

## 研究主論文抄録

論文題目 超臨界流体技術を利用した柑橘残渣からの有価物回収法の開発

熊本大学大学院自然科学研究科 複合新領域科学 専攻 衝撃エネルギー科学 講座  
(主任指導 佐々木 満 准教授)

論文提出者 高水 新

### 主論文要旨

柑橘果皮は爽やかな芳香成分の他に、柑橘果皮中には多岐にわたる生理活性物質、生体調節機能性物質など健康に有用な物質を含んでおり、様々な研究事例が報告され、製品化も進んできている。現在の手法では有機溶媒や化学試薬を用いた抽出法が主流である。これら環境負荷の大きい物質を用いることなく抽出する手法が注目されている。

二酸化炭素は自然界に多量に存在しており、毒性が無いため人体に無害である。二酸化炭素をその臨界温度(31.1°C)および臨界圧力(8.73MPa)以上に加温・加圧した状態である超臨界二酸化炭素は、無極性で有ることによる無極性または低極性物質の溶解度の増大、拡散速度の飛躍的な増大などの特徴を有する事から、天然物中に存在する無極性または低極性物質の抽出に用いられる。加えて、常温・常圧に戻すことにより気体状態となるため、液体または固体である抽出対象物質から容易に分離するという大きな特徴を有し、分離追う低の簡略化が期待できる。特に、食品分野における超臨界二酸化炭素抽出法の利点としては室温に近い温度で抽出操作を行うことができ、抽出物からの溶媒除去も容易で、無味無臭であることがあげられる。また、圧力と温度を操作することによりその密度を劇的に変化させることができるために、溶解物の更なる分離が期待できる。これらは天然物質の極めて有効的な分離回収手段といえる。今後、需要拡大傾向にある機能性食品素材分野における欠かせない技術として期待できる。このような背景を踏まえて、本研究では、多量に廃棄されている様々な柑橘果皮からの極めて価値の高い精油成分の超臨界二酸化炭素抽出技術に対し、更なる抽出効率向上のための種々の技術的改善を試みた。

学位論文は全五章で構成されている。第一章では柑橘資源が持つ潜在性について述べ、これまで調査してきた先行研究について整理した。

第二章では、代表的な和柑橘類であるユズ、カボス、日向夏およびダイダイを対象として、超臨界二酸化炭素抽出（半回分操作）を用いた柑橘果皮精油抽出実験について検討を行った。抽出効率に影響を及ぼす大きな要因として、溶媒となる超臨界流体の密度や対象

物となる原料の様態が挙げられる。様々な温度圧力条件下において抽出実験を行うことで、柑橘果皮ごとに見られる果皮厚の違いと抽出率とに相関関係を見出し、ユズやカボスなど表面果皮が薄いものほど抽出しやすく、ダイダイの様な回避の厚いものに関してはほとんど抽出されないことが明らかとなった。また、一般的には原料を細かく粉碎することで表面積が増加し抽出効率が上昇すると考えられてきたが、柑橘などの含水率が高い原料ではペースト状に変化することで、収率が低下する事が示唆された。

第三章では、精油抽出が困難であるダイダイなどの果皮の厚い柑橘類を実際の加工現場で発生する搾汁残渣のモデルとして位置づけ、常法である半回分式抽出法とは異なる新規抽出法の開発をこころみた。従来法である半回分式抽出法では、原料を粉碎する前処理法によっても二酸化炭素と原料の接触が不十分であることが示唆され、新規抽出法はこれを解消するべく、回分的処理による二酸化炭素の原料への接触時間を設け、回収においては減圧時の物質移動に任せて精油を回収することとした。新規抽出法を適用することで、95%もの収率でダイダイ果皮精油法の開発に成功した。また、原料となる搾汁残渣の抽出対象としての適性について、形状や様態について検討し、ダイダイ果皮の抽出結果の結果とともに実際の搾汁残渣に対する適用について試みた。

第四章では、果皮精油以外の成分に着目し、回収実験を試みた。果皮精油も含め、残渣の大半を占める果皮部分は機能性成分の宝庫と言える。食物繊維や色素やポリフェノール類といった抗酸化成分は果皮部位に多く含まれており、超臨界二酸化炭素抽出時に回収される水層や精油抽出後の残渣には色素成分やフラボノイド成分等といった付加価値の高い有価物が含まれている。ここでは、これらの抽出法について超臨界二酸化炭素や亜臨界水を用いた回収の検討を行った。最終的な残渣として回収される食物繊維素の分離回収についても検討・考察した。

第五章では、総括を踏まえて、これらの抽出物の製品化についての展望について述べた。