

食品添加物シリコン樹脂の純度試験に関する検討

佐藤恭子[#], 大月典子, 大堀昭男^{*}, 珍田 充^{*}, 古庄紀子, 大迫 勉, 穂山 浩, 河村葉子

Study of purity tests for silicone resins

Kyoko Sato[#], Noriko Otsuki, Akio Ohori^{*}, Mitsuru Chinda^{*}, Noriko Furusho, Tsutomu Osako,
Hiroshi Akiyama and Yoko Kawamura

In the 8th edition of Japan's Specifications and Standards for Food Additives, the purity test for silicone resins requires the determination of the refractive index and kinetic viscosity of the extracted silicone oil, and allows for only a limited amount of silicon dioxide. In the purity test, carbon tetrachloride is used to separate the silicone oil and silicon dioxide.

To exclude carbon tetrachloride, methods were developed for separating the silicone oil and silicon dioxide from silicone resin, which use hexane and 10% *n*-dodecylbenzenesulfonic acid in hexane.

For silicone oil, the measured refractive index and kinetic viscosity of the silicone oil obtained from the hexane extract were shown to be equivalent to those of the intact silicone oil.

In regard to silicon dioxide, it was confirmed that, following the separation with 10% *n*-dodecylbenzenesulfonic acid in hexane, the level of silicon dioxide in silicone resin can be accurately determined.

Therefore, in this study, we developed a method for testing the purity of silicone resins without the use of carbon tetrachloride, which is a harmful reagent.

Keywords: silicone resin, food additive, purity test, carbon tetrachloride

1. 緒言

食品添加物のシリコン樹脂はシロキサン結合によりらせん構造をとる、ポリジメチルシロキサン（以下、シリコン油）に微細な二酸化ケイ素を配合した粘稠性の液体、あるいはペースト状の無臭の物質である。20世紀初頭にケイ素を含む有機重合体として開発され、工業用として改良後、日本に導入された。化学工業で多目的に使用するための研究が重ねられてきたが、シリコン樹脂特有の機能性と安定性から食品工業にも応用され、わが国では1956年に食品添加物として指定を受けた¹⁾。シリコン樹脂はシロキサン骨格の無機性に由来する耐熱性と耐久性、炭化水素の有機性に由来する柔軟性、撥水

性を併せもち、温度依存性が低く、酸やアルカリにも安定である²⁾。その利便性から、油性あるいは水性の食品の加工に伴う、醸造、発酵、濃縮、煮沸、攪拌、混合、洗浄、真空乾燥、容器封入などの過程で消泡剤として使用されている²⁾。

第8版食品添加物公定書（以下、公定書）において、シリコン樹脂の純度試験には四塩化炭素を用いたソックスレー抽出法により得られた抽出シリコン油の屈折率および動粘度、ならびに抽出残留物の質量を求めて二酸化ケイ素量とする試験が規定されている。しかし、四塩化炭素は、肝臓障害、腎臓障害、神経障害等の健康障害を人体に引き起こすことが知られており、第1種有機溶剤に該当するため³⁾、実験者および地球環境への配慮として、これを使用しない代替試験法への変更が望まれている。

本研究では食品添加物の規格試験における有害試薬排除への取り組みとして、四塩化炭素を使用せず、シリコン樹脂よりシリコン油を抽出する方法および二酸化ケイ素を分離する方法を検討したので報告する。

[#] To whom correspondence should be addressed:

Kyoko Sato; Division of Food Additives, National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan; Tel: +81-3-3700-1141 ext.333; Fax: +81-3-3707-6950; E-mail: ksato@nihs.go.jp

^{*} 信越化学工業(株)

2. 材料および方法

2.1 試薬および試料

シリコーン樹脂は、信越化学工業(株)製のKS-69(食品添加物用)を用いた。トルエン、*n*-ヘキサン(ともに試薬特級)および*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS)(含有量>90%)は関東化学(株)製を用いた。

10%DBSヘキサン溶液は、DBSを1 g秤量し、10 mlのヘキサンに溶解し調製した。

2.2 機器

屈折率計は(株)アタゴ製のRX-7000a型を、粘度計は柴田科学(株)製のキャノン-フェンスケを使用した。全自動開閉式管状炉は(株)ISUZU製作所製のEKRO-11型を用いた。赤外分光光度計はThermo SCIENTIFIC社製のNicolet is10型を使用した。

2.3 方法

2.3.1 抽出シリコーン油

2.3.1.1 抽出シリコーン油の調製

シリコーン樹脂を試料とし、試料20 gを量り、ヘキサン100 mlを加えて毎分約200回の往復振とうで3時間振とう後、超高速遠心分離機(12,000 x g)で30分間遠心分離を行い、上清を回収した。沈殿物にヘキサン50 mlを加えてよくかき混ぜて分散させた後、遠心分離した。二つの上清を合わせ、減圧下、50～60℃の水浴中で加温してヘキサンを留去し、さらに105℃で1時間乾燥したものを抽出シリコーン油とした。

2.3.1.2 抽出シリコーンの屈折率の測定

屈折率 n_D^{25} はナトリウムスペクトル中のD線を用い、温度25℃で測定した。測定方法については第8版食品添加物公定書解説書の方法に従った⁴⁾。

2.3.1.3 抽出シリコーン油の動粘度

動粘度はJIS2283に規定された方法に基づき測定した⁵⁾。

2.3.2 二酸化ケイ素の分離

2.3.2.1 有機溶媒によるシリコーン油の除去

試料2 gにヘキサンあるいはトルエン50 mlを加えて200回/分で1時間の往復振とうを行った後、12,000 x g、20分間、遠心分離した。上清を除去し、ヘキサンあるいはトルエン50 mlを加え、再度遠心分離を行い、沈殿物を110℃で30分間乾燥し、残渣の質量を求めた。

2.3.2.2 熱分解

2.3.2.1有機溶媒抽出で得られた残渣を全自動式開閉式管状炉により窒素気流化で熱分解し(室温～850℃)、残渣の質量を求めた。

2.3.2.3 *n*-ドデシルベンゼンスルホン酸(DBS) 分解-ヘキサンによるシリコーン油の除去

試料約2 gを精密に量り、あらかじめ質量を精密に量ったフッ素樹脂製遠心管に入れ、10% DBS・ヘキサン溶液(W/V) 10 mlを加えて、毎分約200回の往復振とうで5時間振とう後、12,000 x g、20分間遠心分離し、上清を除去した。残留物にヘキサン50 mlを加えてよくかき混ぜて分散させ、遠心分離し、上清液を除去する操作を3回繰り返した後、沈殿物の入った遠心管を105℃で1時間乾燥し、残渣の質量を求めた。

3. 結果および考察

3.1 抽出シリコーン油の屈折率および動粘度の検討

シリコーン油は非極性溶媒に溶けやすいことから、四塩化炭素に代わるシリコーン油の抽出溶媒として、トルエンまたはヘキサンが考えられた。しかし、シリコーン油を得るためには溶媒を留去する必要があるため、沸点の低いヘキサンを用いて以下の検討を行った。

シリコーン樹脂にヘキサンを加え、攪拌、振とうした後、超高速遠心分離(12,000 x g)を行ったところ、二酸化ケイ素が沈殿物として分離された。上清のヘキサン分画からヘキサンを留去し、完全に乾燥させ、抽出シリコーン油を得た。抽出シリコーン油の屈折率および動粘度を測定し、原料シリコーン油の屈折率および動粘度と比較した(Table 1AおよびB)。屈折率、動粘度ともに抽出シリコーン油は原料シリコーン油とほぼ一致した値を得た。これらの結果により、ヘキサン抽出-乾燥法は抽出シリコーン油の調製方法として適用可能と考えられた。

3.2 有機溶媒によるシリコーン油の除去および熱分解による二酸化ケイ素の分離

ヘキサンによるシリコーン油の抽出が可能であったことから、沈殿した残存物を乾燥させることにより、二酸化ケイ素の分離が可能であることが想定された。そこで、ヘキサンまたはトルエンによるシリコーン油の除去を行い残渣の質量を求めたところ、ヘキサン分離後の乾燥残渣の質量は、シリコーン樹脂の20%、シリコーン油との混合性の高いトルエンでも16.4%を占めていた(Table 2)。

試料として用いたシリコーン樹脂に含まれる二酸化ケイ素はシリコーン樹脂の8%前後であることから、二倍以上の質量が秤量されている。そこで溶媒抽出-乾燥後の残渣物の純度を確認するために、トルエン抽出-乾燥後の残渣物について赤外吸収スペクトルを測定したところ、シリコーン油の残存が示唆されるピークが検出された(Fig. 1A)。

Table 1 Refractive index and kinetic viscosity of intact and extracted silicone oil

A. Refractive index (n_D^{25})

	Lot A	Lot B	Lot C
Intact silicone oil	1.4035	1.4035	1.4035
Extracted silicone oil	1.4035	1.4034	1.4035

B. Kinetic viscosity (mm^2/s)

	Lot A	Lot B	Lot C
Intact silicone oil	992	995	1010
Extracted silicone oil	993	1030	1050

Table 2 Silicon dioxide level in silicone resin calculated from the residual weight after processing (%)

	Silicon dioxide level(%)	
Hexane-extracted residue	20.4 $\pm$ 0.2	(n = 4)
Toluene-extracted residue	16.4	(n = 2)
Residue of thermal decomposition	8.4	(n = 2)

シリコン油は粘性に富んでいることから、微細な二酸化ケイ素の表面に高い親和性で付着している状態が想定された。そこで我々は、シリコン油の熱分解を試みた。全自動開閉式管状炉を用いて窒素気流下で熱転位を誘導したところ、498℃で50%の飛散が確認され、570℃付近ではほぼ完全に飛散した (data not shown)。その後、回収した残渣の質量を測定したところ、二酸化ケイ素の配合量とほぼ一致した (Table 2)。さらに赤外吸収スペクトルを測定したところ、二酸化ケイ素に特異的なピークのみ検出され、シリコン油の除去が確認された (Fig. 1B)。

しかしながら、熱分解に用いた全自動開閉式管状炉は特殊な用途に用いられる機器であり、汎用されていないため、規格試験法として採用するには適切ではないと考えられた。そこで我々はヘキサンで振とうする過程に、シリコン油を分解し、更に有機溶媒にも溶解する界面活性剤としてDBSを加え、二酸化ケイ素の分離を試みた。分離効率を検討するために1, 2, 3, 5および8時間以上の5点を振とう時間に設定し、2ロットについて、洗浄と乾燥の過程を経た後、それぞれの乾燥物の質量を測定した (Table 3)。その結果、5時間以上の振とうでは、全自動開閉式管状炉を用いた熱分解での結果と同様の値が得られた。また、5時間の振とうにより得られた二酸化ケイ素について、赤外吸収スペクトルを測定したところ、シリコン油由来のピークは消失し、熱分解により得た二酸化ケイ素と同様のスペクトルを示した (Fig.

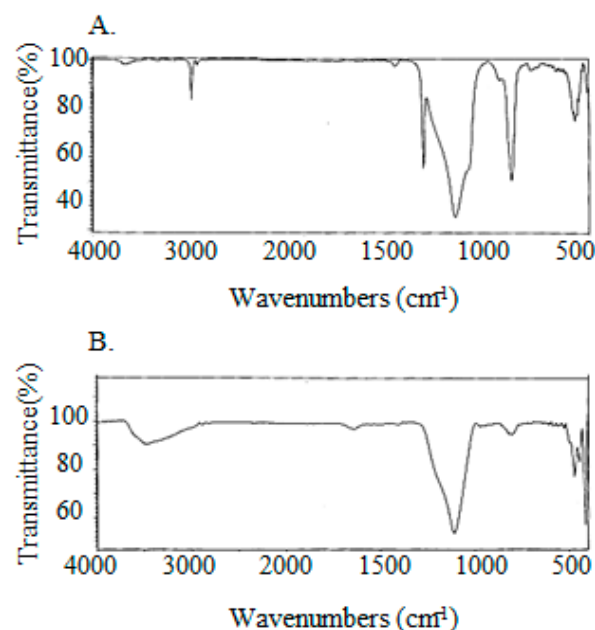
Fig. 1 IR spectra of silicon dioxide separated from silicone resin
A: residue of the hexane-extracted silicon resin, B: residue from thermal decomposition by using an electric furnace

Table 3 Time-course analysis of silicon dioxide level in silicone resin calculated from the residual weight after processing

	Product ^{a)}	
	Lot A	Lot B
Shaking time		
1 h	9.0%	9.1%
2 h	8.8%	8.9%
3 h	8.7%	8.6%
5 h	8.3%	8.2%
>8 h	8.1%	8.3%

a) Ratio of silicon dioxide: 8.0%

2)。この結果により、界面活性剤をヘキサンに加えることで汎用機器を用いて二酸化ケイ素を分離することが可能であることが確認された。

3.3 終わりに

我々は食品添加物公定書のシリコン樹脂の純度試験に関して、四塩化炭素を使用しない新たな規格法を確立した。本法は安全性が高い試験法であることから規格試験法としても適切であると考えられた。

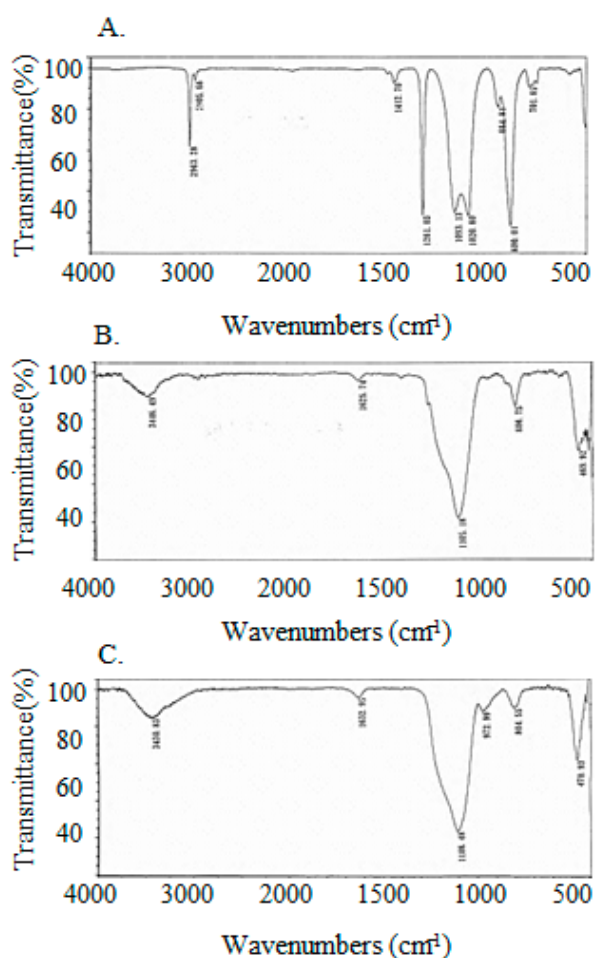


Fig. 2 IR spectra of silicon dioxide separated from silicone resin
A: silicone resin, B: residue obtained after the separation by using 10% *n*-dodecylbenzenesulfonic acid in hexane, and C: intact silicon dioxide

引用文献

- 1) 発衛第216号, 食品衛生法施行規則等の一部改正について (昭和31年5月30日), 厚生省 (1956)
- 2) 第8版 食品添加物公定書解説書, 廣川書店, 東京, D964-D969 (2007)
- 3) 有機溶剤中毒予防規則 (昭和47年9月30日労働省令第36号), <http://law.e-gov.go.jp/htmldata/S47/S47F04101000036.html>
- 4) 第8版 食品添加物公定書解説書, 廣川書店, 東京, B59-B62 (2007)
- 5) JIS K 2283: 2000 原油及び石油製品-動粘度試験方法及び粘度指数算出方法