

## 柑橘抽出物を利用した衣料用防虫シートの開発

西田典由 高橋雅樹

## Research of insectproofing sheet for clothing using citrus extract

NISHIDA Noriyoshi and TAKAHASHI Masaki

柑橘精油からリモネンを抽出した残渣(高沸点分画)は、代表的な繊維害虫であるヒメマルカツオブシムシ(*Anthrenus verbasci*)に対し、顕著な摂食阻害性を示した。抽出残渣は多成分の混合物であるが、この中の特定の物質が摂食阻害性を示すのではなく、複数物質の共存により阻害性が増すことが確認された。また、この成分を担持させた紙(防虫シート)を試作した。

キーワード：柑橘精油、テルペン、繊維害虫、ヒメマルカツオブシムシ、摂食阻害

## はじめに

羊毛や絹など動物性タンパク質を主成分とする繊維は、ヒメマルカツオブシムシ(*Anthrenus verbasci*)に代表される繊維害虫により食害を受ける。食害の被害は、アメリカでは年間5億ドルに達するとの報告がある<sup>1)</sup>。このため、様々な方法で防虫が検討されている。現在、ピレスロイドなど合成化合物による防虫が主流であるが、消費者の安全志向や環境意識の高まりから、より安全で環境負荷の小さい新しい防虫法の開発が求められている。例として、柑橘類に特に多く含まれる精油の有する防虫性を利用する方法<sup>2)</sup>がある。

柑橘精油の主成分であるリモネンは、溶剤や樹脂など様々な用途に用いられるため、柑橘果皮からの抽出が大量に行われている。その一方、精油のリモネン以外の成分はほとんどが廃棄されており、その有効利用法が模索されている。筆者らは、柑橘精油が繊維害虫のヒメマルカツオブシムシに対して顕著な摂食阻害性を有することを報告している<sup>3)</sup>が、精油のリモネン抽出残渣に防虫性があれば、安全かつ安価な防虫法として利用できることが期待できる。そこで、リモネン抽出残渣のヒメマルカツオブシムシに対する防虫性を検討することとした。

また、リモネン抽出残渣の防虫性をどのように活用するかが製品化する上での課題になる。本研究では、紙に担持させる方法を検討することとした。紙に担持できれば、文庫紙や衣装収納ケースなどに防虫性を付与した製品を開発することが可能となる。

## 実験方法

## 1. 試料

柑橘精油は、ヤスハラケミカル株式会社より提供を受けた。同社ではオレンジの果皮からリモネンを抽出しているが、その際に油状の抽出残渣が生じる。これは、セスキテルペン、ジテルペン等、各種テルペノイドを主成分とする混合物である。リモネン抽出の際、ある程度分画されて残渣が得られるため、実験に供された試料は複数種が存在する。実験に用いた試料を表1に示す。

バイオアッセイでは、これらの試料をn-ヘキサンで適宜希釈したものを用いた。ただし、試料F、Gは、n-ヘキサンに対する溶解性が低いため、アセトンを併用して希釈した。

表1 実験に供された試料の一覧

名称	解説
A	主にモノテルペン、セスキテルペンからなる
B	Aと同様だが、テルペンアルコールを比較的多く含む
C	セスキテルペン、ジテルペンを多く含む
D	ジテルペンを多く含む
E	セスキテルペン、ジテルペンなど高沸点成分が主だが、テルペンアルコールも含む
F	トリテルペンを主体と思われる
G	最も高沸点成分、未同定

## 2. バイオアッセイ

試料にどの程度の防虫性があるか確認するために、ヒメマルカツオブシムシを用いてバイオアッセイを行った。

この研究は、「柑橘抽出物を利用した衣料用防虫シートの開発」の予算で実施した。

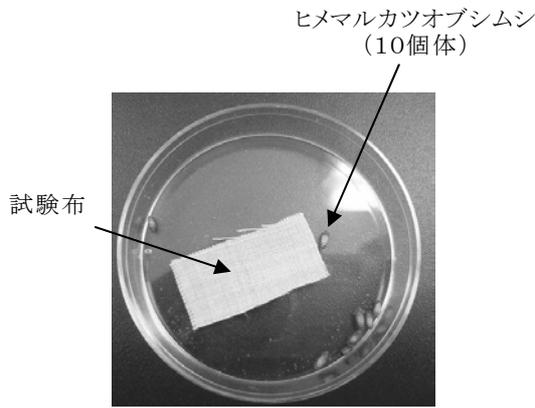


図1 バイオアッセイの様子

カツオブシムシ 10 個体を放し、23℃・50%Rh・暗条件に保持、1週間毎に試験布の重量を測定、対照・抽出物浸漬ともに5試験行う。

供試虫は、(独)農業生物資源研究所昆虫科学研究領域にて飼育されたものを譲り受け、累代飼育を行っていたものを用いた。

バイオアッセイは加藤らの方法<sup>4)</sup>に基づいて行った。15×30mmの矩形にカットした羊毛布(JIS L 0803、呼び番号 毛1-2)を基準布とした。基準布に、n-ヘキサンにより0.45ml/ml、0.045ml/mlに希釈した試料を0.1ml塗工して、これを試験布とした。これにより、試験布への試料の塗工量は、

0.01ml/cm<sup>2</sup>、0.001ml/cm<sup>2</sup>となる。また、基準布に n-ヘキサンのみを浸漬させ、これを対照布とした。試験布および対照布を、直径 60mm のプラスチックシャーレ(サンプラテック 13261E)に入れ、さらにヒメマルカツオブシムシ 10 個体を放し、23℃、50%Rh、暗条件静置した。1週間ごとに試験布および対照布の重量を測定し、これを4週間続けた。

なお、ヒメマルカツオブシムシは共食いをすることがあるため、共食いにより個体数が減少している場合はその都度補充を行った。試験は5回行った。バイオアッセイの様子を図1に示す。

### 3. リモネン抽出残渣の分画

リモネン抽出残渣は多成分の混合物である。それらのうち、どの物質が強い忌避性を示すのか分析することとした。そのため、カラムクロマトグラフィーを用い試料Aおよび試料Bを分画し、得られた分画物を用いてバイオアッセイを行った。分画方法は以下の通りである。内径 50mm、長さ 600mm のガラス製オープンカラムにシリカゲル(Wako シリカゲル 60)を詰め、n-ヘキサン、n-ヘキサン:酢酸エチル=9:1、n-ヘキサン:酢酸エチル=2:3 溶媒各 1000ml により溶出させた。得られた分画物は、n-ヘキサンにより希釈し、塗工量 0.01ml/cm<sup>2</sup> となるよう調整した後、バイオアッセイに供した。

### 4. 紙への担持

紙に防虫性を与えるため、これらリモネン抽出残渣を紙に担持させる方法を検討する必要がある。含浸と内添

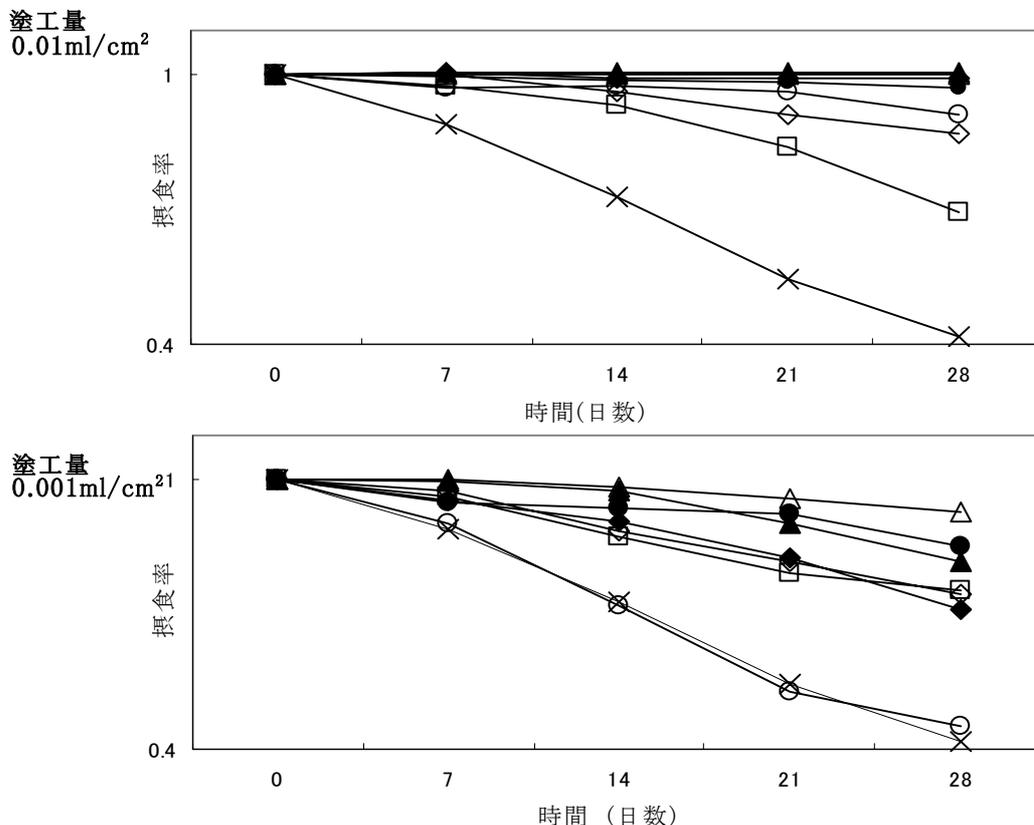


図2：試験布の摂食率

摂食率は、試験開始時の試験布の重量を1とした際の重量

試料A (●)、試料B (○)、試料C (▲)、試料D (△)、試料E (◆)、試料F (◇)、試料G (□)、対照 (x)

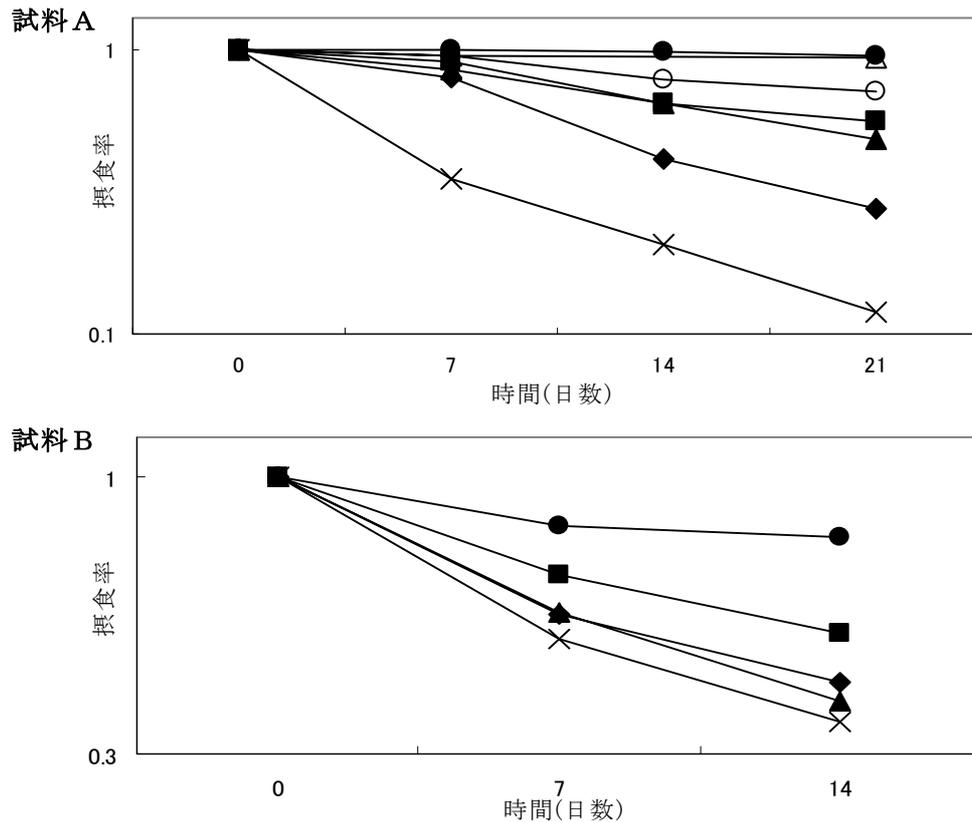


図3：試験布の摂食率

摂食率は、試験開始時の試験布の重量を1とした際の重量

n-ヘキサン分画 (◆)、n-ヘキサン：酢酸エチル=9:1分画 (■)、n-ヘキサン：酢酸エチル=2:3分画 (▲)

酢酸エチル分画 (○)、全ての分画を合したもの (△)、分画前 (●) ただし、酢酸エチル分画、

全ての分画を合したものは試料Aのみ試験を実施

の両面から検討した。含浸紙は、シートマシン抄紙機（熊谷理機工業社製）を用いて坪量  $60\text{g}/\text{m}^2$  の紙を作製し、抽出残渣を n-ヘキサンで適宜希釈した残渣を浸漬させて試作紙とした。

内添紙は、パルプを坪量  $60\text{g}/\text{m}^2$  となるよう水に分散させた上で、カキ殻を粉砕したものに精油成分を吸着させた物（ヤスハラケミカル社により試作されたもの）を内添填料として添加し、シートマシン抄紙機を用いて抄紙したものを試作紙とした。

## 5. 精油の揮発の確認

抄紙後、時間と共に、精油成分は揮発して失われていくことが予想される。そこで、抄紙後3ヶ月間室温で放置した後、熱脱着 GC-MS（熱脱着：フロンティアラボ社 PY-2020iD、GC：Agilent6890、MS：JEOL AutomassSun200）により、精油の残留を確認した。試験には、試料Eを用いて、内添および含浸により試作した紙を用いた。

## 結果と考察

### 1. バイオアッセイの結果

バイオアッセイの結果を図2に示す。いずれの試料も、

ヒメマルカツオブシムシによる食害を、抑制または完全に阻害する効果が見られた。試験布への塗工量が  $0.01\text{ml}/\text{cm}^2$  になるよう調整した試験では、試料C、D、Eは食害を完全に阻害し、試料A、B、F、Gについても食害を抑制する効果が見られた。塗工量が  $0.001\text{ml}/\text{cm}^2$  となるよう調整した試験では、完全に阻害する試料はなかったものの、試料Bを除き、食害を抑制する効果が見られた。このことから、柑橘精油のリモネン抽出残渣には、ヒメマルカツオブシムシに対する防虫性があることが確認された。

次に、精油分画物を用いてのバイオアッセイの結果を図3に示す。試料A、Bともに、分画前に比べ分画後は摂食阻害性が低下していた。ここから、精油に含まれる特定の物質が摂食阻害性を与えているのではなく、多成分が混合することにより強い防虫性を与えるものと推測された。忌避性の強い植物精油が、分画により忌避性が低下するという報告は他にもあり<sup>5)</sup>、植物精油一般に見られる現象の可能性はある。

### 2. 紙への担持

試料Eを、n-ヘキサンにより100倍希釈した溶液に、シートマシン抄紙機による試作紙を浸漬させ、これを自然乾燥させることにより、含浸紙を試作した。

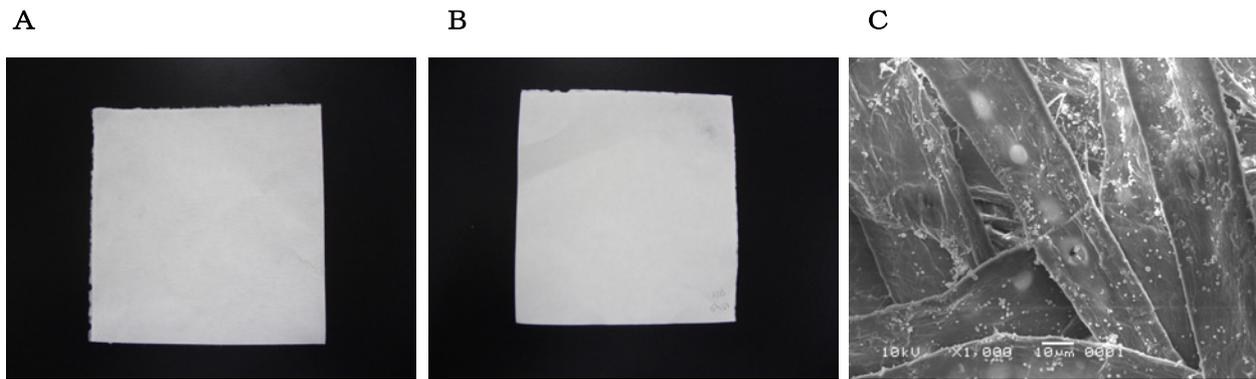


図4：試作紙

含浸紙 (A)、内添紙 (B)、内添紙電子顕微鏡写真 (C)

内添紙では、カキ殻粉末（繊維上に多数見られる白点）が繊維に付着していることが確認できる。

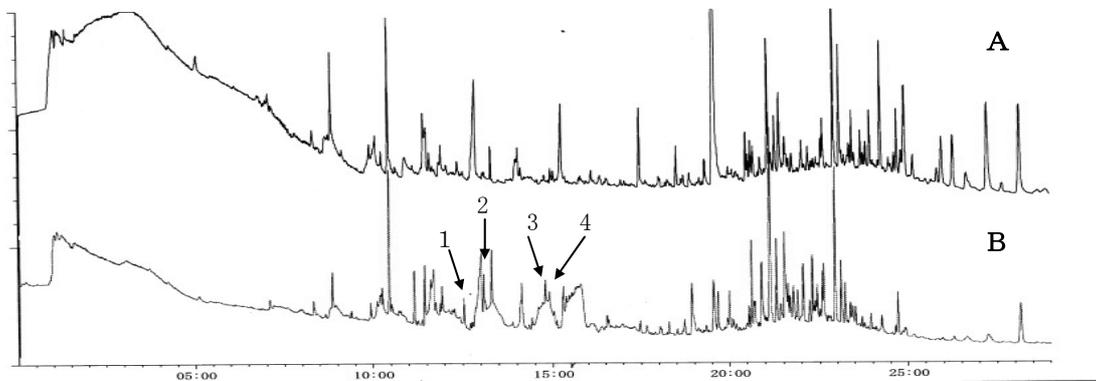


図5：試作紙を3ヶ月放置した後の熱脱着GC-MSクロマトグラム

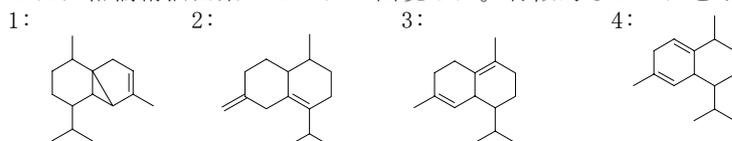
A：含浸紙 B：内添紙

測定条件は以下の通り。

カラム：HP-5 30m×0.32mm インジェクション：スプリット比 1:10、250℃

オープン：40℃3分、10℃/minで250℃まで昇温、250℃10分

Bには柑橘精油由来のピークが出現した。特徴的なピークを示す。



また、試料Eをカキ殻に担持させたものを填料として、内添紙を試作した。パルプの坪量は  $60\text{g}/\text{cm}^2$  に固定し、填料は、対パルプ含有率が 16.7%、33.3%、50%、66.7%、83.3%、100%になるよう調整した。これらをミキサーを用いて分散させた後、シートマシン抄紙機を用いて抄紙した。湿紙は、105℃の回転型乾燥機（熊谷理機製）または湿紙乾燥装置（東洋精機製作所製）を用いて乾燥させ、これを内添紙とした。

試作した含浸紙および内添紙（填料の含有率 50%のもの）の写真を図4に示す。内添紙については電子顕微鏡(JEOL JSM-5510LV)を用いて撮影した写真も示す。

含浸紙、内添紙ともに、精油成分は担持されていた。内添紙については、カキ殻粒子が付着していることが

電子顕微鏡により確認された。これらのことから、防虫成分を含む紙が試作できたと判断できた。試料Eを用いて試作した含浸紙と内添紙を3ヶ月放置した後、熱脱着GC-MSを用いて精油成分の残留を確認した。分析結果を図5に示す。内添紙では、保持時間10分から20分にかけて、テルペノイドの存在が確認されたが、含浸紙ではほとんど検出されなかった。したがって、精油成分の保持性という観点からは、含浸法は適当ではないと思われる。内添など、徐放性を持たせる必要があることが分かった。

## ま と め

柑橘精油の繊維害虫に対する防虫性を利用して、防虫紙を作製することを本研究の目的とした。そのために、バイオアッセイおよび防虫紙試作法の検討を行った。これにより、以下のことが明らかとなった。

1. 柑橘精油のリモネン抽出残渣は、ヒメマルカツオブシムシに対し、顕著な摂食阻害性を示した。本研究で用いたバイオアッセイ系では、塗工量  $0.01\text{ml}/\text{cm}^2$  で摂食を完全に抑制する効果が見られた。
2. 柑橘精油のリモネン抽出残渣は、分画によって摂食阻害性が低下した。このことから、柑橘精油の防虫性は、単独の物質に由来するのではなく、複数の物質が共存することで効果が増大することが推測された。
3. 柑橘精油のリモネン抽出残渣を、含浸および内添により担持させた紙を試作した。衣装文庫紙や収納用の段ボールなどに用いることで、繊維害虫による食害を防ぐ製品に応用することが可能と考えられる。ただし、防虫効果の持続性という観点からは、含浸法は適当ではない。内添法を用いるか、何らかの方法で除放性を持たせる必要がある。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、農業生物資源研究所昆虫生産工学研究グループの加藤弘前上席研究官には、試験に用いた虫を提供していただくとともに、その飼育法やバイオアッセイ法についてご指導いただきました。また、ヤスハラケミカル株式会社の森川敏行氏、株式会社ヤスハラの渡辺康夫氏には、試料を提供していただきました。厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 安富和男・梅谷献二:改訂 衛生害虫と衣食住の害虫, 全国農村教育協会(1995)
- 2) 林陽, 藤井昭治, 赤松清:動物忌避剤の開発, シーエムシー出版(2004)
- 3) 西田典由, 三栗野克也:柑橘類の抽出物を用いた貯穀害虫対策可能性試験, 愛媛県工業系試験研究機関研究報告, 43, 30-34(2005)
- 4) 加藤弘, 秦珠子, 塚田益裕:天然色素抽出物によるヒメマルカツオブシムシ幼虫の食害抑制効果, 日本蚕糸学雑誌 72(2), 55-63(2003)