

# ラマン分光法によるにおい成分収着挙動の可視化解析に関する研究

久保田, 啓之

<https://hdl.handle.net/2324/4475197>

---

出版情報：九州大学, 2020, 博士（農学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名 : 久保田 啓之

論文名 : ラマン分光法によるにおい成分収着挙動の可視化解析に関する研究

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

高分子、特にプラスチック系包材は食品、嗜好品、化粧品などに広く使用されているが、保存期間中に揮発性の低分子におい成分が包材内に収着し、製品品質が大きく損なわれることが知られている。収着に関するこれまでの研究は、単一の高分子素材を対象として、におい成分との相互作用についての理論的考察に終始している。他方、実際の包装形態としてはラミネートフィルムなどの積層（多層）高分子包材が主流であるため、従来の収着理論を直接適用することは困難である。そこで本研究では、高分子素材へのおい成分の収着の実際を直接的に解析できる可視化分析法を構築するとともに、高分子素材内での低分子化合物の挙動について定量的な評価を試みた。

まず、共焦点顕微ラマン分光法（CRM 法）を用いた収着挙動可視化法の構築を検討した。高分子素材として酢酸セルロース（CA）フィルム、低分子化合物としてプロピレングリコール（PG）を用いて CA フィルム中 PG の選択的検出を試みたところ、PG と CA フィルムのラマンバンドが重複したため、両者の選択的検出は困難であった。そこで、バンドシフトが期待される重水素置換を試みた。重水素化 PG（PG-*d6*）について CRM 測定を行ったところ、CA フィルムのラマンスペクトルのサイレント領域に C-D 結合の伸縮振動由来の特徴的なラマンバンド（ $2123\text{ cm}^{-1}$ ）が出現し、両者の明瞭な判別が可能となった。そこで、CA フィルム表面に対して PG-*d6* を滴下し、CRM 法による深さ方向のプロファイリング分析を行ったところ、経時的に PG-*d6* が CA フィルム内を浸透・拡散する過程が可視化され、直接的にフィルム内部に存在する低分子化合物の挙動を把握することが可能となった。また、PG-*d6* および *l*-Menthol の混合物についても CA フィルム内での個別検出が達成されたことから、低分子化合物の重水素化は、CRM 法における選択的検出を可能とする有効な手法であることが判明した。

次いで、収着挙動に対する外部環境因子を定量的に把握するとともに、種々のにおい成分に対する CRM 可視化法の適用性について詳細に検討を行った。PG-*d6* の CA フィルムへの収着について、CRM 法による深さ方向のプロファイリング分析から、CA に対する PG-*d6* のラマン強度比変化をプロットしたところ、PG-*d6* の拡散係数  $D$  は、 $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $1.60 \times 10^{-15}\text{ m}^2/\text{s}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $4.70 \times 10^{-15}\text{ m}^2/\text{s}$ 、 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $8.15 \times 10^{-15}\text{ m}^2/\text{s}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  で  $1.40 \times 10^{-14}\text{ m}^2/\text{s}$  となり、温度依存的に拡散係数  $D$  が高値を示すことが確認された。アレニウスの関係式に基づいてその温度依存性を評価したところ、高い直線性が確認された。このことは、PG-*d6* の CA フィルムへの収着は熱運動支配的であり、拡散は Fick の第2法則に従っていることを示唆する知見であった。さらに、におい成分として Linalool、*t*-Anethole、Geraniol を CRM 測定したところ、いずれの成分についても CA フィルムのラマンバンドと重複しない特徴的なラマンバンドが観測された [Linalool:  $1675\text{ cm}^{-1}$  (C=C 伸縮振動)、*t*-Anethole:  $758\text{ cm}^{-1}$  (C-H 面外振動)、Geraniol:  $1672\text{ cm}^{-1}$  (C=C 伸縮振動)]。これらのラマン波数をもとに CA フィルムへの収着挙動を CRM 測定したところ、いずれの成分についても収着によ

る CA フィルム内での局在が可視化観察された。また、CRM 法により求めた CA フィルム内での拡散係数  $D$  (40 °C ; Linalool :  $3.16 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s、*t*Anethole :  $6.44 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s、Geraniol :  $4.44 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s、PG-*d6* :  $1.40 \times 10^{-14}$  m<sup>2</sup>/s) は分子体積 (Linalool : 177.3 cm<sup>3</sup>/mol、*t*-Anethole : 149.5 cm<sup>3</sup>/mol、Geraniol : 174.5 cm<sup>3</sup>/mol、PG-*d6* : 73.5 cm<sup>3</sup>/mol) ならびに CA とのハンセンの溶解度パラメータの3次元距離 (Linalool : 7.6 MPa<sup>1/2</sup>、*t*-Anethole : 8.8 MPa<sup>1/2</sup>、Geraniol : 5.7 MPa<sup>1/2</sup>、PG-*d6* : 9.1 MPa<sup>1/2</sup>) と相関したことから、これらの分子特性が拡散挙動に影響因子として働いていることが明らかとなった。

CRM 法を活用したにおい成分の収着挙動の可視化は、一定の励起光波長照射 (532nm) に基づき、焦点位置を変えることによりフィルム深度ごとの測定対象物濃度を視覚的に捉えることが可能である。したがって、これまで直接測定が不可能とされてきた積層フィルムに対しても CRM 法は適用可能であり、さらに重水素ラベル法を併用することにより多種類のにおい成分を一斉に可視化検出することができると考えられる。以上より、本研究で構築した CRM 法は実試料での収着挙動の実態把握とバリア包材設計、内容食品の品質管理など、多方面での応用が大いに期待される。