

羊毛の吸着特性 (2)テルペン化合物の吸着性

牛腸ヒロミ 筒井 知己 佐藤 美雪

Sorption Behavior of Wool Yarn (2) Sorption of Terpenoid on Wool Yarn

HIROMI GOCHO, TOMOMI TSUTSUI and MIYUKI SATO

Inverse gas chromatography was used to determine retention volumes for several probes on wool. These probes were terpenoids; β -pinene, phellandrene, limonene, linalool, citral and l-carvone, which were useful as raw materials for flavors and fragrances.

The retention volumes of all systems were linearly related with sample size. This fact indicated a weak interaction between wool and probe molecules. The limiting retention volumes increased with increasing the polarity of probes and depended on the type of functional groups.

我々の身のまわりには、食物、草花、化粧品等の匂いから、排気ガス、工場等の臭いまで多くのにおい物質がある。よい匂いであるとか、いやな臭いであるとか、においの嗜好には民族差、地域差、性差、年齢等がかなり顕著に現れ¹⁾、においは無意識状態のなかでも生体に影響を及ぼし²⁾、情動活動や生理作用と深くかかわっているものと考えられている³⁾。

本研究ではこの様な興味ある挙動を示すにおい物質の被服材料(羊毛)への吸着性をインバースガスクロマトグラフ法により検討した。

におい物質としては、天然の植物界に広く存在し、香料にとって不可欠の重要化合物であるテルペン化合物を用いた。プローブとして用いた β -ピネンはテレピン油の主成分であり、各種テルペン系合成香料の原料として

重要である。フェランドレンは、 α 型のd体はエレミ油などの中に、l体はユーカリ油の中にあり、 β 型のd体はセリ科植物(*phellandrium aquaticum*)の精油中に存在する。リモネンは、オレンジに似た香気の液体で、花様、フルーツ様などの化粧品香料、ライム、フルーツ系の食品香料などに使われている。シトラールは、レモン様香気の淡黄色液体で、食品香料、石鹸香料として用いられている。テルペン化合物は、モノテルペン炭化水素である β -ピネン、フェランドレン、リモネンとモノテルペンアルコールであるリナロール、モノテルペンアルデヒドであるシトラール、そしてモノテルペンケトンであるl-カルボンと、各々、末端基の極性が異なっている。そこで、羊毛への吸着挙動に及ぼす末端官能基の効果も探ってみた。

Key words : inverse gas chromatography, retention volume, terpenoid, functional group, wool

実験方法

市販羊毛試料は、前報⁴⁾と同じものを使用し、同様に精製した。

プローブとして用いた β -ピネン、フェランドレン、リモネン、リナロール、1-カルボン、シトラール等は、提供を受けた単離香料をそのまま使用した。

インバースガスクロマトグラフィー用カラムの作成も前報⁴⁾と同様、羊毛織り糸をかせにして、内径0.3cm、長さ約50cmのステンレスカラムに引き揃えて充填した。充填量は約1,725gであった。

島津ガスクロマトグラフGC-7A, GC-14APTFを用い、キャリアガス流速を40 ml/minとして、60°Cから105°Cのカラム温度領域で測定を行った。

結果と考察

1. 保持容量

保持容量 V_R は前報⁴⁾と同様に、キャリアガス流速にピークの保持時間をかけたものを温度補正、流速測定における水蒸気圧補正し、ガス圧縮率をかけて用いた。

図1から図6に各系の、プローブ注入量に対応するピーク面積に対して保持容量 V_R をプロットしたものを示した。図1はシトラール系、図2は1-カルボン系であるが、プローブ注入量に対する保持容量の値が大きい。また、カラム温度の上昇にともない、保持容量の値は小さくなっていくが、どの温度においてもプローブ注入量と保持容量との間には直線性が成り立っている。図3はリナロール系、図4はリモネン系、図5はフェランドレン系、図6は β -ピネン系である。一定プローブ注入量に対する保持容量の値は順次小さくなっていくが、測定温度や、ピーク面積と保持容量との関係はシトラール系、1-カルボン系と同じであった。但し、 β -ピネン系では、カラム温度が高くなっていくと、基準ピーク（ベンゼン）との分離が悪くなって、60°Cでは0,2 μ lでも分離したものが、80°C、85°Cでは

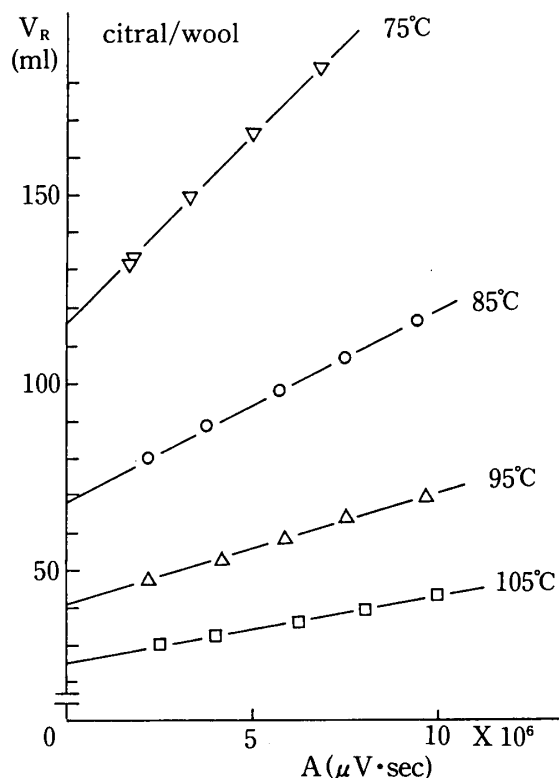


Fig.1 Effect of sample size on retention volume for citral on wool yarn

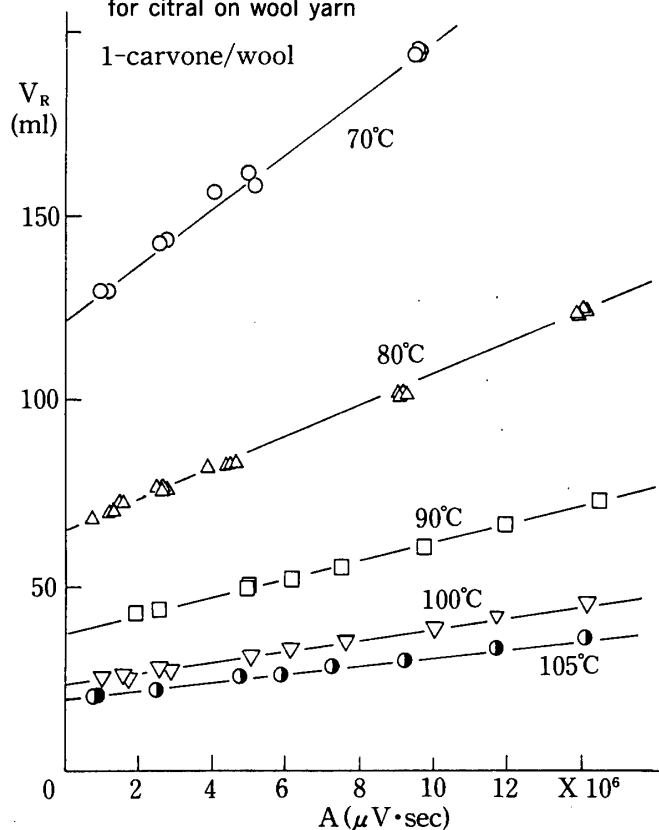


Fig.2 Effect of sample size on retention volume for *l*-carvone on wool yarn

0,4 μ l以上、95°Cで0,6 μ l以上、105°Cでは1,2 μ l以上注入しないと分離しなくなった。他のテルペン炭化水素にはこの様な現象はみられなかった。また、リモネン系とフェラン

ドレン系はピーク面積と保持容量との関係はほぼ一致したが、 β -ピネン系では保持容量がかなり小さくなった。同じ化学構造を持ちながら異なった挙動を示したのは、二環式テルペン炭化水素の β -ピネンと、単環式テルペン炭化水素のリモネン、フェランドレンとの物理構造の違いによるものであろうと推察

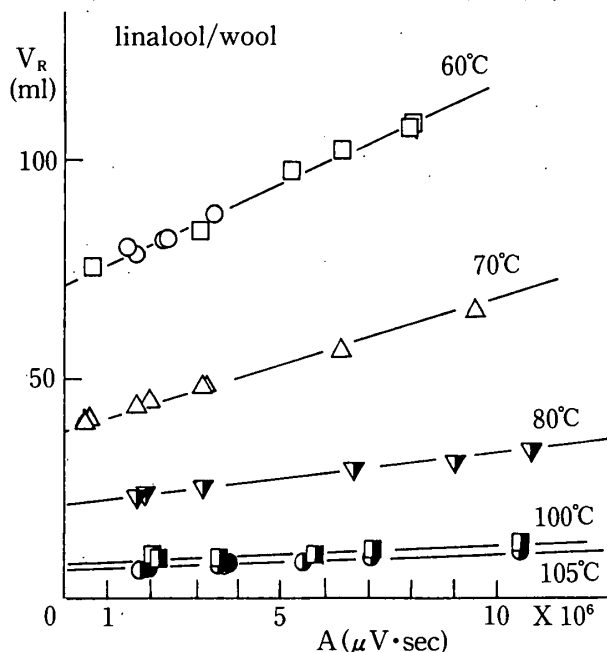


Fig. 3 Effect of sample size on retention volume for linalool on wool yarn

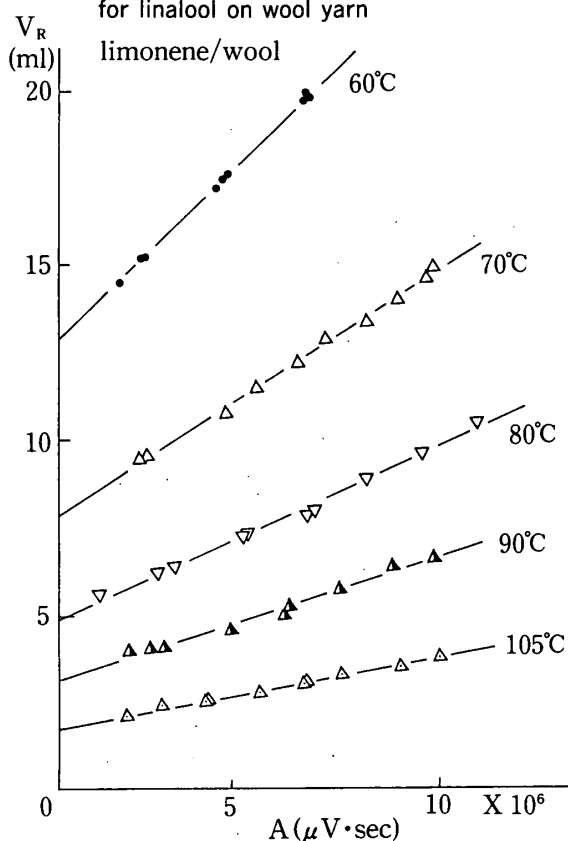


Fig. 4 Effect of sample size on retention volume for limonene on wool yarn

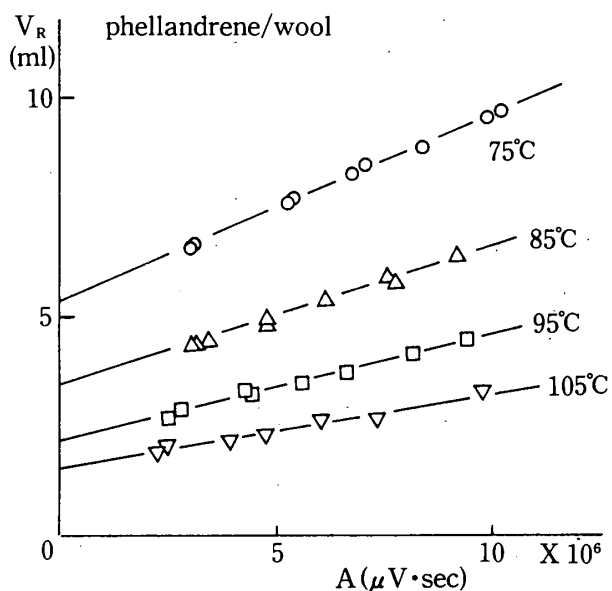


Fig. 5 Effect of sample size on retention volume for phellandrene on wool yarn

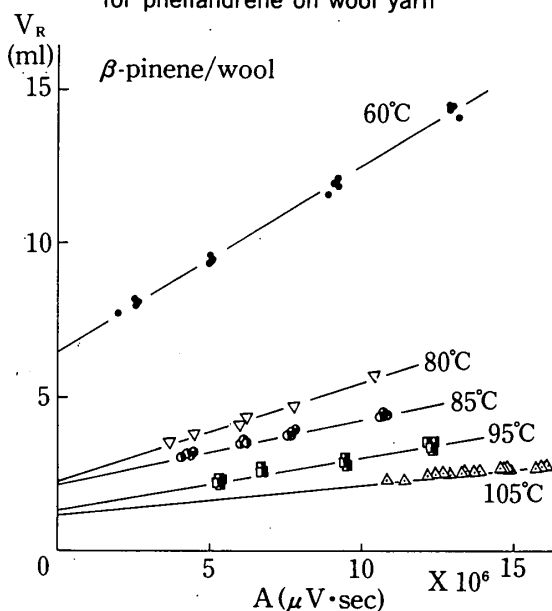


Fig. 6 Effect of sample size on retention volume for β -pinene on wool yarn

した。

全ての系において、プローブ注入量と保持容量 V_R の間には直接関係が成り立っており、固定相とプローブとの間の相互作用が小さいことを示唆した。かつ、カラム温度が高くなるほど、 V_R 値は小さくなっている。また、 V_R は、プローブ注入量に依存しているの、その系の固有値として無限希釈での保持容量 V_{R^0} を用いる。各系とも直線関係がなりたっているの、最小二乗法により、この直線部分をプローブ濃度ゼロに外挿し、極限保持容量 V_{R^0} を求めた。図7にこの様にして求めた V_{R^0}

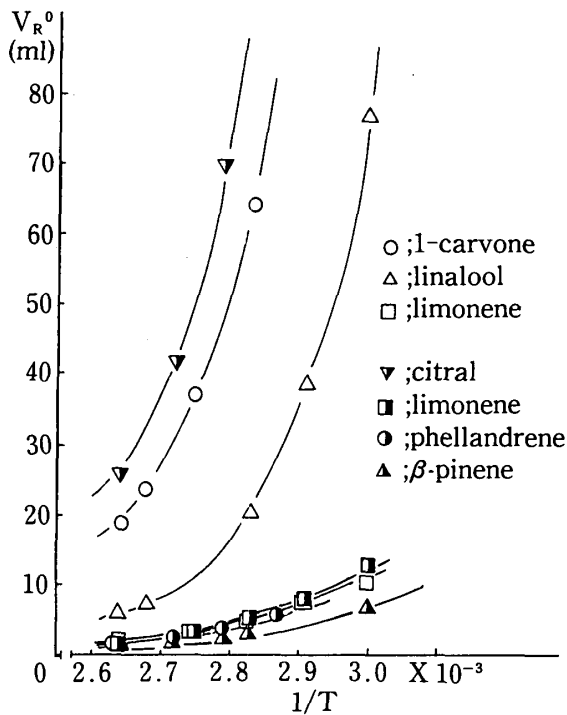


Fig. 7 Plot of V_R^0 versus $1/T$; V_R^0 is a limiting retention volume and T is an absolute temperature

とカラム温度との関係を示した。この図から V_R^0 の値は極性が最も小さいモノテルペン炭化水素が最も小さく、以下、モノテルペンアルコール、モノテルペンケトン、モノテルペンアルデヒドの順に大きくなっており、官能

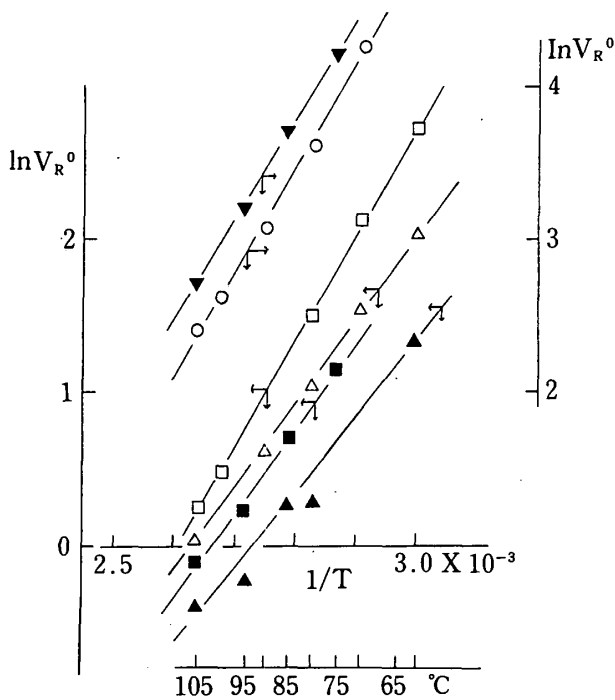


Fig. 8 Retention diagrams for terpenoid on wool yarn

▼ ; citral, ○ ; l-carvone, □ ; linalool, △ ; limonene, ■ ; phellandrene, ▲ ; β-pinene

基の影響が V_R^0 に反映されていることが推測される。

2. 保持図

前報⁴⁾と同様に、1でもとめた無限希釈での保持容量 V_R^0 から無限希釈での比保持容量 V_g^0 を求め、図 8 に、保持図とよばれる、極限比保持容量 V_g^0 の対数と測定温度の逆数をプロットしたものを示した。各系とも測定温度内では直線性を示し、保持機構に変化がないか、変化に加成性が成り立っていることを示した。この直線の傾きから求めた微分吸着熱 ΔH_i はシトラール 13, 2 kcal/mol, 1-カルボン 13, 7 kcal/mol, リナロール 13, 7 kcal/mol, リモネン 11, 0 kcal/mol, フェランドレ

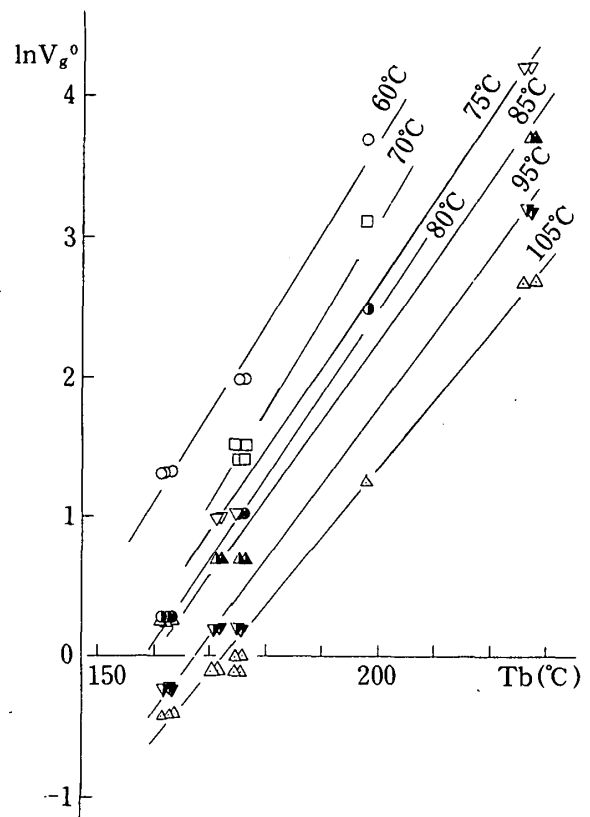


Fig. 9 Plot of $\ln V_g^0$ versus T_b ; V_g^0 is a limiting specific retention volume and T_b is a boiling point
シトラール 10, 9 kcal/mol, β-ピネン 9, 9 kcal/mol であった。

3. 保持容量と沸点との関係

極限比保持容量 V_g^0 の対数値をプローブの沸点に対してプロットし、図 9 に示した。図からわかるように各測定温度でのプロットは沸点の上昇と共に増大し、プローブ分子間の相互作用が強くなると極限比保持容量 V_g^0 が

増大し、プローブ分子と固定相すなわち羊毛分子との相互作用が大きくなることを示唆している。

要 約

天然の植物界に広く存在し、香料にとって不可欠の重要化合物であるテルペン化合物と、独特の繊維物性により被服材料として重要でかつ広く用いられている羊毛とを用いて、両者間の吸着挙動と吸着挙動に及ぼすテルペン化合物の末端官能基の効果をインバースガスクロマトグラフ法により検討した結果、次の事が明らかになった。

(1) 測定したすべての系において、保持容量 V_R はプローブのピーク面積の増加と共に直線的に増大し、羊毛とテルペン化合物との親和性が小さいことを示した。

(2) モノテルペン炭化水素のリモネンとフェランドレンは注入量に対してほぼ同じ保持容量を示したが、 β -ピネンは若干保持容量が小さく、基準ピークとの分離状態も異なった。これは、単環式テルペン炭化水素のリモネン、フェランドレンと、二環式テルペン炭化水素の β -ピネンとの物理構造の違いによるものであろうと推測した。

(3) 固有値としての極限保持容量は極性が最も小さいモノテルペン炭化水素が最も小

さく、以下、モノテルペンアルコール、モノテルペンケトン、モノテルペンアルデヒドの順に大きくなっており、官能基の影響が極限保持容量に反映されていることが定性的に示された。

(4) 極限比保持容量 V_g^0 の対数値とプローブの沸点との間には直線関係の成り立ち、プローブ分子間の相互作用が強くなるにつれ、プローブ分子と固定相である羊毛分子間の相互作用も強くなることを示唆した。

この研究の一部は平成2年度文部省科学研究費一般研究(C)によったことを付記し、ご援助を賜りました皆様に深く謝意を表します。

文 献

- 1) 日科技連官能検査委員会編、新版官能検査ハンドブック、日科技連(東京)、p.175 (1987)
- 2) S. V. TELLER & G. H. DODD ; Perfumery, Chapman and Hall (N. Y.), p. 146 (1988)
- 3) 大山正, 秋田宗平編, 応用心理学講座7 巻 知覚工学, 福村出版, p.157 (1989)
- 4) 牛腸ヒロミ, 聖徳栄養短大紀要, 22, 投稿中