

超臨界二酸化炭素を用いた山椒の有価成分の抽出

泉哲哉 (熊本大学 工学部) Siti Machmudah (熊本大学 大学院 自然科学研究科) 後藤元信 (熊本大学 バイオエレクトリクス研究センター) 佐々木満 (熊本大学 大学院 自然科学研究科)

1. 研究背景

独特のさわやかな香気と辛味に特徴のある山椒 (Japanese pepper) は、ミカン科サンショウ属に属し、古くから料理や漢方に広く用いられてきた。主要成分にはリモネン、ゲラニオール、シトロネロール等がある。また特有成分にはサンショオール、サンショオールアミドがある。これらは局所麻痺性辛味物質と言われており、山椒を食べたときに舌先が痺れるのは、この物質によるためである。また、大脳を刺激し、内臓器官の働きを活発にさせ、健胃、整腸、利尿作用等の効果がある。これらの有価成分を抽出する手法として、有機溶媒を用いた手法が一般的であるが、環境への負荷、近年の食品に対する安全志向の高まりから、高い安全性を有する抽出方法の開発が望まれてきた。最近では二酸化炭素や水といった安全性の高い溶媒を用いた手法への転換が進み、中でも超臨界二酸化炭素を抽出溶媒とした抽出法は天然物から有機化合物を単離することができる抽出法として注目されている。

2. 目的

本研究では超臨界二酸化炭素(SC-CO₂)を用いて山椒から精油成分等の有価成分を抽出する最適条件を見出すとともに、得られた有価成分を同定することを目的とした。さらにソックスレー抽出法、水蒸気蒸留法との抽出率の比較を行った。

3. 実験及び分析方法

原料 (いずれも和歌山県産) には、2種類の乾燥した実山椒 (dried-mature)、青山椒 (dried-immature) と、新鮮な青山椒 (fresh-immature) をコーヒーミルで粉砕したものを使用した。抽出試験は SC-CO₂ 抽出装置

を用い (Fig.1)、抽出器 10 ml、試料 4 g、温度 40 ~ 80 °C、圧力 9 ~ 45 MPa、CO₂ 流量 1 ~ 3 ml/min、抽出時間 120 min の条件下で行った。得られた抽出物にエタノール 1 ml を加え、分析を行った。

また比較のため、試料 8.8 g、エタノール約 150 ml、抽出時間 5 h の条件下でソックスレー抽出試験を行った。さらに、試料 38 g、蒸留水 500 ml、抽出時間 24 h の条件下で水蒸気蒸留抽出試験を行った。抽出されたオイル及び抽出液は、エタノールを加え分析を行った。分析には GC-MS と HPLC を用いた。

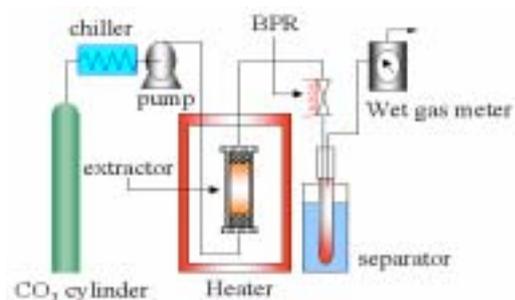


Fig. 1 Supercritical CO₂ extraction apparatus

4. 結果と考察

1) 青山椒と実山椒の抽出率の比較

SC-CO₂ 抽出におけるサンプルごとの抽出率を比較した。40 °C、20 MPa、90 min での抽出結果を Fig.2 に示す。

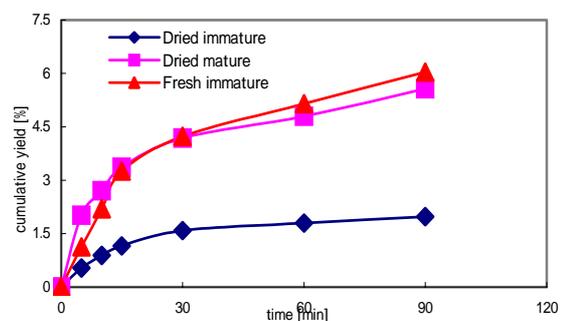


Fig.2 Extraction curve for various sample

$$\text{Extraction yield [\%]} = \frac{g \text{ extract}}{g \text{ sample}} \times 100 [\%]$$

乾燥した山椒のなかでも、実山椒の方が青山椒より抽出率が高くなった。また、未熟な山椒同士では、乾燥したものより新鮮な方が、抽出率が高くなった。よって、新鮮な青山椒が最も多く抽出成分を有することが示唆された。以下は、新鮮な青山椒の結果である。

2) 抽出率の圧力依存性

40 における 9~45 MPa の、抽出率の結果を Fig.3 に示す。

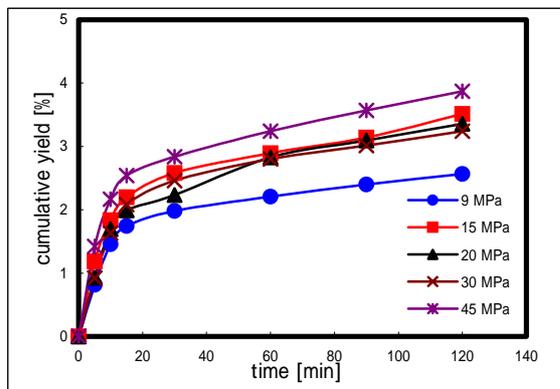


Fig.3 Effect of pressure on the extraction curve

圧力を高くするにしたがい抽出率も高くなったが、15~30 MPa においてはほとんど差がなく、9、15~30、45 MPa の3つに大きく分かれた。抽出率は最大で2倍近くの差が生じた。

3) 抽出率の温度依存性

30 MPa における 40~80 の、抽出率の結果を Fig.4 に示す。

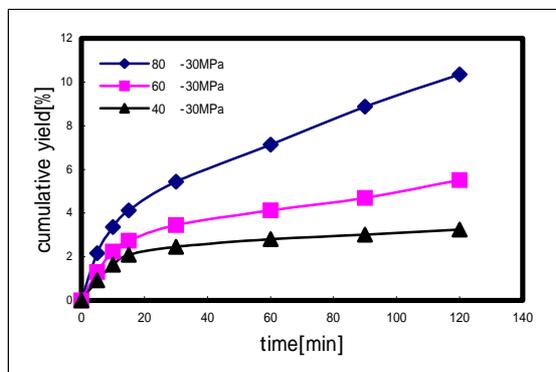


Fig.4 Effect of temperature on the extraction curve

圧力依存性の場合と同様に、温度を高くすると抽出率は高くなり、80 では 40 の約 3.2 倍も高くなった。以上のことから、青山椒と実山椒では、青山椒のほうが抽出成分を多く含み、温度、圧力を大きくすることによって、抽出率を最大で 10 % 近くまで高めることができた。

4) 抽出物の GC-MS 分析

40 , 30 MPa における HPLC の分析結果を Fig. 5 に示す。

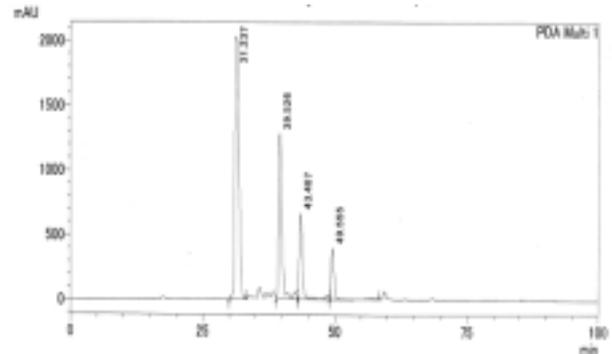


Fig.5 Chromatogram of HPLC (40 , 30 MPa)

hydroxy α -sanshool、hydroxy β -sanshool、 α -sanshool、 β -sanshool の順に sanshool が確認された。

【謝辞】

本研究は熊本大学 21 世紀 COE プログラム「衝撃エネルギー科学の深化と応用」の御協力により実施できました。

問い合わせ先

〒860-8555 熊本県熊本市黒髪 2 丁目 39-1

熊本大学工学部物質生命化学科 後藤研究室

Tel:096-342-3664 Fax:096-342-365

E-mail: 045t5548@eng1.stud.kumamoto-u.ac.jp