超臨界流体の溶解力と抽出技術への応用

Solvent Power of Supercritical Fluid and its Application to Extraction Technique

佐古 猛

静岡大学創造科学技術大学院

〒432-8561

静岡県浜松市中区城北 3-5-1

Takeshi Sako

Graduate School of Science and
Technology, Shizuoka University

3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu

432-8561, JAPAN

岡島 いづみ

静岡大学工学部物質工学科

〒432-8561

静岡県浜松市中区城北 3-5-1

Idzumi Okajima

Department of Materials Science and
Chemical Engineering, Faculty of
Engineering, Shizuoka University

3-5-1 Johoku, Naka-ku, Hamamatsu

432-8561, JAPAN

論文要旨：超臨界流体抽出技術は、対象物の熱変性や対象物中への有害な有機溶媒の残留といった問題を生じない分離技術であり、食品や医薬品関係の分離に適している。超臨界流体は大きな溶解力と高い浸透性という液体と気体の両方の性質を持っているので、とりわけ固体の天然物中の有用成分の抽出や不要成分の除去等に適している。更に超臨界流体抽出とクロマト分離や還流操作を組み合わせると、混合物中の特定成分の濃縮が可能である。

天然物中の有用物質の超臨界流体抽出の例として、大豆油、生理活性物質を含む菌体生産油脂、天然香料の分離を取り上げた。また特定成分の濃縮の例として、油脂をエステル化した後、生理活性を持つ高度不飽和脂肪酸エステルを超臨界流体クロマトグラフィーや還流付き超臨界流体抽出法で分離する方法を説明した。

Abstract: Supercritical fluid extraction is an excellent separation technique which can avoid the heat denaturation of target materials and the residue of toxic organic solvent. It suits for the separation of food and pharmaceutical industries. Supercritical fluid has both large solvent power and high permeability and it can extract either a valuable or a toxic component from solid natural products selectively. Furthermore the concentration of a specific material is possible, when combining chromatographic separation or reflux operation.

The separation of soybean oil, bioactive oil produced from fungus and flavor ingredient was explained as an example of the extraction of valuable materials in natural products. The purification of highly unsaturated fatty acid such as γ -linolenic acid and EPA was discussed using supercritical fluid chromatography or supercritical fluid extraction with reflux as an example of the concentration of useful components.

Key words: supercritical fluid, solubility, extraction, soybean oil, highly unsaturated fatty acid, flavor

1 はじめに

超臨界流体抽出法は、加熱することなく目的成分を分離できる、抽出速度が速い、製品中に有害な溶媒の残留の心配がないといった利点により、食品、化粧品、医薬

品関係の分離への応用が進められている^{1, 2)}。特に超臨界二酸化炭素を用いる抽出法は、有害な有機溶媒を用いない天然物中の有用成分の抽出技術として、日本、韓国、中国、欧米諸国等において活発に研究開発が行われている。工業化された代表例として、ビールに添加しているホップエキスの抽出やコーヒー豆からの脱カフェインがよく知られている。ここでは2章で超臨界流体の溶解特

連絡者：佐古 猛
E-mail : ttsako@ipc.shizuoka.ac.jp

性と超臨界流体抽出法の原理, 3章で天然物中の生化学物質の分離に応用した例を示す。

2 超臨界流体の溶解特性と抽出法の原理

2・1 超臨界流体抽出法の原理

超臨界流体とは, 臨界温度および臨界圧力を越えた状態の流体のことであり, この流体を抽出溶媒として固体あるいは液体中の有用成分を抽出分離する操作を超臨界流体抽出法とよぶ。この抽出法では純物質または混合物の超臨界流体が用いられるが, ここでは純物質の場合について説明する。Fig. 1 に純物質の圧力-温度線図を示す。図より, 物質は温度, 圧力条件により固体, 液体, 気体と様々な状態で存在する。ここで超臨界流体は図中の斜線で示される領域の物質である。この流体は臨界温度 (T_c), 臨界圧力 (P_c) を越えた高压で高密度の物質であり, 圧力を高くしても液化しない非凝縮性の濃い気体といえる。実際の抽出に用いられる超臨界流体は斜線部分の中でも臨界温度に近い領域, すなわち $T_r=1\sim 1.2$, $P_r=1\sim 5$ の範囲のものが多く ($T_r=T/T_c$, $P_r=P/P_c$, ここで T , P は抽出温度および圧力, T_c , P_c は物質の臨界温度と臨界圧力であり, T , T_c はケルビン単位, P と P_c は同じ圧力単位を用いる)。

臨界温度をわずかに越えた超臨界流体中の溶質の溶解度と圧力の関係を Fig. 2 に示す。図からわかるように, 臨界温度よりもわずかに高い温度 ($T \geq T_c$) の条件下では, 溶質の溶解度は臨界圧力の前後で大きく変化する。このことから臨界圧力を越えた高压域で溶質を抽出し, 臨界圧力以下の低压域まで減圧することにより溶質を抽出流体から析出させるという分離プロセスが考えられ

Fig. 1 純物質の温度-圧力線図

Fig. 2 臨界温度付近の超臨界流体に対する溶質の溶解度の圧力依存性

Fig. 3 超臨界流体抽出法の基本フロー（圧力変化法）

る。すなわちこれが超臨界流体抽出法の原理であり, 基本的なフローを Fig. 3 に示す。ここで抽出流体から溶質を析出させる方法は先ほどの減圧法のみでなく, 温度を変化させて析出させる方法, 吸着材に溶質を吸着させる方法, 窒素等の不活性ガスを添加して抽出流体の溶解力を低下させて溶質を析出させる方法等が提案されている¹⁾。

2・2 超臨界流体中の溶解度

なぜ超臨界流体は大気圧近辺の気体に比べて格段に大きな溶解力を持っているのだろうか? これは両者の密度の違いから説明できる。前述したように, 超臨界流体は高压・高密度の非凝縮性の気体とみなせる。抽出流体の密度が大きくなると, 抽出流体とその中に溶けた溶質との分子間引力の効果が大きくなり, より多くの溶質分子が抽出されて流体中に安定に存在することができる。す

なわち抽出流体と溶質の分子間相互作用が超臨界流体の大きな溶解力を生じさせる最も重要な要因である。

超臨界流体中のある成分の溶解度を定量的に理解するためには、相平衡についての熱力学を用いる必要がある。相平衡の熱力学条件（抽出流体中のある成分のフガシチーと被抽出物中のその成分のフガシチーは等しい）から、超臨界流体中に溶けた成分1のモル分率単位の溶解度 y_1 は、

$$y_1 = \frac{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot P_1^s \cdot \phi_1^s \cdot \exp\left(\int_{P_1^s}^P \frac{v_1 dp}{RT}\right)}{\phi_1 \cdot P} \quad (1)$$

で表される。ここで x_1 は抽出される物質中の成分1のモル分率、 γ_1 は活量係数、 P_1^s は飽和蒸気圧、 ϕ_1^s は飽和蒸気のフガシチー係数、 v_1 は純成分1のモル体積、 R は気体定数、 ϕ_1 は超臨界流体中に溶けた成分1のフガシチー係数、 T 、 P は抽出時の温度と圧力である。簡単にするために、抽出される物質は成分1のみからなる純物質であり ($x_1=1$)、その揮発性が非常に低い ($\phi_1^s=1$)、かつ被抽出物中への超臨界流体の溶解がほとんどない ($\gamma_1=1$) と仮定すると、(1) 式は以下になる。

$$y_1 = \frac{P_1^s \cdot \exp\left(\int_{P_1^s}^P \frac{v_1 dp}{RT}\right)}{\phi_1 \cdot P} \quad (2)$$

上式から、溶解度に影響する因子は、①超臨界流体と抽出される成分1の分子間相互作用 (ϕ_1)、②抽出成分1の蒸気圧 (P_1^s)、③抽出成分1に対する圧力効果 ((2) 式の分子の指数項)、④温度・圧力の抽出条件 (T 、 P) であることがわかる。

(2) 式に基づいて、一定温度における溶解度の圧力依存性について説明する。抽出流体が低圧（すなわち低密度）で理想気体とみなせる場合には、(2) 式の分子の指数項と分母の ϕ_1 は1であり、溶解度 y_1 は P の増加とともに減少する。一方、高密度の超臨界流体中では、成分1と超臨界流体の分子間相互作用が大きくなる結果（すなわち、超臨界流体相が理想気体近似から大きくずれる）、 ϕ_1 が非常に小さな値となる。この効果が y_1 の増大に中心的な寄与をする。一例として、35℃の二酸化炭素中のナフタレンの溶解度の実測値と計算結果を Fig. 4 に示す³⁾。温度が臨界温度よりもわずかに高い場合、圧力が臨界圧力に近づくに従い溶解度の実測値、計算値共に急激に上昇した。

次に一定圧力下における溶解度の温度依存性について検討する。この場合には、温度の上昇は成分1の蒸気圧の増加をもたらす反面、超臨界流体の密度の低下をまね

Fig. 4 35℃における高圧二酸化炭素中のナフタレンの溶解度 (○: Tsekhsanskaya らの測定結果 - : 計算結果)

Fig. 5 超臨界二酸化炭素中のカフェインの溶解度の温度、圧力依存性

くため、少し複雑になる。一例として、超臨界二酸化炭素中のカフェインの溶解度を Fig. 5 に示す。臨界圧力からあまり離れていない圧力下 (16 MPa) では温度の上昇とともに溶解度は減少し、さらに圧力が高くなると (30 MPa 以上) 温度の上昇とともに増加する。この傾向は (2) 式中の ϕ_1 を状態方程式から計算することにより予測できる。

もう一つ、溶解度に対する温度と圧力の影響についての検討から、大きな溶解度を得るためには温度は臨界温度よりも少し高い領域（絶対温度で表した臨界温度からその1.2倍程度まで）、圧力はかなり高い領域（臨界圧力からその数倍程度）が適していることが知られてい

る。すなわちこの温度、圧力の流体は超臨界流体の中でも温度が低く、圧力が高いので大きな密度、すなわち大きな溶解力を持っている。一方、臨界温度を超えているので気体並みの拡散性を持っており、固体中でも高速で浸透する。すなわち固体の天然物中から有用物質を取り出すのに適した抽出溶媒の特徴を持っている。

2・3 超臨界流体抽出法の特徴と超臨界流体の選定

超臨界流体抽出法は、従来の有機溶剤を用いる液液抽出法の実環境適応性と安全性を高め、処理時間を短くするために開発された技術である。超臨界流体抽出法の主要な長所は、①超臨界二酸化炭素 ($T_c=31.1^\circ\text{C}$) や超臨界エタン ($T_c=32.3^\circ\text{C}$) のような臨界温度が室温付近の抽出流体を用いると室温付近での抽出および脱溶媒ができ、かつ抽出流体の溶質中への残留の恐れもない、②抽出流体の溶解力は温度や圧力により容易にコントロールできるので、異なる組成の抽出物を順次析出させていくことが可能である、③抽出速度が速い、④最も用いられている超臨界二酸化炭素は無害、不燃性、安価、入手が容易である等である。一方、⑤液液抽出法に比べて抽出流体の溶解力が小さいために、多糖類やタンパク質のような高分子を抽出できない、⑥高圧の分離装置を建設するための費用がかかる等の短所がある。

超臨界流体抽出を行う場合、どのような流体を抽出流体として用いるのかを決める必要がある。以下に抽出流体を選定する際の大まかなガイドラインを示す。

- ①大きな溶解力を有する抽出流体を用いる。(2) 式の ϕ_1 が小さくなるような流体を選定しなければならない。大ざっぱな指針として、抽出流体の臨界温度が抽出温度に近い超臨界流体ほど大きな溶解力を持ち、同程度の臨界温度を持つ流体間では、溶質と化学的構造が似ている流体ほど大きな溶解力を持つ。
- ②化学的に安定であり、毒性や腐食性がない流体を用いる。
- ③臨界温度が適当であること。臨界温度付近で抽出操作を行うので、臨界温度が高いと溶質の変質や分解が起こる危険性がある。
- ④容易に入手でき、安価であること。

天然物中の生化学物質の抽出では、その熱安定性から考えて室温付近の臨界温度を持つ抽出流体を用いるのが望ましい。代表的な抽出流体は、臨界温度が 31.1°C の超臨界二酸化炭素である。

2・4 抽出流体としての超臨界二酸化炭素の特徴

天然物中の有用物質の抽出では超臨界二酸化炭素が最も用いられている。この流体は溶解力の大きさの点でやや不満足であるが、無害で化学的に安定である、室温付近で抽出を行うことができる、拡散性が大きい、容易に

入手できて安価であるといった多くの利点を持っている。このために生化学物質関連の超臨界流体抽出は、超臨界二酸化炭素を用いて $35\sim 60^\circ\text{C}$ の条件でなされているのが大部分である。Stahl は超臨界二酸化炭素中の様々な物質の溶解度を測定し、次のような経験則を報告している⁴⁾。

- ①炭化水素、エーテル、エステル、ラクトン、エボキシド等の極性の低い化合物は、 $7\sim 10\text{ MPa}$ 程度の低圧で抽出可能である。
- ②OH 基、COOH 基のように極性が高い官能基の数が増加すると、超臨界二酸化炭素による抽出が困難になる。芳香族化合物では、フェノール性 OH 基が 3 個、あるいは COOH 基が 1 個と OH 基 2 個が抽出限界である。

彼が指摘しているように、超臨界二酸化炭素はあまり大きな溶解力を持っていないので抽出対象物に対してかなり制約がある。一方で低い溶解力が混合物中の特定成分の抽出を可能にしている。例えば油脂混合物から中性脂質を選択的に抽出し、リン脂質等の極性脂質をほとんど抽出しないというのはその一例である。一方、超臨界二酸化炭素にアルコールや低級炭化水素を添加して、その溶解力を高めようとする研究も数多く行われている⁵⁾。

3 生化学物質の分離・精製への応用例

生化学物質の分離に超臨界流体抽出法を適用した例は、食品工業を中心に多数みられる。発表された文献や特許からその対象をまとめると Table 1 のようになり、天然物中の有用成分を超臨界二酸化炭素を用いて抽出分離している例が多い⁶⁾。ここでは超臨界流体抽出の応用例として、脂質と天然香料の抽出を取り上げて説明する。一方、超臨界流体抽出法では目的成分の純度を 100% 近くまで上げることは難しい。そこで次の技術として超臨界流体を用いた特定成分の濃縮・精製技術が必要となる。一例として、超臨界流体を用いた高度不飽和脂肪酸の分離・精製について説明する。

3・1 脂質の抽出とエントレーナー効果

1980 年代以降、超臨界流体を用いて天然物中の脂質を抽出する研究が行われている。対象物としては、植物種子、魚介類や藻類などの水産物、菌体生産脂質等広い分野にわたっており、通常、超臨界二酸化炭素により抽出を行っている⁶⁾。ここでは大豆中の食用油の抽出と、菌体生産油脂の抽出に及ぼすエントレーナー効果について説明する。

現在、植物油の抽出では圧搾法と液液抽出法が用いられているが、前者は油分の回収率が低いこと、後者ではヘキサン等の可燃性の有機溶媒を用いることや油分中の

Table 1 超臨界流体抽出法の生化学物質の分離への応用例

医薬品工業	酵素, ビタミンなどの精製, 回収 動植物からの薬効成分の抽出 (アルカロイド, トコフェロール, 精油など) 医薬品原料の濃縮, 精製, 脱溶剤 脂質混合物の分離精製 (グリセリド, 脂肪酸, レシチン) 酵母, 菌体生成物の抽出
食品工業	植物油脂の抽出 (大豆, ヒマワリ, パーム, ココア, コーヒー, …) 動物油脂の抽出 (魚油, 肝油, …) 食品の脱脂 (ポテトチップ, フライ製品, 無脂スターチ, …) コーヒー, 茶の脱カフェイン, ホップの抽出 香辛料の抽出 (コショウ, ナツメグ, シナモン, クロブ, …) 植物色素の抽出 (パプリカ, クチナシ, …) アルコール飲料のソフト化 脱色, 脱臭
香料工業 化粧品	天然香料の抽出, 合成香料の分離, 精製 タバコの脱ニコチン 化粧品原料の抽出, 精製 (界面活性剤, 脂肪酸エステル, モノグリセリド)

Fig. 6 超臨界二酸化炭素 (40℃以上) と液体二酸化炭素 (25℃) 中の大豆油の溶解度の比較

残留溶媒の除去に多量の熱エネルギーが必要といった問題がある。これに対して超臨界流体抽出法ではこれらの欠点を解決可能である。Fig. 6 に, 超臨界二酸化炭素 (40℃以上) と液体二酸化炭素 (25℃) 中の大豆油の溶解度と温度, 圧力の関係を示す⁷⁾。35 MPa 以下の圧力では液体二酸化炭素の方が超臨界二酸化炭素よりも大きな溶解力を示すが, それ以上の圧力では逆転する。またいずれの温度においても高压側で溶解度の極大値が存在する。更に実際の抽出操作では原料の破碎の程度や原料中の水分含有率など原料の前処理の程度が抽出効率に大きな影響を与える。Figs. 7, 8 に大豆油の抽出量に対す

Fig. 7 超臨界二酸化炭素による大豆油の抽出における原料粒径の影響

る原料の粒径や原料中の水分含有率の影響を示す。超臨界流体は一般の有機溶剤に比べて物質への浸透性がよいといわれているが, ある程度の破碎は抽出率の向上のために不可欠である。また水分含有率が高く油分が水で包まれているような状態では抽出率は極端に低くなるため, 原料をあらかじめ乾燥しておく必要がある。超臨界二酸化炭素で抽出した油と n-ヘキサンで液液抽出した油の脂質組成を比較したところ, 前者では中性脂質が選択的に抽出されており, リン脂質, 着色成分の量は n-

Fig. 8 超臨界二酸化炭素による大豆油の抽出における水分の影響

ヘキサン抽出から得られた油よりもずっと少ない。このことから、超臨界二酸化炭素で抽出すると、後の脱ガム、脱色、脱臭工程が省略あるいは簡略化できる可能性が高い。

次に油脂の抽出に対するエントレーナー効果について、菌体生産油脂についての私達の実験結果を基に説明する⁸⁾。Stahl が指摘しているように、超臨界二酸化炭素は溶解力があまり大きくないことが欠点としてあげられる。このためにエントレーナーと呼ばれる第3成分を超臨界二酸化炭素に添加して溶解力や選択性を向上させることが試みられている。生化学物質の抽出では、安全性を考慮してエタノールや水等を用いることが多い。私達は糸状菌が生産する γ -リノレン酸含有油脂を超臨界二酸化炭素及びこの流体に極性物質のエタノールや無極性の *n*-ヘキサンを添加した流体で抽出し、溶解力と選択性に対するエントレーナーの効果を調べた。純粋な超臨界二酸化炭素とエントレーナーを添加した超臨界二酸化炭素中の油脂の溶解度の比較を Fig. 9、抽出油脂中の生理活性物質である γ -リノレン酸の濃度の比較を Fig. 10 に示す。エントレーナーの添加により超臨界二酸化炭素の溶解力は大きく向上したが、 γ -リノレン酸の選択的濃縮はみられなかった。

3・2 天然香料の抽出

天然物から香料の抽出は、通常、圧搾法、水蒸気蒸留法、液液抽出法などにより行われているが、抽出率が低い、香料物質が熱により変化する恐れがある、抽出剤の除去の時に一部の香気成分が逃げってしまう等の問題があ

Fig. 9 60°Cの超臨界二酸化炭素中の菌体生産油脂の溶解度に対するエントレーナー効果

Fig. 10 菌体生産油脂中の γ -リノレン酸の濃縮に対するエントレーナー効果 (60°C, 超臨界二酸化炭素を使用)

る。このために超臨界二酸化炭素による常温下での抽出・分離が研究されている。

今までに報告された香料の抽出例を Table 2 に示す。ペッパー、ジンジャー等の香辛料の抽出結果から判断して、抽出圧力が低いと香気に関与する精油分が主に抽出され、圧力の増加とともに呈味に関与する成分が抽出されてくる。呈味成分が抽出され始める圧力は成分の分子量や化学的性質に大きく依存するが、大ざっぱに言って 10 MPa 前後と考えられる。また 50°C, 35 MPa の高圧超臨界二酸化炭素でジンジャーを抽出した場合の抽出物組成は、塩化メチレンによる液液抽出法から得られる抽出物組成と大差がないという実験結果は、その温度・圧力下では二酸化炭素の密度が 0.8 g/cm³ 以上になり大きな溶解力を持つようになったためと考えられる。しかしながら香味に関係ない色素成分（おそらく極性物質と考えられる）を溶かすほど溶解力が大きくないため、抽出物の着色の程度、粘性ともに塩化メチレンの場合に比べて小さく、エキスとして優れた性状を示している。

3・3 超臨界流体による高度不飽和脂肪酸の分離・精製

今まで述べてきたような、超臨界流体による抽出とそ

Table 2 超臨界および液体二酸化炭素による香料関連物資の抽出例

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, ベンジルベルズエート	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	香気成分	SC, Liq.
茶葉	香気成分	SC, Liq.

* Liq: 液体二酸化炭素抽出 SC: 超臨界二酸化炭素抽出

の後の減圧や昇温等による溶質の析出からなりたつ抽出プロセスでは、混合物中の着目成分を単離することは困難である。ここでは超臨界流体を用いて特定成分を精製する方法について説明する。この分野については現在も研究が進められており、今後とも様々な方法が提案されられると思われる。

3・3・1 還流型超臨界流体抽出装置による脂肪酸エステルの分離・精製

超臨界流体は一定圧力下で温度を上げると密度が下がりその溶解力が減少する。この性質を利用して Eisenbach⁹⁾ や鈴木¹⁰⁾ は半流通式の還流型超臨界流体抽出装置を試作し、脂肪酸エステル混合物の精製を行った。Fig. 11 に装置の概要を示す。この装置は抽出器の上部に温度勾配を付けた濃縮塔が取り付けられており、通常、濃縮塔の上部の温度は下部よりも高くしてある。抽出器に分離

対象の混合物を仕込み超臨界流体により抽出すると、溶解度に応じて超臨界流体中に混合物の成分が抽出される。この超臨界流体を濃縮塔に入れると、塔内を上昇するにつれて超臨界流体の温度が上昇し、その結果、超臨界流体の密度が減少して溶解力が低下し、揮発性の低い成分の一部が凝縮して、濃縮塔内を還流する。この還流効果により、分子量の小さなエステルから順番に塔頂より取り出している。この装置を用いて魚油から得られた脂肪酸エステルの分留を行った結果、魚油中の EPA や DHA といった生理活性物質を高純度かつ高収率で得ることができたと報告している。

3・3・2 超臨界流体クロマトグラフィーによる脂肪酸あるいは脂肪酸エステルの分離・精製

80年代に超臨界流体クロマトグラフィーが開発され、新しい分離手法として注目されている¹¹⁾。移動相として用いている超臨界流体は液体に近い溶解力を持ち、一方で気体に近い粘度と液体より2~3桁大きい拡散係数を持っているので、ガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィーにはない優れた分離特性を有している。超臨界流体クロマトグラフィーは生化学物質の分離・精製技術として幾つかの長所を持っている。すなわち、①高流速でも高分離能が得られるために分取に要する時間を短縮できる、②分取後の移動相と溶質成分の分離は減圧操作のみでできるため、溶質の熱変性や移動相に用いた流体の残留の心配がないなどである。その一方、③移動相として超臨界二酸化炭素を用いると、その溶解力の制約のために、強い極性を持つ物質や分子量が大きな高分子に適用できない。私達が得た経験から判断して、超臨界二酸化炭素を移動相として用いた場合、分子量が1,000以下の極性のあまり大きくない物質が分取の対象

Fig. 11 還流型超臨界流体抽出装置の概要

Table 3 超臨界流体クロマトグラフィーによる γ -リノレン酸 ($C_{18:3}$) の濃縮 (原料…糸状菌生産油脂, 収率…90~98%)

試料	クロマト分離前 (%)						クロマト分離後 (%)			
	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	16:0	16:1	18:2	18:3
脂肪酸メチル	30.0	0.5	4.1	51.8	7.2	5.3	2.8	1.8	1.2	94.2
脂肪酸	30.1	1.4	5.4	45.7	9.3	5.8	1.9	1.0	1.6	95.5

*先頭の数字は、脂肪酸あるいはエステルを構成する脂肪酸の炭素数を、後の数字は二重結合の数を表す。

として適していると思われる。

私達は超臨界流体クロマトグラフィーを用いて脂肪酸あるいは脂肪酸エステル混合物中の生理活性を有する特定成分の分離・精製を行った¹²⁾。試料は糸状菌生産油脂を加水分解またはメチルエステル化して得られた脂肪酸あるいは脂肪酸エステル混合物と、魚油のエステル化により得られた脂肪酸エステル混合物であり、各々の中には生理活性物質である γ -リノレン酸、エイコサペンタエン酸とドコサヘキサエン酸が含まれている。分取操作は、カラム温度 35~40℃、カラム圧力 9~14 MPa の条件下で超臨界二酸化炭素を移動相とし、ODS カラムを用いて行った。カラムから留出てきた移動相は、大気圧まで減圧し移動相中の生理活性物質を析出させた。クロマト分離にかける前の糸状菌生産油脂中の脂肪酸組成と分取された画分の組成を **Table 3** に示す。高純度の γ -リノレン酸あるいは γ -リノレン酸メチルエステル (試料中の 18:3 の成分) が高い収率で得られた。

4 おわりに

生化学物質の分離および精製に対する超臨界流体の適用性と応用例の幾つかを説明した。最近この分野では、

より高度な分離が可能な分離手法や、反応と分離の複合化によるプロセスの簡素化や省エネルギー化等の研究開発が進められており、今後の一層の発展が期待される。

文献

- 1) 化学工学会超臨界流体部会 (編), 超臨界流体入門, p.67-84, 丸善 (2008)
- 2) 佐古猛, 岡島いづみ, 超臨界流体のはなし, p.78-82, 119-122, 日刊工業新聞社 (2006)
- 3) 長浜邦雄, 化学工学, **47**, 206-212 (1983)
- 4) E. Stahl et al., Extraction with Supercritical Gases, (edited by G. M. Schneider et al.), Verlag Chemie, p.93-114 (1980)
- 5) 荒井康彦 (監修), 超臨界流体のすべて, p.365-399, テクノシステム (2002)
- 6) 長浜邦雄, 鈴木功 (編), 食品への超臨界流体応用ハンドブック, p.11-16, サイエンスフォーラム (2002)
- 7) 小林猛, ケミカルエンジニアリング, **30**, 446-452 (1985)
- 8) 佐古猛ら, 油化学, **35**, 463-466 (1986)
- 9) W. Eisenbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 882 (1984)
- 10) 鈴木康夫ら, 化学工学論文集, **15**, 439-445 (1989)
- 11) 化学工学会超臨界流体部会 (編), 超臨界流体入門, p.85-91, 丸善 (2008)
- 12) 榊啓二, 佐古猛ら, 油化学, **36**, 943-946 (1987)