

ヒトの視覚と嗅覚を制御する新しい抽出分離素材の開発

東北大学大学院環境科学研究科先端環境創成学専攻環境創成計画学講座環境分子化学分野

大田 昌樹

Measurements of vapor-liquid distribution coefficients (K-values) of compounds contained in hops-extract ethanol solution in high pressure CO₂ system were carried out at temperatures of 313–373 K and pressures of 5–14 MPa with a continuous flow apparatus for fractionation of hops-extract by using supercritical counter-current extraction process. Using available experimental data for 105 K-values, a correlation equation for the vapor-liquid distribution coefficient of solutes was constructed based on entropy-based solubility parameter (eSP) and dimensionless temperature. The dimensionless distribution equation that takes into account the eSP concept, originally developed in the previous work (Ota et al., 2017), was also applied to the available experimental data, and four universal constants were re-determined. From the established calculation methods, the K-values of solutes could be applied to the counter-current extraction systems with supercritical CO₂.

1. 緒言

従来一緒に抽出されてきた天然・合成化合物を分離する技術には、時代に左右されない一定の需要があるものとする。例えば、最近、飲料関連の市場を賑わせている一見透明な水に見えるが、オレンジジュースの味や香りがする飲料等は正にその例といえよう。これは、従来のオレンジジュースがもつ特有のβクリプトキサンチン等のカロテノイド色素を除いた飲料と言い換えることができ、これまでの世間の常識の範疇を超えた応用事例であろう。著者がオリジナル開発した亜臨界溶媒分離技術¹⁻⁵⁾は、こうした応用事例に正に適用可能であり、将来的には、医薬食品・飲料の他、化粧品や化成品への応用も視野に入れている。今回の実験対象としたのは、ホップ (*Humulus lupulus*) である。ホップは、麦芽、水、酵母と並ぶビールの重要な原料であり、多くの香り成分や精油、樹脂成分や色素を含んでいる (Canbas et al., 2001)。ビールの製造において、ホップは少量の添加により飲料の味および香りを調整できるだけでなく、ビールに対する清澄作用や殺菌作用を示す。一般に、ホップは抽出分離操作により目的成分が濃縮されたホップエキスの状態で利用される。最近では、このような天然材料中の含有成分抽出・分画手法として、抽出物に有害な溶媒が残留する恐れがなく、抽出時に成分の酸化劣化を防ぐことができる等の利点を有する超臨界・亜臨界流体抽出が注目されている。

これまで著者らは、超臨界二酸化炭素抽出に精留機構を組み合わせた半回分プロセスにより天然由来成分の分画を検討してきたが、本法は半回分式ゆえに固体原料の仕込み直しに手間がかかるという課題があった。そこで、常温常圧にて産業上汎用される液体原料を溶媒と連続的に向流接触させる抽出法(向流接触抽出法)を例に、高压系への拡張を目指した研究を展開し、まず高压フラッシュ平衡測定を可能とする気液平衡比測定装置を開発した。二酸化炭素-エタノール-ホップエキス系に本装置を応用した結果、主要7溶質についての基礎データを蓄積するとともに溶解度パラメータに基づく気液平衡比の推算式を報告している¹⁾。この基礎データに基づき、超臨界二酸化炭素を用いたホップエタノールエキスの向流接触抽出実験を実施した結果、高温、高压かつ抽剂/原溶媒比(S/F比)が大きいほど香り成分とレジン成分の分離効率が高いことがわかった²⁾。このことは、一般的な二酸化炭素-エタノール-精油系の気液平衡比データの傾向とも一致した³⁾。

しかしながら、これまでの既往の研究では、実験の温度および圧力条件がそれぞれ 323–343 K および 圧力 8–10 MPa と狭く¹⁾、得られた気液平衡比データ数も計7溶質で35データと限られていた。そこで本研究では、さらなるデータの拡充のため実験条件範囲の拡大を目的とし、CO₂-ethanol 共溶媒系におけるホップエキス含有成分の気液平衡比の測定を、温度および圧力条件をそれぞれ 313–373 K および 5–14 MPa として実施した。さらに、得られた気液平衡比の傾向を定量的に表現する相関式を提案し、著者らが以前に開発した溶解度パラメータに基づく推算式¹⁾と比較した。これらの検討より、従来一緒に抽出されてきた成分の効率的な分離を実現するための温度・圧力条件による気液平衡比の予測法を構築することを目的とした。なお、この報告書は、投稿論文として寄稿した化学工学論文集の内容⁴⁻⁵⁾からの抜粋であることをご了承いただきたい



Development of new extract-materials from separation of natural products including pigments and flavors

Masaki Ota

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

い。

2. 方法

2.1. 実験資料

溶媒にはCO₂(大陽日酸株式会社, 純度 99.5%) および ethanol (富士フィルム和光純薬工業株式会社, 純度 99.5%) を使用した。溶質となるホップ試料にはBarthHaas社製のホップエキス(品種: Perle)を使用した。

2.2. 実験装置・方法

気液平衡比の流通式測定装置は、以前報告したものと同一のものを使用した⁶⁾。本装置は、供給部、平衡到達部、組成分析部から構成され、設計最高温度、最高圧力は373K, 25MPaである。

供給部では、ホップエキス濃度0.5wt%となるように調製されたethanol溶液がHPLCポンプ(日本分光(株)製, PU-2085)により装置内に供給される一方、CO₂は冷却機能が搭載されたHPLCポンプ(日本分光(株)製, PU-2080-CO₂)により装置内に供給される。平衡到達部では予熱コイル、ミキサー、気液分離セルが空気恒温槽内に設置され、系内の温度が所定温度に制御される。圧力が作動時間間隔を調整した連動式背圧弁によりコントロールされるとともに、気液界面の位置が一定に保持される。気相および液相のサンプルは、それぞれアセトン-ドライアイスからなる冷却トラップを用いて採取される。

CO₂流量は気相側では乾式ガス流量計、液相側では湿式ガス流量計により定量し、ethanol溶液は秤量により定量した。なお、ethanol溶液中の着目溶質はホップエキス含有成分のうち、含有組成の大きい7成分(myrcene, caryophyllene, humulene, cohumulone, humulone, colupulone, lupulone)とした。各名称の略称をTable 1に示す。略称の頭文字F, RはそれぞれFlavor(香り)成分, Resin(レジン)成分とした。このうち、myrceneについては以前測定したCO₂-ethanol-myrcene系気液平衡の文献値³⁾より $K_{solute} (=y_{solute}/x_{solute})$ を算出した。myrcene以外の6成分についてはGC-FIDおよびHPLC-UVによる本研究での測定結果から溶質気液平衡比 K_{solute} を算出した。

Table 1 Name and abbreviation for the targeted compounds

Compound	Abbreviation
myrcene	F_myrc
caryophyllene	F_car
humulene	F_hum
cohumulone	R_coh
humulone	R_hum
colupulone	R_col
lupulone	R_lup

実験条件は温度313-373K, 圧力5-14MPaとした。なお、気液共存領域での操作とするため温度によって圧力範囲は異なる。また、Feedモル組成は溶質-freeの値で、抽剤:原溶媒として、二酸化炭素:エタノールの物質質量流量を80:20とし、かつ合計を0.075mol/minとなるように設定した。

3. 結果

ホップ含有7成分の高圧CO₂-ethanol共溶媒系における気液平衡比測定結果のうち、1例として温度353K, 圧力5-12MPaおよび温度333-373K, 圧力10MPaにおける K_{solute} 測定結果をFig. 1aおよび1bにそれぞれ示す。Fig. 1aより、 K_{solute} の圧力依存性は香り成分とレジン成分で異なる挙動を示した。すなわち、香り成分では圧力とともに K_{solute} が単調に増加する一方、レジン成分では6MPa付近で K_{solute} が極小となった。これらはFig. 2に示す溶媒のK値(K_{CO_2} および $K_{ethanol}$)から説明できるものと考えられる。つまり、香り成分はレジン成分よりも低極性で揮発性が高いため、Fig. 2の K_{CO_2} に見られるような単調な圧力依存性を示したが、レジン成分は高極性で難揮発性物質であることから、極性成分であるエタノールの分配($K_{ethanol}$)、すな

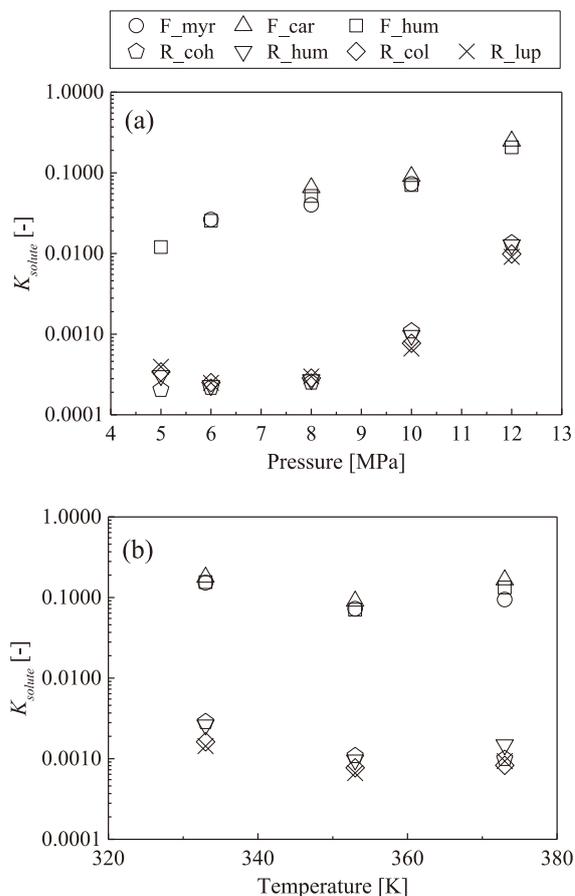


Fig. 1 Experimental results of K_{solute} in CO₂ (1)-ethanol (2) systems ((a) Pressure dependence at 353 K and (b) Temperature dependence at 10 MPa)

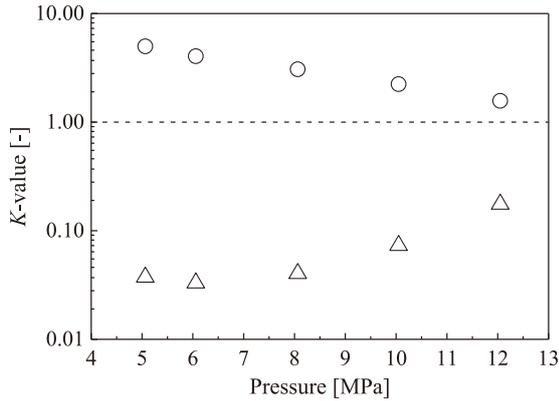


Fig. 2 Pressure dependence of K_{CO_2} and $K_{ethanol}$ measured at 353 K. Circle and triangle symbols show CO_2 and ethanol, respectively.

わち高圧ほど気相中のエタノール組成が増大する影響を受けたものと考えた。

次に、Fig. 1bより、 K_{solute} の温度依存性は、香氣成分およびレジン成分ともに353 Kで極小を示した。これは温度上昇に伴う気相密度の低下と、溶質成分の昇華圧の増加が拮抗した結果と考える。この結果から、後述する本系におけるホップエキス含有成分の K_{solute} の相関式化に際しては、気相密度などの諸物性の他、ethanolの気液分配による影響などを考慮する必要があるものと考えた。

4. 考察

実測した K_{solute} を任意の条件で予測するためには、 K_{solute} と操作条件との定量的な相関式が必要となる。特に、将来的な向流接触抽出モデルへの応用に向けては、より高い精度での気液平衡比の相関が必要である。この相関式の構築にあたり、Fig. 1および2より、香氣成分では K_{CO_2} 、レジン成分では $K_{ethanol}$ の影響が顕著であったので、これらの影響を相関式に反映させることが必要と考えた。そのためには、溶媒特性のうち極性の影響の定量化が必要と考え、Hildebrand溶解度パラメータに対して、高温高圧混合系に拡張したeSP (δ_S) 値⁷⁾に着目して K_{solute} の整理を行った。

$$K'_{solute} = \frac{y'_{solute}}{x'_{solute}} = \frac{\exp\left(-\frac{(\delta_{S,V} - \delta_{S,Solute})^2}{2\sigma_y^2}\right)}{\exp\left(-\frac{(\delta_{S,L} - \delta_{S,Solute})^2}{2\sigma_x^2}\right)} \quad (\delta_{S,V} < \delta_{S,Solute} < \delta_{S,L}) \quad \dots\dots(10)$$

$$K'_{solute} = \frac{y'_{solute}}{x'_{solute}} = \frac{\exp\left(-\frac{(\delta_{S,V} - \delta_{S,Solute})^2}{2\sigma_y^2}\right)}{\exp\left(-\frac{(\delta_{S,L} - \delta_{S,Solute})^2}{2\sigma_y^2}\right)} \quad (\delta_{S,V} < \delta_{S,L} < \delta_{S,Solute}) \quad \dots\dots(11)$$

$$\ln K_{solute,calc} = A K'_{solute} + B \quad \dots\dots(12)$$

eSP値はMaxwellの関係を利用してEq.(1)で定義され、本研究ではEqs. (2)-(8)に示すPeng-Robinson (PR-EoS) 状態方程式中の圧力を体積一定のもと温度で偏微分することで算出した。なお、PR-EoSにおける CO_2 およびエタノールの臨界定数、偏心因子、2成分間相互作用パラメータ k_{ij} および l_{ij} は以前に報告した文献値⁶⁾の値をそのまま用いた。また、溶質は希薄なので CO_2 -ethanol 2成分系気液平衡関係には影響を与えないものとして計算を行った。

構築した気液平衡比の相関式をEq.(9)に示す。式中の変数としては気液両相における溶質freeの溶媒についてのeSP値比の他、無次元温度(T/T_0)を用いた。なお、式中の基準温度 T_0 は298.15 Kとした。また、式中の A_i および B_i はフィッティングパラメータであり各成分に対して実験値との相関により決定した。

決定したパラメータをTable 2、 K_{solute} の相関結果をFig. 3およびFig. 4にそれぞれ示す。図より、 K_{solute} はEq.(9)により良好に表現できており、任意の条件において2成分系共溶媒のeSP値から K_{solute} の算出が可能となった。これにより、先の7個のホップエキス含有成分における全実験データを相対平均偏差45.2%で相関することができた。た

$$\delta_S^2 = \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad \dots\dots(1)$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(v-b)} \quad \dots\dots(2)$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} \quad \dots\dots(3)$$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c} \quad \dots\dots(4)$$

$$\alpha = \left\{1 + m(1 - T_r^{0.5})\right\}^2 \quad \dots\dots(5)$$

$$m = 0.3764 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad \dots\dots(6)$$

$$a_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad \dots\dots(7)$$

$$b_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - l_{ij}) \frac{(b_i + b_j)}{2} \quad \dots\dots(8)$$

$$K_{solute} = A_i \cdot \left(\frac{\delta_{S,V}^V \cdot T}{\delta_{S,L}^L \cdot T_0}\right)^{B_i} \quad \dots\dots(9)$$

Table 2 The obtained constants in Eq. (9)

Compound	A_i [-]	B_i [-]	R^2
myrcene	0.8371	2.2256	0.8222
caryophyllene	2.4664	2.5202	0.8555
humulene	2.5728	2.7430	0.9022
cohumulone	0.0729	3.6522	0.9435
humulone	0.1102	4.3055	0.9231
colupulone	0.0665	4.0611	0.9040
lupulone	0.0737	4.3372	0.8857

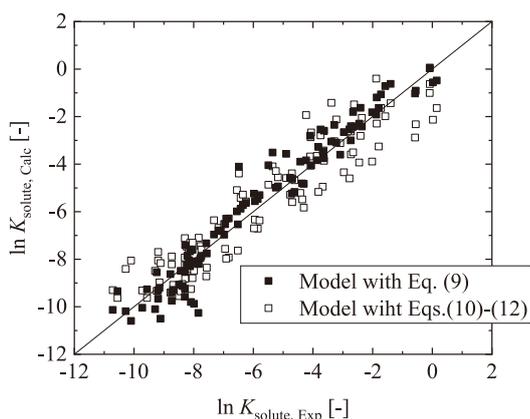


Fig. 3 K_{solute} correlated by Eq. (9) or Eqs. (10) – (12)

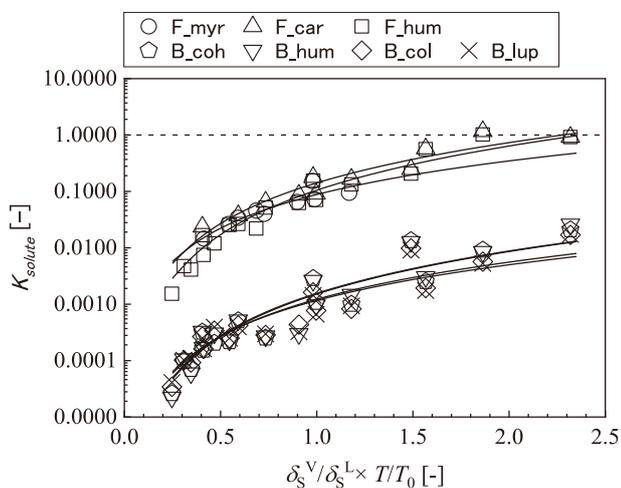


Fig. 4 Experimental K_{solute} correlated by Eq. (9)

だし、この相関式は高精度の計算が可能となるが、各溶質につきフィッティングパラメータを2つ含む表現となっている。

その一方で、以前に構築したCO₂-ethanol共溶媒系におけるホップエキス含有7成分の気液平衡比の推算式¹⁾は、各溶質に依存するフィッティングパラメータがないことが特徴である。そこで本研究で測定した計105の実験データにEqs.(10)–(12)に示す推算式を適用してみた。

ここで、Eq.(10)およびEq.(11)中の $\delta_{s,V}$ 、 $\delta_{s,L}$ および $\delta_{s,Solute}$

はそれぞれ気相、液相および溶質のeSP値を示す。なお、Eq. (10)およびEq. (11)中の分母は液相組成、分子は気相組成をそれぞれ示し、各組成は溶質のeSP値を基準にガウス分布により表現されている。このうち、Eq.(10)では、溶質のeSP値が気相と液相に挟まれる場合($\delta_{s,V} < \delta_{s,Solute} < \delta_{s,L}$)、Eq. (11)では、溶質のeSP値が気相と液相の各値よりもそれぞれ大きい場合($\delta_{s,V} < \delta_{s,L} < \delta_{s,Solute}$)を示している。なお、式中に存在する4つのパラメータ(σ_s 、 σ_r 、 A 、 B)は気液平衡比の実験データに合わせてそれぞれ決定する必要があるが、今回最小自乗法によりそれぞれ(582.8, 522.6, 13.9, -11.4)と再決定することができ、このとき実験値と計算値における相対平均偏差は149.9%となった。これは、既報(Ota *et al.*, 2017)の推奨値(308.1, 167.7, 16.6, -7.10)を本実験データに適用したときの相対平均偏差356.8%を大幅に下回る数値であった。得られた実験値と計算値の比較結果をFig. 3に示す。

これらの結果をまとめると、推算式において再決定したパラメータを用いた偏差(149.9%)は、先の前相関式での値(45.2%)に比べて大きかったが、前者の推算式では一度パラメータを決めてしまえばこれらを定数として取り扱うことができる点がメリットとなる。すなわち、未知物質を想定した場合に、その物質のeSP値さえわかれば、気相と液相のeSP値を実験条件として入力することができ、結果としてEqs.(10)–(12)の推算式より気液平衡比を計算できることになる。

5. 総括

本研究にて構築した相関式では本研究で対象とした成分においては高精度な予測が可能となることがわかった。その一方で、モデルパラメータとして定数を見直した推算式では、溶質のeSP値さえわかれば、気相および液相のeSP値と照合させて気液平衡比を定量的に把握できるようになることがわかった。

(引用文献)

- 1) M. Ota et al., Fluid Phase Equilibria, 434, 44–48, 2017.
- 2) Y. Hoshino et al., The Journal of Supercritical Fluids, 136, 37–43, 2018
- 3) Y. Obonai et al., Kagaku Kogaku Ronbunshu, 45 (6), 238–243, 2019
- 4) Y. Hoshino et al., Kagaku Kogaku Ronbunshu, 47(2), 17–22, 2021
- 5) Y. Ueno et al., Kagaku Kogaku Ronbunshu, 47 (2), 23–27, 2021
- 6) Y. Maeta et al., Fluid Phase Equilibria, 405, 96–100, 2015
- 7) M. Ota et al., Fluid Phase Equilibria, 425, 65–71, 2016