トリリノレインのアタパルジャイトとセピオライトへの 吸着特性及び β -カロチン吸着阻害

坊木 佳人^{*1}・伊内 秋夫^{*2}・松原八代江^{*1}

^{*1} 近畿大学薬学部 (〒577-0818 東大阪市小若江 3-4-1)

^{*2} 徳島大学医学部 (〒770-0042 徳島市蔵本町 3-18-15)

Trilinolein Adsorption on Attapulgite and Sepiolite and Its Inhibition in β -Carotene Adsorption

Keito BOKI^{*1}, Akio IUCHI^{*2}, and Yayoe MATSUBARA^{*1}

^{*1} Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kinki University

(3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi 577-0818)

^{*2} School of Medicine, The University of Tokushima

(3-18-15, Kuramoto-cho, Tokushima-shi 770-0042)

Abstract : Adsorption rate and adsorption isotherm of trilinolein were obtained to clarify the causes for differences in the inhibitory effects of triolein and trilinolein on β -carotene adsorption by attapulgite and sepiolite. The apparent rate of trilinolein at initial adsorption was slower than that of triolein and with no inhibitory effect. The adsorption isotherm of trilinolein could be obtained quite well by the Langmuir equation. Maximum amount of trilinolein adsorbed was proportional to the specific surface area of adsorbent, indicating one molecule of adsorbed trilinolein to occupy an area of $452 \text{ \AA}^2$. The adsorption cross-sectional area of trilinolein was 1.13 times on that of triolein. The inhibitory effect of trilinolein on amount of β -carotene adsorbed was stronger than that of triolein since the cross-sectional area of trilinolein was larger than that of triolein.

Key words : trilinolein inhibition, β -carotene adsorption, attapulgite, sepiolite, cross-sectional area of trilinolein

1 緒 言

食用植物油は、脂肪エネルギー源として不可欠な食品であるだけでなく、注射剤や軟膏剤などの製剤用基剤、さらに注射用脂肪乳剤としても利用されている。したがって、原料植物油は十分に精製されなければならない。主要精製工程は、脱ガム、脱酸、脱色、脱臭であり、脱色工程では一般に白土類が用いられ、クロロフィル類やカロチノイドが吸着除去される。その際、主成分であるトリグリセリドが脱色剤に競合的に吸着するため、脱色効果が低下すると報告されている¹⁾。

実際の食用植物脱酸油では、トリグリセリドが約98%以上を占めているので、脱色工程中トリグリセリドが脱色剤に40%も吸収されると報告されている²⁾。このように多量のトリグリセリドが脱色剤に吸収されると、トリグリセリドが脱色剤表面を幾層にも覆うため、脱色剤

表面での β -カロチン吸着を阻害するトリグリセリドの吸着量のみを正確に測定することは容易でない。そこで、著者らはトリグリセリドの量を実際の食用植物油より極めて少なくすることにより、脱色剤への β -カロチン吸着に対するトリグリセリドの阻害力を定量的に評価してきた^{3)~5)}。

これまで、アタパルジャイトとセピオライトへの β -カロチン吸着に対するトリグリセリドの阻害機構を明らかにするため、 β -カロチン、トリオレインそれぞれの単成分系での吸着³⁾、 β -カロチンとトリオレインの2成分系での吸着⁴⁾、 β -カロチンとトリオレインとトリリノレインの3成分系での吸着⁵⁾について検討した。その結果、 β -カロチン吸着に対して、トリリノレインはトリオレインよりも約1.2倍の阻害力を持つことが分かった⁵⁾。しかし、その原因は明らかでない。

本研究では、アタパルジャイトとセピオライトに対するトリリノレインの単成分系での吸着実験を行い、トリ

連絡者：坊木佳人

リノレインの吸着速度と吸着等温線の結果から、トリリノレインの阻害力がトリオレインより大きい原因について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

吸着剤は、既報³⁾と同じもの、すなわちアタパルジャイト6種類(A 1~A 6)、セピオライト7種類(S 1~S 7)、標準活性白土(SAC)1種類を、それぞれ一定の粒子径にそろえ、110℃で5時間乾燥したものを使用した。トリリノレイン(純度、99%)はSIGMA社製のものを使用した。ヘキサンは残留農薬試験用で、和光純薬工業社製のものを使用した。

2.2 吸着等温線

トリリノレインの吸着等温線は次の方法で求めた。トリリノレインをヘキサン溶液に溶かした溶液(初濃度、約1000~2500 μ M) 8.0 mLと吸着剤0.10 gを遮光した気密容器(15 mL)に入れ、密栓し、25℃で200分間振とうした。残存トリリノレイン濃度は既報⁶⁾のトリオレインの定量法と同様、トリミリスチンを用いた内部標準法で、FID付ガスクロマトグラフを用いて測定した。トリリノレインの残存濃度と吸着量のプロットから吸着等温線を作成した。

2.3 吸着速度

トリリノレインを1500 μ M含むヘキサン溶液を調製した。その溶液8.0 mLと一定量の吸着剤(A 5, S 7, 0.10 g; SAC, 0.07 g)を遮光した気密容器に入れ、密栓し、既報³⁾と同じ方法で、1, 5, 20分振とうした。残存トリリノレイン濃度は既報⁶⁾と同じ方法で定量した。さらに、吸着時間の延長による吸着質の吸着挙動を調べるために、60~360分間振とうし、上澄液の残存濃度から、それぞれの吸着時間における吸着量を求めた。

3 結果と考察

3.1 トリリノレインの吸着速度

吸着剤3種類に対するトリリノレインの経過時間20分までにおける吸着量を、Fig. 1に示した。A 5とS 7は、それぞれアタパルジャイトとセピオライトの中でも、低い残存濃度において β -カロチンやトリオレイン吸着量が比較的多いものであり³⁾、SACは比較のため

Fig. 1 Time course of trillinolein adsorption on A 5, S 7, and SAC at 25°C : □, A5 (attapulgit No. 5) ; ▲, S7(sepiolite No. 7) ; ●, SAC (standard activated clay).

に使用した。吸着速度を単位時間当たりの吸着量で表すと、三者とも最初の立ち上がり1分まで極めて速く、その後徐々に遅くなっている。1分までの吸着量は、吸着剤S 7<A 5<SACの順に多く、トリオレインの場合と同じ傾向³⁾を示した。ただし、1分までのトリリノレインの吸着量は、トリオレインの約50~90%³⁾であり、トリリノレインの見かけの吸着速度は、トリオレインより遅いことが分かった。しかしながらA 5とS 7の場合、トリリノレインもトリオレインと同様³⁾、 β -カロチン(A 5 : 1分で49 μ mol/g, 5分で55 μ mol/g; S 7 : 1分で30 μ mol/g, 5分で41 μ mol/g)より速く吸着することが分かった。もし吸着速度の差異が β -カロチンの吸着阻害に関係があるとすれば、トリオレインがトリリノレインよりも吸着剤表面に速く到達するので、トリオレインの阻害力がトリリノレインよりも大きくなるはずである。しかし、これは既報⁵⁾の結果、トリオレインの阻害力がトリリノレインより小さいことと矛盾する。したがって、 β -カロチンの吸着に対するトリオレインとトリリノレインの阻害力の差異は、これらの吸着速度の差異に因らないと考えられる。

3.2 トリリノレインの吸着等温線

Table 1は、Fig. 1の吸着時間から360分までの各時間におけるトリリノレイン吸着量を示している。60分あるいは100分までの吸着量は、Fig. 1の20分までの

Table 1 Amount of trillinolein adsorbed on adsorbent at elapsed time

Adsorbent	Amount adsorbed at elapsed time (μ mol/g)					
	60 min	100 min	150 min	200 min	260 min	360 min
A 5	103.7	108.8	101.6	97.2	87.8	92.1
S 7	77.6	72.5	71.1	69.6	71.1	85.6
SAC	113.9	114.6	120.4	114.6	108.8	111.7

値より増加しているが、200分あるいは260分になると吸着量は逆に減少し、360分になると若干増加している。

トリオレインの場合³⁾、200分を過ぎると一度吸着したものが離脱したので、200分を吸着平衡到達時間と設定した。トリリノレインの場合も、トリオレインの吸着量と比較するため、200分における吸着量を平衡吸着量とした。縦軸には平衡吸着量を、横軸にはそれに対応する残存濃度をプロットした。アタパルジャイト(A1~A6)をFig. 2に、セピオライト(S1~S7)をFig. 3に示した。標準活性白土SACの吸着等温線を比較のため、Fig. 2に示した。

アタパルジャイトのトリリノレイン吸着量は、SACより低く、残存濃度1000 μM における値を比較すると、 $A1 > A2 > A5 > A3 > A4 > A6$ の順に低くなっている(Fig. 2)。セピオライトの吸着量は、残存濃度1000 μM において、 $S2 > S6 > S1 > S3$, $S7 > S4$, $S5$ の順に低くなっている(Fig. 3)。一般に吸着剤固有の吸着能を評価する方法として、一定初濃度の溶液からの吸着量あるいは吸着率が用いられているが、このような方法は正確な評価法とは言えない⁷⁾。ところが、吸着等温線からの吸着量を用いて吸着剤の吸着能を評価する方法は、適切であり、また正確である⁷⁾。吸着等温線の吸着量が残存濃度に対して平坦になっていることは、それぞれの吸着剤の吸着能がほぼ一定であることを表している。Fig. 2とFig. 3の吸着等温線の平坦部直線の縦軸への外挿値はLangmuir式の定数 a に相当する³⁾が、それを算出する前にLangmuir式、 $C/V=1/ab+C/a$ (C , 残存濃度; V , 吸着量; a , b , 定数)が吸着等温線に

適合するか否かを検討する必要がある。そこで、 C/V を縦軸に、 C を横軸に、Fig. 2とFig. 3の実測値をあてはめプロットし(図は省略)、回帰直線の相関係数を算出した。相関係数の値は0.864~0.994(Table 2)と高く、Langmuir式の適合性が確認されたので、算出された a 値も吸着剤の最大吸着量を正確に表していることになる。なお、 a と b は、回帰直線の勾配と縦軸の切片の値から求められる。

アタパルジャイトとセピオライトに対するトリリノレインの最大吸着量が求められたので、トリリノレインの吸着占有断面積を算出するため、 a 値(Table 2)とそれぞれの吸着剤の比表面積^{8),9)}の関係を、Fig. 4にプロットした。その結果、両者の間には、相関係数 $R=0.878$ ($n=14$, $p<0.001$)の正の相関性が認められた。トリリノレインの吸着量は、トリオレインと同様³⁾、吸着剤の表面積に比例した。次に、トリリノレインが吸着剤の表面に均一に吸着すると仮定して、Fig. 4の回帰直線の勾配から1分子当たりの吸着占有面積を求めた。トリリノレインの値は $452 \text{ \AA}^2$ であった。一方、トリリノレイン分子が面心立方で最密充填していると仮定し、計算式 $s=2\sqrt{3}(M/4\sqrt{2}Nd)\cdot 2/3$ (s , 分子断面積; M , 分子量; N , アボガドロ数; d , 密度)を用いて算出すると、 $s=148 \text{ \AA}^2$ となる。吸着量と表面積から求めた吸着占有断面積は、計算式からの値の約3倍であり、単成分系の場合、トリリノレインは吸着剤表面に十分な間隙を取って吸着していると考えられる。トリリノレインの吸着占有断面積 $452 \text{ \AA}^2$ は、同じ方法で求められたトリオレインの値²⁾ $399 \text{ \AA}^2$ の1.13倍である。

β -カロチン吸着に対するトリリノレインの阻害力、約1.2(1.19)は、トリオレインの阻害力を1.00とした

Fig. 2 Adsorption isotherms of trilineolein on A1~A6 and SAC at 25°C: ○, A1(attapulgit No. 1); ●, A2 (attapulgit No. 2); □, A3 (attapulgit No. 3); ■, A4 (attapulgit No. 4); △, A5 (attapulgit No. 5); +, A6 (attapulgit No. 6); ▲, SAC(standard activated clay).

Fig. 3 Adsorption isotherms of trilineolein on S1~S7 at 25°C: ○, S1 (sepiolite No. 1); ●, S2 (sepiolite No. 2); +, S3 (sepiolite No. 3); ■, S4 (sepiolite No. 4); △, S5 (sepiolite No. 5); ▲, S6 (sepiolite No. 6); □, S7 (sepiolite No. 7).

Table 2 Applicability of Langmuir isotherm equation to adsorption of trilinolein on adsorbent and parameter constant

Adsorbent	Correlation coefficient	Constant	
		$a^a)$	$b^b)$
A 1	0.991	100.7	0.012
A 2	0.994	93.5	0.024
A 3	0.911	68.5	0.006
A 4	0.957	54.3	0.033
A 5	0.993	64.6	0.000
A 6	0.864	40.0	0.004
S 1	0.987	91.1	0.011
S 2	0.992	105.1	0.019
S 3	0.941	61.1	0.000
S 4	0.964	21.2	0.037
S 5	0.990	22.1	0.016
S 6	0.993	93.0	0.011
S 7	0.969	62.2	0.028
SAC	0.992	109.5	0.027

a) The value indicates the maximum amount adsorbed ($\mu\text{mol/g}$).

b) The value indicates an adsorption coefficient, specific to each adsorbate adsorbent system.

場合の比で求められている⁵⁾。トリオレインの阻害力は、ヘキサンに対するトリオレインの溶解度が比較的小さいので、トリオレイン 850 μM 共存中での β -カロチン吸着等温線から求められた β -カロチン最大吸着量を基にして算出されている⁵⁾。トリリノレインの阻害力⁵⁾も、トリリノレイン 850 μM 共存中での β -カロチン最大吸着量から求められた値である。吸着占有面積の比 1.13 と β -カロチン最大吸着量の比 1.19 はほぼ同じ値を示した。両者の値に僅かの差が生じているが、それは吸着占有面積から求めた阻害力は単成分系での値であり、 β -カロチン最大吸着量から求めた阻害力は 2 成分系での値であるためと思われる。

トリオレインとトリリノレインの吸着占有面積の大きさが、 β -カロチン吸着に対する阻害力に差異をもたらしたが、それは次のように説明される。吸着剤表面の一定面積内に β -カロチンとトリオレイン、あるいは β -カ

Fig. 4 Relationship between maximum amount of trilinolein adsorbed and specific surface area of adsorbent: The letters A1~A6, SAC, and S1~S7 are the same as those in Figs. 2 and 3.

ロチンとトリリノレインが吸着する場合、吸着占有面積の大きいトリグリセリドが先に吸着すると、その分だけ β -カロチンの吸着面積が減少する。すなわち、阻害力の差は、トリグリセリドの吸着占有面積の差に因ると結論づけられる。

(受付: 1998 年 3 月 3 日, 受理: 1998 年 6 月 15 日)

文 献

- 1) A. Proctor, H.E. Snyder, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**, 1163 (1987).
- 2) W. Zschau, *INFORM*, **5**, 1375 (1994).
- 3) 坊木佳人, 阪口勝彦, 富岡裕史, *衛生化学*, **41**, 426 (1995).
- 4) 阪口勝彦, 坊木佳人, 富岡裕史, *衛生化学*, **42**, 257 (1996).
- 5) 阪口勝彦, 坊木佳人, 富岡裕史, *衛生化学*, **42**, 326 (1996).
- 6) 阪口勝彦, 坊木佳人, 森 英人, 富岡裕史, *衛生化学*, **41**, 280 (1995).
- 7) K. Boki, K. Sakaguchi, H. Mori, K. Okada, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **45**, 529 (1996).
- 8) K. Boki, M. Kubo, T. Wada, T. Tamura, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **69**, 232 (1992).
- 9) K. Boki, H. Mori, N. Kawasaki, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 595 (1992).

[報文] トリリノレインのアタパルジャイトとセピオライト への吸着特性及び β -カロチン吸着阻害

坊木 桂人^{*1}・伊内 秋夫^{*2}・松原八代江^{*1}

^{*1} 近畿大学薬学部 (〒577-0818 東大阪市小若江 3-4-1)

^{*2} 徳島大学医学部 (〒770-0042 徳島市蔵本町 3-18-15)

アタパルジャイトとセピオライトへの β -カロチン吸着に対する阻害力は、トリオレインとトリリノレインで差があり、その原因を明らかにするため、トリリノレインの吸着速度と吸着等温線を求めた。見掛けの吸着速度は、初期においてトリリノレインの方がトリオレインより遅く、阻害力に直接関与しなかった。トリリノレインの吸着等温線はラングミュアー式に良く適合した。トリリノレインの最大吸着量は吸着剤の比表面積に比例し、トリリノレインが1分子吸着すると $452 \text{ \AA}^2$ を占有することが分かった。その吸着占有断面積はトリオレインの1.13倍であった。 β -カロチン吸着に対してトリリノレインの阻害力がトリオレインより大きいのは、トリリノレイン分子の吸着占有断面積がトリオレインより大きいためであることが分かった。

(連絡者：坊木佳人) Vol. 47, No. 8, 773 (1998)

[報文] ジシクロペンタジエンから誘導されるペルフル オロオクチル基含有メタクリレートの合成と その共重合物のぬれ特性

吉村 彦二^{*1}・碓井 正雄^{*2}・進藤 良夫^{*2}・伊東 洋一^{*2}・二宮 淳行^{*2}

^{*1} アムコエンタープライズ株式会社 (〒150-0002 東京都渋谷区渋谷 4-3-27)

^{*2} 東京都立産業技術研究所 (〒115-0056 東京都北区西が丘 3-13-10)

2-(ペルフルオロオクチル) エタノールとジシクロペンタジエンの付加反応物からペルフルオロオクチル基が導入されたメタクリレートを合成した。

本モノマーおよびコントロールに選定した 2-(ペルフルオロオクチル) エチルメタクリレートとスチレンとの共重合性は優れ、各々モノマー反応性比は $r_1=1.35$, $r_2=0.49$ および $r_1=1.22$, $r_2=0.99$ (1: スチレン) であった。

スチレンとの共重合体の塗膜およびモノマー混入の不飽和ポリエステル樹脂の硬化膜の水の接触角はペルフルオロオクチル基濃度と共に増加した。前者で徐々に増加するのに対して、後者では急激に増加した。これは有機フッ素化合物の特異性によるペルフルオロオクチル基の表面への偏在によるものと思われる。

(連絡者：吉村彦二) Vol. 47, No. 8, 777 (1998)