総 説

超臨界流体抽出法の香料への応用

奥 村 丞 司

長谷川香料株式会社川崎研究所
(川崎市中原区荻宿 335) Applications of Supercritical Fluid Extraction
to Flavors and Fragrances Materials

Joji OKUMURA

Kawasaki Research Center, T. Hasegawa Co. Ltd.
(335, Kariyado, Nakahara-ku, Kawasaki)

1 はじめに

超臨界ガス抽出法は、近年さまざまな分野への応用が研究されてきている。超臨界ガス抽出では、ガスの種類の選択により比較的常温に近い温度下でも操作が可能であり、天然物から熱に敏感な物質の抽出に有利であるとされている。

従来、天然原料からの香料物質の調製は、主に水蒸気蒸留法、溶剤抽出法により行われているが、これらの方法による場合、香料物質が熱により変化するおそれのあること、抽出物より溶剤を完全に除去するのに伴い、一部の香气成分が失われるなどの問題点がある。このため超臨界ガス抽出プロセスを香料関連物質の抽出に利用しようとする試みがなされてきた。

香料関連物質の超臨界ガス抽出に用いられる溶剤ガスはほとんど二酸化炭素に限られている。これは二酸化炭

素の臨界点が 73.8 bar, 31.1℃ であり、比較的温和な条件下で超臨界状態となり、また安全性も高いためである。表-1 に二酸化炭素の溶剤特性¹⁾を示した。

超臨界二酸化炭素抽出法の香料関連物質抽出への応用はこれまで種々の対象に検討されてきており、その一部を表-2 に示した。主な対象はホップ、スパイスであり、その他フルーツ、コーヒー、茶の香气成分の抽出も試みられている。また超臨界ではなく液体二酸化炭素によるこれらの対象物からの香气成分の抽出もいくつか検討されている。香料関連物質の対象によっては液体二酸化炭素によっても効率のよい抽出が達成される場合がある。

以下、超臨界及び液体二酸化炭素を用いて検討されて

表-2 超臨界及び液体二酸化炭素による香料
関連物質の抽出例

抽出対象天然物	抽 出 成 分	条 件
果汁, エッセンス	アルコール, エステル, アルデヒド, ケトン	SC. Liq.
ペ ッ パ ー	精油, ピペリン	SC.
チ リ ペ ッ パ ー	精油, カプサイシン	SC.
ク ロ ー ブ	精油, オイゲノール	SC.
シ ナ モ ン	精油, シンナミックアルデヒド, オイゲノール	SC.
ナ ツ メ ッ グ	精油, トリミリスチン	SC.
ジ ン ジ ャ ー	精油	SC. Liq.
ピメントベリー	精油, オイゲノール	SC.
バニラビーンズ	精油, バニリン	SC.
ジュニバベリー	精油	Liq.
ライラックの花	精油, ベンジルベンゾエート	SC.
ホ ッ プ	精油, α-酸	SC. Liq.
ワ イ ン	エステル, アルコール	Liq.
コ ー ヒ ー 豆	香气成分	SC. Liq.
茶	香气成分	SC. Liq.

表-1 二酸化炭素の溶剤特性

相 平 衡

- ・多くの有機物に対する溶剤としての良好性
- ・水との相互溶解性が小さい
- ・抽出成分に比べ高い揮発性を持つ

移 動 性

- ・低粘度
- ・拡散係数大きい

熱力学的性質

- ・臨界点に到達しやすい
- ・蒸発における低エンタルピー

安 全 性

- ・無毒性
- ・不燃性

経 済 性

- ・低価格
- ・入手しやすい

* Liq. : 液体 CO₂ 抽出* SC. : 超臨界 CO₂ 抽出

きた香料関連物質抽出の応用例をいくつか紹介する。

2 ホップの抽出

ホップはビールに特有の香氣，爽快さ，苦味を与えるのに必要であり，その有効成分は精油と， α -酸（フムロン）， β -酸（ルプロン）からなるソフトレジンと称される物質である。ソフトレジン，ホップのエーテル抽出で得られるものをさし，ビール特有の苦味の付与に重要な役割をはたしている。また非極性溶剤に不溶な樹脂分はハードレジンと呼ばれ，ホップの収穫後時間が経つにつれてソフトレジンからハードレジンへ転換する。

ホップエキ스는従来，ヘキササン，塩化メチレン，メタノールなどを用いて抽出されてきたが，抽出物には有効成分である精油，ソフトレジンのほか，ハードレジン，タンニン，脂肪，ワックス及び色素成分も多く，暗緑色～黒緑色の物質であり，また残存溶剤除去の問題もある。これに対し超臨界または液体二酸化炭素抽出では残留溶剤の問題もなく，ホップの有効成分が効率よく抽出される。

表-3²⁾ にホップの超臨界二酸化炭素抽出物と市販のホップエキスの組成を示した。超臨界二酸化炭素抽出物の組成は，溶剤抽出による市販ホップエキスのものと類似しており， α -酸の抽出率は 99% にも達している。超臨界二酸化炭素抽出物はオリブグリーンのペーストで，ホップの特徴的な香氣を有している。

ホップの液体二酸化炭素抽出物は表-4³⁾ に示すように，ハードレジンをほとんど含まず，精油， α -酸に富ん

でおり，超臨界条件での抽出に比べより選択的にホップの有効成分が抽出されている。液体二酸化炭素によっても α -酸の抽出率は 96% 程度にまで達する⁴⁾。

ホップを液体二酸化炭素または 40°C 以下での超臨界二酸化炭素抽出を実施すれば，二酸化炭素による不溶性ガス雰囲気下で抽出されることとあいまって，ホップのレジン成分は酸化などの化学的变化を起こさずに抽出され，香氣成分も原ホップ中に存在していたものが再現よく抽出される。図-1 (a) は原料のホップペレット，図-1 (b) は超臨界二酸化炭素抽出物の精油の含酸素画分のガスクロマトグラムである。両者のパターンはきわめて類似しており，抽出中に何らの成分変化も起こっていないことが示されている⁵⁾。

超臨界二酸化炭素によるホップ抽出物には栽培時に使用される農薬も含まれず，さらに二酸化炭素抽出物は抽出から充てんまで不活性ガス雰囲気下で行われるため，かなりの期間貯蔵でき，有機溶剤抽出物のように低温貯蔵は必要でないとも言われている⁶⁾。

3 スパイスの抽出

スパイスは，一般的に香氣に関与する精油分と呈味成分の両者を含んでおり，スパイス抽出物としてはそれら両者を含んでいることが必要である。スパイス抽出物は乾燥，粉碎されたスパイス原料に比べ微生物汚染の心配のないこと，品質が安定しているなどの利点をもっている。スパイスの超臨界二酸化炭素抽出では，原料のもつフレーバー特性が効率よく抽出され，かつ残留溶剤の間

表-3 ホップの超臨界二酸化炭素抽出

	ペレット CO ₂ 抽出		CO ₂ 抽出物	抽出率	市 販 ホップ エキス
	(前)	(後)			
水分含量 (%)	6.0	5.4	7.0		8.0
トータルレジン (%)	30.3	4.3	90.0	89.9	88.5
ソフトレジン (%)	26.6	1.3	84.8	96.5	82.0
α -酸 (%)	12.6	0.2	41.2	98.9	39.5
β -酸 (%)	14.0	1.1	43.6	94.4	42.5
ハードレジン (%)	3.7	3.0	5.2		6.5

表-4 ホップの液体二酸化炭素抽出物の組成
(イギリス，オーストラリアでの
パイロットプラント抽出)

	イギリス	オーストラリア
α -酸 (%)	40~60	45~50
β -酸 (%)	18~45	30~35
トータルソフトレジン (%)	70~98	95~100
精油 (%)	~3	5~10
水分含量 (%)	1~5	*

* 組成比は乾物重量換算

図-1 原料ホップ及び超臨界二酸化炭素抽出物中の精油の含酸素画分のガスクロマトグラム⁵⁾

題のない抽出物が得られる。

表-5²⁾にはペッパー、ナツメグ、チリーの超臨界二酸化炭素抽出物の組成を示した。いずれの場合にも二酸化炭素抽出物の組成は塩化メチレン抽出物ときわめて類似していた。ペッパー、ナツメグでは精油分がそれぞれ81%, 99% とかなり効率よく抽出されており、またペッパー、チリーそれぞれの辛味成分であるピペリン、カプサイシンもほぼ100%抽出されている。またペッパー、ナツメグの超臨界二酸化炭素抽出物は塩化メチレン抽出物より淡色であり、香味に関与しない色素成分は抽出されていない。

ペッパーを圧力の異なる二酸化炭素で抽出した場合の全抽出物とピペリンの収率を図-2²⁾に示した。温度60℃で3h抽出し、55 bar, 20℃で分離した結果である。抽出圧力が低い場合には辛味成分は抽出されず精油分のみが抽出され、抽出圧力が高くなると全抽出物収率が増加し、辛味成分であるピペリンも抽出されてくる。

図-3²⁾にはジンジャーの超臨界二酸化炭素及び塩化メチレン抽出物のガスクロマトグラムを示した。図-3 (a) (b) のガスクロマトグラムのパターンはかなり類似しており、350 kg/cm² (50℃) の超臨界二酸化炭素は抽出特性において塩化メチレンに匹敵すると考えられる。しか

図-2 ペッパーの二酸化炭素抽出

表-5 スパイスの超臨界二酸化炭素抽出物と市販エキスの組成比較

	原料 CO ₂ 抽出		CO ₂ 抽出物	抽出率	市 販 エ キ ス
	(前)	(後)			
[ペ ッ パ ー]					
ピ ペ リ ン (%)	10.1	0.3	44.0	97.7	41.2
精 油 (%)	3.5	<0.1	12.7	81.1	15.0
水 分 (%)	9.3	6.2	7.0		0.2
抽 出 物 の 色			黄 色		オリーブ グリーン
[ナ ツ メ グ]					
精 油 (%)	7.4	<0.1	19.0	99.0	20.0
ヘキサン可溶部 (%)	46.0	1.7	100	98.0	100
水 分 (%)	4.9	4.4	1.6		0.1
抽 出 物 の 色			黄白色		黄褐色
[チリペッパー]					
カプサイシン (%)	0.86	0.03	4.9	97.0	4.7
水 分 (%)	3.2	1.8	1.3		0.1
抽 出 物 の 色			赤 色		赤 色

図-3 ジンジャーの超臨界二酸化炭素及び塩化メチレン抽出物のガスクロマトグラフィー

表-6 ジンジャーの超臨界二酸化炭素抽出圧力差による抽出物収率の差

圧 力	ジンジャー使用量	抽出物量	収 率
350 kg/cm ²	30.24 g	2.74 g	9.1%
105 kg/cm ²	32.44 g	0.35 g	1.1%
210 kg/cm ² *	同上*	1.74 g	5.4%

* 105 kg/cm² 抽出に続く2回目抽出

し二酸化炭素抽出物の色調は黄緑色であり、塩化メチレン抽出物は暗緑色であった。さらに抽出圧力の違いによる二酸化炭素の溶解力の差をみるため、105 kg/cm²での抽出が行われた。その抽出物は無色に近い液体であり、そのガスクロマトグラムは図-3 (c) に示した。105 kg/cm²での抽出物は350 kg/cm²の場合に比べ低揮発性成分をあまり多く含んでいない。図-3 (d) は先の105 kg/cm²での抽出残分をさらに210 kg/cm²の圧力で抽出したもののガスクロマトグラムである。この抽出物には105 kg/cm²での抽出物中に多く存在する二、三の揮発性の高い成分が減少しているものの中へ低揮発性成分がかなり含まれていた。

表-6²⁾には上述したような圧力条件下で抽出した場合の抽出物収率を示した。超臨界条件では抽出圧力の違いにより抽出力にかなりの差が生じ、異なった性状の抽出物が得られる。

表-7²⁾には5種のスパイスの超臨界あるいは液体二酸化炭素による抽出例を示した。この例では一定条件下で抽出後、3段階に設定された分離条件下で抽出物の分離が行われた。これらの例では各スパイスの精油分が比較的効率よく抽出されている。これらのうち、クローブとシナモンの抽出物の精油組成を表-8²⁾、-9²⁾に示した。クローブの場合、二酸化炭素抽出物は水蒸気蒸留精油ときわめて類似した組成を示しており、シナモンの二酸化炭素抽出物では水蒸気蒸留精油に比べモ

表-7 スパイスの超臨界または液体二酸化炭素による抽出：分画分離による抽出物収率

	原料の精油含量* (%)	原料の石油エーテル可溶成分** (%)	抽出条件 圧力/温度 (bar)/(°C)	分離条件：圧力/温度 (bar)/(°C)			抽出物収率% そのうちの水蒸気蒸留抽出成分(%)		
				1 段目	2 段目	3 段目	1 段目	2 段目	3 段目
ア ニ ス	2.1	14.7	90/40	75/40	30/0	—	0.7(80)	1.3(85)	—
			次いで 300/40	75/40	40/5	—	9.7	0.2	—
スターアニス	4.2	10.6	90/20	90/50	80/55	30/0	3.4 (5)	0.7(76)	2.8(90)
キャラウェイ	4.1	14.1	90/20	90/40	75/40	30/0	3.8 (1)	0.8(38)	3.7(90)
ク ロ ー ブ	19.0	22.7	90/40	85/40	30/0	—	2.9(75)	13.6(82)	—
			90/0	90/40	70/40	30/0	0.1 (1)	12.6(81)	4.1(82)
シ ナ モ ン	1.5	2.7	100/40	85/40	50/20	30/0	0.1	1.4	0.2
			90/0	85/40	75/40	30/0	0.7	0.6	1.1

* 水蒸気蒸留法により測定

** 石油エーテル (bp 40~60°C), ソックスレー抽出により測定

表-8 クローブの二酸化炭素抽出物と水蒸気蒸留精油の組成比較

	水 蒸 気 留 精 油 (%)	二 酸 化 炭 素 抽 出 物 (%)
カリオフィレン	7.5	10.8
フ ム レ ン	0.8	1.1
オイゲノール	69.0	65.0
アセトオイゲノール	21.0	18.0

表-9 シナモンの二酸化炭素抽出物と水蒸気蒸留精油の組成比較

	水蒸気蒸留精油 (%)	二酸化炭素抽出物 (%)
モノテルペン	13	5
セスキテルペン	6	7
含酸素モノテルペン	4	3
シナムアルデヒド	64	74
オイゲノール	1.5	1
o-メトキシシナムアルデヒド	5.5	5

ノテルペン含量が少なくシナムアルデヒド含量が多かった。表-7 に示した各条件で抽出・分離された抽出物は、水蒸気蒸留により得られた精油に比べ香気良好であり、適切な抽出・分離条件を選択することにより、スパイスから二酸化炭素抽出で高品質の精油が得られることが示された。

スパイスの抽出においては液体二酸化炭素を用いても精油成分はかなり効率よく抽出され、超臨界条件下では精油成分とともに呈味成分も抽出される。またスパイスを超臨界二酸化炭素で抽出するに際し、1 回目の抽出を乾燥した二酸化炭素で実施し、主に精油成分を抽出し、2 回目の抽出ではエントレーナーに水を用い湿った二酸化炭素で抽出を行うと呈味成分がより効率よく抽出されることが示されている⁹⁾。

表-10 レモン果皮の超臨界二酸化炭素抽出オイルとコールドプレスオイルの組成比較

	CO ₂ 抽出物	コールドプレスオイル (%)
モノテルペン類	92.40	95.00
リ モ ネ ン	62.90	66.60
ネ ラ ー ル	0.30	1.20
ゲ ラ ニ ア ー ル	0.20	1.15
α-テルピネオール	1.20	0.25
シトロネロール	—	0.40
ネ ロ ー ル	0.80	0.01
ゲ ラ ニ オ ー ル	1.30	0.03
ネリル アセテート	0.45	0.40
ゲラニル アセテート	0.45	0.35

4 フルーツ香気成分の抽出

超臨界二酸化炭素によるレモン果皮からの精油の抽出が試みられている⁹⁾。抽出は 300 bar, 40°C で行われ、精油収率は 0.9% であった。表-10 には超臨界二酸化炭素抽出によるオイルと、コールドプレス法によるオイルの組成の比較を示した。リモネンを含むモノテルペン含量は両者のオイルで大差なく、またネリルアセテート、ゲラニルアセテート含量もほぼ同じであった。両者のオイルの組成にはアルデヒドとアルコール含量に顕著な差があり、超臨界二酸化炭素抽出オイルにはネラール、ゲラニアルが少なく、ネロール、ゲラニオール、α-テルピネオールのようなテルペンアルコール類の多いのが特徴であった。

C₆~C₈ のアルコール、アルデヒド、エステルから組み立てた合成アップルエッセンスを用いての超臨界二酸化炭素抽出検討も行われた⁷⁾。図-4 (a) は用いられた合成アップルエッセンス、図-4 (b) はその超臨界二酸化炭素抽出物のガスクロマトグラムである。両者は若干の差があるものの全体的にはほぼ同じパターンを示している。図-4 (c) は二酸化炭素抽出残分のガスクロマトグラムであり、すべての成分濃度は減少しており、この合

図-4 合成アップルエッセンスの超臨界二酸化炭素抽出

図-5 液体二酸化炭素による液-液抽出装置

成アップルエッセンスの且み立てに用いられた化合物は超臨界二酸化炭素により効率よく抽出されていることがわかる。

フルーツの香り成分は、上述のように超臨界二酸化炭素で抽出されるが、液体二酸化炭素でも効率よく抽出されることが知られている。果汁、エッセンスからの液体二酸化炭素による香り成分の抽出には 図-5 に示したような液-液抽出装置が用いられた¹⁰⁾。

アップル、パイナップル、グレープ、ペアーなどを用いての実験では、いずれの場合にもそれらの香り成分が効率よく抽出されることが示されている¹¹⁾。

アップルエッセンスを用い、液体二酸化炭素、イソペンタン、エーテル、フッ化炭化水素を溶剤とした各抽出物の比較では、液体二酸化炭素による抽出物の組成はエーテル抽出物のものとかなり類似していた¹²⁾。

図-6¹¹⁾にはパイナップルエッセンスとその液体二酸化炭素抽出物のガスクロマトグラムを示した。パイナップルエッセンスの液体二酸化炭素による短時間抽出物は芳香性の強い顕著なパイナップル香気を示した。原パイナップルエッセンスのガスクロマトグラムの相対保持時間の短い部分は多量に存在するエタノールと酢酸エチルによるものであるが、これらの成分はパイナップル香気への寄与は小さく、液体二酸化炭素抽出物での存在量は少なくなっている。両者のガスクロマトグラムのピークの比較から抽出物は原エ

図-6 パイナップルエッセンスとその液体二酸化炭素抽出物のガスクロマトグラム

ッセンスの約 500~1,000 倍に濃縮されていることが示された。

5 その他の香料関連物質抽出への応用

ワインを蒸留しブランディーやスピリットを得る場合、蒸留に先立ちフレーバー成分を液体二酸化炭素で抽出し、回収したフレーバーをワインに添加しフレーバー強化されたワインを調製しようという試みがなされた(図-7)¹³⁾。

23 l の白ワインから約 45% のエタノールを含む 37 ml のフレーバー濃縮物が得られ、これを通常のテーブルワインに 0.1% 添加したところ顕著にフレーバーが強化され品質が改善された。

超臨界二酸化炭素によるライラックの花の香り成分の抽出も検討された。ライラックの花は独特の芳香を示すが、水蒸気蒸留により得られる精油は花の香気とはやや

図-7 ワインフレーバーの液体二酸化炭素抽出とその利用

表-11 ライラックの花の超臨界二酸化炭素抽出物の揮発性成分組成

ベンジルベンゾエート	32.6%
エ レ ミ シ ン	14.6%
ライラックアルコール	9.8%
ベンジルアルコール	7.3%
フ ィ ト ー ル	7.8%
シンナミルアルコール	4.1%
ヘキサデカノール	3.2%

異なっており、これは水蒸気蒸留では成分の一部が分解されるか蒸留され難いためと考えられる。ライラックの花を 90 bar, 34°C の超臨界二酸化炭素で抽出し、35 bar, 14°C

で分離を行ったところライラックの特徴的な香気をもった抽出物が得られた⁹⁾。抽出物はほとんど固体に近い状態のものであり、これを脱ワックスシアブソリュートとしたものの GC-MS 分析結果を表-11 に示した。興味ある点は、過去に種々の方法でライラックの花の香気成分を単離、分析した結果ではここに示したライラックアルコール以外の成分のどれも見いだされていなかったことである。

6 おわりに

香料関連物質の超臨界または液体二酸化炭素による抽出と、従来の水蒸気蒸留、溶剤抽出とを比較すると、二酸化炭素抽出法には一般的に次のような利点があると考えられる。

- 1) 比較的低温での抽出、分離操作が可能のため、香気成分の熱変化が起こり難い。
- 2) 二酸化炭素による不活性ガス雰囲気下で操作が行われるため香気成分の酸化、変質が起こり難い。
- 3) 温度、圧力の制御により、抽出物からの脱溶剤が

容易に行われ、かつ二酸化炭素が無毒性のため残存溶剤レベルが問題とならない。

超臨界または液体二酸化炭素による香料関連物質の抽出としては、既にスパイス、ホップについて実用化の域に達している。しかし今後、これらの抽出技術が広く工業的レベルで香料関連物質の抽出に用いられるためにはさらに個々のケースについて十分な検討、評価がなされねばならないと考える。

(昭和 61 年 2 月 6 日受理)

文 献

- 1) H. Brogle, *Chem. Ind. (London)*, **1982** (19), 385
- 2) P. Huber, O.G. Vitzthum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 710 (1978)
- 3) F.V. Harold, B.J. Clarke, *Brew. Digest*, **1979** (Sep.), 45
- 4) D.R.J. Laws, N.A. Bath, J.A. Pickett, *J. Inst. Brew.*, **83**, 39 (1977)
- 5) R. Vollbrecht, *Chem. Ind., (London)*, **1982** (19), 397
- 6) J.P. Calame, R. Steiner, *Chem. Ind. (London)*, **1982**, (19) 399
- 7) V.J. Krukonsis, ACS Annual Meeting (Agr. Food Div.) Philadelphia, Pennsylvania, Aug. 1984
- 8) E. Stahl, D. Gerard, *Parfum. Kosm.*, **63**, 117 (1982)
- 9) 特許出願公告 昭 55-35,091
- 10) W.G. Schultz, T.H. Schultz, R.A. Carlson, J.S. Hudson, *Food Technol.*, **28**, 32 (1974)
- 11) J.M. Randall, W.G. Schultz, A.I. Morgan, *Confurcta*, **16**, 10 (1971)
- 12) T.H. Schultz, R.A. Flath, D.R. Black, D.G. Guadagni, W.G. Schultz, R. Teranishi, *J. Food Sci.*, **32**, 279 (1967)
- 13) D.R.P. Jolly, *Process Biochem.*, **1981** (Aug/Sep), 36