報 文

温度勾配を付与した超臨界二酸化炭素精留塔
を用いた EPA-Et の高度精製鈴木啓正^{*1}・陳 鈞^{*2}・阿尻雅文^{*3}・猪股 宏^{*3}・新井邦夫^{*3}^{*1} 第一化学薬品株式会社岩手工場 (〒028-73 岩手県岩手郡松尾村松尾 4-115)^{*2} 中国江蘇理工大学農産物加工学科 (212013 中華人民共和国鎮江市)^{*3} 東北大学大学院工学研究科化学工学専門課程 (〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)Purification of EPA Ethyl Ester from Fish Oil with a
Supercritical CO₂ Temperature Gradient Rectification ColumnHiromasa SUZUKI^{*1}, Chen JUN^{*2}, Tadafumi ADSCHIRI^{*3}Hiroshi INOMATA^{*3}, and Kunio ARAI^{*3}^{*1} Daiichi Pure Chemicals Co., LTD (4-115 Matsuo Iwate-gun, Iwate-ken, 〒028-73)^{*2} Dept. of Agricultural Process Engineering, Jiangsu Science and Polytechnic Univ.
(Zhenjiang, 212013, China)^{*3} Dept. of Biochemistry & Engineering, Tohoku Univ.
(Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai-shi, 〒980-77)

Abstract : Ethyl icosapentaenoic acid (EPA-Et) was concentrated from fish oil with Supercritical CO₂ using a rectification column in 9.7 mm internal diameter and 1100 mm effective height. To improve supercritical fluid-liquid contact, "Tawashi" rotor was placed in the extraction cell and the column was packed with Dixon Packing. For greater separation capacity, the column temperature gradient from bottom to top was 35 to 80°C. As the result, reflux flow, waterfall-like in appearance, could be seen, and EPA attained a maximum 90%, although C_{20:4} components were abundantly present in the experimental feedstock. It is thus evident from the present study that EPA can be separated from C_{20:4} components by Supercritical CO₂ extraction using rectification column optimized with supercritical CO₂-Liquid contact and minimal back-mixing.

Key words : gas liquid contact, supercritical fluid extraction, icosapentaenoic acid, rectification column

1 緒 言

魚油中に比較的多量に含まれる icosapentaenoic acid (EPA) や docosahexaenoic acid (DHA) 等の高度不飽和脂肪酸は、コレステロール値の低減、血清脂質改善、抗炎症作用等の薬理作用¹⁾を示すことが知られており、すでに真空蒸留により濃縮された EPA エチルエステル²⁾が、濃度 90%以上の医薬品 (商品名「エパデール」) として商品化されている。一般にこれらの高度不

飽和脂肪酸は、熱的に極めて不安定である。また、魚油には他の脂肪酸成分も多く含まれており、化学構造が EPA に極めて類似したものもある。それらの点を考えると、すでに商業化例があるといっても、高度不飽和脂肪酸を高収率で、かつ高純度に濃縮する分離法として真空蒸留法が必ずしも最も望ましいとはいえない。そこで、EPA をより高濃度にまで濃縮する方法として、液体クロマトグラフィー (HPLC) による分取法³⁾や、硝酸銀を用いた濃縮法⁴⁾が検討されている。

しかし、このような液体溶媒を用いる分離法の場合、

連絡者：鈴木啓正

最終的には溶剤との分離が必要となり、熱劣化などの観点から蒸留などの適用が困難なため、EPA の高収率、高濃度分離は容易ではない。

低温での高度分離が期待できる分離方法として、超臨界 CO₂ 抽出法⁵⁾がある。CO₂ は無毒で、かつ化学的にも安定である。また、臨界温度が室温付近 (31.1℃) にあるため、超臨界 CO₂ による分離操作は 35~80℃程度の低温で行える。したがって、EPA、DHA のような熱的・化学的に不安定な物質の分離に適している。

既に、超臨界 CO₂ を用いた EPA・DHA の濃縮に関する研究は数多く報告されている。猪股らは⁶⁾脂肪酸と超臨界 CO₂ の二成分系の溶解度と相平衡について報告しており、脂肪酸エステルの炭素数が異なれば超臨界 CO₂ への溶解度が大きく異なること、また同じ炭素数でも二重結合数が異なれば、溶解度は異なることを指摘している。これは、魚油中に EPA と類似の構造を有する脂肪酸が含まれていても、超臨界 CO₂ 抽出により EPA を高濃度に濃縮できることを示唆している。

ところで、溶解度は溶質の蒸気圧と溶媒密度に起因する溶解力で決まる。長鎖の脂肪酸のように蒸気圧が非常に小さい系については、超臨界 CO₂ の密度の効果の寄与が大きい。したがって、通常抽出が行われる操作圧力範囲 (10~15 MPa) では、圧力一定の下で温度を上げると超臨界流体密度が低下し、その結果として溶解度が低下する。Eisenbach⁷⁾、Nilsson ら⁸⁾、鈴木ら⁹⁾は、超臨界 CO₂ に対する長鎖脂肪酸エステルの溶解度のこのような温度依存性に着目し、それを積極的に利用した精留塔の開発を行っている。抽出器で超臨界相に溶解する成分の量的関係は、抽出器内の試料の液相と超臨界相との相平衡関係で決まる。そのため、抽出器の温度や圧力を設定するだけで目的とする成分のみを抽出側に濃縮することは不可能である。しかし、一度超臨界 CO₂ に溶解させた脂肪酸を、昇温操作による溶解度降下を利用して重質成分を一部凝縮させ相分離させれば、一回の分離操作で軽質分をより高純度に濃縮、回収することが可能となる。Eisenbach ら⁷⁾は塔頂にホットフィンガーを取り付けた分離塔を抽出器に設置し、超臨界二酸化炭素で抽出した魚油を塔上部で分縮させることで EPA を高度濃縮できることを示した。Nilsson ら⁸⁾と鈴木ら⁹⁾は、抽出器上部に設置した分離塔全体に塔上部が高温となるように温度勾配を付与し、同様に精留効果

が得られることを報告している。この場合、単なる分縮の効果だけでなく、分縮した液が塔下方に流下し、それにより還流効果が現れる。このように、温度勾配を付与した精留塔は、この内部還流の効果を期待できる点に特色があり、超臨界 CO₂ が関与した相平衡の特性を生かした今までにない分離技術である。

この技術の開発においては、塔内の内部還流の効果の理解が必要である。しかし、従来行われてきた研究は、温度分布の付与により濃縮が進行することを実験的に示すにとどまっており、内部還流そのものに焦点をあてた研究ではなく、必ずしもその効果は明確には検討されていなかった。

温度分布を付与した精留塔における精留効果を効果的に発現させるには、気液平衡が達成されるに十分な気-液の接触と滞留時間を確保すること、そして十分な液の還流量と液ホールドアップを確保することが必要である。

そこで、本研究では、気液の接触と液のホールドアップの向上のための操作条件や装置の工夫を行った。そして抽出器内の気液の接触状態、精留塔に付与する温度分布および抽出圧力が、抽出に要する時間や抽出物組成に与える影響を検討し、それを通して、これらが精留塔内の液の還流に与える影響を間接的に考察した。

2 実験方法

2.1 試料

本実験に用いた原料は、いわし油をエチルエステル化し、さらに尿素処理により不飽和脂肪酸を予備濃縮したもの〔試料提供：日本油脂(株)〕を用いた。原料の脂肪酸組成を Table 1 に示す。

2.2 実験装置

Fig. 1 に実験装置のフローシートを示す。装置は CO₂ 供給部、抽出槽と精留塔の抽出・分離部、および抽出物回収部からなる。抽出槽は SUS 304 製のぞき窓および磁気誘導式回転翼付きの高圧セルで、内径は 70 mm、容積は 800 mL である。この抽出槽に内径 9.7 mm、高さ 1430 mm の精留塔を取り付けた。CO₂ は、ガスボンベからフィルターを経て液化され、ランジャーポンプよりプレヒーター部を経て抽出器へと供給される。プレヒーター部は、外径 8 mm、長さ 2000 mm の SUS 管であり、CO₂ はこの管内で超臨界状態

Table 1 Fatty Acid Composition of Fish Oil Ethyl Ester Feedstocks [wt%]

feed-stock	≤C ₁₄	C ₁₆	18 : 1	18 : 2	18 : 3	18 : 4	20 : 4 (n-6)	20 : 4 (n-3)	20 : 5 EPA	21 : 5	22 : 5	22 : 6 DHA
A	0.7	18.1	4.1	2.2	1.1	6.3	3.3	1.2	41.6	0.9	2.7	17.3
B	0.4	7.7	2.5	1.0	0.8	3.9	5.5	2.1	63.9	0.8	1.5	8.9

Fig. 1 Experimental Apparatus.

となる。抽出器およびCO₂プレヒーター部は恒温水槽に収納されており、長時間にわたる実験中においても温度一定(35℃)となるように温度制御される。精留塔から流出溶液はメタリングバルブで減圧され、CO₂とオイルに分離される。析出したオイルは、氷冷した分離管にトラップされる。CO₂ガスは、フィルターと活性炭層でオイルミストおよび臭気を除去した後、ガス流量計を経て放出される。超臨界CO₂の流速は、メタリングバルブで調整される。

本装置を用いて、1) 抽出器内の気液接触、2) 精留塔の温度分布、3) 精留塔内の気液接触について検討するため、本実験では以下のような検討を加えた。

1) 抽出槽内の気液接触の効果を検討するため、回転翼に金タワシを用いた実験、およびかくはん翼をはずしパッキンを充填した実験を行った。用いたパッキンは3 mmのSUS製Dixon Packing [東京特殊金網(株)製]である。2) 精留塔に温度分布を付与するため、精留塔の上部から約1100 mmの長さを、10ブロックに分割し、それぞれに熱電対とリボンヒーターを設置し、精留塔の温度制御を行った。この際、非干渉制御法¹⁰⁾により、精留塔の高き方向に塔底35℃、塔頂60℃(あるいは80℃)の直線的温度勾配を付与した。また、精留塔内の気液接触の効果を検討するために、塔内を空塔とした実験と、Dixon Packingを充填した実験を行った。精留塔下部から流出する液流れは、対面ののぞき窓から光ファイバー付CCDカメラで観察した。その際、液流れを観察しやすいように、精留塔と抽出相のつなぎ

口には平板を取り付けた。3) 精留塔内の気液接触を検討するため、空塔での実験、および塔内にパッキンを充填した実験を行った。用いたパッキンは前述の3 mmのSUS製Dixon Packingである。

2.3 実験方法

抽出槽に20~140 gの試料を仕込んだ後、系内を真空ポンプにより脱気した。抽出器が35℃に達した後、CO₂を導入し、系内が所定の圧力(12~16 MPa)に達してからメタリングバルブを調節し、CO₂を2 L-STP/min一定の流速で流通させ、抽出実験を行った。

一定の圧力、温度下では重質分ほどCO₂への溶解度は小さく、単位操作時間あたりの抽出量が減少する。そこで、抽出後期に、系内圧力を段階的に昇圧する実験も行った。その場合、昇圧後はCO₂の流通を30 min停止させた後、流通を再開した。トラップに析出した油をCO₂ 200 STP-L流通ごとに採取し、重量測定およびガスクロマトグラフィーによる脂肪酸組成分析を行った。トラップに回収される抽出量がフラクションあたり0.2 g以下となった時点で実験を終了した。

減圧後、系内をエタノールで洗浄し、抽残物を回収した。抽残物についても、エタノールをエバポレーターにて除去後、重量の測定と組成の分析を行った。

組成分析に用いたガスクロマトグラフは、日立製作所製HITACHI-G 3000、キャピラリーカラムは、J&W社製DB-WAX 0.25 mm×0.25 μm×30 mである。カラム温度は200℃に5 min保持した後、209℃まで0.3℃/minで昇温した。検出器はFIDを使用した。得られ

たガスクロマトグラムの面積%を wt% として評価した。

3 実験結果と考察

実験結果の一覧を Table 2 に、主な結果を Fig. 2~9 に示す。Table 2 には、実験条件および抽出に要した総 CO₂ 量、抽出された全エステルの回収率、回収フラクション中で最も高い EPA エチル純度を示した時の純度を示す。Fig. 2~9 の A は抽出物組成を CO₂ 流出量に対してプロットしたもので、B は全エステルと EPA エチルの累積回収率と抽出圧力を示す。また Fig. 9 の C は EPA エチルに対する 20 : 4(*n*-6) エチルおよび 20 : 4(*n*-3) エチルの分離係数 α を示す。

3.1 抽出前後のマスバランス

抽出物重量と抽残物重量の合計を、仕込みエステル重量と比較したところ、抽出前後の重量はほとんど等しかった。しかし、全回収物中の EPA エチル量は、仕込み量の 70% 程度にしかならなかった。DHA エチル回収量についても、同様の結果であった。

実験終了後の抽残物はワックス状になっており、粘度の増加が確認された。この高粘度化の傾向は、仕込み量が多い場合や低圧での抽出の場合のように、抽出に長時間を要する場合ほど顕著にみられた。また、この抽残物中には EPA エチルや DHA エチルはほとんど検出されず、抽出中に魚油の変質が生じていることが示唆された。魚油の変質の原因は明らかではないが、試料中の過酸化脂質や、CO₂ 中に微量含まれる O₂ による酸化など

によるものと推察している。

3.2 抽出器内の気液接触

精留塔における精留効果を十分に発現させるには、まず、十分な内部還流量が得られなければならない。したがって、抽出器から精留塔に入る超臨界 CO₂ 中の魚油成分の濃度は可能なかぎり飽和値に近く、かつ精留塔の各位置においてその温度に応じた溶解度に対応する濃度となる必要がある。そのためには、抽出器内での良好な気液接触と十分なガス滞留時間が必要である。

これらの点を考えると CO₂ 流速は低流速の方が望ましい。しかし低流速にすると抽出に長時間を要することとなり、魚油の変質が進む。そこで、本実験では CO₂ 流量を 2 STP-L/h で一定とした。そして、仕込み魚油量を変えた実験および抽出器内の接触方式を変えた実験を行い、それらの結果を比較することで、抽出器内の気液平衡の達成を確認した。

抽出器内での CO₂ と試料の気液接触を考えると、仕込み量が多い方が望ましい。同じ接触方式（プロペラ式）で仕込み量の異なる Run 1（仕込み量 90.0 g）と Run 2（仕込み量 21.4 g）の結果を比較すると、仕込み時の液高さは 25 mm と 6 mm と大きく異なるが、抽出の進行に伴う抽出物組成の変化はほぼ同じであった。また単位 CO₂ 流量当たり回収された魚油量も、抽出初期 4 g/kg-CO₂、後期 1 g/kg-CO₂ とほぼ同じ程度であった。このことから、本実験条件下では、魚油は CO₂ にほぼ飽和溶解して抽出器から精留塔へ流入するものと推察された。

Table 2 Experimental Conditions and Results.

Run No.	Feed[g] species	Press. [MPa]	Extractor packing temp. [°C]		Column packing temp. [°C]		CO ₂ [kg]	Recovery[%] Extract EPA		Purity [%]
0	136.1 A	16	propeller	35	no pack.	35-60	6.3	78.0	76.5	43.2
1	90.0 A	12	"	"	"	"	33.3	66.6	65.3	81.5
2	21.4 A	12	"	"	"	"	8.4	73.5	71.0	77.5
4	20.0 A	16	Dixon Pack.	"	"	35-80	6.3	82.3	77.6	66.5
5	22.5 A	16	Tawashi rot.	"	"	"	5.1	81.2	57.7	71.4
7	26.8 A	12-14	"	"	Dixon Pack.	"	19.1	60.2	69.0	89.8
8	20.3 A	14	"	"	"	"	9.0	56.8	69.2	87.9
9	133.6 A	12-14-16	"	"	"	"	93.3	62.1	60.1	88.4
10	29.9 A	12-14	"	"	"	35-60	10.6	64.6	49.3	87.4
11	29.8 A	12	"	"	"	35	1.8	87.9	91.3	43.2
12	29.8 A	12-14-16	"	"	"	35-80	14.2	73.1	72.8	88.4
14	36.2 B	12-13	"	"	"	35-80	43.9	53.9	56.0	90.8
15	33.0 A	12-14	"	"	"	"	28.0	86.2	82.4	74.1
19	23.0 A	14	"	"	no pack.	35	4.5	80.6	77.2	43.2

Feed species ; A : EPA 41.5%, B : EPA 63.8 %

Recovery ; Accumulated Recovery Ratio of each

Purity ; EPA Component Ratio of the most Concentrated Fraction

Fig. 2 Extraction Curve of Run 1.

raw materials; 90.00g of fish-oil(ethylester,EPA41.6%)
 extractor; 35°C, without stirring
 reflux column; 35~60°C linear, without packing
 CO₂ flow; 2.7L/min

Fig. 3 Extraction Curve of Run 2.

raw materials; 21.44g of fish-oil(ethylester,EPA41.6%)
 extractor; 35°C, stirring with a propeller
 reflux column; 35~60°C linear gradient, without packing
 CO₂ flow; 2.0L/min

Fig. 4 Extraction Curve of Run 7.

raw materials; 26.82g of fish-oil(ethylester,EPA41.6%)
 extractor; 35°C, stirring with a "Tawashi"
 reflux column; 35~80°C linear gradient, with Dixon Packing
 CO₂ flow; 2.0L/min

Fig. 5 Extraction Curve of Run 8.

raw materials; 20.33g of fish-oil(ethylester,EPA41.6%)
 extractor; 35°C, stirring with a "Tawashi"
 reflux column; 35~80°C linear gradient, with Dixon Packing
 CO₂ flow; 2.0L/min

Fig. 6 Extraction Curve of Run 10.

raw materials; 29.89g of fish-oil(ethylester,EPA41.6%)
 extractor; 35°C, stirring with a "Tawashi"
 reflux column; 35~60°C linear gradient, with Dixon Packing
 CO₂ flow; 2.0L/min

Fig. 7 Extraction Curve of Run 11.

raw materials; 29.78g of fish-oil(ethylester,EPA41.6%)
 extractor; 35°C, stirring with a "Tawashi"
 reflux column; 35°C, with Dixon Packing
 CO₂ flow; 2.0L/min

Fig. 8 Extraction Curve of Run 12.

raw materials; 29.84g of fish-oil(ethylster,EPA41.6%)
 extractor; 35°C, stirring with a "Tawashi"
 reflux column; 35~80°C, With Dixon Packing
 CO₂ flow; 2.0L/min

さらに充分な気液接触の達成をはかるべく、抽出器内の気液接触方式の工夫をおこなった。Run 4 では、Dixon Packing を充填し、魚油がパッキン表面に保持されるように仕込み、Run 5 では、回転翼に金タワシを取り付けて実験を行った。その結果、Run 4, 5 ともに、抽出所要時間、抽出組成のいずれも、大きな差異は見られなかった。そこで、Run 5~19 ではすべて金タワシを用いた。

3・3 精留塔内の温度分布および気液接触

次に精留塔での精留効果について考察する。精留塔の温度を一定とした場合 (Run 11, 19), EPA の濃縮はできなかった。しかし、精留塔に塔頂方向に高くなるような温度勾配を付与した他の実験では、抽出物組成は仕込み油組成と大きく異なり、抽出の経過とともに大きく変化し、選択的な抽出が可能となった。

ここで、EPA 精製の指標として、抽出油の EPA 純度/仕込み油の EPA 純度=EPA 濃縮比と定義し、EPA 濃縮比を Y 軸に、対仕込み抽出量を X 軸にとり、典型的な結果を Fig. 10 に示した。A は Run 11 の 35°C 一定、Dixon Packing 充填塔での結果、B は Run 1 の 35~60°C、空塔での結果、C は Run 10 の 35~60°C、Dixon Packing 充填塔での結果、D は Run 12 の 35~80°C、Dixon Packing 充填塔での結果である。

まず、温度分布が 35~60°C と同じ条件下での、空塔

の B と Dixon Packing 充填塔の C とを比較する。抽出器内の若干の接触の差異を考慮しても、C における EPA 濃縮比の選択性は高く、精留塔への Dixon Packing 充填の効果が充分大きいことがわかる。充填物は、塔内を流下する液と超臨界 CO₂ 間の接触表面積を向上させるのはもちろん、塔内の液ホールドアップの向上と還流液流下速度の低減をもたらす。その結果として、気液間のより良好な物質移動が得られたものと推察される。

また、本実験では、塔頂ほど高温になるように直線的な温度勾配を与え、非干渉制御法によりヒーター出力を調節しているが、定常状態では、塔内が中空の場合より Dixon Packing を充填した場合の方がヒーター出力が高かった。このことは、充填物により超臨界 CO₂ の加熱に使われる熱流束が大きくなり、伝熱が促進したことを示している。

一般に超臨界状態では、粘度が液体と比べ小さく、密度が気体より大きいと、動粘度が極めて小さくなり、若干の温度や密度の差異により自然対流が生じやすい。空塔の場合、管壁近傍での伝熱が主となり、おおむね管壁で上昇流が発生し、塔中央部で下降流が発生し、結果として塔高さ方向よりも塔内半径方向に温度分布が生じてしまい、精留効果も損なわれる。これに対し、Dixon Packing を充填した場合、気液接触の向上の直接的効

Fig. 9 Extraction Curve of Run 14.

raw materials; 36.24g of fish-oil(ethylester,EPA63.9%)
 extractor; 35°C, stirring with a "Tawashi"
 reflux column; 35~80°C linear gradient, with Dixon Packing
 CO₂ flow; 1.0L/min

果と、伝熱促進による半径方向の均一な温度の達成による間接的效果により、精留効果が向上したものと推察される。

次に温度勾配による精留の違いを考察する。いずれもDixon Packingを充填した場合で、CはRun 10の35~60°Cの場合、DはRun 7の35~80°Cの場合の結果である。Dの方がより高いEPA濃縮比を示した。

ここで、単位CO₂あたりの抽出量の差から塔内での油分の凝縮量を計算する。精留塔の温度を35°C一定としたAの場合(Run 11)、100 L-STPのCO₂で約6.0 gの油分が抽出された。これに対し、温度分布を35~60°Cに設定したC(Run 10)では、抽出初期100 L-STPのCO₂に対して抽出油分は約0.3 g、35~80°Cの温度分布を付与したD(Run 7)では約0.1 gであった。すな

わち、抽出槽から精留塔に流出する油分6 g当たり、Cの場合で5.7 g、Dの場合で5.9 gの油分が還流されたこととなる。この抽出量の差から重量ベースの還流比R/Dを概算すると、温度分布35~60°CのRun 10では約19、35~80°CのRun 7では59となり、約3倍もの差異をもたらした。これは、精留塔下部での液流れの量からも推察され、還流比の増大は分離特性に大きな影響を及ぼしたものと考えられる。

3・4 抽出圧力の影響

精留塔の温度分布が35~60°CのRun 0とRun 1,2の実験結果(Table 2)を比較すると、16 MPaとしたRun 0では、EPA最高純度は43.2%とほとんど濃縮されなかったが、12 MPaのRun 1,2では、軽い成分から順に抽出され、EPA最高純度はRun 1では81.5%、Run

Fig. 10 Comparison of EPA Concentration.

- A; Column35°C, with Dixon Packing (Run11)
 B; Column35~60°C, without packing (Run2)
 C; Column35~60°C, with Dixon Packing (Run10)
 D; Column35~80°C, with Dixon Packing (Run12)

2では77.5%とEPAを濃縮できた。同様の傾向は、精留塔の温度分布が35~80°CのRun 4,5 (16 MPa)とRun 8 (14 MPa)の結果の比較からも示され、Run 5では71.4%に対し、Run 8では87.9%となった。高圧下での濃縮度の低下は、高圧ほど流体密度の温度依存性が小さくなることに起因していると考えている。

また、抽出中に圧力を12→14 MPaとしたRun 7では、EPAの濃縮はさらに効率のとなり、EPA最高純度は89.9%となった。これは、抽出初期の圧力12 MPaで軽質分が抽出され、抽出槽中にEPAが濃縮された後に、EPAの溶解度が高くなる14 MPaでの抽出、還流により精留塔の分離能が有効に発現したためと考えている。

3.5 EPAの高純度濃縮の可能性

超臨界抽出で得られたEPA純度の比較的高いフラクションを集め、EPA純度63.8%の試料を調製し、それを用いて再度抽出実験(Run 14)を行った結果、EPAの最高純度は91.4%まで上昇した。ここで興味深い点は、Fig. 9 Cに示すように、EPAと20:4(*n*-6)および20:4(*n*-3)の分離係数に有為な差が見られたことである。これら2つの物質は、EPAと炭素数が同じで二重結合が1つだけ少なく、両者はそれぞれ二重結合の位置のみが異なる。両者の分離係数がEPAと異なることは、分子量にほとんど差のない構造の極めて類似した物質同士であっても、多段抽出を行うことで、高度分離できる可能性を示唆している。

4 結 言

本研究は、魚油からのEPAの高純度濃縮を目的とし、温度分布を付与した精留塔を用いた超臨界CO₂抽出について精留塔内の内部還流効果に焦点をあてた研究を行った。

まず、良好な還流効果を得るために、抽出器にDixon Packingや金タワシを用いて試料を保持することで、良好な気液の接触を得た。

次に、精留塔へのDixon Packingの充填により、気液接触の向上の直接的効果と、伝熱促進による半径方向の均一な温度の達成による間接的效果により、精留効果が向上した。

ここで、抽出油から還流比R/Dを算出すると、温度分布35~60°Cでは約19、35~80°Cでは59となり、還流比に約3倍もの差異をもたらした。このとき、還流比のより高い塔頂80°Cとした場合の方がEPAをより高純度に濃縮できた。

EPAの濃縮を考えた場合、少ないCO₂使用量で高い純度のEPAを高い収率で回収する必要がある。そのため、抽出初期には、12 MPa下にて軽質分、EPAを還流し、抽出後期には14 MPa下、EPA、重質分を還流する段階的昇圧により、精留塔の能力を効果的に発現し、少ないCO₂使用量でより効果的な精留を達成した。

(受付: 1996年8月22日, 受理: 1996年11月6日)

文 献

- 1) H. Suzuki, S. Wada, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **37**, 781 (1988).
- 2) 野田秀夫, 野田泰夫, 泰和彦, 藤田孝夫, *化学工学*, **55**, 623 (1991).
- 3) M.I. Avelandano, M. Van Rollins, L.A. Horrocks, *J. Lipid. Res.*, **24**, 83 (1983).
- 4) M. Yamaguchi, I. Tanaka, Y. Ohtsu, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **40**, 959 (1991).
- 5) A. Staby, J. Mollerup, *Fluid Phase Equilibria*, **91**, 349 (1993).
- 6) H. Inomata, T. Kondo, S. Hirohama, K. Arai, Y. Suzuki, M. Konno, *Fluid Phase Equilibria*, **46**, 41 (1989).
- 7) W. Eisenbach, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **88**, 882 (1984).
- 8) W.B. Nilsson, E.J. Jr. Gauglitz, J.K. Hudson, V.F. Stout, J. Spinelli, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **65**, 109 (1988).
- 9) 鈴木康夫, 今野政憲, 新井邦夫, 斎藤正三郎, *化学工学論文集*, **15**, 439 (1989).
- 10) 松本 繁, 吉田雅俊, *化学工学論文集*, **13**, 145 (1987).

[報文] ジドデシルジメチルアンモニウム=ブロミドのベシクル 水溶液による芳香族化合物の可溶化に及ぼすベシクル粒径の影響

近 藤 行 成^{*1,*3}・好 野 則 夫^{*1,*3}・
貝 瀬 千 尋^{*2}・酒 井 秀 樹^{*2,*3}・阿 部 正 彦^{*2,*3}

*1 東京理科大学工学部工業化学科 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

*2 東京理科大学理工学部工業化学科 (〒278 千葉県野田市山崎 2641)

*3 東京理科大学界面科学研究所 (〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3)

粒径の異なるジドデシルジメチルアンモニウムブロミド (DDAB) ベシクルを用いた、親水基を有する芳香族化合物の可溶化を平衡透析法、蛍光プローブ法、動的光散乱法により検討した。その結果、安息香酸 (BA) ならびに 3-フェニルプロピオン酸 (HCA) の可溶化平衡定数 (K_0) はベシクル粒径の増加に伴い増加するが、フェノールならびに 2-フェニルエタノール (PEA) の K_0 はベシクル粒径にほとんど依存しないことがわかった。また、粒径の小さいベシクルの場合、その水和層がベシクル表面に強固に結合しているため、BA ならびに HCA 分子は DDAB 親水基に静電吸着しにくいことが明らかになった。さらに、フェノールならびに PEA 分子はベシクル親水部の水に弱い力で結合することにより可溶化されることが示唆された。

(連絡者：近藤行成) Vol. 46, No. 3, 323 (1997).

[報文] 温度勾配を付与した超臨界二酸化炭素精留塔を 用いた EPA-Et の高度精製

鈴木 啓正^{*1}・陳 鈞^{*2}・阿尻 雅文^{*3}・猪俣 宏^{*3}・新井 邦夫^{*3}

*1 第一化学薬品株式会社岩手工場 (〒028-73 岩手県岩手郡松尾村松尾 4-115)

*2 中国江蘇理工大学農産物加工学科 (212013 中華人民共和国鎮江市)

*3 東北大学大学院工学研究科化学工学専門課程 (〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)

温度勾配を付与した内径 9.7 mm、高さ 1430 mm の精留塔を装着した超臨界 CO₂ 抽出装置を用い、EPA-Et の高純度精製を検討した。本研究では、精留効果の発現に必要な内部還流に焦点を当て、精留塔の充填物の効果、温度勾配による還流比の違いを考察した。そして、塔内に Dixon Packing を充填して、塔底から塔頂にかけて 35℃～80℃ の直線上の温度勾配を付与することで、分離能を改善し、抽出油中の EPA 含量を約 90% 以上とした。

(連絡者：鈴木啓正) Vol. 46, No. 3, 331 (1997).