

超臨界二酸化炭素による柑橘類の絞り粕からの有用成分の抽出

高温高圧流体技術研究所
Armando T. Quitain

【緒 言】

柑橘類には、食品及び医薬品産業に使用される脂肪酸、精油、及びがん抑制成分（e.g. フラボノイド、クマリン、カロテノイド、リモノイドなど）が豊富に含まれている⁽¹⁾。一方、柑橘類の廃棄物の再利用は、地球環境における汚染の緩和、負荷の軽減に役に立つ。本研究では、超臨界CO₂抽出による上述の化合物や成分を得る可能性について調査する。

超臨界CO₂抽出が精油の分離⁽²⁾、食品や医薬品の低温処理及び精製など⁽³⁾様々な分野で幅広く応用されている。これはCO₂が無毒・無害かつ低価格で、自然界に存在しているものであり、しかも臨界温度、臨界圧力（ $T_c = 31.1^\circ\text{C}$ 、 $P_c = 73.8\text{ atm}$ ）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。また、超臨界流体を用いた成分抽出では、従来の溶媒抽出と比べ抽出成分が相当異なることが分かっており、高い機能性を有する成分の抽出が期待される。

本研究では、柑橘類の絞り粕から有用成分の超臨界CO₂抽出を行い、GC-MS及びHPLCによって抽出物組成を分析した。また、抽出条件およびエントレーナーとしてのエタノール効果について調べた。本報告ではスダチ（*Citrus sudachi*）の絞り粕を一例として、抽出の実験方法および結果について述べる。

【実 験】

低温乾燥した試料はVIANOVE社から提供されたものである。前処理として、AS-ONE粉砕機で粉砕した。実験装置は、内容積300mlの圧力容器（Autoclave, OM Lab. Tech.）、高圧ポンプ（NS personal pump, NP-AX-15J）および分離器等から構成されている。約150gの試料を圧力容器に充てんした後、CO₂を高圧ポンプで導入し、所定の圧力と温度で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2 L/minの流速で分離器を通して放出した。分離器から回収された抽出物はGC-MSとHPLCによって分析を行った。また、抽出物の全フェノール量をFolin-Ciocalteu法⁽⁴⁾によって測定した。

超臨界CO₂抽出においては、抽出条件によってCO₂の溶媒力が大きく異なるため、40～80℃、10～30MPaの温度と圧力の範囲で抽出を行った。また、エントレーナー（エタノール）添加の効果についても検討した。

【結果と考察】

40℃で、抽出圧が10～30MPaの範囲で、超臨界CO₂によるスダチの絞り粕の4回連続抽出実験を行った結果をFigure 1に示した。結果から、圧力上昇に伴って、収率が増加する傾向が見られた。また、5mol% EtOHを添加すること

によって回収率が約3倍以上に上がることが分かった。

Figure 2 は40°C, 20MPaで抽出した成分のGC-MSの分析結果である。抽出物にはリモネンが豊富に存在することが分かった。また、その他、テルペン及び脂肪酸・脂肪酸エステルも含まれていることが認められた。脂肪酸が非常に有用な物質であり、乳がん防止の効果があると指摘されている⁽⁵⁾。40°Cの場合、抽出物成分の組成と圧力の依存性をFigure3に示す。抽出圧力の増加とともに脂肪酸・脂肪酸エステルの回収率が増加したが、リモネンの量が減少した。

また、抽出物にフェノール化合物の存在について検討した。40°Cでの抽出の場合、抽出物の全フェノール量と抽出条件との関係をFigure4に示す。圧力の影響について、20 MPaは最適であった。EtOHの依存性について、2.5mol%EtOHが存在した場合、CO₂のみの場合よりフェノールの総含量は倍増した。また、いずれの場合にしてもEtOHの添加量の上昇に伴って総フェノール量が増加することが判明した。

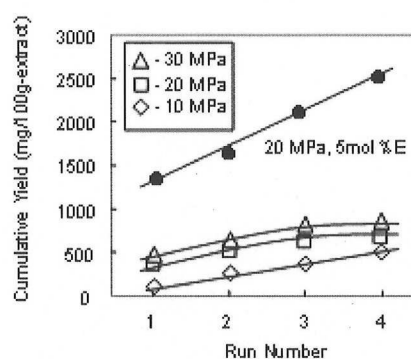


Figure 1. Cumulative yield of the *Sodachi* extracts at an extraction temperature of 40 °C. (extraction time per run: 2h (hold) + 5h (flow); CO₂ flowrate = 2 L/min)

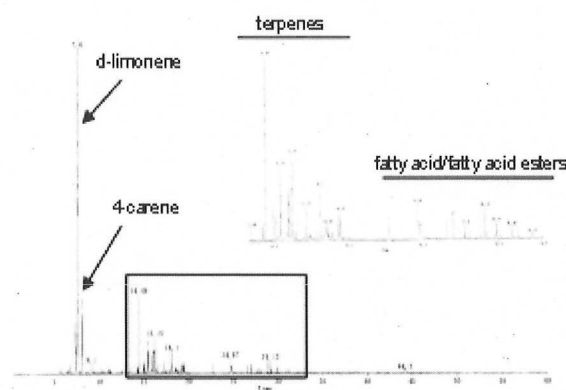


Figure 2. Typical GC-MS chromatogram of the *Sodachi* extracts at an extraction temperature of 40 °C and pressure of 20 MPa.

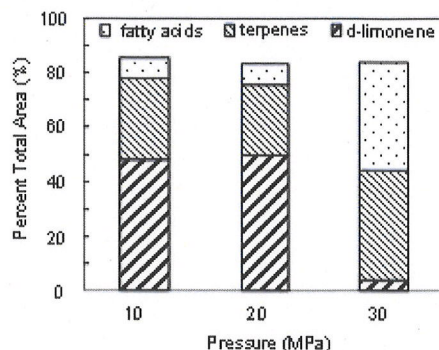


Figure 3. Effect of pressure on the composition of the Sudachi extracts at 40 °C based on the GC-MS analysis.

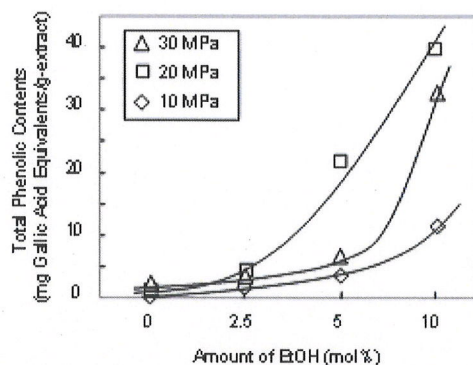


Figure 4. Effect of pressure and amount of EtOH on the total phenolic contents of the extracts at extraction temperature of 40 °C.

【まとめ】

スダチの絞り粕を一例として実験を行った結果、柑橘類の廃棄物から有用な化合物を得るのに、超臨界CO₂抽出が適用できることが分かった。温度、圧力、エントレーナーの添加量などの影響について調べた。抽出した成分の有用性が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の存在を確認した。EtOHの添加によって、フェノール化合物の抽出量が増加した。また、スダチの絞り粕のみならず、幅広い柑橘類の廃棄物にも超臨界CO₂抽出技術を応用することができると考えられる。

【参考文献】

- 1) 川井 悟, “柑橘類のがん抑制成分”, 化学と生物 2001, **39**, 795-802.
- 2) Reverchon, E. *J. Supercrit. Fluids* 1997, **10**, 1-37.
- 3) Rizvi, S. S. H. *Supercritical Fluid Processing of Foods and Biomaterials*; Aspen Publisher, Gathersburg, Maryland, 1994.
- 4) Singleton, V. L.; Rossi, J. A. *American J. of Enology and Viticulture* 1965, **16**, 144-158.
- 5) Enig, M. G.; *Fed Proc.* 1978, **37**, 2215.