

油性汚れの洗浄におけるシクロデキストリンの効果

梶野悦子, 藤井 富美子*

(共立女子短期大学, * 大阪市立大学生生活科学部)

平成5年1月8日受理

Effects of Cyclodextrins on the Removal of Oily Soil

Etsuko KASHINO and Tomiko FUJII*

*Kyoritsu Women's Junior College, Chiyoda-ku, Tokyo 101*** Faculty of Science of Living, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka 558*

Effects of α -, β - and γ -cyclodextrin (CD) on the removal of a mixed oily soil consisting of triolein and cholesterol were investigated. While the removal of the soil by sodium dodecyl sulfate, SDS, increased gradually with the washing time, the removal by the CD's was independent. The removal by β - and γ -CD increased with the concentration, resulting in the order of the effectiveness, γ -CD > β -CD > α -CD $\approx$ slight at 15 mM.

Addition of the CD's to the solution of SDS shifted the critical micelle concentration (cmc) to higher concentrations. The effect of the CD's was observed on the removal of the soil by the mixed solution at higher concentrations than cmc of the solution. The effects were in the order, γ -CD > β -CD > α -CD $\approx$ 0. β -CD removed selectively cholesterol in the mixed soil.

A two-step washing consisting of washing first with SDS and then with CD showed a better performance than that with CD-SDS mixed solution.

(Received January 8, 1993)

Keywords: cyclodextrin シクロデキストリン, triolein トリオレイン, cholesterol コレステロール, sodium lauryl sulfate ラウリル硫酸ナトリウム, surface tension 表面張力, removal 洗浄性.

1. 緒 言

シクロデキストリン (以下 CD と略記する) は, 単量体のグルコピラノースが α -1, 4 結合して閉環した環状構造分子のオリゴ糖で, 重合度 6, 7 および 8 の分子が一般的によく知られており, それぞれ α -CD, β -CD および γ -CD と呼ばれる. これらの環状構造分子の構造上の特徴は, グルコース基で囲まれた内側に空洞を形成していることであり, この空洞内に種々の化合物を取り込む機能を有することである¹⁾. このため, この機能を利用した用途開発が種々の分野で行われている²⁾. これらの CD 大環状の立体構造はほぼ円筒に近い形と考えられるが, その立体配座を決めているグリコシド結合まわりの回転自由度はかなり高く, 環径が大きくなるほど円筒以外の立体構造をとることが多くなる傾向を有する. 円筒状 CD の空洞は, イス型糖単位のメチン基水素原子のこの疎水性領域のつながりから構築されているため, CD

環状構造の内部は疎水性であり, 疎水性化合物を可溶化することができる³⁾.

一方, 油性汚れの洗浄では, 一般的に界面活性剤により大部分の油性汚れはローリングアップ及び乳化作用によって除去されるが, その後の残留した少量の油性汚れの除去には, 可溶化作用が重要であるといわれている⁴⁾.

そこで, 本研究では, 疎水性有機化合物である油性汚れの CD による可溶化が, 実際の繊維基質からの洗浄にどのような影響を及ぼすかについて, CD および界面活性剤それぞれの水溶液による洗浄およびそれらの組み合わせ, また, 界面活性剤と CD との混合水溶液による洗浄における CD の効果について, 界面活性剤単独の洗浄性と比較検討した.

2. 実 験

(1) 試 料

1) 油性汚れ

トリグリセリドとしてトリオレイン（東京化成、試薬一級）を、ベンゼンを溶媒としてシリカゲルカラムにより精製して用いた。極性油であるコレステロールは、試薬特級（和光純薬）をそのまま用いた。

2) 繊維基質

洗浄力試験用標準綿布（日本油化学協会）をアミラーゼでのり抜き後、5 cm × 10 cm の大きさに切断し、ジエチルエーテルで 4 hr ソックスレー抽出して脱脂し、実験に供した。

3) 界面活性剤

ラウリル硫酸ナトリウム(SDS, 半井化学, 純度 99%) を、ジエチルエーテルで 10 hr ソックスレー抽出し、無水メタノールで再結晶し、精製して用いた。

4) シクロデキストリン

シクロデキストリンは、 α -CD, β -CD（いずれも和光純薬試薬一級）および γ -CD（和光純薬試薬特級）をそのまま用いた。 α -CD, β -CD, γ -CD のグルコースの数はそれぞれ 6, 7, 8 個であり、円筒空洞の内部直径 (Å) はそれぞれ約 5.5, 7.5, 9.5 で、その深さ (Å) はいずれも約 7.5 でドーナツ状の形をしている。25°C における水に対する溶解度 (g/100 mL) は、それぞれ 14.5, 1.85, 23.2 である²⁾。

5) 分析用試薬

TLC-FID 法による油性汚れの定量には、*n*-ヘキサン、ジエチルエーテル、ギ酸、エタノール、クロロホルムのいずれも試薬特級（和光純薬）を、また、内部標準物質にはコレステロールアセテート（東京化成試薬特級）をそのまま用いた。

(2) 汚染布の作製

トリオレインとコレステロール (19:1) 混合汚れをベンゼン溶液とし、マイクロピペットにより 0.5 mL ずつ試布の表裏に付着させ汚染布を作製した。ここで、試布 1 枚当たりの油脂付着量は、トリオレイン 47.5 mg, コレステロール 2.5 mg (総量 50 mg) である。

(3) 洗浄方法

各種濃度の CD および SDS のそれぞれ単一水溶液と混合水溶液を洗浄液とした。

洗浄は、容量 200 mL の共栓付三角フラスコに洗浄液 100 mL をとり、30 ± 2°C に保ったインキュベーター（大洋科学, M-300）により予熱し、これに汚染布 1 枚を入れて、振とう数 100 spm, 30°C で 5~180 min 振とうし

て行った。洗浄後、蒸留水によるすすぎを同温、同液量で 5 min ずつ 2 回繰り返し、自然乾燥した。ここで、同一洗浄条件下での洗浄は 3 回行った。

除去率は、洗浄前後の試布 1 枚当たりの各油脂成分付着量を求め、次式により算出した。

$$\text{除去率 (\%)} = 100 \times (B - A) / B$$

ここで、B および A はそれぞれ洗浄前後の各油脂成分の付着量 (mg) である。なお、各条件下での除去率は、水のみによる除去率を差し引いた値で示した。

(4) 油脂成分の定量

布上の油脂成分をジエチルエーテルを用いてマイクロソックスレーで 4 hr 抽出し、溶媒を留去した後、抽出物に内部標準物質（コレステロールアセテート）を加え、TLC-FID 法（薄層クロマトグラフィー水素炎イオン化検出法）により油脂成分のトリオレインとコレステロールを分離定量した⁵⁾。

TLC-FID 法の分析条件は、固定相にはクロマロッド S iii（ヤترون製）を用い、抽出試料にコレステロールアセテートのクロロホルム溶液 (1 g/mL) を 10 mL 加え、この混合試料溶液を固定相上にスポットし、移動相で二段階展開を行った。第一段階移動相は、クロロホルム/エタノール/水 (40:20:2.5, v/v/v) を用い、0.5 cm 展開して風乾した。第二段階移動相は、*n*-ヘキサン/ジエチルエーテル/ギ酸 (67:3:0.3, v/v/v) により 10 cm 展開した。展開後、ロッドを 120°C で 3 min 乾燥し、イアトロスキャン TH-10 分析装置（ヤترون製）を用いてスキャンさせた。分析条件は水素ガス流量 160 mL/min, 空気流量 2 L/min, スキャン速度 30 sec で行い、クロマトグラムのピーク面積をイアトロコーダー TC-11（ヤترون製）で測定した。各油脂成分の重量は、各油脂成分と内部標準物質の重量比とクロマトグラムにおけるそれぞれの面積比からあらかじめ求めた検量線に基づき算出した。

(5) 表面張力の測定

表面張力の測定は、ウイルヘルミー型表面張力計（島津 ST-1）を用いて、温度 30°C で行った。

3. 結果及び考察

(1) シクロデキストリン単一水溶液による洗浄性

トリオレインとコレステロール (19:1) の混合油を綿布に付着させ、 α -, β -, γ -CD のそれぞれ単一水溶液により洗浄した場合の洗浄時間効果および CD 濃度効果の結果をそれぞれ Fig. 1, 2, 3 に示す。図中には比較のために SDS による結果も併記した。

油性汚れの洗浄におけるシクロデキストリンの効果

油性汚れの洗浄に及ぼす洗浄時間の影響をみると (Fig. 1), SDS による油性汚れの除去率は時間の経過とともに僅かに増大する。これに対して CD による洗浄では, α -, β -, γ -CD のいずれも 20 min でほぼ一定になり, 油性汚れの除去に時間依存性はほとんど認められない。これより以後の実験は洗浄時間 20 min を基準として行うことにする。

CD による汚れの除去についてみると (Fig. 2), β -, γ -CD では, 濃度の増大とともに除去率が增大するが, α -CD では除去率は極めて低いレベルに止まっている。 β -CD は, 低濃度において他の CD よりも高い除去率を示すが, 濃度の増加にともなう除去率の増大は少ない。 γ -CD は, 低濃度域 (10 mM 以下) では除去率は比較的低い, 高濃度域 (10 mM 以上) では SDS と同程度の高い除去率を示す。

CD による油性汚れの除去をさらに詳細に検討するためにトリオレインとコレステロールのそれぞれの除去率で示すと Fig. 3 のようになる。 α -CD の洗浄性はほとんど認められないが, β -CD による洗浄ではトリオレインの除去率は低く, 濃度が増加してもほとんど増加しないが, コレステロールの除去率は極めて高く, 混合油性汚れの洗浄において β -CD によるコレステロールの高い選択性が認められる。このことは, β -CD の環状構造の空洞内部にコレステロール分子が選択的に包接されるため⁶⁾と考えられる。このようにコレステロールが β -CD により優先的に包接されるためにトリオレインの除去率が低いレベルに止まると考えられる。 γ -CD による洗浄についてみると, コレステロールは CD の低濃度域で比較的高く, 高濃度になるにつれて除去率は漸次増大する。一方, トリオレインは 10 mM 以下の低濃度域では除去率は低いが, 10 mM 以上の高濃度域では除去率は比較的向上する。

これらの結果より, α -CD はトリオレイン, コレステロールのいずれも除去できないため, 洗浄性はなく, β -CD はトリオレインをほとんど除去しないが, コレステロールを選択的に除去するため, 比較的油污れに対する洗浄性は高いといえる。 γ -CD はトリオレイン, コレステロールのいずれをも除去できるため, 比較的高い洗浄性を有することがわかった。

(2) CD-SDS 混合水溶液の表面張力

CD 単一水溶液には表面活性はないので, SDS 水溶液 (2~30 mM) にそれぞれの CD を加えた混合水溶液の表面張力を測定した。SDS 水溶液の表面張力に及ぼす CD 濃度の影響を γ -CD について Fig. 4 に示す。

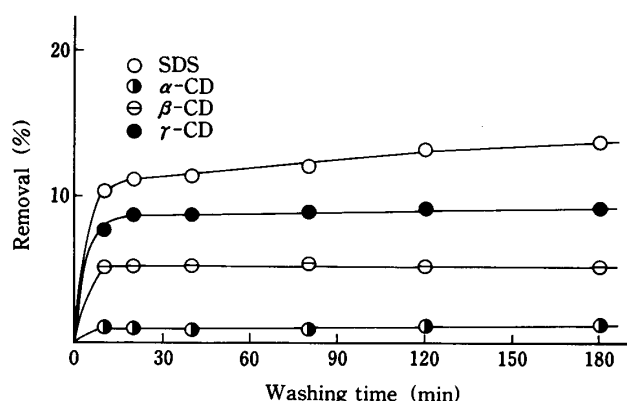


Fig. 1. Effects of washing time on the removal of a mixture of triolein and cholesterol by SDS or CD solutions (14 mM) at 30°C

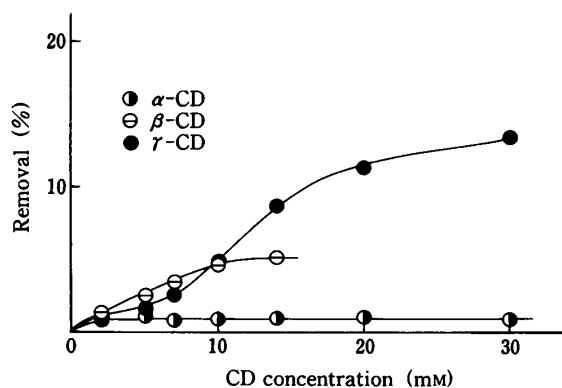


Fig. 2. Effects of concentration of CD's on the removal of the mixture of triolein and cholesterol at 30°C

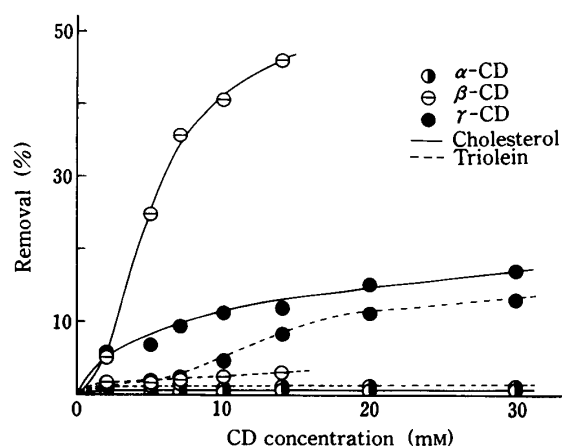


Fig. 3. Removal of each component of the mixture of triolein and cholesterol by CD solutions of different concentrations

SDS に CD を加えると CD 濃度の増加と共に SDS の cmc は, 高濃度側にシフトすると共に cmc 以上で SDS 単一水溶液にくらべて, 表面張力がわずかに低下する傾

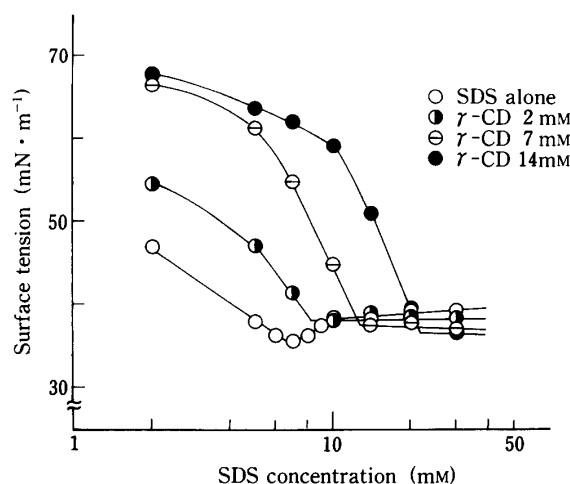


Fig. 4. Surface tensions of SDS solutions added with γ -CD at 30°C

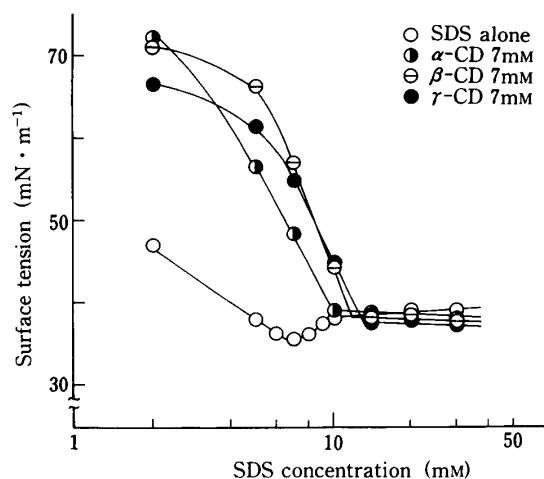


Fig. 5. Surface tensions of SDS solutions added with 7 mM α -, β - and γ -CD at 30°C

向が認められる。このような傾向は、 α -, β -CD の場合においても同様にみられる。SDS に CD を加えると SDS の cmc が CD 濃度の増加と共に高濃度側にシフトする現象は、SDS の分子が CD 分子と相互作用して⁷⁾、SDS 分子の溶解度が増大する⁸⁾ ためと考えられる。したがって、CD-SDS 混合水溶液の cmc 以下の濃度域では、CD 濃度が低いほど表面張力は低く、SDS 単一水溶液の表面張力に近くなる。

SDS 水溶液の表面張力に及ぼす CD の種類の影響を調べるため、SDS 水溶液 (2~30 mM) に α -, β -, γ -CD をそれぞれ 7 mM 加えた場合の表面張力測定結果を Fig. 5 に示す。 α -, β -, γ -CD の順に SDS の cmc は高濃度側にシフトすることが認められる。このことは、各 CD と SDS との相互作用が γ -CD > β -CD > α -CD $\approx$ 0 順に大きくなることを示唆している。この理由として、直径の大

きい β -, γ -CD では 1 個以上の SDS 分子と相互作用すると推定した。

α -CD は cmc 濃度以下で SDS の表面張力低下能力を下げる働きがあるようである。しかし cmc は、10 mM で SDS 単一水溶液とほぼ同じである。 β -CD では、 α -CD よりも表面張力の低下はさらにゆるやかで、SDS 単一水溶液の cmc 付近で急速に低下し、SDS 濃度の 12 mM 付近で cmc となり、そして α -CD の場合よりも低い表面張力を示す。 γ -CD では、低濃度の SDS においても表面張力は少し低下し、SDS 濃度の増加と共に表面張力はゆるやかな低下を示す。そして β -CD と同様に SDS 単一水溶液の cmc 付近から急速に表面張力が低下して SDS 濃度 13 mM 付近で cmc となり、 β -CD 添加の場合よりさらに低い表面張力となることが認められる。これらの現象は、SDS の cmc 以下の濃度で SDS 分子は各 CD 分子との間で相互作用をし、SDS 分子が CD 空洞内部に入り込み SDS 分子が減少するために、気液界面への吸着量が減少するためであろうと考えられる。そして、SDS の飽和炭化水素鎖の断面積約 $20.5 \text{ \AA}^2$ ⁹⁾ よりも大きい空洞の直径を有する β -CD ($44.1 \text{ \AA}^2$) および γ -CD ($70.8 \text{ \AA}^2$) では、CD の空洞内での SDS 分子の自由度が大きいため複合体のエントロピーが大きいことがその形成を有利にし、そのために SDS の低濃度では、 γ -CD > β -CD > α -CD の順に表面張力が低下すると考えられる。

(3) CD-SDS 混合水溶液による洗浄性

SDS 水溶液 (2~30 mM) に各 CD を 7 mM 添加した洗浄液 100 mL で、30°C、20 min 洗浄した結果を Fig. 6 に示す。比較のために図中には SDS 単一水溶液による洗浄結果も示す。CD-SDS 混合水溶液の洗浄性は SDS 10 mM 以下の濃度域 (cmc 以下) において、

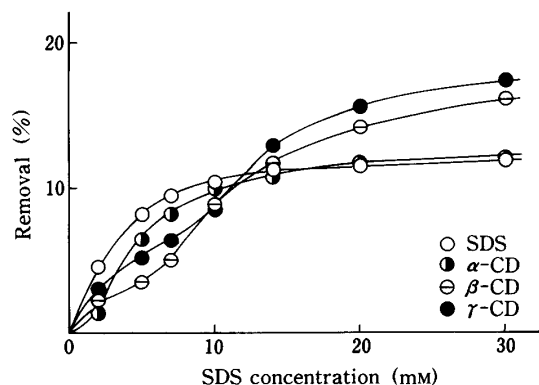


Fig. 6. Effect of addition of 7 mM CD to SDS solution on the removal of the mixture of triolein and cholesterol at 30°C

油性汚れの洗浄におけるシクロデキストリンの効果

いずれの CD についても SDS 単一水溶液に比べて低いことが認められる。CD の種類による洗浄性は、SDS 濃度が 2 mM では $\gamma > \beta > \alpha$ であるが、SDS 濃度 5~10 mM の範囲では $\alpha > \gamma > \beta$ の順になる。SDS 14 mM 以上の濃度域 (cmc 以上) では、SDS 単一水溶液による洗浄性に比べて、 α -CD 混合系では SDS 単一水溶液とほぼ等しい洗浄性を示すが、 β -, γ -CD 混合系では高い洗浄性を示している。これらの洗浄性の結果は、Fig. 5 に示した表面張力測定結果とよく対応している。すなわち、空洞の大きな β -, γ -CD では cmc 以下の濃度域において、SDS 分子が CD の空洞内に 1 個以上入ることが示唆されるため、結果的に表面張力低下能は小さくなり、油污の洗浄性は SDS 単一の場合よりも低くなると考えられる。一方、14 mM (cmc 以上) 以上の濃度域では、SDS 分子のミセルが存在するが、 β -CD の場合には、コレステロールを選択的に空洞へとり込むために洗浄性は高くなる。また、 γ -CD は β -CD よりも空洞の直径が大きいため、油污が疎水的空洞内へとり込まれ、結果的に SDS 単一水溶液よりも高い洗浄性になると考えられる。

(4) CD と SDS 水溶液の組合せによる洗浄効果

油性汚れの洗浄における CD の効果をより明確にするために、CD 単一系と SDS 単一系の組合せの洗浄効果について検討した。その結果を Fig. 7 に示す。CD は 7 mM 水溶液を、SDS は 14 mM 水溶液を用いて洗浄時間は各 10 min、組合せの中間ですすぎを行いひきつづき洗浄した。比較のため、SDS 単一系、CD 単一系、CD-SDS 混合水溶液 (CD 7 mM, SDS 14 mM) 系の各 20 min の洗浄結果も図中に示した。

α -CD は単一系において除去率は極めて低いので、SDS とのいずれの系においても SDS 単一系にほぼ等しい洗浄性を示す。 β -CD では、SDS 洗浄後 CD 洗浄を行う複合系において SDS 単一系よりも高い洗浄性が得られ、その効果に加成性がみられる。 γ -CD では、CD-SDS 混合系および SDS 洗浄後 CD 洗浄を行う複合系で SDS 単一系よりも高い洗浄性が得られ、とくに後者の系において洗浄性は最も高くなる。これらの結果から、油性汚れの洗浄に及ぼす CD の効果は、CD-SDS 混合系 (CD 7 mM 以上, SDS 14 mM 以上) および SDS 単一系で洗浄後にまだ残留している油污を CD で洗浄する複合系 (α -CD は不適) において有効であることがわかった。これは空洞の直径が比較的大きい β -, γ -CD では、CD 空洞内部に油性汚れを可溶化することが可能であり、とくに β -CD ではコレステロールを選択的に可

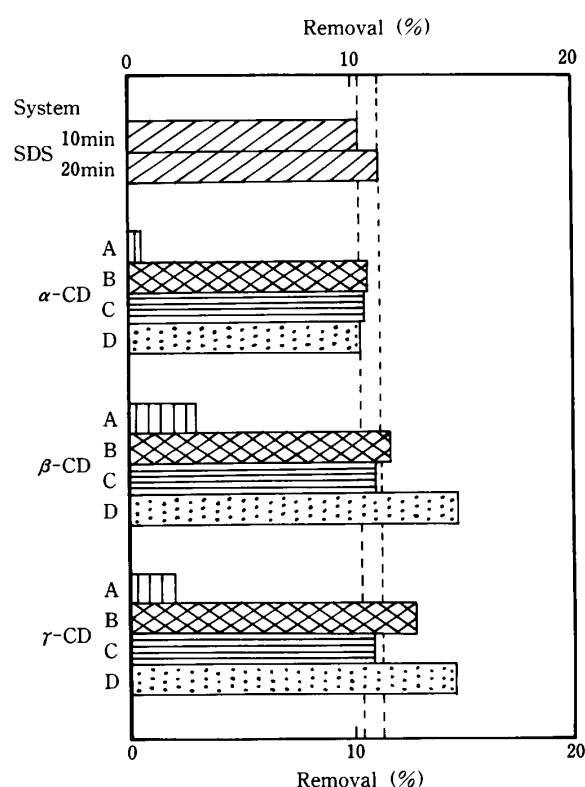


Fig. 7. Removal of oily soil by 14 mM SDS - 7 mM CD system at 30°C

System; A: CD 10 min, B: CD+SDS 20 min, C: CD 10 min to SDS 10 min, D: SDS 10 min to CD 10 min.

溶化するためと考えられる。

4. まとめ

トリオレイン、コレステロール混合油性汚れの洗浄における α -, β -, γ -CD の効果を CD 単一系、CD-SDS 混合系および CD と SDS の複合系で検討した。

油性汚れの除去率は、SDS 単一系では洗浄時間とともに僅かに増大するが、CD 単一系では 20 min で一定となり、時間依存性はなかった。CD 単一系において α -CD は、トリオレイン、コレステロールのいずれについても洗浄効果はみられなかったが、 β -CD はコレステロールを選択的に除去し、 γ -CD はトリオレインとコレステロールのいずれについても洗浄効果が認められた。

SDS に CD を添加する混合系では、CD 濃度の増加と共に SDS の cmc は高濃度側に移行し、cmc 以上における表面張力は、CD 濃度が高いほど低下した。また、cmc は γ -CD $>$ β -CD $>$ α -CD の順に高濃度側に移行した。CD-SDS 混合水溶液による洗浄性は、cmc 以上の β -, γ -CD の系で SDS 単一系よりも高い洗浄性が得られた。

CD と SDS おのおのの単一系の組合せでは, SDS 単一系洗浄後 CD 単一系洗浄を行う複合系において, β -CD および γ -CD の効果は最も有効であった.

なお本研究の一部は平成 3 年度(出)日本家政学会第 43 回大会において発表した.

引用文献

- 1) 久下 喬: 表面, **10**, 422~434 (1972)
- 2) 御船 昭, 島 淳之: 有機合成化学, **35**, 116~130 (1977)
- 3) 井上義夫: 化学と工業, **43**, 907~908 (1990)
- 4) Schwartz, A. M.: The Physical Chemistry of Detergency, in "Surface and Colloid Science Vol. 5" (ed. by Matijevic, E.), Wiley Interscience, New York, 217 (1972)
- 5) Kramer, J. K., Fouchard, R. C. and Farnworth, E. R.: *J. Chromatography*, **198**, 279~285 (1980)
- 6) 宮嶋孝一郎, 斉藤博幸, 中垣正幸: 日化誌, 306~311 (1987)
- 7) Georges, J. and Desmettre, S.: *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 192~200 (1987)
- 8) Cserháti, T., Oros, G. and Szejtli, J.: *Tenside Surf. Det.*, **29**, 52~57 (1992)
- 9) 中垣正幸: 表面状態とコロイド状態, 東京化学同人, 東京, 69 (1968)