

## K206

## 溶解度パラメータに着目した フラボノイド-超臨界 CO<sub>2</sub>系溶解度推算法の検討

(東北大院工)○(学)佐藤 恵・(正)大田 昌樹・(正)佐藤 善之・(正)猪股 宏\*

**【緒言】**超臨界(sc)CO<sub>2</sub>抽出は、安心かつ高効率な天然物の分離技術として、高付加価値成分の分離・濃縮に多数応用されている。プロセス設計には天然成分の scCO<sub>2</sub> 中への溶解度が不可欠であり、データ蓄積あるいは未測定物質に対する推算法が求められている。溶解度の計算法には種々あるが、溶液論に基づく手法は原則として液体状態の物性を基準とするため、天然成分において測定が困難な昇華圧や臨界定数が不要という利点があり、状態式を用いる手法に対して利便性が高い。本研究では、flavone およびその -OH 基置換体である 7-hydroxyflavone(7H)を対象とした scCO<sub>2</sub> 中溶解度および関連物性の測定を行い、正則溶液論に基づく固液平衡モデル<sup>[1]</sup>により測定値を相関することで、物質間相溶性の指標である溶解度パラメータ(SP 値, 1 式)に基づく溶解度推算法としての可能性を検討した。

**【実験】**有機溶媒への溶解度測定:天然成分の SP 値 $\delta_2$ を推定すべく、溶媒として有機溶媒、水およびその混合溶媒を用いて SP 値を 15~48 MPa<sup>0.5</sup>の範囲で操作し、天然成分の溶解度を測定した。実験は 298 K, 大気圧下で溶媒と過剰量の溶質を 24 時間攪拌後、遠心分離により液相のみを回収し、紫外・可視分光光度計を用いて所定波長における吸光度から濃度を定量した。

scCO<sub>2</sub> への溶解度測定:実験は武田ら<sup>[2]</sup>の方法に従い、温度 313~333K, 圧力 10~22 MPa で行った。

**【結果】**有機溶媒への溶解度測定:実験結果を図 1 に示す。実験値を Gauss 分布近似し、そのピーク中心より溶質 SP 値 $\delta_2$ を求めた。溶媒ごとの溶解度のばらつきは大きいものの、 $\delta_2$ は flavone が約 18, 7H は約 24 MPa<sup>0.5</sup>と求められた。7H の SP 値の高さは水素結合性相互作用によるものと考えられる。一方原子団寄与法による SP 値推算式の一つである Fedors 法<sup>[3]</sup>では flavone が 24.4, 7H が 27.6 MPa<sup>0.5</sup>と求められ、実験値から大きく偏倚したことから、原子団の加算法による SP 値推算の困難さが示唆された。

scCO<sub>2</sub> への溶解度測定と相関:実験結果を図 2 に示す。いずれの溶質でも温度および圧力の増加に伴い溶解度は増加し、溶質の昇華圧効果、溶媒の密度効果が観察された。また 7H の溶解度の低さは前述の -OH 基による CO<sub>2</sub> との親和性の低下のためと考える。次に実験値を 2 式<sup>[1]</sup>により相関した。融点  $T^m$  および融解熱  $\Delta H^m$  には測定値、CO<sub>2</sub> の分子容  $v_1$  および SP 値 $\delta_1$  は Span-Wagner 状態方程式<sup>[4]</sup>による計算値を用いると、未知数は  $v_2$  および  $\delta_2$  となる。この 2 つのパラメータに関して、固体溶質の分子容である  $v_2$  は、加算法による原子団寄与法の適用性は高いと考えられるため、推算値<sup>[3]</sup>を用いて温度圧力に依

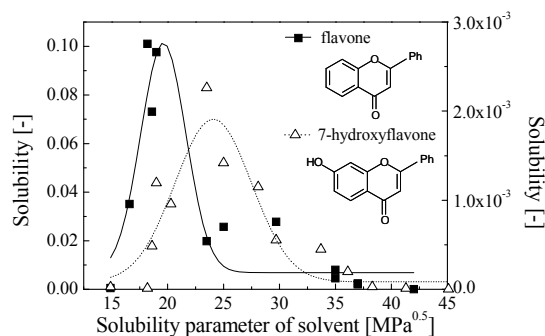


図1 flavone, 7-hydroxyflavone の有機溶媒への溶解度

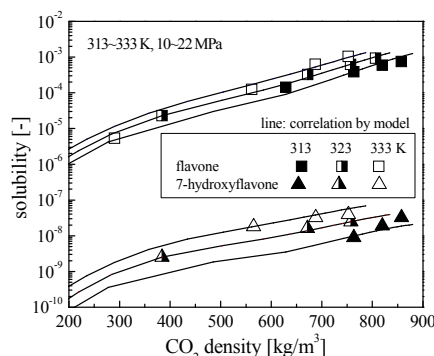


図2 flavone, 7-hydroxyflavone の scCO<sub>2</sub> への溶解度

$$\delta_i = (\Delta U_i / v_i)^{0.5} \dots (1) \quad \delta_2(T, P) = a(\rho_1)^2 + b \dots (3)$$

$$\ln y_2 = \frac{\Delta h_2^m}{R} \left( \frac{1}{T^m} - \frac{1}{T} \right) - \frac{v_2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 - 1 + \frac{v_2}{v_1} - \ln \frac{v_2}{v_1} \dots (2)$$

表1 対象試料の熱物性および相関パラメータ

solute	Mw	$v \times 10^4$ <sup>[3]</sup>	$T^m$	$\Delta h^m$	$a \times 10^3$	b
	[g/mol]	[m <sup>3</sup> /mol]	[K]	[J/mol]	[m <sup>5.5</sup> /(kg <sup>1.5</sup> s <sup>0.5</sup> )]	[MPa <sup>0.5</sup> ]
flavone	222.24	1.602	367.4	16.7	8.055	17.6
7-hydroxyflavone	238.24	1.542	518.5	30.7	10.235	20.8

存しない定数扱いとした。一方 $\delta_2$ は、前述の通り推算精度の低さが示唆され、さらに温度圧力依存性の考慮も必要と考えられる。そこで $\delta_2$ を調節パラメータとして実験値を相関したところ、本実験範囲では $\delta_2$ に対して3式を得た。3式中係数aは溶質-CO<sub>2</sub>間の親和性を表し、類似構造の溶質では同程度の値になると推察される。またbは常圧下のSP値と近似でき、この値は有機溶媒系の結果と概ね一致した。現在は他に測定したフラボノイド6種のデータと合わせ、溶解度推算へ向けてa, bの定式化を検討している。

**【謝辞】**本研究の一部は、新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業委託研究および財団法人向科学技術振興財団研究助成により行われた。ここに深く謝意を表す。

**【参考文献】**[1]Iwai, Y. et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **25**, 757, (1992)[2]武田圭右, 化学工学会米沢大会, (2009)[3] Fedors, R. F., *Polym Eng Sci*, **14**, 147, (1974) [4] Span, R and W. Wagner, *J. phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1509, (1996)

\*TEL:022-795-7283, e-mail:inomata@scf.che.tohoku.ac.jp