

深共晶溶媒を用いた反応及び抽出プロセス開発

吉田 誠一郎, 松嶋 景一郎, 近藤 永樹, 小川 雄太
 明本 靖広*, 若杉 郷臣*, 富田 恵一*, 稲野 浩行*

Development of Reaction and Extraction Processes by Deep Eutectic Solvents

Seiichiro YOSHIDA, Keiichiro MATSUSHIMA, Hisaki KONDOH, Yuta OGAWA
 Yasuhiro AKEMOTO*, Motoomi WAKASUGI*, Keiichi TOMITA*, Hiroyuki INANO*

キーワード：深共晶溶媒, 天然由来物質, 化学プロセス, 反応, 抽出

1. はじめに

反応や抽出といった単位操作では、多くの場合、何らかの溶媒が用いられる。一方で、一般的な溶媒である有機溶媒、無機酸などは、揮発性などに起因する環境負荷が課題の一つであった。そこで我々は、天然由来物質から調製可能で、環境負荷の小さな溶媒である深共晶溶媒 (Deep Eutectic Solvent, DES)^{1,2)} に着目した (図1)。

DESはAbbottらによって報告されてから、世界中で研究が進んでいる新規の溶媒であり、水素結合供与体 (HBD) と水素結合受容体 (HBA) として働く複数の物質を混合、加熱することで得られる。代表的な例として、アミドの一種である尿素とアンモニウム塩の一種である塩化コリンからなるDESの写真を図1に示す。本来、尿素と塩化コリンの融

点はそれぞれ133°C, 305°Cであり、室温では固体である。しかしながら、尿素:塩化コリンの2:1 (モル比) の混合物は、融点が12°Cの共晶を形成し、室温で液体のDESとなる。DESは、尿素と塩化コリンの組み合わせに限らず、天然由来の物質である糖、アミノ酸、有機酸などからなる例が多数報告されている³⁾。

DESが有するユニークな特性として、その組成を設計することで極性, pH, 粘度といった溶媒としての物理化学的特性をデザインできる点がある。溶媒の物理化学的特性は、反応や抽出に大きく影響を与えることから、用途に応じた適切なDESを設計することで、効率的な化学プロセスの確立が期待でき、実際に様々な応用例が報告されている⁴⁾。例えば、酸性を示す化合物を組成に含むDESは酸としての性質を持ち、酸触媒としての働きや金属の溶解性などを有する。

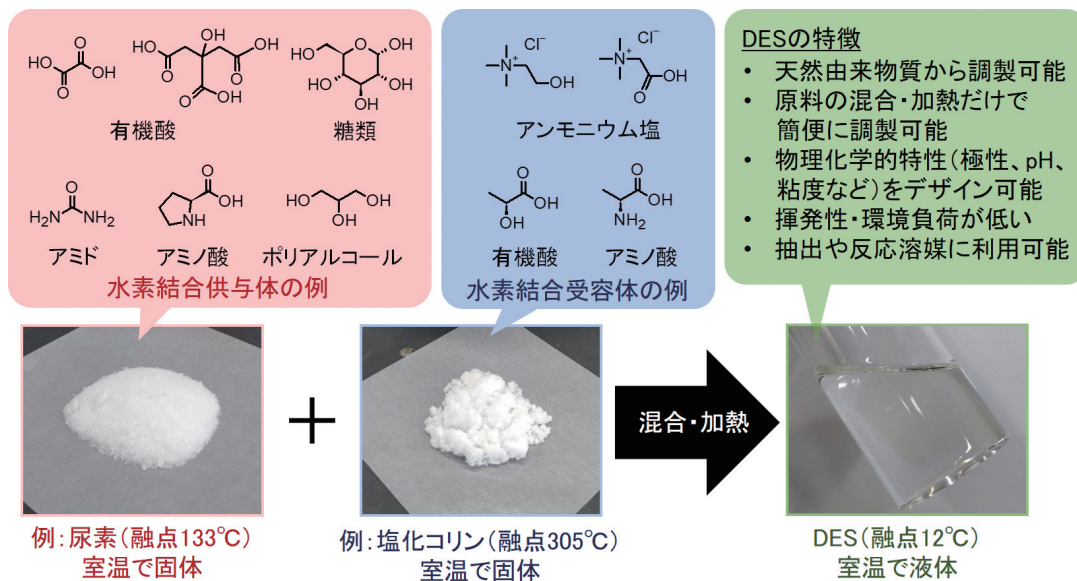


図1 DESの概要及び写真

* 道総研エネルギー・環境・地質研究所, * Hokkaido Research Organization, Research Institute of Energy, Environment and Geology
 事業名：経常研究
 課題名：天然由来物質の高機能化を目指した分離・反応プロセスの開発

また、水を組成に含まないDESは有機溶媒を含まない非水系の反応溶媒となる。加えて、環境負荷という観点ではDESは一般的な有機溶媒などに比べると揮発性が低く、環境への放出が抑制できる。さらに、DESの原料として天然由来物質などを利用できるため、溶媒のコストを低減できる可能性がある。このように、DESは環境負荷を低減した効率的な化学プロセスを実現する上で、優れた特徴を持つ溶媒であると考えられる。

そこで本研究では、有機、無機資源からの高付加価値物質の抽出、あるいは、天然由来物質からの高付加価値物質の合成といった化学プロセスに、DESを適用することを検討した。具体的には、①有機資源である玉ねぎ果皮からのポリフェノール抽出、②無機資源である廃電子基板からの金属抽出、③糖類からのオリゴ糖の合成、の3例について検討した結果を報告する。

2. DESを用いた玉ねぎ果皮からのポリフェノール抽出

DESは難溶解性のポリフェノールなどを抽出する溶媒としての応用が数多く報告されている⁵⁾。一般にポリフェノールの抽出には、含水有機溶媒（エタノールやアセトンの水溶液）が用いられているが、これらの溶媒は最終的には除去が必要である。また、近年の安全性への意識の高まりなどの理由から、有機溶媒を使わない抽出技術として、天然由来の物質などから調製可能なDESの利用が期待される。我々は、北海道の主要な作物の一つである玉ねぎの果皮（鬼皮）に含まれるケルセチンのDESによる抽出を検討した（図2）。ケルセチンはフラボノイドに分類されるポリフェノールの一種であり、玉ねぎに豊富に含まれている。ケルセチンは抗酸化作用をはじめとする種々の機能が報告^{6,7)}されており、これを配合した健康食品が機能性表示食品として販売されている。

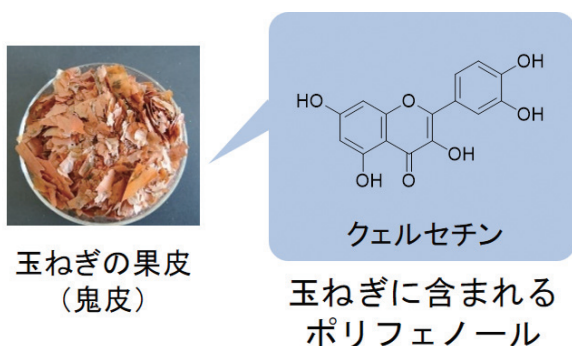


図2 玉ねぎの果皮とケルセチンの構造

2.1 実験方法

数cmの大きさに粉碎した玉ねぎの果皮0.5gを含水DES（水を10wt%含む塩化コリン/乳酸）10gに浸漬し、25℃の恒温槽中で、1週間抽出を実施した。その後、抽出液に含まれるケルセチンの濃度を高速液体クロマトグラフィー（HPLC, Nexera X2, 株式会社島津製作所）により測定し、ケルセチン抽出量を果皮1gあたりに換算して算出した。また、DESとの比較のため、水、80wt%含水エタノールによる抽出実験も実施した。

2.2 結果と考察

DESによる果皮1gあたりのケルセチン抽出量は約30 μ mol/gであり、含水エタノールによる抽出量29 μ mol/gとほぼ同等であった（図3）。一方、水だけではケルセチンはほとんど抽出されなかった。この結果から、DESが優れたケルセチン抽出能を有しており、有機溶媒に代わるポリフェノールの抽出溶媒となり得ることが示された。現在、玉ねぎ以外の有機資源などからのポリフェノール抽出に関する研究を進めている。

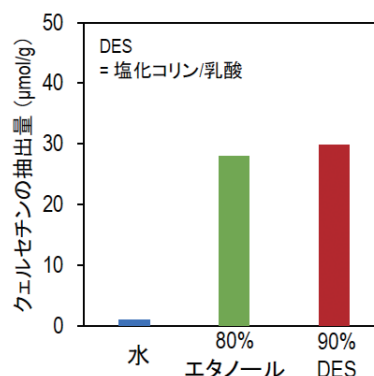


図3 DESによる玉ねぎ果皮からのケルセチン抽出の結果（25℃、1週間）

3. DESを用いた廃電子基板からの金属抽出

DESは金属や金属酸化物といった無機物を溶解できることが多数報告されている^{8,9)}。そこで、無機資源の一種である廃電子基板からの金属抽出を検討した。日本は金属資源を海外からの輸入に頼っているため、金属を比較的高濃度に含む廃棄物を「都市鉱山」と見なし、そこから金属を回収する技術に注目が集まっている。家電製品に含まれるプリント基板の廃棄物である廃電子基板は、重量の三割が金属であり、都市鉱山として有望である（図4）。一般の金属回収では、王水などの酸化力の高い溶媒が用いられているが、王水は揮発性と腐食性が高く、作業環境や自然環境に与える負荷が課題とされている。DESは揮発性が低く、王水の持つデメリットを克服可能な溶媒であると考えられる。

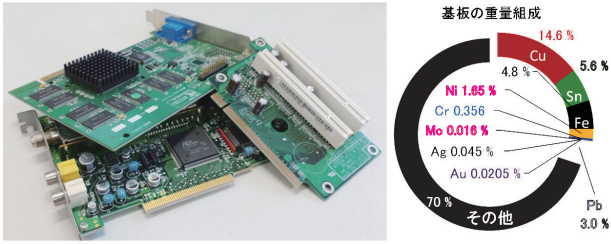


図4 廃電子基板の写真と基板の重量組成
(組成は阿川らの報告¹⁰⁾より作成)

3.1 実験方法

廃電子基板を凍結粉碎し、1 mm 以下に分級した基板粉砕物 1 g を DES (塩化コリン/シュウ酸) 10 g に添加し、100°C のオーブンで 2 日間静置した。その後、抽出液から基板の残渣をろ過して取り除き、抽出液中の金属種を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES, ICPS-8100, 株式会社島津製作所) により定量した。基板に含まれる金属の含有量に対する抽出された金属量を抽出率 (%) とし、抽出能を評価した。また、比較のためシュウ酸水溶液、塩酸による抽出試験を行い、液固比、処理温度及び時間の各条件は DES による抽出試験と同様に処理した。なお、シュウ酸の濃度は DES に含まれるシュウ酸の重量濃度と同一とし、塩酸の濃度は DES に含まれる塩素イオンと塩酸中の塩素イオンの重量濃度が同一となるようにした。

3.2 結果と考察

廃電子基板に豊富に含まれている銅の抽出率は約 90% となっており、基板に含まれる銅の大半を抽出できた (図 5)。一方、DES の構成成分であるシュウ酸の水溶液や、単純な酸である塩酸では、銅はほとんど抽出されなかった。この結果は、DES が銅の抽出に優れた溶媒であることを示している。

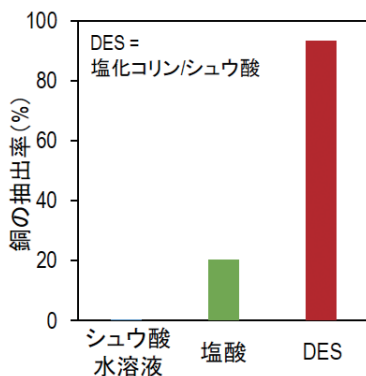


図5 DES による廃電子基板からの金属抽出
(100°C, 2 日間)

4. DESを用いたオリゴ糖の合成

グルコースやセルロースなどの糖類は、代表的な天然由来物質の一つである。単糖がグリコシド結合で 2~10 個程度つながった構造をとるオリゴ糖は、整腸作用をはじめとする種々の機能が報告されており、機能性食品の分野などで重要な物質である。一般的にオリゴ糖の合成は、オリゴ糖よりも分子量の大きな多糖類を触媒や酵素により加水分解することで合成するブレイクダウン型の合成、あるいは単糖を触媒や酵素などで脱水縮合するビルドアップ型の合成が検討されている^{11,12)}。ブレイクダウン型の合成法は、簡便にオリゴ糖が合成できるが、オリゴ糖の構造は多糖類の構造に依存する。一方でビルドアップ型の合成法は、基質に応じた適切な酵素がない場合には、有機溶媒中での複雑な有機化学的手法を用いる必要があり、製造コストが課題となり得る。このような背景から、DES を反応の溶媒に用いた脱水縮合によって、単糖からオリゴ糖が合成できるかを検証した。DES がオリゴ糖の合成に適していると期待できる理由として以下の二つが挙げられる。

- DES は組成の設計により、無水あるいは含水量が少ないものを調製できるため、脱水縮合の反応溶媒として適している。
- 単糖を構成成分とする DES を基質かつ反応溶媒に用いることで、単糖を高濃度な状態にでき分子間の脱水縮合がより促進される。

これらの予想のもと、基質として単糖のグルコースを含む DES を調製し、オリゴ糖の合成を試みた。

4.1 実験方法

塩化コリン/グルコースからなる DES を調製し、これを基質かつ溶媒に用いた。1 g の DES に触媒として 85% リン酸水溶液 50 μ L を添加し、80°C の湯浴中で 1 時間反応させた。また、比較のため DES と同じ重量濃度のグルコース水溶液を調製し、同様の条件で反応させた。反応液に含まれるオリゴ糖の濃度を、イオンクロマトグラフィー (IC, DIONEX DX-500, DIONEX Corporation) により測定した。

4.2 結果と考察

グルコースを構成成分に含む DES を、リン酸を触媒として 1 時間反応させると、図 6 に示すように、グルコース二分子が 1,6 グリコシド結合した、イソマルトース ($\alpha 1 \rightarrow 6$) 及びゲンチオピオース ($\beta 1 \rightarrow 6$) が合計で約 8% の収率で得られた。比較のために、グルコースを DES と同濃度で含む水溶液を、同条件で反応させたが、生成するオリゴ糖の量は 1% 以下とごくわずかであり、DES を基質と反応溶媒に用いることでオリゴ糖の生成が促進されることがわかった。今回得られたイソマルトース、ゲンチオピオースはいずれもイソ

マルトオリゴ糖、ゲンチオオリゴ糖の成分として知られており、甘味料などに利用されている。今後は、他の糖類への応用を検討する。

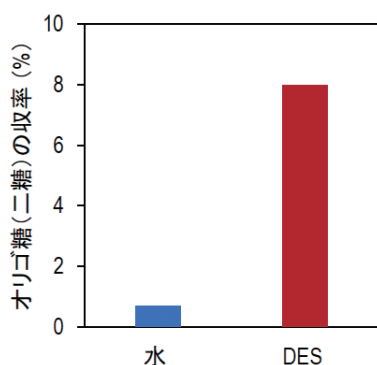


図6 DES中でのオリゴ糖の合成
(80°C, 1h)

5. おわりに

本研究では、新規の環境調和型溶媒であるDESを用いた抽出、反応プロセスを検討し、以下の結果が得られた。

- DESを抽出溶媒に用いることで、含水有機溶媒と同等の効率で、玉ねぎ果皮からケルセチンを抽出することができた。
- DESを抽出溶媒に用いることで、無機酸などを用いずに、廃電子基板に含まれる銅を選択的に抽出することができた。
- DESを基質かつ反応溶媒に用いることで、グルコースからなるオリゴ糖を水中での反応に比べて効率的に合成することができた。

以上の結果より、DESが種々の化学プロセスに適用できる可能性を見出した。いずれの場合においても、有機溶媒や無機酸といった、環境負荷の大きな溶媒を用いずに、目的とする抽出、反応プロセスを効率的に達成することができた。引き続き、DESの応用範囲のさらなる拡大及びプロセス開発を実施し、実用化につなげたい。

謝辞

本研究で使用した、純水・超純水製造システム、ICP-OESは、公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業により整備されました。また、IC測定について、道総研林産試験場の多大な協力を受けました。記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, *et al.*: Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids

- containing quaternary ammonium salts with functional side chains, *Chem. Commun.*, pp. 2010–2011, (2001)
- 2) A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, *et al.*: Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chem. Commun.*, pp. 70–71, (2003)
- 3) H. Vanda, R. Verpoorte, P.G.L. Klinkhamer, *et al.*: Natural Deep Eutectic Solvents: From Their Discovery to Their Applications. In *Deep Eutectic Solvents: Synthesis, Properties, and Applications*, Wiley-VCH, pp. 61–81, (2019)
- 4) E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder: Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.*, Vol. 114 pp. 11060–11082 (2014)
- 5) M. Ruesgas-Ramón, M.C. Figueroa-Espinoza, E. Durand: Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 65, pp. 3591–3601, (2017)
- 6) 小堀真珠子：ポリフェノール含有野菜の高機能化とその応用戦略—ケルセチン高含有タマネギの健康機能—, *オレオサイエンス*, Vol. 17(10), pp.475–481, (2017)
- 7) 近藤知己, 上橋朋佳, 渡辺朋子 他：食品成分の抗酸化能の複合的評価について, Vol. 64(9), pp.457–463, (2017)
- 8) M.K. Tran, M.T. F. Rodrigues, K. Kato *et al.*: Deep eutectic solvents for cathode recycling of Li-ion batteries, *Nat. Energy*, Vol. 4, pp. 339–345, (2019)
- 9) A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, *et al.*: Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 51(4), pp. 1280–1282, (2006)
- 10) 阿川隆一, 西田 稔, 次田泰裕 他：廃棄電気電子機器回路基板の金属分離技術の検討, *廃棄物学会論文誌*, Vol. 16, pp.163–172, (2005)
- 11) 市川幸孝, G.C. Look, C.-H. Wong 他：酵素を用いるオリゴ糖の合成, *有機合成化学協会誌*, Vol. 50, pp.441–450, (1992)
- 12) 菅原正義：オリゴ糖の特性と生理効果, *ビフィズス*, Vol. 7, pp.1–12, (1993)

北海道立総合研究機構工業試験場報告
No.321 (2022)

発行 令和5年1月

発行所 地方独立行政法人 北海道立総合研究機構
産業技術環境研究本部
工業試験場
〒060-0819 札幌市北区北19条西11丁目
電話 (011) 747-2321 (代表)

印刷所 小南印刷株式会社