超臨界二酸化炭素によるリコピンの抽出率 に及ぼすトマト果皮の乾燥方法の影響

稲熊隆博*・安本光政**・古口 勝*・小林 猛**

Effect of Drying Methods on Extraction of Lycopene in Tomato Skin with Supercritical Carbon Dioxide

Takahiro INAKUMA*, Mitsumasa YASUMOTO*,
Masaru KOGUCHI* and Takeshi KOBAYASHI**

* Research Institute, Kagome Co., Ltd., 17,
Nishitomiya, Nishinasuno-machi, Nasu-
gun, Tochigi 329-2762

** Department of Biotechnology, Faculty of Engineering,
Nagoya University, Furoh-cho, Chikusa-ku,
Nagoya 464-0814

† Present address : Ueno Factory, Kagome Co., Ltd., 108,
Higashiyasiki, Arai-cho, Tokai-shi, Aichi, 476-0003

Lycopene is one of the naturally occurring carotenoids, which owes its red color attributable to the presence of an extensively conjugated polyene structure. Such a structure renders lycopene susceptible to oxidation. Extraction of lycopene in tomato skin was studied with supercritical carbon dioxide (SC-CO₂). The recovery ratio of lycopene differed according to drying methods. After being dried each tomato skin by hot-air-drying, freeze-drying or dehydration with ethanol, lycopene was extracted using SC-CO₂ (100~270 kg/cm², 35~60°C). In the case of dehydration with ethanol, the recovery ratio of lycopene was the highest (about 90%). The recovery ratio of lycopene increased with an increase in pressure and was the highest at 40°C.

(Received Mar. 11, 1998 ; Accepted Aug. 27, 1998)

リコピンはトマトに多く含まれるカロチノイドであり、近年、生体内における抗酸化性¹⁾、さらには抗癌性^{2,3)}が明らかになりつつあり、着目すべき成分である。リコ

ピンのトマトにおける分布は、果実、果皮に存在し、種子には含まれず、その含有量については果実よりも果皮に多いと報告されている⁴⁾。

ところで、超臨界二酸化炭素は、脂質^{5)~9)}、色素やフレーバー等^{10~13)}の抽出への利用研究が進められている。それは、溶媒の残存がなく、安全であり、安定的に抽出できるからである。

そこで、トマト果皮から超臨界二酸化炭素を用いてリコピンを抽出することを検討した。しかし、一般に超臨界二酸化炭素は、有機溶媒と比較して、溶解力が低く、そのため原料から効率よく抽出することが重要となる。

本研究では、超臨界二酸化炭素によりリコピンを効率良く抽出するためのトマト果皮の乾燥方法を検討した。

1. 実験方法

(1) 供試試料

実験に用いたトマト果皮（以下、果皮と略す）は、トマトジュースの製造において発生する搾汁残渣から分離した。

(2) 試料の乾燥方法

i) 熱風乾燥：熱風循環式乾燥機にて、60°C、24時間乾燥した。

ii) 凍結乾燥：-20°Cにて凍結した果皮を凍結乾燥機にて48時間乾燥した。

iii) エタノール脱水：果皮に、和光純薬工業(株)製99.5%一級エタノールを2倍容量加え、30分間放置した。その後、ナイロン製ネットに果皮を移し、家庭用洗濯機の脱水機にて5分間処理(3000 rpm)した。この操作を4回繰り返し、最終のエタノール脱水物を得た。

(3) 抽出方法

抽出装置は、日輝(株)製の超臨界二酸化炭素抽出小型スクリーニング機（抽出槽容量1.7 l、最高使用圧力300 kg/cm²）を用いた（Fig. 1）。試料中のリコピン含有量が1.5~2.0 mgになるように試料を計り取り、抽出に供した。試料を攪拌しながら、抽出温度30、35、40および60°C、圧力100、200、250および270 kg/cm²にて超臨界二酸化炭素抽出を行った。超臨界二酸化炭素は10 l/min（大気圧下）の流量で供給し、1~8時間まで抽出した。

(4) 分析方法

i) 水分：平沼産業(株)製のカールフィッシャー水分定量装置に、気化装置を付属し、測定した。

リコピンの抽出に関する研究（第1報）

* カゴメ(株)総合研究所（〒329-2762 栃木県那須郡西那須野町西富山17番地）

** 名古屋大学工学部（〒464-0814 名古屋市千種区不老町）

† 現住所：カゴメ(株)上野工場（〒476-0003 愛知県東海市荒尾町東屋敷108）

Fig. 1 A schematic flow diagram of extraction with super-critical-carbon dioxide
1, liquid CO₂ cylinder; 2, cooler; 3, high pressure pump; 4, extraction vessel; 5, 6, heater; 7, pressure regulating valve; 8, trapping vessel; 9, gas meter, V1~5, valves; PG1~3, pressure gauges; TIC1~2, thermo-indicator-controller, TC, thermocouple.

ii) リコピンの定量¹⁴⁾：正確に0.5~1.0 g 秤量した果皮をガラスフィルターに入れ、一級メタノールにて、ろ液の着色がなくなるまで洗浄した。その後、約5 mlの一級ベンゼンにてリコピンを抽出後、吸引ろ過し50 mlのメスフラスコに集めた。ろ液の着色がなくなるまでこの操作を繰り返し、ろ液をベンゼンにて50 mlにメスアップした。その溶液の吸光度を487 nmにて測定し、リコピン標準物質にて作成した検量線から、濃度を算出した。リコピンの抽出率は、仕込んだ試料中のリコピン量と抽出終了の残さ中に残存したリコピン量を測定し、抽出されたリコピン量を算出し抽出率を調べた。

2. 実験結果および考察

果皮の乾燥方法によって、リコピン含量が相違した。熱風乾燥では、乾物当たり5.7 mg/100 g、凍結乾燥では、11.1 mg/100 g、エタノール脱水では、17.5 mg/100 gとなった。リコピンは熱に対して安定といわれているが、若干分解が報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾。熱風乾燥の場合、乾燥途中で酸素と熱の影響を受け、リコピンの分解が一番大きかったと考える。また、凍結乾燥では熱による分解はないが、細胞内に存在するリコピンが凍結乾燥の操作によって酸素の影響を受けて分解したと考える。結果として、一番影響を受けなかったのが、エタノール脱水で

あった。

熱風乾燥した果皮を用い、抽出温度を50℃として抽出圧力をかえてリコピンを抽出した結果をFig. 2に示した。超臨界二酸化炭素の流量は大気圧下において、10 l/minで行った。また、リコピン1 mgに対して一定量の二酸化炭素によるリコピンの抽出率を比較した方がよいと考え、試料のリコピン1 mgに対して二酸化炭素10 kgとした。

その結果、抽出圧力を高くするとリコピンの抽出率は高くなった。これは、高い圧力の方がリコピンの超臨界二酸化炭素への溶解度が高くなったためと考えられる。次に、熱風乾燥した果皮を用いて、抽出圧力を270 kg/cm²として抽出温度の影響を調べた。

Fig. 3に示すように、抽出温度は40℃の条件が最適であった。

これらの実験結果から抽出圧力を270 kg/cm²、抽出温度を40℃として、未乾燥の果皮と乾燥方法の異なる3種類の果皮(熱風乾燥、凍結乾燥およびエタノール脱水)を用いて、リコピンの抽出における乾燥方法の影響を調べた。Fig. 4は仕込んだ試料に含まれるリコピン1 mgに対して供給した二酸化炭素量(kg)を横軸に、縦軸にリコピンの抽出率をとったリコピンの抽出曲線を示して

Fig. 2 Effect of extraction pressure on the recovery ratio of lycopene at 50°C with hot-air-drying tomato skins

Flow rate of CO₂, 10 l/min ; CO₂ (kg)/lycopene (mg)=10.

Fig. 3 Effect of extraction temperature on the recovery ratio of lycopene at 270 kg/cm² with hot-air-drying tomato skins

Flow rate of CO₂, 10 l/min ; CO₂ (kg)/lycopene (mg)=10.

いる。水分を約69.0%含有する未乾燥の果皮からリコピンを抽出することはできなかったが、水分を除去することによってリコピンの抽出が可能となった。しかし、果皮の乾燥方法によって抽出曲線は大きく異なり、リコピン1mgに対して1kgの二酸化炭素を供給した時点の抽出率を比較すると、エタノール脱水が最も高く約75%、次いで凍結乾燥の約50%、熱風乾燥の約25%であった。このように乾燥方法が、リコピンの抽出速度に大きく影響を及ぼすことがわかった。最終的な抽出率は、エタノール脱水が最も高く(約90%)、Fig. 4に示されているように抽出速度もエタノール脱水が最も高くなった。また、熱風乾燥においてもリコピン1mgに対して10kgまで二酸化炭素量を増加させることで約75%まで抽出率が上昇した。

エタノール脱水を用いた場合に最も高い抽出率を示した理由としては、第一に、脱水後の果皮に約60%含まれていたエタノールがエントレーナーとして作用した可能性があげられる。 β -カロチンの超臨界二酸化炭素抽出においてもエタノールが、エントレーナーとして作用するとの報告¹⁵⁾があるので、リコピンの抽出においても同様の効果が期待できるかもしれない。第二に、エタノール脱水によって果皮に付着していたペクチンが除去され、リコピンと超臨界二酸化炭素との接触機会が増加することが考えられる。エタノール脱水中に果皮表面からペクチンの剝離が生じ、結果として、そのまま乾燥した

Fig. 4 Effect of drying methods on the recovery ratio of lycopene in tomato skins (pressure: 270 kg/cm², temperature: 40°C)

●—●, dehydration with ethanol; ■—■, freeze-drying; ▲—▲ hot-air-drying; ○—○, no drying (wet).

凍結乾燥や熱風乾燥よりもリコピンと超臨界二酸化炭素の接触を妨げる物質が減少したと推定される。

3. 要 約

トマト果皮からのリコピンの効率的な抽出を目的とした超臨界二酸化炭素による抽出条件、原料処理方法を検

討した。リコピンの抽出条件を抽出圧力 270 kg/cm²、抽出温度 40℃ に設定した。この条件下において、原料の乾燥方法とリコピンの抽出率との関係を調査した結果、抽出率が最も高かったのはエタノール脱水であり、リコピンの抽出率は約 90% であった。

文 献

- 1) DI MASCIIO, P., KAISER, S. and SIES, H.: *Arch. Biochem. Biophys.*, **274**, 532 (1989).
- 2) FRANCESCHI, S., BIDOLI, E., LA VECCHIA, C., TALAMINI, R., D'AVANZO, B. and NEGRI, E.: *Int. J. Cancer.*, **59**, 181 (1994).
- 3) GIOVANNUCCI, E., ASCHERIO, A., RIMM, E.B., STAMPFER, M.J., COLDITZ, G.A. and WILLEH, W.C.: *Int. J. Cancer.*, **87**, 1767 (1995).
- 4) AL-WANDAWAI, H., ABDUL-RAHMAN, M. and AL-SHAIKHLY, K.: *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 804 (1985).
- 5) TANIGUCHI, M., TSUJI, T., MORIMOTO, H., SHIBATA, M. and KOBAYASHI, T.: *J. Jap. Soc. Food Sci. Technol.*, **34**, 102 (1987).
- 6) STAHL, E., QUIRIN, K.W. and BLAGROVE, R.J.: *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 938 (1984).
- 7) TANIGUCHI, M., NOMURA, R., KIJIMA, I. and KOBAYASHI, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 413 (1987).
- 8) TANIGUCHI, M., TSUJI, T., SHIBATA, M. and KOBAYASHI, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 2367 (1985).
- 9) TANIGUCHI, M., NOMURA, R., KAMIHARA, M., SHIBATA, M., FUKAWA, I., HARA, S. and KOBAYASHI, T.: *J. Ferment. Technol.*, **65**, 211 (1987).
- 10) PIERRE, J. and STEINER, R.: *Chem. Ind.*, **19**, 399 (1982).
- 11) DEGNAN, A.J., VON ELBE, J.H. and HARTEL, R.W.: *J. Food Sci.*, **56**, 1655 (1991).
- 12) CHAO, R.R., MULVANEY, S.J., SANSON, D.R., HSIEH, FU-H. and TEMPESTA, M.S.: *J. Food Sci.*, **56**, 80 (1991).
- 13) KAMIHARA, M., ASAI, T., YAMAGATA, Y., TANIGUCHI, M. and KOBAYASHI, T.: *J. Ferment. Bioeng.*, **69**, 350 (1990).
- 14) 菅原龍幸：食品鑑別・検査法ハンドブック，第1版（建帛社，東京），p.302 (1979).
- 15) 竹花秀太郎・小倉長雄：日食工誌，**9**, 373 (1962).
- 16) 三木 登・赤津一衛：日食工誌，**13**, 309 (1971).
- 17) BRYANT, J.D., MCCORD, J.D., UNLU, L.K. and ERDMAN, J.W.: *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 545 (1992).

(平成 10 年 3 月 11 日受付，平成 10 年 8 月 27 日受理)