超臨界流体による天然植物からの有用成分の抽出

高温高圧流体技術研究所
Armando T. Quitain

【序】

天然植物には、食品及び医薬品産業に使用される不飽和脂肪酸、精油などの脂質及びフラボノイド、カテキン、芳香族有機酸のようなポリフェノールが豊富に含まれている。しかし、従来法では十分に利用されてないか抽出法に問題がある場合が多い。

本研究では、超臨界CO_2抽出によりこれらの化合物を得る可能性について検討する。超臨界CO_2抽出は精油の分離[1)]、食品や医薬品の低温処理及び精製など[2)]様々な分野で幅広く応用されている。またCO_2は自然界に存在しているものであり、無毒・無害かつ低価格で、しかも臨界温度、臨界圧力（Tc= 31.1℃ 、Tp= 73.8 atm）が低いため、天然製品の処理における理想的な溶剤であると考えられる。

本研究の目的はエントレーナ（EtOH）の使用または不使用の条件で、超臨界CO_2の処理により、天然植物から有用な有機化合物を抽出することである。本報告では農産廃棄物について、抽出実験およびその結果について述べる。

【実　験】

農産廃棄物の凍結乾燥した粉末試料を用いた。実験装置は図１に示したように、主に圧力容器（Autoclave, OM Lab.Tech.）、高圧ポンプ（NS personal pump, NP-AX-15J）、分離器をガスラインで繋いで構成される。試料を圧力容器に封入してから、CO_2が高圧ポンプによって送られて、特定の圧力と温度で２時間保持した後、系の圧力・温度を保ちながら５時間をかけて

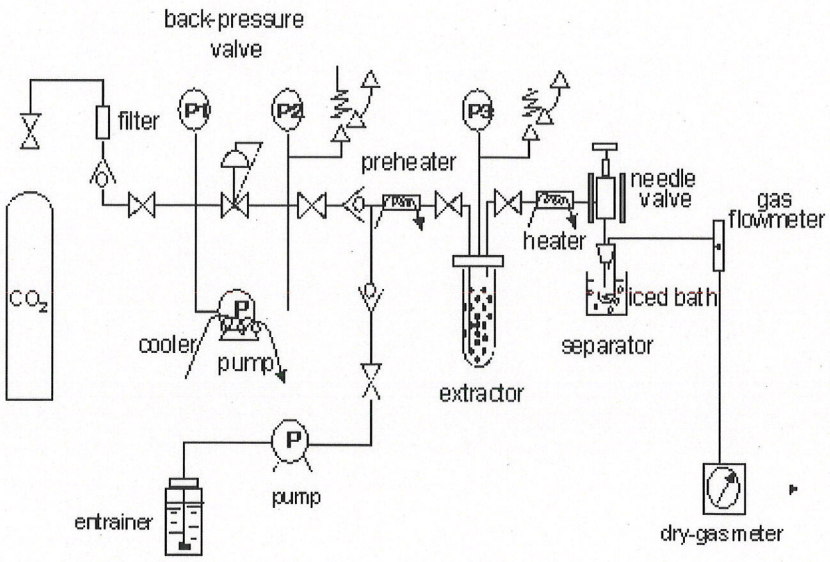

Figure 1. Schematic diagram of the supercritical fluid extraction apparatus.

２L/minの流量で分離器に通して放出した。分離器から得られた抽出物はGC-MSとHPLCによって分析を行った。

【結果と議論】

農産廃棄物の超臨界CO_2抽出の結果を表 1にまとめた。２回の抽出で集めた総抽出量はおよそ1～2%であったが、抽出後のサンプルの重さは約2～10% ほど減少した。エントレーナ(2 mol% EtOH)の存在は抽出量に明確な効果を与えなかった。抽出温度の増加に伴って抽出物の粘性が小さくなり、また、その色が濃緑から黄色に変化することが認められた。しかし、通常のEtOHを用いたSoxhlet抽出法で得られた混合物の色は、超臨界CO_2抽出によって得られたものと異なった。

また、各状態における抽出物中、EtOH不溶性残留物の割合を表 1に示した。一般に、不溶性残留物の量は抽出時の温度上昇に従って増加する。さらにEtOHに溶けない白色粘状の残留物がベンゼンやクロロホルムのような溶剤に溶けることがわかった。

また、残留物とEtOHに溶解している成分を、GC-MSおよびHPLCによって分析したところ、この白色残留物は主に長鎖脂肪族炭化水素、分岐状炭化水素およびシクロヘキサノン誘導体から構成されることが分かった。EtOH可溶性化合物中に多く存在した成分は、エトクシキン、セスキテルペンおよびシクロヘキサノン誘導体（EtOH不溶性残留物で確認されるものと同様の化合物） である。これらの化合物は抗酸化剤、抗菌物質および殺菌剤として知られている。　20MPaでは、抽出温度60℃の場合、これら３つの化合物の抽出量が最も高くなった。

Table 1 Summary of the results of supercritical carbon dioxide extraction of bamboo.

T (℃)	P (MPa)	Entrainer	Yield (%)	Change in sample weight (%)	EtOH-insoluble residues in the extracts (wt%)	Total phenolic contents of EtOH-phase (mg/L GAE*)
40	20	none	1.4	6.9	27.5	103.7
60	20	none	1.5	8.2	43.1	143.3
80	20	none	1.2	9.3	55.2	67.6
40	20	2%EtOH	1.6	1.9	30.8	242.8
60	20	2%EtOH	1.8	4.0	45.1	241.5
80	20	2%EtOH	1.5	6.5	51.9	138.1

*GAE=Gallic Acid Equivalents

また、 抽出したEtOH可溶性物中には、フェノール化合物の存在が示唆された。フェノールの総含量は２%EtOHが存在した場合、CO_2のみの場合より倍増し、また、いずれの場合に温度の上昇に伴って減少することがFolin-Ciocalteau法[3)]での測定によって明らか

になった。フェノール化合物が存在するサンプルをHPLCにより分析したところ、フラボノイドと芳香族有機酸が微量検出されたが、鋭いピークは観察されなかった。

【結　論】

本研究は農産廃棄物を一例とし、天然植物から有用な化合物を得るのに、超臨界CO_2抽出が適用し得ることが分かった。抽出した化合物は、抗酸化剤、抗菌物質および殺菌剤のような有用な化合物であることがGC-MSおよびNISTのマススペクトルデータベースより確認された。Folin-Ciocalteau法での測定によって、抽出物中にフェノール化合物が存在する可能性を示したが、HPLC分析では明確にすることが出来なかった。アルコール量や圧力を増加することによって、フェノール化合物の抽出量の増加が可能[4)] であることから、抽出条件についてはさらに検討が必要であると考えられた。また、植物からの抽出のみならず、幅広い分野において超臨界CO_2抽出の技術の応用が期待できると考えられる。

【参考文献】

1) Reverchon, E. *J.Supercrit. Fluids* 1997, 10, 1-37.

2) Rizvi, S. S. H. *Supercritical Fluid Processing of Foods and Biomaterials*; Aspen Publisher, Gathersburg, Maryland, 1994.

3) Singleton, V. L. and Rossi, J. A. *American J. of Enology and Viticulture* 1965, 16, 144-158.

4) Murga, R. et al. *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, 3408-3412.

戻る