

## 2・3 香料の精製・加工技術

天然香料、合成香料、あるいはその他の香料類（1・1 香料の分類参照）は、フレグランスあるいはフレーバーの調合素材として両分野に使用され、これらを製造する場合、その使用目的により、蒸留、抽出・浸出、吸着・脱着、濾過、再結晶などの精製・分離手段が採用され、また可溶化状（分散化状）、乳化状、粉末状、粒状、ゲル状など各種の形状に加工され、使用されている。

これらの精製・加工技術の主なものを以下に列挙する。なお、この項では、香料の精製・加工技術の一般的記載程度の範囲にとどめ、具体例については「第Ⅱ部 化粧品用香料」および「第Ⅲ部 食品用香料」を参照。

### 2・3・1 蒸留

#### (1) 目的

蒸留とは、ある混合物を部分的に蒸発させたのち、その蒸気を凝縮させることによって、蒸発した成分と、元の所に残った残留物とに分離して物質を取り出す過程のことである。特に、被蒸留物質を入れた容器（釜）を加熱して発生上昇する蒸気を一部凝縮させて下方へ戻し（還流）、続いて発生してくる蒸気と接触させ、最終的に上方から順に低沸点成分を得る蒸留法を精留という。

種々の天然香料や合成香料などの分離・精製的手段として蒸留は古くから一般的に用いられているものであり、単位操作の中でも最も重要なものの一つである。

#### (2) 方法

##### ① 蒸留装置の種類

蒸留装置といっても単一の装置がある訳ではなく、種々の器具、装置を組み合わせたものである。組み合わせられる主なものとしては、釜（被蒸留物質を仕込む容器）、加熱浴、蒸留塔、温度計、冷却器、水蒸気発生器、圧力調整器、圧力計、受器、各種減圧・加圧器などがある。これらはそれぞれの目的によって様々な形態のものが考案されており、目的に応じて任意に組み合わせられる。

従ってすべてを列挙することは不可能であるので、ここでは特に装置の中で最も重要な部分である蒸留塔について述べる。（蒸留塔は蒸留管、分留管、分留塔などとも呼ばれる。また、特に精留に用いられる蒸留塔を精留塔、精留管という。）蒸留塔は古くから様々なものが考案されており、以下に代表的なものを列挙する。

これらの蒸留塔は、香料工業では実験室から生産に至る迄の様々な規模の蒸留に於いて、その目的に応じて単独、あるいは二種類以上が組み合わせて用いられる。

なお、蒸留装置、特に釜等はステンレス製をはじめとした金属製のものが多いが、容器そのものに耐食性を付与させることと、被蒸留物質の変性（金属が触媒として作用）や金属自体の物質への混入（しばしば着色の原因となる。）を防止するなどの目的で、容器内部をガラス質で内張りしたものが香料工業では頻りに用いられる。この種の容器をグラス（ガラス）ライニングと呼ぶ。さらに耐熱ガラス製蒸留釜も用いら

れる。

(A) 非充填式蒸留塔（蒸留塔の中に充填物を用いないもの）

- Hempelの分留塔
- Wurtzの分留塔
- Lebel-Henningerの分留塔
- Widmerの分留塔
- Duftonの分留塔
- Vigreuxの分留塔

(B) 充填式蒸留塔（蒸留塔中に充填物を用いるもの）

中空の塔に充填物を詰めて用いるものであり、以下の様な充填物が知られる。

- Fenskeのラ（螺）環
- Dixon環
- Helipak
- Sulzerパッキング
- McMahon充填物
- Stedman充填物
- Heligridd

(C) 回転式蒸留塔（塔管の中心に回転帯〈スピニングバンド〉を有するもの）

平板、ねじれ板など様々な形態の回転帯〈スピニングバンド〉がある。この方法では、凝縮液を中心から外に向けて飛散させると同時に、上昇蒸気を充分拡散させることにより、気液の接触効果を高められ、高段数を得ることが出来る。沸点の高い物質、熱分解し易い物質の蒸留に用いられることが多い。具体例としては、例えばサンダルウッド油からサンタロールの分離、シダーウッド油からのセドロールの分離などへの適用がある。

(D) 棚段式蒸留塔

段塔とも呼ばれ、塔内にいくつかの棚段（トレイ）があり、段にたまった液と塔内を上昇する蒸気またはガスとの接触により、蒸留を行うもの。

(E) 少量物質（最大20ml程度）の蒸留用分留管

- Emich管
- Mahoneyの分留細管
- Babcock蒸留塔
- Todd 式分留塔
- Craigの同心型分留管
- Gouldらの分留装置
- Schrader-Ritzerの分留装置
- Donnell-Kennedyの同心管分留塔

② 蒸留方法の種類

蒸留は操作時の温度、圧力などの選択により、様々な条件で行うものであり、一般に以下の(A)～(H)の様な方法が知られる。なお、温度は通常で蒸留装置の外部温度（熱媒体）で400℃以下が用いられる。

#### (A) 常圧蒸留

操作時の圧力を特にコントロールせず、大気圧下で行う蒸留。蒸留される物質がその沸点に於いて安定なものに限って用いられる。

#### (B) 減圧蒸留（真空蒸留）

操作時の圧力を大気圧よりも低い圧力で行う蒸留。専ら蒸留される物質がその沸点に於いて不安定なものや常圧沸点が高いものに適用される。減圧することにより物質は低い温度で沸騰する。用いられる圧力範囲はおよそ0.1MPa(760mmHg)未満～ $10^{-6}$ MPa( $10^{-2}$ mmHg)程度である。香料精製への減圧蒸留の応用例としては、ポアドローズ油、ホウショウ油などからのリナロールの分離、シトロネラ油からのゲラニオール、シトロネロールの分離などがある。<sup>5)</sup>

#### (C) 加圧蒸留

系内に大気圧以上の圧力をかけて行う蒸留である。一般には石油の製造などに用いられるが、香料に適用されることもある。

#### (D) 水蒸気蒸留

水と混合しない物質に水蒸気を通じて蒸留すると、その物質の蒸気分圧と水蒸気分圧との和が大気圧と等しくなる温度で沸騰することを利用した方法。単独で蒸留する場合よりも低い温度で蒸留することが出来る。圧力として大気圧下で行うものは常圧水蒸気蒸留、減圧下で行うものは減圧水蒸気蒸留と一般に呼ばれる。又、常圧、減圧何れの場合も水蒸気発生器と蒸留フラスコへの水蒸気導入管との間に蒸気過熱器を置き、過熱水蒸気を吹き込んで行う方法があり、これを過熱水蒸気蒸留という。この方法は飽和水蒸気を通じただけでは蒸留が困難な、蒸気圧が著しく低い物質の蒸留に適用される。水蒸気蒸留は古くから精油の抽出に頻りに用いられる方法であり、応用例としては、ハッカ、ウイキョウ、桂皮、ラベンダー、ローズ、ネロリなどの精油への適用等が知られている。<sup>6)</sup>

#### (E) 炭酸ガス（二酸化炭素）蒸留

水蒸気蒸留では通常留出物中の大部分が水であることから、その累積を避けるため、系内に水の代わりに炭酸ガス（二酸化炭素）を通じて行う方法。炭酸ガス源としてはドライアイスが用いられる場合が多く、減圧下で行われる。応用例としては、脂肪やオイルからの香気成分の回収<sup>7)</sup>などがある。

#### (F) 分子蒸留

圧力が $10^{-8}$ MPa( $10^{-4}$ mmHg)以下の高真空下で、蒸発液面と凝縮面との距離が平均自由行程よりも短くなるようにして行う蒸留である。この方法はあらゆる蒸留法中で最も低温度で行う蒸留であり、特別に熱分解や重合を起こしやすい物質や、分子量の非常に近い物質の分離に用いられる。応用例としては、バター脂肪からの揮発性成分の分離<sup>7)</sup>などがある。

### (G) 乾留

厳密な意味では蒸留とは異なる操作であるが、石炭、木材、プラスチックなどの固体状の有機物を空気と接触を絶って加熱分解させる操作が知られ、これを乾留という。乾留に於いてはコークス、チャーなどの炭化物や、タール、ガスなどが発生する。

例えば木材を乾留すると、タール（木タール）が得られるが、この中にはフェノール類、カルボン酸類、ケトン類など数多くの化合物が含まれる。なお、松根油の製造<sup>8)</sup>は乾留により行われる。

### (H) 共沸蒸留、抽出蒸留、塩効果

上述の(A)～(F)の蒸留に組み合わせて、蒸留系内に様々な物質を添加することにより、比揮発度を変化させて蒸留操作を行う場合がある。その物質としてはエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、安息香酸ベンジル、ミリスチン酸イソプロピル、ベンゼン、ジメチルスルホキシド、塩化カルシウムなどが知られる。

この方法の具体例としては共沸蒸留（エタノール／水の混合物にベンゼンを添加して純エタノールを得る<sup>9)</sup>）などのように2成分系以上の共沸混合物を作って蒸留する。）、抽出蒸留（オイゲノール／シナミックアルデヒドの混合物にジメチルスルホキシドを添加して純オイゲノールを得る<sup>10)</sup>）、シトロネロール中の少量のシトロネリルアセテートを除去する目的で、エチレングリコールを添加して蒸留する<sup>9)</sup>など、分子間力や分子集合状態を変化させて蒸留する。）及び塩効果蒸留（イソプロピルアルコール／水の混合物に塩化カルシウムを添加して蒸留する<sup>9)</sup>など、共沸を防止して蒸留する。）などが知られる。

また、蒸留は被蒸留物質の釜への仕込み方によって以下の様な3つの方式が良く知られる。

#### ・バッチ式

処理する被蒸留物質を一度に仕込む方式。処理量が少ない場合や、成分数が多い場合及び微妙な匂い成分を除去する場合などに用いられることが多い。

#### ・連続式

連続的に原料を仕込み、留出部、缶出部を連続的に抜き出す方式。処理量が多く、自動化するのに好都合である。

#### ・半連続式

連続的に原料を仕込み、留出部のみ連続的に抜き出す方式。液剤回収、樹脂抜き（ヤニ抜き）蒸留、反応蒸留などに用いられる。自動化も容易である。

### (3) 特徴

香料物質を含有する種々の植物体、動物体を蒸留に供することにより、求める精油あるいは成分を得ることが出来、また種々の天然香料、合成香料などを蒸留に付すことにより、それらの主成分の単離はもとより、任意の各留分に分画することも出来る。

以上の様にして得られた各々の分画物は、フレグランス、フレーバーなどの調合素材として、その1種類あるいは2種類以上を望む目的に応じて任意に混合して、幅広い香気を有する調合素材として利用される。

なお、蒸留の際には留出されない残渣も特徴的な香気、香味を有する場合が多く、留出分と同様に調合素材として利用されることがある。

その他、被蒸留物質の変性などを防止する目的では、系内に種々の公知の酸化防止剤を添加したり、窒素やヘリウムなどの不活性ガスを吹き込みながら行う方法も知られている。また、蒸留後の精油の保管には、窒素やヘリウムなどの不活性ガスを封入して安定化を図ることもしばしば行われる。

#### 参考文献

1. 永井芳男編、工業有機化学実験、昭和48年8月30日発行（丸善）
2. 畑一夫ら編、化学実験法、1976年7月21日発行（東京化学同人）
3. 玉虫文一ら編、岩波 理化学辞典（第3版増補版）1982年11月5日発行（岩波書店）
4. 化学用語辞典編集委員会編、第三版化学用語辞典、1992年5月16日発行（技報堂出版）
5. 印藤元一著、香料の実際知識 第2版、昭和60年7月11日発行（東洋経済新報社出版）
6. 安川 公、阿部正三編、香りの科学、1977年8月10日（第3刷）発行（大日本図書）
7. R. Teranishi ら著、杉澤博・小林彰夫訳、フレーバー研究法—その原理と方法—昭和49年12月15日発行（南江堂）
8. 日本化学会編、赤星亮一著、香料の化学、昭和58年9月16日（第1刷）発行（大日本図書）
9. 板倉啓祐、高砂香料時報、No. 116、30(1994)
10. 赤星亮一、堀家静子、香料、No. 171、125(1991)
11. 化学大辞典 No. 2、昭和35年6月30日初版第1刷発行（共立出版）

## 2・3・2 抽出・浸出

### (1) 目的

抽出・浸出は、液体状または固体状の混合物に溶剤を接触させて、混合物の中の特定物質を他の物質から分離する操作であり、香料分野においては、動植物原料から動物性香料や植物性香料を分離したり、あるいは動植物原料、動物性香料、植物性香料などから特有成分や有香成分の1種または2種以上を分離する手段として、欠かせない操作として利用されている。また、この他に合成香料の分離精製等の手段としても頻繁に利用されている。

なお、この項では、抽出・浸出操作の一般的概念の範囲程度にとどめ、具体的な個々の利用については「第Ⅱ部 香粧品用香料」および「第Ⅲ部 食品用香料」の各項を参照。

### (2) 方法

抽出・浸出といわれる操作には固-固抽出、固-液抽出、液-液抽出、気-固抽出、気-液抽出、液状二酸化炭素抽出、亜臨界抽出、超臨界流体抽出などがあり、対象となる素材の化学的あるいは物理的性質等や生産量、純度などの目的によって使い分けられることができる。抽出溶剤からの観点から、不揮発性溶剤抽出法と揮発性溶剤抽出法に分類することもできる。不揮発性溶剤としては、例えば、パーム油、牛脂、豚脂、硬化油などの油脂類、グリセリン、プロピレングリコールなどがあり、また、揮発性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコールなどのアルコール類、水、含水アルコールやヘキサン、ベンゼン、エーテル類、液化プロパン、液状炭酸ガス、アセトンなどがある。これら抽出溶剤は、目的に応じて任意の濃度で、単独あるいは任意の組み合わせで用いることができ、また、複数の抽出操作にて異なる溶剤の組み合わせを用いたり、あるいは、同じ溶剤による異なった抽出操作を利用することもできる。不揮発性溶剤抽出法は、さらに冷浸法（アンフルラージュ）と温浸法（マセレーション）に分けることができる。なお、抽出効率を高めるために原料は、あらかじめ抽出に適した形状に整えることができる。特に原料が固体の場合は、混入物の除去や、粉碎器の使用などによって成分を抽出しやすくと有利な場合が多い。なお、加熱抽出の他、遠赤外加熱抽出もバジル香味油の製造などに利用される（文献4）。また、15~16kHz以上の音波である超音波（文献20）や、数千から1万kg/cm<sup>2</sup>以下の高圧・超高压処理（文献21）により微生物や植物などの素材の細胞や組織等を破壊し、成分の抽出効率を高めることにも利用される。以下、主な抽出方法及びその対象となる素材について記述する。

#### ① 固-固抽出

- a. 冷浸法：花香等を脂肪に吸収させる方法は、冷浸法（アンフルラージュ）と呼ばれる。一般的に油脂は香気を吸収する性質を持っているが、具体的には精製し無臭にした牛脂、豚脂または両者の混合脂または、オリーブ油等が用いられる。チュベローズ、ジャスミンなどのように花を摘み取ったあとも生理機能が継続し抽出中も精油が生成するものに適した方法である（文献2）。この方法で得られた精油で飽和された脂肪はポマードと呼ばれる。ポマードにアルコールを加えてさらに有香成分を抽出したものはエキストラ

クト、エッセンスなどとも呼ぶ。エキストラクトからアルコールを回収したものをアンフラージュ・アブソリュートあるいは、ポマード・アブソリュートという。

- b. 温浸法：ローズやオレンジフラワーなどのように摘み取った後まもなく生理機能が停止し精油の生産が行われなくなるものは効率の良い温浸法（マセレーション）が用いられる（文献2）。この方法では、温めた脂肪に花などを浸して香気成分を抽出する。

## ② 固－液抽出

一般に固体原料から有用成分を抽出する方法として貫流式と浸漬式及び両者を併用する方法がある。ここで、貫流式とは、固体上部から溶剤を散布する方法であり、浸漬式とは、固体原料を溶剤中に浸す方法である。花精油等の抽出には、揮発性溶剤による方法が広く用いられており、溶剤としてはヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、液化プロパンなどが用いられる。減圧下で溶剤を回収するとコンクリートを得る。これを高純度のアルコールに溶かし、 $-20^{\circ}\text{C}$ 程度に冷却し不溶分を除去したのち、再び低温でアルコールを回収したものをアブソリュートという。植物の花以外の果実、葉、木皮、根、茎などからアセトン、アルコール、エーテル、プロピルアルコールなどの揮発性溶剤で抽出し、溶剤を回収したものを一般にオレオレジンまたはレジノイドと呼ぶ。とくに、セロリー、バニラ、コショウ、ジンジャー、ナッツメグ、クローブなどがオレオレジンとして使用される（文献2）。水又は含水溶剤を用いて抽出したチンキやエキストラクトもある。

抽出操作では、さらに次のように分類される。これらの方法は、ジャスミン、ヒヤシンス、バイオレット、ローズ、ミモザ、ジョンキル、レセダ、カーネーション、オークモス、ジュネ、ナルシサスなど広く利用されている（文献2,9）。

- a. 回分抽出法：抽料に一定量の抽剤を加え、時間をかけて平衡に達した時点で、固液を分離する方法。
- b. 多重段抽出法（半連続抽出法、半向流抽出法）：固体は移動せず、液相のみが移動する。複数の抽出層を直列に配置し、バルブの切り替えによって各層の抽出を順次操作する方法。
- c. 向流多段抽出法：固体が粉体で重い場合には、原料混合槽と複数の沈降槽を直列に配置し、固体・液体共に連続的に流し、向流で抽出する方法。
- d. 向流連続抽出法：固体抽料と抽剤を同時に向流方向に連続的に移動させて抽出する方法。

## ③ 液－液抽出

- a. 回分抽出法：抽料と抽剤を仕込み、平衡になるまで攪拌した後、静置して分液する方法。

- b. 多回抽出法（並流多段抽出法）：抽料を毎回新しい抽剤を用いて、複数回抽出する方法で、各抽出槽からの抽出液は、まとめて溶剤回収が行われ、有効成分が得られる。
- c. 向流多段抽出法：抽料と抽剤を同時に、一区画ごとに分けて向流的に接触させる方法である。機械的攪拌をするもの、しないものがある。
- d. 連続微分抽出法：抽料と抽剤を連続的かつ向流的に接触させる方法である。攪拌を利用するもの、液に上下の脈動を与えるもの、遠心力を与えるものなどの機械力を利用したものその他、両液の比重差のみを利用して分離するものもある。
- 以上の他、脱テルペンの目的に、パルマローザオイルなどのエッセンシャルオイルをサリチル酸ソーダを用いて向流抽出する方法（文献7）や、柑橘精油類に対してジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた溶媒分配による方法も知られている（文献8）。

#### ④ 気-固抽出

例えば、粉碎した香気成分を含む原料に窒素ガス等の不活性ガスを通し、その後ガスをアルコールなどの溶媒中に吹き込み香気成分を回収する。

#### ⑤ 気-液抽出

例えば、香気成分を含む抽出液、エキス等に窒素ガス等の不活性ガスを通し、その後ガスをアルコールなどの溶媒中に吹き込み香気成分を回収する。

#### ⑥ 液状二酸化炭素抽出

液状二酸化炭素は、特にテルペンフリー（炭化水素フリー）な精油や比較的淡色な精油の製造のために向流抽出で利用される。精油の液状二酸化炭素による抽出例としては、たばこ、野菜、花、果実、スパイスからの天然アロマフレーバー成分などがある（文献6）。

#### ⑦ 超臨界流体抽出

液体は、一定温度、一定圧力になると気化し、いくら圧力をかけても液体に戻らなくなる。この臨界点を越えたガスを一定温度で加圧すると密度が液体並に変わり、原料から成分を分離する高い能力を持つようになる。臨界ガスとしては、例えばヘキサン、炭酸ガス、メチレンクロライド等が利用される。メチレンクロライドなどの無極性溶剤を用いるとかなりの高分子量のものまで抽出できる（文献13）。シトラス精油の精製分離に利用し、変質や分解がなく、経時的に安定なフレーバーとして優れた品質の脱テルペン精油が得られている（文献4）。ハーブやスパイス、香料物質からの香気・呈味成分の抽出（文献5）などのほか、コーヒー豆からのカフェインの分離等（文献5）にも利用されている。表1に香料関連物質の超臨界抽出の利用例を示す。

また、CO<sub>2</sub>などの臨界ガスに或る溶剤を添加することにより抽出効率が飛躍的に向上することをエントレーナー効果と呼び、その溶剤をエントレーナー（助溶剤）というが、水、エタノール、n-アミルアルコール、n-ヘキサン、アセトンなどが知られている。抽出される原料に添加し、抽出効果を高めるものは、共溶剤というが、それには、グリセリン、塩

化リチウムなどが知られている（文献11, 13）。なお、シクロデキストリンなどを用いて香気成分を包接したり、吸着剤等を用いて香気成分を吸着したものを超臨界抽出処理することもできる。また、超臨界により抽出したものを包接剤や吸着剤等に通し香気成分を保持することもできる。

表1 香料関連物質の超臨界抽出応用例

原料	抽出物	文献
ショウガ根茎	精油	10
パプリカ	精油	10
レモン果皮	モノテルペン、リモネン、ネール、ゲラニール、 $\alpha$ -テルピネール、シトロネール、ネール、ゲラニール、ネリルアセテート、ゲラニルアセテート	10、11、14
クローブ	精油	10
コーヒー	コーヒー油、脱カフェイン	10、12、17
ホップ	精油、 $\alpha$ -酸(フムロン)、辛味成分	11、17
ジンジャー	スパイス、オイル	11、16、17
ホップ、海草	オイル、スパイスエキス	12
サンショ実	辛味成分	12
ハッカ	メントール、メントン	12
ジュニパー	オイル	16
ペッパー	精油、ピペリン	17
チリペッパー	精油、カプサイシン	17
クローブ	精油、オイゲノール	17
シナモン	精油、シナミックアルデヒド、オイゲノール	17
ナツメグ	精油、トリミスチン	17
ヒメントベリー	精油、オイゲノール	17
バニラビーンズ	精油、バニリン	17
ライラックの花	精油、ベンジルベンゾエート、エレミン、ライラックアルコール、ベンジルアルコール、フィトール、シナミックアルデヒド、ヘキサデカノール	17
ワイン	エステル、アルコール	17
茶葉	フレーバー成分	17
アニス	精油、呈味成分	17
スターアニス	精油、呈味成分	17
キャラウェイ	精油、呈味成分	17
柚子果実	$\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、ミルセン、リモネン、 $\gamma$ -ターピネン、p-シメン、ターピレン、リナロール、カリオフィレン、 $\beta$ -ファルネセン、 $\gamma$ -エレメン、チモール	17
タイム	チモール等	18
混合香辛料 (ペッパー、コリアン)	フレーバー成分	19

ダー、ジンジャー、 メース等)		
カツオパウダー	エキス	19

### (3) 特徴

植物等からの香料成分の製造法には抽出法その他、圧搾法や水蒸気蒸留法、乾留法などがあるが、例えば、花精油では含量が少なく、また、原料も高価であり圧搾法は適していない。また、水蒸気蒸留法や乾留法は熱による香料成分の分解、変質、重合などがおこり、香気が劣化する。このような場合、抽出法が用いられる。抽出・浸出によって得られた香料成分はそのまま香料として用いることができるし、さらに抽出、蒸留、分離、精製等によって目的とする香料成分を得て香料とする事もできる。遠赤外加熱抽出は、従来の加熱抽出に比べ処理温度が低いため、油脂の酸化が起こりにくいなどの特徴がある。超臨界ガスは液体に近い密度を持ちながら液体より気体に近い粘度と、液体と気体の中間的な拡散係数を有しているため、抽出速度や輸送の面できわめて有利であり、常温に近い温度を利用できるため香気成分の変質等が起こりにくく、より自然な香りを持つフレーバーの製造ができる。超臨界抽出を用いると、特に炭化水素や比較的低極性の典型的親油性有機物、即ちエステル、エーテル、ラクトン、エポキシド類が低い温度で抽出できる（文献15）。なお、抽出・浸出の際生じる残渣も特徴的な香気、香味を有する場合が多く、抽出分と同様に調合素材として利用されることがある。

### 参考文献

1. 食品香料の知識、1951年11月5日発行、日本香料協会
2. 香料の化学、1983年9月16日発行、大日本図書
3. 抽出の話、高砂時報、No. 118、34-39 (1995)
4. 抽出分離技術の進歩とフレーバー開発、月刊フードケミカル、12(3)、34-39 (1996)
5. ハーブエキスの抽出技術について、フレグランスジャーナル、75、66-71 (1985)
6. パーフューマリーおよびフレーバー物質(1)、フレグランスジャーナル、92、102-108 (1988)
7. 香料、79、73 (1965)
8. 香料、84、75 (1966)
9. 香料の実際知識（第2版）、1985年7月11日発行、東洋経済新報社
10. フレグランスジャーナル、20(7)、97 (1992)
11. 高砂時報、97、19 (1988)
12. フレグランスジャーナル、12(4)、12 (1984)
13. フレグランスジャーナル、12(4)、19 (1984)
14. フレグランスジャーナル、12(4)、23 (1984)
15. フレグランスジャーナル、12(4)、28 (1984)
16. フレグランスジャーナル、12(4)、37 (1984)
17. 香料、155、95 (1987)
18. フレグランスジャーナル、22(11)、66 (1994)

19. SAN-EI NEWS、150、52 (1990)
20. 化学辞典、東京化学同人、1994年10月1日発行、p. 858
21. 丸善食品総合辞典、丸善、1998年3月25日発行、p. 694

## 2・3・3 吸着・脱着

### (1) 目的

吸着・脱着操作は、(イ) 香料含有物質から香気成分など有用成分の回収（濃縮、分離、精製など）、および(ロ) 脱臭、脱色、脱水、脱酸、脱アルカリ、脱塩など不要成分の除去に用いられ、香料分野の精製・分離手段として重要なものである。

なお、この項では、吸着・脱着操作の一般的概念の範囲程度にとどめ、具体的な個々の利用については、「第Ⅱ部 香粧品用香料」および「第Ⅲ部 食品用香料」の各項を参照。

### (2) 方法

#### ① 吸着装置の種類

##### 1. 接触濾過式

原液と吸着剤を攪拌槽、混合機の中で混合し、一定の吸着時間を経過してから濾過分離する方式の装置である。

##### 2. 充填層（固定層）式

塔に粒状等の吸着剤を充填した層に気体または液体を流通させて吸着を行う方式の装置である。液体の場合は、流下させる方式のものもある。吸着能力が低下すると吸着剤の再生を行う必要があるため、一般的には半連続式となる。

##### 3. 流動層式

微粒状の吸着剤を流動化した層に気体または液体を流通させて吸着を行う方式の装置である。接触時間を長くできないのが欠点である。

#### ② 吸着剤の種類

以下に代表的な吸着剤の種類とその特徴を記載する。

##### 1. 活性炭

炭素を構成元素とする化学的に安定な特異な多孔材で、いわゆる、無定形炭素とよばれる。非常に活性が強く、多くの有機分子を吸着する。その形状としては、粒状や粉末状に加え、繊維状、ハニカム状、スポンジ状のものもある。例えば、粒状炭の場合その比表面積は700～1500m<sup>2</sup>/g、平均細孔径は12～35Å、細孔容積は0.5から1.0 ml/g程度である。気相吸着としては、台所、玄関、トイレ、自動車などの室内臭の除去、その他環境を汚染する悪臭の除去に使用される。

また、液相吸着の例としては、着色した、例えば天然精油、分画香料（単離香料）、合成香料、動植物性抽出物などの脱色、劣化した上記香料類の香気の改善、あるいはその他不純物の除去などの精製に用いられる。

また、各種の消臭剤（各種の香料、消臭性植物抽出物など、クロム、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、などの金属または金属塩など）を細孔に含浸もしくは担持させた添着炭とよばれる活性炭も悪臭物質の消臭に用いられている。

## 2. シリカゲルおよびアルミナ

シリカゲルは無定形シリカ、アルミナは高多孔性の粒状酸化アルミニウムからなり、加熱により再生可能である。これらは化学的・物理的安定性、表面の極性、表面積、細孔径、細孔容積および粉体粒子径の大きさが広範囲に制御出来るという特徴がある。

シリカゲルの比表面積は30～650m<sup>2</sup>/g、平均細孔径は2.5～100nm、細孔容積は0.4から1.1ml/g程度である。乾燥剤や臭気などの脱気剤、液体クロマトグラフィー用充填剤などに用いられる。

また、これらのシリカゲルあるいはアルミナに、種々の消臭剤（各種の香料、消臭性植物抽出物、クロム、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、鉄、マグネシウム、鉛などの金属、金属塩、酸化物など）を吸着または担持させて、各種の悪臭物質の除去に使用されている。

さらに、香料ならびに香料関連含有物質（例えば、天然精油、動植物抽出物、合成香料など）から特定成分、有香成分などの目的物質の採取あるいは不要成分の除去などとして使用されている。

尚、液体クロマトグラフィーは、精製・分離手段として近年多用され、その充填剤として全多孔性シリカゲル、表面多孔性シリカゲル、全多孔性アルミナ、化学結合型各種シリカゲル等がある。更には、移動相に超臨界流体を用いた超臨界流体クロマトグラフィーも利用されている。

## 3. ゼオライト

アルミナの八面体構造とシリカの四面体構造を組み合わせた構造を持つ結晶であり、ゼオライトA、X、Yなど多様な三次元構造をもっている。結晶構造によって3～10Åの範囲で均一な細孔径を有する。細孔径よりも小さな分子のみを吸着し、分子ふるいの代表的なものである。比表面積は200～700m<sup>2</sup>/g程度である。原料ガスの乾燥、脱臭剤などに用いられる。

また、ゼオライトに各種の消臭剤（各種の香料、消臭性植物抽出物など、クロム、ニッケル、コバルト、銅、マグネシウム、鉄、鉛などの金属または金属塩など）を含浸もしくは担持させて、各種の悪臭物質の消臭に使用されている。

さらに、香料ならびに香料関連含有物質（例えば、天然精油、動植物抽出物、合成香料など）から、特有成分、有香成分など目的とする物質の採取あるいは不要成分の除去などに使用されている。

## 4. 合成吸着剤

これは疎水的相互作用に基づき水に溶解している対象物質を選択的に吸着させ、分離または回収するための有機系の合成高分子である。物質の拡散のために有利な多孔性構造と溶剤等に不溶な架橋構造を有している。細孔の特徴は、メゾポーア（20～500Å）からマクロポーア（500Åより大）にかけての分子拡散のための細孔と物質吸着に有利なミクロポーア領域（20Åより小）の微細な細孔の両者をもっていることにある。このよう

に細孔径は、活性炭やゼオライトに比べ、大きくまた広い範囲に分布している。スチレ

ン・ジビニルベンゼン系吸着剤、アクリル（メタクリル）系吸着剤などがあり、香料ならびに香料関連含有物質（例えば、天然精油、動植物抽出物、合成香料など）から、特有成分、有香成分など目的とする成分の採取、あるいは不要成分の除去などに使用されている。

さらに、果汁の苦味成分の除去、ワイン中のポリフェノール除去などにも利用されている。

#### 5. イオン交換樹脂

これは架橋した三次元の高分子基体（例えばスチレン・ジビニルベンゼン共重合体）に、スルホン酸基や4級アンモニウム基のような官能基を導入した化学構造を持つ合成樹脂である。この樹脂は含水状態でマイクロポアーが存在し、その中をイオンが拡散してイオン交換が行われる。種類としては強酸性陽イオン交換、弱酸性陽イオン交換、強塩基性陰イオン交換、弱塩基性陰イオン交換樹脂がある。

これらのイオン交換樹脂は、香料ならびに香料関連含有物質（例えば、天然精油、動植物抽出物、合成香料など）から、特有成分、有香成分など目的とする成分の選択的な採取あるいは不要成分の除去などに使用されている。

また、イオン交換クロマトグラフィーでのタンパク質の分離や、イオン交換膜でのジュースの味の改良などに用いられる。

#### 6. 多孔質ガラス

数10～数1000 Åの微細な細孔を有するガラスである。これは成型性が良く、板状、棒状、管状、粒状として入手できる。化学成分はSiO<sub>2</sub>が96%であるので、

学的に安定である。比表面積は10～600m<sup>2</sup>/g程度である。タバコフィルターとしてアセトアルデヒドやアセトン等の低減、逆浸透圧法による海水の脱塩・高純度化、液体クロマトグラフィー用充填剤などに用いられる。

#### 7. シクロデキストリン（CD）

CDはグルコース単位が環状にn個結合した分子で、種々の大きさの分子と容易に包接化合物を形成するため、分離・精製などに幅広く用いられる。n=6, 7, 8をそれぞれα-CD、β-CD、γ-CDと呼ぶ。CD自身がキラルな化合物であるので不斉識別が可能であり、光学分割にも利用できる。食品分野の利用法は物質の安定化や保存であり、香料ならびに香料関連含有物質中に含まれるさまざまな香気成分の選択的な除去、濃縮に有効であり、またコーヒー等の苦味成分であるフェノール類の除去にも利用されている。

#### ④ 香料分野での使用例

1. 果汁の貯蔵中に発生しやすい不快臭の原因物質を非イオン性の多孔性重合樹脂を用いて吸着除去する（特開昭47-23562）。
2. メチルメルカプタン、トリメチルアミンなどの悪臭物質を吸着する為にゼオライト

- が用いられる（吸着技術ハンドブック 1993年2月発行、(株) エヌ・ティー・エス）。
3. 果汁中の香気成分を多孔性重合樹脂に吸着させた後、アルコールなどの脱着溶媒で香気成分を回収する方法（特公昭48-34234）。
  4. 動植物組織の粉碎物（例えば、レモン果汁）を多孔性珪素化合物（例えば、シリカゲル）と接触させ、次いで有機溶媒を加えて香気成分を該多孔性化合物から抽出する方法（特公昭54-3942）。
  5. 芳香物質を含有する水溶液（例えば、スパイス、果実、花、ベリー、ココアなど）を、多孔質吸着剤（例えば、シリカゲル）と接触させて、芳香物質を吸着させた後、有機溶媒で溶出する芳香物質を抽出または濃縮する方法（特開昭58-96699）。
  6. 果汁、コーヒーの香気成分含有蒸留液を、逆相分配型吸着剤（特定のシリカゲル）と接触させた後、溶剤で溶出して香気成分を採取する（特開平3-61456）。
  7. 焙煎コーヒー豆の水抽出液をアクリル系の中塩基性または弱塩基性アニオン交換樹脂と接触させて、コーヒーエキスを製造する（特開平4-36148）。
  8. カラム中のシリカゲルにシトラスオイルを吸着させた後、ヘキサンやペンタンなどの低沸点炭化水素溶剤でテルペン留分を脱着除去させた後、酢酸エチルなどの極性溶剤で脱着させ含酸素部を含むシトラステルペンレスオイルを得る（高純度化技術大系 第3巻 高純度物質製造プロセス 480p、1997（株）フジ・テクノシステム）。

### (3) 特徴

- ① 吸着・脱着技術を用いた天然香料の製造法は、加熱を伴う蒸留法に見られる様な低沸点成分の逸失や回収香気の変質などの問題を回避する事が出来、また天然香気をバランス良く回収する事が出来る。
- ② また本技術により、主成分の単離はもとより、任意の各留分に分画することができ、単離された主成分（単一成分）は、フレグランス、フレーバーなどの調合素材として、また各留分に分留した分画部分（複数成分）も、その一種又は二種以上を、調合素材の目的に応じて任意に混合して、幅広い香気を有するフレグランス、フレーバーの調合素材として利用される。
- ③ この場合、他の調合素材、あるいは製品（化粧品、飲食品など）に使用されている原材料に対して、嗜好的、あるいは物理・化学的に安定な上記香料類の選択が必要である。

### 参考文献

1. 食品プロセス工学入門 吸収、吸着装置、食品工業 82p, 39(18)、(1996)
2. 高速液体クロマトグラフィーハンドブック 昭和63年11月第2版発行、丸善（株）
3. 高純度化技術大系 第2巻 分離技術 1997（株）フジ・テクノシステム

## 2・3・4 濾過（膜）

### （1）目的

分離技術の一つである濾過は、一般的に①液の清澄化、②液と固形分の分離、③他の単位操作の前処理（脱水、乾燥など）などを目的として製造工程中で操作される。

香料及び香料関連物質の場合、それらを製造する際に生成するオリやカス、或いは製造加工に使われる各種の加工助剤等比較的大型粒子の分離除去を目的として、製造工程に取り入れられているのが普通で、濾紙濾過や濾布濾過が一般的方法として行われている。

一方最近では、処理能力が高く、熱や酸素の影響を受け難く高品質が期待できることなどの理由から食品や医薬品において膜を用いた微細粒子の分離や除菌或いは固液分離ではないが分子の大きさを利用して分離する分画分離や、更には分離濃縮なども含めた濾過技術が盛んに研究開発され、濾紙濾過、濾布濾過と併用或いは単独で一部は既に実用化されている。このような状況の中で、香料及び香料関連物質の製造技術においても膜利用研究が行われ、一部には実用化に近い技術もある。

### （2）方法

① 膜を隔てて二つの溶液が接している場合に、溶液間に濃度、圧力や電位差があると、この推進力により溶質や溶媒が膜を透過する現象が起きる。この現象で溶質が移動する現象を透析（dialysis）、溶媒が移動する現象を浸透（osmosis）と呼ぶ。このような現象において膜に選択性をもたせることができれば溶質と溶媒を分離することができ、このようにする分離操作を膜濾過という。この膜分離法においては、選択透過性をもつ膜の製作と利用技術が相まって初めて実用化することができる。

混合物分離のために初めて膜が用いられたのは1850年であるが、分離技術としての発展は1900年以降のことで、特に1950から1960年代にかけてイオン交換膜や酢酸セルロースの逆浸透膜等が開発され、膜の技術は飛躍的に発展した。

現在【表】－1に示したように各種の材質と機能の膜が開発されているが、その機能には未だ不十分な点があり現在もなお新しい膜が研究開発されつつある。

一方、これら膜技術の利用にあたっては、それぞれの目的に合致した濾過技術と濾材を十分に検討して使うことが肝要である。【表】－1に分離対象物質と濾過技術との関係をまとめて示した。

【表】－1 分離対象物質と濾過技術

濾過法	分離粒径・分子量	濾材	操作圧力	用途
電気透析(ED) Electrodialysis	電解質 主として塩類	イオン交換膜 (高分子材料)	電位差	電解質(塩や酸)の分離

逆浸透 (RO) Reverseosmosis	溶媒と溶質の分離 主として水	逆浸透膜 (高分子材料)	0. 数MPa ～数MPa	溶媒 (主として水) の分離
ナノ濾過 (NF) Nanofiltration	分子量数10～ 数1,000	ナノ濾過膜 (高分子材料)	0. 数MPa ～数MPa	分子量の大きさによる低分子 量成分の分離
限外濾過 (UF) Ultrafiltration	分子量 数1,000～数10万	限外濾過膜 (高分子材料) (セラミックス材料)	減圧～ 0. 数MPa	高分子量と低分子量の分離
精密濾過 (MF) Microfiltration	粒径0.1 $\mu$ m～ 数 $\mu$ m	精密濾過膜 (高分子材料) (セラミックス材料) (ガラス材料)	減圧～ 0. 数MPa	微粒子・微生物除去 エマルジョンの形成
濾過 Filtration	大型粒子	濾紙、濾布	減圧～加圧	大型粒子除去

② 膜分離技術が工業スケールで使用されてからかなり年数が経過しているが、この間種々の膜利用の検討がなされてきている。香料工業に関係ある膜技術の応用例を【表】－2に示した。

【表】－2 食品における膜技術の応用例

応 用 例	濾 過 法	文 献
チーズ・ホエーからの脱塩	ED	食品工業28p, 9(1997)
牛乳の濃縮	RO、NF	〃
ジュースの清澄化	UF	食品工業18p, 9(1997)
ジュースの濃縮	RO	〃
低アルコール濃度の製造	UF	〃
ビール製造	UF	〃
醤油製造	UF	〃
ハチミツの清澄化	RO	〃

オリゴ糖の分離・精製	NF	〃
大豆オリゴ糖の濃縮	RO	〃
緑茶の濃縮	RO	〃
天然色素の回収	NF	食品工業28p, 9(1997)
植物タンパク質食品の製法	UF	特許第1069185号
カゼインをベースとした原料の処理方法	UF	特許第1845220号
液状食品の脱色法	UF	特開昭62-40261
ニンジンからカロチンを抽出する方法及び このようにして得られたカロチン濃縮物	UF	特表昭62-501840
κ-カゼイングロコマクロペプチドの製造法	UF	特開平03-294299
改善した風味を有するジュース製品の 製造法	MF	特開平03-65166
水溶液の菌濃度の制御方法	MF、UF	特開平05-313756
化学合成添加物無添加サラダ油製造 方法	MF、UF	特開平08-283773
香気品質を高めた果汁の清澄化	UF	日本食品科学工学誌 Vol142, No9, 687P, 1995 ( 限外濾過の透過流束に及ぼす精油の影響 )
トマトジュースの濃縮	RO	膜分離マニュアル P. 331
ブドウジュースの濃縮	RO	〃
コーヒーの濃縮	RO	〃
リンゴジュースの清澄化	UF	〃
清酒の清澄化、除菌	UF	〃 P. 337

ビールから水・アルコール濃縮	RO	#
----------------	----	---

③ その他に膜利用の応用技術としてパーバレーション法（透過気化法又は透過蒸発法）がある。パーバレーション法は、1950年に特許が出された（Ind. Eng. Chem., 53, 45(1961)）方法であるが、その原理は膜の片側に分離する液をおき、膜の反対側を真空にして、膜を透過させながら蒸発し、選択的に透過した液を取り出そうとする方法である。蒸留法と同じく潜熱を必要とすることからメリットはないという見方もあるが、一方膜の選択がうまくできたり、新しい機能膜が開発されればアルコールのような特定の液の濃縮に対しては有効な手段になりうるという見方もある。

植物原体をアルコール抽出して使うケースが多い香料の場合、その可能性について長年検討されているが、未だ答えは出ていない。

### (3) 特徴

濾紙濾過や濾布濾過或いはこれらに濾過助剤をプレコートしたものを使用しても濾過機能には限界があり、一定粒径以下のものや水或いは溶媒に溶解している溶質などは分離することはできない。これに対し膜濾過は微細粒子除去（リンゴジュースの清澄化、カンキツジュースの清澄化、醤油のオリ引き等）や菌体の分離除去（清酒、ビールの除菌、水の除菌等）や、分子量の差による分離（酵素精製等）、溶液からの水の濃縮（リンゴジュース濃縮、ブドウジュース濃縮、コーヒーの濃縮、天然色素の濃縮等）等々膜機能によって様々なことができ、またその可能性がある。しかしながら一方膜は、溶質・溶媒に対する選択透過性の問題、酸やアルカリに対する耐久性、耐油性、繰り返し使用に対する性能の劣化、或いは膜の目詰まり等の解決すべき諸問題もある。又膜透過率が物質により異なるため、多成分により構成されている香料及び香料関連物質にとっては、いかに成分のバランスを保ちながら膜を透過させるかが最大の解決すべき課題となっている。

これら種々の欠点が現実には膜の実用性の幅を狭くしており、欠点を補完する濾紙濾過や濾布濾過とうまく組み合わせて利用することが当面肝要である。

### 参考文献

1. フェイクミカス 12(21), 3(1983): 逆浸透膜・限外濾過膜
2. 食品工業 18p, 9. (1997): 食品膜技術開発の最近の動向
3. 化学 23(11), 54(1968): 濾紙
4. 食品工業 28p, 9. (1997): 食品産業における膜分離技術の新たな展開
5. 食品と科学 88p, 9. (1991): 食品開発におけるセラミックフィルターの有効利用
6. 化学と生物 27(2), 113(1989): 膜分離
7. New Food Industry, 33(11), 54(1991): 膜分離技術
8. 日本食品科学工学会誌 42(9), 687(1995): 限外濾過の透過流束に及ぼす精油の影響
9. フードケミカル 13(11), 77(1997): 食品工業における膜技術最新動向

10. 化学と教育 37(2), 141(1989):分離膜—分子を選ぶ
11. フードケミカル 12(3), 34(1996):抽出分離技術の進歩とフレーバー開発
12. 食品と開発 32(11), 45(1997):食品産業における分離・濾過技術
13. 膜分離工学—その現状と工業的応用 ((株)化学工業社 1989年11月15日発行)
14. 膜分離マニュアル ((株)アイピーシー 1990年8月10日発行)
15. 分離精製技術ハンドブック (丸善(株) 平成5年3月25日発行)

## 2・3・5 再結晶

### (1) 目的

再結晶は、不純物を含んだ結晶性化合物を適当な溶媒に溶かし、他の溶媒の添加や共通イオン効果などを利用して、不純物が析出しないように再び結晶させて、結晶の純度を上げたり、結晶形をそろえる操作であり、特に2種類以上の化合物を適当な溶媒に加熱して溶かし、冷却する時に、その化合物の溶媒に対する溶解度の差を利用して、先に析出する物質と、母液に残る物質とに分ける方法（分別結晶）は、特にラセミ体の光学分割に古くから用いられている。

天然香料中の特定の化合物や、合成香料などの分離・精製的手段として再結晶は古くから一般的に用いられている方法であり、単位操作の中でも重要なものの一つである。

### (2) 方法

#### ① 再結晶の対象となる化合物

一般的に天然香料から結晶として分離された香料化合物や、結晶性の合成香料の粗生成物には、種々の夾雑物（樹脂様物質、熱分解生成物、副反応生成物など）が含まれ、化学的に純粋でない場合が多い。このような場合には、本来無色であるべき結晶が黄褐色を帯びていたり、融点既知化合物の場合、融点が降下、あるいは融点未知の化合物の場合、融点範囲が1℃程度の範囲を超えるなどの現象が認められ、このような不純物を含む結晶性化合物（粗結晶）を精製する場合、再結晶法が他の精製手段、例えば、蒸留、抽出などにくらべ有利なときは、再結晶法が採用される。

#### ② 再結晶に用いられる溶媒

再結晶に用いられる溶媒の具備すべき要件としては以下のようなものをあげることが出来る。

1. 目的化合物を熱時になるべく多く溶解し、冷時になるべく溶解しないもの。
2. 冷時になるべく不純物を溶解するもの。（逆に不純物をほとんど溶かさず、目的化合物のみをよく溶かすもの。）
3. 沸点が比較的低いもの。目的化合物よりも沸点が高いものは用いられない。（60～150℃程度）
4. 十分に精製された純粋なもの。（混合して用いる場合にも、それぞれが純粋であること。）
5. 結晶を析出させやすいもの。

6. 目的化合物、不純物などと反応性のないもの。(化学的に不活性なもの。)

香料化合物の精製に用いられる溶媒としては以下のようなものを例示することが出来る。これらは目的に応じて単独あるいは任意の割合で複数混合して用いられる。

(溶媒例)

水、エタノール、メタノール、ジエチルエーテル、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、アセトン、酢酸エチル、石油エーテル、ジオキサン、リグロイン、クロロホルム、四塩化炭素など。

③再結晶の方法

1. 上記条件を満足する溶媒を選択し、その溶媒により粗結晶を温めながら溶かす。溶解時に不溶のものは、熱時に濾過により除去する。もしこの際に濾液に結晶が析出した場合には、全ての結晶が溶解するまで再度加熱する。なお、この際の溶液は飽和に近いものが望ましい。

2. 溶解後、溶液は放冷するか、水ないし氷のような寒剤で冷却すると結晶が析出する。析出した結晶は濾過等により集め、再結晶に用いた溶媒等で軽く洗浄して乾燥すれば精製物が得られる。

3. 得られたものは融点を測定し、この時純度が不十分であった場合には、再度同様の操作を繰り返す。なお、再結晶の操作の途中で少量の活性炭を添加して、これに不純物を吸着して除去することもしばしば行われる。また、目的化合物自体が少量で貴重な場合などは、母液に順次同様の操作をほどこして結晶を増量することも行われる。

この際には当然徐々に純度の低い結晶が得られることになるが、必要に応じて得られた全ての結晶を混合し、更に再結晶操作を行う場合もある。

4. 結晶の析出の速度、大きさ、形態などは、溶媒の種類、溶液の飽和度、冷却の度合い、外部からの物理的刺激(かきまぜ、振動など)などによっても違ってくるので、特定の結晶形を求める場合には、これらの条件を種々検討する必要がある。

特に融点が50℃以下の化合物はなかなか再結晶の操作によって結晶化しないことが多い。このような場合には、まず最初になるべく純粋な結晶を用いたり、冷却を非常にゆっくり行う、結晶の種を添加する、急冷して器壁をポリスマン等でこすり、微細結晶をつくる、溶媒を変える、長期間冷蔵庫中で保管するなどの方法がある。

5. その他固体物質の精製法として、厳密には再結晶とは異なるが、ゾーンメルティング法や昇華法が知られる。前者は帯域溶融法とも呼ばれ、偏析を利用して純粋な物質あるいは溶質濃度の一樣な物質を得る方法であり、後者は固相が液相を経ずに直接気化する現象を利用したものであり、種々の温度、圧力下で行われるものである。これらの方法も香料工業に於いて利用される場合もある。

6. 最終的な化合物の精製手段として再結晶を採用する場合は、その対象とする化合物の純度が極端に低い場合は適当ではなく、この場合は、あらかじめ、結晶性化合物を蒸留、抽出、洗浄などの前処理を行い、純度アップしてから再結晶が行われる。

#### ④ 香料の利用例

香料工業に於いて再結晶は汎用操作であり、例えばメントール、エチルバニリン、クマリン、マルトール、 $\beta$ -ナフチルメチルエーテルなどの合成香料の最終精製や、単離香料の精製（ライム油から単離した7-メトキシ-5-ゲラノキシクマリンの精製<sup>1)</sup>、台湾産福州杉油より単離したセドロールの精製<sup>2)</sup>、バニラ豆より得られたバニリンの精製<sup>3)</sup>）などに用いられる。

### (3) 特徴

天然香料から結晶として分離された香料化合物や、結晶性の合成香料の粗生成物を再結晶に供することにより、純度の高い単離香料あるいは合成香料を得ることが出来る。以上のように得られた香料化合物は、フレグランス、フレーバーなどの調合素材として、その1種類あるいは2種類以上を望む目的に応じて任意に混合して、幅広い香気を有する調合素材として利用される。なお、析出した結晶を成形加工して利用に供する場合もある。

また、再結晶の際に結晶化しない母液中に残存する不純物なども特徴的な香気、香味を有する場合があります、得られた結晶と同様に調合素材として利用されることがある。

#### 参考文献

1. 吉田利男、香料、No. 50、11(1958)
2. 加藤 亮、香料、No. 123、31(1978)
3. 安川 公、阿部正三編、香りの科学、1977年8月10日（第3刷）発行（大日本図書）
4. 化学用語辞典編集委員会編、第三版化学用語辞典、1992年5月16日発行（技報堂出版）
5. 畑一夫ら編、化学実験法、第1版、1976年7月21日（第10刷）発行（東京化学同人）

## 2・3・6 篩別（ふるいわけ）

### （1）目的

篩（ふるい）は、粒状あるいは粉末状で、程度の異なる粒子径のものが混在する固体試料を、粒度別に振り分ける器具のことで、これを用いて固体粒子を粒度別にわけける操作が篩別（ふるいわけ）であり、固体の香料の製造に於いて、篩別は香料の粒子径を揃える目的で利用される単位操作の一つである。方法は大きく分けて、乾式（乾いた試料を篩別ける。）と湿式（湿った試料を篩別ける。）がある。

### （2）方法

#### ① 篩の種類と材質

1. 篩の種類は非常に多く、米、英、独、仏など各国に規格化されたものがあり、日本に於いては日本工業規格（JIS Z8801、1994年）により標準篩が規格されている。JISの場合、細粒標準網篩の目開き（メッシュ）は、5、600 $\mu\text{m}$ ～38 $\mu\text{m}$ 間の30種類、粗粒標準型篩の目開きとしては、101.6mm～6.73mm間の17種類がそれぞれ存在する。また、日本薬局方（第13改正、1996年）では上述の日本工業規格（JIS Z8801）の標準篩のうち、目開きが4.75mm～0.075mm間の7種類のを、医薬品用ふるいとして規定している。

このように、篩別操作はもっぱら規格化されたものを用いて行われるが、マイクロシーブと呼ばれる、50 $\mu\text{m}$ ～3 $\mu\text{m}$ 程度の目開きの篩が用いられることもある。また、目的に応じて自製の篩を用いる場合もある。

2. 材質は、軟鋼、硬鋼、ステンレス鋼、黄銅、ナイロン、絹などが代表的なものである。

#### ② 操作法

1. 篩別は、手あるいは装置によって適当な運動を与えながら行われる。代表的な篩別け法としては、固定篩（グリズリー）、回転篩、旋回篩（Rotex型）、動揺篩、振動篩（Low-head型、共振式、楕円振動式、Ty-Rock型、Ripl-flo型、電熱篩、Ro-Tap振とう器、電磁式振とう器）などが知られる。最も簡単な篩別の方法は、目的とする粒子径が得られる目開きの篩上に試料を供し、手で振動を加え、落下した試料を集めるという方法である。以上の場合、試料としては通常乾燥したものが供される。

2. また、湿った試料や、乾燥していても粒子径が74 $\mu\text{m}$ 以下のものの篩別は、湿式篩別装置（洗い篩別）が、一般的に使用される。

洗い篩別の操作は、試料を網の上に乗せ、ピペットなどで蒸留水、アルコール、その他適当な分散剤を含んだ溶液を、振りかけるようにして均一に注ぎ、十分に洗浄することを基本とする。また、篩としてマイクロシーブ適用の試料には付着、凝集性の強い微粉体が多いため、乾式では音波振動、湿式では超音波が併用されることが多く、

専用の篩別装置が用いられる。

### ③ 利用例

固体の香料を篩別けすることにより、希望する粒子径のものに揃えることが出来る。

香料工業においては、例えば、液状香料をアラビアガム、デキストリン、セルロースなどに吸着させた粉末香料、あるいは液状香料をアラビアガムなどのごとき乳化剤で乳化し、噴霧乾燥により粉末化した粉末香料などの固体香料の粒子径を揃えるのに繁用される。

以上のようにして篩別された香料は、フレグランス、フレーバーなどの調合素材として、その1種類あるいは2種類以上を望む目的に応じて任意に混合して、幅広い香気を有する調合素材として利用される。

### 参考文献

1. 畑 一夫ら編、化学実験法、第1版、1976年7月21日（第10刷）発行（東京化学同人）
2. 化学用語辞典編集委員会編、第三版化学用語辞典、1992年5月16日発行（技報堂出版）
3. 久保輝一郎ら編、粉体 理論と応用、昭和54年5月12日発行（丸善）
4. 赤尾 剛ら著、食品工学基礎講座3、固体・粉体処理、昭和63年12月25日発行（光琳）
5. 藤田重文、東畑平一郎編、化学工学Ⅱ、1967年6月16日（第1版第5刷）発行（東京化学同人）

## 2・3・7 脱金属

### (1) 目的

天然香料、合成香料あるいは調合香料などの香料類には、その製造過程あるいは保存中(例えば、金属製の容器に起因)において、金属類が混入する場合がある。

金属類の混入は、上記香料類の着色、着濁、香気の劣化などの原因になり、また安全性の面からも混入した金属類を取り除く必要がある場合がある。

金属類が混入した上記香料類から金属類を取除く(この項では、便宜上脱金属と呼ぶことにする)方法は、広く化学工業分野で用いられている方法が利用される。

### (2) 方法

脱金属は化学工業に於いて常用される単位操作である蒸留、抽出、再結晶、吸着、濾過、クロマトグラフィー、酸などによる処理、キレート形成、クラウンエーテルの様な大環状ポリエーテル類による包接などの物理・化学的方法の単独あるいは複数の組み合わせによって達成される。

### (3) 香料に利用されている脱金属法

天然香料、合成香料、調合香料などの香料類に混入した金属類は、例えば下記のイオン交換法、酸などによる処理や、金属イオン封鎖剤(配位子)を系内に添加するなど、広く化学工業で用いられている公知の物理・化学的手段が利用されている。

#### ① 改良アラビアガムの製法(特開昭58-183701)

乳化剤であるアラビアガムの性能向上を目的に、アラビアガム中に存在する、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属を、イオン交換法や酸性アルコール処理法によって除去する。

#### ② エチレンジアミン四酢酸塩等の石鹼、食品、工業薬品、医薬品、化粧品などへの添加(大木ら編、化学大辞典、第1版、1994年4月1日第3刷発行<東京化学同人>)。

硬水中のカルシウムやマグネシウムイオンがセッケンと結合して洗浄作用を低下させるのを防ぐため、セッケンに配合される。また、微量金属イオンの触媒作用により、食品、工業薬品、医薬品、化粧品などが空気酸化されるのを防ぐため、安定剤として添加される。

エチレンジアミン四酢酸塩は、金属イオン封鎖剤(=配位子)などとも呼ばれ、同様の作用を示すものとしてはフィチン酸塩、ジヒドロキシエチルグリシン、グルコン酸、クエン酸、酒石酸など数多くの化合物が知られる。

#### ③ 過酸化物の利用

金属を含む系に、過酸化水素水の様な過酸化物の水溶液を加えて振とうし、水層に金属を移行させて除去する。

### (3) 特徴

① 各種香料のうち、鉄をはじめとした金属の作用（例えば、キレート化合物の形成、酸化作用など）により、着色しやすい化合物としては、フェノール類、例えばオイゲノール、イソオイゲノール、サリチル酸アルキルなど、あるいはケト-エノール型の化合物、例えばヒノキチオール、フラネオール（2,5-ジメチル-4-ヒドロキシ-3(2H)-フラン）、ソトロン（3-ヒドロキシ-4,5-ジメチル-2(5H)-フラン）、マルトール（3-ヒドロキシ-2-メチル-4H-ピラン）などが代表的な化合物として挙げられる。

また、極く微量の金属の触媒作用により酸化を受け着色などのトラブルを起こす化合物としては、例えばベンツアルデヒド、シンナミックアルデヒド、シトラール、ペリラアルデヒド、アニスアルデヒドなどのアルデヒド類が挙げられる。

② このような香料化合物を取り扱う場合は、反応過程あるいは容器などからの金属類が混入しないように注意が必要であるが、必要により上述のような脱金属処理を施すことにより、金属の作用を受け易い上述の香料化合物などを含有する天然香料、あるいはこれらを素材とした調合香料の着色、香気の劣化等のトラブルを避けることができる。

③ 法律で定められている香料中の金属の含有限度

香料は、主として化粧品原料や食品添加物として用いられているが、それらの中の金属、特に鉛などの重金属類の含有率について以下のように限度が定められている。

#### <化粧品原料>

化粧品原料基準の一般試験法の中に、重金属試験法、鉛試験法が記載されており、化粧品原料各条には、例えば香料化合物ではサリチル酸フェニルについて、鉛としての含有限度を10ppmと定めている。

#### <食品添加物>

食品衛生法の規定に基づいて、個々の食品添加物の規格基準が設けられている。香料化合物では、例えばエチルバニリン、バニリン、d-ボルネオール、マルトール、d-メントール、メチルβ-ナフチルケトン等について、何れも鉛として10μg/g以下に含有限度が定められている。

#### 参考文献

1. 化学大辞典、7巻、昭和36年10月31日（初版第1刷）発行（共立出版）
2. 坂口武一・上野景平編、金属キレート [I]、昭和42年8月7日（第1版第2刷）発行（南江堂）
3. 第11改正日本薬局方解説書、1986年（廣川書店）
4. ファインケミカル事典編集委員会編、ファインケミカル事典、昭和57年7月29日（第1版第1刷）発行（シーエムシー）

5. 平岡道夫著、クラウン化合物 ―その特性と応用―、1978年4月1日第1刷発行  
(講談社)
6. 厚生省薬務局審査課監修、化粧品原料基準 (第二版)、昭和58年2月1日 (第1  
刷) 発行 (薬事日報社)
7. 厚生省生活衛生局監修、平成10年度版 食品衛生小六法、平成9年8月20日発行  
(新日本法規出版)

## 2・3・8 乳化・可溶化

### (1) 目的

① 一般的に水系と油系のように互いに混合溶解しない二つの液体の一方を微粒子（分散質）として、他方の液体（分散媒）中に安定的な状態で分散させることを乳化（emulsification）といい、こうして得られたものをエマルジョン（emulsion）と呼んでいる。

② 天然香料、合成香料、調合香料などの香料類は、そのほとんどが油溶性であり、そのまま水系の化粧品あるいは飲食品に賦香することが困難なので、なんらかの方法で水溶性にする必要がある。油溶性の香料を水溶性にする方法には、含水アルコールなどの水溶性溶剤に溶解する方法（エッセンスと呼ぶ、「第Ⅱ部 食品用香料」を参照）と乳化剤などを用いて微粒子にし水中に分散させる方法とがあり、後者を乳化香料と呼んでいる。

③ 例えば、化粧品の場合、乳液、クリームなどの油分を水に分散した乳化系製品の他、化粧水やアルコール含量の低い水溶性製品に賦香する場合、乳化香料が使用される。また、食品においても、例えば、果汁飲料、乳酸飲料等の賦香に乳化香料が用いられる。

④ 乳化香料は、物理的方法、化学的方法を用いて上記香料類などの油溶性の香料を乳化したものであるが、エッセンスに比べてマイルドな香りを持つことが多く、水に分散し、香気と特有の白濁を与え、果汁飲料などには匂いと安定した混濁を与える目的で使用され、香料製造の重要な技術のひとつにあげられる。

なお、乳化香料という場合は、cloudy（クラウディ）、base（ベース）、cloudy flavor、emulsion（エマルジョン、エマルジョン）、emulsion base、emulsion flavor等の用語が用いられることが多いが<sup>5)</sup> 厳密に区別されているわけではない。

⑤ 水に対して溶解性の小さい物質が界面活性剤（あるいは乳化剤）の存在により溶解度以上に溶解し、かつ溶液が透明である現象を可溶化（solubilization）といい、可溶化を利用した天然香料、合成香料、調合香料は清澄な化粧水、飲料等への賦香に利用されることが多く、乳化香料と同様、香料製造の重要な技術のひとつである。

以下に乳化・可溶化に関する一般的技術について記載する。これらの技術は香料の乳化・可溶化に利用されるが、具体的な利用例については、「第Ⅱ部 食品用香料」および「第Ⅲ部 化粧品用香料」に述べる。

### (2) 乳化剤・可溶化剤およびその他の添加剤

#### ① 乳化剤、乳化安定剤の主な種類

1. 香料の乳化剤には多くの種類がある。一般的には、イオン性、非イオン性などの界面活性剤（surface active agent, surfactant）や天然ガム類などの保護コロイド物

質が乳化剤、乳化安定剤として用いられる。

2. 界面活性剤は、二相の界面に吸着して界面の性質を著しく変化させる物質であり、一般にそれは分子内の一方に疎水基と他の一方に親水基を持ち、従って疎水性と親水性の両方になじみやすくなっている。この性質を利用して乳化剤、分散剤、可溶化剤などとして使用される。
3. 界面活性剤の疎水基の代表例は、直鎖の炭化水素である。親水基は陰イオン性、陽イオン性、両イオン性及び非イオン性に分類される<sup>7)</sup>。陰イオン性活性基としてカルボキシル基、リン酸基、硫酸基、スルホン酸基など、陽イオン活性基としてアミン、ピリジン、四級アンモニウムなどの塩がある。両性基としてはベタインが代表的である。非イオン性親水基としては、ソルビタン、ショ糖、グリセリン、ポリペプチド、ポリオキシエチルなどがある。乳化剤として用いられる界面活性剤のうち、食品添加物として指定されているものを表-1に、また、化粧品等として主に用いられる界面活性剤を表-2に示す。
4. これらの他に、半極性のホウ酸エステルを親水部原料とする界面活性剤、N-アシルグルタミン酸、N-アシルザルコシン酸、N-アシル-N-メチルタウリン酸などのアミノ酸系界面活性剤、コレステロール胆汁酸、サポニンなどのステロイド系界面活性剤も利用される<sup>17)</sup>。乳化の型としては、水中油型（O/W型）、油中水型（W/O型）の他二重乳化したもの（W/O/W型など）もある。内相と外相の比重を調整し乳化の安定性を図る目的で比重調整剤を用いることも多い。乳化剤選択の指標としては、HLB値が良く用いられる。

表-1 食品添加物として指定されている乳化剤

区分	名称	別名	簡略名又は類別名
別表第2 収載品	プロピレングリコール脂肪酸エステル		プロピレングリコールエステル
	グリセリン脂肪酸エステル		グリセリンエステル
	ソルビタン脂肪酸エステル		ソルビタンエステル
	ステアロイル乳酸カルシウム		ステアロイル乳酸Ca、 ステアシル乳酸Ca
	ショ糖脂肪酸エステル		ショ糖エステル
既存添加物 名簿収載品	エンジュサポニン		サポニン
	オムギ穀皮抽出物		
	キヤヤ抽出物	キヤヤサポニン	サポニン
	酵素処理ダイズサポニン	糖転移ダイズサポニン	ダイズサポニン
	酵素処理レシチン		レシチン
	酵素分解レシチン		レシチン
	植物性ステロール	フィトステロール	ステロール

植物レシチン	レシチン	
スフィンゴ脂質		
ダイズサポニン		サポニン
胆汁末	コール酸、デオキシコール酸	
チャ種子サポニン	ティーシートサポニン	サポニン
動物性ステロール	コレステロール	ステロール
トマト糖脂質	トマト抽出物	
ビートサポニン		サポニン
分別レシチン	レシチン分別物、レシチン	
ユッカフォーム抽出物		ユッカ抽出物、 ユッカフォーム、 ユッカ・フォーム
卵黄レシチン	レシチン	

表-2 化粧品等で用いられる界面活性剤

活性基による分類	界面活性剤
アニオン性 (anionic surfactants)	高級アルコール硫酸エステル塩 硫酸化油(ロート油) 高級脂肪酸エステル <sup>1)</sup> の硫酸エステル塩 高級脂肪酸アルコールアマイト <sup>2)</sup> の硫酸エステル塩 高級アルキルスルホン酸塩 アルキルナフタレンスルホン酸塩 高級脂肪酸エステル <sup>3)</sup> のスルホン酸塩 ジアルキルスルホコハク酸塩 高級アルキルリン酸エステル
非イオン性 (nonionic surfactants)	脂肪アルコールエーテル アルキルアリルエーテル 脂肪酸とポリエチレングリコールのエーテル (脂肪酸：ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、トール油など) ポリオキシエチレンアルキルアマイト <sup>4)</sup> アルコールアマイト <sup>5)</sup> ポリオキシエチレンアルキルアミン アルキルメルカプトタンエーテル ポリオキシエチレンラノリアルコール 多価アルコール脂肪酸エステル (脂肪酸：ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、 その他植物油、多価アルコール：エチレングリコール、 ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、 ソルビトールなど)

高級脂肪酸グリセリンエステル  
 高級脂肪酸ソルビタンエステル  
 その他ショ糖エステル、多価アルコールエステルなど  
 ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル  
 ポリオキシエチレングリセリンモノ脂肪酸エステル  
 ポリオキシエチレンプロピレングリコールモノ脂肪酸エステル  
 ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル

上記の他カation性(cationic surfactants)や両性(ampholytic surfactants)も利用される

② HLB値

HLB値とは、親水基と親油基とからなる両親性物質の相対的割合(Hydrophile-Lipophile Balance)を1~40までの数字で表したものである。親油性最大のHLB値を1、親水性最大のHLB値を40とする。HLB値と水に対する溶解状態は例えば表-3のようになっており、目的に応じて適切なHLB値のものを使用する必要がある。

表-3 HLB値と水に対する溶解状態<sup>8)</sup>

HLB値	水に対する溶解状態
1~4	分散しない
3~6	良く分散しない
6~8	乳状分散となる
8~10	安定な乳状分散液となる
10~13	半透明~透明な分散相となる
13~	透明溶液となる

また、主な脂肪酸エステルのHLB値と消泡、浸潤、洗浄浸透、可溶化、乳化の作用との関係は図-1のようになっている。

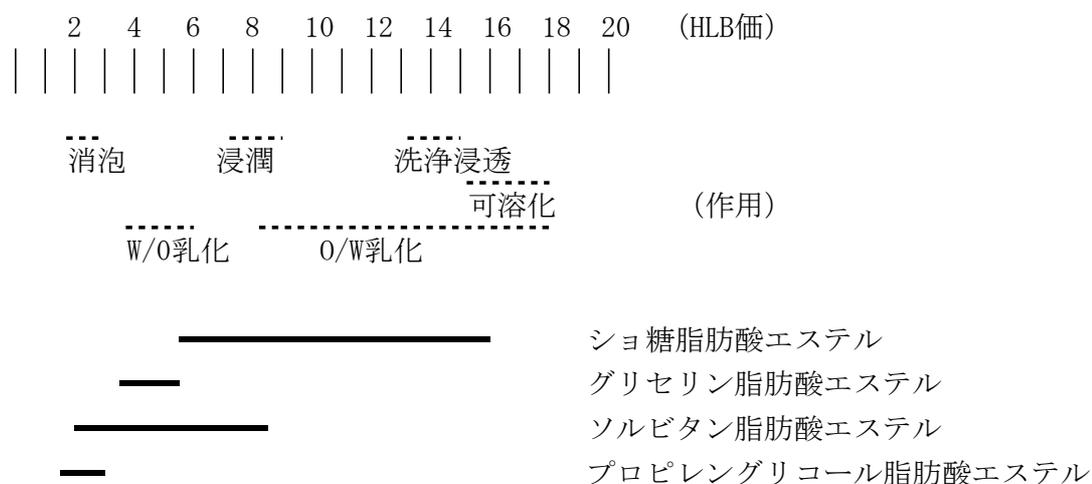


図-1 脂肪酸エステルのHLB値と作用<sup>8)</sup>

また、その他の界面活性剤のHLB値は表－4のようになっている。

表－4 主な界面活性剤のHLB値<sup>8)</sup>

界面活性剤（乳化剤）	商品名	HLB値
ソルビタンモノラウレート	スパン20	8.6
ソルビタンモノパルミテート	スパン40	6.7
ソルビタンモノステアレート	スパン60	4.7
ソルビタントリステアレート	スパン65	2.1
ソルビタンモノオレエート	スパン80	4.3
ソルビタントリオレエート	スパン85	1.8
プロピレングリコールモノステアレート		3.4
グリセリルモノステアレート		3.8
P. O. E. ソルビタンモノラウレート	ツウイン20	16.7
P. O. E. ソルビタンモノパルミテート	ツウイン40	15.6
P. O. E. ソルビタンモノステアレート	ツウイン60	14.9
P. O. E. ソルビタンモノオレエート	ツウイン80	15.0
シヨ糖モノラウレート	リョート-S. E.、LW-1540	16.0
シヨ糖モノパルミテート	P-1570	10.0
シヨ糖モノオレエート	OW-1570	13.0

\*P. O. E. :ポリオキシエチレン

オイル等の種類によって乳化や可溶化に必要なHLB値があるが、例として、表－5に掲げている。透明、懸濁などの目的によって必要なHLB値を持つ乳化剤を使用する必要がある。

表－5 乳化可溶化に必要なHLB値<sup>8)</sup>

油相	O/W型乳化	W/O型乳化	可溶化
オレンジ油	13.0	－	16.5
ペパーミント油	15.6	－	－
ワセリン	16.0	－	－
植物油	7-9	－	－
密蝟	10-16	5	－
ミネラルオイル	10-10.5	4	－
ステアリン酸	17	－	－
アルデヒド (C8, C9, C12)	17.1	－	－

### ③ 添加剤

乳化・可溶化の際には、溶解した時に粘性を高め乳化、分散、懸濁、柔軟、固着、香料保留、保護コロイド形成等の目的に使用されるガム質や高分子化合物などが利用される他、比重調整剤、安定化の為に酸化防止剤、あるいは相乗剤などが添加剤として用い

られることがある<sup>19)</sup>。

a) ガム質

アラビアガム（アカシアガム）、ベンゾインガム、ダンマル樹脂、グァーガム、カラヤガム、トラガントガム、カロブビーンガム（ローカストビーンガム）、クインシード、カンテン、澱粉など。

b) 高分子化合物

カゼイン、ペクチン、デキストリン、エステルガム、メチルセルロース、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース、CMC、ヒドロキシエチルセルロース、プロマルジン、アルギン酸ナトリウム、ゼラチン、ペプチドなど。

c) 比重調整剤

SAIB(Sucrose Acetate Isobutyrate)など。

d) 酸化防止剤

Nordihydroguaiaretic acid(NDGAA)、Butylhydroxyanisol(BHA)、Dibutyl hydroxy toluene(BHT)、アスコルビン酸などの一般的な酸化防止剤を使用できる。

e) 相乗剤（それ自身は酸化防止力はないが、他の酸化防止剤と併用することによりこれを助ける作用を持っているもの）

ケファリン、リン酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、コハク酸など。

(3) 乳化・可溶化方法

香料成分は比重が小さく粘性の低いものが多いので、適切に調製しないと良好なエマルジョンを得ることはできない。エマルジョンを調製するには、乳化剤の性質を利用する物理化学的方法によって予備乳化を行い、さらにホモジナイザーなどを用い機械的に均質で微細な分散系にする方法が一般的に採用されている。

① 乳化剤の性質を利用する方法

a) 反転乳化法（転相乳化法）

この方法は従来から行われているもので、O/W型エマルジョンを作るのに、乳化剤としての界面活性を油相中に溶解しておき(O/Dエマルジョン;Oil-in-surfactant)、そこにゆっくり水相を添加しながら攪拌を行い、連続相を油から水へ逆転する方法で(O/Dエマルジョン→O/Wエマルジョン)、反転乳化法またはAgent-in-oil法ともいわれる。

この方法は、界面活性剤を水中に溶解した場合よりも細かいエマルジョン粒子が得られるので一般に広く用いられている。

b) D相乳化法

反転乳化法は、界面活性剤の選択、HLB値の調整など手間がかかるので、さらに容易なD相乳化法が開発されている。

この方法は、二つのステップからなっていて、第1ステップは水と多価アルコール、例えば、1, 3-ブタンジオールを含んだ界面活性剤（D相）に油をかきまぜながら添加してO/D型をゲル状エマルジョンとして形成させ、第2ステップで、このゲルエマルジョンに水相を添加し、連続相を界面活性剤から水へと変化させてO/W型エマルジョンをつくる方法である。安定なエマルジョンができるHLB値は、反転乳化法では8.2~12.9であるが、D相乳化法では8.2~15.3と親水側で広がっている。

この方法の特徴は、微細な乳化滴をもつO/W型エマルジョンを得ることのできる界面活性剤のHLB値の幅を広げることができ、エマルジョンをつくりやすくする利点がある。

#### C) PIT 乳化法 (HLB温度乳化法)

この方法は、非イオン界面活性剤のHLB値が温度によって変化し、温度が上がると親水性から親油性に変わる（phase inversion temperature, 転相温度）ことを利用したものである。例えば、シクロヘキササン/水系でポリオキシエチレンノニルフェノールを用いた場合、転相温度（72℃）付近より低い温度側では、O/W型エマルジョンが高温側ではW/O型エマルジョンが得られる。そして、この転相温度領域では油相、界面活性剤相、水相の3相領域が生成しその界面張力は最低となる。

従って、この温度付近で乳化を行うと非常に微細なエマルジョンが形成されが、この微細なエマルジョン粒子も時間経過によって不安定になるので急冷が必要である。

#### D) ゲル乳化法

この方法は、アミノ酸またはそれらの塩の水溶液を化学構造上一定の条件を有する親油性界面活性剤中に混合していくと、外相に界面活性剤、内相にアミノ酸またはこれらの塩の水溶液を内包したゲル状のものが生成する。このゲルを油相中に分散させ、ついで、この中に水相を加えて乳化すると、広範囲にわたって水を含む特徴のある安定なエマルジョンが得られる。

この方法においてゲルの安定性のよいものほどW/O型エマルジョンの安定性もよいことが認められている。

#### E) マイクロエマルジョン法

非イオン界面活性剤-油-水系の可溶化限界濃度以下の不安定な二相領域でも界面活性剤や油の選択によって長時間安定なマイクロエマルジョンとなる。C<sub>12</sub>のような炭素数が小さい油では数時間で粒子径が増大するが、C<sub>16</sub>以上の油や流動パラフィン、スクアランなどでは、数週間から半年以上安定であることが確かめられている<sup>23)</sup>。

### ② 機械的乳化・可溶化方法

乳化も可溶化も方法としては同様である。外観的には、一般的に次のようになっている<sup>4)</sup>。

---

表6 粒子の大きさと外観

---

1 $\mu$ 以上	乳白色
1~0.1 $\mu$	青白色
0.1~0.05 $\mu$	灰色半透明
0.05 $\mu$ 以下	透明（可溶化状態）

a) 乳化の方法としては、分散型乳化法として、一般的にはコロイドミルやアジター、ホモミキサー（ホモジナイザー）などを併設した真空乳化機がよく利用されている。コロイドミルは剪断力と遠心力により粒子を摩砕する方法であるが、外部冷却が必要なことがある。一般的には高粘度液の製造に適している。ホモジナイザーは、剪断作用、キャビテーション、衝撃作用を利用したものであるが、コロイドミルに比べ微小で均一なエマルションが得られ、また、温度上昇も5~15°Cと少ない。一般的には、低粘度液の製造に利用される。ホモミキサーなどで乳化した後、熱交換機等で急速に室温まで冷却する乳化機等が工夫されている。機械的には、電気乳化法、超音波乳化法、連続乳化法等が知られている<sup>10)</sup>。

#### b) 超音波乳化法

超音波発生機構としては磁気ひずみ効果や機械的效果を利用したものが多く、後者は、液体のジェット噴流がブレードに衝突し共鳴振動により超音波を発生するものである。超音波乳化は界面攪乱やキャビテーションによるといわれている<sup>18)</sup>。

#### c) 膜を利用する方法

従来の分散型乳化法では例えば高圧ホモジナイザーを用いれば数ミクロン以下の微小粒径のエマルションを調整することはできたが、任意の粒径範囲で粒径のそろった単分散的なエマルションはできなかった。これを可能にしたのが膜乳化法である。膜乳化法とは、多孔質膜の細孔に分散相液体を通して微小液滴化して連続相中に分散させることによりエマルションを得る方法であり、分散相液体を直接多孔質膜に圧入し連続相中に分散させる方法と、予備乳化で調節した粒径の粗いエマルションを多孔質膜を通して膜乳化を行う方法の2つが提案されている<sup>14)</sup>。膜乳化に利用される膜としては、親水性のガラス膜<sup>15)</sup>が用いられているほか、親水性または疎水性のPTFE (polytetrafluoroethylene) などの有機系の膜も利用され<sup>16)</sup>、W/O, O/Wのいずれにも応用が可能である。膜乳化は、例えば、高水分ファットスプレッドや単分散微粒子材料の製造, DDS (ドラッグデリバリーシステム) など医薬品への応用等が行われている<sup>14)</sup>。

### (4) 乳化香料の処方例<sup>4)</sup>

#### ① 一般的な処方例

香料油	10~20%	
乳化剤	10~20%	主にアラビアガム
乳化安定剤	5~25%	グリセリンなど
着色料	0~4%	タール系色素、ベータカロチン
水	40~60%	

② オレンジ／フレーバー<sup>6)</sup>

a) 内部相液 (オレンジ・ベース)		b) 外部相液	
オレンジ油	60g	水あめ	20g
比重調整剤	40g	アラビアガム	15g
		グリセリン	5g
		黄色色素	3g
		水	57g

a), b)を1 : 5の割合で配合乳化し、ホモジナイザー (均質機) を通して仕上げる。

(5) 特徴

① 香料を乳化するためには、付香する対象の物性に良くあった方法を選択する必要がある。O/W型、W/O型、W/O/W型などの選択の他、活性剤が非イオン性、陽イオン性、陰イオン性、両性のいずれが有利であるか、また、その活性剤のHLB価も考慮する必要がある。これらいろいろな活性剤の種類や濃度を組み合わせて目的に合った乳化を行うことができる。乳化香料ではフレーバリングオイルがいわば保護膜で覆われている形になっており、一般的に耐熱性や保存性にも優れている。しかし、乳化の保持時間はいろいろな条件により変化し、乳化安定剤、比重調整剤、酸化防止剤等の併用により、より目的に適した乳化香料を調製する事ができる。膜を用いる新しい乳化方法も開発されており、空気等との接触を嫌う成分の乳化にも利用できる。この場合にも乳化剤との併用が安定化のために利用される。

② エマルションの安定性が失われる過程は、1. クリーミング (油と水の密度差によって分離し、軽い油滴が上層に移る現象)、2. 凝集 (エマルションの表面は一般的に帯電していて、粒子表面に吸着したイオン性界面活性剤の解離、イオンの吸着、あるいは粒子と分散剤との間の誘電率の大きな差によって生ずる)、3. 合一 (凝集したエマルション粒子は、そのうち界面膜が破れ、粒子同士が融合する現象) の三つのプロセスであるといわれている。

エマルションの安定化の方法としては、以下のことを考慮する必要がある。

1. 乳化粒子を細かくする (クリーミングの防止)。乳化方法および攪拌機の工夫が必要。
2. 両液相間の比重差をできるだけ小さくする (クリーミングの防止)。
3. 連続相の粘度 (O/Wエマルションの場合は水相) を高くする (クリーミングの防止) 増粘剤などを利用する。
4. 粒子界面に広がりのある電気二重相を作る (凝集の防止)。乳化剤の選択、イオン強度の調節が大事。
5. 粒子表面の吸着相が機械的強靱性を持つようにする (合一の防止)。乳化剤の選択が大事。

#### 参考文献

1. 赤星亮一、香料の化学、大日本図書、1983、p. 230
2. 日本香料工業会編、食品香料ハンドブック、食品化学新聞社、1990、p. 10
3. 印藤元一、香料の実際知識（第2版）、東洋経済新報社、1985、p. 239
4. 塩野香料、179、1967
5. 三栄ニュース、135、17-22、1975
6. 香料化学総覧II、広川書店、p. 1470-1471、昭和43年1月15日発行
7. 最新化粧品化学（増補版）、広川書店、p. 165、昭和45年4月15日発行
8. 香料、122、55-64、1978
9. 化粧品製剤学、フレグランスジャーナル社、1983年1月10日発行
10. フレグランスジャーナル、11(5)50-54、1983
11. J. Soc. Cosmet. Chem., 26, 121, 1975
12. 油化学、17、133、1968
13. 11th International IFSCC Congress Venezia-Lido, 1980
14. 化学と工業、72(6)、238-242、1998
15. 乳化・可溶化の技術、工学図書、1989
16. Developments in Food Engineering. Part I., Blackie Academic & Professional, p. 167, 1994
17. フレグランスジャーナル、11(5)55-72、1983
18. 化学工学協会編、食品化学工学、楨書店、1980年9月15日発行
19. 最新化粧品化学（増補版）、広川書店、p. 168、昭和45年4月15日発行
20. 最新化粧品化学（増補版）、広川書店、p. 78、昭和45年4月15日発行
21. フレグランスジャーナル、17(14)7~13(1989)
22. フードケミカル、7(11)39~45(1991)
23. フレグランスジャーナル、26(8)11~20(1998)

## 2・3・9 粉末・造粒・混和

### (1) 目的

天然香料、合成香料、調合香料などは、その大半が油溶性であり、使用目的により乳化香料、あるいは水溶性香料が使用されるが、さらに上記香料類の保存性、安定性、即溶性の付与など製品への混和性の向上等様々な目的のために粉末・造粒化した粉末香料が使用されている。

古くは、生薬の粉末が、香料や医薬品として用いられてきた。日本古来のにおい袋なども良く知られている。現在では、乳糖、ブドウ糖のごとき吸湿性の少ない糖類や可溶性デンプンと混和して粉末化する方法や、油性香料を天然ガム類などを用いて乳化した物を噴霧乾燥（スプレードライ）して得られる粉末状香料を始め多くの種類の粉末化が知られている。

これら粉末・造粒化された粉末香料は、保存性、安定性などに優れ、取り扱い、輸送が容易であり、粉末系食品類への利用が容易であるなどの特徴を有し、例えば歯磨き粉、チューインガム、粉末ジュース、粉末スープ、インスタント食品、魚肉・畜肉加工品、焼き菓子などの賦香に用いられ、粉末・造粒技術は香料製造の重要な技術のひとつである。

なお、ここでは粉末・造粒・混和の一般的技術特性程度の範囲にとどめ、より具体的な方法、使用例などについては「第Ⅱ部 食品用香料」および「第Ⅲ部 化粧品用香料」に記載した。

### (2) 粉末化の方法

#### ① 粉碎型粉末香料

最も古典的な粉末香料で香辛料、芳香性生薬、香木、草根木皮、葉、種実などを乾燥した後、粉末化したもので、動物性のものもある。また、室温で固体の香料を粉末化することもある。

粉末化には、衝撃力、せん断力、摩擦力などを利用したハンマー型、回転刃型、円盤型ミル、高速回転気流型、ロール回転型、湿式高速回転型、つき臼型、ひき臼型、らい潰型などがあり、粒径や用途の目的に応じて使用される。最近では、凍結粉碎も良く用いられるが、これは素材の熱や酸素による変質を防止でき、常温で粉碎が困難な植物なども粉碎できるなどの特徴がある<sup>8)</sup>。

これらに用いられる天然素材としては、例えばオリス根、ビャクダン、ニクズク、ケイヒ、オールスパイス、カプシカム(red pepper)、ペパー、ターメリック、ジンジャー、マスタード、サンショウ、ワサビ、ホップ、バニラ、トンカ豆、人參、甘草、キャラウェイ、ペパーミントなどがある。

得られた粉末香料は、単独又は調合して用いられる他、匂いの強調、保香、調香等のために精油等を加えることもある。シンプルな粉末香料としてスープ類を中心に広く利用されているが、以下の欠点がある。

1. 香気香味成分が露出しているので変質し易い。
2. 繊維質など、香料以外の成分が多い。

3. 産地、天候などによる品質のばらつきがある。
4. 殺菌が困難なため微生物的注意が必要である。

<処方例>

1. におい袋1<sup>4)</sup>

沈・・・・・・・・・・	8両2分	白檀・・・・・・・・・・	2分3朱
占唐・・・・・・・・・・	1両3朱	丁香・・・・・・・・・・	2両2分
甲香・・・・・・・・・・	3両1分	麝香・・・・・・・・・・	2分
甘松香・・・・・・・・・・	1分	薫陸・・・・・・・・・・	1分

2. におい袋2

オリス根・・・・・・・・	40%	メチロン・・・・・・・・	3%
ビャクダン・・・・・・・・	30%	薑葉アブソリュート・・	0.1%
シダーウッド油・・	20%	ヘリオトロン・・	1%
ベチバー油・・	3%	人造ジヤスミン・・	0.3%
シムアンソクコウ・・	2%	アンブレットジヤコウ・・	0.6%

3. ウスターソース

クローブ	4%
ナツメグ	5%
シナモン	20%
タイム	5%
セージ	5%
ローレル	10%
赤唐辛子	16%
ガーリック	1%
オニオン	30%

4. ラーメンスープ

オニオン	0.60部
ガーリック	0.05部
ペッパー	0.37部
その他添加物	

5. ラーメンスープ

ガーリック	0.1部
オニオン	0.1
ペッパー	0.02
ジンジャー	0.1
その他添加物	

6. プレスハム

ペッパー	200部
カルダモン	20
ナツメグ	20
メース	20
オニオン	50
<hr/>	
	310部

7. ソーセージ

ペッパー	250部
オールスパイス	30
ジンジャー	70
オニオン	100
コリアンダー	30
ナツメグ	30
<hr/>	
	505部

上記処方例3～7(参考文献；フレーバリングの技術、昭和48年8月1日 食品資材研究会発行；食品調味・配合例集、昭和54年5月1日 工学図書(株)発行)

## ② 吸着型粉末香料

精油、オレオレジン、油状の調合香料などを糖類（例；精製白糖、乳糖など）、セルロース、デキストリン、澱粉類、塩類（例；食塩、多孔性炭酸カルシウムなど）、二酸化ケイ素などの賦形剤と混合し、その表面に吸着分散させた粉末ないし顆粒状の粉末香料である。

求められる粉体の物性、用途適性により上記賦形剤の1種又は2種以上を適宜に選択して使用される（例えば、糖類は、種類によって香料成分の吸着量に差があるので目的によって担体の選択が必要である）。

吸着型の粉末香料は、表面積が大きいいため、上記香料類の香り立ちはよいが空気、光などの外的要因を受けやすく、香気香味の劣化が早い欠点がある。

## ③ ロッキング型粉末香料

1. 微少領域理論と、糖類の結晶化を応用したもので、例えばショ糖、乳糖、マルトース、マルトデキストリンなどの各種糖質の単独あるいは2種以上配合して所要量の水を添加後、加熱しながら溶解させて糖濃度を調整した糖溶液、あるいは糖とタンパク質の混合溶液（糖マトリックスと内包する油性香料とは親油性がないので、親油性を高め保香率を向上させるためにタンパク質を併用する）に、香料を添加して均一に攪拌した後、乾燥すると糖マトリックス内に香料が封じ込められ（ロッキング）、安定化された粉末香料がえられる。

噴霧乾燥する場合の糖濃度は、一般的には30～50%程度の範囲であるが、糖の種類と濃度変化によって保香率は相乗的に増加する場合があるので、濃度の設定と糖液の調整は保香操作の重要な要素になる。

2. ロッキング操作は、糖溶液を攪拌しながら香料類を徐々に添加しながら行われるが、必要により乳化剤を用いることもできる。最初は糖液の表面に香気成分が露出しているが、攪拌につれ糖マトリックス内に入りロッキングが進行する。

糖濃度が非常に高い糖液の場合は、粘度が高いため100℃付近の高温で香料を混合する必要があり、高温による香気成分の変質、逸失に注意が必要である。

3. 乾燥は香気成分を変化させずに保持率を高める方法が必要である。一般的な噴霧乾燥は大量生産が可能である利点があるが、高品質のものを望む場合は熱影響の少ない、例えば50℃以下の温度で真空乾燥する方法、あるいは真空発泡乾燥法などが採用される。

このようにして得られる粉末香料は、糖が形成した微少領域に香料成分が内包されているため、揮散や空気酸化などに対する安定性に優れているが、製造時に熱がかかるので低沸点成分は揮発し易い欠点がある。

## ④ 噴霧乾燥型（スプレードライ型）粉末香料

デキストリン、澱粉類、アラビアガムなど天然ガム質、ゼラチン、カゼインなどのタ

ンパク質などの水溶液に油溶性の天然精油、オレオレジン、調合香料などの香料を混合した後、乳化機を用いてホモジナイズし、賦形剤溶液中に香料が均一に乳化分散したO/W型エマルジョンを調製する。このエマルジョンを熱風の流れる乾燥室中（噴霧乾燥機；スプレードライヤー）に圧力または遠心力を利用して液滴を噴霧することによって微粒化し、短時間に水分を蒸発させ乾燥粉末化するものである。

粉末香料製造時のポイントを以下に列挙する。

#### 1. 乾燥・冷却

高温の熱風との接触による表面皮膜の瞬時形成、水分の優先的蒸発および香料成分保持のために、液滴をできるだけ短時間に乾燥し冷却する必要がある。装置的には並流型（熱風と噴霧液滴が同方向）がよいとされている。

#### 2. 賦形剤の選択と組み合わせ

賦形剤として上述の素材（アラビアガムなどの天然ガム質、デキストリン、澱粉類、ゼラチン、カゼインなどのタンパク質など）が使用されるが、一般的には乳化力のあるアラビアガム、溶解性が高く、呈味上くせのないデキストリン類、少糖類が良く使用される。アラビアガムは単独で使用されるが、他の賦形剤と併用することもしばしば行われる。

また、デキストリン、糖類は種類が多く香料成分、用途目的に合った賦形剤の選択が重要であり、賦形剤の選択と組み合わせは粉末香料を製造する際の重要な鍵となる。

#### 3. 乳化

乳化が十分なほど香料成分の保持率は高く、出来上がった粉末香料の経日安定性も高い。実際の粉末香料の安定化には微粒化による表面積の増加、賦形剤の選択、噴霧乾燥条件の選択、香料成分の発現の適正、ミクロ的に見た粒子内におけるオイルの存在状態など総合的な判断が必要である。

乳化力のある素材としては、例えばアラビアガム、化工澱粉、ゼラチン、カゼインナトリウム、小麦および大豆蛋白、レシチン、キラヤサポニン、合成乳化剤などがあげられる。

なお、乳化に関しては（2・3・8 乳化・可溶化）の項を参照。

#### 4. 液滴の微粒化

液滴の微粒化には、圧力、二流体ノズル、噴盤（ディスク）形式があり、内容成分により様々な物性を示す噴霧原液への対応には、噴盤（ディスク）の径や回転数を変化させることが容易な噴盤（ディスク）形式が良いとされている。

#### 5. 香料成分の保持

香料成分の保持には、その構成香料成分固有の蒸気圧、水に対する相対揮発度が基本的要因になる。さらに、賦形剤の濃度と種類、乾燥熱風の温度と湿度、乾燥液滴の温度と粒径、香料成分の溶剤の種類などの要因が影響する。

一般的には、賦形剤の濃度、熱風温度と液滴温度、溶剤の沸点は高い方が、また熱風の相対湿度は低い方が香料成分の保持率は高いといわれている。

乾燥室温が高すぎると、乾燥液滴の被覆形成と水分蒸発速度とがアンバランスになったり、水分や香料成分の蒸発が急激すぎると粒子がピンポン玉状やバースト状態になり、嵩比重が低く、壊れ易い内容成分が露出した粉末になり商品価値の低い粉末香料になってしまうので注意が必要である。

一般的には、送風温度が150～200℃、出口温度が80～120℃程度の範囲であるといわれている。またこのとき乾燥液滴の温度は出口温度より35～40℃程度低い方がよいとされている。

モデル実験による噴霧乾燥における香気成分の保持率に影響する因子（表－1）と噴霧乾燥における香気成分の保持率に影響する因子（表－2）を以下に示す。

（参考文献；MOL,28(10), 55(1991)）

表－1

固形分濃度(%)	保持率(%)
20	4 温度(100℃)
30	16
40	35
50	58
55	68
乾燥温度 (℃)	
75	22 初期の液滴の温度(20℃)
80	25
100	35
120	41
125	43
140	45
乾燥空気の 相対湿度(Kg/Kg)	
0	56 乾燥空気(100℃)
0.03	35
0.06	23

表－2

固形分濃度(%)	液滴の温度(%)	保持率(%)
40	20	35 乾燥温度(100℃)
40	80	42
55	20	67
55	80	79

液滴の径 ( $\mu\text{m}$ )	保持率 (%)
10	40 乾燥温度 (100°C)
25	43
100	53

#### ⑤ 包接型粉末香料

包接は吸着とは異なり、担体の分子内の3次構造的な空隙に香料成分を保持することが特徴であり、スプレードライ型などの粉末香料が外的圧力により粒子が壊れることがあるのに対し、包接品は壊れにくい特徴がある。

包接型粉末香料の担体としては、サイクロデキストリンがよく使用される。包接される物質と、サイクロデキストリンの間には弱い分子間相互作用があり、この強弱が香料成分の性質によって異なる。従って、多成分系からなる調合香料、天然精油などは注意が必要である。

なお、サイクロデキストリンによる包接香料については、「2・3・12 包接」の項を参照。

#### ⑥ マイクロカプセル型粉末香料

マイクロカプセルは、芯物質（香料）を皮膜剤で包んだ形態のもので、一種の粉末香料としてとらえることもできる。

方法としては、ゼラチン、アラビアガムなどによる相分離（コアセルベーション）を利用した方法や、ペクチンやアルギン酸、ゼラチンなどをオリフィスを用いて凝固液中に滴下してマイクロカプセルを形成させる方法などがある。

マイクロカプセルについても、「2・3・13 マイクロカプセル」の項参照。

#### ⑦ 固化粉碎型粉末香料

デキストリンと多価アルコールと固形油脂とで香料成分を混合均一化後、固化させ所望の粒子の大きさに粉碎する方法や、無水結晶マルトースを用い、香料成分を混合吸着させた後、水または多価アルコールを添加し固化させた後、同様に粉碎する方法などが知られている。

#### ⑧ 凍結型粉末香料

粉末香料は、上述の噴霧乾燥型粉末香料が一般的であるが、製造時熱風による加熱を受けるため、低沸点の香料成分が揮散し易く粉体中に100%保持されてはいない。

凍結乾燥は対象品の水分を凍結させ、0.1~0.01torr程度の減圧下、水分を昇華させることによって乾燥するものである。香料成分の粉末中での保持に関する考え方は、噴霧乾燥と同じとされており、噴霧乾燥が瞬間的であるのに対し、凍結乾燥は穏やかな乾燥である。また、前者は香料成分をコーティングしているのに対し、後者ではそのマト

リックス中に分散しているものである。

⑨ 薄膜乾燥型粉末香料

デキストリン、天然ガム、糖類の溶液中に香料を分散させ薄膜乾燥機で減圧下乾燥し粉末化する。

⑩ 二重被覆型粉末香料

上述のように、粒状・粉状の粉末香料はその殆どが単層被膜されたものであるが、さらに保香性の改善された二重被膜型の粉末香料を製造する方法も知られている。例えば、以下のような方法がある。

1. 天然精油類、エキス類、調合香料などの油溶性物質あるいは粉末状の香料を核物質 (O) として、水溶性物質のアラビアガム、ゼラチン (W) などの水溶液に乳化分散せしめ、O/W型乳化を形成し、融点40～85°Cの溶融した動植物硬化油・脂肪類・ワックス・樹脂(O<sup>1</sup>)などに乳化分散し、O/W/O<sup>1</sup>型の複合エマルジョンを形成させた後、噴霧乾燥して製造する方法（日本食品工業学会誌、21(11)17～20(1974)）。
2. 第1段階において、油溶性の香料をアラビアガムのごとき天然ガム類溶液またはデキストリンのごとき加工でん粉溶液と乳化し、これを噴霧乾燥して粉末香料を得、第2段階において、この粉末香料を室温で固体状の動植物硬化油あるいは合成油脂と溶融混和した後噴霧乾燥して製造する方法（特公昭45-12600）。
3. 食品用調合香料を高揮発性成分および加熱酸化を受けやすい成分に富む部分とに2分割し、前者を環状デキストリンと包接化合物を形成せしめ、この包接化合物を含有させた常温で固体の動植物性硬化油脂でコーティングする食品用調合香料製剤の製法（特開昭56-92755）。
4. 油脂類、ロウ類、樹脂類のうち1種または2種以上と粉末天然香辛料またはそれらの抽出物などのフレーバー素材の1種または2種以上とを混合して得られた混合物をその凝固温度と溶融温度との間に温度制御し、一方グルテン、アラビアガム、デキストリンなどの水溶性被膜剤の1種または2種以上の水溶液と前記と同一または異なったフレーバー素材とを適宜乳化、分散させてO/W型乳濁物を調製してこれを前記と同じ度条件に制御し、次いで該乳濁物と前記混合物とを同一温度条件下で分散、乳化させた後、噴霧乾燥して製造する方法(特公昭53-41463)。
5. 香気成分を、硬化油、ワックスに非相溶性の被覆形成物質で粉末化した後、該粉末を溶融状態の硬化油、ワックスに分散し、凍結粉碎して、香料の揮散、変質を防止し、持続性に優れた賦香用組成物を得る（特開昭60-92209）。

⑪ その他の粉末香料

上記の他、芯物質（上述の粉末香料、あるいは上記以外の一般的に常温で粉状体の香料）を、油脂類、動植物硬化油脂類、脂肪酸モノグリセリド類などを被覆剤として、両

者を接触・衝突させ、芯物質の表面に被覆させる方法、あるいは高分子物質、無機物などでコーティングした粉末あるいは粒状の香料が知られている。

さらに、「2・3・3 吸着・脱着」に記載の多孔性吸着剤に香料類を吸着させた粒状または粉状の香料も知られている(主として芳香・消臭剤に使用される)。

### (3) 造粒方法

造粒の目的としては主として即溶性の付与や外観を良くすることにある。造粒法は、粉末を凝集させて所望の大きさにするsize enlargement方式と原料を大きな塊状に固めてから解砕して所望の大きさにするsize reduction方式に大別できる。size enlargement方式としては、湿式造粒法(Wet Granulation)として攪拌造粒、転動造粒、流動造粒、押し出し造粒などがあり、乾式型造粒法(Dry Granulation)としては、圧縮造粒などがある。また、size reduction方式としては、解砕造粒方法がある。一般にはsize enlargement方式が良く用いられるが熱による変化を防ぐため冷却固化や凍結乾燥して解砕する場合はsize reduction方式も用いられる。

乾燥造粒法では、一般に水平に金属ローラを並べて面と面を回転させるか、バネ加重または流体ピストンによるものが多い。

湿式造粒法は広く行われているが、水で成分を混合し、篩を通して湿った材料を圧縮し溶剤を固着化する。乾燥後、材料は要求される乾燥粒子の大きさにように第2の篩に通される。回転ドラム、ボール型、焼き釜、ディッシュ型などの装置の中でかき混ぜ造粒する方法も良く知られている。流体ベット法(Fluidised Beds)では、例えば上から造粒液を液体ベットへ噴霧し、下から熱風を送り込み、乾燥させるものである<sup>11)</sup>。

これらの方法により香料を造粒する際、粉末化を先に行う必要がある場合には、(2)で述べた種々の粉末香料を目的に応じて使用すればよい。

### (4) 混和・捏和方法

のり状香料、錠剤化香料、練香などの形態も利用されることがある。のり状香料(paste perfume, paste flavor)は香料をグリセリン、砂糖、シロップなどと混和したのり状製品である。錠剤香料(香錠: tablet perfume, tablet flavor)も粉末賦形剤を用い成形すればよい<sup>4, 5)</sup>。また、固形パラフィンを溶融して香料を加え型に注入して錠剤とする方法も利用される。練香は、精製脱臭した豚脂、牛脂、ミツロウ、固形パラフィン、ワセリンなどを基材として用い、これらを単独あるいは2, 3種配合し加熱溶融したのち、香料を加え混融させ、練りながら冷却させ容器につめて製造される<sup>4)</sup>。

捏和(混練)機としては、双腕型(ニーダー)、スクリュウ押出型(エクストルーダー)、ロール型、播潰機、掻取り式熱交換型、クッキングミキサー、カッティングミキサーなどがある。

<処方例> バニラ・ペースト

バニリン・・・50g

グリセリン・・・100g

混和して徐々に加熱し、バニリンが完全に溶けたとき水冷して攪拌する。

#### バニラタブレット

バニリン・・・14.90%

クマリン・・・2.12%

乳糖・・・72.98%

コーンスターチ・・・10.00%

#### アンバータブレット

ムスクタブレット・・・20%

アセトアニリド・・・80%

#### (5) 特徴

油溶性香料の粉末化には、香料成分を均一に分散させ粉末としての形態を維持し、かつ適度な流動性をもった使用目的に合致した粉末香料とするために、担体（賦形剤）を用いる必要がある。この場合、賦形剤の選択にあたっては以下の条件が要求される。

- ① 安価で入手し易いこと
- ② 可能なかぎり無味無臭であること
- ③ 香料成分の保持機能があること
- ④ 経日的に安定であり、他の成分に対して物理・化学的に安定であること

さらに、噴霧乾燥型粉末香料などの場合は以下の条件が要求される。

- ⑤ フィルム形成性がよいこと
- ⑥ 乳化安定性があること
- ⑦ 必要濃度における粘度が低いこと
- ⑧ 粉末香料を配合した飲食品を食したとき、食品中から香料成分が適度に揮散すること

また、粉末香料の主体をなす噴霧乾燥型粉末香料は、霧状に拡散した微粒子が熱風で乾燥する瞬間に表面が乳化安定剤の被膜でコーティングされているので、香料成分の揮発、酸化が防止され経時的に安定である。この方法による粉末香料の特徴は、次のようにまとめられる<sup>7)</sup>。

- ① 液体香料に比べて保存し易い。
- ② 空気にふれて酸化したり蒸発したりすることが少ない。
- ③ 熱に対して安定である。
- ④ 包装が容易である。
- ⑤ 長期間の保存に耐える。
- ⑥ 使用が簡単となり均等に製品に混和できる。
- ⑦ 香料に味等を持たせることが容易である。

また、造粒方法による利点としては、即溶性の向上、吸湿固結性の改善、品質劣化抑制、成分の偏析防止などがあげられ、例えば食品分野では、調味料、スープ、粉乳、コーヒー、ジュース、菓子に広く用いられている<sup>8)</sup>。フレーバーの官能特性は、一般に熱に対し敏感でありそのため低温で処理することが望ましいことが多い。通常造粒において熱が加わるのは乾燥工程であるから、特に熱に敏感なものは乾燥を必要としない乾式圧縮成形法、凍結乾燥、真空乾燥などの工程を経た後解砕造粒法などを用いればよい<sup>8)</sup>。

#### 参考文献

1. 赤星亮一、香料の化学、大日本図書、1983、p. 230
2. 日本香料工業会編、食品香料ハンドブック、食品化学新聞社、1990、p. 10
3. 印藤元一、香料の実際知識（第2版）、東洋経済新報社、1985、p. 239
4. 奥田治他編、最新香粧品化学（増補版）、廣川書店、1970年4月15日発行
5. 奥田治、香料化学総覧(II)、廣川書店、1968年1月15日発行
6. 香料、6、10-11、1949
7. 井川喜富、San-Ei News、107、1958
8. 化学工学協会編、食品化学工学、槇書店、1980年9月15日発行
9. New Food Industry 29(12)14~17 (1987)
10. New Food Industry 34(8)17~24(1992)
11. 食品工業、13(6)102~109(1970)

## 2・3・10 乾燥

### (1) 目的

乾燥とは、基本的には試料中に混在する水を除く操作のことであるが、広義には試料中に混在する有機溶媒を除去する操作も乾燥に含める場合がある。各種香料中の水分や溶媒を除去する手段として種々の乾燥方法が知られているが、特に香料工業独特の方法がある訳ではなく、有機工業化学の分野で一般的な公知の方法が用いられる。

### (2) 方法

#### ① 乾燥装置を用いる方法

物質の乾燥を目的に数々の装置が発案されているが、全てを列挙することは不可能である。以下に具体的な乾燥装置の例とその特徴を列挙する。これらは一部を除き、主として固体の物質の乾燥に多用される装置である。

#### 1. 回分式箱形通風乾燥装置

試料を箱に広げ、熱風が表面をなめる様に送る。乾燥効率は低い。

#### 2. トンネル型乾燥機

試料を棚段に入れて、トンネル内を車に乗せて移動させる。加温空気で乾燥。大量処理に適する。

#### 3. バンド型乾燥機

トンネル型で用いられる車の代わりに、バンドを用いるもの。性能的にはトンネル型と殆ど変わらない。

#### 4. 回転式通風乾燥装置

乾燥用の円筒をゆるく傾斜させて回転し、この円筒内を試料が連続的に一端から他端へ乾燥されながら進む。常に試料の新しい面が円筒の壁から熱を受けると同時に、熱風との接触面積も大となり、非常に効率が良い。

#### 5. 通気乾燥装置

貫流乾燥、透気乾燥とも呼ばれ、被乾燥試料を充填層にして、その空隙に加熱空気を通過させて乾燥する方法。乾燥速度が速い。

#### 6. 気流乾燥装置

熱風中で粒子を分散させて、並流に送りながら乾燥する方法。乾燥効率は高い。

#### 7. 流動乾燥装置

被乾燥試料よりも大きな孔径を有する多孔板を20～30mmの間隔で塔内に入れ、上方より試料を供給し、下方より熱風を向流させ、多孔板上に流動層を形成させるもの。

#### 8. 赤外線乾燥装置

赤外線の輻射熱を利用して乾燥する方法。乾燥速度が速い。

#### 9. 高周波乾燥装置

試料を5～50MC.の高周波、高電圧の電場に置くと、内部に均一な発熱が起こる

ことを利用した乾燥方法。乾燥時間が短い。

#### 10. 凍結乾燥装置

熱に対して不安定な物質や、非常に水分含有率が高い試料に適用。試料を凍結させ、高真空中で昇華により脱水乾燥する方法。コーヒー、野菜の乾燥などに多用される。

#### 11. 噴霧乾燥装置

液体状あるいは溶解などの方法により流動性を与えた試料を、ホモジナイザー等により30～500 $\mu$ の径に微粒化し、加熱気流中に加圧ノズルや、遠心噴霧盤等を用いて微粒子として飛沫乾燥させる方法。多くの場合、得られる製品は中空となる。試料は熱変性を受けにくい。香料、食品、医薬品、洗剤、ミルク、ゼラチン、染料等に応用される。

### ② 特定の装置・器具を用いない方法

#### 1. 固体物質の乾燥

固体を乾燥するにはそれを湿らせている水などを蒸発させて除去する。その為に加熱して蒸気圧を高め、水蒸気をそのまま除去したり、酸化アルミニウムのような吸着剤によって水分を除くような物理的方法と、五酸化リンや塩化カルシウムの様に化学的に化合させて除去する化学的方法とがある。

固体を乾燥することは、固体の表面からそれを湿らせている液体の水や溶媒を蒸発させてしまうことである。この蒸発を促すためには、その蒸気を速やかに除いてやらなければならない。水の場合、気体を適当に冷却した凝縮面に十分に接触させることによって、十分に乾燥することが出来る。また、加圧によっても水分を減らすことが出来る。

例えば、20℃における気体は1気圧のもとで約19mgH<sub>2</sub>O/ℓ含まれるが、これが10気圧に圧縮されると約1.9mgH<sub>2</sub>O/ℓ（1気圧換算）となる。

それでは以下に具体的な固体の乾燥法の例を列挙する。

##### a. 風乾

最も簡単な方法は、湿った物質を空気中に放置することである。これを風乾という。乾燥すべき物質をなるべく薄い層にして、例えば濾紙上に広げて他の濾紙を1枚かぶせてほこりがかからないようにし放置する。この際、三角架のような下のすいた台の上に金網を広げ、その上に置けば、広げた固体物質の上、下面の空気が絶えず移動するので、机上に密着させて放置するよりもはるかに早く乾燥する。この時に可能であれば、何らかの加温器を用いると空気の移動が一層速くなり、乾燥効率は向上する。

##### b. 素焼板・濾紙への押しつけによる乾燥

微～少量の物質を速やかに乾燥させたい場合には、清浄な素焼板上に、ヘラ、スパチュラなどで物質を押しつける方法が知られる。また、2枚の濾紙の間に挟んでよく押しつけることもしばしば行われる。

##### c. 有機溶媒を用いる乾燥

メタノール、エタノール、アセトンなど、比較的低温で水と任意の割合で混合する有機溶媒に被乾燥物質を浸して水分を溶かし出して除き、次いでこれらの溶媒を除去することによって速やかに乾燥することが出来る場合がある。この際にはこれらの

有機溶媒と被乾燥物質が反応しないこと、互いに溶解しないことが必要である。

#### d. 乾燥剤を用いる乾燥

固体の乾燥にはしばしば各種の乾燥剤が用いられる。また容器としては、デシケーターが代表的なものである。デシケーター中で物質を乾燥させたい場合には、出来るだけ浅い平らな皿に薄く広げることが必要である。この際には、減圧することの出来るデシケーターがしばしば用いられるが、そのコックは摺り合わせのものでないと減圧状態が持続しない。摺り合わせには空気の漏れがないように、適当なグリースを塗布することも必要である。

一方、デシケーターに入れる乾燥剤は、乾燥しようとする物質に応じて適当なものを選択する必要がある。考慮すべき要件は乾燥能力、化学的性質などであり、目的にもよるが、塩基性物質に酸性の乾燥剤を用いたり、逆に酸性の物質に塩基性の乾燥剤を用いることは通常行わない。乾燥剤の選択法については各種成書、例えば畑一夫ら編、化学実験法、第1版、1976年7月21日（第10刷）発行（東京化学同人）などを参考とされたい。

### ③ 液体物質の乾燥

#### 1. 蒸発、蒸留による乾燥

乾燥しようとする液体が非常に揮発しにくい場合には、これを蒸発または蒸留すれば水分や有機溶媒だけが優先的に除かれる。水を除去する場合、試料が水と共沸混合物を作るものには適用出来ない。この方法は、例えばグリセリンなどの様な多価アルコール中の水の除去に有効である。

#### 2. 共沸蒸留による乾燥

エチルアルコールの脱水に、ベンゼンを加えて三成分系の共沸混合物を作り水を除去することが好例である。工業的に二成分系、三成分系の様々な共沸混合物の生成による乾燥が行われる。

#### 3. 乾燥気体、乾燥液体を用いる乾燥

十分に乾いた気体や液体は湿気をよく吸収するので、逆に他の物質の乾燥に用いられる。被乾燥物質は難揮発性であることが必要である。乾燥気体を用いる方法は、被乾燥液体を入れたフラスコを加熱し、徐々に還流させながら、ガス吹込み口から十分に乾燥させた気体を送り込む。気体は液体中の湿気を奪い取って冷却器先端に取り付けた乾燥管から放出される。ここで気体の具備すべき要件は、十分に乾燥していること、被乾燥物質に対して不活性なこと、気体導入管は液面下迄浸り、均一な細かい気泡となって分散することである。

一方、乾燥液体を用いる場合であるが、良く用いられるものは、無水エタノールやメタノールである。水溶性物質でも少量の無水エタノールとともに、3～4回ほど常圧または減圧下で蒸留を繰り返すだけで十分に目的を達成することが出来る。有機塩基の塩類や、ある種のアミノキッド類のようなシロップ状物質の乾燥に利用して便利である。

#### 4. 凍結による乾燥

希薄水溶液の予備的濃縮法の一つである。例えば、20%エタノールの場合、冷却

していくと、 $-10^{\circ}\text{C}$ で純粋の氷を析出する。この操作を繰り返すことにより、エタノールと水の二成分系共沸混合物（水分含有率が4.43%）まで濃縮出来る。

#### 5. 真空乾燥

減圧下で固体を乾燥させることである。例えば、減圧デシケーターに被乾燥物質を入れ、これを真空ポンプなどで減圧して物質の乾燥速度を速める。

#### 6. 乾燥剤を用いる乾燥

液体物質の乾燥に最も広く使われるのが無機の乾燥剤を用いる方法である。香料物質の大部分は液体物質であり、様々な乾燥剤が用いられる。乾燥の機構としては、乾燥剤が結晶水として水と可逆的に結合するものと、水と反応して新物質を生成するものがある。液体の乾燥に用いられる乾燥剤の例を以下の表-1、表-2にまとめる。どの乾燥剤を用いるかは、乾燥させたい物質の化学的特性による。一般的には酸性物質には酸性の、塩基性物質には塩基性の、中性物質には中性の乾燥剤がそれぞれ考えられるが、これらの場合の大前提は、液体物質と乾燥剤が化学反応しないということである。

乾燥の方法としては、もっぱら液体物質の中に直接乾燥剤を基本的には小過剰添加する方法が取られる。液体物質が貴重な場合などは、例えばエーテルの様な適当な溶媒に希釈したのち、乾燥剤を添加すると物質の損失が少なくなる。なお、この際には単に放置するよりも、攪拌した方が効果的であり、乾燥剤の性質によってはわずかに加温した方が乾燥が早い場合もある。乾燥剤の除去の方法には被乾燥物質の蒸留、濾過などがある。

また、実験室でよく用いられるものとして、液体物質に乾燥剤を添加せず、活性アルミナ、シリカゲルおよび合成ゼオライト（モレキュラーシーブス）などをカラムに充填し、これに液体物質を通過させる方法がある。

表-1 液体物質に用いられる主な乾燥剤（金属・金属水素化物、中性乾燥剤）

金属・金属水素化物	乾燥剤名	適用物質	適用出来ない物質
	Al, Ca	アルコール	
	Na, K, Na-K, Pb-Na	脂肪族・芳香族炭化水素、エーテル(アルコール)	アルコール、酸、アルデヒド、アミン、エステル、ケトン
	CaH <sub>2</sub>	油、炭化水素、アミン、鎖状・環状エーテル	
	CaSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub>	脂肪族・芳香族炭化水素、エーテル、エステル	

中 性 乾 燥 剤	CuSO <sub>4</sub>	低級脂肪酸、エーテル、エステル、アルコール	メタノール
	CaC <sub>2</sub>	アルコール	
	CaCl <sub>2</sub> 、CaBr <sub>2</sub>	オレフィン、エーテル	第一アルコール、アミン、フェノール、ケトン、脂肪酸、アルデヒド、エステル
	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 、 Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	アンモニア	
	SiO <sub>2</sub>	各種固体物質	フッ素、フッ化水素
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	エステル、炭化水素	

表-2 液体物質に用いられる主な乾燥剤(塩基性乾燥剤、酸性乾燥剤)

塩 基 性 乾 燥 剤	乾燥剤名	適用物質	適用出来ない物質
塩 基 性 乾 燥 剤	KOH、NaOH	ジメチルアミン、テトラヒドロフラン、ピリジン、アミン等の塩基	ケトン、エステル、酸、アルデヒド、アルコール
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ケトン、塩基、ニトリル、一部のアルデヒド、エステル	酸性物質
	BaO、CaO	アルコール、アミン	アルデヒド、酸、ケトン
酸 性 乾 燥 剤	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	炭化水素、酢酸溶液	エーテル、アルコール、アセトン、フッ化水素、塩基、ギ酸

剤	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	飽和炭化水素	塩基、アルコール、フェノール、ケトン
---	--------------------------------	--------	--------------------

以上のように物質の乾燥技術は非常に多岐に亘ったものであり、香料の乾燥には上述の各方法が単独あるいは二種類以上が組み合わせて用いられる。良く知られた香料への具体的な応用例としては、香料化合物の合成の際の水分除去に各種乾燥剤を用いることなどをあげることが出来る。例えば、無水硫酸ナトリウムは安息香酸メチル、インドール、シトラール、 $\alpha$ -アングリカラクトン、カルボンおよびアニスアルデヒドなど、無水硫酸マグネシウムはベラトルアルデヒド、酢酸パチヨリルなど、無水炭酸カリウムはギ酸アリルなど、無水塩化カルシウムはイソサフロール、2-ヘプタノンなどの合成の際の水分除去にそれぞれ用いられる。

### (3) 特徴

種々の固体ならびに液体の香料に水分が含まれると、化学変化や白濁の原因となる場合があるが、これらを乾燥に供することにより、水分や溶媒のない、あるいはこれらの含有率が低い香料を得ることが出来る。乾燥された香料は品質が安定し、香気も変性しにくい。

以上の様にして得られた乾燥した香料は、フレグランス、フレーバーなどの調合素材として、その1種類あるいは2種類以上を望む目的に応じて任意に混合して、幅広い香気を有する調合素材として利用される。

### 参考文献

1. 大田政二、香料、No. 57、45(1960)
2. 化学用語辞典編集委員会編、第三版化学用語辞典、1992年5月16日発行（技報堂出版）
3. 畑一夫ら編、化学実験法 第1版、1976年7月21日（第10刷）発行（東京化学同人）
4. 化学工学協会編、新版化学工学辞典、昭和55年12月20日（第2刷）発行（丸善）
5. 志田正二編、化学辞典、1985年1月26日（第1刷）発行（森北出版）
6. KIRK-OTHMER、Encyclopedia of Chemical Technology、Vol. 6, Vol. 8（1993 4th. Ed.）（H. Wiley Interscience Publication）
7. 永井芳男編、工業 有機化学実験 第3版、昭和48年8月30日発行（丸善）
8. A. H. Blatt編、Organic Synthesis Collective Volume 2(1948) (John Wiley & Sons, Inc.)
9. E. C. Horning編、Organic Synthesis Collective Volume 3(1962) (John Wiley & Sons, Inc.)
10. M. Gutcho、Synthetic Perfumery Materials(1970) (Noyes Data Corporation)
11. 有機合成協会編、有機化合物合成法、第6, 7, 8, 11, 14, 15集 第2版、昭和43年2月10日発行（技報堂）

## 2・3・11 ゲル化

### (1) 目的

ゲルとは「高分子網目の中に多量の溶媒を含んだ状態」であり、化学的相互作用である共有結合、或いは物理的相互作用である水素結合、疎水結合、イオン結合等の分子間相互作用により形成される。ゲル化点は、溶質量、昇温或いは降温、反応時間により引き起こされる。天然高分子ゲルでは多くの場合、ゲル形成（網目の形成）は温度やPHの変化、金属イオンの存在などによる分子間結合の形成によって引き起こされるので、可逆的なゾル-ゲル転移が起こる。これに対して合成高分子ゲルは高分子鎖の両端が化学結合ないしは分子間結合で橋架けされた網目構造からなり、不可逆的なゲル形成となる。このようにして形成されるゲルの機能は、吸水性（吸湿性、保水性）、徐放性、吸着・分離性、非流動性、気体などの透過性、刺激応答性等々があり、これらの機能を利用して一般日用品や化粧品類或いは食品類などに利用されている。

### (2) 方法

① ゲルの分類は、ゲルを構成する因子である網目鎖、架橋点、流体によって大別分類される。網目鎖の違いによる分類、即ち天然原料ゲル、合成原料ゲルもよく使われる分類表現であるが、最もよく使われる分類表現は流体の違いにより分類するもので、水を流体とするヒドロゲル、有機溶剤を流体とするオイルゲル、気体を流体とするキセロゲルと分類する。【表】-1にヒドロゲルを与える代表的な合成高分子の例を、【表】-2にゲル化能をもつ天然高分子の例を、又【表】-3にはオイルゲルを与える天然又は合成高分子の例を示した。

(現代コロイド化学の基礎 P.92)

【表】-1 ヒドロゲルを与える合成高分子

極性基	高分子の例
水酸基 (-OH)	ホ°リビ°ニルアルコール ホ°リ酢酸ビ°ニル 部分ケン化物 ホ°リヒト°ロキシエチルメタアクリレート 等
イオン解離基 (-COOH, -SO <sub>3</sub> Hなど および金属塩)	ホ°リアクリル酸 ホ°リアクリロニトリル ケン化物 ホ°リスチレンスルホン酸 等
エーテル基 (-O-)	ホ°リメチルビ°ニルエーテル ホ°リエチレング°リコール 等

アミド基 (-CONH-)	ポリアクリルアミド N-イソプロピルアクリルアミド及びその誘導体等
その他	ポリビニルピロリドン ポリビニルピリジン

【表】-2 ゲル化能をもつ天然高分子（現代コロイド化学 P. 92）

多糖類	非電解質	デンプン、ガラクトマンナン等  繊維素誘導体 ニトロセルロース メチルセルロース ヒドロキシプロピルメチルセルロース等
	電解質	ヘクチン酸、ヘクチン酸、アルキニン酸、寒天、カラゲナン、プロテオグリカン、グアーガム、グリオプロテイン、アラビアガム、ジェランガム、ローカストビーンガム、サンサンガム、カートラン等
タンパク質	ランダムコイル	ゼラチン等
	球状タンパク質	アクチン、チューブリン、ヘモグロビンS、インスリン、フィブリン 卵白アルブミン、血清アルブミン等
	棒状タンパク質	ミオシン、コラーゲン、ポリペプチド、( $\alpha$ -ヘリックス)等
	その他	カゼイン等

(現代界面コロイド化学の基礎 P. 104-106)

【表】-3 オイルゲルを与える天然又は合成高分子

天然又は合成高分子	備考
1, 2, 3, 4-ジベンジリテン-D-ソルビトール	オイルゲル化剤として報告された最も古い化合物
12-ヒドロキシステアリン酸	テンブラ油のゲル化剤として商品化

Ｌ-グルタミン酸誘導体	
ステロイド	
コレステロール誘導体	
ジアルキルリン酸アルミニウム	
フェノール系環状オリゴマー	
アントラセン誘導体	
環状テトラペプチド	
Ｌ-バリン誘導体	幅広い溶剤に対するゲル化剤
環状ジペプチド	
バルビツール酸誘導体+トリアミノピリミジン	ゲル化が難しいクロロホルム、ベンゼン、酢酸エチル、アセトン等をゲル化
シクロヘキサンジアミン誘導体	

② ゲルの機能、即ち吸水性（吸湿性、保水性）、徐放性、吸着・分離性、非流動性、気体などの透過性、刺激応答性等々を利用して様々な産業分野で商品化が行われている。高分子ゲルの特性と機能を生かした応用例を【表】－４に示した。

【表】－４ ゲルの特性機能と応用例(ゲルハンドブック P. 220)

ゲル特性	応 用 例
吸水性、保水性	吸水剤、紙おむつ、生理用品、油水分離材料
吸湿性	乾燥剤、結露防止剤
徐放性	芳香剤、薬剤担体、農園芸保水剤
物質吸着性	クロマトグラフィー充填剤、選択・分離膜

分散安定剤、増粘剤	食品材料、化粧品、培養基質
透明性、光透過性	光学レンズ <sup>6</sup> 、人工硝子体
生体適合性	コンタクトレンズ <sup>6</sup> 、人工皮膚
電気特性	センサ
水を常温で固化	消火剤
膨張剤	シーリング <sup>6</sup> 材料

③ ゲル機能を使った化粧品、芳香・消臭剤及び食品での応用例を【表】－5に示した。

【表】－5 ゲル機能を使った応用例

化粧品	文 献
皮膚化粧品 化粧水、クリーム、乳液、パック等	ゲルハンドブック P. 440-445
毛髪料 スタイルング・ゲル	// P. 446-448
コンディショニング・ゲル	// P. 449-450
洗剤 クレンジングフォーム、シャワージェル シャンプー、ヘアリンス	// P. 451-455
水溶性有機媒体含有ゲル状組成物	特開昭52-66885(特許1012634)
透明な芳香性ゲル組成物	特開昭56-133210(特許1374755)
化粧品用組成物	特開昭55-53609(特許1550927)
油性ゲル化剤	特開昭61-228080(特許1870859)
化粧品組成物	特開平07-2633
コロイド懸濁液	特開平08-40820

化粧品基材および外用化粧品	特開平09-227329
芳香・消臭剤	文 献
カラキーンゲル	ゲルハンドブック P. 457
寒天ゲル	// P. 457
ジエタンガムゲル	// P. 457
金属石鹸ゲル	// P. 459
ジヘンシリテンソルビートルゲル	// P. 459
透明ゲル状芳香組成物	特開昭61-115016
透明なヒドロゲル芳香剤	特開昭62-41661
ゲル状芳香剤組成物	特開昭62-179467 (特許1867620)
透明ゲル状芳香剤組成物	特開昭62-290463
水ゲル芳香組成物	特開昭63-43666 (特許1849334)
ゲル状芳香剤の製造方法	特開昭63-145659
ゲル状芳香剤組成物	特許2515789
賦香性ゲル状物	特開平63-267361
ゲル状芳香剤組成物	特開平01-20286
透明ゲル状芳香剤組成物	特開平03-9758
ゲル状芳香剤組成物	特開平03-32673
ゲル状芳香剤組成物	特開平06-47086
ゲル状芳香剤組成物	特開平07-17843

芳香剤組成物	特開平08-3029
透明油性ゲル芳香組成物	特開平10-43282
食 品	文 献
藻類加工食品	特開昭60-43366(特許1636687)
果汁含有食品	特開昭60-192556(特許1749372)
食物繊維加工食品	特開平03-155768
食品スプレット	特開平02-190145
こんにゃくゲルの食品への利用方法	特開平09-121790

### (3) 特徴

#### ① 化粧品

化粧品に使用されるゲル化剤は、多くは水性ゲル化剤であり油性ゲルは少ない。化粧品用水性ゲルに求められる要素は増粘効果が高いこと、皮膚に対する安全性が高いことに加え、ゲルの外観及び使用感触が良好であることが重要である。一般的にはカラギーナン、カルボキシビニルポリマー、架橋ポリアクリル酸、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アクリル酸ソーダ等のゲル化剤で香料、色素等の副剤と共に加工され毛髪化粧料、洗浄料、クリーム、乳液、パック、化粧水等の化粧品に使用される。

#### ② 芳香剤・消臭剤

芳香剤の最も大切な機能は空間に効率よく香りを揮散させることであるが、一方使用目的から見れば香りを楽しむだけでなくイヤな匂いをなくしたいという目的で芳香・消臭剤は使用している。そのためには、その空間に適当な濃度の香料を長期的に供給できる蒸散機構が必要であり、それを考慮した様々な商品が考え出されているが、その中でゲル化剤を用いた固形タイプの芳香剤は、市場の8割を占める主な剤型となっている。ゲルタイプの芳香剤は水溶性ゲルタイプが主流であり、油性ゲルタイプは少ない。

水溶性ゲルタイプのゲル化剤としてはカラギーナン、寒天、ジュランガム、コラーゲン、ゼラチン等が、油性タイプのゲル化剤としては金属石鹼、ジベンジリデンソルビトール等が使用されている。

#### ③ 食品

食品には水性ゲル化剤が使用される。食品用水性ゲル化剤は、できあがりゲル外観が

良好なことも必要であるが、安全性の高いことが最も重要な要素である。従って異物混入や微生物汚染には十分に配慮することが必要である。一般的には寒天、ゼラチン、カラギーナン、ペクチン、ファーセラン、キサントガム、ローカストビーンガム等々のゲル化剤を単独で或いは組み合わせて、香料及び香料関連物質、色素、甘味料等の副剤と共に加工されゼリー、プリン、スプレッド、アイスクリーム等の食品へ利用されている。

また、これらゲル化剤を使用した化粧品類、芳香剤・消臭剤類及び食品類に使用する香料及び香料関連物質は、その他の添加剤、原料などに対して官能的或いは物理・化学的（着色、沈澱、着濁、酸性度、塩基度、酸化、還元、異性化、分解、縮合、重合など）に安定なものを選択する必要がある。

#### 参考文献

1. ゲルハントブック(株)エス・ティー・エヌ, 1997. 11. 28 発行
2. 現代界面コロイド化学の基礎 丸善(株) 平成9年5月20日 発行

## 2・3・12 包接

### (1) 目的

天然香料、合成香料、調合香料など香料類の揮散、蒸散、変質、劣化などを抑制し、これらを安定化する製剤化の方法としては、「2・3・9 粉末・造粒・混和」の項で記載した方法、例えばロッキング型粉末香料、噴霧乾燥型粉末香料、二重被覆型粉末香料などが一般的に行われているが、さらに上記香料類の劣化防止、安定化をはかる方法として、包接化合物とする方法がある。

香料類を被覆する方法としては種々あるが、香料成分の保持率、製剤の安定化、加工の難易、製剤の物性、あるいは経済性を考慮して、使用目的に適合した方法が採用される。

以下に、包接能を有する代表的なサイクロデキストリンについて記載する。

### (2) 方法

① サイクロデキストリンは、bacillus属由来のサイクロデキストリン合成酵素（CG Tase）をデンプンに作用させて得られるもので、グルコースを構成単位とする円筒形の分子構造をもち、その空洞内部に種々の親油性物質を包接することができる。ゲスト化合物の包接複合体形成により期待される効果としては、ゲスト化合物の水への可溶化、安定化、乳化能などの界面活性剤様の性質を示すことで、上記香料類にも利用される。

香粧品用香料への応用としては、消臭・芳香剤用、洗剤用、入浴剤用、化粧品用など、また食品香料用としてはチューインガム用、飲料用、焼き菓子用、その他粉末食品用などが知られている。

サイクロデキストリン（CD）は、6～12個のグルコース分子が $\alpha$ -1,4-グルコシド結合で環状に結合した非還元性のマルトオリゴ糖の1種で、6グルコース環のものを $\alpha$ -CD（空洞内径；5～6Å）、7グルコース環のものを $\beta$ -CD（空洞内径；7～8Å）、8グルコース環のものを $\gamma$ -CD（空洞内径；9～10Å）と呼び、空洞の深さはいずれも約7.9Åで同じである。この空洞スペースは、種々の有機分子や無機イオンが入り込むのに十分な大きさである。ここに入り込んだ分子やイオンは、種々の分子間力によって空洞内に保持される。

また、最近では大環状CDや、より水に溶けやすくするためにCD環にグルコース、マルトース、マルトトリオースなどを $\alpha$ -1,6結合した分岐状のCDも開発され、更にこれら天然のCDのほかに、ジメチルCD、トリメチルCD、ヒドロキシプロピルCDなどの化学的修飾CDや各種のCDポリマーも生産されるようになってきている。

### ② 包接方法

包接複合体の製造方法は、用いるゲスト化合物（香料類）の分子の大きさ、極性の有無、疎水性の度合い、物性および安定度定数の大きさなどを考慮する必要がある。

この場合、包接複合体をより効果的に得るには、水の多量に存在する条件が望ましい。以下に一般的な包接方法を記載する。

## 1. 飽和溶液方法

サイクロデキストリンを完全に溶解させた溶液に、計算された量（一般的にモル当量）のゲスト化合物（香料類）を添加し、十分攪拌して包接複合体を得る。このとき、サイクロデキストリンは水分子に取り囲まれた単分子として溶液内に分散しているので、ゲスト化合物（香料類）との包接が効果的に行われる。ゲスト化合物が水に難溶性の場合は、アルコールなどの水溶性溶媒でゲスト化合物（香料類）を溶解して添加すると、ゲスト化合物（香料類）の水分散性が増加するので、効果的に包接複合体を形成できる。溶媒量は少ない方がよい。

最終製品形態が液体の場合は、製造工程の適当な時期に適量のサイクロデキストリンとゲスト化合物（香料類）を添加し、清澄な溶液になるまで攪拌すればよい。この場合、事前に使用するサイクロデキストリンの水への溶解量、最終製品内の包接されるゲスト化合物（香料類）の種類、それぞれのゲスト化合物（香料類）の水への溶解量をチェックする必要がある。

目的とする複合体形態が固型である場合は、使用するサイクロデキストリン量は制限されない。加熱した水にサイクロデキストリンを過剰量溶解させ、そこに計算された量だけのゲスト化合物（香料類）を添加、攪拌しながら溶解温度を徐々に下げる。包接化合物の水溶性が低い場合は、結晶あるいは沈澱として得られ、濾過または遠心分離で脱水し、適当な温度（60℃またはそれ以下）で乾燥し、必要により粉碎し、包接複合体とする。

複合体の水溶性が高い場合は、凍結乾燥あるいはスプレードライ法などにより乾燥すればよい。

## 2. 混練法

サイクロデキストリンに、計算量のゲスト化合物（香料類）を添加し、ニーダー、混練機、ミキサーなどで攪拌しながら徐々に水を加える。水の添加量は包接されるゲスト化合物（香料類）によって異なるが、全体に均一なペースト状態を維持し、安定な混合ができる量（サイクロデキストリン 1 に対して0.5～1.5倍量程度）とする。

包接が進むにつれて混練物の粘度が変化するので、必要に応じて水を順次添加しながら約1～3時間程度混練を続ける。次いで乾燥し、粉碎すれば包接複合体粉末が得られる。

## 3. 凍結乾燥法

包接物が著しく水に溶けやすいもの、あるいは乾燥の際の条件で分解したり、脱包接したりするもの場合は凍結乾燥すればよい。

## ③ 物性および使用例

[表] - 1 に CD の一般的物性、[表] - 2 に CD の機能、[表] - 3 に食品への実用化例、[表] - 4 に CD のフレーバーへの応用例、[表] - 5 に CD の香料への応用例について、それぞれ示した。

【表】-1 CDの一般的物性

物 性	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
ブドウ糖分子数	6	7	8
分子量	973	1135	1297
空洞内径	5~6Å	7~8Å	9~10Å
結晶形	針状	プリズム	プリズム
旋光度 ( $\alpha$ ) <sup>25</sup> <sub>D</sub> (水)	+150.5	+162.5	+177.4
溶解度 gr/100ml (25℃) 水	14.5	1.86	23.2
ヨウ素複合体の色	青	黄	紫、褐

【表】-2 CDの機能

機 能	効 果
揮発性物質の不揮発化機能	香料等の安定化や不快臭物質のマスキング
酸化、光分解物質の安定化機能	紫外線に不安定な物質、酸化しやすい物質の安定化、水に不安定な物質の安定化
物性の改変機能	溶解性、風味、色調、テクスチャー、硬化性、吸湿性、晶析性等の改変
反応性の変化機能	相互に反応する物質の保護(混合可能)、反応速度の変速
乳化機能	脂肪、脂肪酸、炭化水素類の乳化

【表】-3 CDの食品への実用化例

香料・香辛料	ワサビ漬、練ワサビ、練ニンニク、ケーキ、米菓(ワサビ風味)等
色素の安定化	天然色素、抹茶 等
矯味・矯臭	朝鮮人参(ドリンク、粉末)、豆乳、米飯、マトン肉 等
口臭除去	ドリンク、ガム、キャンデー 等

乳化作用	ドレッシング、ハム、精油 等
粉末化基材	粉末調味料、粉末茶（紅茶、ウーロン茶）、粉末スープ、粉末ワサビ 等
乾燥助剤	ハードキャンディ、乾燥野菜 等
その他	ジュースの白濁防止 等

【表】-4 CDのフレーバーへの応用例

消臭	腐敗臭	1～5%を添加
	肉の特異臭、獣臭	0.5～2%を添加
	クラゲの生臭み	1.0～2.0%を添加
	数の子の生臭み	2%CDの食塩溶液に一晚浸漬する
	豆乳のダイズ臭	豆乳に1%を加え攪拌
香り保持	米菓の外	ワサビオイル、シソオイル等オイルの2～5倍量のCDを加え攪拌し、調味液に加える
	クッキー	オイルの2～5倍量のCDを加え攪拌し、調味液に加える
	粉末辛子	辛子油などに2～5倍量を加えて攪拌、乾燥する
	キャンディ	香料に同量から倍量のCDを加え攪拌後水飴に加える
苦味防止	柑橘ジュース	溶液に対して1.0～2.0%を添加して攪拌する
	薬用酒	抽出溶液に対して1.0～2.0%を添加し攪拌する
	畜肉	1.0～5.0%を添加しミンチにする

【表】－ 5 香料への応用例

要 旨	出 典
香辛料のルルジノン又はエッセンシャルオイルを水の存在下、環状デキストリンと包接化合物 液状物・乾燥物（粉末）を含む。	特公昭52-18782
リモネンと環状デキストリンとの包接化合物を親水性高分子化合物で被覆した包接化合物の安定化。	特公昭56-44905
香辛成分又はその前駆体或いはそれを含有する素材に水、 $\beta$ -サイクロデキストリンを加え混練し、必要により練り香辛料基材を添加する。	特公昭51-9025
水、 $\beta$ -CDを混練したペースト状物に、西洋ワサビ、沢ワサビ、黒カラス、白カラスの香辛成分を $\beta$ -CDに対して5～30%添加し、30分以上攪拌、80℃以下で乾燥、水分を10%以下とする粉ワサビ、粉カラスの製法。	特開昭51-12970
1-メントールをシクロデキストリンに包接し、内服薬とする。	特開昭52-114014
天然精油（シト油、ラベンダー油など）、合成香料化合物などの香料および又は香味料と $\alpha$ -、 $\beta$ -または $\gamma$ -シクロデキストリンの包接錯体。	特開昭54-35251
穀類蛋白質、カカ脂、カカ成分及び糖類を加熱焙焼し、得られたカカフレーバーとCD、非環状デキストリンを配合してなるココア様フレーバー。	特開昭54-92662
シト랄またはシトネ랄をシクロデキストリンで包接させる。持続性のある香料または刺激性の弱い医薬として有用。	特開昭55-38338
カモミの抽出物をシクロデキストリンで包接。医薬用及び化粧品用複合物。	特開昭55-73617
食品用調合香料をシクロデキストリンで包接させ、更にこの調合香料と同種または類似の香料を含有させた動植物固化油でコーティングした香料製剤。	特開昭56-92754
食品用調合香料のうち、揮発性又は加熱酸化され易い香料成分（ルジノン、レモン油など）をCDで包接させ、それ以外の香料素材を動植物硬化油に添加混合し、該油脂で包接化合物をコーティングする。	特開昭56-92755
柚子、スダチなどのピールオイルをCDなどの賦形剤と混練し、スプレッドライなどで乾燥する。この乾燥の前後で、別途調製したピールの粉碎物を混合する。	特開昭56-113274

天然生ワビを0℃以下で凍結細片化し、CDと精油、油脂及びアリアル芥子油などの1種以上の油性物質を添加、0℃以下で保存する。	特開昭56-137867
アロマ付与成分（ベルガモット油、ジャスミン油、ペパーミント油、レモン油、アニス油）のシクロキストリン複合体を乾燥粉碎して茶葉に混合する。	特開昭56-154952
にんにく精油成分とCDを水の存在下、混合して得られるにんにく成分包接化合物。	特開昭58-21620
にんにく精油をCDに包接させ、これを動物性添加物と混合したドッグフード。	特開昭58-138345
香料成分をα-CD、分岐CDを主に含む粉飴中に、エタノール、PGなどの存在下に、混練後、アルコールを除去する香料の製造法。	特開昭60-232070
α-CD、分岐CDを主成分とする粉飴と香辛料をエタノールまたはPGの存在下で混練することにより、香味成分の保持された香辛料。	特開昭60-234564
レモングラスオイルをβ-CDで包接することにより、レモングラスオイルの強烈な臭いと刺激を消失させた包接体。	特開昭61-139360
レモン包接β-CD、他の香料（酢酸イソアミル、ヘキサン酸アミル、L-メントールなど）及び未包接β-CDを配合して、香味の変化する歯磨き組成物を得る。	特開昭61-218513
シトラール、シトロネール、ゲラニオール、ネール、α-テルピネール及びd-リモネンの1種又は数種を有効成分とする血漿板凝集抑制剤。いずれも包接体。	特開昭61-194017
香辛料を抽出する水混和性溶媒にシクロキストリンを配合しておく。香味、嗜好性、保存安定性の優れた香辛料抽出物を得る。	特開昭60-6176
緑茶、紅茶、ウーロン茶などの茶類にCD含有温水もしくは冷水で抽出し、抽出液を乾燥するインスタント茶類の製法。	特開昭57-33545
コーヒーをCD含有水またはCDと非環状キストリン含有水で抽出するコーヒー抽出液の製造法。	特開昭57-118756
タマネギの搾汁液を濃縮したエキスをシクロキストリンに包接したタマネギエキス包接化合物。	特開昭54-28871

柑橘類加工品（果汁、ジャムなど）にシクロデキストリンを添加し、白濁を防止し、渋味、苦味を除去する。	特開昭56-48849
果汁の粉末助剤としてシクロデキストリンを添加することにより、吸湿防止、渋味、苦味を除去する。	特開昭56-124367
野菜類を抽出する際に水性溶媒もしくは抽出液にシクロデキストリンを添加する。	特開昭60-6174
まんねんたけ抽出液に2～5%のシクロデキストリンを添加し、まんねんたけの苦味成分を消去したまんねんたけ抽出物を含む飲料。	特開昭59-31679
魚節類抽出の際および又は抽出物にCDを添加してなる魚節抽出物。	特開昭59-159754
シクロデキストリンとシの葉、ハッカの葉又は柑橘精油を有効成分とする口臭除去剤。	特開昭59-163307
香料のサイクロデキストリンへの包接化合物を含有する浴用剤。サイクロデキストリンの水溶液に香料を添加して包接し、アラビアガム或いはデキストリンなどを加え混合してスプレードライした浴剤。	特公昭52-21573
香料をサイクロデキストリンで包接し、シャンプー、石鹸などに配合して皮膚、粘膜の刺激を抑制する。	特公昭59-10323
メントールをサイクロデキストリンで包接したものと、界面活性剤、尿素を含有する液体シャンプー。メントールの特異臭が抑制され、使用時冷涼感効果が得られる	特公平5-59889
香料をサイクロデキストリンで包接させた包接化合物を油分でコーティングし、これを配合した化粧品。	特公平7-39336
芳香精油成分をサイクロデキストリンで包接し、その包接物を含有する浴用剤。	特公昭63-8309
香料をサイクロデキストリンで包接した香料包接粒子と、吸湿剤からなるパウダー状又はタブレット状の芳香剤。	特公平1-274766
香料とサイクロデキストリンで包接し乾燥した香料包接体の造粒物と、界面活性剤、洗剤ビルダーを含有する粉末洗剤。	特開平1-185399

ある特定範囲の低水分量下に香料とサイクロデキストリンを混合した後、減圧乾燥して香料包接体粉末を得る。化粧品、洗剤、食品などの賦香に使用。	特開平2-117994
特定の粒度を有するサイクロデキストリン粉末を有効成分として含有してなる、発汗を抑制し、汗の臭いを防ぐパウダータイプの制汗用エアゾール組成物。	特開平3-170415
サイクロデキストリン類で包接された香料と、包接されていない香料とを併用する、腋下用化粧料。	特開平8-183719
サイクロデキストリン類で包接した特定の香料と、包接されていない特定の香料とを特定量含有するデオドラント化粧料。	特開平10-120541
多軸型エクストルダーを使用するサイクロデキストリン包接化合物の製法。天然精油、香料などに利用。	特開平6-511917
わさびに対して特定量の油脂、精油、乳化剤、サイクロデキストリン、配当体および芥子油の1種以上の添加物の存在下、特定の温度下、特定の粒径に粉砕したわさび加工品。	特開平3-67559
包接能を有する化合物に香料を包接させて得られる香料包接体粉末の造粒物であって、該造粒物を配合した嵩密度0.7~1.2/cm <sup>3</sup> の高密度粒状濃縮洗剤組成物。	特開平1-193397

### (3) 特徴

① サイクロデキストリン（CD）と同様な機能を有する化合物としては、クラウンエーテル、クリプタント、シクロファン、カリックスアレンなどの合成分子、あるいはゼオライトの様な無機材料が知られているが、しかし、CDには上記機能性分子には見られない以下のような特徴（実験的に確認されている）をもっているため、天然香料、合成香料、その他の香料（微生物・酵素フレーバー、加熱フレーバー、各種抽出フレーバーなど）、調合香料などを効率的に包接する場合は、これらゲスト分子の特性とCDの特性との適合性、あるいは包接条件などの検討が必要である。

1. CD分子はその空洞の周縁部に多数の水酸基をもっているため、水には比較的良好に溶ける。
2. 有機溶媒ではDMSO、DMF、ピリジンなどの極性の高い溶媒には溶けるが、メタノール、エタノール、アセトン、ベンゼンなど汎用の溶媒にはほとんど溶けない。
3. CD分子の内壁は、空洞周縁部と異なりエーテル性の酸素原子で構成されており疎水性が高い。このような疎水性の高い領域では、溶媒である水の水素結合ネットワーク

クが強化され、氷殻構造を形成している。

4.  $\alpha$ -CDは直鎖アルコールを分岐アルコールより強く包接するが、 $\beta$ -CDは逆に分岐アルコールを強く包接する。これらの現象は、相互作用する分子間の立体的な大きさや形の相補性が重要な因子であるといわれている。

ゲストの立体構造がCD空洞と相補的であり、空洞内径と比較してゲストが小さすぎたり大きすぎたりすると、両分子間の接触は粗くなる。空洞内径の小さな $\alpha$ -CDが、分子断面の小さな直鎖アルコールを強く包接するのに対し、空洞内径の大きな $\beta$ -CDが、分子断面の大きな分岐アルコールを強く包接するのは分散力によるものと考えられている。

5. 水に難溶性のゲスト分子がCDに包接されると、その溶解度は著しく高くなる。この効果は、難溶性のゲスト分子の可溶化に利用されている。
6. CDは光学活性をもつから、ラセミ体を包接すればジアステレオマーが形成され、溶媒への溶解度の差を利用してラセミ体の光学分割が可能になる。
7. 揮発性のゲスト分子がCDに包接されると、その蒸気圧は著しく低下する。例えば、香料などの香気成分の徐放化、悪臭の除去などに利用できる。
8. ゲスト分子が、熱、光或いは空気などにより分解を受けやすい場合、包接されることにより分解が抑制される。
9. ゲスト分子が酸やアルカリにより加水分解されやすい場合、包接されることにより加水分解を抑制する。
10. CD自体はオリゴ糖であり、甘味を呈し無臭である。不快な味や臭いを発する成分を含む食品などにCDを添加すると、これらの成分が包接され、不快さが軽減される。
11. CD自体は固体粉末であり、これを空気又は液体のゲスト分子が包接されると、ゲスト分子を含んだ固体粉末が得られる。
12. CD粉末は吸湿性に乏しい。吸湿性の高いゲスト分子が包接されれば、その吸湿性は著しく低下する。
13. CDは水と油を混合して形成されるエマルジョンを安定化する効果がある。

② 上述の香料類を包接した包接香料は、そのまま各種の飲食品類、化粧品類の賦香に使用されるが、所望により「2・3・9 粉末・造粒・混和」、「2・3・8 乳化・可溶性」、「2・3・13 マイクロカプセル」の項でそれぞれ記載した、粉末香料、乳化香料、マイクロカプセル香料の少なくとも1種以上と適宜に混合して用いられる。またCDで包接した包接香料に、上記の天然香料、合成香料、その他の香料、調合香料の少なくとも1種以上と適宜に混合して用いられる。

#### 参考文献

1. 最新食品フレーバ技術 工業技術会 1988. 9. 末日 発行
2. 「サイクロデキストリンの特性と研究開発の動向」 フレグランス ジャーナル No. 63(1983) p. 50-57
3. 「サイクロデキストリンの食品への応用と課題」 フレグランス ジャーナル No. 63(1983) p. 73-79
4. 「 $\beta$ -サイクロデキストリンとその応用」 フレグランス ジャーナル No. 35(1979) p. 30-33
5. サイクロデキストリンの包接現象 FFI ジャーナル 173, 50~60(1997)

## 2・3・13 マイクロカプセル

### (1) 目的

天然香料、合成香料、調合香料など香料類の揮散、蒸散、変質、劣化などを抑制し、これらを安定化する製剤化の方法としては、「2・3・9 粉末・造粒・混和」の項で記載した方法、例えばロッキング型粉末香料、噴霧乾燥型粉末香料、二重被覆型粉末香料などが一般的に行われているが、さらに上記香料類の劣化防止、安定化をはかる方法として、マイクロカプセル化法がある。

香料類を被覆する方法としては種々あるが、香料成分の保持率、製剤の安定化、加工の難易、製剤の物性、あるいは経済性を考慮して、使用目的に適合した方法が採用される。

以下に、マイクロカプセル化法について記載する。

### (2) 方法

#### ① マイクロカプセル

マイクロカプセルは、微小な油滴や粉末を高分子の皮膜で被覆したもので、内容物を周囲から遮断し、使用時まで安定に保護することを目的とするものである。マイクロカプセルは一般的には球形で、カプセル内に内包できる核物質の量は普通全重量の50～95%の範囲で、カプセル壁の厚さは大体0.1～200 $\mu$ mの範囲に入る。カプセルの皮膜には、安定な天然及び合成高分子で、皮膜形成能を有するものであればほとんどのものが対象となるが、核物質の性質やカプセル化法によって実際に利用できるものは、かなり制限される。一般によく用いられるものをあげると、ゼラチン、アラビアガム、アルギン酸ソーダ、エチルセルロースなどの各種のセルロース誘導體、ポリビニルアルコール、ビニルメチルエーテル-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリスチレン、パラフィンワックスなどがある。

マイクロカプセルの機能として期待される主なものは、

- a) 物質の形態を液体から粉末に転換することによって取扱が簡便化される。
- b) 香料や溶剤などの揮発性物質を長期にわたって安定に保持することができる。
- c) 医薬品や接着剤におけるような相互反応性物質や非混和性物質はその一方又は全部をカプセル化することによって混合可能となる。
- d) 湿気や酸素に不安定な物質を保護して経時変化を防止することができる。
- e) その物質保護の機能を利用して、味、匂い、毒性をマスクングすることができる。
- f) 内容物放出の制御により、医薬品、農薬などに徐放性や持続性を付与することができる、などがあげられる。

マイクロカプセルの製法は、一般的に化学的方法、物理化学的方法、物理的方法の三つの方法がある。以下にその概略を説明する。

#### 1. 化学的方法

##### a. 界面重合法

水と油の界面で重合反応を行わせて被膜を形成させる方法である。疎水性または親

水性液体をカプセル化することができる。前者はO/W型、後者はW/O型のエマルションを作り、カプセル化する。

水相と油相それぞれに溶解するモノマーを使用する。水相（例；ジアミン、ジオールなど）と油相（酸ジクロリド、ジイソシアネートなど）。その組み合わせにより生成する被膜は異なる。被膜形成モノマーに対して安定なコア物質（芯物質）は原則としてすべて使用可能である。応用範囲は広い。

b. イン シチュ (in situ) 重合物

水または油のどちらか一方の相にモノマーと触媒を溶解しておき、加熱、光照射などにより一方の相から重合を開始させて界面でカプセル被膜を形成させる方法である。コア物質は油、水溶液、固体、気体などがカプセル化できる。

被膜の例としては、ラジカル重合によるポリスチレン膜、メラミンホルマリン・プレポリマーの脱水重縮合によるメラミン樹脂膜などがある。

c. 液中硬化被膜法（不溶化反応、ノズル法）

一般的には油を水溶性高分子被膜材で被膜し、なんらかの方法で被膜材を硬化させてカプセルを得る方法である。ノズルを用いるのでノズル法、あるいは不溶化反応法とも呼ばれる。応用例としては人工イクラ、人工キャビアなどの他にアルギン酸ソーダを用いた徐放性に優れたメントールカプセルがある。

液中硬化被膜法の被膜材と硬化材の例を [表] - 1 に示す。

[表] - 1 液中硬化被膜法の被膜材と硬化材の例

被 膜 材	硬 化 材
アルギン酸ナトリウム カラギーナン ペクチン ジェランガム アクリル酸ナトリウム	Ca <sup>++</sup> イオン
カラギーナン ジェランガム	K <sup>+</sup> イオン
キトサン	リン酸塩

2. 物理化学的方法

被膜形成時に化学的反応は伴わないが、静電氣的、または、構造的な力が影響している場合がこれに相当する。

#### a. 相分離法（コアセルベーション法）

均一に溶解した高分子溶液の温度、PH、または濃度を変えたり、第3物質を添加することによって、高分子溶液が濃厚液と希薄液に分離する現象をコアセルベーションといい、生じる濃厚液をコアセルベートという。この際にコア物質を分散、共存させておくと、コアセルベートがコア物質の周りに集まりカプセルを形成する。

コア物質としては、油、水溶液、固体いずれもカプセル化が可能である。1種類の高分子を用いるときはシンプルコアセルベーション、2種類のときはコンプレックスコアセルベーションという。マイクロカプセル化の成否はコア物質の界面エネルギーに依存しており、コア物質の親水性が大きくなるほどカプセル化が生成し難くなる。

コアセルベーション反応は可逆的であるからカプセルを固定化するために何らかの手段で硬化する必要がある。一般的にはホルマリン、グルタルアルデヒドが用いられるが、最近では酵素（トランスグルタミナーゼ）を用いた例もある。

応用例としては香料含有カプセルがある。

#### b. 界面沈澱法（液中乾燥法）

コア物質が油、水溶液、固体かによってO/W/O、W/O/W、またはS/W/O（S/O/W）タイプのエマルジョンから製造される。コア物質が水溶液の場合には、コア物質を疎水性高分子溶液に分散した第1次分散液（W/O）を作り、これを再び水中に投入して第2次分散液（W/O/W）とし、溶剤を蒸発などの方法で除去してカプセル化する。DDS（Drug Delivery System）や化粧品用に応用されている。

#### c. 溶融分散冷却法

適当な融点を持ったワックスなどを不活性溶液中で加熱溶融しワックスエマルジョンとする。ここへコア物質を投入してその周りに溶融ワックスを集め、徐々に冷却するとワックスで被覆されたカプセルが生成する。複写機のトナーカプセルなどに利用されている。

#### d. インクルージョン法

サイクロデキストリンによる包接化合物がある。疎水性物質を水に可溶化するには、種々の分岐サイクロデキストリンを使用する。また大豆レシチン等のリン脂質を用いたりポソーム、無水マルトース、ポリオール、乳酸カルシウム等によるマトリックス化合物などがこれに相当する。

#### e. 真空蒸着被覆法

高真空中で被覆物質をガス状にして蒸着させる方法であり、主にエレクトロニクス分野などで応用される。

### 3. 物理的方法

物理的な力のみを利用してカプセルを得る方法である。

#### a. 噴霧乾燥法（スプレードライ法）

コア物質を賦型剤、乳化剤、安定剤などとともに溶媒（多くは水）に溶解、または懸濁させて、ノズルまたはディスク（噴盤）から霧状に噴霧し、同時に吹き込まれた熱風により瞬間的に乾燥させる方法である。熱風は一般的に150～200℃と高温であるが、瞬間的に蒸発潜熱を奪うので、比較的不安定なものもカプセル化できる。急速に溶媒を蒸発させるので被膜はかなりポーラスとなる。連続大量処理が可能で、安価且つ使用できる膜素材の範囲が広いとため、粉末香料、粉末洗剤、粉末ミルクなど広範囲に利用されている。

b. 噴霧冷却法（スプレークーリング法）

コア物質を適当な融点（一般的には50～80℃程度）を持つ疎水性物質（ワックスなど）とともに融解し、同時に冷風を吹き込みながらアトマイザー（噴盤）から噴霧冷却し、硬化させる。動物用医薬品などに使用されている。

c. 気中懸濁被覆法（ワースター法）

底部の金網を通じて送風された空気によりコア物質を流動させておき、被覆溶液をノズルから霧状に噴霧してコア表面で溶媒を蒸発させカプセル化する。本法では一般的に粒径500 μm以上の固体コア物質が望ましいが、液体のコア物質を凍結乾燥してカプセル化することもできる。連続運転が可能で大量生産に適するため、肥料、種子、医薬品等に利用されている。とくに種子の場合、被膜中に殺虫剤、殺菌剤、成長調節剤などを混合したカプセル化種子がヨーロッパでは広く用いられている。

d. パンコーティング法

パン容器を回転させながら、核物質（乳糖など）にスターチやガムシロップを含浸させ、そこへコア物質の溶液を噴霧して付着乾燥した後、さらに被覆溶液を噴霧して乾燥し、カプセルを得る方法である。種子コーティング、医薬錠剤などに利用されている。

e. 充填法

ソフトカプセル、ハードカプセルがある。ソフトカプセルは特殊な装置を使用して、シート状にした被膜材でコア液を包んだ後、シートから連続的にはずして製造する。ハードカプセルは、予め作成したカプセルにコア物質（大抵の場合粉体）を充填してから蓋をかぶせて製造する。医薬品に多用されている。

f. 粉床法

ゼラチン、デキストリン、乳糖などを微粉末とし、ここへコア液を滴下して製造する。溶剤を使用せず、また製法が簡単であるため安価な方法である。ビタミン、ホルモン、ワクチンのカプセル化に利用されている。

g. ドライブレンディング法（ハイブリッド法）

コア粒子の周りに、それより粒子の小さなコーティング粒子を帯電付着させてオー

ダードミクスチャーを形成させ、さらに衝撃を加えて、コーティング粒子をコア表面に打ち込みカプセル化する。TiO<sub>2</sub>でコーティングした化粧品などの用途がある。

[表] - 2にはマイクロカプセルの応用例を示す。

[表]-2 マイクロカプセルの応用例

内 容	出 典
エポキシ樹脂を添加した疎水性液体を、エポキシ樹脂のアミン付加物を添加した水中に微小滴状に乳濁させて、両液体の界面で両樹脂とを反応させ、両液体に不溶性の重合物を生成して、疎水性液体の微小滴を被覆する。	特公昭42-11344
イソシアネートまたは水と混和しない有機溶媒にイソシアネートを溶かした溶液中に、水溶性蛋白質を含む水性液を分散して両者の界面で不溶性壁膜を形成させてなる水性液を内蔵するカプセル。	特公昭47-1763
香料、でん粉、ポリビニルアルコール水溶液を混合攪拌し、この香料カプセル例えば合成樹脂系の接着剤に混合、この混合物をアルミ箔などに塗布乾燥、この包装紙を包装直前に香料カプセル塗布面を加圧し、塗布面を製品に向けて包装密封した包装製品の賦香方法。	特開昭47-38395
互に反応して香油及び水に不溶性の高分子物質を生成しうる同種または異種の壁膜形成物質を、例えば低沸点溶剤に対し相溶する極性溶剤の混在下に香油中に溶解し、連続相を形成する極性液体に該溶液を乳化分散し系を昇温させてなる香油含有カプセルの製法。	特開昭48-79
水溶性壁材物質を溶解した水溶液に、香油及び常温で固体状の高級脂肪酸又はそのエステル類を溶解した水と非混和性有機溶媒を乳化せしめ、これを噴霧乾燥してなる香油のマイクロカプセル化法。	特開昭50-26772
エッセンシャルオイルを含有する風味成分を水溶性カプセル化材でカプセル化して、第1次カプセルを形成し、このカプセルを非水溶性カプセル化材でカプセル化して水溶性の第2次カプセル粒状組成物を製造する方法。	特公昭51-6735
特定の粒径、重量、壁膜の厚さを有する微小カプセル内に香辛料を一重又は二重構造的に内包せしめた微小カプセル化香辛調味料。	特開昭52-148663
無機化合物微粉末（微粉シリカ、タルク、炭酸マグネシウムなど）に香料を添加混練し、これをマイクロカプセル膜で包蔵した粉末香料。	特開昭54-5051
液状の微少カプセル内包物質（香料など）に、ベンゾリテンソルビトールなど	特開昭57-190647

の有機性ゲル化剤を添加し、その内包物質を液状からゲル化固状にした微小カプセル。	
揮発性液体（香料など）をキャリア材料中でエマルジョンとし、流動床中で流動する粒子上に噴霧することにより、エマルジョンを流動床で顆粒化してなるカプセル化法。	特開昭58-24336
フレーバー水溶液の凍結粒子を、一定粒度と水分含量を有する粉末食用タンパク質原料／炭水化物の壁材料でコーティングし、精製したカプセルを集取してなるフレーバラントカプセルの製法。	特開昭58-126752
ポリエチレングリコール或いはポリプロピレングリコールに溶解した香料を、特定の糖質を混合したゼラチンで造られたカプセルに内包させた、必要時水中に投ずるだけで水溶液となるゼラチンカプセル包蔵香料。	特開昭58-52211
特定量のマイクロカプセル化香料、アクリル系樹脂エマルジョンおよび増粘剤からなる芳香材用組成物およびそれを用いた芳香材。	特開昭58-143760
水性エキスと周囲温度において固体である食用脂肪からなる乳剤を、粉末の食用物質上に噴霧または滴下してなるフレーバラントカプセルの製法	特開昭58-126751
カルボキシル化β-1,3-ガラクトンのアルカリ水溶液と揮発性香料を含有するゼラチン水溶液との混合液を加熱し、これに酸を加えて得られる香料を芯物質としたマイクロカプセル。	特公昭59-32108
ゼラチン-アラビアガムで被覆した食用油脂類を熱凝固性蛋白質と非熱凝固性蛋白質とからなる被膜などで被覆した後、特定温度で加熱してなるマイクロカプセルの製法。	特開昭61-15733
コーヒー油、オレンジ油などの天然芳香油と、コーヒー微粉末、オレンジ飲料微粉末などの飲料微粉末とを混合し、該飲料粉末で被覆してなるアロマカプセルの製法。	特開平1-225455
マイクロカプセルの芯物質（例えば、フレーバーオイル）をアラビアガム、アルギン酸ナトリウムなどのポリアニオンの存在する水溶液中に分散させる。これに温水を加え、pHをゼラチンの等電点以下に下げ、温度をゼラチンのゲル化点以上にあげこの行程でコアセルベートをゲル化させる。次いでイドド化合物をコアセルベートを含むスラリーに添加し、マイクロカプセルを形成してなるマイクロカプセルの製法。	特開昭63-258641

<p>活性食品成分／ポリマー物質と脱オイル化したレチンとを混合した活性食品成分を、水不溶性フィルム形成ポリマー物質でカプセル化することにより、高いフレーバー保持性を有する活性成分のカプセル化および食用製品への使用。</p>	<p>特開昭63-24862</p>
<p>水性媒体および疎水性芯物質の両方に溶解性を示す液状物質を含有させた疎水性芯物質を水性媒体中に分散させることにより、カプセルの芯物質の放出時間、放出量などをコントロールすることのできる徐放性マイクロカプセルの製法。</p>	<p>特開昭63-166429</p>
<p>多塩基性ハイトを溶解した疎水性液体をポリビニルアルコール含有水溶液に添加、次いでアルカリ性化合物を添加した後、多価アミンを添加することにより、疎水性物質を芯物質（香料など）として含有するマイクロカプセルを製造する。</p>	<p>特開昭63-258640</p>
<p>精油含有天然植物油（ケ化油、ウイキョウ油などのアルデヒド含有植物）およびゼラチンのアミノ基と反応し易い精油抽出物などを内容物とし、ゼラチンおよびポリペプチドからなる経時的に溶解性の劣化と変色のないカプセルの製法。</p>	<p>特開平2-78613</p>

### (3) 特徴

#### ① 食品

食品の加工流通過程で失われやすい食品のフレーバーを保持させ、強化し、さらにはこれを安定化することは食品の質的向上を図る上で極めて重要である。特に加熱や乾燥工程を必要とする加工食品においては、製造工程中に添加した香料及び香料関連物質が加熱や乾燥工程の過程で一部に蒸散損失が生じ、着香の効果が減殺されてしまうほか、蒸散する香りによる作業環境の汚染も問題になる。また、加工中や流通における製品の酸化による香味の劣化も無視できない問題である。一つにはこのような問題解決の方法として、他方としては焼き菓子用（ビスケット、パンなど）、或いは粉末食品（粉末ジュース、粉末スープ、粉末調味料など）、歯磨き粉、チューインガム、魚肉・畜肉加工品などへの添加香料開発を目的として被覆香料（コーティングフレーバー）が研究開発されてきた。被覆香料としては、ロッキング型粉末香料、噴霧乾燥型粉末香料、二重被覆型粉末香料が一般的に使用されているがサイクロデキストリン（CD）による包接化合物香料やマイクロカプセル化香料等も実用化されている。

マイクロカプセル化技術を食品香料へ応用する際の問題は、使用される皮膜物質が食品衛生法の点よりほとんどゼラチンに限られるため、カプセルが冷水に溶解せず使用面でもかなり制限を受けるということに加え、安全性の問題からアルデヒドなどによる皮膜の硬化処理が適用できないため製造面においても難しい問題があることである。一方ゲストとしての香料では、水溶性成分のものが入るとカプセル化が起こらないため油性

成分のみで構成する必要があり、利用できる香料がかなり限定されるという問題もあり、現在のところ商品化されているものは少ない。応用例としては、コアセルベーション法を利用したフレーバーカプセルがあるが、粉末スープ、インスタントレモンティ、ゼラチンデザート、ケーキミックスなど加熱される食品へ利用されている。

## ② 香粧品

香粧品香料については、そのほとんどが油溶性香料であるためマイクロカプセル化には適しているが、どうしてもカプセル化しなくてはならないという必要用途が少ないため現在商品化されているものは少ない。応用例としては、消臭・芳香剤用、洗剤用、入浴剤などがある。

## 参考文献

1. 最新食品フレーバー技術 工業技術会 1988. 9. 末日発行
2. 「マイクロカプセルの技術動向と今後の課題」 フルゲランス ジャーナル No. 57(1982) p. 54-60
3. 「香料のマイクロカプセル化の課題と応用」 フルゲランス ジャーナル No. 75(1982) p. 75-76
4. 「マイクロカプセル」 香料 No. 95(1970) p. 25-32
5. 「マイクロカプセルの製法と応用」 高砂香料時報 (125) p. 28-35(1997)

## 2・3・14 濃縮（膜）

### （1）目的

香料および香料関連物質製造における濃縮操作は、水または有機溶剤を使用して天然の香料及び香料関連基原物質からその有効主成分を抽出する製造工程において、使用した水または有機溶媒を回収し目的物の濃度を上げる工程に主として使われる単位操作であるが、他に合成香料製造の際に、反応生成物を抽出する溶剤を除去する工程に使われる単位操作でもある。

### （2）方法

濃縮法として最もよく行われている方法は蒸留濃縮法である。この方法は香料業界にとって設備的な面から最も身近な方法としてよく行われているが、熱による傷みや、真空による香気成分の揮散或いは場合によっては部分的オーバーヒートで製品に焦げ臭が付くなどいくつかの欠点もある。これらの諸問題は現在のところ設備の運転条件の選択により解決を図っているのが実状である。この蒸留法に代わるものとして凍結濃縮法と膜（RO）濃縮法とがある。凍結濃縮法は蒸発濃縮法に比較してエネルギー費が安くすむ上加熱による傷みや、蒸発による香気成分の揮発がないので品質劣化のない方法として採用され、また膜（RO）濃縮法は、正常な浸透の逆の原理でなりたっている濾過法であり、水以外の透過がないことから香気成分のロスや品質劣化のない方法として果汁の濃縮などに採用されている。しかしながら両方法とも、いまのところ濃縮限界が40%前後程度でありその利用は限定される。（2・3・1 蒸留、2・3・4 濾過（膜）の項参照）。蒸留濃縮法、膜（RO）濃縮法及び凍結濃縮法の応用例を【表】－1に示す。

【表】－1 蒸留濃縮法、膜（RO）濃縮法及び凍結濃縮法の応用例

膜（RO）濃縮法	ジュースの濃縮	食品工業 18p, 9(1997)
	緑茶の濃縮	〃
	ブドウジュースの濃縮	〃
	コーヒーの濃縮	〃
	ビールから水・アルコール濃縮	〃
凍結濃縮法	コーヒー	最近食品フレーバー技術4p, (1988)
	果汁	〃

蒸留濃縮法	オレジン(ハニラ、ジンジャー、セロリ、カルダモン、ナツメグ、カシヤ、コショウ、クローブ等)	香料化学総覧 [I] 42-43p
	レジノイド(オリバナム、ミル、ホップナックス、ベンゾイン等)	〃
	花精油(ジャスミン、チュベローズ、ヒヤンソ、アカシヤ、ミモザ、ハイオレット等)	〃
	ターペノレス(オレンジ、レモン、グレープフルーツ等)	〃
	一般抽出香料	

### (3) 特徴

濃縮法には蒸留濃縮法、凍結濃縮法、膜(RO)濃縮法等があるが、それぞれ一長一短がある。即ち、蒸留濃縮法は、蒸留方法の組み合わせにより使用した水或いは有機溶剤の殆どを濃縮除去することができるが、反面熱による劣化や香気成分の揮散、更には加熱臭等の問題がある。凍結濃縮法は、熱劣化や香気成分の揮散は無いが、凍結させるのと分離に時間がかかるうえ濃縮濃度として固形分45%位までが限界という問題がある。また膜(RO)濃縮法は蒸留濃縮法に比較しエネルギー費は非常に安く(約1/17)、常温で操作でき水だけを完全に濃縮できる方法であるが、浸透圧以上の操作圧力を必要とするROでは自ら濃縮に限界があり、30%内外の固形分含量までしか濃縮できないという問題や膜の劣化等の問題がある。従って、濃縮工程を行う場合は、それぞれの目的にあった濃縮法を採用することが肝要である。

#### 参考文献

1. 食品工業 18p (1997)
2. 最新食品フレーバー技術 4p (1988)
3. 香料化学総覧 42-43p (昭和42年7月5日 廣川書店発行)