

## Hansen 溶解度パラメータ (SP 値) を用いた食品および 食品廃棄物からの生理活性物質の分離性評価

山本 秀樹\* 平野智子\*\* 福島清美\*\*

### Evaluation of Separability of Physiologically Active Substances Extracted from Food and Food Wastes Using Hansen's Solubility Parameters

Hideki YAMAMOTO, Tomoko HIRANO, Kiyomi FUKUSHIMA

#### 1. 緒 言

食品製造工程から排出される醤油粕、コーヒー粕、焼酎粕などの食品加工廃棄物の大部分は焼却処理されており環境問題となっている。一方、食品および食品加工廃棄物には様々な生理活性物質（機能性高分子）が含まれており、その生体調整機能が注目されている。このような社会的背景から、天然食品および食品加工廃棄物に含まれる機能性高分子の分離の効率化や低コスト化が求められている。

本研究では、食品および食品加工廃棄物に含まれる機能性高分子の分離特性を、溶媒および目的物質の溶解度パラメータ (Solubility Parameter: SP 値) を用いて評価することを試みた。実験では、これまで比較的計算例の少ない機能性高分子 (capsaicin, polyphenol, frabonid) 等の溶解度パラメータを分子グループ寄与法である Fedors 法および Hansen 法により計算し、溶媒選択に利用することを検討した。

#### 2. 実験方法

ミキサーで粉砕した唐辛子10 g をエルレンマイヤーフラスコに採り、抽出溶媒100ml加えて恒温横型振盪器を用いて45℃、130spm の条件で30分間振盪してカプサイシン (Fig. 1) を抽出した。振盪後、減圧ろ過を行い、ろ液5 mlを採取し天日乾固させた。乾固物は、メタノール：超純水=80：20 (v/v) に調整した溶離液に溶解させ、高速液体クロマトグラフ (※ GL サイ

エンス) を用いてカプサイシン溶出量を測定し、濃度を算出した。抽出溶媒には、6種類の有機溶媒およびそれらの二成分混合溶液を用いた。

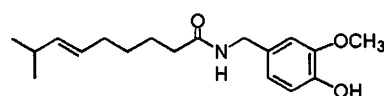


Fig. 1 Chemical structure of capsaicin

#### 3. 溶解度パラメータ

##### 3.1 Hildebrand の溶解度パラメータ<sup>1)</sup>

二成分系溶液の混合に要するエネルギー ( $\Delta E_M$ ) は、[成分1および成分2がそれぞれ純物質として存在する場合の凝集エネルギーと成分1と成分2との混合物である場合の凝集エネルギーとの差] であり、以下の式で計算される。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 \cdot n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left( \frac{\Delta E_1^V}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2^V}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (1)$$

式中の  $n$  はモル数 [mol]、 $V$  はモル分子容 [cm<sup>3</sup>/mol]、 $\Delta E^V$  はモル蒸発エネルギー [kcal/mol] であり、添字は成分1および2を示している。Hildebrand は正則溶液論において  $(\Delta E^V/V)^{1/2}$  は溶液中での分子間力、すなわち溶解力のパラメータであり、この項を溶解度パラメータ (Solubility parameter) と定義し  $\delta$  で表した。(1)式より溶解度に関する一般式が与えられる。

$$RT \ln(a_2/x_2) = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

式中の、 $a_2$  および  $x_2$  はそれぞれ成分2の活量およびモル分率である。この式より  $\delta$  値の類似する溶媒は溶

原稿受付 平成22年9月10日

\*環境都市工学部 エネルギー・環境工学科 教授

\*\*理工学研究科

ソーシャルデザイン専攻 博士課程前期課程

解性が高く、溶媒の溶解性評価に利用されている。

3.2 Fedors による SP 値の計算法<sup>2)</sup>

Fedors は物質の Hildebrand の SP 値を凝集エネルギーとモル分子容の両方が置換基の種類および数に依存すると次式で示し、計算のための分子グループパラメータを与えた。

$$\delta = \left[ \frac{\sum E_{coh}}{\sum V} \right]^{1/2} \tag{3}$$

3.3 Hansen による SP 値の計算法<sup>2) 3) 4)</sup>

Hansen は、溶液中の溶質や溶媒間の相互作用力として London 分散力、水素結合力、双極子間力の 3 つが主な相互作用力として作用しているとし、Hildebrand の溶解度パラメータ (δ) を 3 つの凝集エネルギー密度の項に分割して次式を定義した。

$$\delta = \left( \frac{\Delta E_d^r}{V} \right)^{1/2} = \left\{ \left( \frac{\Delta E_d^r}{V} \right) + \left( \frac{\Delta E_p^r}{V} \right) + \left( \frac{\Delta E_h^r}{V} \right) \right\}^{1/2} \\ = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \tag{4}$$

添字 d, p および h はそれぞれ溶解度パラメーターの London 分散力項、双極子間力項および水素結合力項

である。Hansen は溶質(P)を溶媒(S)中へ溶解させる場合、(4)式中で定義される 3 つの SP 値を用いて、(5)式で計算される  $\overline{\Delta\delta}$  の値が小さいほど溶解性が良好であることを導いている。

$$\overline{\Delta\delta} = \left[ (\delta_{d,P} - \delta_{d,S})^2 + (\delta_{p,P} - \delta_{p,S})^2 + (\delta_{h,P} - \delta_{h,S})^2 \right]^{1/2} \tag{5}$$

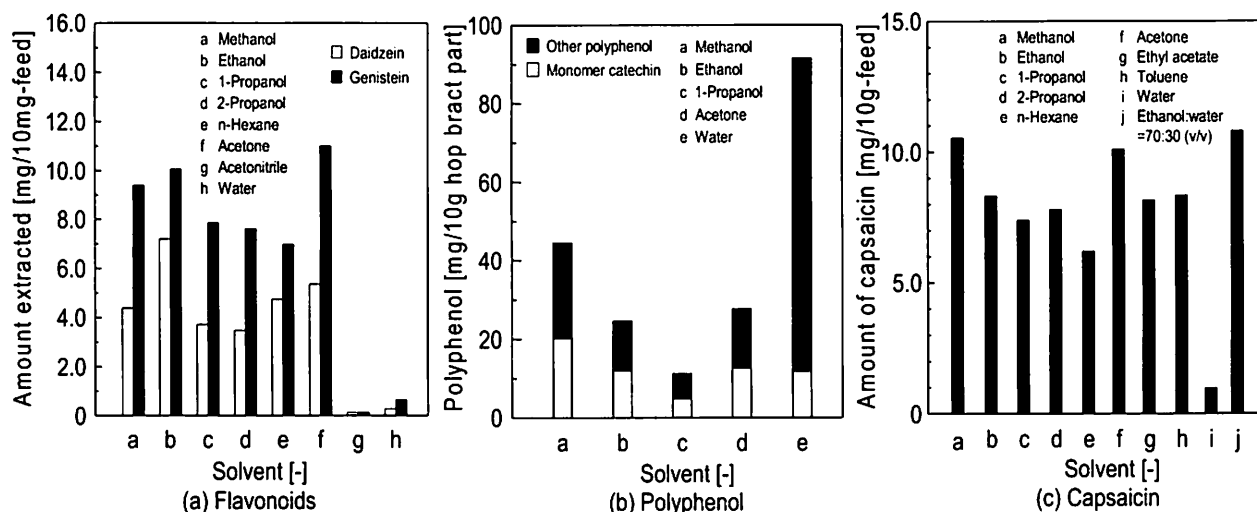
本研究では、溶媒および高分子の SP 値は、van Kreveren と Hoftzyer の提案したパラメータを用いて算出した。Table 1 に Fedors および van Kreveren の計算法によって求めた溶媒および機能性高分子の SP 値を示す。混合溶液の SP 値については溶液を構成する純溶媒の SP 値から体積分率によって算出した。

4. 実験結果および SP 値による溶解性の評価

Figure 2 に醤油粕に含まれる大豆イソフラボン類、ホップ粕に含まれるポリフェノール (カテキン) および唐辛子に含まれるカプサイシンの純溶媒による抽出量を示す。イソフラボンおよびカテキンの抽出量はメタノール>アセトン>エタノール>プロパノールの順であった。Fedors の計算法による SP 値は大豆イソフラボン類が 16~19 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>、ポリフェノール類が 18~20 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>であり、これらの目的物質の SP 値と溶媒の SP 値の差が小さいほど抽出量は増加する

Table 1 Solubility parameters (δ) of solvents and physiologically active substances by Fedors and van Krevelen, Hoftzyer (Hansen method)

	Fedors [(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]	van Krevelen, Hoftzyer (Hansen) [(cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> ]			
	δ	δ	δ <sub>d</sub>	δ <sub>p</sub>	δ <sub>h</sub>
Methanol	13.77	14.52	7.56	6.00	10.84
Ethanol	12.57	12.46	7.50	4.17	9.03
1-propanol	11.84	11.50	7.61	3.25	7.98
2-propanol	11.58	11.13	7.18	3.18	7.89
n-Hexane	7.28	7.15	7.15	0.00	0.00
Acetone	8.43	9.00	7.04	5.03	2.48
Toluene	9.14	8.64	8.63	0.51	0.00
Ethyl acetate	8.74	9.50	7.46	4.72	3.50
Acetonitrile	11.21	12.26	7.23	9.36	3.22
Water	23.5	23.37	7.58	7.82	20.68
Capsaicin	11.64	10.22	8.64	2.02	5.05
Daidzein	16.66	16.13	11.93	4.99	9.65
Genistein	18.92	18.49	12.94	5.71	11.91
I-Epicatechin	18.83	20.71	13.42	5.35	14.84
Procyanidin B2	19.34	22.65	15.16	4.51	16.20



Figs. 2 Extraction of physiologically active substances using various pure solvents

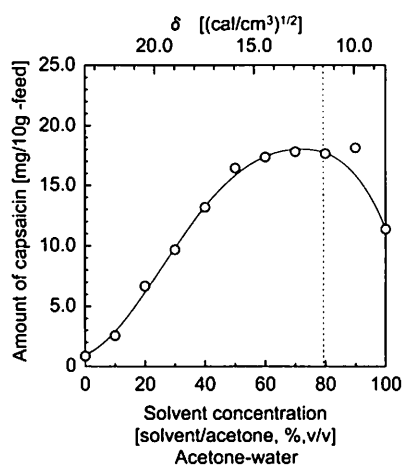


Fig. 3 Relationship of amount of capsaicin with solvent concentration and SP value by Fedor method

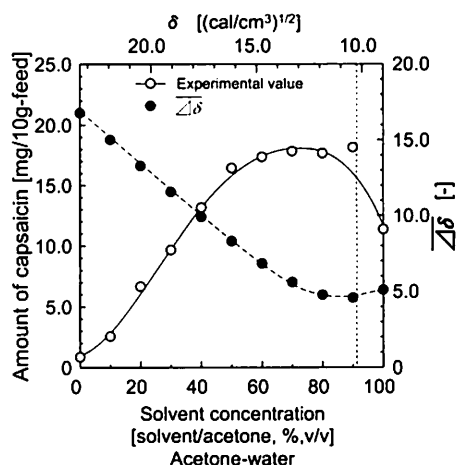


Fig. 4 Relationship of amount of capsaicin,  $\Delta\delta$  value and  $\delta$  value for binary solutions

傾向を示した。一方、カプサイシンのSP値は11.64 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>であることから抽出量はプロパノールが最も多いと考えられるが、メタノール>アセトン>エタノール>プロパノールの順であった。

Figure 3 にアセトン－水系の混合溶液に対するカプサイシンの抽出量を示す。図中のプロットは各混合比におけるカプサイシンの抽出量と混合溶液のSP値を示している。カプサイシンの抽出量は混合比（アセトン：水＝70：30（v/v））のとき最大となった。抽出量が最大値を示した混合溶液のSP値とカプサイシンのSP値はほぼ一致した。ヘキサ－エタノール系についてピークは確認できなかったが、ほぼ同様の結果が得られた。混合溶液への溶質の溶解性は、溶質と抽出溶媒のSP値の差から判断できると考えられる。溶解度パラメータは、Hildebrandの正則溶液理論に

基づいた溶液論であるため、アルコールや水における溶媒間、溶媒－溶質間の水素結合などの相互作用を考慮する必要があると考えられる。

## 5. HansenのSP値による溶解性の評価

Figure 4 にアセトン－水系の混合溶媒によるカプサイシンの抽出量および式(5)で示した $\Delta\delta$ の値を示す。アセトン－水系およびn－ヘキサ－エタノール系においては、カプサイシンの抽出挙動と $\Delta\delta$ の挙動が対応していることがわかった。また、抽出量が最大値を示した混合溶液のSP値とカプサイシンのSP値はほぼ一致している。機能性高分子である大豆イソフラボン類、ポリフェノール類にも同様に、それぞれのSP値と混合溶液のSP値が近いほど溶解性が高い傾向があることを確認した。しかし、カプサイシンは

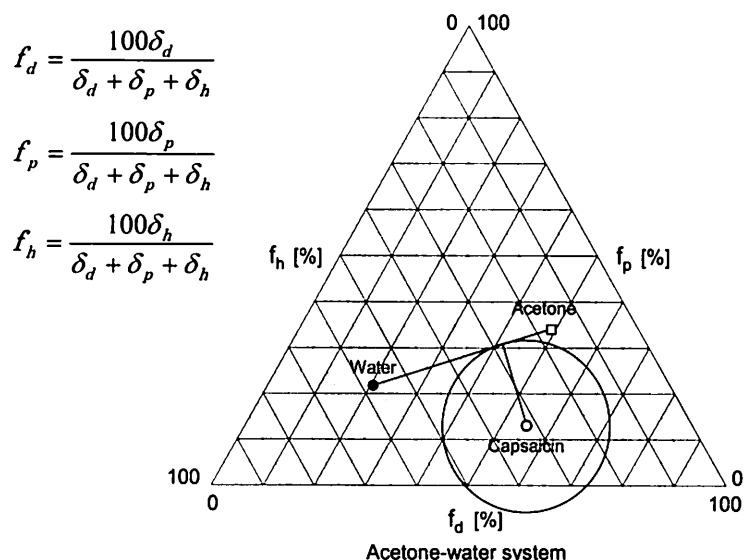


Fig. 5 Triangular diagram of Hansen SP values calculated by Van Kreveren and Hoftzyer

エタノール-水系においてエタノール：水=70：30 (v/v) で最大値を示し、Hansen の SP 値とずれが生じた。これは溶液中でのアルコール-水間の水素結合やカプサイシン分子の立体構造に起因していると考えられた。

Figure 5 にアセトン、水およびカプサイシンの Hansen の 3 つの SP 値について各項の寄与率で表した三角線図を示す。寄与率の計算方法は図中に示している。カプサイシンを中心として、アセトンと水を結んだ直線に接する円を描き、接点を求めることによってカプサイシンを抽出する最適な混合溶液の寄与率および混合比を求めることができる。この混合比における溶液の SP 値は、溶質の抽出量が最大値を示した混合溶液の SP 値とほぼ一致することを実験的に確認した。結果より、機能性高分子を抽出分離する場合、溶解度パラメータは溶媒選択や最適混合溶媒組成の決定のための指標として用いることができると考えられる。

## 6. 結 言

様々な天然食品に含まれる機能性高分子および溶媒の SP 値を Fedors および Hansen 法で計算した。これらの生理活性物質を溶媒および混合溶媒で分離するときの溶解性の評価の指標として SP 値を利用することを試みた。溶質の SP 値に近い混合溶媒に調整することにより、効率よく目的物質を回収することができると考えられる。食物や食品廃棄物に含まれる有用成分の回収に溶解度パラメータを利用できることを明らかにした。

## 引用文献

- 1) 山本秀樹：SP 値 基礎・応用と計算方法，情報機構 (2005)
- 2) Joel H. Hildebrand, Robert L. Scott：The Solubility of Nonelectrolytes, Dover Publications, Inc., New York (1948)
- 3) D.W. Van Krevelen：Properties of Polymers, Elsevier (1997)
- 4) Charles M. Hansen：Hansen Solubility Parameters, CRS Press (2000)
- 5) 山本秀樹ら：ビール工場から廃棄されるホップ包部分からのポリフェノール類分離および溶解度パラメータによる溶解性の評価、化学工学論文集、Vol.34, No. 3, pp.331-337 (2008)