

【研究題目】新しい亜臨界溶媒分離法の実験と理論のさらなる応用展開に向けて

### 【背景】

※この報告書は、2022 年（令和 4 年）7 月発刊「ひと・健康・未来 第 31 号 32～33 ページ」に掲載された内容<sup>[1]</sup>からの転記・抜粋となります。なお、この寄稿文は、2020 年度研究発表会にて最優秀賞を受賞することができたことに拠るものです。この場をお借りして、関係各位に深くお礼を申し上げます。

ホップは、麦芽・水・酵母と並ぶビールの重要な原料の 1 つであり、多くの香気成分や樹脂成分、精油が含まれています。独国では、この天然から収穫されたホップに対してグリーン製法の超臨界流体抽出法を適用させることで、植物繊維を除いたホップエキスを製造しています。著者らは、このホップエキスにエタノールを添加した原料溶液を作製し、高圧二酸化炭素と接触抽出させ分離させる実験を実施してみたところ、香気成分が気体相から、苦み成分（樹脂成分）が液体相からそれぞれ分離されることを観察いたしました。この気体と液体に物質が分かれる現象を分配と呼び、この組成比で表される分配係数（気液平衡比）が実験から得られる重要な情報になります。なお、ホップを含め天然溶質の気液平衡比データの報告は、我々以外これまでの先行研究にございません。この高圧状態での気液平衡比データは、溶媒中に物質が溶解する現象と深く関連するものと推察していますが、その相互関係については未解の点が多く、研究課題は山積していると考えています。

さて、これまで取り組んできた実験と理論は、平成 29 年（2017 年）の国際学術論文にその基礎がまとめられています（Fluid Phase Equilibria, 434, 44-48, 2017）。2018 年に実施した高圧向流接触抽出実験からは、高温・高圧かつ抽剤/原溶媒比（Solvent/Feed 比）が大きいほど香りが立ち、苦みを抑制できることが実証されています（The Journal of Supercritical Fluids, 136, 37-43, 2018）。

本研究では、令和へと時代が移行する中、これまでの二酸化炭素とエタノールの 2 成分共溶媒系における既往の研究成果に加えて、水を添加した 3 成分系共溶媒系の結果を得ることができましたのでここに報告いたします。

### 【方法】

#### 実験方法

##### ①試料

溶媒には、液化炭酸ガス（大陽日酸株式会社製）およびエタノール（富士フィルム和光純

薬工業株式会社)をそれぞれ使用しました。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)を使用しました。

## ②測定

気液平衡比の流通式測定装置は、2015年に報告したもの(Fluid Phase Equilibria, 405, 96-100, 2015)をそのまま使用しています。本装置は、供給部、平衡到達部、連動式背圧部、サンプリング部から構成され、設計最高温度・最高圧力はそれぞれ373 K・2.5 MPaとなります。

## 計算方法

溶媒の極性は、エントロピー型溶解度パラメータ(entropy-based Solubility Parameter: eSP)により表現いたしました<sup>[2]-[3]</sup>。なお、この計算には、汎用的な状態方程式(Peng-Robinson式)を用いました<sup>[2]-[3]</sup>。溶質は、希薄なので溶媒には影響を与えないものとして計算しました。

## 【結果と考察】

得られた実験データに対して、理論予測モデルの適用性が図1のように検証されました<sup>[1]-[3]</sup>。これにより、化学物質の eSP 値さえわかれば、高压状態での理論予測が実現可能となりました。

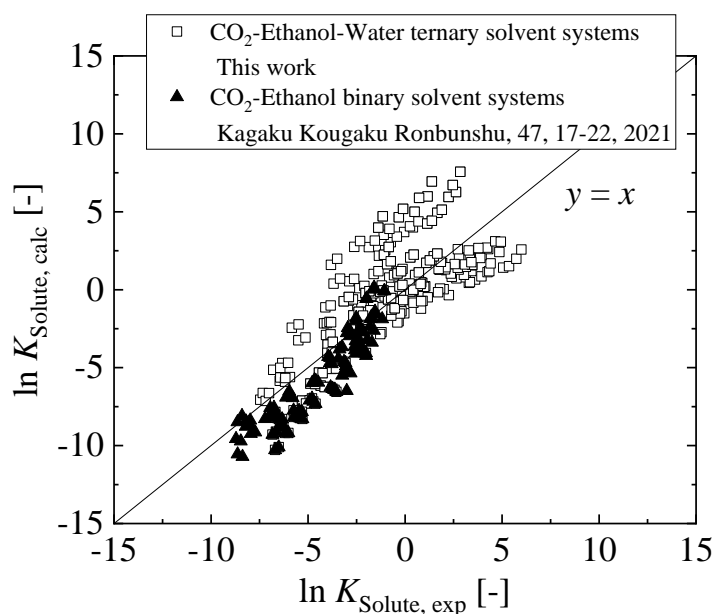


図1 ホップ成分の高压気液平衡分配係数実測データと理論予測モデルの適用性

## 【謝辞】

ご選考いただいた財団関係各位・先生方に心より御礼を申し上げます。また、コロナ禍の

中、理論研究を重視せざるを得ない状況になった際も計画変更などに臨機応変にご対応いただいた事務局にも深く感謝申し上げます。今回いただいた研究助成のもと、世界を牽引する研究成果へと独自の理論をさらに進展させることができました。構築した国産技術・理論が将来的な社会貢献の現場に役立てられれば幸いです。

なおこの研究は、本学 八田四郎次名誉教授より続く化学工学という学問領域において、特に熱力学の研究分野を応用しています。斎藤正三郎名誉教授のもと、新井邦夫名誉教授、今野幹男名誉教授、横山千昭教授、阿尻雅文教授、猪股宏教授、スミスリチャード教授、佐藤善之特任教授、渡邊賢教授、長尾大輔教授など挙げればきりがありませんが、著名な先生方のご指導、また背中を見て進むことができたことに深く感謝を申し上げます。

薬学部の大泉康名誉教授、山國徹特任教授などのご支援も受けることができました。ここに感謝を申し上げます。

学生諸氏の活躍にも大いに助けられました。精緻な実験データは、日本分光株式会社の実験装置があつてこそと深く感謝しています。

研究資金は、文部科学省・日本学術振興会科学研究費補助金よりいただくことができました。貴財団をはじめとする多くの民間財団からの研究助成にも助けられました。

この度の研究助成、誠にありがとうございました。

#### 【文献】

- [1] 大田昌樹, ひとや環境にやさしい新しい抽出分離溶媒の開発 ～実験の理論予測を目指して～, ひと・健康・未来 第31号 32～33 ページ
- [2] 大田昌樹ら、二酸化炭素-エタノール-ホップエキス系における高圧気液平衡比測定と相関, 化学工学論文集, 47, 17-22 (2021). ※化学工学論文集 2021 年度優秀論文賞を受賞
- [3] 大田昌樹ら、二酸化炭素-エタノール-ホップエキス系における気液平衡比に基づく高圧向流接触抽出実験とシミュレーション, 化学工学論文集, 47, 23-27 (2021).