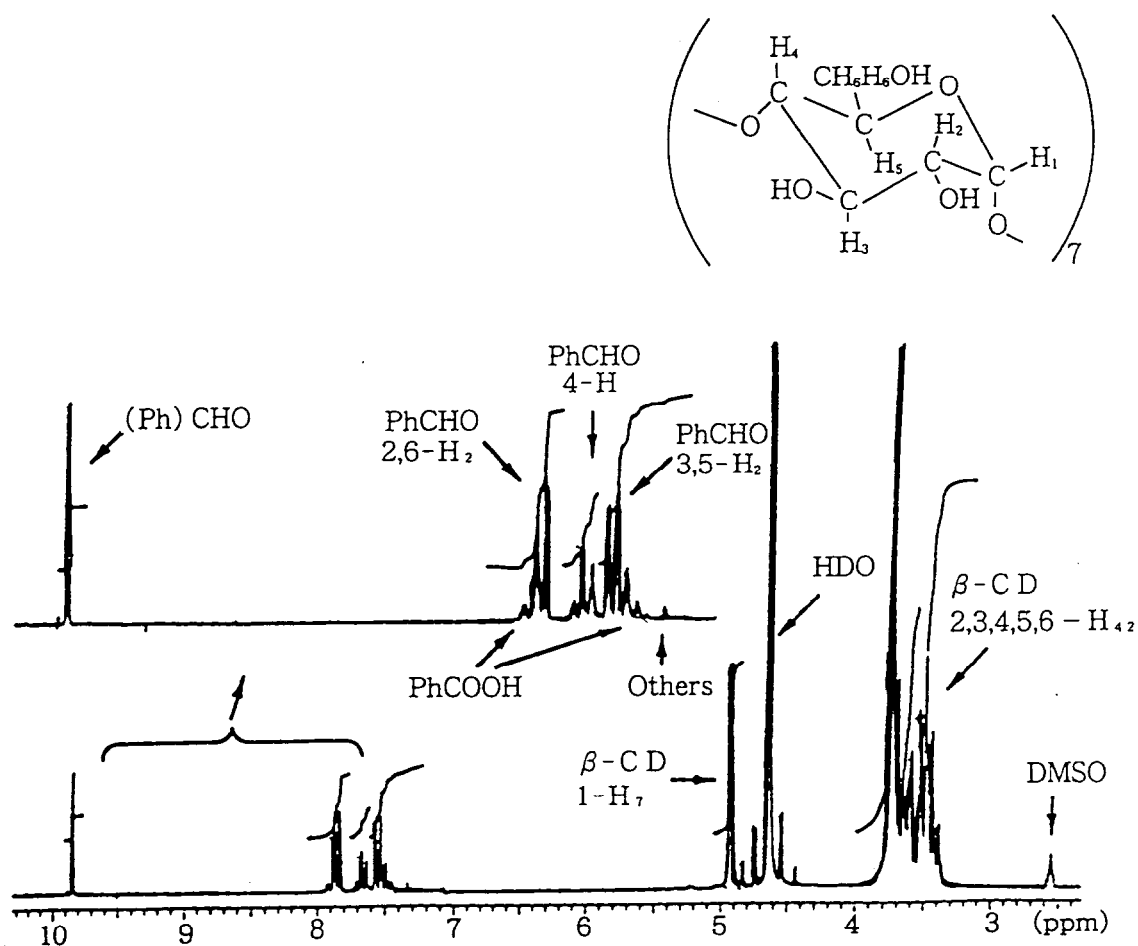


図3-2 ベンズアルデヒド β -CD包接物の ^1H -NMRのチャート

ベンズアルデヒドの β -CD包接物 10 mg を取り出し、0.6 ml の重水にジメチルスルホキシド- d_6 を加えて測定。

右上図のグルコースの数字はプロトンの位置を示す。また、チャートでの数字は各位置のプロトンにおける積分値を示す。

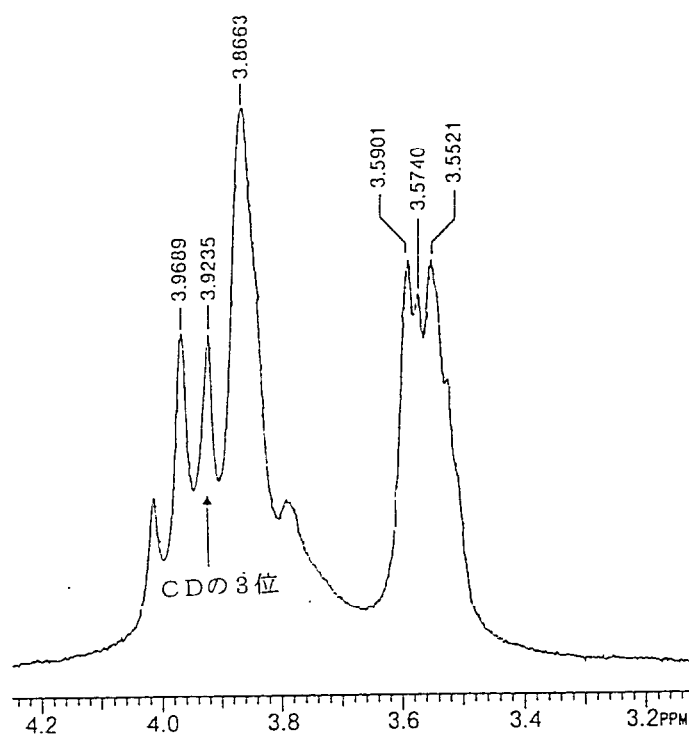
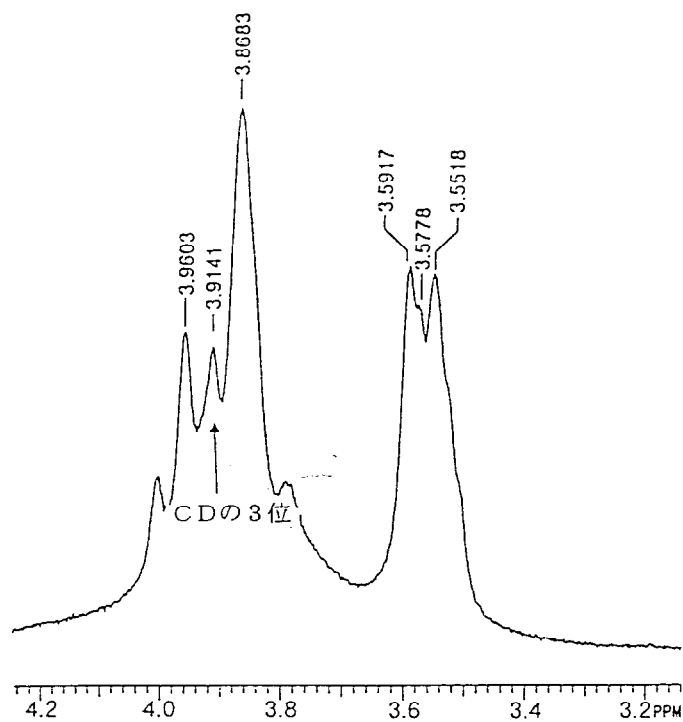


図3-3 ピリジン濃度変化に伴う α -CD包接物の ^1H -NMRのチャート

α -CDの0.1 mol 重水溶液1 ml にピリジンを数 μl 加え、
CD3位の ^1H -NMRのケミカルシフトを測定。

上段： α -CD単体 下段：CD溶液にピリジン $0.1 \times 10^{-4} \text{mol}$ を添加

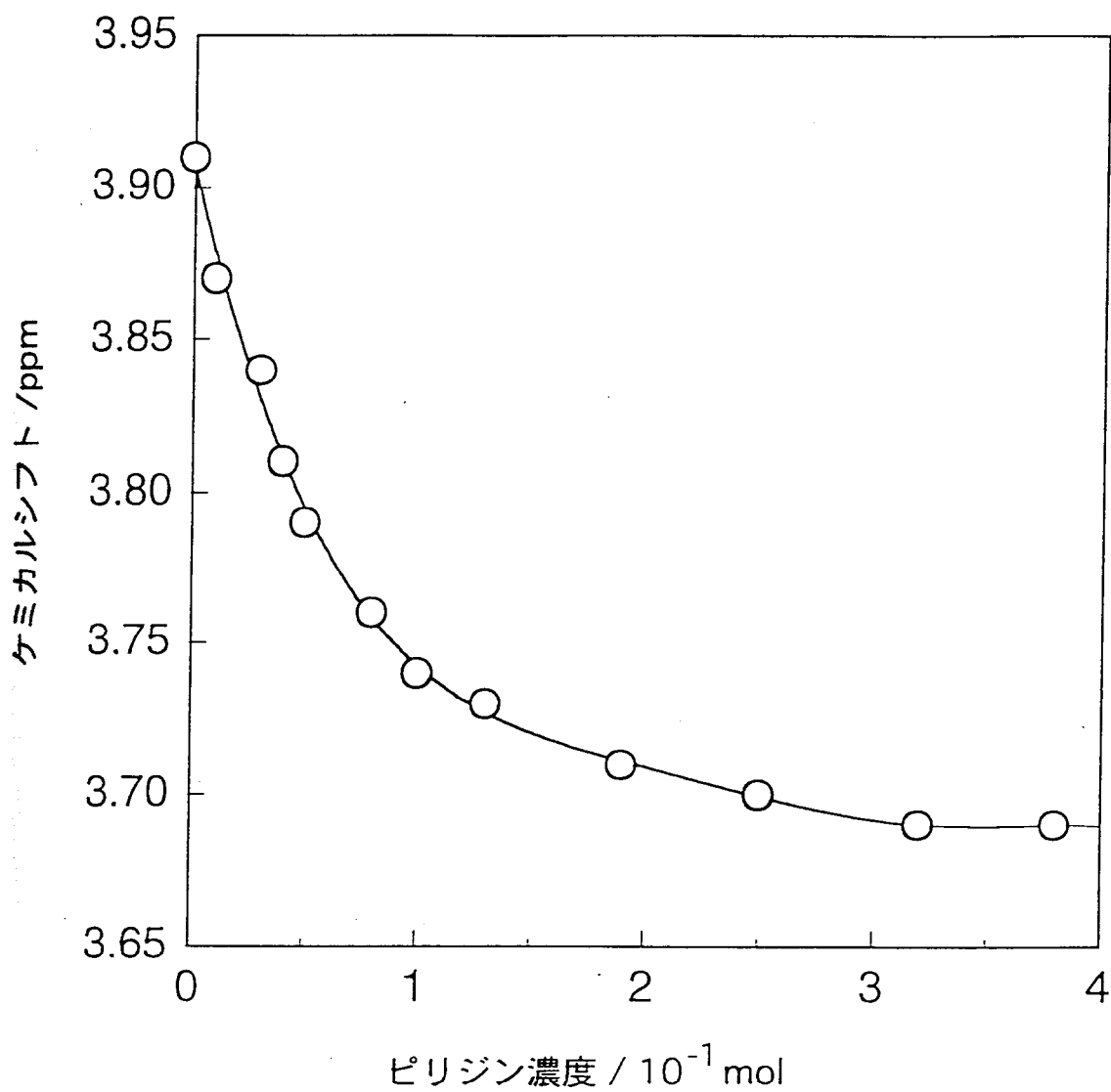


図3-4 ピリジン濃度変化に伴う α -CD包接物の ^1H -NMRのピークの変化
 α -CDの0.1 mol 重水溶液1 ml にピリジンを数 μl 加え、
CD3位の ^1H -NMRのピークを測定。

ると、 ^1H -NMRのピークが高磁場へ移動することが判り、ピリジンを 10^{-2}mol 添加以降、 ^1H -NMRのピークが高磁場へ移動しなくなった。ピリジン濃度の変化による β -CDの3位の ^1H -NMRのケミカルシフトの変化を図 3-5 に示す。 α -CDと同様にピリジンの添加量が増加すれば吸収が高磁場へ移動することが判り、ピリジンを 10^{-1}mol 添加以降、 ^1H -NMRのピークが高磁場へ移動しなくなった。

3.3.3 紫外吸収スペクトル法によるベンズアルデヒドの安定度定数の算定

ベンズアルデヒドのCD包接物が低濃度の時は ^1H -NMR法では分析時間が長時間となるため、低濃度でも短時間で分析できる紫外吸収スペクトル法でベンズアルデヒドの安定度定数を算定した。しかしながら、紫外吸収スペクトル法は検量線を用いた分析となるため、実験操作が煩雑なので、ゲスト化合物の揮発量の定量には直接揮発量が分析できる ^1H -NMR法で行った。紫外吸収スペクトル法による α -CD濃度の変化に伴う、ベンズアルデヒドの吸光度の変化を図 3-6 に示し、図 3-7 に α -CD濃度の増加に伴う吸光度の変化を示した。 α -CD無添加の時の吸光度は 1.36 であるが、 α -CDを添加した場合、1.31(α -CD濃度 10^{-3}mol)、1.28(α -CD濃度 $2 \times 10^{-3}\text{mol}$)、1.26(α -CD濃度 $4 \times 10^{-3}\text{mol}$)の吸収が観測された。 α -CD添加量が増加することで吸収が減少するが、 α -CD濃度 $4 \times 10^{-3}\text{mol}$ 以後、吸光度が減少しない。次に、ベンズアルデヒド濃度の変化に伴う、 β -CD包接物の吸光度の変化を図 3-8 に示す。 α -CDと同様に β -CD添加量が増加することで、ベンズアルデヒドがCDに包接されるため、吸光度が減少するが、 β -CD濃度 $4 \times 10^{-3}\text{mol}$ 以後、吸光

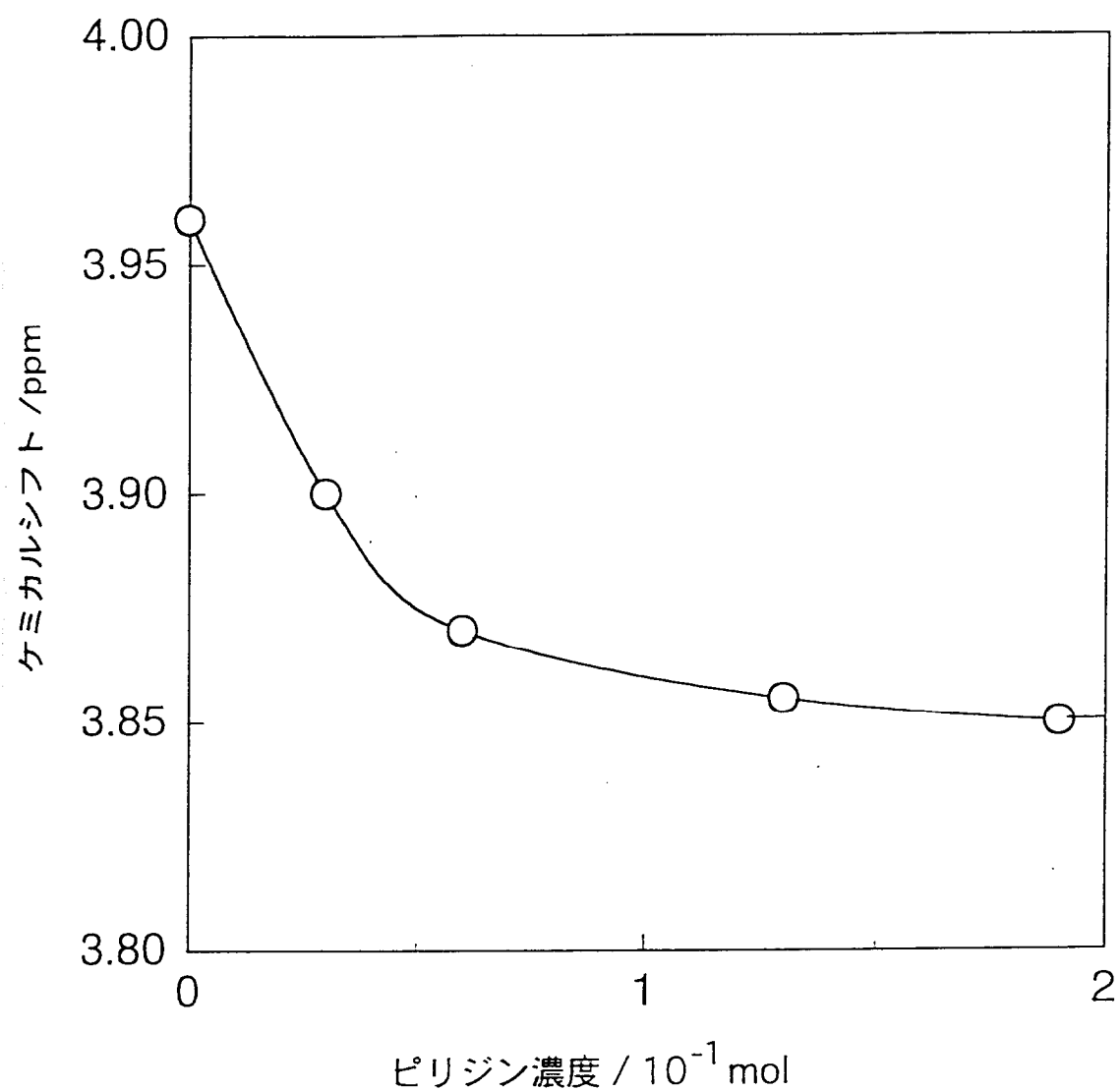


図3-5 ピリジン濃度変化に伴う β -CD包接物の ^1H -NMRのピークの変化

β -CDの0.1 mol 重水溶液1 ml にピリジンを数 μl ずつ加え、CD3位の ^1H -NMRのピークを測定。

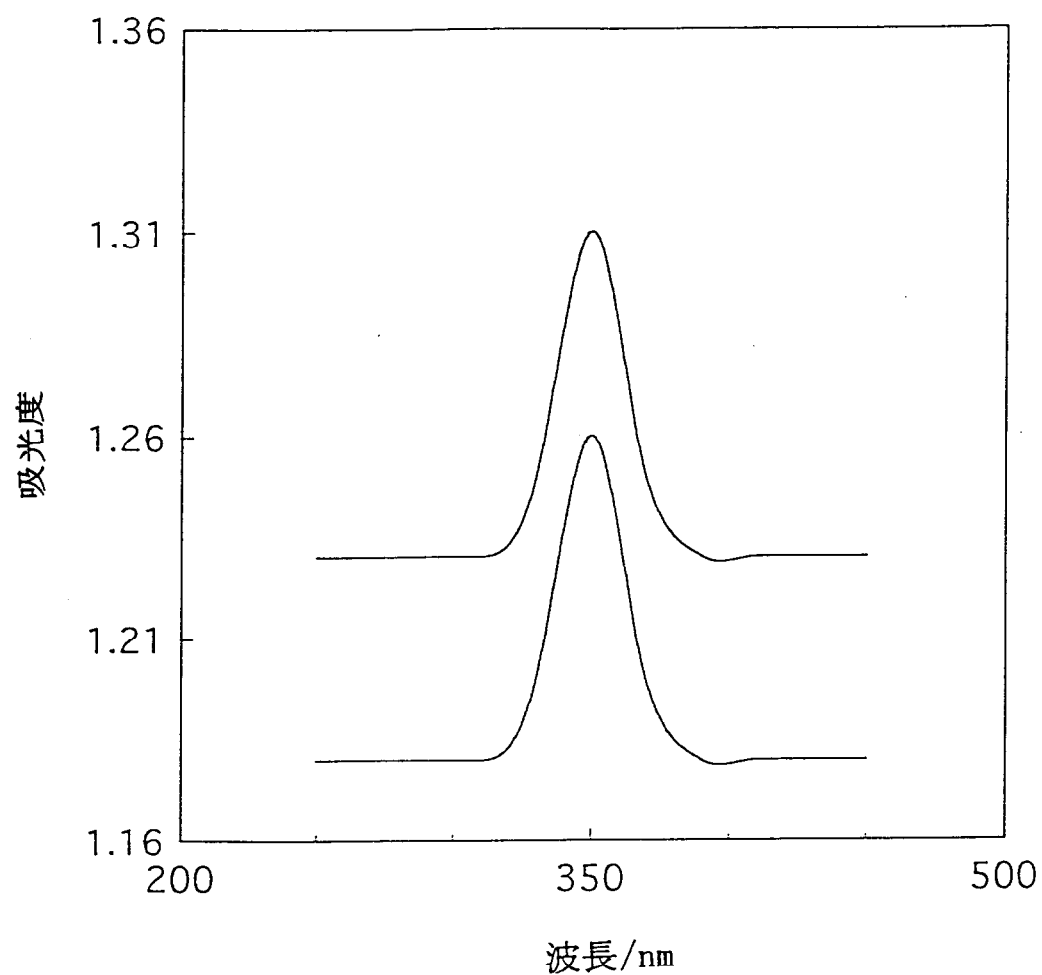


図 3-6 $\alpha\text{-CD}$ 濃度変化に伴うベンズアルデヒドの吸光度

$2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ のベンズアルデヒド水溶液に $\alpha\text{-CD}$ 水溶液を 2 ml ずつ混合し、吸光度を測定。

上段 : CD 濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 下段 : CD 濃度 $2 \times 10^{-3} \text{ mol}$

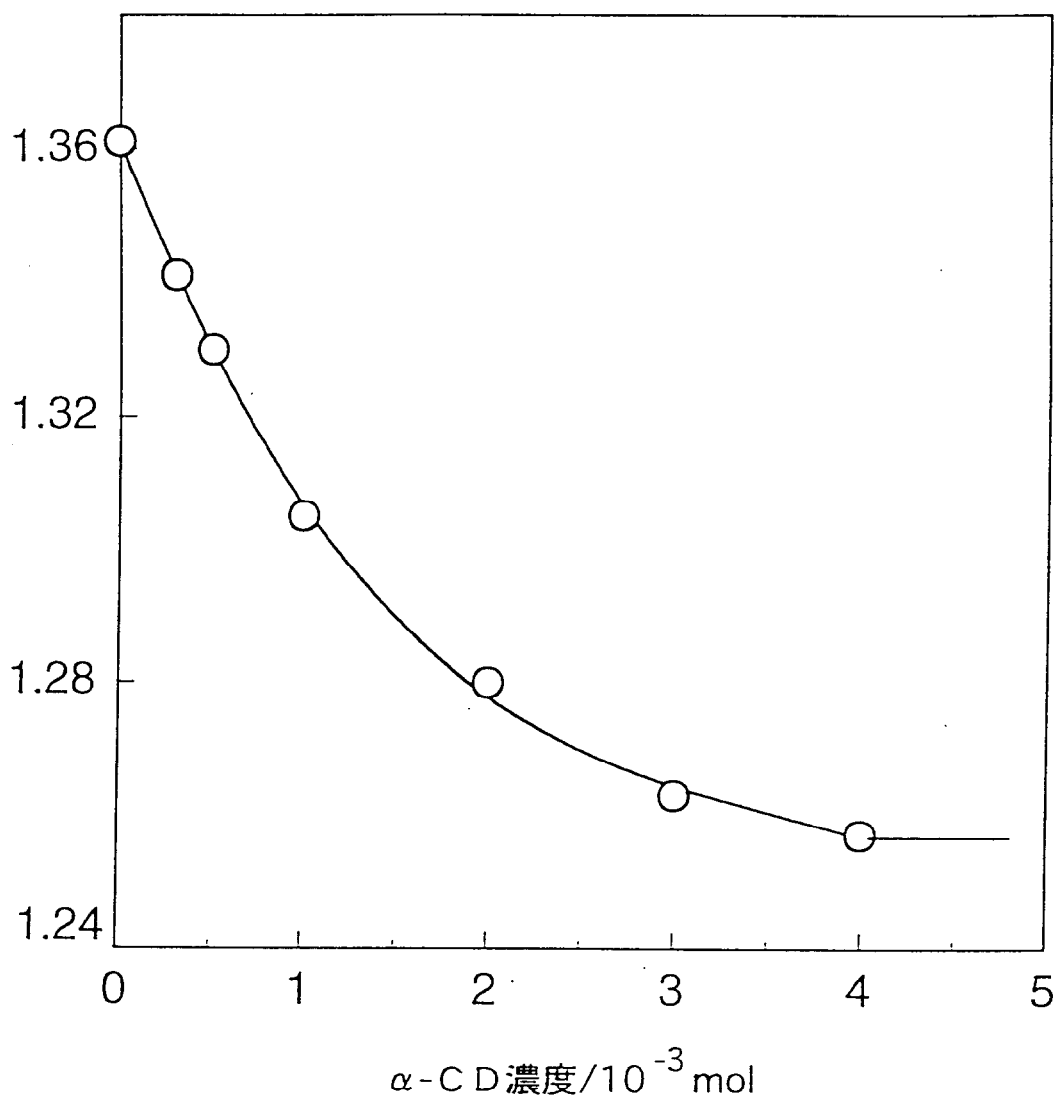


図 3-7 α -CD濃度変化に伴うベンズアルデヒドの吸光度

2×10^{-4} mol のベンズアルデヒド水溶液に α -CD水溶液を 2 ml ずつ
混合し、吸光度を測定。

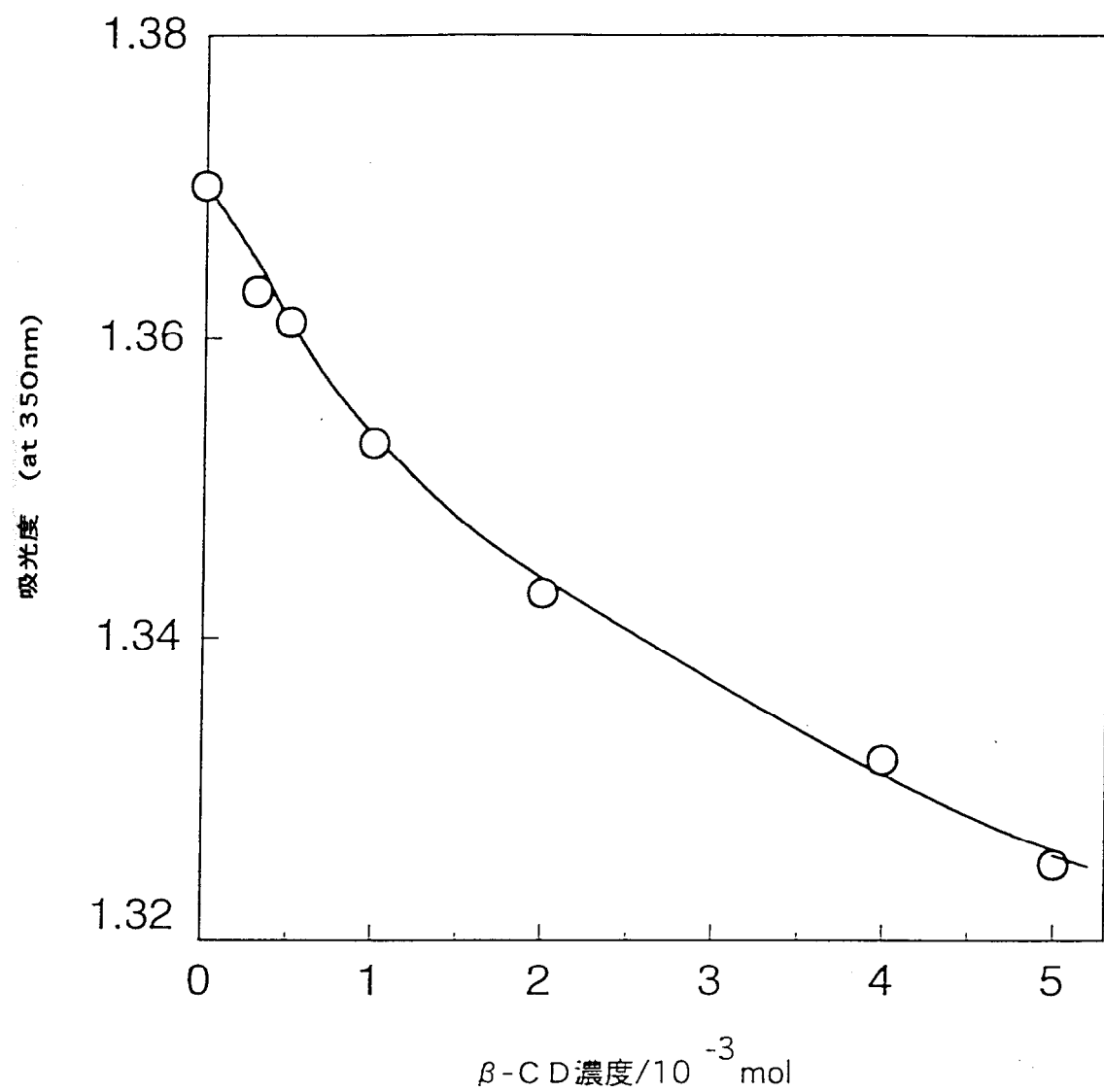


図 3-8 β -CD 濃度変化に伴うベンズアルデヒドの吸光度

2×10^{-4} mol のベンズアルデヒド水溶液に β -CD 水溶液を 2 ml ずつ混合し、吸光度を測定。

度が減少しない。

3. 3. 4 ピリジンおよびベンズアルデヒドの安定度定数の算定

ピリジンのCD包接物は水に溶解するため、重水を用いて $^1\text{H-NMR}$ 法で吸収を測定し安定度定数を算定した。ベンズアルデヒドのCD包接物は水に溶解しずらく、低濃度の分析は長時間かかるため、低濃度で短時間で分析できる紫外吸収スペクトル法で吸収を測定し、安定度定数を算出した。その結果を表 3-1 に示す。ピリジンに対するCDの安定度定数 ($[\text{CD} \cdot \text{ゲスト}] / [\text{CD}][\text{ゲスト}]$) は α -CDは 20、 β -CDは 38 であり、 β -CDの方が α -CDに対して安定度が高いことが判った。ベンズアルデヒドにおいては、 α -CDは 52、 β -CDは 238 であり、 β -CDの方が α -CDに対して安定度が高いことが判った。これは、ピリジンおよびベンズアルデヒドの分子形状が α -CDの分子の大きさに比較し、 β -CDの分子の大きさに適合しているため、CD内に深く取り込まれているためと思われる。また、ベンズアルデヒドの方がピリジンに比較して、 α -CDおよび β -CDとも安定度定数が高いのはベンズアルデヒドは不対電子対が 2 組あるが、ピリジンは不対電子対が 1 組しかないため、ベンズアルデヒドの方がCDの水素と結合しやすいため、安定度定数が高いと考えられる。

3. 3. 5 ピリジンCD包接物の加温によるピリジン揮発量の測定

ピリジンの揮発量 (ピリジン mol/CD mol) はピリジンの 4 位のプロトンの積分値とCDのグルコースの 1 位のプロトンの積分値の比で算出した。(図 3-9)。

表 3-1 ピリジン包接物およびベンズアルデヒド包接物の安定度定数

シクロデキストリン		安定度定数 $K(M^{-1})$
ピリジン	α -CD	20 ± 1
	β -CD	38 ± 2
ベンズアルデヒド	α -CD	52 ± 3
	β -CD	238 ± 34

CDの 0.1 mol 重水溶液 1 ml と内部標準のアセトニトリルをNMR測定管 に入れ、これにピリジンを数 μ l ずつシリンジで加え、CDの内側にある 3 位の ^1H -NMRのケミカルシフトの測定。 2×10^{-4} mol のベンズアルデヒド水溶液と β -CD水溶液を 2 ml ずつ混合し、25 $^{\circ}C$ で、ベンズアルデヒドの 350 nm の吸光度を測定。

その結果、試料調製後にピリジンのモル比が 1.0 を超えているが、 $^1\text{H-NMR}$ の測定に必要な時間に比較して、ゲスト化合物の CD への出入りが非常に早い ため、ピリジンが CD 空洞外に位置しているか、CD 空洞内に取り込まれているかを区別することは不可能であった。しかし、1.0 まで急激にモル比が減少することより CD 空洞外に過剰のピリジンが付着していると考えられる。室温では 13 日目で 0.80 でほぼ一定値となったため、75 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、ピリジンの揮発を行った。その結果、0.60 であった。その後、ピリジンの揮発が認められないため、100 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した結果 33 日目に 0.35 まで減少した。

一方、直鎖のデキストリンを用いた同様実験では、3 日目で 0.35 まで急激に減少した。

これらより、 $^1\text{H-NMR}$ を用いることで、ピリジンの CD に包接物から、ピリジンの揮発が測定できることが判った。

同様に調製した β -CD 包接物の加温によるピリジンの揮発結果を図 3-10 に示す。その結果、 α -CD と同様に、試料調製後にピリジンのモル比が 1.0 を超えているが、ピリジンが CD 空洞外に位置しているか、CD 空洞内に取り込まれているかを区別することは不可能であった。しかし、1.0 まで急激にモル比が減少することより CD 空洞外に過剰のピリジンが付着していると考えられる。室温で 0.90、75 $^{\circ}\text{C}$ の加温時にピリジンの揮発が見られないため、100 $^{\circ}\text{C}$ 加温した 33 日目に 0.30 であった。5 日目-25 日目において、ピリジンの揮発は β -CD の方が、 α -CD に比較して少なかったが、これらより、安定度定数が高い β -CD 包接物の方が α -CD よりも揮発しづらいことが判った。直鎖のデキストリンを用いた同様実験では、6 日目で 0.55 まで急激に減少した。

また、図 3-9 で実験開始時に CD とピリジンのモル比率が 1.00 以上あるのは、CD 包接物の表面に付着したピリジンが存在しているためと思われる。図 3-10

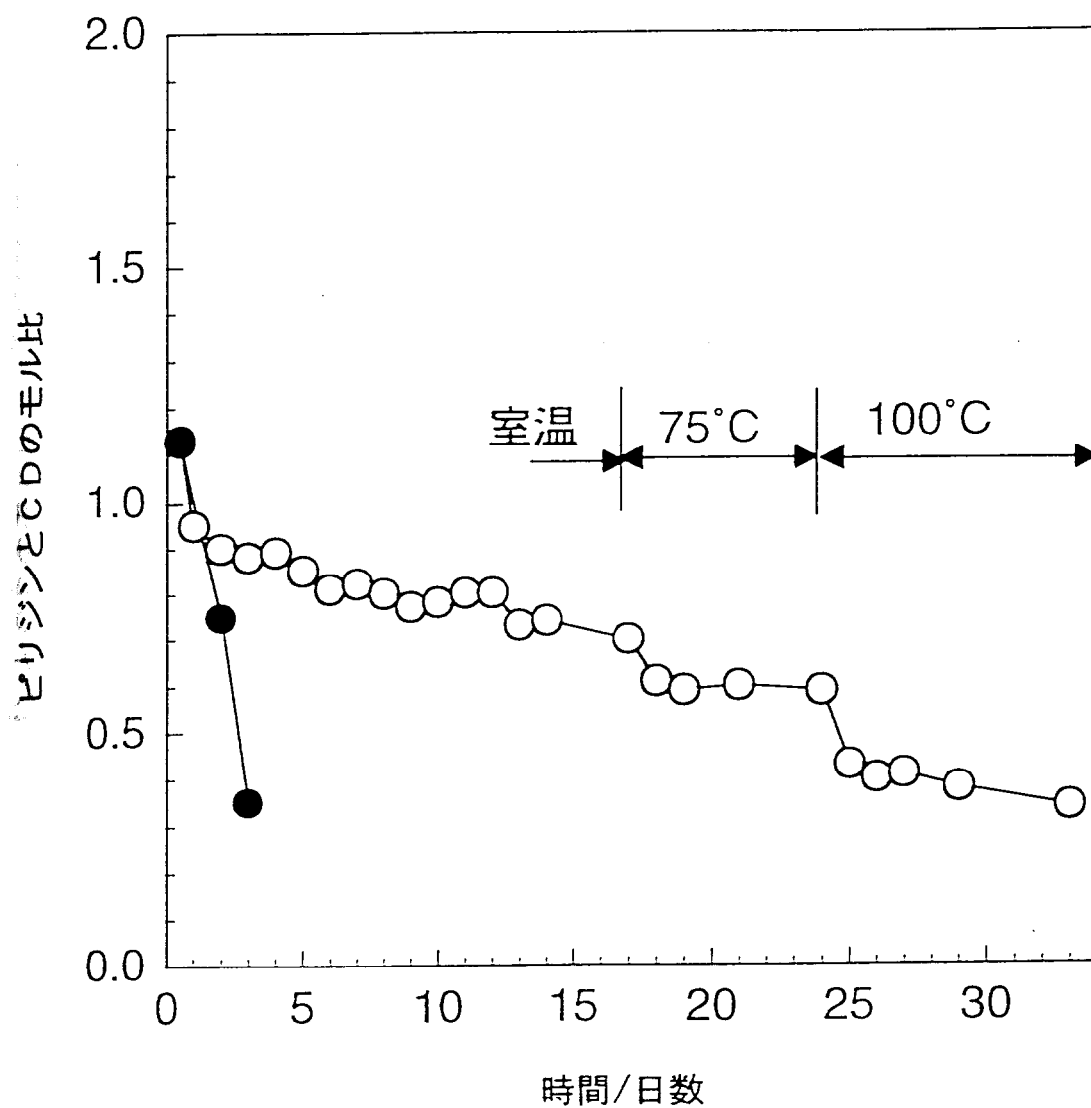


図3-9 ピリジンの α -CD包接物からのピリジンの揮発

ピリジンの α -CD包接物 500 mg を所定温度で放置後、包接物 10 mg を 0.6 ml の重水に溶解し、 ^1H -NMR を測定。

○ : CD包接物 ● : 直鎖のデキストリン

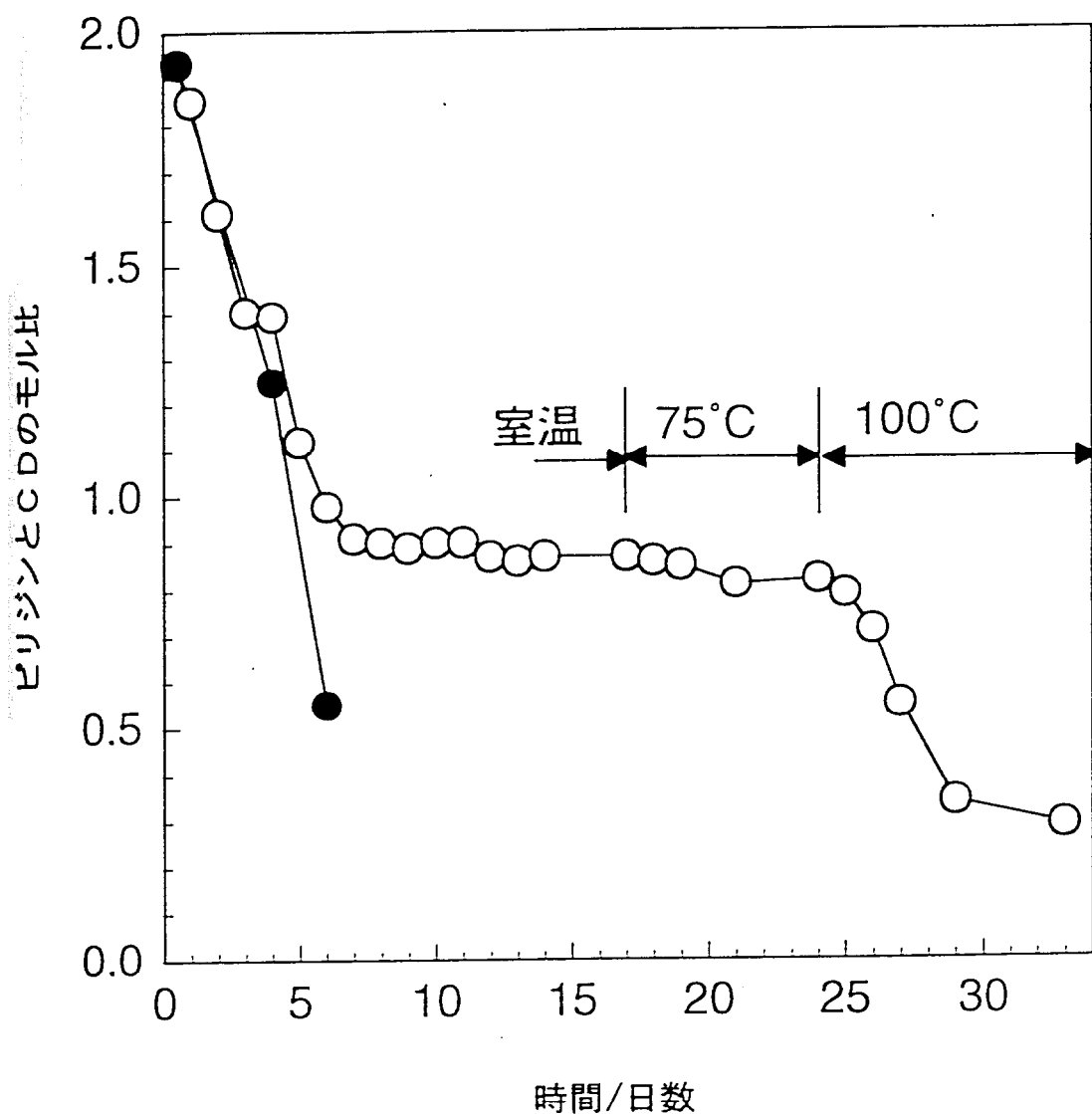


図3-10: ピリジンの β -CD包接物からのピリジンの揮発

ピリジンの β -CD包接物 500 mg を所定温度で放置後、包接物 10 mg
を 0.6 ml の重水に溶解し、 ^1H -NMR を測定。

○: CD包接物 ●: 直鎖のデキストリン

も同様にCDとピリジンのモル比率は1.00以上である。

一方、CD包接物を水溶液で調製した場合と、水を用いずピリジンとCDを直接混練して調製した場合のCD包接物の熱安定性を比較するため、混練法で調製したピリジンのCD包接物の熱安定性を表 3-2 に示す。その結果、ピリジンの α -CD包接物では75℃加温で0.40、室温放置が0.25、 β -CDでは75℃加温放置が0.41で、室温放置が0.28であり、室温放置の方が加温放置に比較してピリジンの残存量が少ない。これは、加温することでCDに包接されていないピリジンがCD内に取り込まれてピリジンの残存量が増加したと思われる。

これらより、ピリジンのCD包接物の調製を混練法で行った場合、水溶液法に比較して、ピリジン/CDのモル比が小さいのでピリジンのCD包接物を調製するには水溶液法がよいことが判った。

3. 3. 6 ベンズアルデヒドCD包接物の加温によるベンズアルデヒドの揮発量の測定

水溶液法で調製された α -CD包接物の加温による揮発の結果を図 3-11 に示す。室温でベンズアルデヒドとCDとのモル比が0.85であり、100℃加温で0.65、125℃加温で0.50、150℃加温で0.42であった。同様に調製された β -CD包接物の加温によるベンズアルデヒドの揮発の結果を図 3-12 に示す。室温で1.12で75℃に加温すると0.95となり、ベンズアルデヒドが急激に揮発され、さらに100℃加温で0.80、125℃加温で0.62、150℃加温で0.52であった。この結果、ベンズアルデヒドのCD包接物は加温すると、揮発を有し、本揮発は加温度により、異なることが判った。

一方、混練法で調製したベンズアルデヒドのCD包接物の結果を表 3-3 に示

表 3 - 2 混練法で調製したピリジン包接物の揮発

時間／時間	ピリジン/ α -CD		ピリジン/ β -CD	
0.5 (室温)	0.57	(0.95)	0.44	(1.88)
24 (室温)	0.25	(0.91)	0.28	(1.85)
24 (75°C)	0.4	(0.61)	0.41	(0.85)

()内は水溶液法

ピリジンのCD包接物 500 mg を 100 ml のビーカーに入れ規定温度で放置後、10 mg 取り出して、0.6 ml の重水に溶解し、アセトニトリルを加え測定。

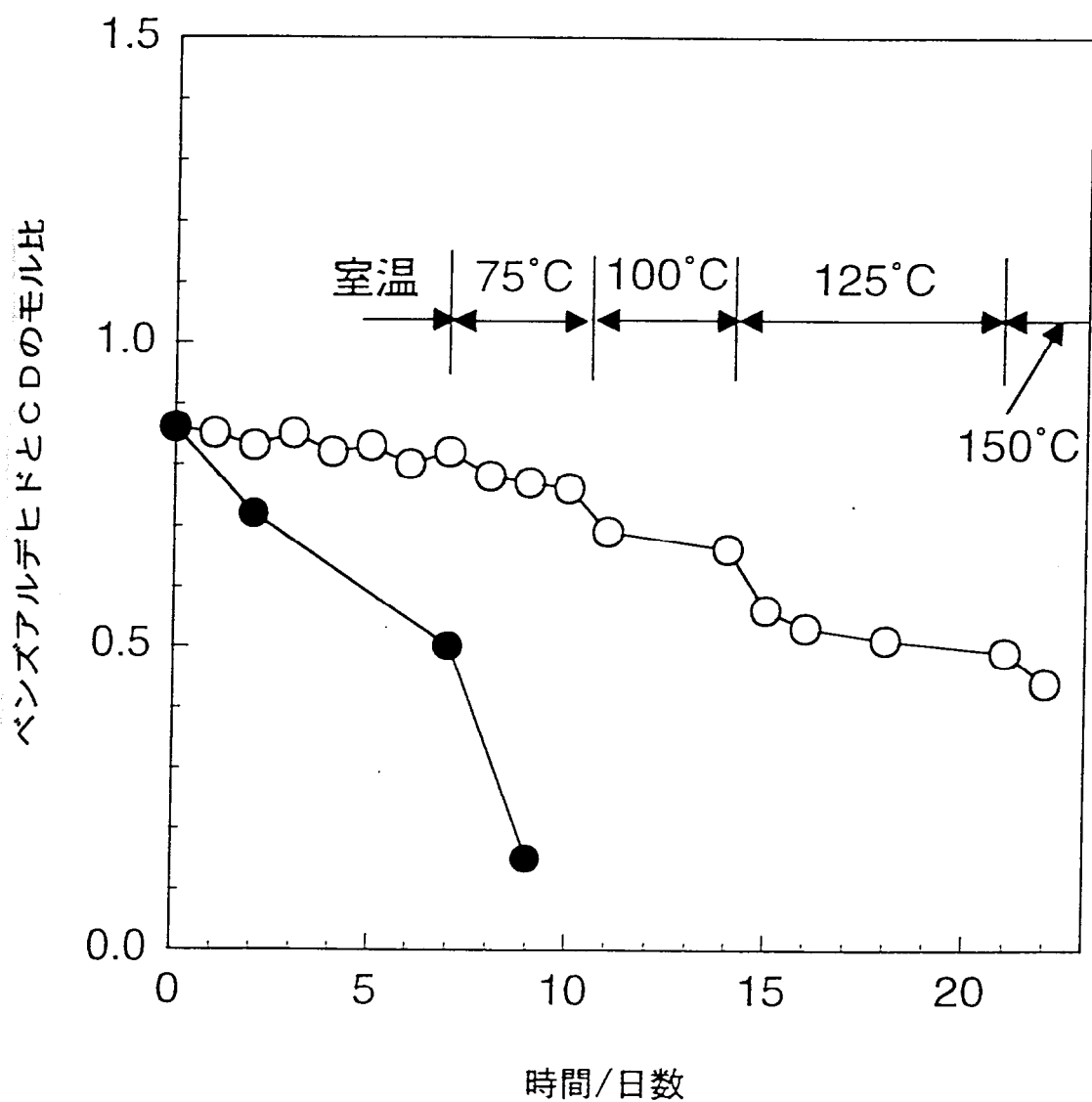


図3-11 ベンズアルデヒドの α -CD包接物からのベンズアルデヒドの揮発

ベンズアルデヒド α -CD包接物 500 mg を所定温度で放置後、包接物 10 mg に 0.6 ml の重水と DMSO-d₆ を加え、¹H-NMR を測定。

○ : CD包接物 ● : 直鎖のデキストリン

す。その結果、 α -CD包接物の室温放置で0.5時間後で0.39、24時間後で0.06であった。次に100℃加温で、0.06であり、加温による揮発の効果は認められなかった。またベンズアルデヒドの β -CD包接物において、室温放置0.5時間で0.31、24時間で0.01、100℃加温で、0.06であり、加温によりベンズアルデヒドの揮発に効果を有することが判った。この結果、ベンズアルデヒドのCD包接物の調製で混練法、水溶液法を比較した場合、ベンズアルデヒド/CDのモル比は混練法の方が小さいので、ベンズアルデヒドのCD包接物を調製するには水溶液法がよいことが判った。

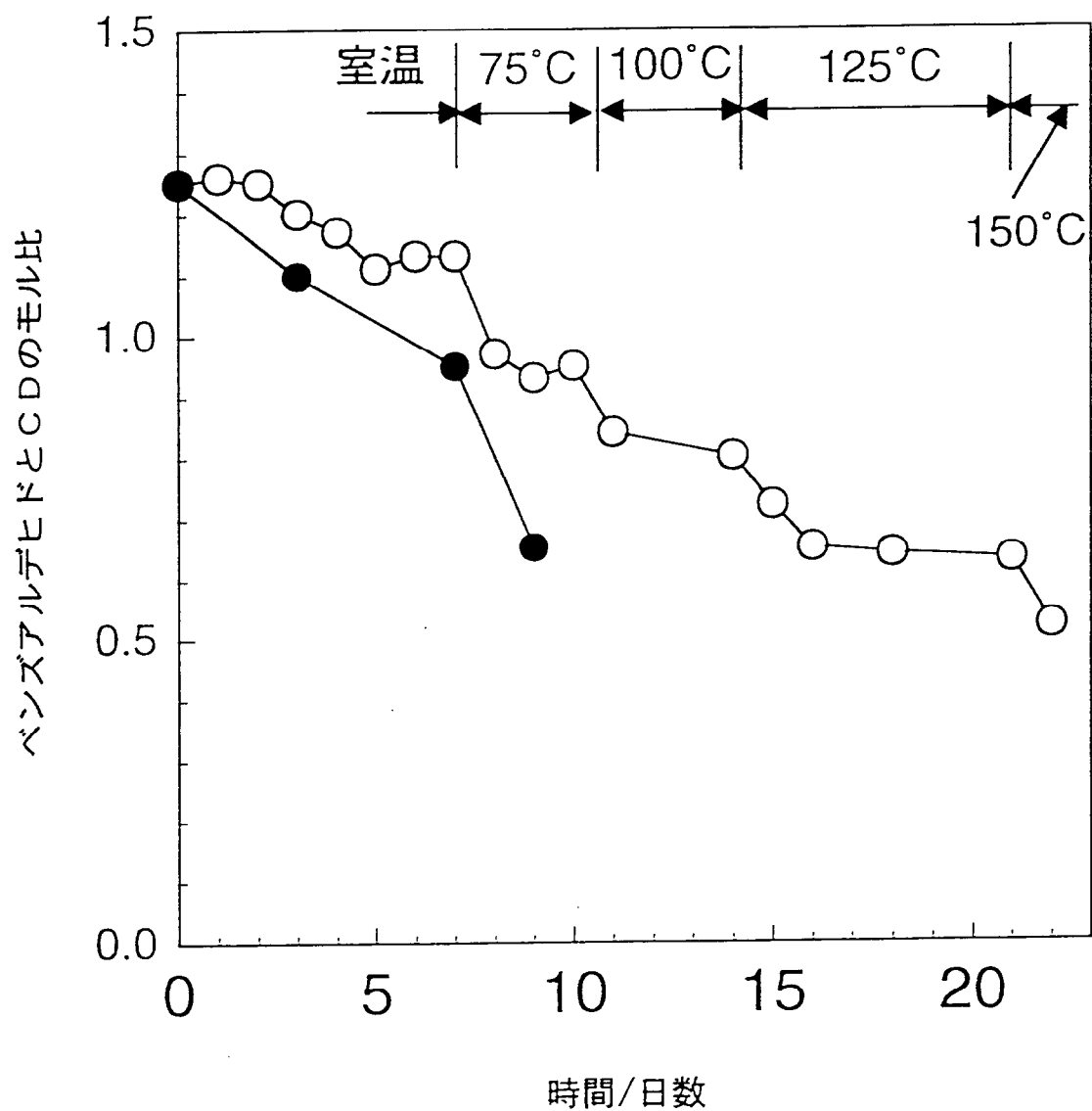


図3-1-2 ベンズアルデヒドの β -CD包接物からのベンズアルデヒドの揮発

○ ベンズアルデヒド β -CD包接物 500 mg を所定温度で放置後、包接物 10 mg に 0.6 ml の重水と DMSO-d₆ を加え ¹H-NMR を測定。

○ : CD包接物 ● : 直鎖デキストリン

表 3-3 混練法で調製したベンズアルデヒド包接物の揮発

時間/時間	ベンズアルデヒド/ α -CD		ベンズアルデヒド/ β -CD	
0.5 (室温)	0.39	(0.86)	0.31	(1.25)
24 (室温)	0.06	(0.85)	0.01	(1.25)
24 (100°C)	0.06	(0.68)	0.14	(0.83)

()内は水溶液法

ベンズアルデヒドCD包接物 500 mg を 100 ml のビーカーに入れ所定温度で放置後、10 mg 取り出して、0.6 ml の重水に溶解し、DMSO-d₆ を加え測定。

3. 4 まとめ

ピリジンおよびベンズアルデヒドは揮発が高いため、揮発量を制御することが難しく、使用範囲が限定されている。そこでCDを用いることで揮発の調製を試みた。ピリジンおよびベンズアルデヒドの揮発の測定には $^1\text{H-NMR}$ 法を用いた。CDとゲスト化合物の安定度定数とCD包接物からのゲスト化合物の揮発の関係を求め、CD包接物の利用範囲を明らかにした。さらに、CDの包接方法には水溶液法と混練法があり、両者を比較することで、包接方法の優位性の研究を行なった。

ピリジンCD包接物の安定度定数は $^1\text{H-NMR}$ 法のケミカルシフトから、算定した。一方、ベンズアルデヒドCD包接物の安定度定数は紫外吸収スペクトル法で算定した。その結果、ピリジンでは $\beta\text{-CD}$ の方が $\alpha\text{-CD}$ に比較して、安定度が高いことが明らかとなった。またベンズアルデヒドも $\beta\text{-CD}$ の方が $\alpha\text{-CD}$ に比較して、安定度が高いことが明らかとなった。

ピリジンとベンズアルデヒドとの安定度定数の比較では、ベンズアルデヒドの方がピリジンより不対電子対が多いため、ベンズアルデヒドの方が安定と思われる。

ピリジンCD包接物およびベンズアルデヒドCD包接物の揮発を $^1\text{H-NMR}$ 法で行った。この結果、CD包接物からのゲスト化合物の揮発はガスクロマトグラフおよび液体クロマトグラフの分析のように抽出等で前処理を行わず、直接ゲスト化合物の揮発を分析出来ることが明らかになった。さらに、CD包接物の調製においては、水溶液法が混練法に比較して揮発を長期間有することが明らかとなった。

3. 5 引用文献

- 1) C. Moeder, T. Brien, R. Thompson, G. Bicker, J. Chromatogr. A, 736, 1 (1996)
- 2) H. Bunner, P. Hankofer, B. Treitinger, Chem. Ber., 123, 1029 (1990)
- 3) G. G. Wubbels, B. R. Sevetson, S. N. Kaganove, Tetrahedron. Lett., 27, 3103 (1986)
- 4) 上釜 兼人, 薬学雑誌, 101, 857 (1981)
- 5) 上釜 兼人, 澱粉科学, 30, 247 (1983)
- 6) 伴野 和夫, 上田 晴久, 斎藤 太郎, 永井 恒司, 薬剂学, 48, 9 (1988)
- 7) 南部 直樹, 永井 恒司, 化学工業, 8, 62 (1982)
- 8) V. Shuring, H. P. Nowotny, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29, 939 (1990)
- 9) D. Gao, Y. Yamamoto, K. Hayashi, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 10, 910 (1990).
- 10) J. Debowski, D. Sybilska, J. Chromatogr., 237, 303 (1982)
- 11) T. Koscielski, D. Sybliska, S. Belnik, J. Jurczak, Chromatographia, 19, 292 (1984)
- 12) M. P. Silvanovich, R. D. Hill, Anal. Biochem., 73, 430 (1976)
- 13) 北畑 寿美雄, 吉川 恵温, 岡田 茂孝, 澱粉科学, 25, 19 (1978)
- 14) A. L. Thakkar, P. V. Demarco, J. Pharm. Sci., 60, 652 (1971)
- 15) Y. Yamamoto, Y. Inoue, J. Carbohydr. Chem., 8, 29 (1989)
- 16) R. J. Bergeron, M. A. Channing, G. J. Gibeily, D. M. Pillor, J. Am. Chem. Soc., 99, 5146 (1977)
- 17) F. Cramer, F. M. Henglein, Chem. Ber., 90, 2561 (1957)

- 1 8) D. J. Wood, F. E. Hruska, W. Saenger, J. Am. Chem. Soc., 99, 1735 (1977)
- 1 9) M. Otagiri, K. Uekama, K. Ikeda, Chem. Pharm. Bull., 23, 188 (1975)
- 2 0) J. A. Thoma, D. French, J. Am. Chem. Soc., 80, 6142 (1958)
- 2 1) K. Ikeda, K. Uekama, M. Otagiri, Chem. Pharm. Bull., 23, 201 (1975)
- 2 2) R. J. Bergeron, M. A. Channing, G. J. Gibeily, D. M. Pillor,
J. Am. Chem. Soc., 99, 5147 (1977)

第4章 誘引剤のシクロデキストリン包接化による擬似餌樹脂の開発

4. 1 緒言

CDは香料および香辛料等を取り込み、取り込まれたこれらゲスト化合物が徐々に放出されることは知られている(1-5)。土山らは脂肪酸の一種であるステアリン酸がCDに包接されることを報告し(10)、さらに松野らはCDに包接された脂肪酸は酸化が抑制されることを報告している(11)。

近年、魚およびカニの漁獲量を向上させる目的で、魚やカニを効率的に誘引する方法として魚臭および光を用いた魚やカニの誘引材の研究が多々報告されている。しかし実際の漁業に誘引薬剤を利用する実験は膨大な実験規模と経費が必要なため報告は少ない。釣りおよび簗漁においては、効率的に目的の魚の漁獲を高めることが重要であり、餌の良否は漁獲へ大きな影響を与えることとなる(6-9)。

現在、アフリカ沖のズワイガニ簗漁業においては餌料として、サバ、サンマ、キングクリップ、メルルーサ等の生餌が使用されている。しかし、これらの生餌はカニの漁場と異なるところで漁獲されるため、生餌を運ぶ運搬船には冷蔵装置が必要となっている。また現場でこれらの生餌を切り裂き、カニ簗中央部の餌を装備する金具に付けることが煩雑であること、海中に簗を設置後、生餌からの誘引物質の放出時間が短いこと、また簗に入尾したカニは生餌を食い荒し、生餌が破碎するため、さらなるカニの入尾を阻害するなど、多くの問題点がある。これらの問題点を改良するため、長期間水中で誘引効果を発揮する

擬似餌の開発を行なった。

本研究では誘引剤のCD包接物を用いた擬似餌の開発を試みた。誘引薬剤としては、イソ吉草酸、ラウリン酸、パルミチン酸およびステアリン酸等の脂肪酸混合物であるイカの腐敗物質（以下「合成イカオイル誘引剤」という）がカニ漁に対して強力な誘引性を示すことが知られている。そこで本研究では、誘引剤として、製造が簡単で品質が一定し、廉価な合成イカオイル誘引剤を用いた。本合成イカオイル誘引剤は、イソ吉草酸、ラウリン酸、パルミチン酸およびステアリン酸で構成されており、これら脂肪酸をCDに取り込むことで包接物を調製した。これら包接物を樹脂に練り込み、水中に放置した時、CD分子内に取り込まれている脂肪酸が水中に放出され、長期間誘引効果が発揮される擬似餌を調製した。本合成イカオイル誘引剤のCD包接物を金属石けんおよびポリエチレンワックスと混合し、ペレット状（以下ペレット擬似餌）に調製し、これらをカニ籠の生餌の代わりに装備し、ズワイガニ漁に対する効果実験をアフリカ沖において行った。さらに、カニを誘引するための因子として誘引剤が水中へ拡散すること、カニが摂食する際の鉄の音がカニの誘引効果を有するとの知見をもとに擬似餌を調製した。すなわち、破砕性に工夫をこらし、合成イカオイル誘引剤のCD包接物を柔軟性のあるウレタン樹脂中に練り込むことによって、生餌に近い感触を持つ新しいタイプの擬似餌（以下ウレタン擬似餌）を試作した。

4. 2 実験

4. 2. 1 試料

合成イカオイル誘引剤は理研香料工業（株）製（商品名：イカフレーバ 240）で、成分はイソ吉草酸 17.0 vol%、ラウリン酸 13.0 vol%、パルミチン酸 10.5 vol%およびステアリン酸 22.0 vol%を含む脂肪酸混合物である。これに水 18.0 vol%とエチルアルコール 19.5 vol%を混合し、イカオイルに類似したものである。

ペレット擬似餌の調製は塩水港精糖（株）製の K-50（ α -CD 30 wt%、 β -CD 15 wt%、 γ -CD 5 wt%、デキストリン 50 wt%）を用いた。

ウレタン擬似餌には塩水港精糖（株）製の SD-20（CD 20 wt%、分岐デキストリン 80 wt%）を用いた。

4. 2. 2 CDによる合成イカオイル誘引剤の取り込み

ペレット擬似餌に使用する合成イカオイル誘引剤の CD 包接物は、本誘引剤 654g と CD 5 kg を水 10 L に加え、60 °C に加温しながら 2 時間攪拌して調製した。その後、スプレードライヤー（入口温度 180 °C，出口温度 100 °C，回転数 20,000 rpm）を用いて調製した CD 包接物、金属石けん（日本油脂（株）製ステアリン酸亜鉛系）、ポリエチレンワックス（三井石油化学（株）製）を重量比で 5:5:3 の割合で混合後、ヘンシェルミキサーで混合粉末が均一になるように 30 分間、500 rpm で攪拌した。本混合物を粉末ロール型押し出し造粒機を用いて、100 rpm で回転盤を回転させながら、直径 2 mm，高さ 5 mm の円柱状の

ペレットの擬似餌を調製した。

次に合成イカオイル誘引剤 600 g と CD 7 kg とを水 10 L に加え、60 °C で 2 時間攪拌した。この混合物をスプレードライヤー（入口温度 190 °C、出口温度 100 °C、回転数は 25,000 rpm）で乾燥することにより、CD 包接物を調製した。調製した CD 包接物を親水性ウレタン樹脂（東邦化学工業（株）のハイセル O H-1 A）と水（重量比で 1:1:1.3）を加え、混練機を用いて 100 rpm で 1 時間攪拌して樹脂および CD 包接物が均一となり、柔軟性のあるウレタンの擬似餌を調製した。

4. 2. 3 イカオイルの分析

CD 包接物 10 g 中に含まれる合成イカオイル誘引剤の包接量は、以下のようにして定量した。御船らの方法で、冷キシレンで CD 包接物表面に存在する過剰の誘引剤を除去した(12)。その後、本 CD 包接物をソックスレー抽出器を用いて、1 時間抽出し、粉末から合成イカオイル誘引剤をキシレンに溶解させた。こうして得た合成イカオイル誘引剤の脂肪酸混合物はガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9 A、カラム：14 mm×1 m、充てん剤：Chromosorb WAW 60-80 mesh Silicone SE-52 を 5 wt% 含浸、カラム温度：200-280 °C、昇温速度 10 °C/min、キャリアーガス：ヘリウム）により分析を行った。合成イカオイル誘引剤は 4 種の脂肪酸の混合物であり、ガスクロマトグラフで保持時間 4 分-22 分間に認められた。4 種の単品の脂肪酸のピーク面積で検量線を作成し、イカオイル中の 4 種の脂肪酸の各ピーク面積を比較することによって合成イカオイル誘引剤の量を決定した。またペレット擬似餌 15 g に含まれる合成イカオイル誘引剤についても、ソックスレー抽出器を用いてキシレンでペレッ

ト擬似餌から合成イカオイル誘引剤を完全に抽出するため2時間抽出し、抽出溶液中の合成イカオイル誘引剤の成分を、上記と同様な条件でガスクロマトグラフで分析し、キシレン中に含まれる合成イカオイル誘引剤の量を求めた。なお、再度同様実験を行いペレット擬似餌中に合成イカオイル誘引剤が含まれていないことを確認した。

ウレタン擬似餌に取り込まれた合成イカオイル誘引剤は、ソックスレー抽出器を用いてキシレンで2時間抽出し、抽出物液中の4種の脂肪酸を上記と同様な条件でガスクロマトグラフで分析し、合成イカオイル誘引剤の量を求めた。

なお、再度同様実験を行い、ウレタン擬似餌中に合成イカオイル誘引剤が含まれていないことを確認した。

4. 2. 4 イカオイル放出の分析

水中におけるペレット擬似餌からの合成イカオイル誘引剤放出量は次の方法によって求めた。ペレット擬似餌10 gを400 ml ビーカーに入れ、20 ml/minの流速で水を流し、ペレット擬似餌から合成イカオイル誘引剤を溶出させた。一定時間毎にペレット擬似餌1 gを取り出し、ソックスレー抽出器を用いてキシレンで2時間抽出し、ガスクロマトグラフで上記の条件にて4種脂肪酸の成分を求め、ペレット擬似餌に残存している合成イカオイル誘引剤の量を求めた。

ウレタン擬似餌から放出された合成イカオイル誘引剤量は上記条件で求めた。

4. 2. 5 ペレットおよびウレタンの擬似餌の評価実験方法

600gのペレット擬似餌を布袋に入れ、それらをカニ籠（縦0.5 m、横2.0 m、

高さ 2.0 m) の中央部につり下げた籠を 30 籠準備し、また比較のため生餌 600 g を同様に装着したカニ籠 270 籠を準備した。これらをアフリカ沖（南緯 19 度 23 分・西経 11 度 30 分）の海底 502 m に直線的に敷きつめ 9 日間放置後、籠を海中より引き上げ、ズワイガニの漁獲数を数えることにより、長期実用評価を行った。さらに 9 日間放置し、漁獲数を数えることで長期実用評価を行った。

一方、ウレタン擬似餌の評価実験は、カニ籠内に 1.2 kg のウレタン擬似餌を籠の中央部につり下げた籠を 30 籠準備し、また比較のためペレット擬似餌 2.4 kg を設置した籠を 30 籠準備した。本籠を用いて、アフリカ沖（南緯 20 度 4 分・西経 11 度 50 分）の海底 447 m に直線的に敷きつめ 4 日間放置後、籠を海中より引き上げ、ズワイガニの漁獲数を数えることにより、実用評価を行った。さらに 4 日間放置し、漁獲数を数えることでウレタン擬似餌の長期実用評価を行った。

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 ペレット擬似餌の調製

本合成イカオイル誘引剤のCD粉末物をキシレンで抽出し、その抽出溶液をガスクロマトグラフで分析した結果、5分後にイソ吉草酸、10分後にラウリン酸、18分後にパルミチン酸、22分後にステアリン酸が検出された。各成分毎のピーク面積と、合成イカオイル誘引剤の各成分の面積を比較することにより、合成イカオイル誘引剤の包接率を求めた。その結果、誘引剤仕込み量の99%（イソ吉草酸 27.2%、ラウリン酸 20.8%、パルミチン酸 16.8%、ステアリン酸 34.2%）がCDに包接されていることが判った。

ペレット擬似餌の調製はペレット化基材である金属石けん、ポリエチレンワックスとCD包接物を230℃で攪拌し、粉末ロール型押し出し造粒機を用いて成形を行った。この方法で調製したペレット擬似餌の合成イカオイル誘引剤のCD包接量をガスクロマトグラフで分析した結果、仕込み量の92%（イソ吉草酸 27.2%、ラウリン酸 20.8%、パルミチン酸 16.8%、ステアリン酸 27.2%）が擬似餌に含まれていることが判った。従って、造粒中の加熱および攪拌における合成イカオイル誘引剤の損失は少なく、ペレット擬似餌に効率よく合成イカオイル誘引剤のCD包接物が練り込まれていることが判った。

4. 3. 2 ウレタン擬似餌の調製

柔軟性を持った親水性ウレタン樹脂がキングクリップやメルルーサなどの生餌に近い硬度を有していることに着目し、合成イカオイル誘引剤のCD包接物

を親水性ウレタン樹脂と攪拌混合して生餌に近い感触のウレタンを調製した。

ウレタン擬似餌のイカオイル誘引剤の含有量は包接物中の仕込み量の 97%

(イソ吉草酸 27.2 %、ラウリン酸 20.8 %、パルミチン酸 16.8 %、ステアリン酸 32.2 %) であった。このことから合成イカオイル誘引剤は効率よく、ウレタン樹脂中に取り込まれていることが判った。

4. 3. 3 水中におけるペレット擬似餌からの合成イカオイル誘引剤の放出

ペレット擬似餌の水中での合成イカオイル誘引剤の放出実験を行った。ペレット擬似餌を水中から一定時間毎に取り出して、キシレンで抽出後、ガスクロマトグラフでイカオイルの残存量を分析した。水中でのペレット擬似餌からの合成イカオイル誘引剤の放出実験結果を図 4-1 に示す。水中にペレット擬似餌を浸漬してから 5 日目で 60.0 %、10 日目で 40.0 %の仕込み量の合成イカオイル誘引剤が残っており、25 日目でも 15.0 %が残留していた。一方、CDを用いず合成イカオイル誘引剤を直接練り込んだペレット擬似餌ではイカオイル誘引剤は 3 日後 30.0 %に減少し、25 日後にはわずか 5.0 %であった。この結果、CD中に合成イカオイル誘引剤が取り込まれることで合成イカオイル誘引剤の水への放出が遅くなり、水中でもペレット擬似餌は長期間継続して使用できることが明らかとなった。

CDを用いたペレット擬似餌からの誘引剤の成分別を図 4-2 に示す。5 日目の残存率 60.0 %の内、イソ吉草酸が 27.2 %、ラウリン酸が 20.8 %、パルミチン酸 12 %、ステアリン酸 0 %、10 日目の残存率 40.0 %の内、イソ吉草酸が 27.2 %、ラウリン酸が 12.8 %、パルミチン酸が 0 %、ステアリン酸 0 %、15 日目の残存

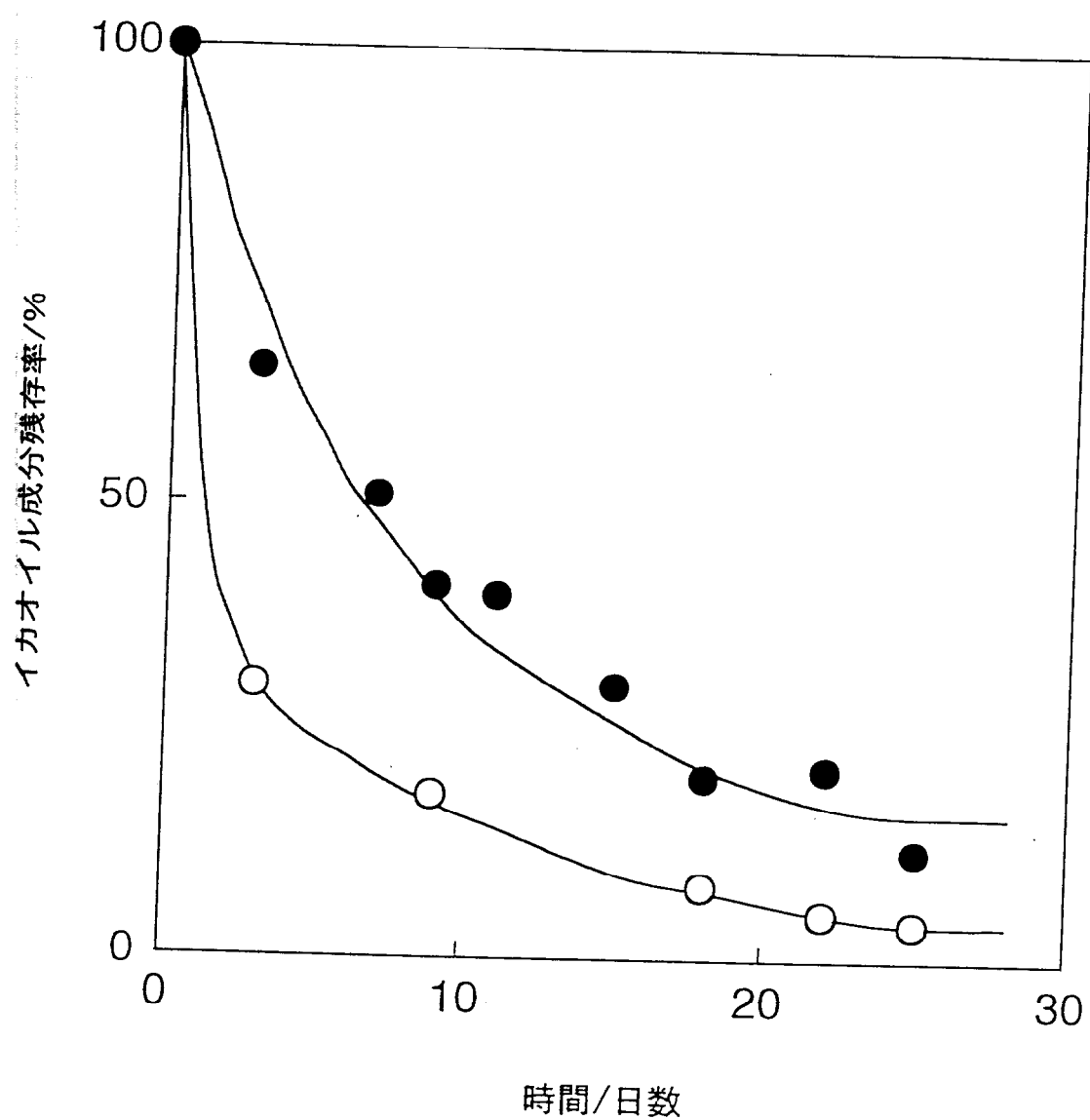


図4-1 ペレット擬似餌中の合成イカオイル残存率の経時変化

ペレット擬似餌 10 g、流速 20 ml/min

● : 合成イカオイル包接物

○ : 合成イカオイル

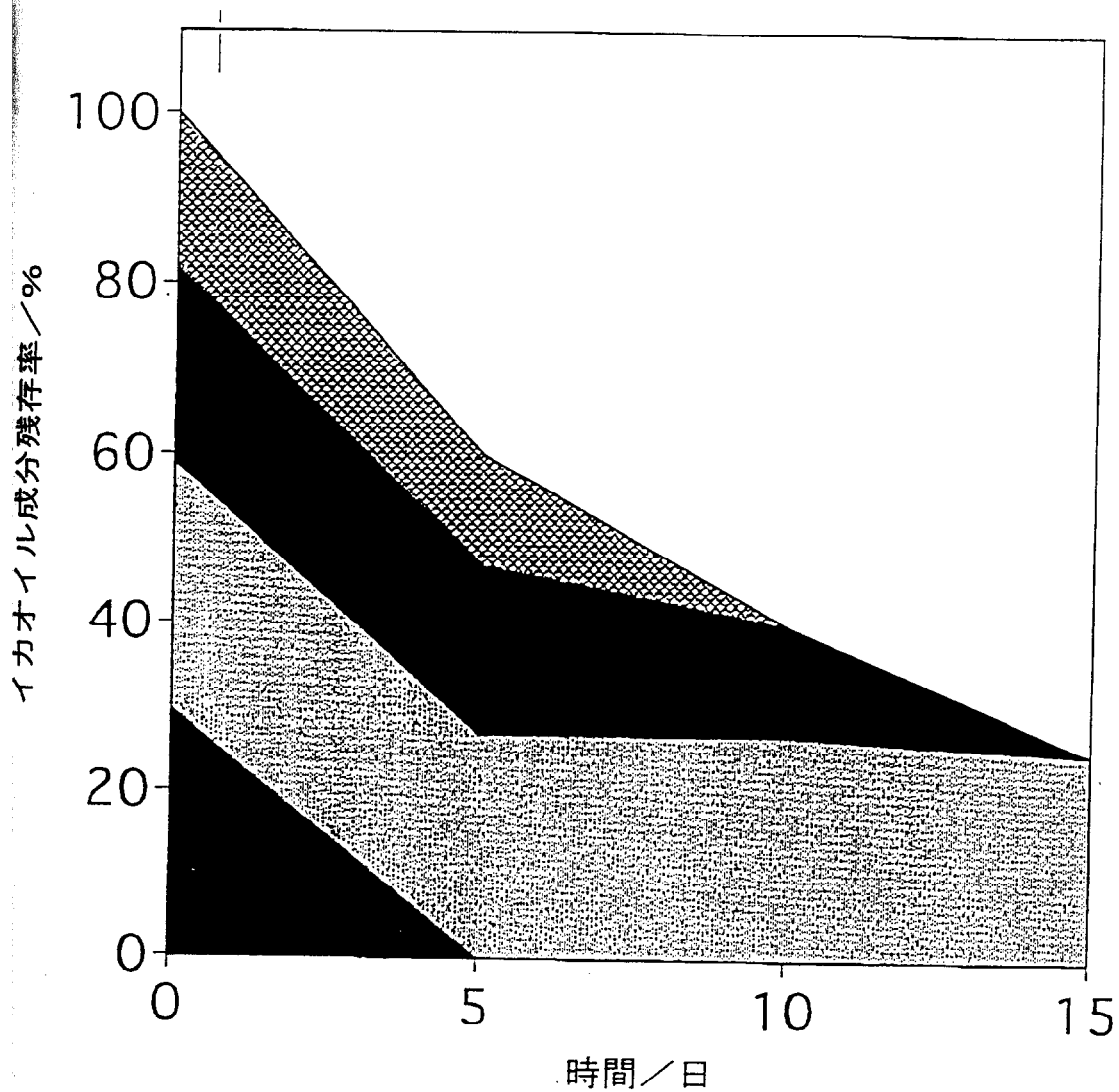


図4-2 ペレット擬似餌中の合成イカオイル成分別残存率の経時変化

ペレット擬似餌 10 g、流速 20 ml／分

パルミチン酸

 ラウリン酸

 イン吉草酸

 ステアリン酸

率 25.0 %の内、イソ吉草酸が 25.0 %、ラウリン酸 13.0 %、パルミチン酸 0 %、ステアリン酸 0 %の構成であった。この結果、水中ではステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸およびイソ吉草酸の順に放出され易いことが判った。これは分子量が小さく、CDの空洞の深さに適合したイソ吉草酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の順でCDに強く取り込まれているためと思われる。また、55 日後にイソ吉草酸は残存しているが、実験を開始した時からカニが籠に入っていることより、カニの誘引には初期に放出されるステアリン酸、パルミチン酸の誘引効果が大きいと考えられる。

4. 3. 4 水中におけるウレタン擬似餌からの合成イカオイル誘引剤の放出

ウレタン擬似餌の水中での合成イカオイル誘引剤の放出実験結果を図 4-3 に示す。ウレタン擬似餌を水中から一定時間毎に取り出して、キシレンで抽出後、ガスクロマトグラフでイカオイルの残存量を分析した。この結果、5 日目で 60.0 %、10 日目で 40.0 %、15 日目で 35.0 %、20 日目で 32.0 %の仕込み量の合成イカオイル誘引剤が残っており、25 日目でも 30.0 %が残留していた。CDを用いしないで調製したウレタン擬似餌は 3 日目で 32.0 %、10 日目で 19.0 %となり、25 日目では 15.0 %が残留しているにすぎなかった。また、ウレタン擬似餌からの誘引剤の成分別の残存率を図 4-4 に示す。5 日目の残存率 60.0 %の内、イソ吉草酸が 27.2 %、ラウリン酸が 20.8 %、パルミチン酸 12.0 %、ステアリン酸 0 %、10 日目の残存率 40.0 %の内、イソ吉草酸が 27.2 %、ラウリン酸が 12.8 %、パルミチン酸が 0 %、ステアリン酸 0 %、15 日目の残存率 35.0 %の内、イソ吉草酸が 25.0 %、ラウリン酸 10.0 %、パルミチン酸 0 %、ステアリン酸 0 %の構成で、ペレット擬似餌とほぼ同様の傾向であった。これは分子量が小さく、

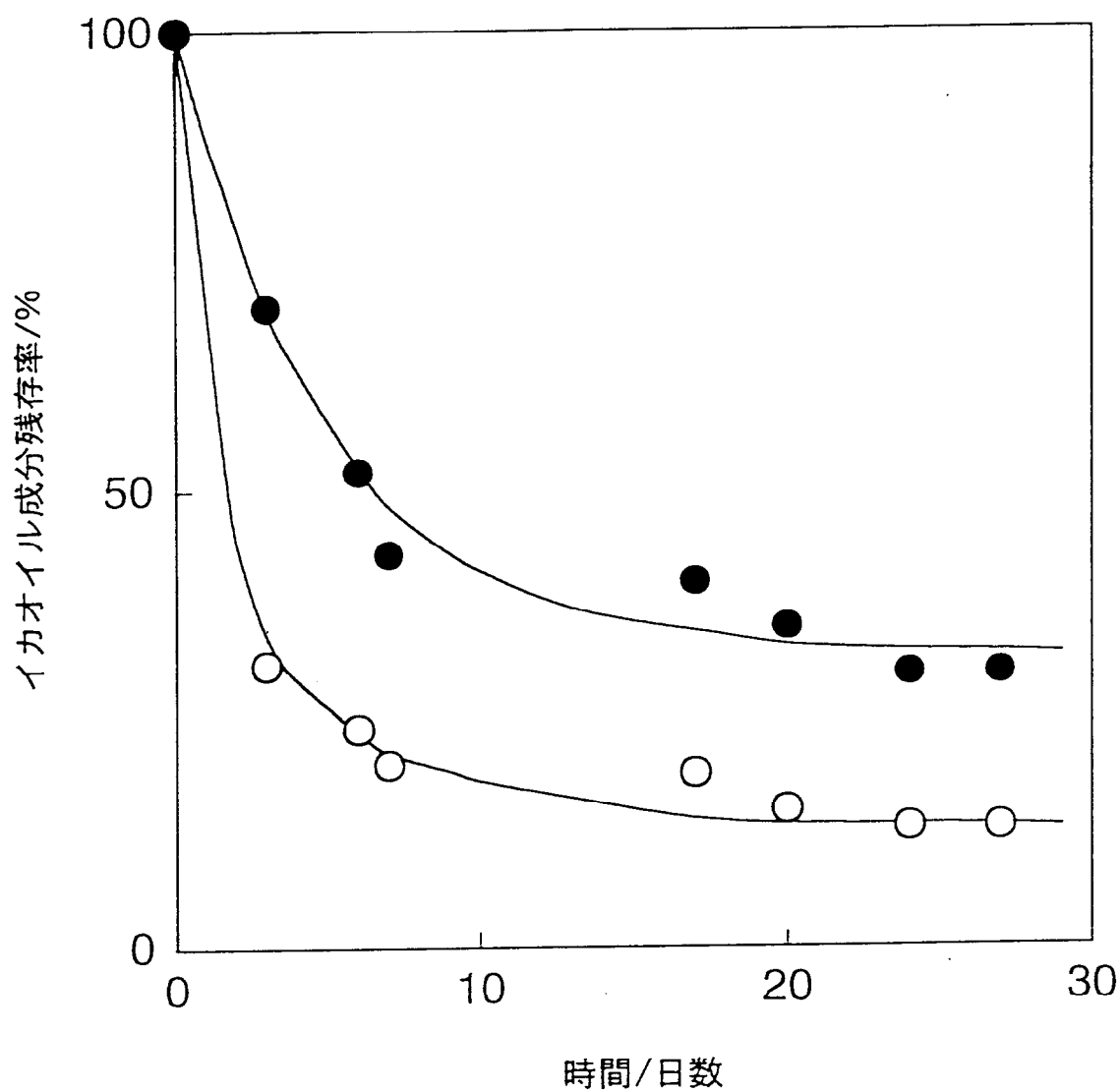


図4-3 ウレタン擬似餌中の合成イカオイル残存率の経時変化

ウレタン擬似餌 10 g、流速 20 ml/min

● : 合成イカオイル包接物

○ : 合成イカオイル

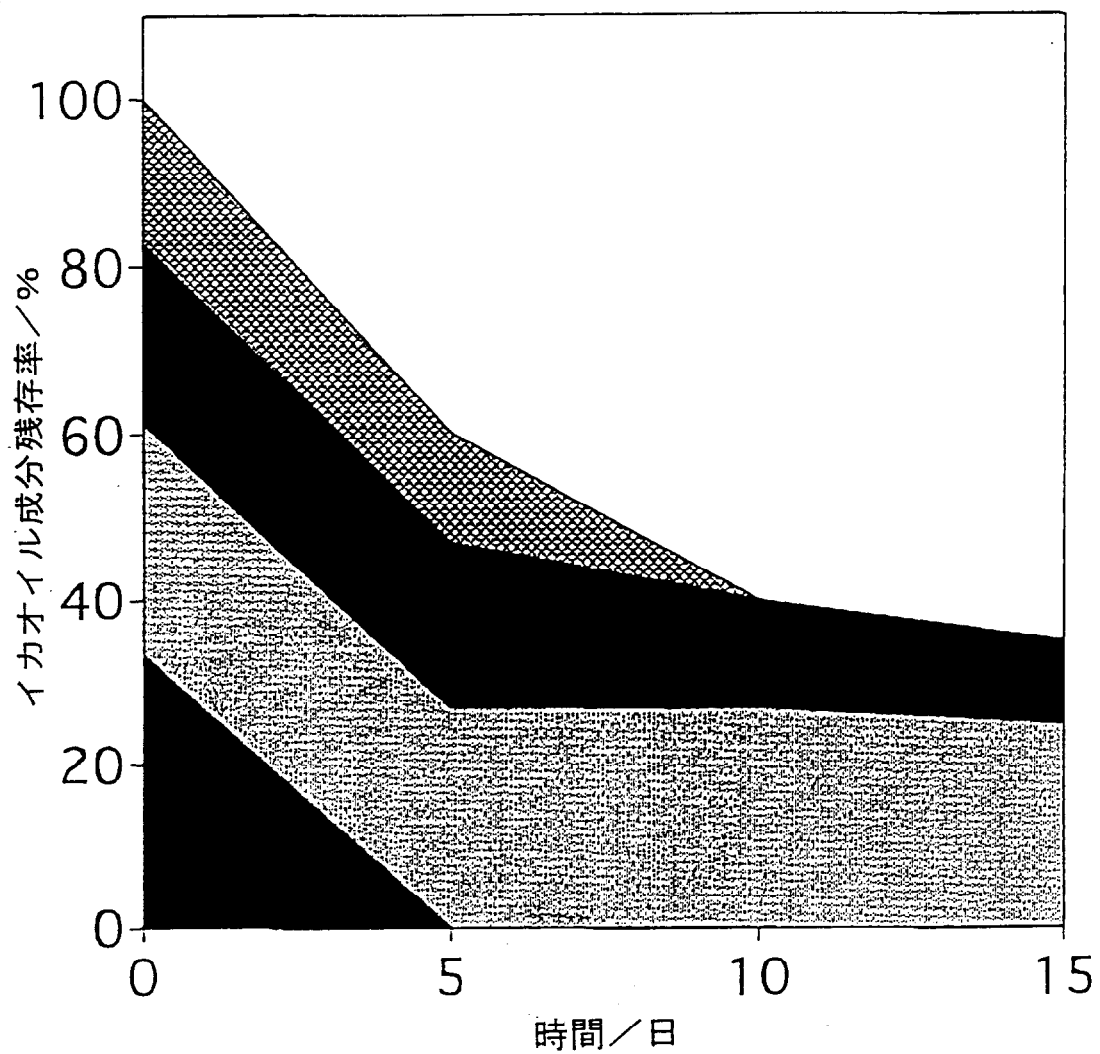


図4-4 ウレタン擬似餌中の合成イカオイル成分別残存率の経時変化

ウレタン擬似餌 10 g、流速 20 ml/分

バルミチン酸

 ラウリン酸

 イソ吉草酸

 ステアリン酸

CDの空洞の深さに適合したイソ吉草酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸の順でCDに強く取り込まれているためと思われる。

4. 3. 5 ペレット擬似餌の海中評価実験

ズワイガニに対するペレット擬似餌の海中漁獲実験の結果を表 4-1 に示す。生餌では設置した 270 籠における漁獲数は 9 日目では 6,804 尾で、18 日目では 7,020 尾であった。またペレット擬似餌の漁獲数は 402 尾であり、18 日目の漁獲数は 447 尾である。この場合 1 籠当たりの漁獲数は、生餌で 25.2 尾／籠、ペレット擬似餌では、13.4 尾／籠となり、18 日目では生餌が 26.0 尾／籠、ペレット擬似餌が 14.9 尾／籠の漁獲があった。また、1 籠当たりの漁獲数の割合（漁獲率）は生餌で 0.8%、ペレット擬似餌で 1.5%であり、ペレット擬似餌は生餌の約 2 倍の増加を示した。この結果から、長期使用においては、生餌は誘引物質の放出が早いことおよび入籠したカニによる生餌の破損などで誘引効果が減少するが、ペレット擬似餌は誘引効果が長期間持続することで、カニの漁獲率が高くなったと判断される。

しかしながら、生餌とペレット擬似餌との漁獲量を比較するとペレット擬似餌の方が劣る結果となった。この原因として、ペレット擬似餌はペレット状のため、布袋に詰めて籠の中央部に設置してあるため、入籠したカニが本ペレットの入った布袋を摂食しようとしても爪で挟めず、単に袋に接触するだけで餌を切り裂く時の爪の音が発生しないので他のカニの誘引効果がペレット擬似餌で発現できなかったことが挙げられる。

表4-1 ズワイガニに対するペレット擬似餌および生餌の漁獲量

餌	籠数	ズワイガニ漁獲数		
		9日	18日	増加率/籠
生餌	270	6804	7020	0.8
ペレット	30	402	447	1.5

4. 3. 6 ウレタン擬似餌の海中評価実験

ペレット擬似餌ではカニが餌を切り裂く時の爪の音がしないため、漁獲量が生餌に比較して劣るので、柔軟性を持たせて、餌を切り裂く時の爪の音が発生するウレタン擬似餌を調製した。同様の海域において1 籠に 1.2 kg のウレタン擬似餌を装備したものを水深 447 m に設置した。比較のために上記に準じてペレット擬似餌を調製した。両者共、海水中に 4 日間および 8 日間設置後籠の漁獲数を数えることによりペレット擬似餌およびウレタン擬似餌の有効性を評価した結果を表 4-2 に示す。ウレタン擬似餌では設置した籠における漁獲数は 4 日目では 179 尾で、8 日目では 197 尾であった。またペレット擬似餌の漁獲数は 161 尾であり、8 日目の漁獲数は 164 尾である。この場合 1 籠当たりの漁獲数は、4 日目ではウレタン擬似餌 5.9 尾／籠、ペレット擬似餌では、5.4 尾／籠となり、8 日目ではウレタン擬似餌が 6.6 尾／籠、ペレット擬似餌が 5.5 尾／籠の漁獲があった。この結果、ウレタン擬似餌の方が、ペレット擬似餌に比較して、長期間使用において入尾率が高く、1 籠あたりの入尾率も多いことが判った。これは合成イカオイル誘引剤が短期的にはウレタン擬似餌の方が多く放出され、また樹脂の感触もより生餌に近く擬似餌を切り裂く時の音がするためと判断される。

表 4－2 ズワイガニに対するウレタン擬似餌およびペレット擬似餌の漁獲量

餌	籠数	ズワイガニ漁獲数		
		4日	8日	増加率/籠
ペレット	30	161	164	0.1
ウレタン	30	179	197	0.6

4. 4 まとめ

本研究において調製したペレット擬似餌は、CD中に合成イカオイル誘引剤が包接され、CD分子内に合成イカオイル誘引剤が取り込まれることで合成イカオイル誘引剤の放出が遅くなり、ペレット擬似餌は生餌に比較して、長期継続して使用できることが明らかとなった。しかしながら、本ペレット擬似餌を用いた海中実験ではペレット擬似餌がペレット状のため布袋に詰めて使用している。そのため、カニの摂食時の爪の音による他のカニの誘引効果が発揮されなかった。これらを改良するため、合成イカオイル誘引剤が短期間に放出され、さらに、生餌の柔軟性を有するウレタン擬似餌を調製した。本ウレタン擬似餌は水中での放出実験ではペレット擬似餌に比較して、合成イカオイル誘引剤は短期間に放出される結果となった。しかし海中実験ではペレット擬似餌に比較して、ウレタン擬似餌はカニの漁獲数が増加し、生餌の感触の樹脂の効果は認められた。

4. 5 引用文献

- 1) B. T. Frohlich, M. Nicholson, G. R. Siber, J. Biotechnol., 45, 137 (1996)
- 2) J. E. Holdsworth, C. Ratledge, Lipids, 26, 111 (1991)
- 3) 松井桂久, Food & Food Ingred. J. Jp., 173, 50 (1997)
- 4) 内田 亭弘, 榊原 貞子, 流矢 規子, 西方 真弓, 小西 百合子,
中井 亜紀, 松山 賢治, 薬剂学, 57, 108 (1997)
- 5) 原田 明, 蒲池 幹治, 日化, 7, 587 (1994)
- 6) 三浦 汀介, 清水 晋, 西山 作蔵, 日水誌, 51, 699 (1985)
- 7) 宮崎 千博, 矢島 信一, 小山 武夫, 三次 信輔, 東海水研報, 49,
99 (1967)
- 8) 鴻巣 章二, 日水誌, 37, 763 (1971)
- 9) E. J. Denton, J. B. G. Brown, J. Mar. Ass. U. K., 41, 319 (1961)
- 10) Y. Tsuchiyama, K. Yamamoto, T. Asou, M. Okabe, Y. Yagi, R. Okamoto,
J. Ferment. Bioeng., 71, 407 (1991)
- 11) 松野 隆一, 浦上財団研究報告書, 5, 1 (1996)
- 12) 御船 昭, 島 淳之, 有合化, 35, 116 (1977)

第5章 シクロデキストリンによるタールサンドからのビチューメン抽出

5. 1 緒言

原油の埋蔵量は約 1 兆バーレルといわれ、そのうちの 60 %が政情の不安定な中東に存在していることから、代替エネルギーの開発はエネルギーの安定確保のために重要な課題である。カナダ、アルバータ州では、代替エネルギーのひとつであるタールサンドからビチューメンを抽出する装置（SUNCOR 社・SYNCRUDE 社）が稼働している(1-4)。タールサンドは砂の表面に重質油（以下ビチューメン）が付着したものであり、埋蔵量が原油の約 2 倍といわれ、存在している地域がカナダ、ベネズエラ、米国 および旧ソ連等の国々である。従って、タールサンドは石油代替エネルギーとして今後ますます開発が進むと推測されている。タールサンドからのビチューメン抽出工程では、露天掘りされたタールサンドを熱水が満たされたビチューメン抽出槽に投入し、槽の表面に浮遊してくるビチューメンを抽出する方法で行っている(5-13)。抽出されたビチューメンは水素化処理されて合成原油が生産されている(14-17)。

タールサンドは陽イオンを帯びたビチューメンが陰イオンを帯びた砂に付着しており、このビチューメンと砂の電荷のバランスを壊し、ビチューメンを抽出するために水酸化ナトリウムが使用されているが、水酸化ナトリウムは河川および湖水の汚染を誘発することから、巨大池に工場の排水を溜めている。しかしながら、池表面からの残留ビチューメンの揮発や近隣河川への残留ビチューメンの漏洩から、大気汚染および水質汚濁による環境悪化が深刻になり、動

植物などの生態系に影響が発生しつつある。従って、環境問題が少なく、かつ安全性の高いビチューメン抽出剤の開発が、タールサンド利用の緊急な課題となっている。これらビチューメンは野村らにより、ナフタレンおよびアントラセン等の多環芳香族の混合物で構成されていることが報告されている(18)。また、白石らはCDが2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸および4,4'-ビフェニルジカルビン酸を包接することを報告している(19)。

そこで、本研究では、ビチューメンを構成しているナフタレンおよびアントラセン等の多環芳香族の混合物は砂と微量の電荷でバランスしているが、CDでこれら多環芳香族を包接することでビチューメンを抽出できると想定した。すなわち、熱水中にあるタールサンドの砂の表面に付着している多環芳香族分子をCDが包接し、砂の表面から多環芳香族分子を抽出する。その後、熱水中に存在するビチューメン包接物は、ビチューメンを放出し、ビチューメンは熱水の表面に浮上、CDは再び砂の表面から多環芳香族分子を抽出する、このような機構を想定して、CDを用いてビチューメンを抽出する研究を行った。さらに、ビチューメンを抽出した後のCD溶液の再利用について検討し、ビチューメン抽出率の向上を目的として、CDと有機溶媒（灯油）との組み合わせによるビチューメン抽出効果の検討も行った。灯油との組み合わせは、現在稼働しているビチューメン抽出装置が設置されている工場内で灯油が生産されているので、これを有効利用するために行なった。また、実装置でのCD使用の可能性について、ビチューメン抽出器具によるCDのビチューメン抽出評価を行った。

5. 2 実験

5. 2. 1 試料

タールサンドはアルバータ州のタールサンド（ビチューメン含有量：18 wt%）を SYNCRUDE 社から購入し、劣化を防ぐ目的で-10 °Cにて保存後、実験に供した。CDは塩水港精糖（株）製の芳香族を取り込みやすい β -CDを用いた。

5. 2. 2 ビチューメンの抽出方法

CDのビチューメン抽出効果を検討するために、CDと従来の水酸化ナトリウム、さらに一般に用いられている界面活性剤として、Tween 20、Tween 80、Triton X-100 について比較検討を行った。1wt%-4wt%の β -CDが溶解した水溶液 20 ml に、タールサンド 10 g を加え、50 °Cで 60 分間攪拌し、さらに 5 分間 100 °Cで攪拌した。攪拌液を遠心分離機（2,000 rpm）で 10 分間処理して、表層に分離したビチューメンを抽出し、その重量を求めた。抽出率はタールサンドのビチューメン含有量（18 wt%）に対する割合で算定した。

5. 2. 3 ビチューメン抽出後の水溶液の透過度

ビチューメンを抽出した後の水溶液を 100 ml のメスシリンダーに入れ室温で 1 ヶ月間放置し、液面から 8 cm における溶液をとり、工業用水の排水基準を測定するときの波長 660 nm で溶液の透過度を求めた。

5. 2. 4 ビチューメンを抽出した後のCD溶液の再利用

ビチューメンを抽出した後のCD溶液中には微細の粘土が不均一に分散しているため、溶液中の粘土を均一にさせるために 100 °C で 10 分間加熱後、遠心分離機 (2,000 rpm) で 10 分間処理した。その後、水層と砂部に分離し、本水層を用いて、ビチューメンの再抽出を行った。

5. 2. 5 CDと灯油との組み合わせによるビチューメン抽出

ビチューメン抽出向上を目的にCD濃度 1.0 wt%の水溶液 20 ml を 25 °C に加熱後、CDの抽出だけでは抽出が困難なビチューメンを抽出するため、灯油を所定量添加し、上記と同様の方法でビチューメン抽出効果を検討した。さらに、CDの水溶液温度を 50 °C に加熱し、同様にビチューメン抽出効果を検討した。

5. 2. 6 ビチューメン抽出剤としてのCDの評価法

ビチューメン抽出剤の評価を行うため、実装置を小型化したビチューメン抽出器具を用いた。これは多くのビチューメン抽出剤の評価試験が行われている装置である (33-34)。この器具は、一定温度に設定できる 横 9 cm、高さ 20 cm のビチューメン抽出槽と、空気排出ができる回転盤で構成されている。0.02 wt%~1.54 wt%の β -CDを溶解させ、82 °Cに加熱した水 150 ml に、タールサンド 500 g を加え、465 ml/min で空気を注入しながら 600 rpm で 10 分間攪拌、さらに熱水 1 L を加えて 10 分間攪拌を続け、水の表面に浮遊したビチューメンを抽出した (一次抽出)。ここで、空気を注入するのは、抽出したビチューメン

が熱水表面に浮き上がるのを促進するためである。その後、再び 235 ml/min で空気を注入しながら 800 rpm で、5 分間攪拌を行い、浮遊したビチューメンの二次抽出を行った。

比較のため、C Dの代わりに水酸化ナトリウムを用いたビチューメンの抽出実験もC Dを用いた時と同様な条件で行った。

5. 3 結果および考察

5. 3. 1 CDによるビチューメンの抽出

CDによるタールサンドからのビチューメン抽出効果を検討するため、図 5-1 のごとく、 β -CD 溶液 20 ml に、タールサンド 10 g を加え、攪拌後、遠心分離機で処理し、表層に分離したビチューメンを抽出し、その重量を求めた。ビチューメン抽出率の β -CD 濃度依存性を図 5-2 に示す。添加量 0.2mg 以上ではほぼ 90 wt% と高い抽出率を示した。これより CD が抽出剤として有効に作用するのはビチューメンを構成している分子の一部が親油性を有する CD 内に包接することによって、ビチューメンの抽出が可能と考えられる。

一方、界面活性剤によるタールサンドからのビチューメンの抽出の検討を行った。その結果を表 5-1 に示す。界面活性剤 Tween 20 は 52 wt%、Tween 80 は 49 wt%、Triton X-100 は 26 wt% および水では 10 wt% であり、さらに、稼働装置で使用されている抽出剤である水酸化ナトリウムでは 82 wt% のビチューメンの抽出率であった。これらより、CD は水、水酸化ナトリウム、Tween 20、Tween 80 および Triton X-100 よりビチューメン抽出効果が優れていることが明らかとなった。

5. 3. 2 ビチューメンを抽出した後の CD 溶液の透過度

溶液の透明性はビチューメンを抽出した後の CD 溶液に 660 nm の光を照射し、透過度を測定することにより求めた。ビチューメン抽出後の溶液を 1 ヶ月間静置した。CD を用いた場合には、粘土が底に沈降して 2 層に分離したが、水酸

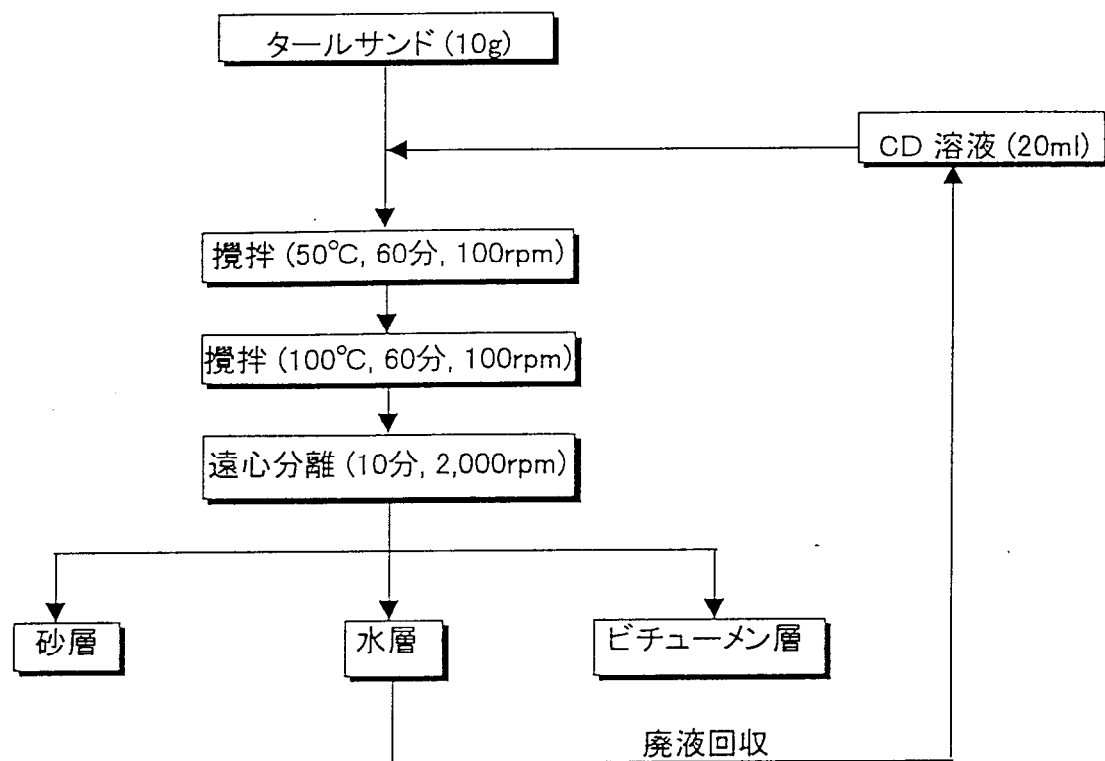


図 5 - 1 CDによるビチューメンの抽出工程

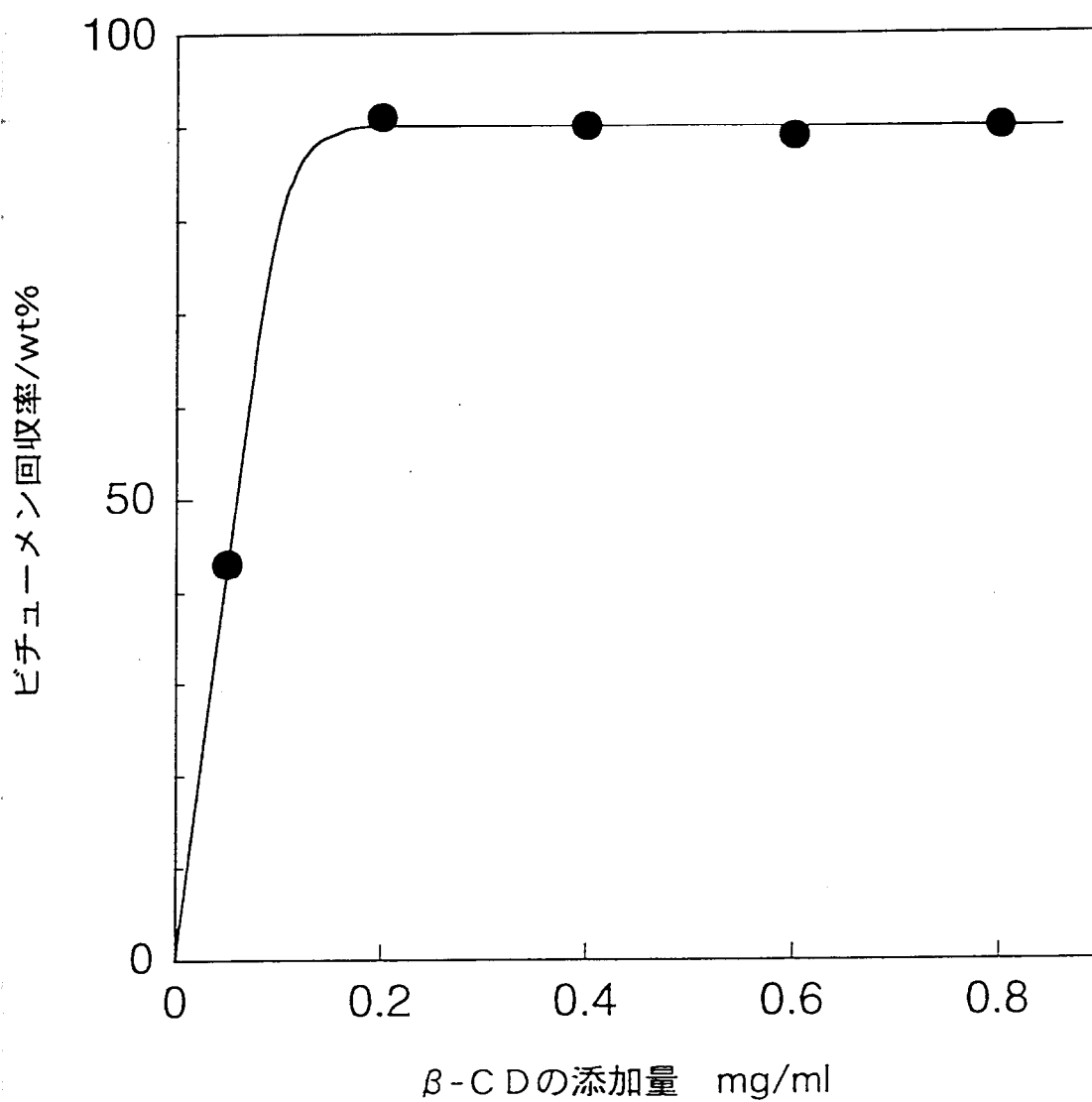


図5-2 ビチューメン抽出への β -CD濃度依存性

β -CD溶液 20 ml に、タールサンド 10 g を加え、50 °C で 60 分間、100 °C で 5 分間攪拌後、遠心分離。

表 5-1 各種界面活性剤を用いたタールサンドからのビチューメン抽出

ビチューメン回収率 (wt%)	
水	10
β -CD	92
Tween 20	52
Tween 80	49
Triton X-100	26
NaOH	82

界面活性剤 1 wt% 溶液 20 ml に、タールサンド 10 g を加え、遠心分離 (2,000 rpm) 後、表層に分離したビチューメンを抽出。

化ナトリウムを用いた場合には粘土が底に沈降せず水に分散している状態であった。本溶液の上澄み液を採取し、これらの透過度を測定した結果を表 5-2 に示す。水酸化ナトリウムを用いた溶液の透過度は 28 %であったが CD を用いた場合は 93 %であった。このことより CD を用いることにより、粘土が CD に付着して沈降速度が速くなり溶液の後処理が容易となる。これらより、工場内の工業用水の再利用できる量が増加し、工業用水の確保が少量でよいことになる。

5. 3. 3 CD 溶液の再使用

CD を用いた場合の溶液は水酸化ナトリウムを用いた場合と比較して、溶液中の粘土の沈降速度が速い。従って、溶液の再使用を図 5-1 のごとく、タールサンドに CD 溶液を加え、その後、攪拌、遠心分離を行い、砂部、水層およびビチューメンに分離し、CD が溶解している水層を再使用した。その結果、抽出率は回数によらずほぼ 90 %であった(図 5-3)。これらより CD 溶液の再使用で CD 分子が分解されることなく、CD の包接作用が持続することが明らかとなった。

5. 3. 4 CD と灯油との組合わせによるビチューメン抽出率向上

CD によるビチューメン抽出率をさらに向上させるため、ビチューメンを有機溶媒に溶解させて抽出率向上を検討した。ビチューメン抽出向上を目的に、CD 濃度 1.0 wt% の水溶液 20 ml でビチューメンを抽出して、その後、抽出されず砂に付着しているビチューメンを有機溶媒で抽出するため、灯油を所定量

表 5 - 2 ビチューメン抽出後の排水の透過度

回収剤	透過度 (%)
C D	93
N a O H	28

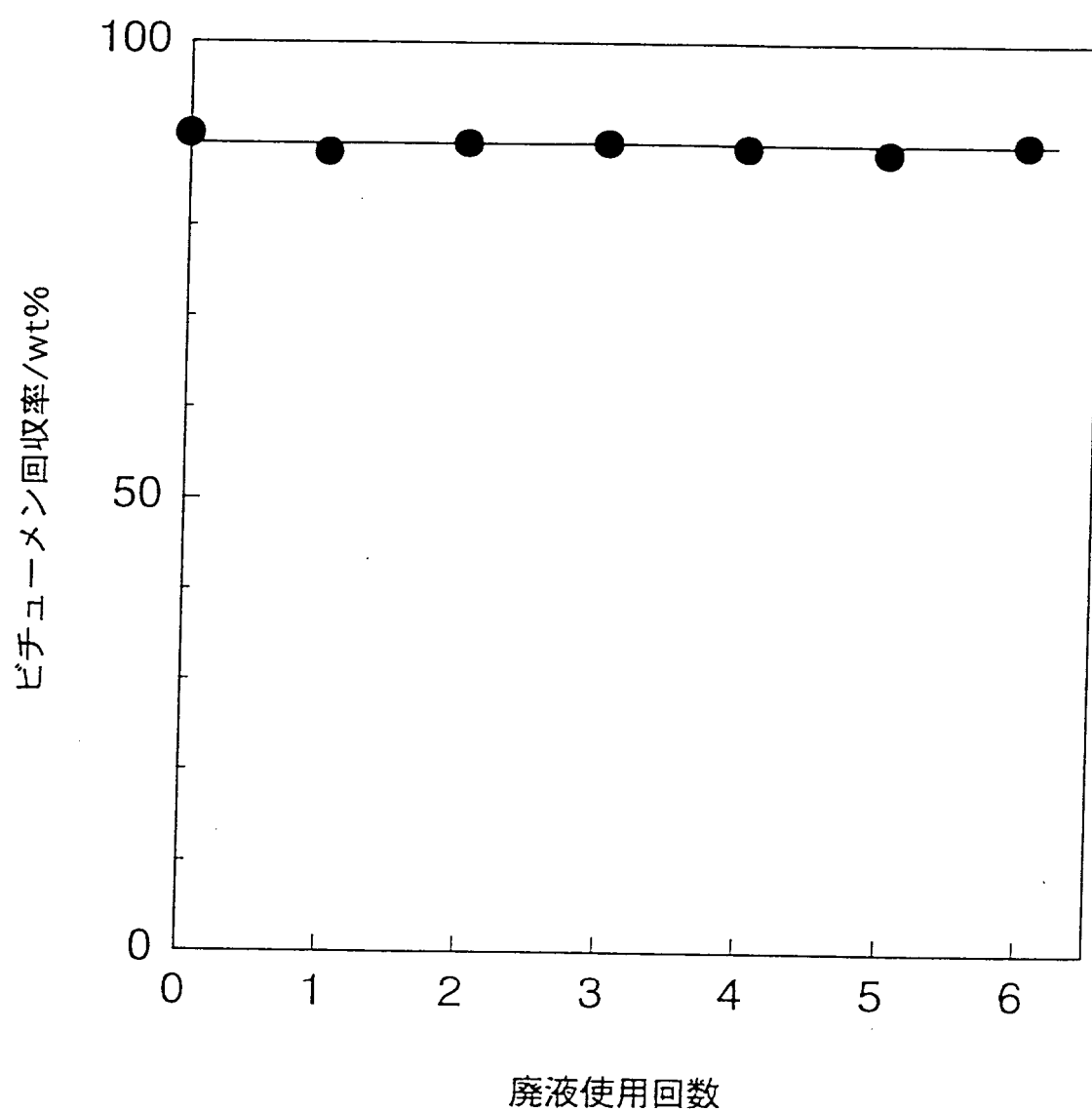


図 5-3 排水再利用によるビチューメン抽出

排水を 100 °C で 10 分間加熱後、遠心分離機 (2,000 rpm) で 10 分間処理後、分離した水を用いて、ビチューメンを抽出。

添加し、上記と同様の方法でビチューメンの抽出効果を検討した。さらに、CDの水溶液温度を 50 °Cに加熱し、同様にビチューメン抽出を行った。有機溶媒は粘度、比重および引火点などの性状から灯油を用いた。結果を図 5-4 に示す。50 °Cでは、灯油無添加で 92 wt%のビチューメン抽出であったが、灯油濃度 0.2 wt%で 97 wt%のビチューメンが抽出された。このように灯油を用いることでビチューメン抽出率を飛躍的に向上できることが判った。一方 25 °C、灯油 0.2 wt%添加では、90 wt%の抽出率を示し、0.6 wt%の添加でほぼ 97 wt%の抽出率となった。25 °Cの低温においてもビチューメン抽出率が増加する傾向となった。灯油を用いることでビチューメンの抽出率が向上するのは、タールサンドのビチューメンが多環芳香族を多く含んだ重質油であり、ビチューメンが灯油に溶解され、ビチューメンの抽出率が向上したと思われる。

5. 3. 5 ビチューメン抽出の実用評価

CDによるタールサンドからのビチューメン抽出効果を検討するため、図 5-5のごとく Syncrude 社が開発したビチューメン抽出器具を用いた方法で行った。タールサンドに対してCD水溶液濃度 0.02 wt%を添加し、現在稼働中のビチューメン抽出装置の使用条件を考慮して 40~82 °Cで抽出実験を行なった。ビチューメン抽出結果を表 5-3 に示す。比較のため水酸化ナトリウムをCDの場合と同量添加した時の結果も併せて示した。CDをビチューメン抽出剤として用いた場合、タールサンドの一次抽出率（1回目のビチューメン抽出）で 78 wt%、二次抽出（2回目のビチューメン抽出）も含めた総抽出率は 95 wt%であった。一方、水酸化ナトリウムをビチューメン抽出剤として使用したときには、一次抽出率は 61 wt%、総抽出率で 89 wt%に留まった。従って、CDは水酸化ナトリ

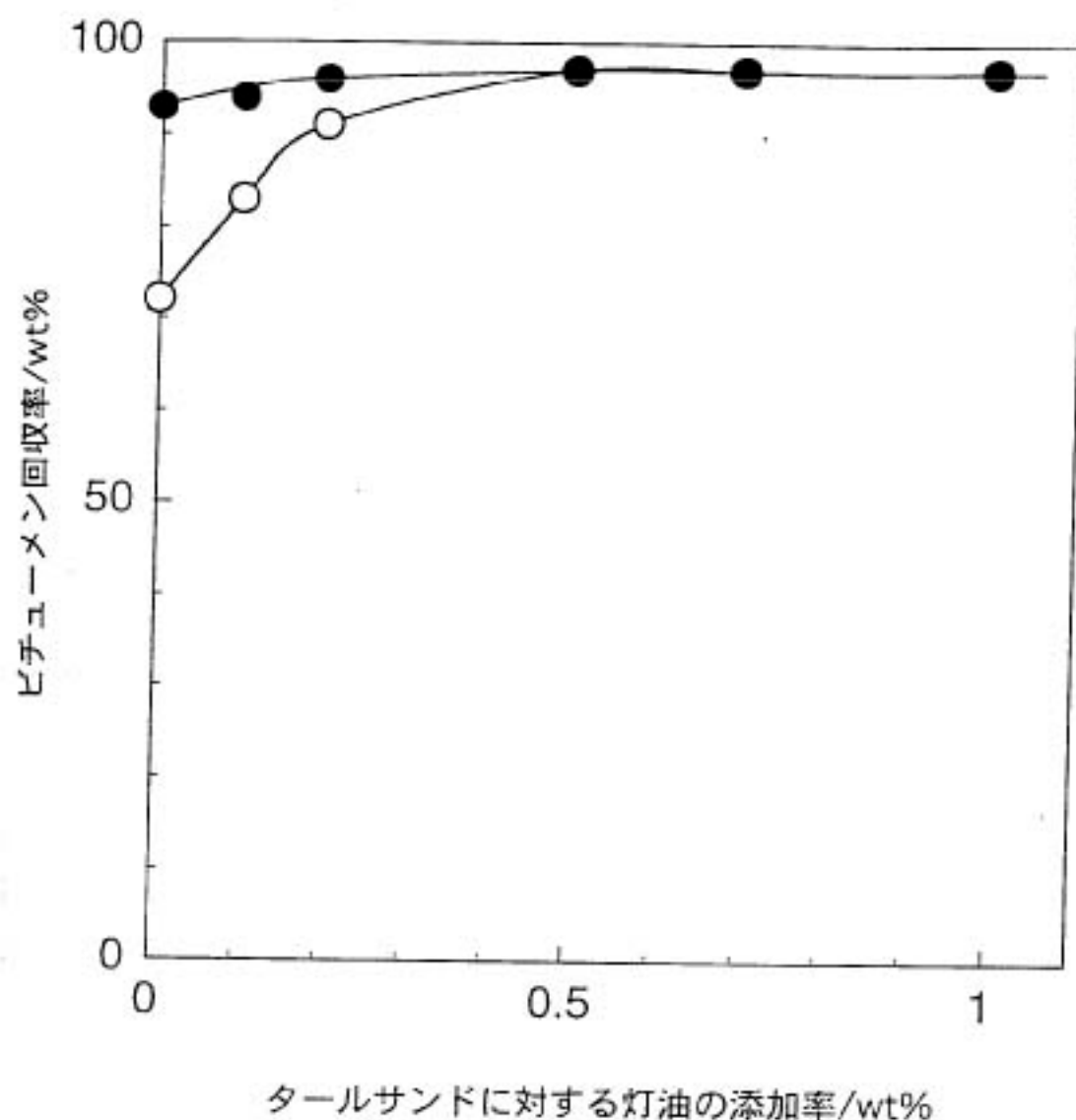


図5-4 CDと灯油の組み合わせによるビチューメン抽出

β -CD濃度 1.0 wt%の水溶液 20 ml を 25 °C (50 °C) で加熱後、灯油を規定量添加し、ビチューメンを抽出。

○ : 25 °C ● : 50 °C

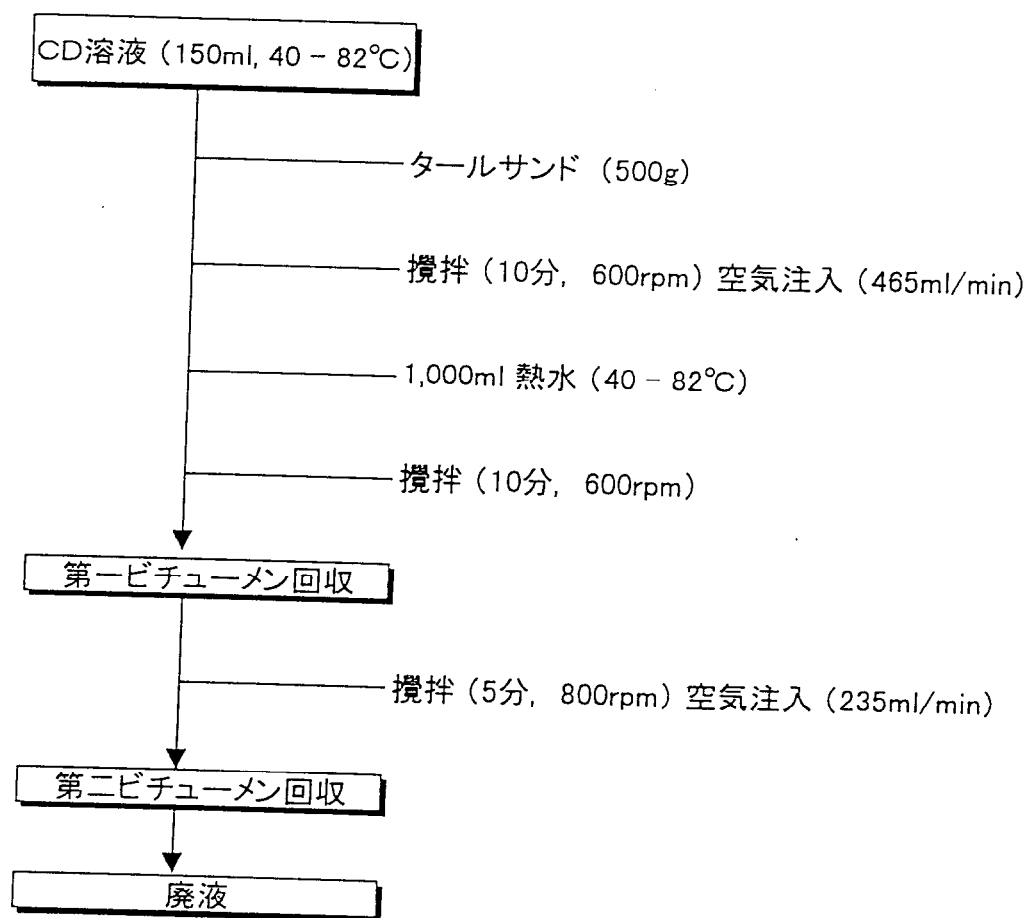


図 5 - 5 添加剤の実用性評価用のビチューメン抽出方法

表 5-3 CDと水酸化ナトリウムでの実用性評価装置によるピチューメン
回収結果

(wt%)			
回収剤	第一ピチューメン回収	第二ピチューメン回収	総ピチューメン回収
CD	78	17	95
NaOH	61	28	85

0.02 wt%の β -CDを溶解させ、82℃に加熱した水 150 ml に、タールサンド 500 g を加え、465 ml/min で空気を注入しながら 600 rpm で 10 分間攪拌、さらに熱水 1 L を加えて 10 分間攪拌を続け、水の表面に浮遊したピチューメンを抽出した（一次抽出）。その後、235 ml/min で空気を注入しながら 800 rpm で、5 分間攪拌を行い浮遊したピチューメンの、二次抽出を行った。同様実験を水酸化ナトリウムで行なった。

ウムよりも、有効に作用することが明らかとなった。また、CDは水酸化ナトリウムに比較して、一次抽出率が高いことより、タールサンド表面に付着しているビチューメン抽出に効果を発揮することが判る。ビチューメン抽出率におよぼすCD添加量の影響を検討するため、CDの添加量を変えて温度 82 °Cで抽出実験を行った結果を表 5-4 に示す。種々のCD濃度について、いずれも 75 wt%以上の高いビチューメン一次抽出率が得られ、CD濃度が 0.38 wt%のときに、最高値 (81 wt%) が達成された。CD濃度を 1.54 wt%まで濃度を高くすると抽出率が低下する傾向が認められた。この原因として、CD濃度が高くなると熱水にCDが完全に溶解せず、CD分子がビチューメンと接触する回数が減少することが挙げられる。

次に、ビチューメン抽出率に及ぼす温度の影響を検討した。0.02 wt% のCDを添加して抽出実験を行った(図 5-6)。40-70 °Cでは温度の上昇とともに抽出率が増加し、70 °C以上では 75 wt%以上の高い値を示した。ビチューメンの粘度は、50 °Cで約 10,000 cst、70 °Cでは約 1,000 cst と、温度の上昇につれて大幅に低下することが知られている。温度が 70 °C以下の低温でビチューメン抽出率が低下するのは、低温においてビチューメンの粘度が高くなり、砂部表面からのビチューメンの抽出が起こりづらくなる。そのため、CDの包接作用によるビチューメンの抽出が困難になったことが示唆される。

表 5 - 4 CD濃度変化に伴うビチューメン抽出率

CD濃度 (wt%)	0.02	0.10	0.38	1.54
ビチューメン回収率 (wt%)	78	80	81	75

0.02 wt%-1.54 wt%の β -CDを溶解させ、82 °Cに加熱した水 150 ml に、タールサンド 500 g を加え、465 ml/min で空気を注入しながら 600 rpm で 10 分間攪拌、さらに熱水 1 L を加えて 10 分間攪拌を続け、水の表面に浮遊したビチューメンを抽出した（一次抽出）。その後、235 ml/min で空気を注入しながら 800 rpm で、5 分間攪拌を行い浮遊したビチューメンの、二次抽出を行った。

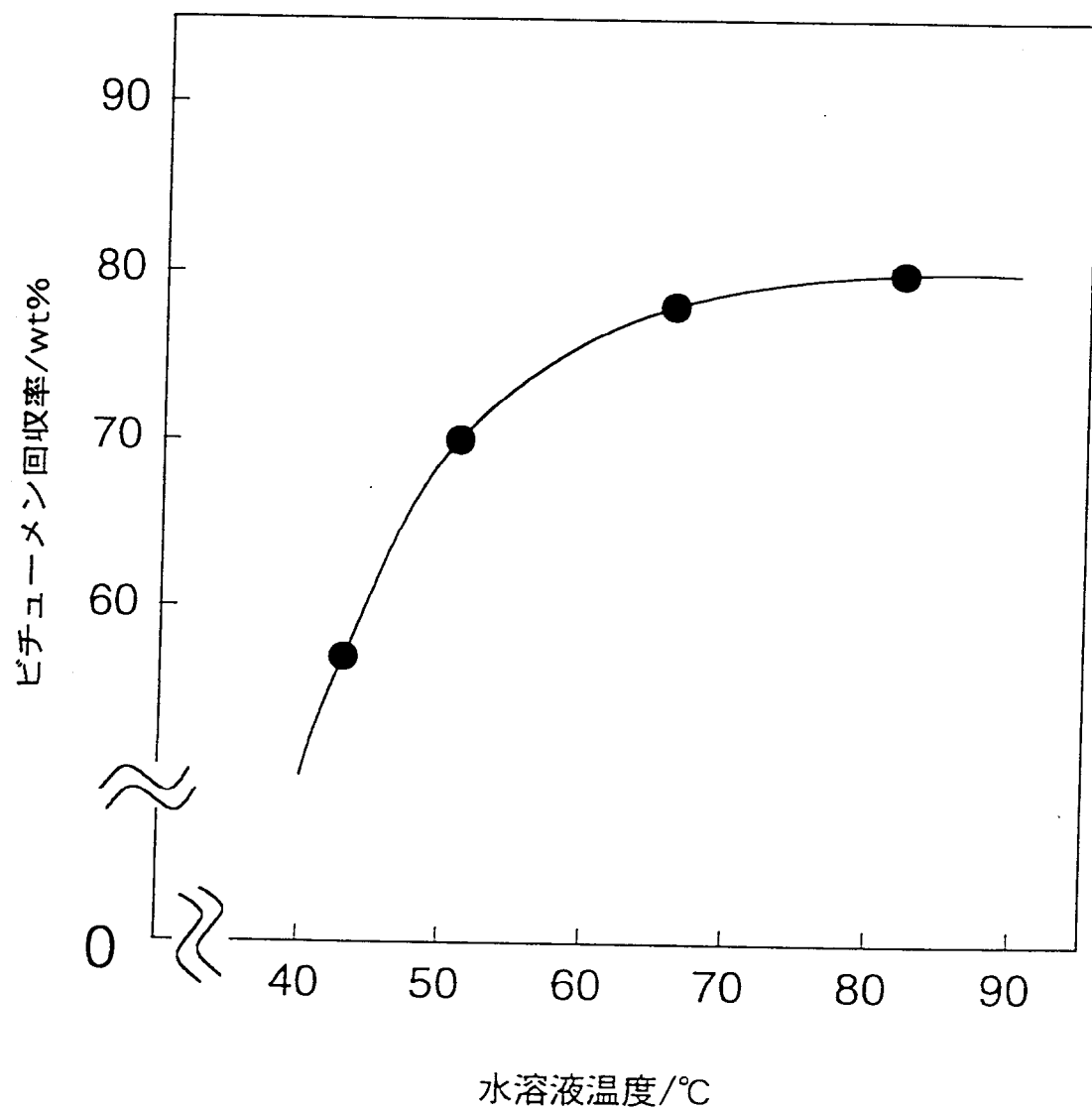


図5-6 温度変化に伴うビチューメン抽出率

β -CD 0.02 wt% の溶液 150 ml に、タールサンド 500 g を加え、465 ml/min で空気を注入しながら 600 rpm で 10 分間攪拌し、表面に浮遊したビチューメンを抽出。

5. 4 まとめ

本章ではCDの包接作用および界面活性作用を利用してビチューメン抽出を行った。その結果、CDのビチューメン抽出率は92 wt%で、従来から使用されている水酸化ナトリウムのビチューメン抽出率82 wt%よりも高い抽出率が得られた。

排水の透過度を測定した結果、透過度はCDが93 %、水酸化ナトリウムが28 %の値であり、CDを用いることで溶液の透明度が速くなることが判った。CDを用いた排水の再使用を検討し、繰り返し使用できることを明らかにした。CDと灯油を組み合わせてビチューメン抽出を行い、0.2 wt%の灯油添加量で97 wt%の抽出率が得られた。

CD使用の実用化のため、Syncrude 社が開発したビチューメン抽出器具を用いて、CDと水酸化ナトリウムのビチューメン抽出実験を行った。その結果CDは水酸化ナトリウムよりも、一次抽出率および、二次抽出率を含めた総抽出率も高い値が得られた。CDがビチューメン抽出剤として極めて有効に作用することが明らかとなった。またCD濃度が0.38 wt%のときに、最高値(81 wt%)が達成され、温度70 °C以上では抽出率75 wt%が得られた。これらより、CDをビチューメン抽出剤として用いることは効果的と言える。

5. 5 引用文献

- 1) G. D. Mossop, Science, 207, 145 (1980)
- 2) J. W. Bunger, K. P. Thomas, S. M. Dorrence, Fuel, 58, 183 (1979)
- 3) M. A. Carrigy, J. Sedimen. Petrol., 32, 312 (1962)
- 4) G. A. Spiers, M. J. Dudas, K. Muehlenbachs, L. W. Turchene,
Can. J. Earth Sci., 21, 53 (1984)
- 5) K. Takamura, R. S. Chow, Colloids and Surfaces, 15, 35 (1985)
- 6) K. Takamura, R. S. Chow, J. Can. Petrol. Technol., 22, 1 (1983)
- 7) K. Takamura, J. Research, 2, 1 (1985)
- 8) E. C. Sanford, Can. J. Chem. Eng., 61, 554 (1983)
- 9) J. D. Miller, M. Misra, Fuel Proc. Technol., 6, 27 (1982)
- 10) B. D. Sparks, F. W. Meadus, 27th Canadian Chemical
Engineering Conference Calgary, 1 (1979)
- 11) B. D. Sparks, F. W. Meadus, CIM Tran., 6, 169 (1971)
- 12) E. C. Sanford, F. A. Seyer, CIM Bull., 72, 803 (1979)
- 13) A. Logan, D. Devenny, G. Porcari, Energy Progress, 4, 68 (1984)
- 14) 米田 則行, 石井 国友, 清水 薫, 中村 宗和, 石油学会誌, 29, 234
(1986)
- 15) 新畑 康, 塚田 安明, 今村 修, 高木 広, 藤田 稔, 石油学会誌, 31, 294
(1988)*
- 16) 新畑 康, 塚田 安明, 今村 修, 高木 広, 藤田 稔, 石油学会誌, 31, 301
(1988)

- 1 7) 新畑 康, 塚田 安明, 今村 修, 高木 広, 藤田 稔, 石油学会誌, 31, 307
(1988)
- 1 8) 野村 正勝, 化学, 90, 157 (1981)
- 1 9) 白石 幸英, 平井 英史, 表面, 34, 293 (1996)

第6章 シクロデキストリンを用いた消臭材および芳香材の開発

6. 1 緒言

現在、一般的に使用されている消臭材は、シリカゲル、ゼオライト、アルミナ、セッコウ等を主体とした無機化合物に消臭薬剤を含浸吸着させたもので、消臭剤が自然に揮発し、悪臭分子と反応することで、消臭効果を発揮するものである(1-5)。室内の芳香では空気清浄装置に芳香薬剤を組み込んで室内の芳香を行っている。芳香材も消臭材と同様にシリカゲル、ゼオライト、アルミナ、セッコウ等を主体とした無機化合物に芳香剤を単に含浸吸着させたもので、芳香剤自体の揮発で、室内に芳香を発散させている装置等がある(6-21)。しかしながら、消臭材に使用される消臭成分は短時間のうちに薬効がなくなること、加温工程で消臭薬剤が揮発し易いこと等の欠点を有している。また、芳香材においても、芳香薬剤が短時間に薬効がなくなること、加温工程で芳香薬剤が揮発し易い等の欠点を有している。

本研究では脱脂大豆をばい煎したものでフラボノール、フラボン等のフラボン化合物およびネロール、1-メントールおよびd-フェンコン等のテルペン化合物で構成されている消臭薬剤が消臭効果が高く、さらに安価であるため、本消臭薬剤を用いた。既に、浜田らはネロール、1-メントールおよびd-フェンコンがCDと包接することを報告している(22-24)。このことより、本消臭薬剤をCDに取り込み、包接物をゲル化剤の中に効率的に練り込んだ消臭材を開発した。消臭薬剤包接物を用いることで消臭薬剤は加熱加工において揮発が抑制さ

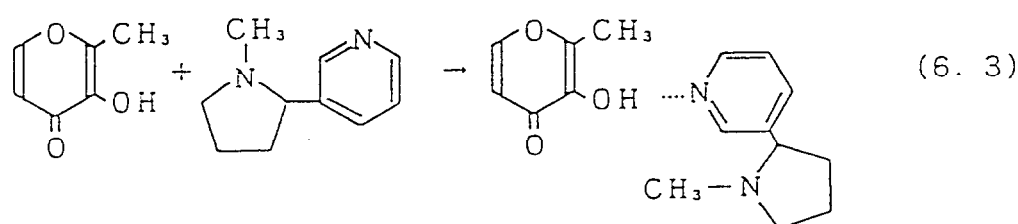
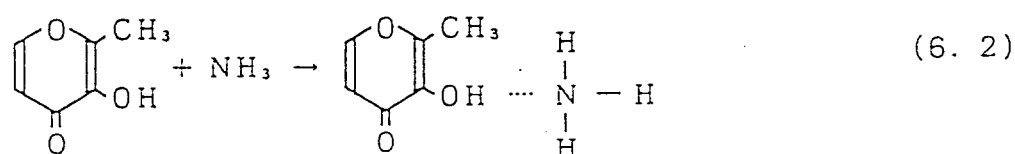
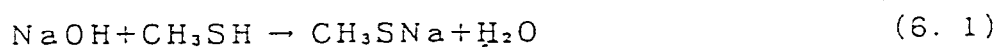
れ、さらに、消臭薬剤が分解されず消臭材が調製されることを目的に行なった。本消臭薬剤の消臭機構はメチルメルカプタンとは消臭薬剤に含まれる水酸化ナトリウムとの中和反応でメチルメルカプタン臭が消臭される。アンモニアとは消臭薬剤に含まれるフラボン化合物の水酸基との反応でアンモニア臭が消臭される。次に、消臭薬剤包接物を無機物に吸着させた煙草用消臭材を開発した。煙草用消臭材から消臭薬剤が揮発され、たばこ臭の主成分であるニコチンの窒素分子と消臭薬剤に含まれるフラボン化合物の水酸基との反応で、ニコチン臭が消臭される。

さらに、リナロールを主成分としたラベンダーフレーバーをCDに取り込み、これら包接物をシリカゲルの中に効率的に練り込んだ芳香剤を開発した。本芳香材はCDに取り込まれたリナロールが大気中に揮発することを抑えてあり、高温度に接触し効果を発揮する芳香材である。

6. 2 実験

6. 2. 1 試料

消臭薬剤の包接には塩水港精糖（株）製の分岐CD（分岐CD 65 wt%, α -CD 12 wt%, β -CD 6 wt%, γ -CD 2 wt%, オリゴ糖 15 wt%）を用い、芳香薬剤には同社のK-100（ α -CD 60 wt%, β -CD 30 wt%, γ -CD 10 wt%）を用いた。消臭薬剤はフラボン化合物と水酸化ナトリウムが含まれ、安価である天然物である奥野製薬工業（株）製デスミーR&Nを用いた。本消臭薬剤は、脱脂大豆を170℃でばい煎後、沸騰水で抽出したものである。メチルメルカプタンは本消臭薬剤に含まれる水酸化ナトリウムとの中和反応(6.1)、アンモニアとは本消臭薬剤の主成分であるフラボン族化合物の水酸基との反応により(6.2)、消臭効果を発揮すると思われる。また、煙草臭の主成分のニコチンとは本消臭薬剤のフラボン化合物の水酸基との反応(6.3)で消臭効果を発揮すると思われる。芳香薬剤は理研香料工業（株）製のラベンダーフレーバーを使用した。シリカゲルは富士デヴィソン化学（株）製のB型破碎タイプを用いた。



6. 2. 2 CDによる消臭薬剤の取り込みおよびゲル化消臭材の調製

CDの消臭薬剤の取り込みは、消臭薬剤 50 g と CD 350 g を水 2 L に加え、室温にてホモジナイザー（回転数 8,000 rpm）で 20 分間攪拌した。本乳化液を用いてスプレードライヤー（入口温度 200 °C, 出口温度 85 °C, 回転数 20,000 rpm）で粉末化し、消臭薬剤包接物を得た。ゲル化は、まず、ジュランガム：乳酸カルシウム：乳酸ナトリウム：無水クエン酸：水を重量比で 16:2:3:5:500 混合し、90 °C で 30 分間攪拌後、50 °C まで放冷した。次に、この溶液に抗菌薬剤としてエタノール：プロピレングリコール：安息香酸エチル：消臭薬剤包接物：水を重量比で 2:10:1:5:80 に混合したもの 26g を加えて室温で 30 分間攪拌することによって、ゲル化消臭材を調製した。なお、比較のため消臭薬剤を直接ゲル化剤に練り込んだ消臭材も調製した。

6. 2. 3 消臭薬剤のCD溶液を用いた煙草用消臭材の調製

シリカゲルに消臭薬剤包接物を吸着させるために、消臭薬剤 50 g と CD 350 g とを水 2 L に加え、室温にてホモジナイザー（回転数 8,000 rpm）で 20 分間攪拌し、包接乳化液を調製した。次に本溶液にシリカゲル 3.5 kg を添加し、シリカゲルが破壊されない速度 50 rpm で 1 時間攪拌し、30 分間放置して消臭薬剤包接物をシリカゲルに吸着させた。その後、100 °C で 1 時間乾燥し、消臭材を調製した。なお、比較のため消臭薬剤を直接シリカゲルに吸着させ、100 °C で 1 時間乾燥した消臭材も調製した。

6. 2. 4 CDによる芳香薬剤の取り込みおよび芳香材の調製

CDへの芳香薬剤の取り込みは、芳香薬剤 97 g と CD 300 g に水 2 L を加えた後、ホモジナイザー（回転数 8,000 rpm）で 20 分間攪拌し、包接乳化液を得た。次に本溶液にシリカゲル 3.5 kg を添加後、50 rpm で 1 時間攪拌し、30 分間放置して芳香薬剤包接物をシリカゲルに吸着させた。その後、100 °C で 1 時間乾燥し、芳香材を調製した。なお、比較のため芳香薬剤を直接シリカゲルに吸着させ、100 °C で 1 時間乾燥した芳香材も調製した。

6. 2. 5 包接物に含まれる消臭薬剤量および消臭材に含まれる消臭薬剤量の分析

CD包接物に含まれる消臭薬剤は分液ロートに包接物 2 g に水 20 ml と、5 ml のクロロホルムを加え抽出後、消臭薬剤量をガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A, カラム:NPG 3 mm×1 m, カラム温度:210 °C、キャリアーガス：窒素）で分析定量した。なお、同様分析方法で消臭薬剤が全て抽出されることは確認してある。また、煙草用消臭材に取り込まれている消臭薬剤は、分液ロートに消臭材 2 g に水 20 ml と 5 ml のクロロホルムを加え抽出後、同様の方法で定量分析した。なお、同様分析方法で消臭薬剤が全て抽出されることは確認してある。また、芳香材に取り込まれた芳香薬剤は分液ロートに芳香材 1 g に水 15 ml と 4 ml のジエチルエーテルを加え抽出後、ガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A, カラム:Silicone OV-17 Gaschrom Q 3 mm×2 m, カラム温度:50-220 °C, キャリヤーガス：窒素）で分析定量した。なお、同様分析方法で芳香薬剤が全て抽出されることは確認した。

6. 2. 6 ゲル状消臭材の評価

消臭材のアンモニアに対する性能評価は以下のようにして行った。7 L のガラス製容器に調製したゲル化消臭材 15 g を設置し、容器内に 5 μ l のアンモニアを導入し密封した。その後、容器内を 30 $^{\circ}$ C に保ち、所定時間後に容器内に残存しているアンモニアの量をガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A, カラム：Shimalite-AWDMCS 0.3 mm $\times$ 2 m, カラム温度：140 $^{\circ}$ C, キャリヤーガス：窒素）で分析定量することによって、消臭率を求めた。さらに、長期消臭効果を調べるため 20 日間放置後、同様な分析を行った。また、メチルメルカプタンに対する評価は、上記方法で所定量のメチルメルカプタンを添加後、所定時間ごとにガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A, カラム：TCEP 0.3 mm $\times$ 2 m, カラム温度：140 $^{\circ}$ C, キャリヤーガス：窒素）でメチルメルカプタン量を分析定量し、消臭率を求めた。

6. 2. 7 煙草用消臭材の性能評価

消臭材の煙草臭に対する性能評価は、200 ml の三角フラスコに消臭材 20 g を底に平らに敷き、その上に燃烧している煙草 3 本を設置した。発生した気体を、別途設置した 100 ml の吸収瓶にメチルアルコールを 30 ml 入れ、所定の時間ごとに発生気体を導入して吸収液を調製した。その後、吸収液をガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A, カラム：Shimalite PEG-6000、2 mm $\times$ 3 m, カラム温度：150 $^{\circ}$ C, キャリヤーガス：ヘリウム）で分析した。なお、煙草臭はニコチン、トリアセチン等の混合物であるため、ピークが認められた範囲である 5-15 分間のピーク面積の総和をもって消臭率を求めた。また、比較のため煙草 3 本を三角フラスコに敷き、CD を用いないで調製した消臭材で同様の試験を行った。

6. 2. 8 芳香材の性能評価

芳香材の性能評価は、直径 5 cm のシャーレに芳香材を設置後、芳香材を芳香薬剤の沸点に近い 90 °C で所定時間加温し、芳香薬剤量をガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A カラム：Silicone ov-17 Gaschrom Q, 3 mm×2 m, カラム温度：50-220 °C, キャリヤーガス：窒素）でピークが認められた範囲である 5-35 分間のピーク面積の総和で分析定量した。

CD を用いないで調製した芳香材については同様方法にて評価を行った。

6. 3 結果および考察

6. 3. 1 ゲル化消臭材の消臭効果

消臭薬剤が取り込まれたCD包接物を用いて、ゲル化消臭材を調製した。CD包接物中の消臭薬剤の取り込み量を、ガスクロマトグラフで分析した。その結果、仕込み量の95%が取り込まれており、消臭薬剤の大部分が有効に取り込まれていることが判った。これは、CDに本薬剤が効果的に包接された結果と判断される。本包接物を用いたゲル化消臭材の悪臭に対する消臭効果については、悪臭の環境問題および家庭内の悪臭を考慮し、アンモニアおよびメチルメルカプタンで行った。

アンモニアに対する消臭評価結果を、図 6-1 に示す。アンモニア添加後、時間の経過にともないアンモニアの残存率は減少し、60 分後では99%のアンモニアが除去された。また、20 日間放置後においても99%のアンモニアが除去された。一方、CDを用いない場合の残存率は60 分後に28%、20 日後に28%であった。また、メチルメルカプタンの消臭評価結果を図 6-2 に示す。メチルメルカプタンの場合、60 分で32%の残存率を示した。さらに、20 日後でも同様の結果であった。一方、CDを用いない場合では、60 分後に50%、20 日後に53%の残存率であった。

この結果、消臭薬剤包接物を用いることで消臭薬剤は加熱加工において揮発が抑制され、さらに、消臭薬剤が分解されず消臭材が調製されることが明らかとなった。消臭作用は消臭薬剤に含まれる水酸化ナトリウムは揮発しづらいため水酸化ナトリウムとメチルメルカプタンが反応し、消臭されたものである。また、アンモニアの消臭では、急激に消臭効果が発揮されているため、フラボ

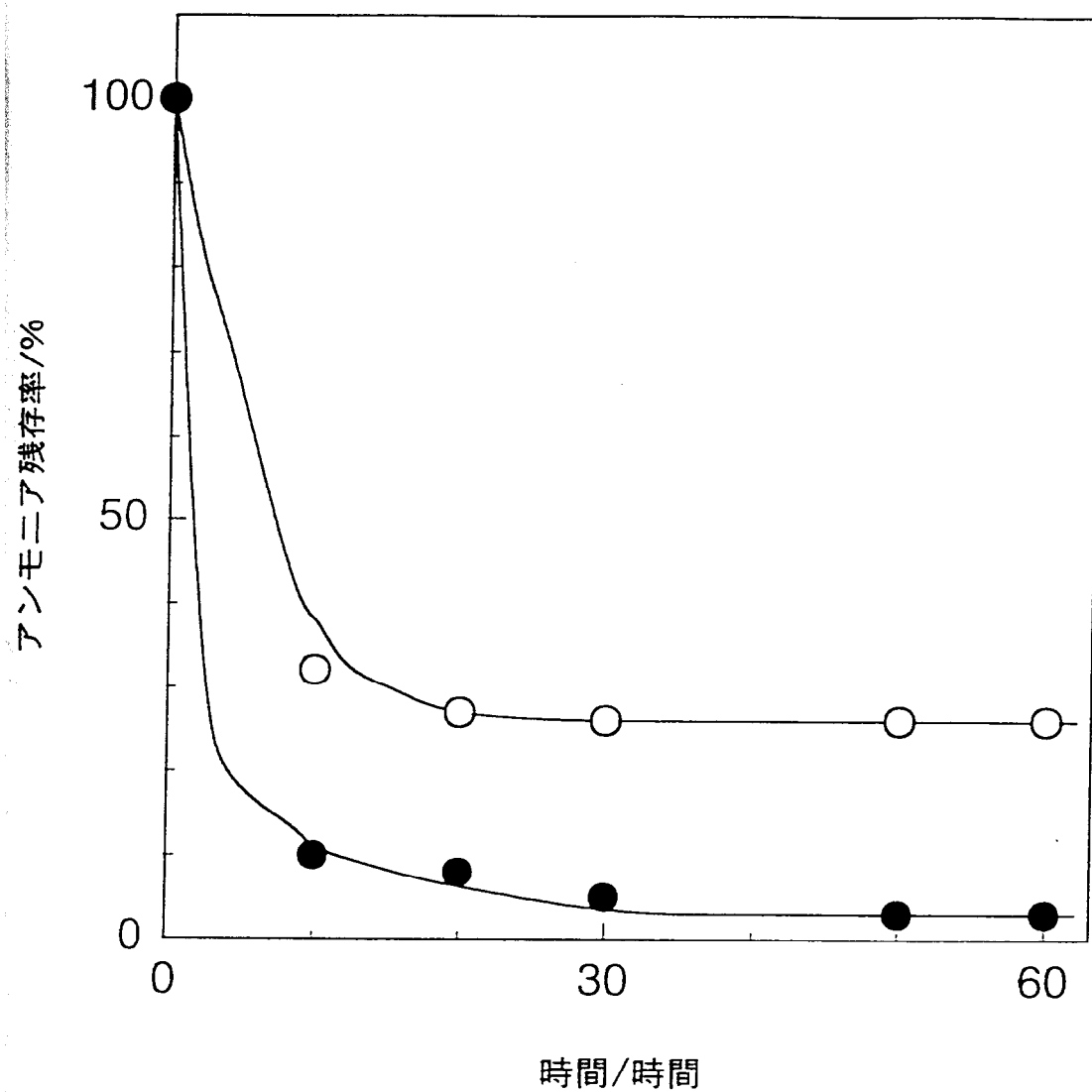


図6-1 ゲル化消臭材を用いたアンモニア残存率の経時変化

ゲル化消臭材 15 g に 5 μ l のアンモニアを添加。

温度 : 30 $^{\circ}$ C

● : 消臭薬剤包接物を用いたゲル化消臭材

○ : 消臭薬剤単体を用いたゲル化消臭材

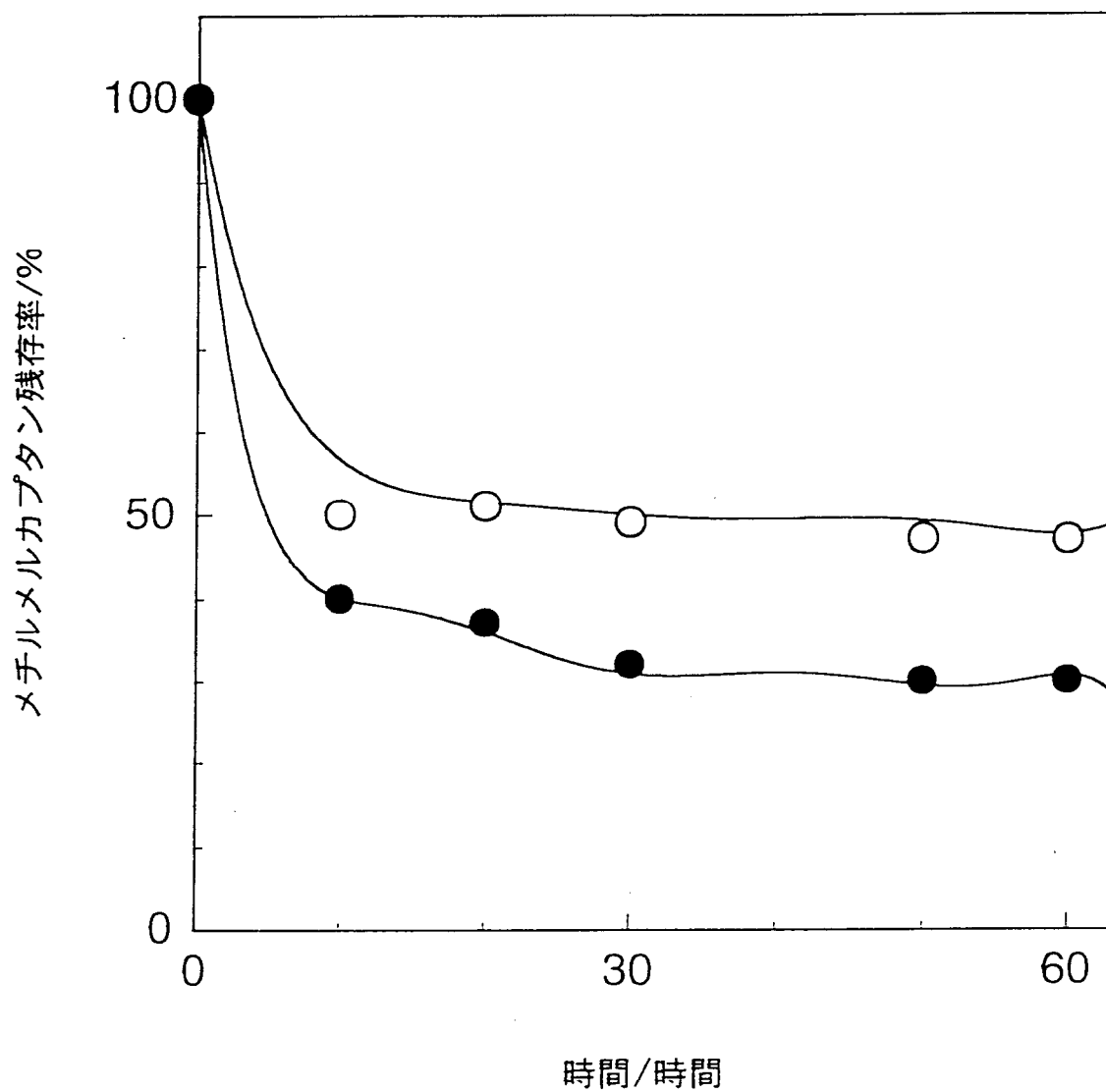


図 6-2 ゲル化消臭材を用いたメチルメルカプタン残存率の経時変化

ゲル化消臭材 15 g に 5 μ l のメチルメルカプタンを添加。

温度 : 30 $^{\circ}$ C

● : 消臭薬剤包接物を用いたゲル化消臭材

○ : 消臭薬剤単体を用いたゲル化消臭材

ン化合物がCD包接物から揮発して消臭効果を発揮するのと、アンモニアが消臭薬剤包接物に接触して消臭が発揮される場合が複合していると考えられる。

6. 3. 2 煙草用消臭材の消臭効果

消臭薬剤が取り込まれたCD包接物をシリカゲルに吸着させることにより、煙草用消臭材を調製した。消臭材に取り込まれている消臭薬剤は仕込み量の91%であった。このことは消臭薬剤が流出することなくその大部分が有効に取り込まれていることを示している。

煙草臭に対する消臭効果を図6-3に示す。図より、時間の経過にともない煙草臭が5分後に70%に減少、10分後にほぼ50%に減少し、その後、50%の残存率であった。一方、CDを用いない消臭材では5分後に90%に減少、10分後にほぼ80%に減少し、その後は一定の残存率であった。この結果、消臭薬剤包接物をシリカゲルに吸着させて調製した消臭材は、CDに消臭薬剤が包接されることで、加熱工程を経た調製においても消臭機能を失うことなく消臭材が調製されることが明らかとなった。

6. 3. 3 芳香材の効果持続性

芳香薬剤が取り込まれたCD包接物をシリカゲルに吸着させることにより、芳香材を調製した。芳香材中の芳香薬剤は仕込み量の94%であり、大部分の芳香薬剤が有効に取り込まれていることが判った。本芳香材の揮散に関する試験結果を図6-4に示す。CDに芳香薬剤を包接した場合には、90℃加温で45分後に99%、その後6時間加熱後も仕込み量の99%の芳香薬剤が残存していた。

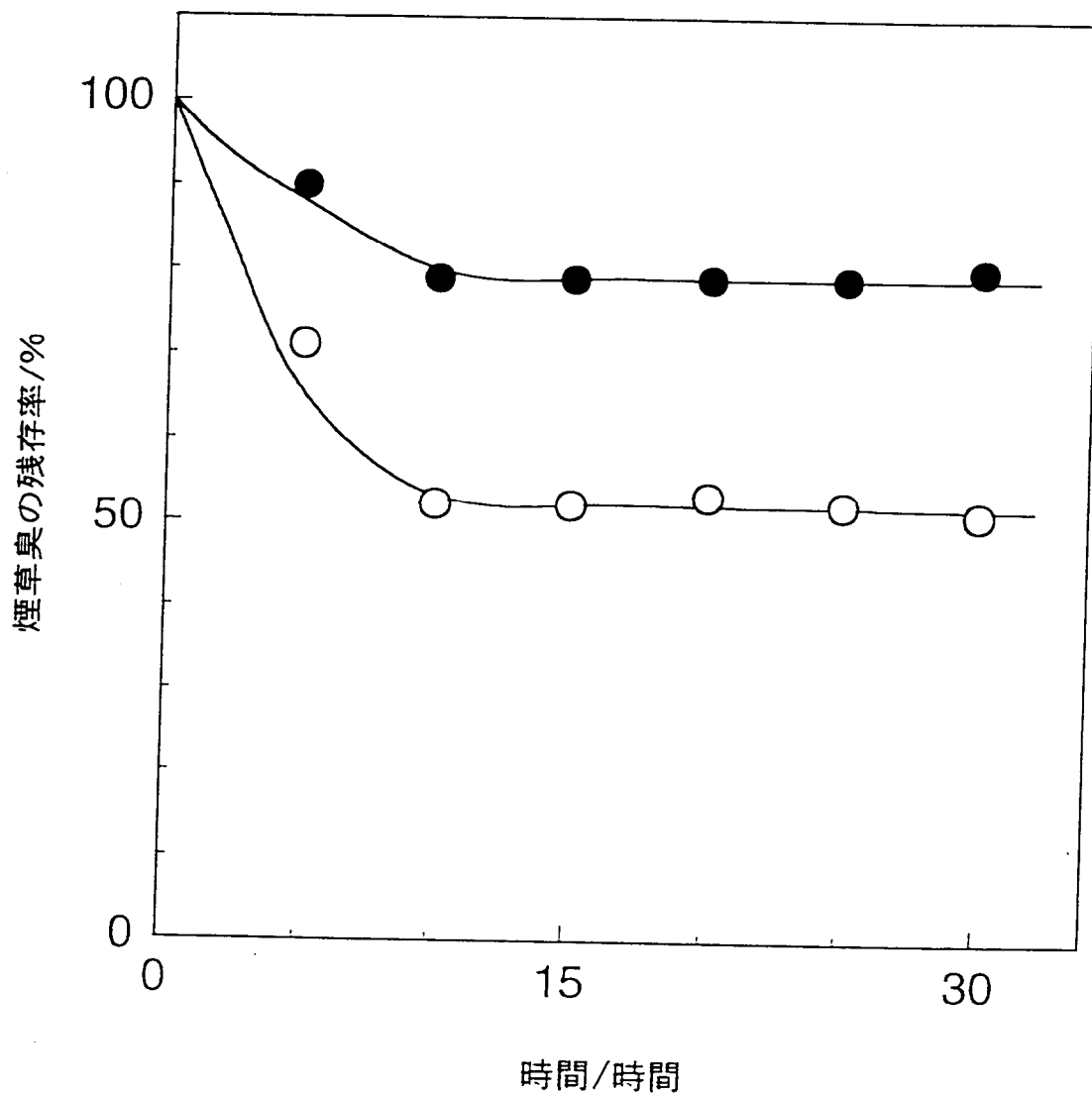


図 6-3 煙草用消臭材による煙草臭の残存率の経時変化

消臭材 20 g に煙草 3 本を設置し、煙をメチルアルコールに吸収させ、ガスクロマトグラフィーで分析。

○ : 消臭薬剤包接物を用いた煙草用消臭材

● : 消臭薬剤単体を用いた煙草用消臭材

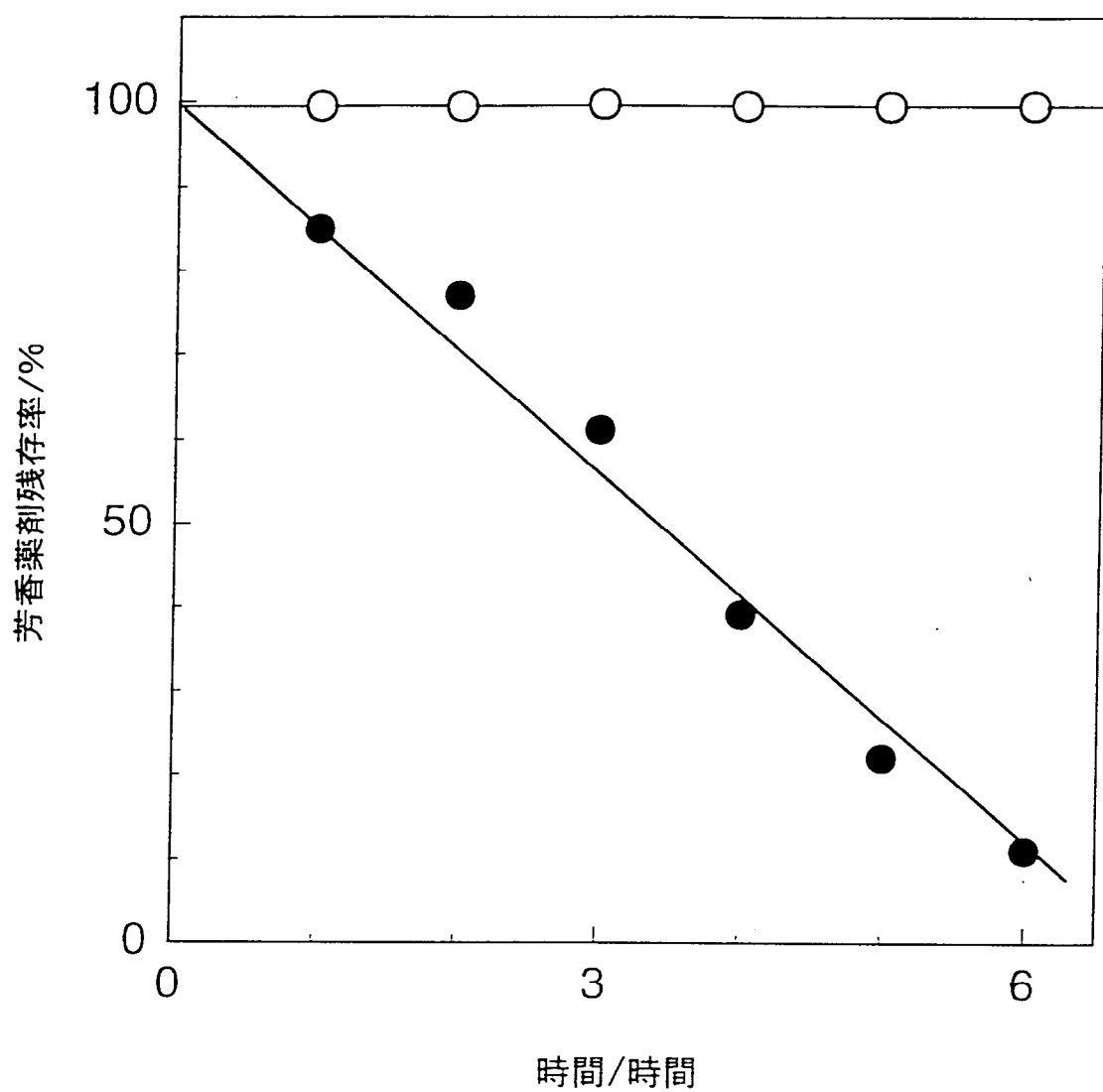


図 6-4 芳香薬剤残存率の経時変化

芳香材を 90 °C で所定時間加温し、芳香薬剤量をガスクロマトグラフで分析。

○：芳香薬剤包接物使用を用いた芳香材

●：芳香薬剤単体を用いた芳香材

一方、CDを用いない時には 90 ℃で加熱すると、直線的に芳香薬剤の残存率が減少し、2 時間で 85 %、6 時間では 10 %にまで減少した。この結果、CDを用いることで揮発性の高い芳香薬剤をシリカゲルに封じ込めた芳香材の調製が可能となったが、本芳香材は 90 ℃の加温では芳香薬剤が揮発できないくらい CDに芳香薬剤が強く取り込まれているため、常温では芳香薬剤がほとんど揮発しない。そのため、芳香材の効果を発揮させるためには、煙草等の高温度に接触させて、CDに取り込まれている芳香薬剤を揮発させて効果を発揮させる芳香材である。

6. 4 まとめ

消臭薬剤のCD包接物をゲル化剤に練り込み、薬剤の揮発性を制御し、台所およびたんすの隙間等、狭い空間等で使用できる消臭材を開発した。なお、ゲル化消臭材は熱分解されやすい消臭薬剤をCDで包接化した包接物を用いて調製した。本ゲル化消臭材は60分後、アンモニアに対する残存率は1%、メチルメルカプタンでは残存率は32%であった。この結果、本消臭材はCD包接物を用いることで、揮発性の高い消臭薬剤の揮発を抑制できることが明らかとなり、これら消臭薬剤のCD包接物を用いて長期間消臭効果が持続するゲル化消臭材の調製が可能となった。

煙草用消臭材は、消臭薬剤のCD包接物をシリカゲルに吸着させて調製した。本消臭材の10分後の煙草臭はほぼ50%になり、その後もほぼ50%の消臭効果が発揮された。この結果、CDを用いることで熱分解されやすい消臭薬剤が耐熱性を増すことが明らかとなり、これら消臭薬剤のCD包接物を用いることで長期間消臭効果が持続する煙草用消臭材の調製が可能となった。

芳香材は、芳香薬剤のCD包接物をシリカゲルに吸着させて調製した。本芳香材は90℃で6時間加熱後でも芳香薬剤の99%が残存しており、CDを用いない場合は6時間後には10%まで減少し、CDを用いることで長期間芳香薬剤が保持されることが判った。この結果、これら芳香薬剤のCD包接物を用いることで長期間芳香効果が持続する芳香材の調製が可能となった。

6. 5 引用文献

- 1) 白井 汪芳, 繊維学会誌, 41, 267 (1985)
- 2) 河内 二郎, フレグランスジャーナル, 86, 94 (1987)
- 3) 細川 健次, 山口 克, 炭素, 11, 17 (1989)
- 4) H. Shirai, A. Maruyama, J. Takano, K. Kobayashi, N. Hojo, K. Urushido, Makromol. Chem., 181, 565 (1980)
- 5) H. Shirai, A. Maruyama, K. Kobayashi, N. Hojo, K. Urushido, Makromol. Chem., 181, 575 (1980)
- 6) S. Weller, T. F. Young, J. Am. Chem. Soc., 70, 4155 (1948)
- 7) V. A. Garten, D. E. Weiss, J. B. Willis, Aust. J. Chem., 10, 295 (1957)
- 8) V. A. Garten, D. E. Weiss, Aust. J. Chem., 10, 309 (1957)
- 9) H. P. Boehm, M. Voll, Carbon, 8, 227 (1970)
- 10) M. Voll, H. P. Boehm, Carbon, 8, 741 (1970)
- 11) 浦野 紘平, 宗内 誠人, 中山 隆, 小林 義隆, 日化, 1773 (1976)
- 12) 木村 優, 川波 和子, 日化, 1 (1981)
- 13) 松枝 隆彦, 分析化学, 29, 110 (1980)
- 14) 吉田 久良, 亀井 克美, 有田 静児, 日化, 1976 (1976)
- 15) 栗山 光央, 鶴田 加一, 上田 平純, 柿井 一男, 白樫 高史, 日化, 495 (1984)
- 16) 白樫 高史, 柿井 一男, 栗山 光央, 日化, 1997 (1984)
- 17) 吉田 久良, 亀井 克美, 有田 静児, 日化, 387 (1977)
- 18) 亀井 克美, 吉田 久良, 有田 静児, 日化, 1365 (1979)
- 19) 吉田 久良, 亀井 克美, 水处理技術, 24, 117 (1976)

- 2 0) 齊藤 勇, 伊藤 一夫, 馬場 利一, 日本鉱業学会誌, 96, 489 (1980)
- 2 1) G. J. McDougall, R. D. Hancock, Gold Bull., 14, 138 (1981)
- 2 2) F. Hamada, K. Ishikawa, Y. Akagawa, A. Ueno, J. Incl. Phenom. Mol. Recogn. Chem., 25, 283 (1996)
- 2 3) 小寺 洋雄, 化学, 96, 10 (1996)
- 2 4) C. Moeder, T. Brien, R. Thompson, G. Bicker, J. Chromatogr. A, 736, 1 (1996)

第7章 シクロデキストリンを用いた長期間安定な食品 用エキスをおよび色素の開発

7. 1 緒言

近年の食品産業では素材の風味向上および味覚保持のため、各種エキスをおよび色素が多く利用されている(1-13)。各種エキスをおよび色素は菓子、保存食品、冷凍食品等に多く用いられている(14-18)。エキスをでは柚子エキスを、すだちエキスを、伊予柑エキスを、オレンジエキスを、レモンエキスを、ワサビエキスをおよびメントールが多く利用されている。しかしながら、これらエキスをは揮発性が高く、空気中で酸化し易いため、エキスの風味を長期間保持することが困難で、使用用途も加熱調理を伴わない調理に限定されている。

一方、食品の鮮やかさを増すために、クチナシ黄色色素、紅麹色素、スプリナ色素およびビートレッド色素等多くの色素が利用されている。しかしながら、これら色素は耐光性が弱く、空気中で酸化され退色するため、色素を長時間保持することが困難で、使用用途も可能な限り光に照らされない用途で利用するなど限定されている。既に、浜田らによりエキスをおよび色素の主成分であるテルペン化合物であるネロール、1-メントールおよびd-フェンコンがCDと包接することは報告されている(19-20)。

そこで、本研究では、d-リモネン、 α -ピネンを主成分とした柚エキスをCDに取り込んで、揮発を制御し、空気中での酸化を防止した包接物を調製した。同様に、 α -ピネンおよびミルセンを主成分としたすだちエキスを、 α -ピネンおよび β -ピネンを主成分とした伊予柑エキスを、d-リモネン、 α -ピネンを主

成分としたオレンジエクス、 β -ミルセンおよび β -フェランドレンを主成分としたレモンエクス、メチルイソシアネートおよびイソプロピルイソシアネートを主成分としたワサビエクスおよびメントールの包接物を調製した。

また、クロシンを主成分としたクチナシ黄色色素をCDに取り込んで退色性を遅くした包接物を調製した。同様に、アンカフラビンおよびモナスコルプリンを主成分とした紅麴色素、フィコシアニンの主成分としたスプリナ色素、ベタニンの主成分としたビートレッド色素の包接物を調製した。

7. 2 実験

7. 2. 1 試料

柚子エキス、すだちエキス、伊予柑エキス、オレンジエキス、レモンエキス、ワサビエキスおよびメントールの包接には塩水港精糖（株）製の分岐CD（分岐CD 65 wt%, α -CD 12 wt%, β -CD 6 wt%, γ -CD 2 wt%, オリゴ糖 15 wt%）、SD-20（分岐CD 20 wt%, デキストリン 80 wt%）を用いた。

クチナシ黄色色素、紅麹色素、スプリナ色素、ビートレッド色素の包接には塩水港精糖（株）製の分岐CD、 β -CDおよびK-100（ α -CD 60 wt%, β -CD 30 wt%, γ -CD 10 wt%）を用いた。

7. 2. 2 CDによる柚子エキス、すだちエキス、伊予柑エキス、オレンジエキス、レモンエキス、ワサビエキスおよびメントールの取り込み

CDによる柚子エキスの取り込みは柚子エキス 20 g と分岐CD 180 g を水 1 L に加え、室温にてホモジナイザー（8,000 rpm）で 20 分間攪拌を行った。本溶液を用いて、スプレードライヤー（入口温度 190 °C, 出口温度 100 °C, 回転数は 25,000 rpm）で乾燥することにより柚子エキスCD包接物を調製した。すだちエキス、伊予柑エキス、オレンジエキスおよびレモンエキスは同様の方法でCD包接物を調製した。ワサビエキス 9 g と分岐CD 30 g を水 1 L に加え、室温にてホモジナイザー（8,000 rpm）で 20 分間攪拌を行った。本溶液を用いて、上記と同様にCD包接物を調製した。また、メントールはワサビエキスと

同様の方法でCD包接物を調製した。

7. 2. 3 CDによるクチナシ黄色色素、紅麴色素、スプリナ色素および ビートレッド色素の取り込み

クチナシ黄色色素 1.36 g を水 400 ml に溶解し、これにCDを 3.2 g 加え、室温で、1 時間攪拌することにより、色素包接物試料の水溶液を調製した。紅麴色素、スプリナ色素およびビートレッド色素も同様の方法で色素包接物試料の水溶液を調製した。

7. 2. 4 柚子エキス、すだちエキス、伊予柑エキス、オレンジエキスおよび レモンエキス、ワサビエキスおよびメントールのCD包接量の 分析

柚子エキス包接物 10 g を、直径 8.5 cm のシャーレに、これら包接物が使用される温度 90 °C で放置後、所定時間ごとに包接物を取り出し、柚子エキスの分析を行った。分析は分液ロートに包接物 1 g を入れ、水 15 ml とジエチルエーテル 4 ml を加え、ジエチルエーテル抽出物をガスクロマトグラフ（島津製作所GC-9A，カラム：3% Silicone OV-17 Gaschrom Q 3 mm×2 m，カラム温度：50-210 °C，キャリアーガス：窒素）で柚子エキスの残量を分析した。なお、同様分析で、柚子エキスが全て抽出されていることは確認した。すだちエキス包接物、伊予柑エキス包接物、オレンジエキス包接物およびレモンエキス包接物を用いて、同様の方法でエキスの残量を分析した。

ワサビエキス包接物 10 g を直径 8.5 cm のシャーレに 90 °C で 120 時間放置後、

包接物より取り出したワサビエキスの分析を行なった。抽出は分液ロートに包接物 1 g を入れ、水 15 ml に溶解させた後、クロロホルム 4 ml を加え、抽出物をガスクロマトグラフ（島津製作所 GC-9A カラム：3% Silicone OV-17 Gaschrom Q 3 mm×2 m, カラム温度：60-220 °C, キャリヤーガス：窒素）で分析した。メントール包接物はワサビエキスと同様の方法でメントールの残量を分析した。

7. 2. 4 クチナシ黄色色素、紅麴色素、スプリナ色素、ビートレッド色素の分析

水 400 ml に色素 1.36 g と CD を 3.2 g 加え、色素の CD 包接溶液を調製し、室温で所定時間放置後、日本分光製 V B E S T - 5 0 分光光度計を用いて吸光度を測定した。クチナシ黄色色素は 440 nm の波長で、経時的に吸光度を測定し、色素量の変化を測定した。紅麴色素は 490 nm の波長で、経時的に吸光度を測定し、色素量の変化を測定した。スプリナ色素は 630 nm の波長で、経時的に吸光度を測定し、色素量の変化を測定した。ビートレッド色素は 540 nm の波長で、経時的に吸光度を測定し、色素量の変化を測定した。

7. 3 結果および考察

7. 3. 1 柚子エキス、すだちエキス、伊予柑エキス、オレンジエキス、レモンエキス、ワサビエキスおよびメントールCD包接物の加温によるエキスの揮発

柚子エキス包接物を加温し、経時的に柚子エキスの残量を分析した。この結果を図 7-1 に示す。CDを用いない場合、柚子エキスの残量は1ヵ月後 89 wt%、2ヵ月後 83 wt%、3ヵ月以後 80 wt%であった。SD-20の包接物は5ヵ月後においても 100 wt%柚子エキスが残存していた。また分岐CDも同様の結果であった。CDで柚子エキスが包接することで、柚子エキスが長期間安定に存在することが判った。これら包接物は加熱料理の香料として使用されるため、実用性は充分ある残存量である。

すだちエキス包接物、伊予柑エキス包接物、オレンジエキス包接物およびレモンエキス包接物を 90 °Cで 120 時間放置後の各エキスの残存量を分析した結果を表 7-1 に示す。この結果、すだちエキスでは分岐CD包接物が 60 wt%で、伊予柑エキスでは分岐CD包接物が 85 wt%であった。オレンジエキスでは分岐CD包接物が 71 wt%、レモンエキス包接物では分岐CDが 80 wt%であった。この結果、すだちエキス、伊予柑エキス、オレンジエキスおよびレモンエキスの各エキスにおいて、加温後もCDを用いない場合に比較して、CD包接物中のエキスは高い残存率となった。これは各エキスが分岐CDおよびSD-20で包接されることでCD分子内に取り込まれ、各エキスの揮発が制御されたためと考えられる。

ワサビエキス包接物およびメントール包接物を 90 °Cで 120 時間加温後、包

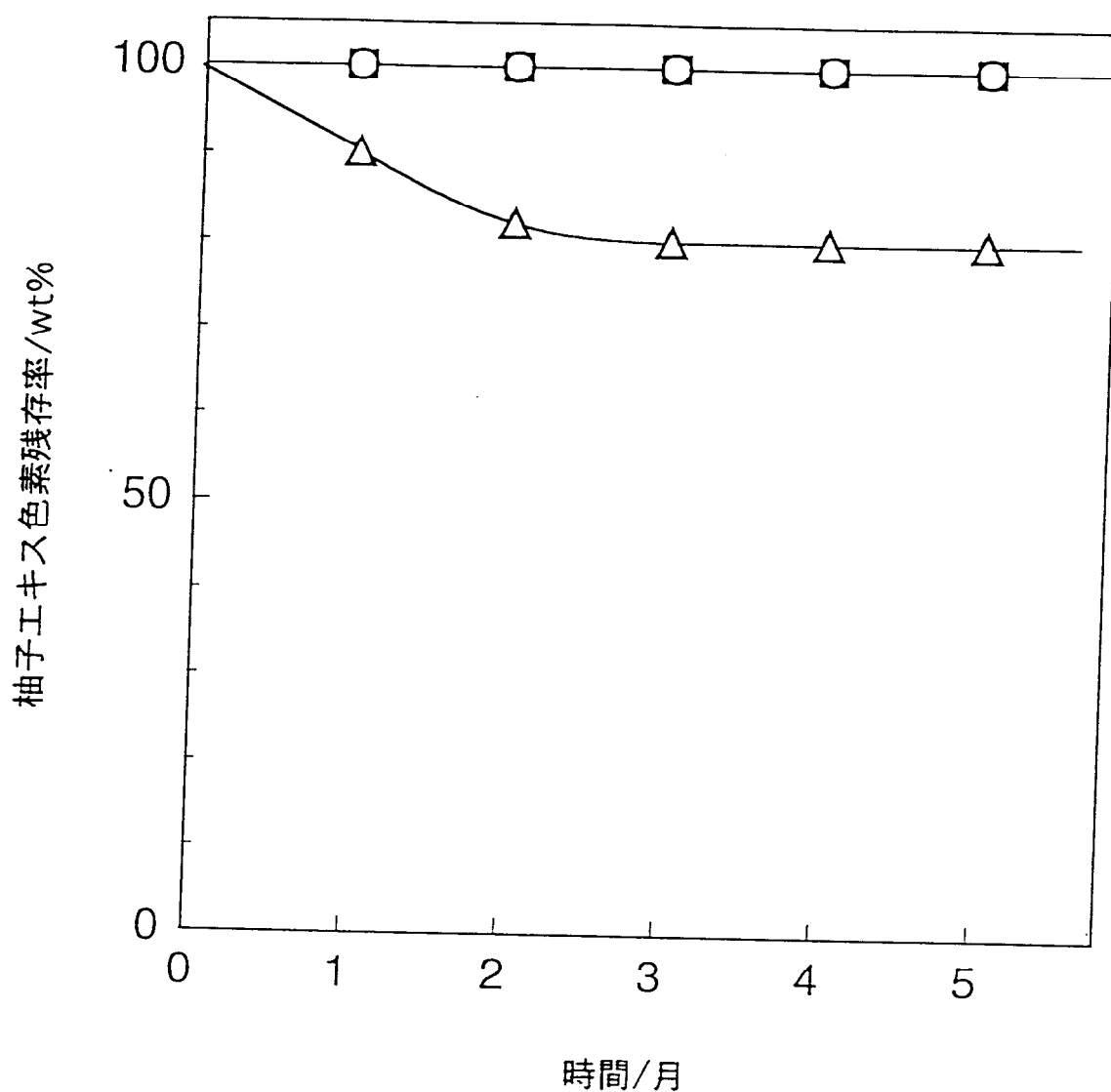


図 7-1 柚子エキス残存率の経時変化

柚子エキス包接物 10 g を、90 °C で放置後、柚子エキスを分析。

□ : SD-20 ○ : 分岐 CD △ : Blank

表 7-1 すだちエキス、伊予柑エキス、オレンジエキスおよびレモンエキスの揮発性

	シクロデキストリン	残存率 (wt%)
すだちエキス	ブランク	35
	SD-20	52
	分岐CD	60
伊予柑エキス	ブランク	46
	SD-20	65
	分岐CD	85
オレンジエキス	ブランク	45
	SD-20	60
	分岐CD	71
レモンエキス	ブランク	41
	SD-20	54
	分岐CD	80

エキス包接物 10 g を、90 °C で 120 時間放置後、ガスクロマトグラフで分析。

接物中の各エキスの残量を定量分析した結果を表 7-2 に示す。この結果、ワサビエキス包接物では分岐CDが 97 wt%、メントール包接物では分岐CDが 78 wt%であり、ワサビエキスおよびメントール加温後もエキスの残存率がCDを用いない場合に比較し、高い残存率となっていた。これはワサビエキスおよびメントールが分岐CDおよびSD-20で包接されることで、CD分子内に取り込まれ、ワサビエキスおよびメントールの揮発が制御されたためと考えられる。また、分岐CDの方がSD-20より各エキスの残存率が高いのは、分岐CDは 85 wt%のCDが含まれているが、SD-20は 20 wt%しかCDが含まれていない、このCD含有量の差がエキスの残存率の差となったと考えられる。

7. 3. 2 色素の安定化

クチナシ黄色色素、紅麴色素、スプリナ色素およびビートレッド色素のCD包接物を用いて、色素の退色性について比較検討した。クチナシ黄色色素の結果を図 7-2 に示す。この結果、吸光度は 400 時間で β -CDでは 0.64、K-100では 0.55、分岐CDでは 0.51、ブランクでは 0.37 であった。これはクチナシ黄色色素をCDで包接することでクチナシ黄色色素の退色抑制に効果が発揮されたためである。なお、退色抑制効果は β -CDの含有量の多い順であり、 β -CDはクチナシ黄色色素を取り込み易いと思われる。

紅麴色素の退色抑制結果を図 7-3 に示す。この結果、吸光度は 400 時間で β -CDでは 0.24、K-100では 0.15、分岐CDでは 0.23、ブランクでは 0.22 であった。これはCDが紅麴色素を包接することで β -CDおよび分岐CDでは退色抑制に効果が発揮されているためと考えられる。K-100では退色抑制がブランクより劣る結果となったが、これは β -CD以外のCDが退色を促

表 7-2 ワサビエキスおよびメントールの揮発性

シクロデキストリン		残存率 (wt%)
ワサビエキス	ブランク	51
	SD-20	74
	分岐CD	97
メントール	ブランク	64
	SD-20	68
	分岐CD	78

エキス包接物 10 g を、90 °C で 120 時間放置後、ガスクロマトグラフで分析。

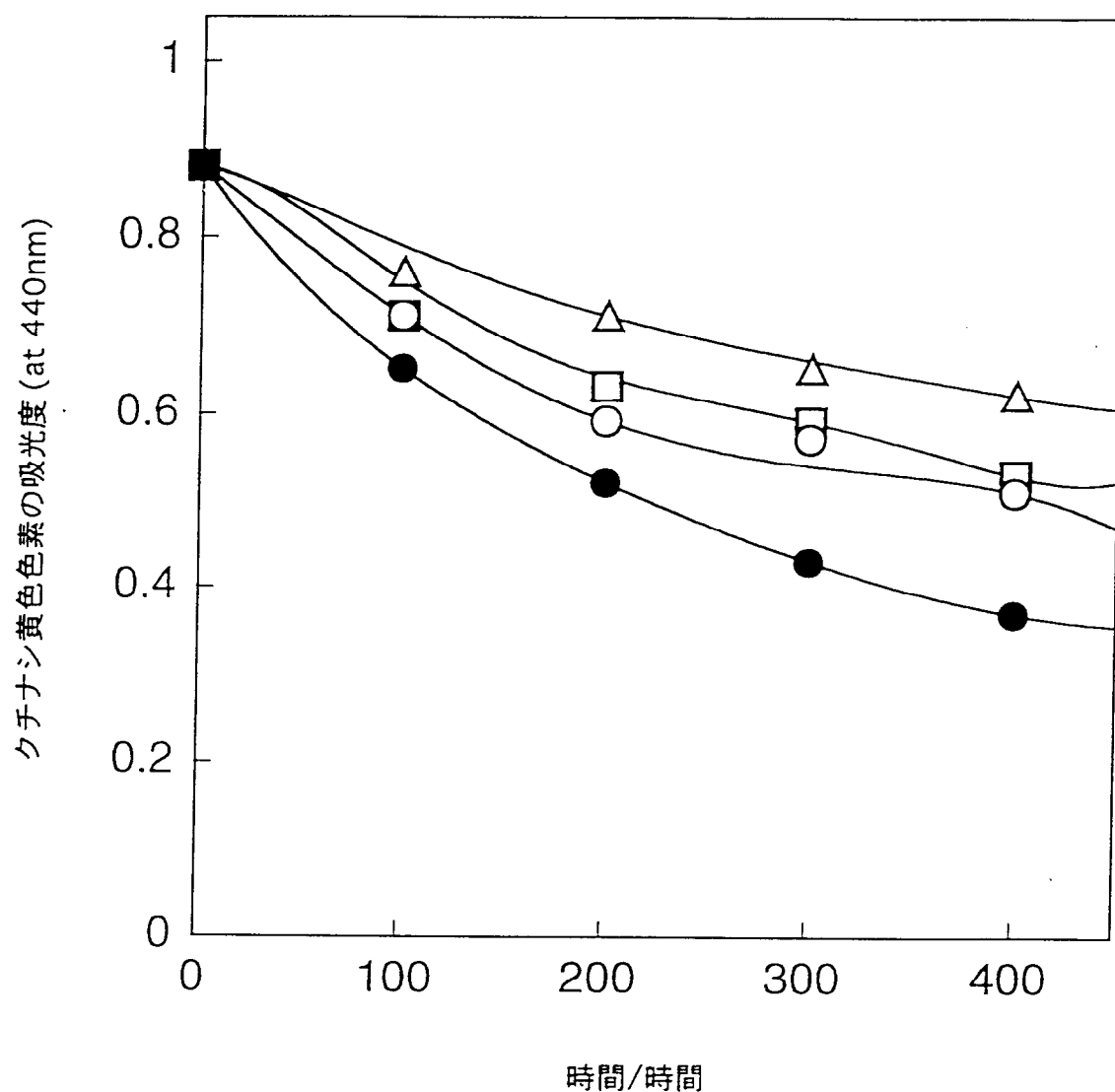


図 7-2 クチナシ黄色色素吸光度の経時変化

水 400 ml に色素 1.36 g と CD を 3.2 g 加えて、色素の CD 包接溶液を調製し、室温で所定時間放置後、吸光度を測定。

測定波長 : 440 nm

△ : β-CD □ : K-100 ○ : 分岐 CD ● : Blank

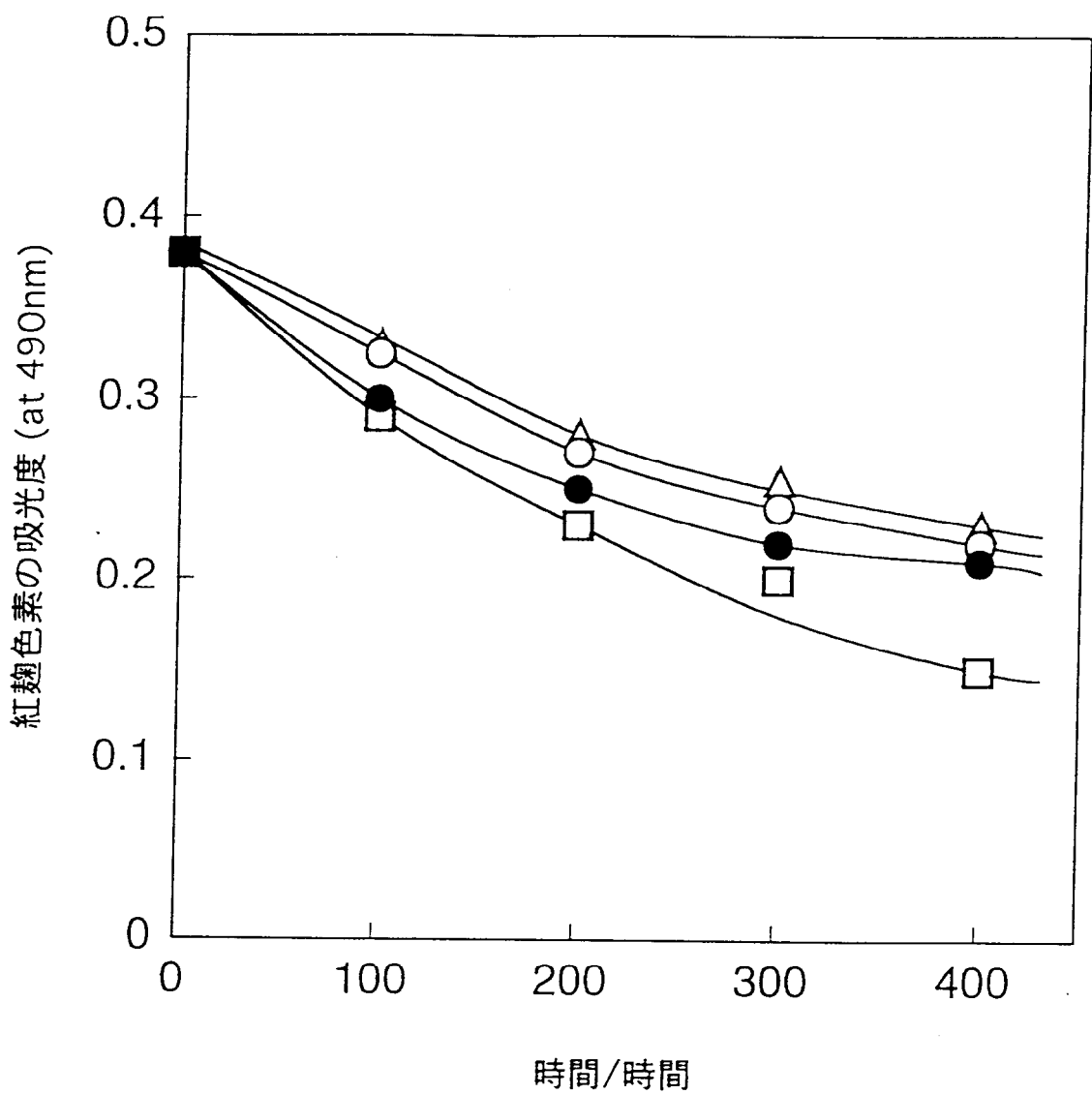


図 7-3 紅麴色素吸光度の経時変化

水 400 ml に色素 1.36 g と CD を 3.2 g 加えて、色素の CD 包接溶液を調製し、室温で所定時間放置後、吸光度を測定。

測定波長 : 490 nm

△ : β-CD □ : K-100 ○ : 分岐 CD ● : Blank

進させていると思われる。

スプリナ色素の退色抑制効果を図 7-4 に示す。この結果、吸光度は 400 時間で β -CD では 0.68、K-100 では 0.71、分岐 CD では 0.73、ブランクでは 0.45 であった。これは CD がスプリナ色素を包接することで退色抑制に効果が発揮されているためと判断される。また CD の種類による退色抑制効果の差は見られなかった。

ビートレッド色素における退色抑制効果を図 7-5 に示す。この結果、吸光度は 200 時間で β -CD では 0.18、K-100 では 0.17、分岐 CD では 0.16、ブランクでは 0.19 であった。

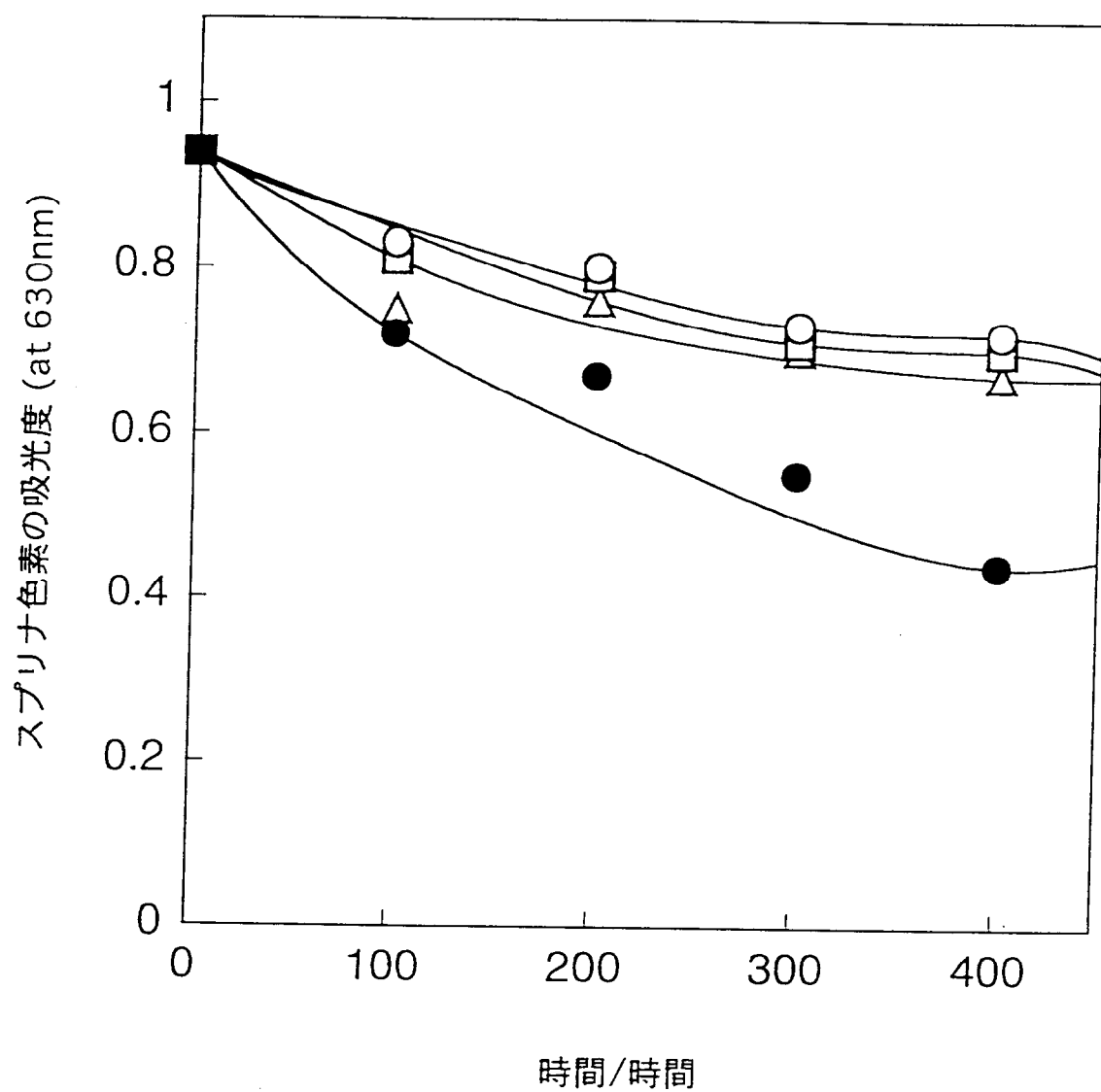


図 7-4 スピリナ色素吸光度の経時変化

水 400 ml に色素 1.36 g と CD を 3.2 g 加えて、色素の CD 包接溶液を調製し、室温で所定時間放置後、吸光度を測定。

測定波長：630 nm

△：β-CD □：K-100 ○：分岐 CD ●：Blank

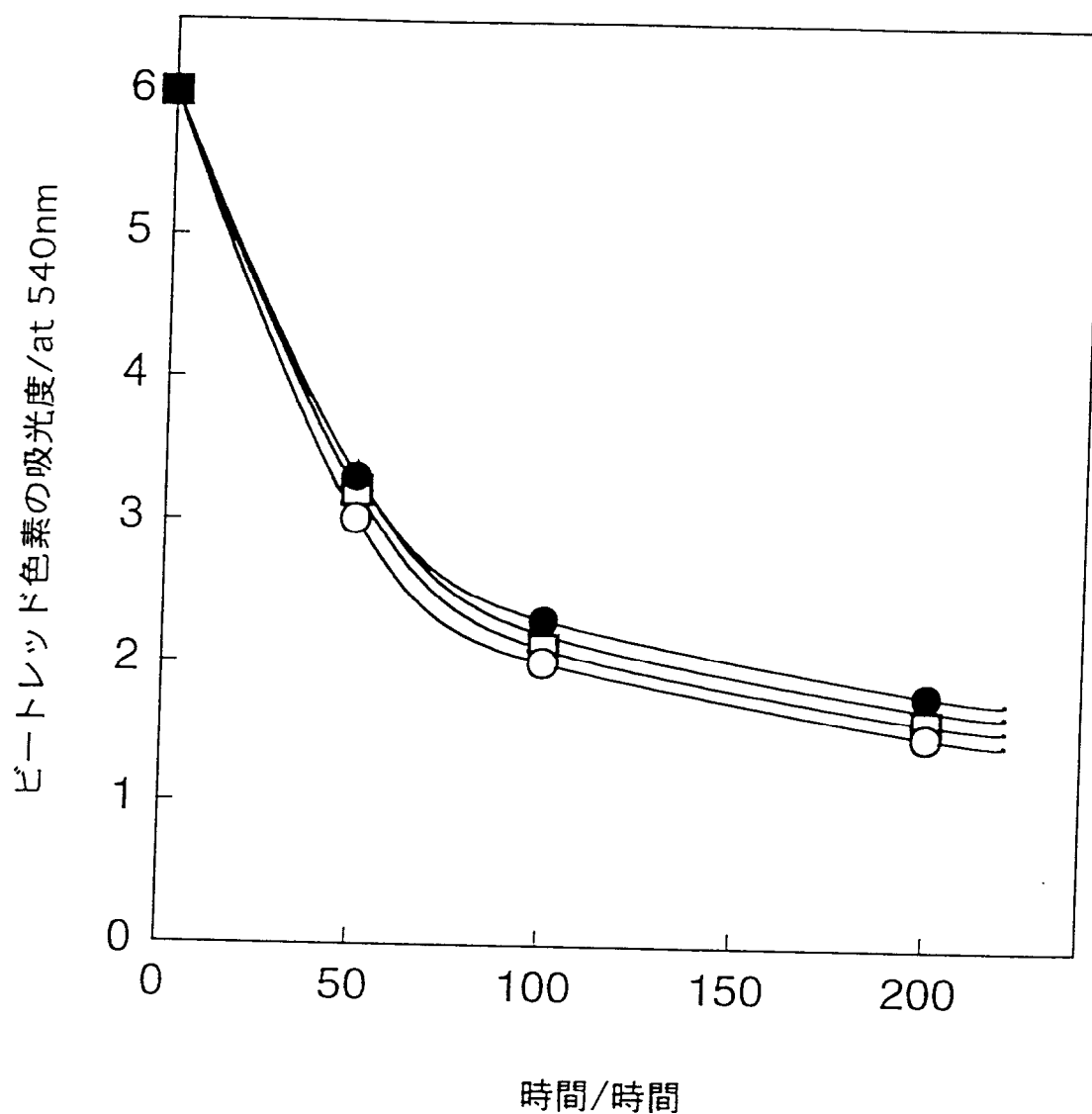


図7-5 ビートレッド色素吸光度の経時変化

水 400 ml に色素 1.36 g と CD を 3.2 g 加えて、色素の CD 包接溶液を調製し、室温で所定時間放置後、吸光度を測定。

測定波長：540 nm

△：β-CD □：K-100 ○：分岐 CD ●：Blank

7. 4 まとめ

柚子エキス包接物、すだちエキス包接物、伊予柑柑エキス包接物、オレンジエキス包接物、レモンエキス包接物を用いて長期安定性の実験を行った。この結果、柚子エキス包接物は5ヵ月後においても100 wt%柚子エキスが残存していた。すだちエキス包接物では60 wt%、伊予柑エキス包接物では85 wt%、オレンジエキス包接物では71 wt%、レモンエキス包接物では80 wt%であった。これらより、各エキス包接物において、加温後もエキスの残存率がCDを用いない場合に比較し、高い結果となった。また、わさび包接物およびメントール包接物の長期安定性の実験を行なった。この結果、ワサビエキス包接物では分岐CDが97 wt%であった。メントール包接物では分岐CDが78 wt%であり、加温後もエキスの残存率がCDを用いない場合に比較し、高い残存率であった。

このように、各種エキスが長期間残存することで、各種エキスが長期間保存が可能となり、これら包接物の加熱調理に用いても、各種エキスが長期間保持されることが判った。

クチナシ黄色色素、紅麴色素、スプリナ色素およびビートレッド色素のCD包接物を用いて、各色素の退色性について比較検討した。この結果、400時間で、クチナシ色素は β -CDで0.64、紅麴色素は β -CDで0.24、スプリナ色素は分岐CDで0.73であり、CDを用いることで退色抑制に効果が発揮されることが判った。ビートレッド色素では、CDによる色素の退色抑制効果が認められなかった。このように、各種色素が長期間安定することで、各種色素が長期間保存が可能となり、これら包接物の加熱調理に用いても、各種色素が長期間保持されることが判った。

7. 5 引用文献

- 1) 本田 真樹, 食品と科学, 21, 81 (1978)
- 2) 小島 隆寿, 食品と科学, 20, 75 (1978)
- 3) 小林 昭一, フレグランスジャーナル, 63, 73 (1983)
- 4) 小林 昭一, 貝沼 圭二, 食品工業, 24, 34 (1981)
- 5) 小林 昭一, 食品加工技術, 8, 1 (1988)
- 6) 橋本 仁, 澱粉科学, 36, 35 (1989)
- 7) 小林 昭一, 貝沼 圭二, 食品工業, 24, 1 (1981)
- 8) 中村 信之, 化学工業, 7, 627 (1984)
- 9) I. Hayakawa, J. Kajihara, K. Morikawa, K. Oda, F. Fujio, J. Food Sci., 57, 288 (1992)
- 1 0) I. Hayakawa, T. Kanno, M. Tomita, F. Fujio, J. Food Sci., 59, 159 (1994)
- 1 1) I. Hayakawa, T. Kanno, K. Yoshiyama, F. Fujio, J. Food Sci., 59, 164 (1994)
- 1 2) F. L. Davies, M. A. Underwood, G. A. Perkin, J. Food Technol., 12, 115 (1977)
- 1 3) 小林 昭一, 貝沼 圭二, 澱粉科学, 28, 132 (1981)
- 1 4) W. Reed, M. J. Politi, J. H. Fendler, J. Am. Chem. Soc., 103, 4591 (1981)
- 1 5) H. Wennerstron, B. Lindman, J. Phys. Chem., 22, 2931 (1979)
- 1 6) 根本 嘉郎, 油化学, 28, 809 (1979)
- 1 7) 田中 章三, 渡辺 睦人, 高久 肇, フードケミカル, 11, 45 (1989)
- 1 8) J. Szejtli, Starch, 34, 379 (1982)

- 1 9) F. Hamada, K. Ishikawa, Y. Akagawa, A. Ueno, J. Incl. Phenom. Mol.
Recogn. Chem. , 25, 283 (1996)
- 2 0) C. Moeder, T. Brien, R. Thompson, G. Bicker, J. Chromatogr. A, 736, 1
(1996)

第8章 シクロデキストリンを用いた防菌樹脂および帯電防止樹脂の開発

8. 1 緒言

日常使用される樹脂製品は、水と接触する機会が多く、そのため、樹脂表面に菌が発生し、衛生上および商品価値の低下等の問題が発生している。現在、商品化されている防菌樹脂製品は防菌薬剤を直接樹脂に練り込んだものか、樹脂表面へ塗布したものである(1-10)。しかし、これらの方法では樹脂加工の加熱工程で薬剤が分解し、長期間防菌効果を保持させることが困難であり、薬剤の耐熱性の問題から使用できる薬剤が限定される等の問題点がある。防菌薬剤である安息香酸の分子構造に類似しているテレフタル酸は白石らによりCDに包接することが報告されており、またソルビン酸カリウムの分子構造に類似しているステアリン酸は土山らによりCDに包接することが報告されている(19)。

一方、樹脂製品は一般に電気絶縁性が優れているので、摩擦などで数万ボルト以上の帯電がおこり、樹脂へのゴミの付着、作業者への高電圧による被害、さらに火災の原因になるなど問題点が指摘されている。このため、電子産業の発展に伴い、クリーンルーム内で使用される樹脂製品は特に樹脂への帯電を防ぐことが求められるようになった。現在、帯電防止樹脂は汎用性樹脂に帯電防止薬剤を直接練り込んだものか、樹脂表面へ塗布したものである(11-18)。しかしこれらの帯電防止剤は短期間のうちに薬効が無くなること、樹脂表面の物性を損なうこと、帯電防止剤が常に樹脂表面に存在することによる身体への安全性の問題点等多くの欠点がある。帯電防止薬剤のステアリルジエタノールアミ

ンおよびラウリルジエタノールアミンの分子構造に類似しているエタノールアミンは Brunner らにより CD に包接することが報告されている (20)。パルミチン酸モノグリセライドの分子構造に類似しているステアリン酸は土山らにより CD に包接することが報告されている。

そこで、本研究では、ソルビン酸カリウムを CD に取り込み、熱安定性を持たせた包接物を樹脂に練り込み、加熱工程で薬剤が分解することなく薬剤が効果を保持する防菌樹脂の開発を行った。安息香酸を CD に取り込み、熱安定性を持たせた包接物を樹脂に練り込み、加熱工程で薬剤が分解することなく薬剤が効果を保持する防菌樹脂の開発も行った。

また、パルミチン酸モノグリセライドを主成分とした帯電防止薬剤を CD に取り込み、加熱工程で薬剤が分解することなく薬剤が効果を保持する帯電防止樹脂の開発を行った。ステアリルジエタノールアミンを主成分とした帯電防止薬剤およびラウリルジエタノールアミンを主成分とした帯電防止薬剤を CD に取り込み、加熱工程で薬剤が分解することなく薬剤が効果を保持する帯電防止樹脂の開発も行なった。

8. 2 実験

8. 2. 1 薬品

防菌薬剤としては食品添加物として使用されているソルビン酸カリウムおよび安息香酸を用いた。ペレット化には日本油脂（株）製ステアリン酸亜鉛系の金属石けんおよび三井石油化学（株）製ポリエチレンワックスを用いた。また、帯電防止薬剤はポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂で帯電防止効果を発揮する非イオン系のレオスタットP-100（ライオン（株）製・以下P-100と省略する）、アニオン系のエレクトロストリッパーTS-2B（（株）花王製・以下TS-2Bと省略する）DENON 331-L（丸菱油化（株）製以下331-Lと省略する）を用いた。CDは塩水港精糖（株）製の β -CDを用いた。フィルム成形用の樹脂はポリエチレン樹脂（東ソー（株）製）、ポリプロピレン樹脂（旭化成工業（株）製）を使用した。

8. 2. 2 CDによる防菌薬剤の取り込み

CDによる防菌薬剤の取り込みは、ソルビン酸カリウム10 gとCD 80 gとを水1 Lに加え、室温にてホモジナイザー（回転数7,500 rpm）で攪拌を行い、スプレードライヤー（入口温度180 °C, 出口温度90 °C, 回転数18,000 rpm）を用いて粉末化させ、防菌薬剤の包接物を調製した。安息香酸は同様の方法で包接物を調製した。

8. 2. 3 CDによる帯電防止剤の取り込み

CDによる帯電防止薬剤の取り込みは、P-100を20 gとCD90 gとを水3 Lに加え、室温にてホモジナイザー(回転数 8,000 rpm)で攪拌を行い、その後スプレードライヤー(入口温度 180 °C, 出口温度 90 °C, 回転数 18,000 rpm)を用いて、粉末化させ帯電防止薬剤包接物を調製した。

TS-2Bおよび331-Lの帯電防止薬剤も同様の方法で調製した。

8. 2. 4 防菌薬剤包接物のペレット化およびフィルム化

調製した防菌薬剤のCD包接物を、金属石けんおよびポリエチレンワックスと重量比 5:5:3 で混合後、ヘンシェルミキサーで40 分間攪拌した。本混合物を粉末ロール型押し出し造粒方式でペレット化(直径 2 mm, 高さ 5 mm の円柱状)した。本ペレットをポリエチレン樹脂に対して 5 wt% 加え、成形温度 200 °C で押し出し成形し、厚さ 0.55 mm のフィルムに成形した。比較のためCDを含まず防菌薬剤を直接樹脂に練り込んだ樹脂も併せて調製した。

8. 2. 5 CD包接物に取り込まれた防菌薬剤の分析

樹脂中の安息香酸は、本樹脂 3 g にクロロホルム 150 ml を加え、ソックスレー抽出器を用いて 8 時間抽出後、抽出物中の防菌薬剤を日本分光製 UBEST-50 型分光光度計で 250 nm のベンゼン環の吸光度を測定することにより防菌薬剤を定量分析した。樹脂中のソルビン酸カリウムは同様の方法で防菌薬剤を定量分析した。これらの定量分析では、同様分析を行いすべての薬剤が抽出されてい

ることを確認した。

8. 2. 6 帯電防止薬剤包接物のフィルム化

調製した帯電防止薬剤のCD包接物を、金属石けんおよびポリエチレンワックスと重量比 5:5:3 で混合後、ヘンシェルミキサーで 30 分間攪拌を行い、混合物を粉末ロール型押し出し造粒方式で、ペレット化（直径 2 mm, 高さ 5 mm の円柱状）を行った。本ペレットをポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂に対して、各々 5 wt% 添加し、厚さ 0.55 mm のシートを成形した。また、比較のため CD を用いないで上記帯電防止薬剤を直接樹脂に練り込んだものを調製した。

8. 2. 7 防菌剤フィルムの生物試験

安息香酸含有樹脂を用いて生物試験を行った(20-24)。試験方法は American Association of Textile Chemicals and Colors Test Method 90 で、使用培地は標準寒天培地、培養条件は 30 °C、48 時間とした。試験菌は自然界に広く分布し、動物由来の有機物質の腐敗にあずかる細菌群の主要メンバーである *P. vulgaris* と、人や動物の腸管内に生息し、飲料水の衛生管理上の指示菌である *E. coli* を選択した。

さらに、ソルビン酸カリウム含有樹脂を用いて安息香酸と同様の試験を行った。

8. 2. 8 樹脂中の帯電防止剤量の分析

樹脂中の帯電防止剤包接物の分析は、P-100では樹脂 1 g を 1 mm 程度の微粉に粉碎し、クロロホルムを 100 ml 加え、ソックスレー抽出で 5 時間抽出後、抽出物を日本分光製 IR-801 型赤外分光光度計を用い $3,400\text{cm}^{-1}$ の OH 基の吸収の強度を測定することにより定量分析した。TS-2B では樹脂 1 g にクロロホルムを 100 ml 加え、ソックスレー抽出で 5 時間抽出後、抽出物を日本分光製 UBEST-50 型分光光度計を用い 205 nm のメチル基の吸収の強度を測定することにより定量分析した。331-L では樹脂 1 g にクロロホルムを 100 ml 加え、ソックスレー抽出で 5 時間抽出後、205 nm のメチル基の吸収の強度を測定することで定量分析した。なお、樹脂中から使用した帯電防止薬剤 P-100、TS-2B および 331-L が全て抽出されたことは、同様分析を行い確認した。

8. 2. 9 帯電防止樹脂の評価

帯電防止薬剤を練り込んだポリエチレン樹脂およびポリプロピレン樹脂の絶縁抵抗値（樹脂に電流を流した時の樹脂の抵抗値）を表面固有抵抗器（東京エレクトロニクス（株）製）を用いて測定した。なお帯電防止剤効果が発揮されるのは表面抵抗値 $1 \times 10^{10} \Omega$ 以下である。

8. 3 結果および考察

8. 3. 1 CD包接防菌樹脂の評価

本章では防菌薬剤として安息香酸を 95 %含有したCD包接安息香酸およびソルビン酸カリウムを 91 %含有したCD包接ソルビン酸カリウムを用いて防菌樹脂を調製した。樹脂中の安息香酸は仕込み量として調製された防菌薬剤の 93% が含有しており、ソルビン酸カリウムは 90 %含まれていた。このことは、防菌薬剤が損失することなく大部分有効に取り込まれていることを示している。

防菌試験の結果、*P. vulgaris* に対する防菌効果は図 8-1 に示すごとく、ソルビン酸カリウムおよび安息香酸のCD包接物を用いた樹脂周辺には *P. vulgaris* の 1 cm の阻止円が認められたが、薬剤を直接練り込んだ樹脂は樹脂周辺には *P. vulgaris* の阻止円が全く認められなかった。これは、防菌薬剤がCDに包接され耐熱性を増すため、防菌薬剤を樹脂に直接練り込んだ場合に比較して、防菌薬剤が熱分解されることなく樹脂に練り込まれたためである。*E. coli* に対する防菌効果を図 8-2 に示す。図のように、ソルビン酸カリウムおよび安息香酸のCD包接物を用いた樹脂周辺には *E. coli* の 1 cm の阻止円が認められた薬剤と直接練り込んだ樹脂は樹脂周辺には *E. coli* の阻止円が全く認められなかった。これは、防菌薬剤がCDに包接され耐熱性を増すため、防菌薬剤を樹脂に直接練り込んだ場合に比較して、防菌薬剤が熱分解されることなく樹脂に練り込まれたためである。

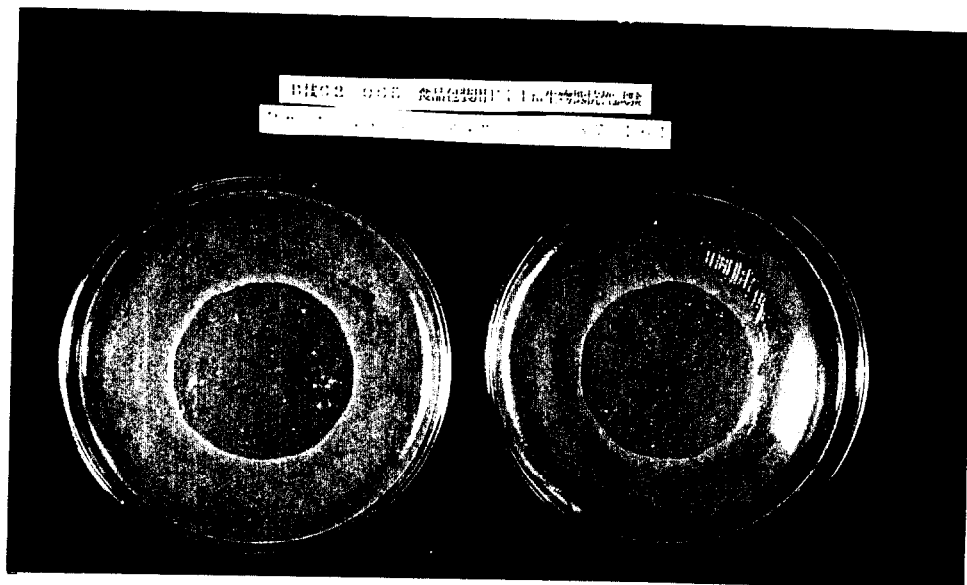


図 8 - 1 *P. vulgaris* に対する防菌剤フィルムの生物抵抗試験

American Association of Textile Chemicals and Colors Test Method 90 を使用し、使用培地は標準寒天培地、培養条件は 30 ℃、培養時間は 48 時間で、*P. vulgaris* に対する生物抵抗試験を行った。

左：ソルビン酸カリウム 右：安息香酸

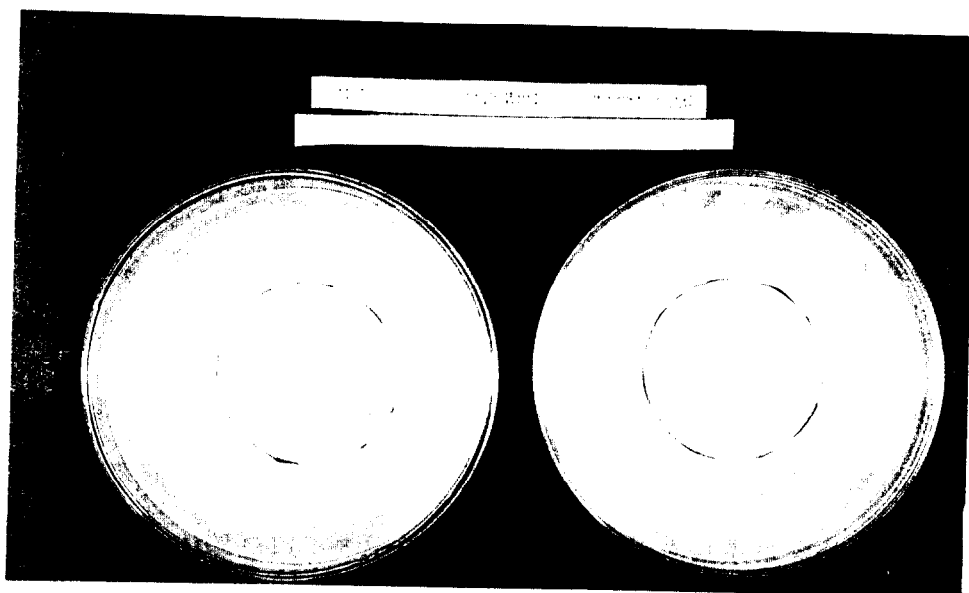


図 8 - 2 *E. coli* に対する防菌剤フィルムの生物抵抗試験

American Association of Textile Chemicals and Colors Test Method 90 を使用し、使用培地は標準寒天培地、培養条件は 30 °C、培養時間は 48 時間で、*E. coli* に対する生物抵抗試験を行った。

左：ソルビン酸カリウム

右：安息香酸

8. 3. 2 帯電防止評価

本章では、帯電防止薬剤としてP-100を98%含有したCD包接物、TS-2Bを95%含有したCD包接物および331-Lを95%含有したCD包接物を用いて帯電防止樹脂を調製した。樹脂中の帯電防止薬剤量はP-100が95%、TS-2Bおよび331-Lは93%で帯電防止薬剤がほとんど損失なく練り込まれていた。表面固有抵抗値が $1 \times 10^{15} \Omega$ のポリエチレン樹脂を用いて、帯電防止効果を調べるため表面固有抵抗値の測定を行った。この結果、図8-3に示すようにP-100包接物を添加した樹脂は1ヵ月後に $1 \times 10^{10} \Omega$ を示し、6ヵ月間は本帯電防止効果が継続した。その後、7ヵ月後から抵抗値は増加を示し、9ヵ月以後、帯電防止効果を有しなくなった。一方、帯電防止薬剤を直接樹脂へ練り込んだ場合10日後からほぼ $1 \times 10^9 \Omega$ の値を示したが、8ヵ月後から帯電防止効果を有しない $1 \times 10^{10} \Omega$ を越えた値を示した。なお、帯電防止効果を有している期間の抵抗値が、CD包接物を用いた方が薬剤単体に比較して値が小さいが、 $1 \times 10^{10} \Omega$ 以下の抵抗値なので帯電防止効果は充分発揮されている。これより、CD包接物を使用することで、1ヶ月も帯電防止薬剤の効果が延長されたことが判る。

TS-2BのCD包接物（図8-4）では1ヵ月後に帯電防止効果を有する $1 \times 10^{10} \Omega$ を示し、6ヵ月間は本帯電防止効果が継続した。その後、8ヵ月後から抵抗値は増加を示し、10ヵ月以後、帯電防止効果を有しなくなった。一方、帯電防止薬剤を直接樹脂へ練り込んだ場合10日後から $1 \times 10^{10} \Omega$ の値を示したが、8ヵ月後から帯電防止効果を有しない値を示した。

331-LのCD包接物（図8-5）では1ヵ月後から帯電防止効果を示し、ほぼ9ヵ月後でもほぼ帯電防止効果を有した。帯電防止薬剤を直接練り込んだ場

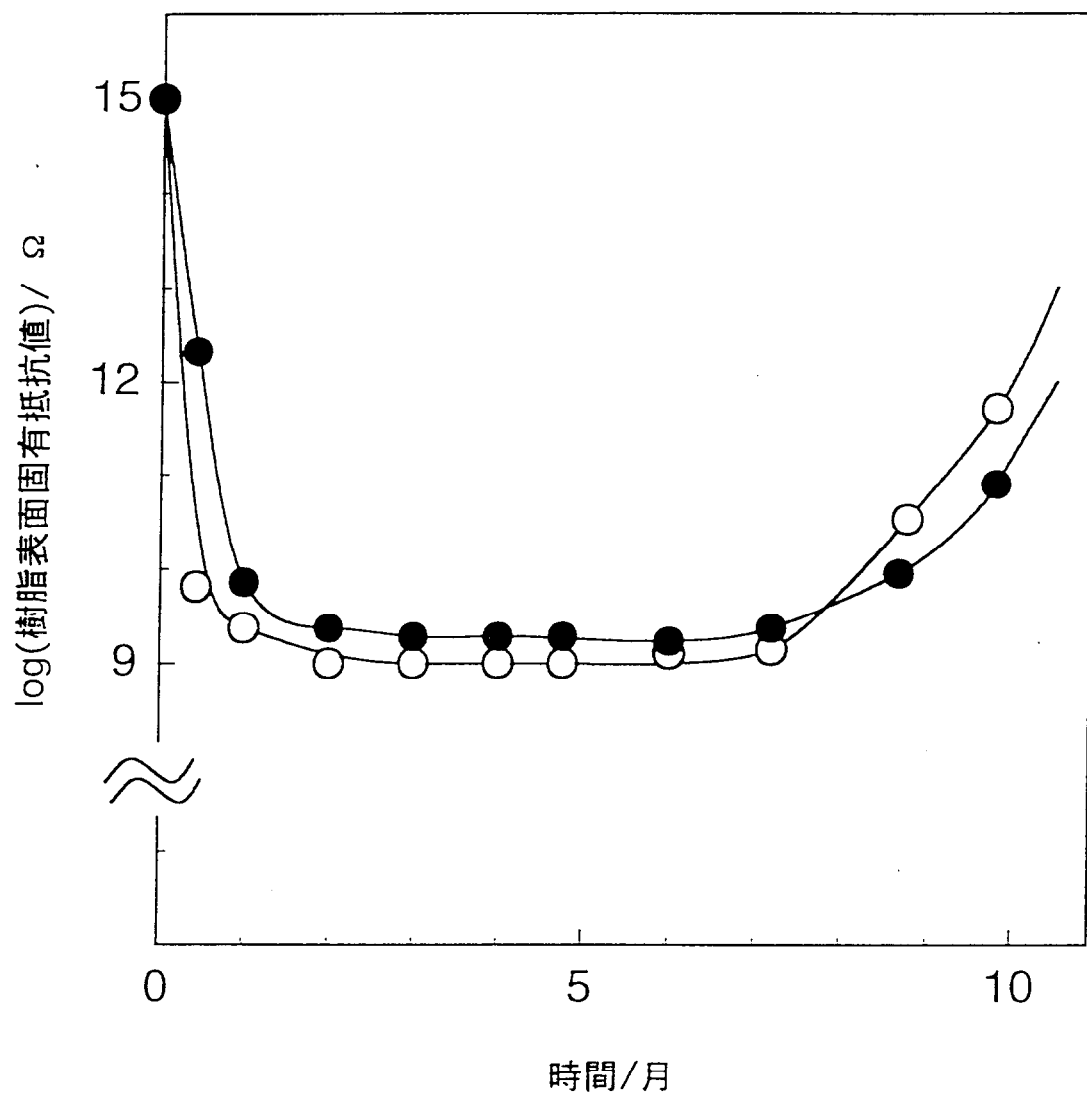


図 8-3 帯電防止樹脂の樹脂表面固有抵抗値の経時変化

使用薬剤：P-100 樹脂：ポリエチレン樹脂

●：帯電防止剤包接物使用 ○：薬剤のみ使用

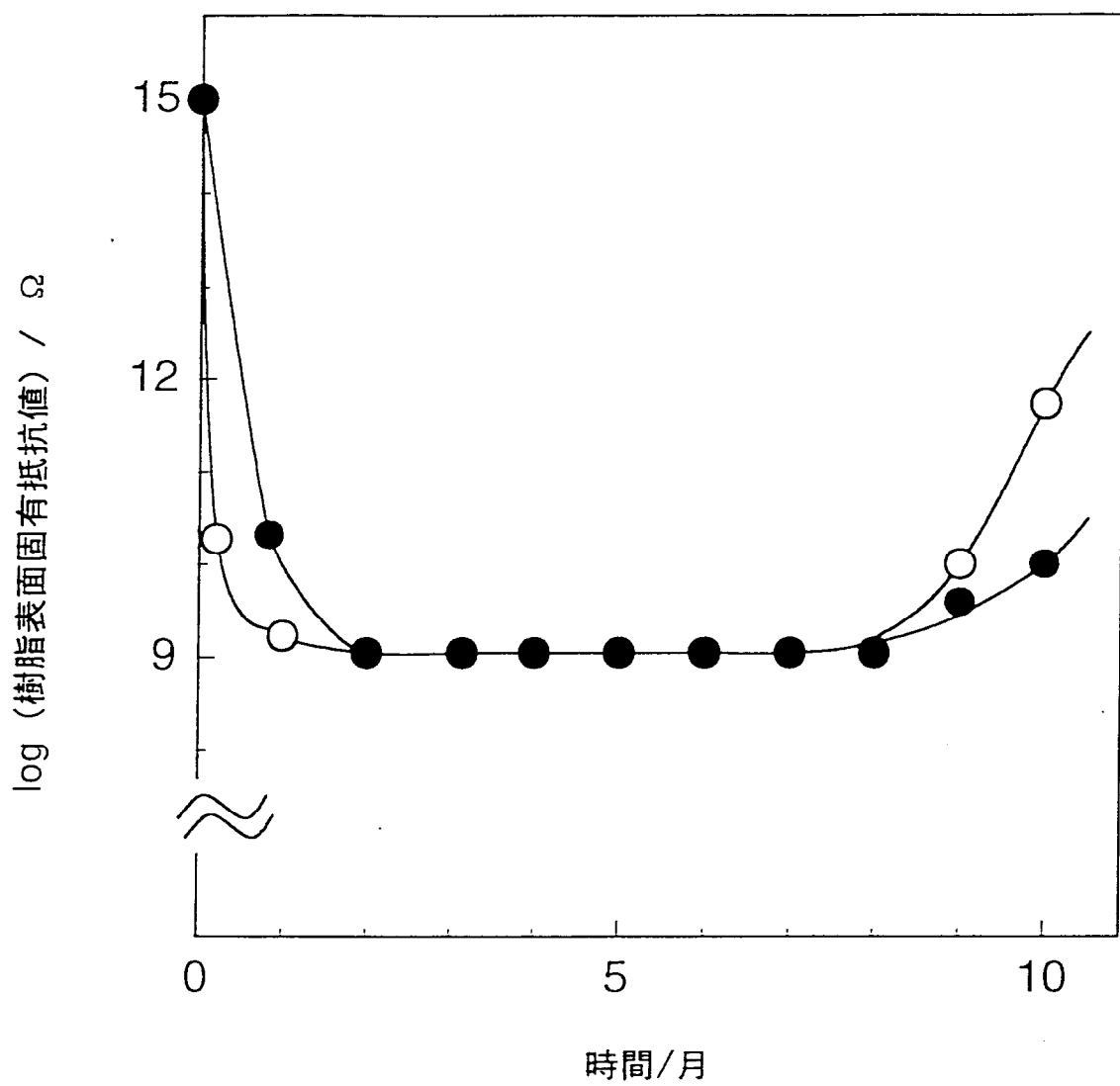


図 8-4 帯電防止樹脂の樹脂表面固有抵抗値の経時変化

使用薬剤: TS-2B 樹脂: ポリエチレン樹脂

●: 帯電防止剤包接物使用 ○: 薬剤のみ使用

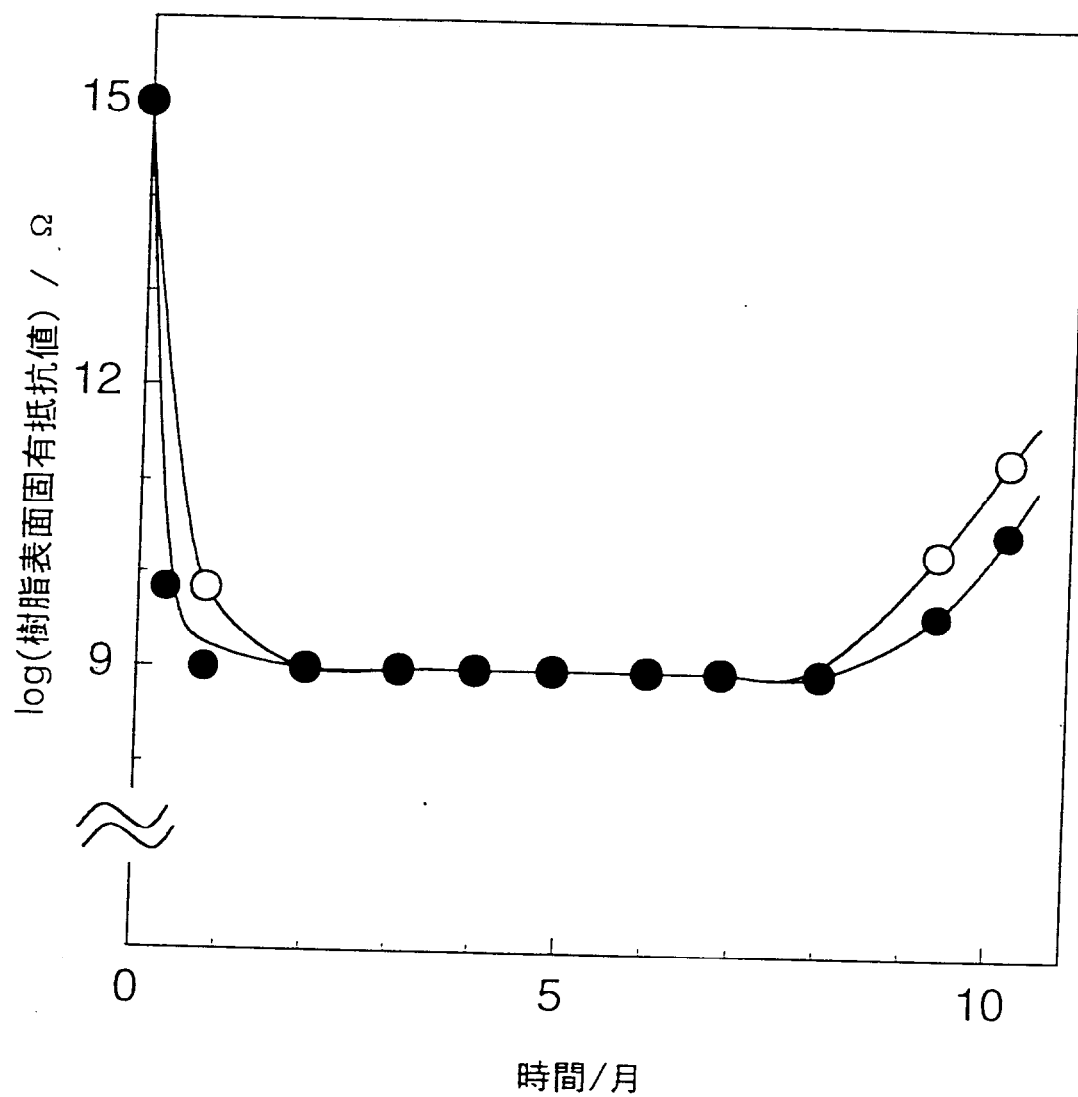


図 8-5 帯電防止樹脂の樹脂表面固有抵抗値の経時変化

使用薬剤：331-L 樹脂：ポリエチレン樹脂

●：帯電防止剤包接物使用 ○：薬剤のみ

合は、10 日後から帯電効果を有する $1 \times 10^{10} \Omega$ の値を示す。その後、9 ヶ月以後、帯電防止効果を有しなくなった。ポリエチレン樹脂においては、P-100、TS-2Bおよび331-Lの各帯電防止薬剤包接物を用いた3種の帯電防止樹脂は、P-100および331-Lの場合は9 ヶ月後、TS-2Bは10 ヶ月後においても帯電防止剤効果を有することが判った。直接、帯電防止剤を樹脂に練り込んだ場合に比較して、1 ヶ月も帯電防止効果が延長されることが明らかとなった。

一方、表面固有抵抗値が $1 \times 10^{16} \Omega$ のポリプロピレン樹脂に、P-100のCD包接物を添加した樹脂は6 ヶ月後も帯電防止効果が認められなかった。帯電防止薬剤を直接樹脂へ練り込んだ場合、1 ヶ月後から帯電防止効果を有し、4 ヶ月間帯電防止効果が継続された(図 8-6)。TS-2BのCD包接物を添加した樹脂は6 ヶ月後も帯電防止効果が認められなかった。一方帯電防止薬剤を直接樹脂へ練り込んだ場合、1 ヶ月後から帯電防止効果を有し、4 ヶ月間帯電防止効果が継続された(図 8-7)。331-LのCD包接物を添加した樹脂は6 ヶ月後も帯電防止効果が認められなかった。一方帯電防止薬剤を直接樹脂へ練り込んだ場合、1 ヶ月後から帯電防止効果を有し、4 ヶ月間帯電防止効果が継続された(図 8-8)。この結果、ポリプロピレン樹脂では帯電防止薬剤CD包接物を用いることでは帯電効果が認められないことが判った。榛田はグラニオールをポリエチレン樹脂フィルム内とポリプロピレン樹脂フィルム内に常温で設置し、これら樹脂フィルム内のグラニオールの濃度変化を測定することで樹脂フィルムの気体透過性を報告している(18)。また安息香酸メチルエステルについても気体透過性を報告している。これらグラニオールおよび安息香酸メチルエステルの化合物に対して、ポリプロピレン樹脂のメチル基立体規制の影響で、ポリプロピレン樹脂はポリエチレン樹脂に比較して約20分の1の気体透過性であっ

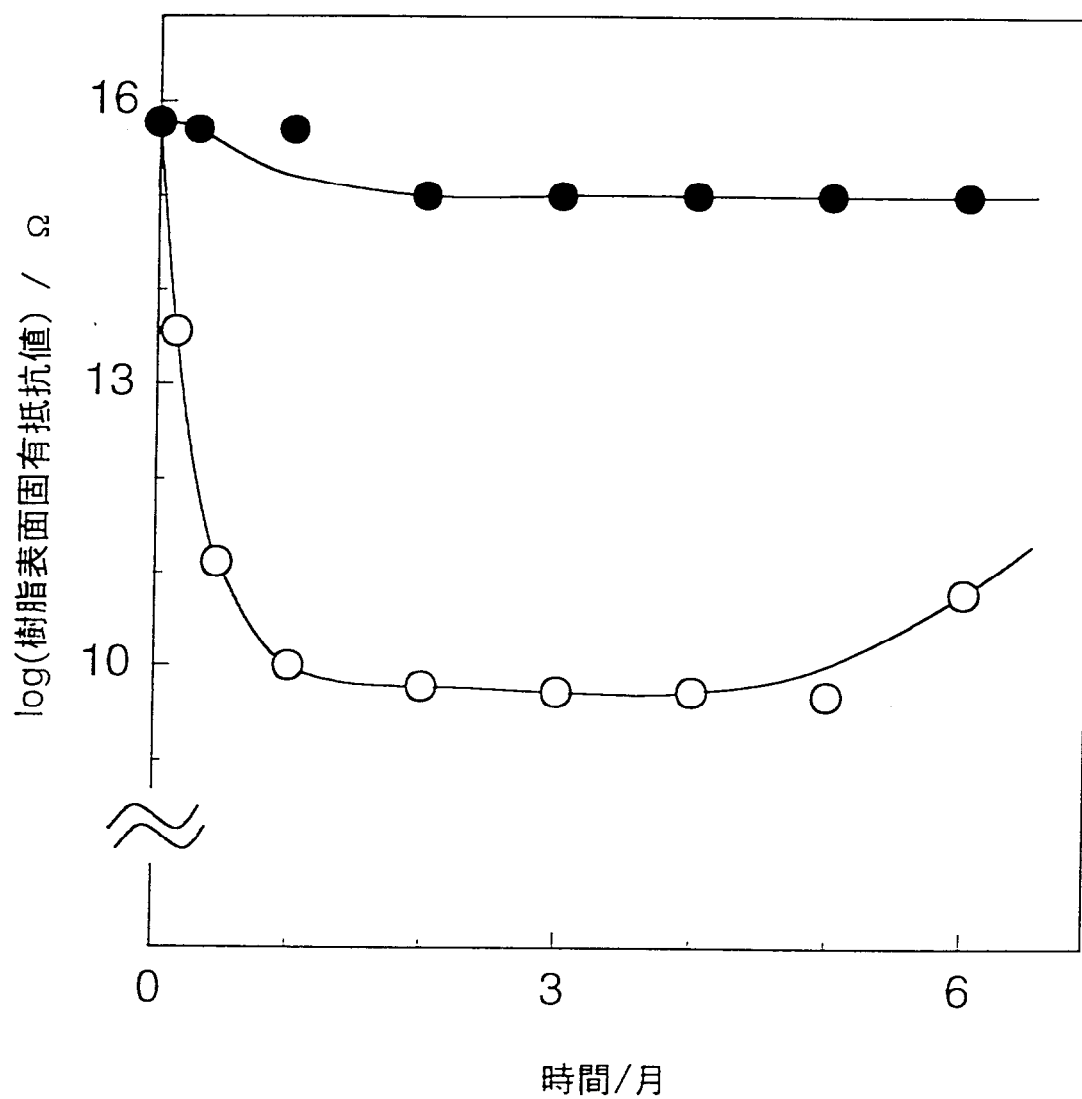


図 8 - 6 帯電防止樹脂の樹脂表面固有抵抗値の経時変化

使用薬剤：P-100 樹脂：ポリプロピレン樹脂

●：帯電防止剤包接物使用 ○：薬剤のみ使用

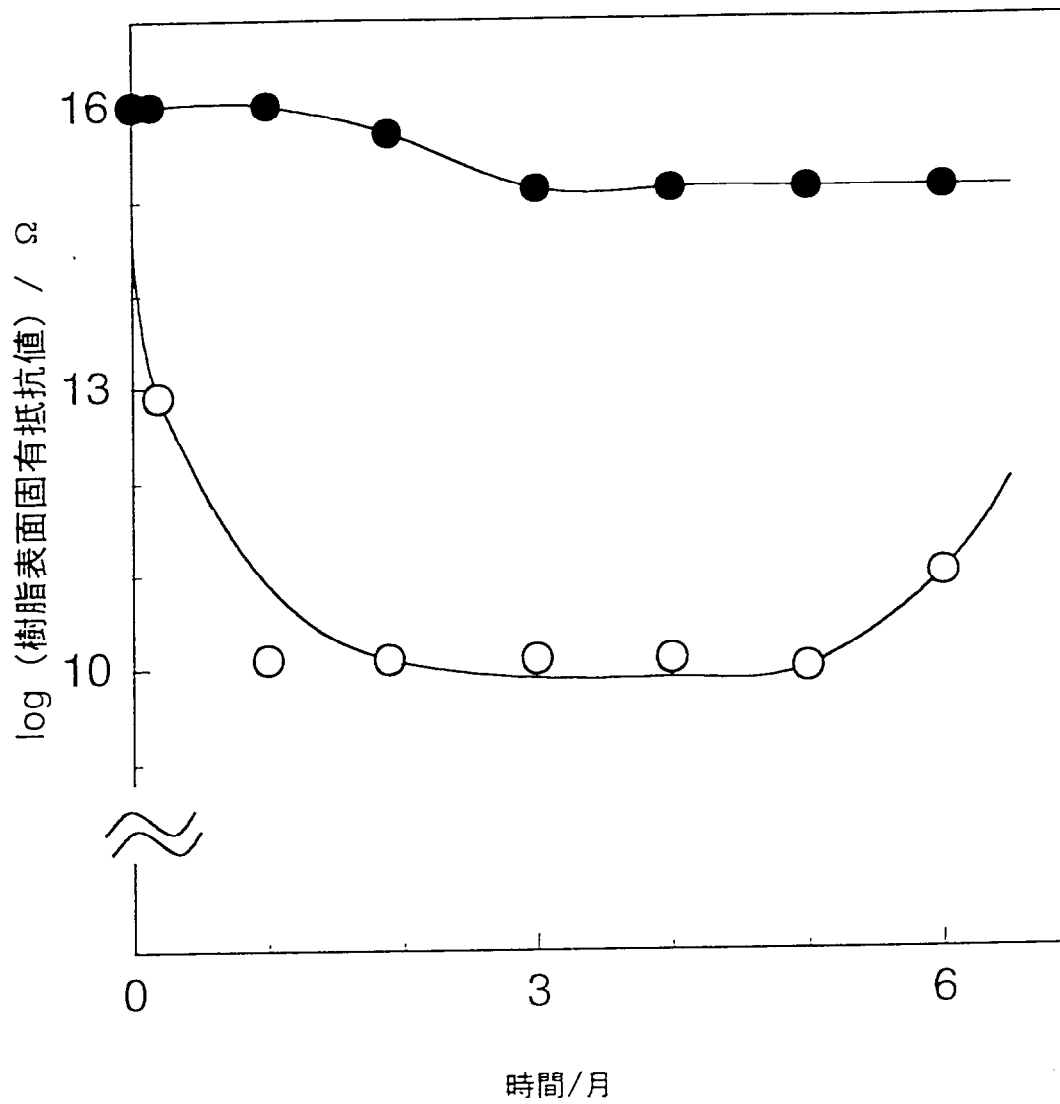


図 8-7 帯電防止樹脂の樹脂表面固有抵抗値の経時変化

使用薬剤：TS-2B 樹脂：ポリプロピレン樹脂

●：帯電防止剤包接物使用 ○：薬剤のみ使用

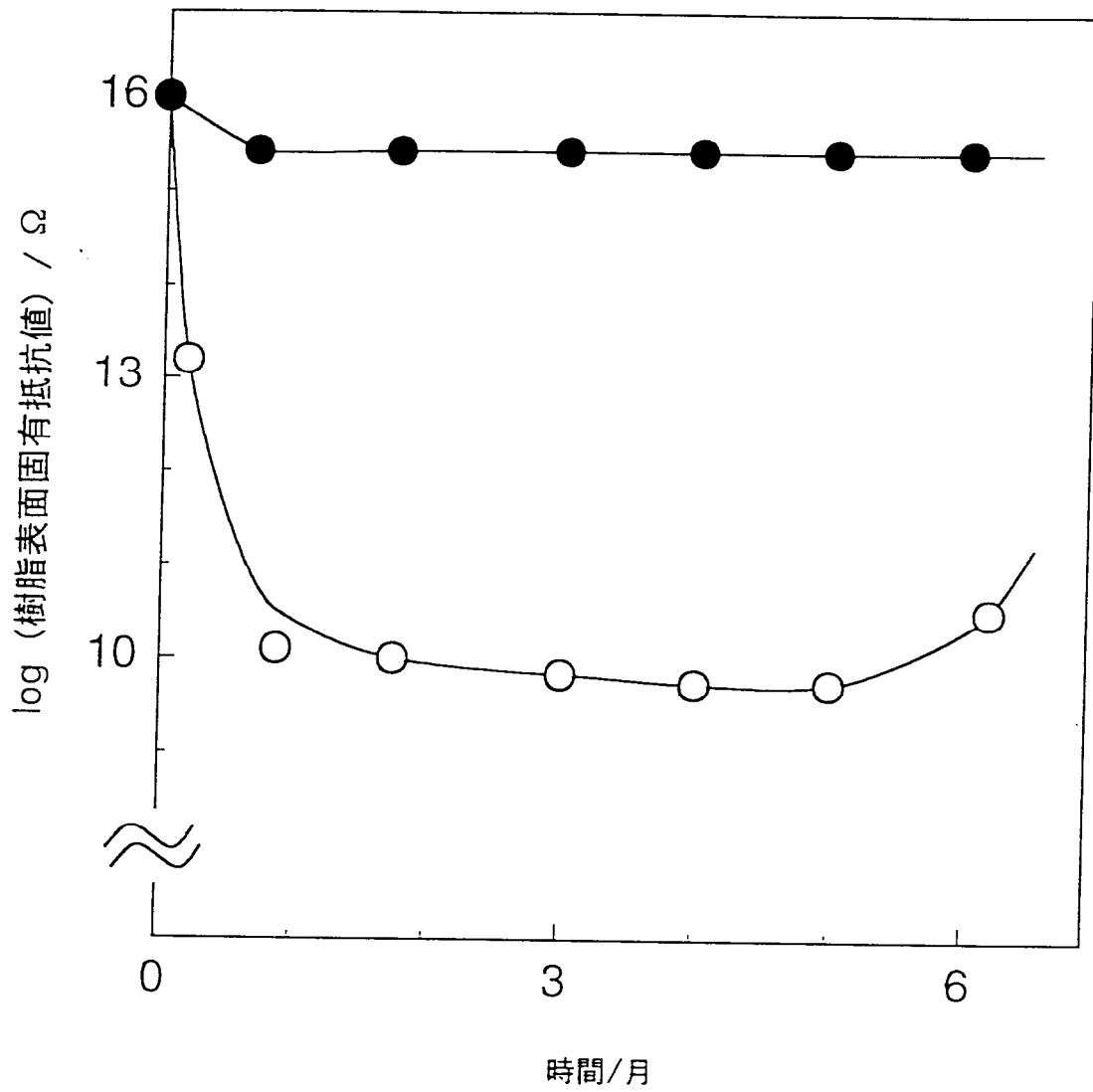


図 8-8 帯電防止樹脂の樹脂表面固有抵抗値の経時変化

使用薬剤：331-L 樹脂：ポリプロピレン樹脂

●：帯電防止剤包接物使用 ○：薬剤のみ使用

た。これより、ポリプロピレン樹脂中のCDに包接された帯電防止薬剤分子はポリプロピレン樹脂側鎖のメチル基の立体規制を受け、帯電防止効果が発揮されないと考えられる。

8. 4 まとめ

防菌フィルムでは、ソルビン酸カリウムまたは安息香酸をCDで包接化し、樹脂に練り込んで防菌フィルムを調製した。フィルムは加熱成形工程を経るが、CDにより防菌薬剤の耐熱性が増し、*P. vulgaris* および *E. coli* に対して防菌効果を発揮することが明らかとなった。これは、CDを用いることで防菌薬剤が樹脂加工の加熱工程で分解されずに、熱安定性を持たせた防菌樹脂が調製されているためである。

帯電防止樹脂では、帯電防止薬剤をポリエチレン樹脂またはポリプロピレン樹脂に練り込んで帯電防止樹脂を調製した。

ポリエチレン樹脂を用いて、帯電防止効果を調べるため表面固有抵抗値の測定を行った。その結果、P-100のCD包接物を添加した樹脂は7ヵ月後から抵抗値は増加を示し、9ヵ月以後、帯電防止効果を有しなくなった。TS-2BのCD包接物を添加した樹脂は8ヵ月後から抵抗値は増加を示し、10ヵ月以後、帯電防止効果を有しなくなった。331-LのCD包接物を添加した樹脂は、8ヵ月後から抵抗値は増加を示し、9ヵ月後でもほぼ帯電防止効果を有した。これらより、ポリエチレン樹脂においては、CD包接物を用いることで薬剤効果が薬剤単体に比較して1ヶ月延長されることが明らかとなった。

一方、ポリプロピレン樹脂にこれら3種類の帯電防止薬剤の包接物を用いた場合、6ヵ月後も帯電防止効果が認められなかった。これはポリプロピレン樹脂中のCDに包接された帯電防止薬剤分子がポリプロピレン樹脂側鎖のメチル基の立体規制を受け、帯電防止効果が発揮されないためと考えられる。

8. 5 引用文献

- 1) 村上 健吉, 大谷 寛治, プラスチックス, 32, 9 (1981)
- 2) 富岡 敏一, 富田 勝己, 岡 弘章, 西野 淳, 表面技術, 47, 42 (1996)
- 3) 富岡 敏一, 富田 勝己, 西野 淳, 楠木 正己, 日化, 411 (1996)
- 4) 富岡 敏一, 富田 勝己, 岡 弘章, 西野 淳, 日化, 848 (1995)
- 5) 川村 邦夫, 製薬工場, 3, 17 (1984)
- 6) M. A. F. Abdou, J. Pharm. Sci., 63, 23 (1974)
- 7) 富岡 敏一, 富田 勝己, 岡 弘章, 宮地 寿明, 西野 淳, 日化, 10, 543 (1993)
- 8) 富岡 敏一, 富田 勝己, 岡 弘章, 西野 淳, 日化, 2, 200 (1996)
- 9) 柳 光男, 防菌防菌, 4, 10 (1976)
- 1 0) 榛田 滋行, ピーれる, 19, 7 (1986)
- 1 1) 堀 泰明, 工業材料, 20, 39 (1969)
- 1 2) 田中 淳一, 佐藤 健, プラスチックス, 31, 101 (1979)
- 1 3) 松村 健一, 村越 庸一, 塑性と加工, 17, 322 (1976)
- 1 4) 伊保内 賢, 工業材料, 25, 89 (1977)
- 1 5) S. Yachigo, M. Sasaki, T. Ishi, S. Tanaka, Polym. Degrad. Stab., 37, 99 (1992)
- 1 6) S. Yachigo, M. Sasaki, Y. Takahashi, F. Kojima, T. Takada, T. Okita, Polym. Degrad. Stab., 22, 63 (1988)
- 1 7) D. Maldas, B. V. Kokta, Polym. Plast. Technol. Eng., 29, 419 (1990)
- 1 8) 榛田 滋行, 包装技術, 6, 39 (1987)

1 9) Y.Tsuchiyama, K.Yamamoto, T.Asou, M.Okabe, Y.Yagi, R.Okamoto,
J.Ferment.Bioeng., 71, 407 (1991)

2 0) H.Bunner, P.Hankofer, B.Treittinger, Chem.Ber., 123, 1029 (1990).

第9章 シクロデキストリンを用いた消臭繊維および消臭樹脂の開発

9. 1 緒言

近年、消臭繊維および紫外線防止繊維等多くの付加価値繊維が開発されている。なかでも、消臭繊維は消臭下着および消臭靴下等多数の商品が開発されている(1-10)。一方、樹脂製品の付加価値化も活発であり、芳香樹脂製品、防菌樹脂製品および消臭樹脂製品等が開発され、すでに市場で販売されている(11-16)。特に消臭樹脂製品は食品産業用および衣服産業用包装材等に多く利用されている。しかしながら、消臭薬剤を含有した繊維製品は消臭薬剤を繊維表面に直接加工するため、揮発性が高い消臭薬剤の使用が困難であること、洗濯により消臭薬剤が除去される等多数の問題点があった。

また、市販されている消臭薬剤を含有した樹脂製品は消臭薬剤を樹脂表面に直接塗布するか、無機化合物などに消臭薬剤を含浸して練り込む等の方法により調製されたものである。しかし消臭薬剤の直接塗布で調製された樹脂製品では、樹脂表面からの消臭薬剤の揮発が速く、また無機化合物に単に吸着させた消臭薬剤を樹脂に練り込んだ場合、樹脂加工工程で消臭薬剤が分解するため、長期間消臭効果を保つことが困難であった。

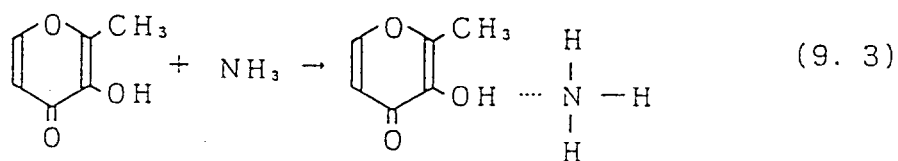
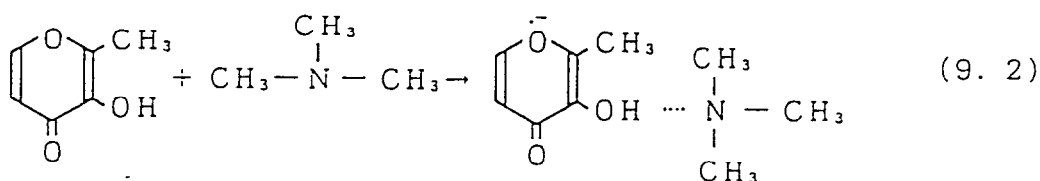
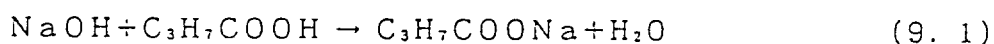
そこで、本章では第6章で用いた脱脂大豆をばい煎したものと同等品であるフラボン化合物およびテルペン化合物で構成されている消臭薬剤をCDに取り込み、これら包接物を練り込んで消臭薬剤の揮発性を制御した消臭繊維の開発を行った。これら消臭繊維の消臭機構は、 n -酪酸とは消臭薬剤に含まれる水

酸化ナトリウムとの中和反応で、トリメチルアミンおよびアンモニアとは消臭薬剤に含まれるフラボン化合物の水酸基との反応で消臭効果を発揮する。また、これら包接物を練り込んで消臭薬剤の耐熱性を持たせ、揮発性を制御した消臭樹脂の開発を行った。

9. 2 実験

9. 2. 1 試料

消臭薬剤はデスミーR & N（奥野製薬工業（株）製）を使用した。これは脱脂大豆を 170℃ でばい煎後、沸騰水で抽出したものである。n-酪酸とは本消臭剤に含まれ、CD には包接されていない水酸化ナトリウムとの中和反応(9. 1)、トリメチルアミンおよびアンモニアとは本消臭剤の主成分であるフラボン化合物の水酸基との反応により(9. 2)(9. 3)、消臭効果を発揮すると思われる。消臭繊維の加工に使用したCDは加工工程での加熱時間および経済性より、塩水港精糖（株）製のSD-20（ α -CD 12 wt%, β -CD 6 wt%, γ -CD 2 wt%, 分岐デキスリン 80 wt%）を用いた。一方、消臭樹脂の加工に使用したCDは樹脂加工の加熱時間および経済性より、塩水港精糖（株）製K-50（ α -CD 30 wt%, β -CD 15 wt%, γ -CD 5 wt%, デキストリン 50 wt%）を用いた。



9. 3 結果および考察

9. 3. 1 CDによる消臭薬剤の取り込み

CDに取り込まれている本消臭薬剤を定量分析した結果、消臭薬剤包接物には、消臭薬剤仕込み量の98%が含有されていることが判った。また、樹脂中の消臭剤の量は仕込み量の92%であった。消臭繊維中の消臭薬剤の量は仕込み量の95%であった。なお、消臭薬剤が混合物のため、単品での同定は困難であるが、消臭薬剤単体に比較して、CDに包接された後、消臭繊維および消臭樹脂に仕込まれた消臭薬剤はガスクロマトグラフィーの保持時間で5分間付近のピークが減少した。

9. 3. 2 消臭繊維の消臭効果

包接物を不織布に加工した試料を用いて、*n*-酪酸に対する消臭効果評価を行った。この結果を図9-1に示す。消臭薬剤包接物を用いた場合、30分以後は53%の消臭率（投入した*n*-酪酸の消臭率）であり、1ヵ月後も同様な消臭率であった。CDを用いない場合、40分以後は38%の消臭率であった。

トリメチルアミンに対する消臭効果評価の結果を図9-2に示す。消臭薬剤包接物を用いた場合、30分以後は100%の消臭率であり、1ヵ月後も同様の消臭率であった。CDを用いない場合、30分以後は58%の消臭率であった。

アンモニアに対する消臭効果評価の結果を図9-3に示す。消臭薬剤包接物を用いた場合、20分以後は100%の消臭率であり、1ヵ月後も同様の消臭率であった。CDを用いない場合、30分以後は60%の消臭率となった。これらより、

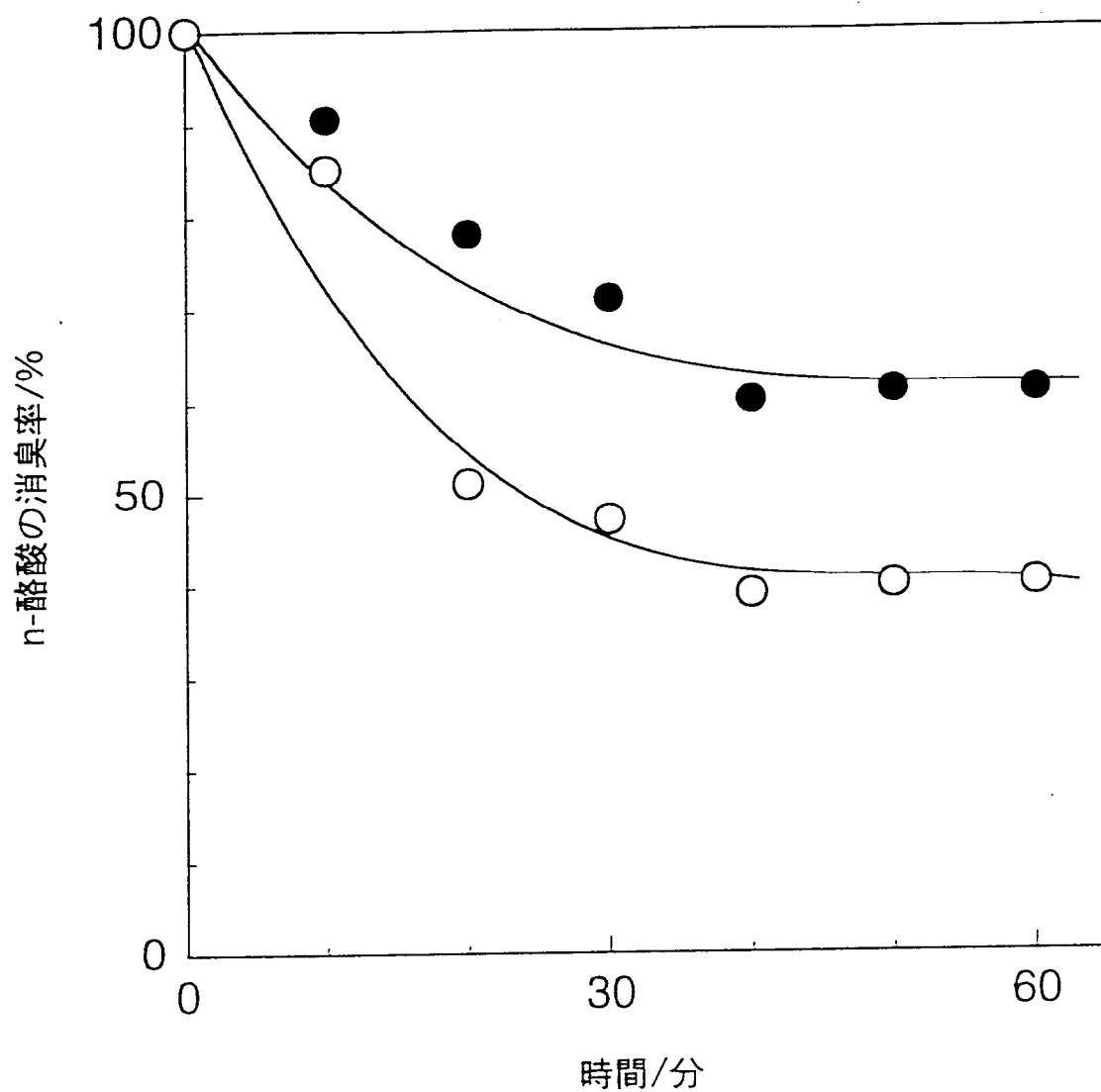


図 9-1 消臭繊維の n-酢酸に対する消臭率の経時変化

1 L の容器に消臭繊維 10 cm×20 cm を設置し、n-酢酸を 30 mg/L 添加後、80 °C で加温し、10 分毎に気相を分析。

○：消臭薬剤包接物使用、●：消臭薬剤のみ使用

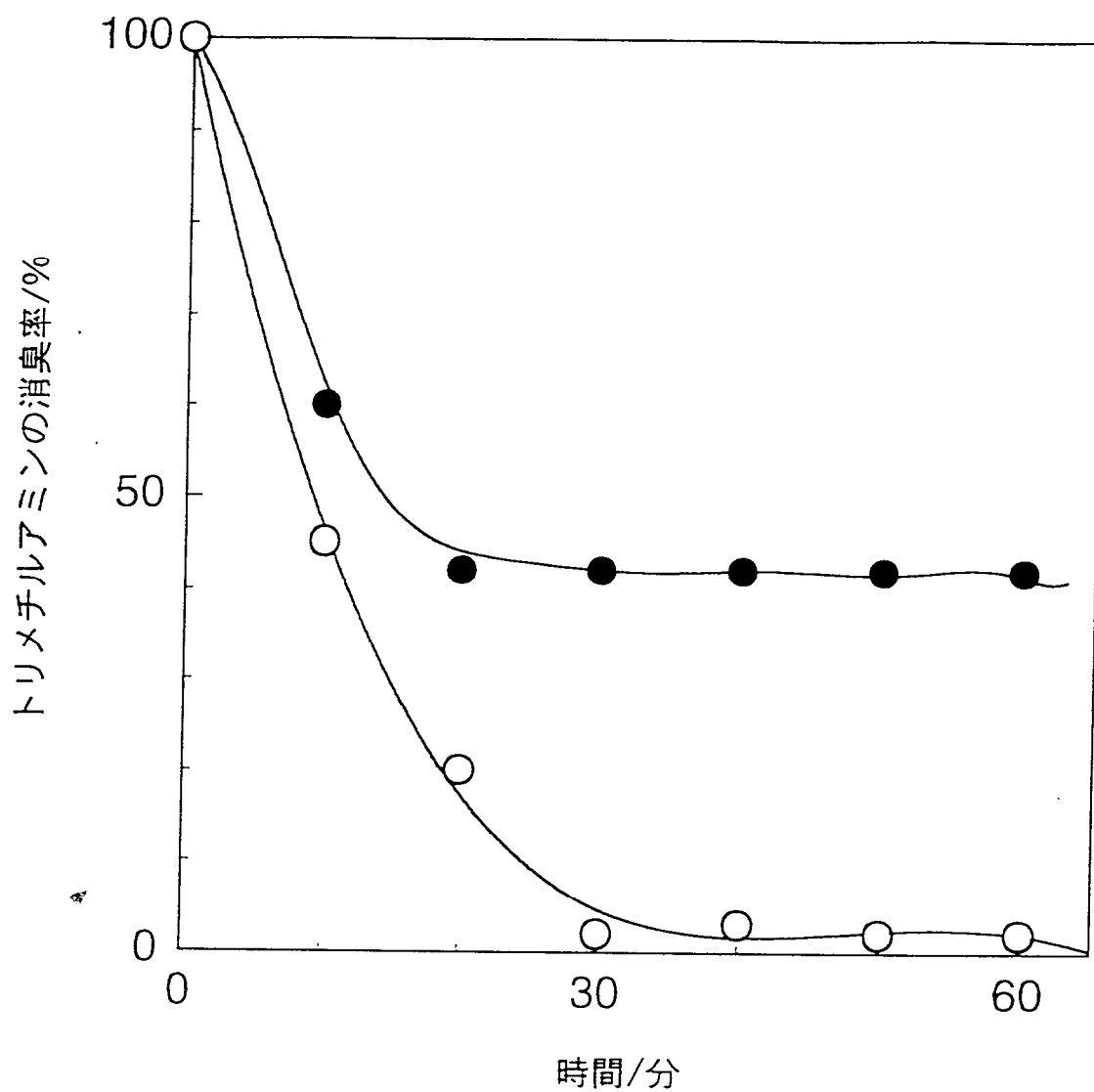


図 9-2 消臭繊維のトリメチルアミンに対する消臭率の経時変化

1 L 容器に消臭繊維 10 cm×20 cm を設置し、トリメチルアミンを 30mg/L 添加後、40 °C で加温し、10 分毎に気相を分析。

○：消臭薬剤包接物使用、●：消臭薬剤のみ使用

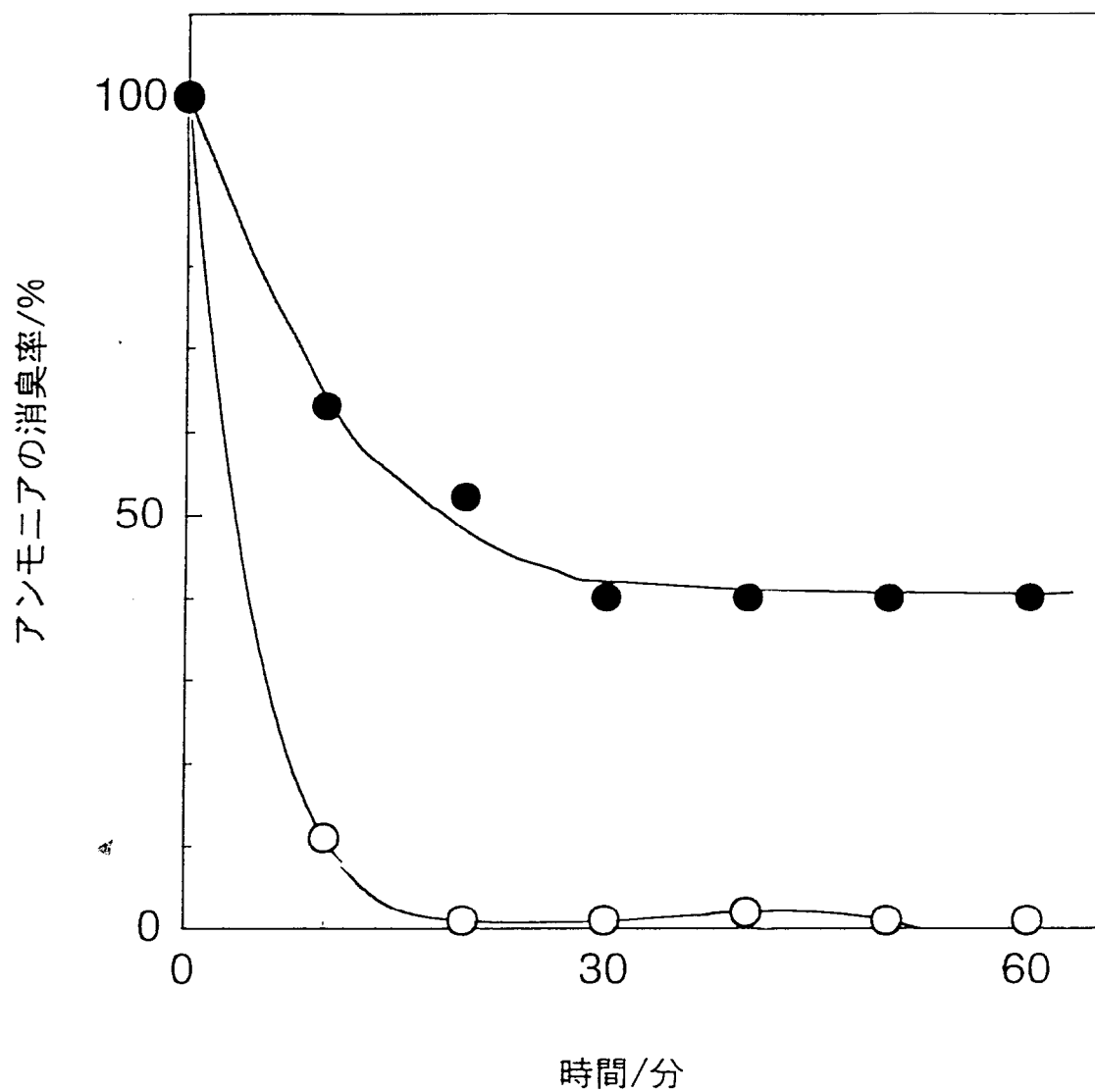


図 9 - 3 消臭繊維のアンモニアに対する消臭率の経時変化

1 L の容器に消臭繊維 10 cm×20 cm を設置し、アンモニア 30mg/L 添加後、40 °C で加温し、10 分毎に気相を分析。

○：消臭薬剤包接物使用、●：消臭薬剤のみ使用

消臭薬剤包接物を用いることで、消臭薬剤が繊維に効率的に加工され、CDを用いない場合に比較して、いずれも消臭薬剤包接物を用いた消臭繊維の方が、消臭効果が高く発揮されることが明らかとなった。これは消臭繊維は加熱工程を経るが、消臭薬剤を直接樹脂に練り込む場合に比較して、消臭剤包接物を用いた方が消臭薬剤量が不織布に多く含まれているためである。また、アンモニアに対する消臭効果が最も高く、次に、トリメチルアミン、n-酪酸の順に消臭効果が発揮された。これは消臭薬剤に含まれる水酸ナトリウムはフラボン化合物に比較して含有量が少ないため、n-酪酸の消臭率が最も低くと思われる。トリメチルアミンとn-酪酸との消臭率の比較では、トリメチルアミンの塩基性度 ($pK=4.2$) とアンモニアの塩基性度 ($pK=4.7$) とほぼ同じ値なので、分子の小さいアンモニアの方がフラボン化合物と反応しやすいので、アンモニアの方がトリメチルアミンより消臭率が高いと考えられる。

4

9. 3. 3 消臭繊維の洗浄による影響

消臭繊維では、繰り返しの使用が行われるため、水を用いた洗浄による消臭効果変化を検討した。

薬剤包接物を加工した不織布の洗浄後の消臭結果を図 9-4 に示す。この結果、n-酪酸に対する消臭効果評価は 30 分後に 53 %の消臭率となった。トリメチルアミンに対する消臭効果評価は 30 分後に 100 %の消臭率であり、アンモニアに対する消臭効果評価は 95 %の消臭率が得られた。

これらより、8 回洗浄した後でも、悪臭に対して消臭効果を有していることが明らかとなった。これは消臭薬剤のCD包接物が、繊維に効率的に加工され、水の洗浄で消臭薬剤のCD包接物が除去されることなく、繊維に加工された結

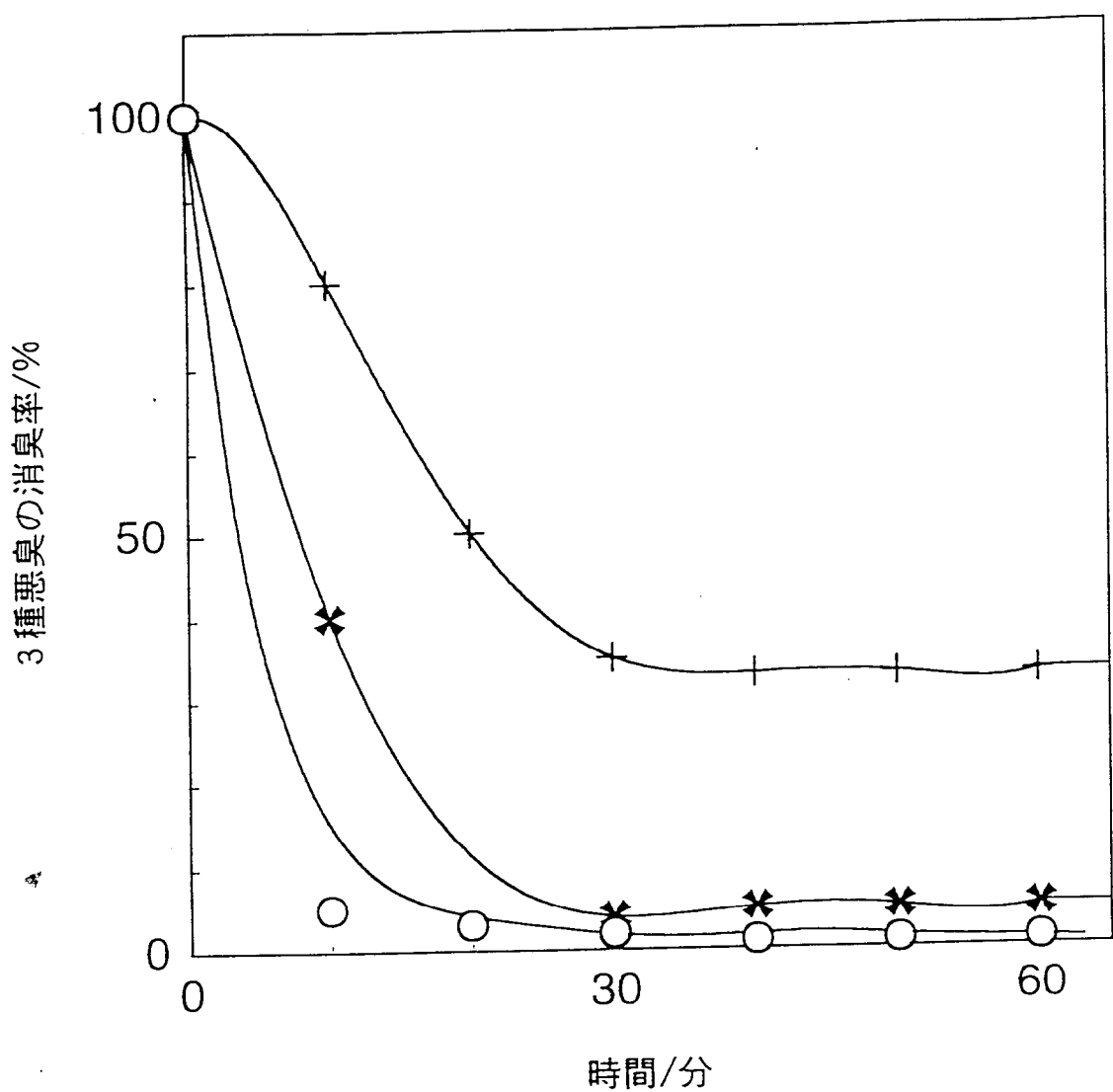


図 9-4 水にて洗浄した消臭繊維の n -酪酸、トリメチルアミン、アンモニアに対する消臭率の経時変化

消臭繊維を 1 L の水に 3 時間放置、室温にて乾燥、これを 8 回繰り返した後消臭評価を行った。

+ : n -酪酸, * : トリメチルアミン, O : アンモニア

果と判断される。従って、実用に耐えうる消臭繊維であると思われる。

9. 3. 4 包接物含有フィルムの消臭効果

包接物を練り込んだポリエチレン樹脂フィルムを用いて、*n*-酪酸に対する消臭効果評価の結果を図 9-5 に示す。消臭薬剤包接物を用いた場合、60 分以後は 91%の消臭率であり、1 ヶ月後も同様の消臭率であった。CD 単体を練り込んだ樹脂では 60 分以後は 88 %の消臭率が得られた。

トリメチルアミンに対する消臭効果評価の結果を図 9-6 に示す。消臭薬剤包接物を用いた場合、60 分以後は 82 %の消臭率が示され、1 ヶ月後も同様の消臭率であった。CD 単体を練り込んだ樹脂は 60 分以後で 23 %の消臭率が得られた。これらより、CD を用いることで消臭薬剤が樹脂に効率的に加工され、CD 単体に比較して、いずれも消臭薬剤包接物を用いた消臭樹脂の方が消臭効果が高く発揮されることが明らかとなった。消臭樹脂は加熱工程を経るが、消臭薬剤が樹脂の中に消臭薬剤投入量の 92 %が含まれていることで、CD 包接物が分解されることなく消臭樹脂に加工されていることが判る。なお、CD 単体を用いた樹脂では CD 単体が悪臭を取り込むため消臭効果が認められる。また、*n*-酪酸の方がトリメチルアミンに比較して消臭効果が発揮された。これは樹脂成型後に消臭薬剤に含まれる水酸ナトリウムがフラボン化合物に比較して含有量が多いため、*n*-酪酸の消臭率がトリメチルアミンの消臭率より高いと思われる。

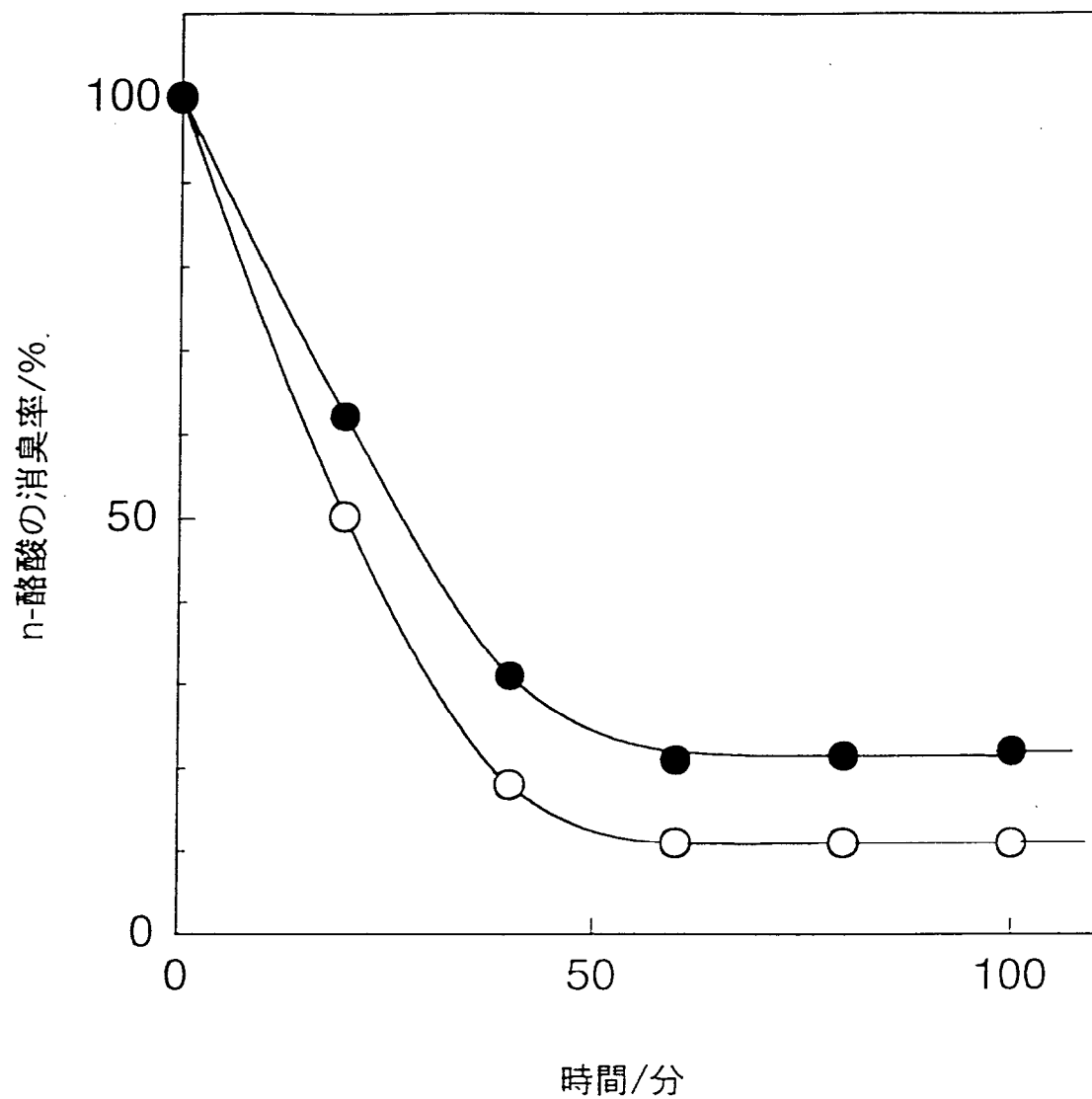


図 9-5 消臭樹脂の n-酪酸に対する消臭率の経時変化

30 ml の容器に消臭樹脂 1 cm×1 cm を設置し、n-酪酸を 30 mg/L 添加後、80 °C で加温し、20 分毎に気相を分析。

○：消臭薬剤包接物使用、●：CD 単体使用

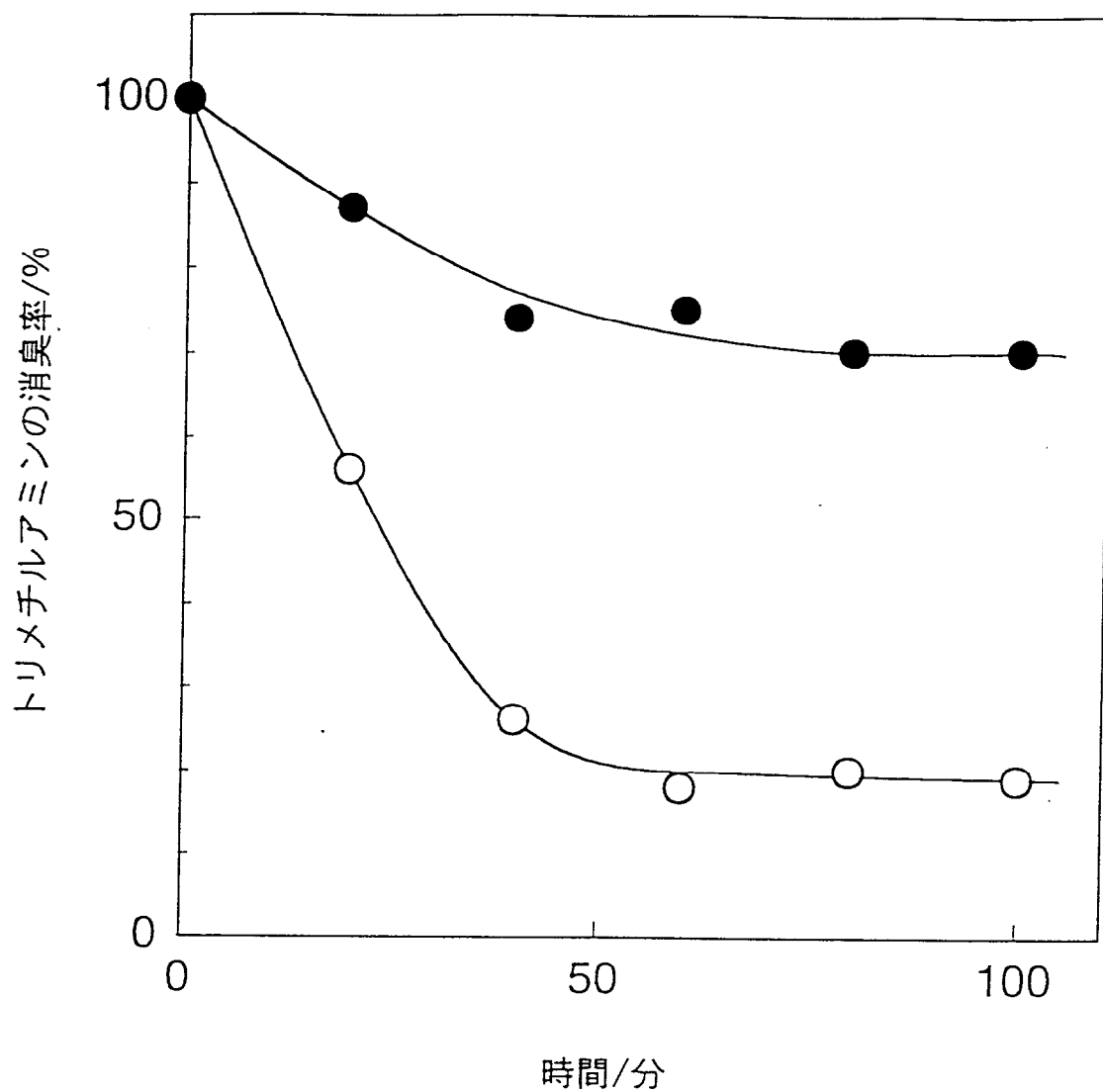


図 9-6 消臭樹脂のトリメチルアミンに対する消臭率の経時変化

30 ml の容器に消臭樹脂 1 cm×1 cm を設置し、トリメチルアミンを 30 mg/L 添加後、40 °C で加温し、20 分毎に気相を分析。

○：消臭薬剤包接物使用、●：CD 単体使用

9. 4. まとめ

本研究では、消臭薬剤のCD包接物を繊維に加工し、消臭繊維を調製後、本消臭繊維に対する消臭効果を検討した。この結果、消臭薬剤包接物の場合、30分後でn-酪酸に対しては53%、トリメチルアミンに対しては100%およびアンモニアに対しては100%の消臭効果が発揮された。これらより消臭繊維は加熱工程を経るが、消臭薬剤のCD包接物は消臭繊維に適切に加工されており、この結果、長期間消臭効果を有することが明らかとなった。

さらに、消臭繊維の実用面の評価において、水による洗浄で消臭繊維に加工されている消臭薬剤のCD包接物の変化を検討した。この結果、消臭繊維を水にて8回洗浄した後でも、悪臭に対して消臭効果が示された。これらより、消臭繊維は水での洗浄において消臭薬剤は除去されないことが明らかとなった。

消臭薬剤のCD包接物を樹脂に加工し、消臭樹脂を調製後、本消臭樹脂に対する消臭効果を検討した。その結果、60分後でn-酪酸に対しては91%およびトリメチルアミンに対しては82%の消臭効果が発揮された。これらより、本消臭樹脂は長期間消臭効果を有することが明らかとなった。

9. 5. 引用文献

- 1) 山口 庸子, 永山 升三, 繊維学会誌, 48, 717 (1992)
- 2) 金刺 康, フレグランスジャーナル, 86, 63 (1987)
- 3) 浅賀 英世, フレグランスジャーナル, 86, 60 (1987)
- 4) 白井 汪芳, 横関 徳二, フレグランスジャーナル, 72, 83 (1985)
- 5) 池松 潔, 重松 昭, 小林 宏臣, フレグランスジャーナル, 86, 70 (1987)
- 6) J. J. Webb, S. K. Obendorf, Text. Res. J., 57, 640 (1987)
- 7) 西田 耕之助, フレグランスジャーナル, 72, 29 (1985)
- 8) 石川 欣造, 鈴木 嶺夫, 繊維と工業, 11, 38 (1955)
- 9) 常田 文彦, フレグランスジャーナル, 72, 59 (1985)
- 10) 白井 汪芳, フレグランスジャーナル, 86, 75 (1987)
- 11) 久我 睦男, 繊維と工業, 35, 198 (1979)
- 12) 丹沢 宏, 高分子化学, 17, 518 (1960)
- 13) J. D. Van Drumpt, Rubber World, 197, 33 (1988)
- 14) D. E. Miller, R. W. Dessent, J. A. Kuczkowski, Rubber World, 193, 31 (1985)
- 15) 片岡 紘, プラスチックスエージ, 24, 79 (1978)
- 16) 藤原 邦彦, 上野 恒明, 日ゴム協誌, 63, 625 (1990)

第10章 総括

本研究は、CDの包接物の調製に水が大きく関与しているとの知見を得て、水溶液でCD包接物を調製する研究を行なった。本方法で調製した各種薬剤を含んだCD包接物と樹脂または繊維等の既存素材とを組み合わせた新規素材の開発、CDに包接することで長時間安定な各種エキスを色素の開発を試みた。さらに、タールサンドからのビチューメン抽出剤への応用も試みた。

第2章では、水の部分モル体積の変化を測定し、ドデカンのCDへの取り込みは、まず、水がCDに取り込まれ、その後、ドデカンと水が入れ替わることで包接がおこることを明らかにした。 α -CD、 β -CD、 γ -CDに対する水の部分モル体積は4段階で増加を示した。第1段階ではCDの分子内に1分子の水が配位し、第2段階ではCDの分子内に2分子の水が配位していることが明らかとなった。第3段階ではCD分子間で水が配位し、第4段階ではCD分子外で水が配位していると思われる。さらに、水を注入することでCD内に水が取り込まれて、CDが水に完全溶解したときの水の部分モル体積である18.0となり、その後、CD内の水とドデカンが入れ替わることでドデカンのCD包接物が調製されることが判った。

第3章では、ピリジンおよびベンズアルデヒドのCD包接物からの揮発性を ^1H -NMR法で行えることを明らかにした。なお、安定度定数の算定にはピリジンは ^1H -NMR法、ベンズアルデヒドはUV法を用いた。ピリジンCD包接物およびベンズアルデヒドCD包接物を直接 ^1H -NMR法で分析した結果、ピリジンのCD包接物およびベンズアルデヒドのCD包接物は揮発性を有することが判った。

第4章では、ズワイガニ鮎漁業の餌料として生餌が使用されているが誘引効

果が短い等多数の問題点があるため、イカオイル合成品の包接物を使用して擬似餌の開発を行った。擬似餌は生餌の感触を与えるために親水性ウレタン樹脂を用いて柔軟性を有した擬似餌とした。この結果、海中実験評価での入尾総数では生餌に比較して劣るが、長期使用では生餌に比較して、入尾率が増加する傾向が認められた。

第5章では、現在、タールサンドからのビチューメン抽出剤として使用されている水酸化ナトリウムは、水質汚濁等で深刻な問題となっているため、CDを利用してビチューメン抽出を行った。この結果、CD濃度が0.38 wt%のときにビチューメン抽出率81 wt%と、水酸化ナトリウムに比較して、CDが高い抽出率を示したことより、CDをビチューメン抽出剤として用いることの可能性は高いと判断された。

第6章では、消臭薬剤のCD包接物を用いたゲル化消臭材および煙草用消臭材を開発した。本ゲル化消臭材は60分後、アンモニアに対し99%が消臭され、メチルメルカプタンに対し32%が消臭された。煙草用消臭材は10分後にほぼ50%の消臭効果が発揮された。この結果、CDを用いることで揮発性を抑えて長期間消臭効果を発揮することが明らかとなった。

芳香薬剤のCD包接物を用いた芳香材を開発した。本芳香材は90℃で6時間加熱後でも芳香薬剤の99%が残存し、CDを用いることで長期間芳香薬剤が保持されることが判った。

第7章では、各種エキスのCD包接物を用いて、長期使用可能な食品添加物とCD包接物を用いて、長期間安定な色素を開発した。

5ヵ月後でも柚子エキスでは100 wt%、すだちエキスでは60 wt%、伊予柑エキスでは85 wt%、オレンジエキスでは71 wt%、レモンエキスでは80 wt%、ワサビエキスでは97 wt%、メントールでは78 wt%であった。

色素包接物の 400 時間後の色素の残存率は、ブランクに比較してクチナシ色素は 70 %、紅麴色素は 10 %、スプリナ色素は 70 %向上した。。これらより、CDを用いることで各種エキスの熱安定性向上および各色素の退色抑制に効果が発揮されることが明らかになった。

第 8 章では、CD包接物を用いて熱安定性を増した防菌樹脂および帯電防止樹脂を開発した。ソルビン酸カリウムまたは安息香酸を CD で包接化し樹脂に練り込んだ防菌フィルムは、*P. vulgaris* および *E. coli* に対して防菌効果を発揮した。

ポリエチレン樹脂に帯電防止薬剤包接物を添加した帯電防止樹脂は 9 ヶ月間、帯電防止効果を発揮した。これら樹脂は加熱工程を経るが、薬剤が CD に包接されると耐熱性を増し、長期間薬効を有することが明らかとなった。

第 9 章では、CDに消臭薬剤を包接させることにより、長期間消臭効果を有する消臭繊維および消臭樹脂の開発を行った。CD包接物を加工した消臭繊維は 30 分後、*n*-酪酸に対する消臭率は 53 %、トリメチルアミンは 100 %、アンモニアは 100 %であった。消臭繊維は加熱工程を経るが、消臭薬剤が CD に包接されることで耐熱性を増し、長期間消臭効果を有することが明らかとなった。

消臭薬剤の CD包接物を樹脂に加工した消臭樹脂は 60 分後、*n*-酪酸に対する消臭率は 91 %、トリメチルアミンは 82 %の消臭率が示された。消臭樹脂は加熱工程を経るが、薬剤が CD に包接されることで耐熱性を増し、長期間消臭効果を有することが明らかとなった。

以上のように、本研究では、CD包接物の調製における水の関与の知見を得ることができ、さらに、CD包接物からの有機化合物の揮発性を抽出等の前処理を行うことなく、¹H-NMR法で行う方法を確立した。これら CD包接物調製への水の関与とゲスト化合物の揮発性の分析法の確立から、次の CDの用途

開発およびCD包接物を用いた機能性素材の開発を行った。

このように、CDを利用することで汎用性樹脂および不織布等多くの機能性化合物のさらなる有効利用が可能となった。今後のCDの応用は食品分野、医薬分野および農薬分野等にとどまらず、既存素材との組み合わせによる素材への応用等が考えられる。今回の素材開発がこれらの開発に寄与でき、さらに今後の発展が期待されよう。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始ご懇切なご指導とご鞭撻を賜りました東京工業大学生命理工学部教授 大倉 一郎先生 に深く感謝申し上げます。

本研究を進めるにあたり、共同研究者として、あるいは師としてご指導下さいました株式会社ニューテック 屋敷 幾雄代表取締役、株式会社横浜国際バイオ研究所 原 耕三常務取締役、桑原 宣洋専務取締役、マルハ株式会社 岡本 忠義氏、音喜多 貴氏に感謝致します。また、太陽ケミカル株式会社および塩水港精糖株式会社の研究の方々にお礼申し上げます。

最後に本研究を行う機会をお与え下さいました、株式会社横浜国際バイオ研究所・社長 橋本 仁博士、マルハ株式会社 奥 重機取締役に深謝申し上げます。