

溶解度パラメータに基づくにおい成分異性体の収着挙動予測

佐野 太郎*、香川 慎二郎*、松井 利郎*

Prediction of Sorption of Isomeric Flavors with Solubility Parameters

Taro SANOn*, Shinjiro KAGAWA* and Toshiro MATSUI*

におい成分がプラスチック系包装材料へ収着し、食品の品質低下をもたらすことはよく知られてきた現象である。著者らは、溶解度パラメータ（SP値）を用いて収着挙動の予測が可能な収着式を提案してきた。しかしながら、原子団毎の凝集エネルギー密度の総和として見積もる従来のSP値算出法では、各種におい成分異性体の有するSP値が同じ値となるため、異性体別に収着挙動を評価することは不可能であった。本研究では実験値からの SP値予測法として接触角を適用し、におい成分異性体の収着挙動の解明を試みた。まず、既存化合物のSP値と接触角との相関を検討し、得られた単回帰式から異性体毎のSP値を算出した。続いて、浸漬法での収着実験を実施し、接触角測定から求めたSP値の適用性を検討した。その結果、実験値と収着式の指数項との間に高い相関関係が成立し、これまで予測が困難であったにおい成分異性体の収着挙動の予測が初めて可能となった。

It is well-known that the sorption of flavors into plastic packagings seriously causes deterioration of food quality. In a series of our studies regarding sorption behavior of flavors we have successfully proposed a thermodynamic sorption equation to predict sorption behavior of flavors into plastic films on the basis of their Solubility Parameter (SP value). However, the application of the equation or SP values was restrictive to flavors without isomeric conformation, since SP values of isomers that are calculated by the sum of their cohesive energy density of atomic groups can not be distinguishable among isomers. In this study, thus, we have attempted to propose a new method to predict sorption behavior of flavor isomers using a contact angle method. Namely, using the calibration curve of flavors having known SP values with contact angle, SP values of isomers were successfully estimated. A good correlation between sorption behavior of isomers into plastic film and the sorption equation that their SP values were applied was observed, which indicated that the proposed SP estimation method using contact angle is applicable for predicting sorption of flavor isomers.

キーワード: おい成分、異性体、SP 値、接触角、収着式

Keywords : Flavor, Isomers, SP value, Contact angle, Thermodynamic sorption equation

*連絡者(Corresponding author), 九州大学大学院農学研究院 (〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1) Graduate School of Agriculture, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan tmatsui@agr.kyushu-u.ac.jp

1. 緒言

近年、外部環境に存在する異臭成分が未開封プラスチック食品包材内に浸透（収着）し、内容食品のにおい品質を大きく低下させることが問題となっている。著者らは、におい成分の収着過程をフィルムへの溶解、フィルム内での拡散、フィルム外への透過という3段階の動的挙動として捉え、におい成分とポリマーの分子並びに構造特性との関連をもとに収着因子を明らかにし、溶解度パラメータ（SP値）を指標とした収着理論式を設定してきた^{1,2)}。

SP値は、化合物の有する分子凝集性の指標値であり、Fedors定数に基づく原子及び原子団が有する凝集エネルギー及びモル体積から理論的に算出される¹⁾。このように、Fedors定数に基づく算出法は、いかなる化合物に対しても客観的にSP値を算出することができる。しかし、その一方で、同じ原子団からなる異性体（構造異性体、立体異性体）については、それら異性体の示すにおいの質や閾値が大いに異なり、分子特性が違ふと推察されるにもかかわらず³⁾、算出されるSP値は同じ値となる。従って、におい成分異性体の収着挙動については全く検討されておらず、またその予測を可能とする理論式の設定も皆無であった。

接触角とは、基材表面の濡れ性を示す指標であることから⁴⁾、基材であるポリ

マーに対してにおい成分の示す接触角は両者間に働く分子凝集性を反映しているものと考えられる。本研究では、基材として撥水性ポリマーであるPolytetrafluoroethyleneシートを用いることにより、におい成分の示す接触角を凝集エネルギーを反映した尺度（SP値）とみなした。続いて、予測されたSP値をもとににおい成分異性体の収着挙動を考察し、客観評価可能な収着式への適用性を詳細に検討した。

2. 材料及び方法

2.1 収着理論式

著者らは、におい成分のフィルムへの収着現象に関わる因子を熱力学的に解明し、収着理論式 $S = \alpha S_0 \exp\left[V_s \left\{ (\delta_w - \delta_s)^2 - \delta_c^2 \right\} / RT\right]$ を構築してきた^{1,2)}。以下に各パラメータについて示す：

S；溶解度係数 [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} / \text{ppm}$]、 α ；相対揮発度、 S_0 ；頻度因子、 V_s ；におい成分のモル体積 [cm^3 / mol]、R；気体定数 [$\text{J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$]、T；温度 [K]、 δ_w ；水のSP値、 δ_s ；におい成分のSP値、 δ_c ；におい成分とフィルムの親和性

2.2 接触角測定

接触角測定は接触角測定機（G-1, Erma社製）を用いて測定を行った。基材であるPolytetrafluoroethyleneシートをステージにセットし、その表面に測定溶液を2.0 μL 滴下後、滴下した液体の頂点の角度を読み取

る直読法⁴⁾により、接触角測定を行った (Fig.1)。

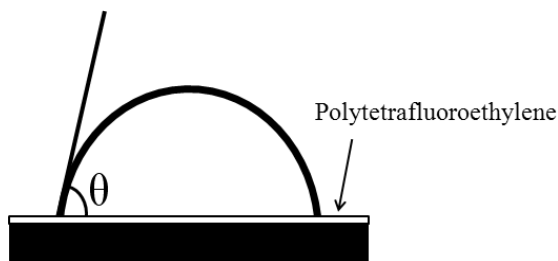


Fig.1 Schematic of a sessile-drop contact angle system.

2.3 収着実験

供試プラスチックフィルムとして低密度ポリエチレン (LDPE、膜厚 30 μm) を用いた。モデル溶液は、0.1 wt% アラビアガムを含む Macllvaine buffer (pH 3.0) に対して構造異性体及び立体異性体を含むにお成分異性体 21 種 (2-, 3- or 4-decanol, 2-, 3- or 4-decanone, (E)- or (Z)-2-nonen-1-ol, (E)- or (Z)-2-hexnen-1-ol, (E)- or (Z)-3-hexnen-1-ol, 2,3-, 2,5- or 2,6-dimethylpyrazine, (E)-2-hexenal, (E)-2-heptenal, (E)-2-octenal, (E)-2-nonenal, γ - or δ -dodecanolactone) をそれぞれ 50 ppm の濃度となるように添加して調製した。浸漬実験は、4×4 cm サイズにカットした LDPE フィルムをモデル溶液 (20°C) に所定期間 (6 週間)、暗所に貯蔵することにより行った。

フィルムに収着したにお成分の回収は、50 mL の diethylether に LDPE フィルムを 2 日間浸漬することにより行った。にお成分を含む diethylether に内標準物質として ethyl pentanoate を 0.5 μL 添加し、無水 Na_2SO_4 を加

えることにより脱水処理を行った。その後、43°C 湯浴中で 100 μL まで濃縮し、GC 分析に供した。

浸漬試験終了後のモデル溶液からのにお成分の回収は、溶液 5 mL に対して 5% NaHCO_3 溶液 1.5 mL を添加した後、Porapak Type Q (Waters, Milford, MA, USA) を用いた 30 mL の diethylether による固相抽出により行った。続いて、フィルムからの回収と同様に濃縮処理を行い、100 μL のにお成分濃縮物を得た。GC 分析条件を以下に示す。

- GC : 島津製作所製 GC-18A
- カラム : Agilent Technologies 製 DB-WAX (30 m×0.25 mm i.d., 0.5 μm film thickness)
- 注入口温度 : 250°C
- キャリヤーガス : ヘリウム
- 昇温条件 : 60-240°C (5°C/min)

フィルムに収着したにお成分は、溶解度係数 S ($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}/\text{ppm}$) として評価した。

3. 実験結果及び考察

3.1 モデル化合物を用いた接触角-SP 値 相関

SP 値と接触角 (θ) との相関関係を得るため、異性体間で同じ原子団構成を持たないにお成分を SP 値既知成分として接触角測定に供した。例えば、1-hexanal は原子団のひとつであるメチル基を 1 個有しているが、その構造異性体である 2-hexanal では 2 個のメチル基を有するため、両者は異なる SP 値として

算出され、1-hexanal は他の構造異性体と区別される固有の SP 値を示す。本研究で用いた固有の SP 値を示すにおい成分を以下に示した。なお、カッコ内は Fedors 定数により算出した SP 値である⁵⁾：

1-hexanal (19.5 MPa^{1/2}), linalool (20.4 MPa^{1/2}), 1-decanol (20.5 MPa^{1/2}), 1-octanol (21.0 MPa^{1/2}), α -terpineol (22.2 MPa^{1/2}), phenyl propionate (23.1 MPa^{1/2}), benzaldehyde (23.8 MPa^{1/2}), 3-phenyl-1-propanol (24.2 MPa^{1/2}), benzylalcohol (26.2 MPa^{1/2})

その結果、本実験で得られた接触角 θ ($^{\circ}$)と Fedors 法により求めた SP 値との間には高い相関関係 ($r = 0.947$) が成立することが判明した (Fig.2)。すなわち、このことは接触角がにおい成分の分子凝集性を示す指標として十分活用可能なことを示唆するものであり、Fig.2 で得られた単回帰式を用いることで、これまで推定が不可能であった異性体の SP 値を接触角測定に基づき評価可能なことを示すものであった。

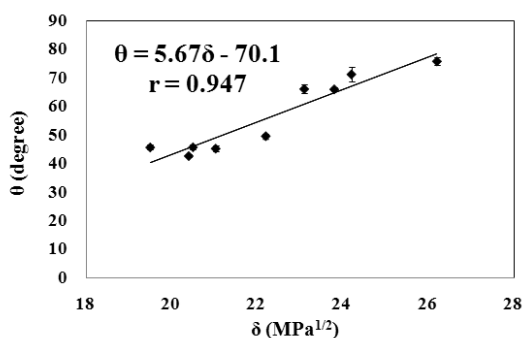


Fig.2 Relationship between Solubility Parameters of flavors and their contact angles (θ). Each point represents a mean \pm SE ($n=4$).

3.2 DMSO 溶媒中での接触角-SP 値相関

常温で固体状態であるにおい成分異性体が存在することから、このようににおい成分異性体の場合は溶媒に溶解させ、接触角測定を行う必要がある。そこで、前項で示した SP 値-接触角相関の適用性を普遍化するため、溶媒へ溶解したにおい成分についての接触角測定と SP 値との相関解析を再度試みた。におい成分溶解用溶媒として、揮発性が低く、広汎な溶解性を示す dimethylsulfoxide (DMSO) を選択した。

まず、DMSO への添加量の検討を行った。DMSO 溶媒に対する linalool のモル濃度が 0.63, 2.4, 5.6, 13, 51 M となるよう調製した試料を接触角測定に供した。その結果を Fig.3 に示す。DMSO 中での linalool 濃度の増加に伴い、 θ 値は減少し、モル濃度 5.6 M 以上で linalool 単独で認められた接触角 ($\theta = 42.7$) に近づくことが判明した。従って、化合物本来の SP 値に近い値が得られ、かつ固体化合物の溶解性も考慮し、DMSO を用いた以後のにおい成分の溶解は、におい成分濃度が 5.6 M

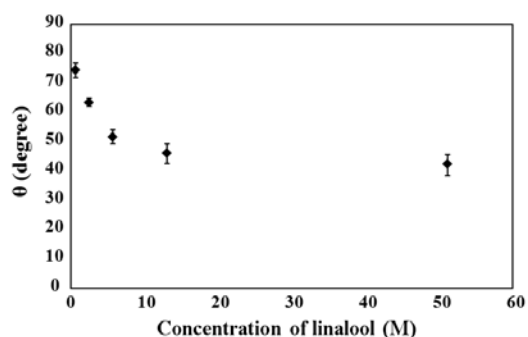


Fig.3 Relationship between the concentration of linalool in DMSO and the contact angle (θ). Each point represents a mean \pm SE ($n=4$).

となるように調製したものをを用いた。

次いで、DMSO 溶解した各種におい成分の接触角測定を再度行い、その相関を検証した。なお、使用したにおい成分は 3.1 項で使用し

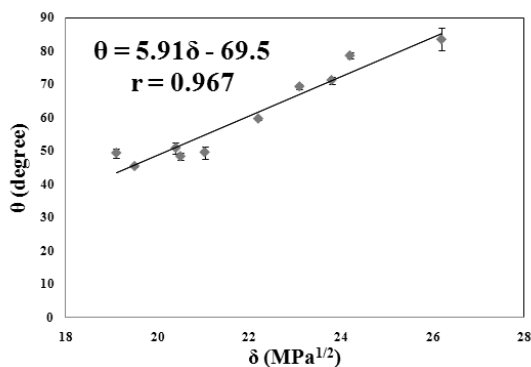


Fig.4 Relationship between Solubility Parameters of flavors in DMSO and their contact angles (θ). Each point represents a mean \pm SE ($n=4$).

たものと、新たに固体試料である lauric acid ($\delta = 19.1$) を加えた。接触角測定の結果 (Fedors 定数による SP 値と接触角の相関) を Fig.4 に示した。その結果、DMSO 溶解試料についても両者に高い相関 ($r = 0.967$) が認められたことから、本法を用いることによってにおい成分の試料形態にかかわらず SP 値の予測が可能なが示された。

3.3 におい成分異性体の SP 値予測と LDPE フィルムに対する収着挙動

Fig.4 で得られた単回帰式 ($\theta = 5.91\delta - 69.5$) を用いて、Table 1 に示した 21 種類のおい成分異性体の SP 値の予測を試みた。これまで Fedors 法では同じ SP 値となるため、

Table 1 The SP values of isomers predicted by Fedors concept and contact angle method, and the solubility coefficients of isomers into LDPE

Compounds	SPvalue (Fedors)	SPvalue (Contact angle)	S [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}/\text{ppm}$]
2-decanol		19.5	9.7×10
3-decanol	20.2	19.9	9.8×10
4-decanol		19.7	9.4×10
2-decanone		19.1	3.1×10^2
3-decanone	17.9	18.5	3.8×10^2
4-decanone		17.5	3.4×10^2
(E)-2-hexen-1-ol		24.1	9.7×10^{-2}
(Z)-2-hexen-1-ol	22.1	23.8	6.6×10^{-2}
(E)-3-hexen-1-ol		25.4	8.8×10^{-2}
(Z)-3-hexen-1-ol	22.1	24.6	6.2×10^{-2}
(E)-2-nonen-1-ol		22.1	1.0×10
(Z)-2-nonen-1-ol	20.9	21.6	4.7
2,3-dimethylpyrazine		24.4	4.9×10^{-2}
2,5-dimethylpyrazine	23.2	24.6	4.5×10^{-2}
2,6-dimethylpyrazine		25.4	4.1×10^{-2}
(E)-2-hexenal	19.7	25.3	8.1×10^{-2}
(E)-2-heptenal	19.4	24.9	4.2×10^{-1}
(E)-2-octenal	19.2	20.1	2.5
(E)-2-nonenal	19.1	18.6	8.5
γ -dodecanolactone		20.6	2.3×10
δ -dodecanolactone	18.8	24.1	9.1

異性体間での SP 値の識別が不可能であったが、接触角測定によって得られた SP 値は、異性体毎にそれぞれ固有の SP 値を示した (Table 1)。このことは、接触角測定により得られた SP 値が個々の異性体の分子凝集性の違いを反映している可能性を示している。そこで、得られた異性体毎の SP 値の妥当性を検証するため、各異性体の LDPE フィルムに対する収着性の違いを明らかにし、SP 値に基づく収着挙動の予測を試みた。

実験は、各におい成分を溶解させた溶液に、LDPE を収着平衡に達するまで 6 週間浸漬させ、フィルム及び溶液から化合物を回収、定量し、収着量を評価した。Table 1 に示したように、異性体によって LDPE フィルムに対する溶解度係数は異なる値となった。これまで、異性体間での収着挙動に関する比較検討例はなく、同じ原子団組成を有するにおい成分であっても立体構造の違いによって収着挙動が異なることが初めて明らかとなった。香気寄与度 (閾値) の異なる異性体間での収着挙動の相違は、香気劣化の程度に大きく影響を及ぼすことから、収着研究の対象におい成分として異性体成分についても十分な検討が必要なことを示唆している。

Table 1 で示したにおい成分異性体間での収着挙動の違いを解明するため、すでに著者が提案し、収着時のエンタルピー変化量に基づき収着挙動の予測が可能な収着式の適用を試みた。なお、 δv 値は接触角測定より求めた SP 値である。その結果、Fig.5 で示したように、溶解度係数の対数値と指数項との間に

は良好な直線関係が成立した ($r = 0.975$)。このことは、におい成分のフィルムへの収着挙動並びに SP 値が異性体間で異なることを明示するものであり、接触角測定法より算出した SP 値並びに設定した収着式の妥当性を改めて明示する結果であった。

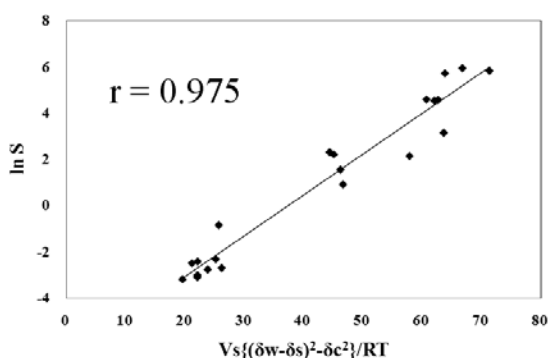


Fig.5 Relationship between the term $Vs\{(\delta w - \delta s)^2 - \delta c^2\}/RT$ and the sorption of isomers into LDPE film at 20 .

4. 結論

本研究により、接触角測定が SP 値の実験的予測法として有効であることが示された。さらに、接触角測定から得られたにおい成分異性体の SP 値とそれらの収着挙動には、良好な相関関係が成立することが判明した。

以上、本研究によってフィルムに対する収着挙動が不明であったにおい成分異性体の客観的予測が可能となったことから、香気寄与度の高いにおい成分の異性体についての総合的な収着評価が今後さらに加速するものと考えられる。

5. 謝辞

本研究の一部は公益財団法人 東洋食品研究所 研究助成事業により実施したものである。ここに関係各位に感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) T.Matsui, M.Fukamachi, M.Shimoda, and Y.Osajima, J. Agric. Food Chem., 42(12), 2889-2892
- 2) M.Fukamachi, T.Matsui, M.Shimoda, and Y.Osajima, J. Agric. Food Chem., 42(12), 2893-2895
- 3) 松井利郎：“包装材料の吸脱着の科学” 日本包装学会 (東京) (2004)
- 4) Tavana, H., Neuman, A.W. Adv. Colloid Interface Sci. 2007, 132, 1-32
- 5) Van Krevelen, D.W.：“Properties of Polymers” Elsevier Scientific Publishing (Netherland) (1990)

(原稿受付 2010年10月25日)

(審査受理 2011年4月19日)