

リモネンの抽出 ～リモネン抽出における最適溶媒の検討～ Extraction of limonene

～Examination of the most suitable solvent in extraction of limonene～

藤本 航 濱崎 巧海 江島 蒼太郎 平松 拓人

Fujimoto Wataru Hamasaki Takumi Ejima Sotaro Hiramatsu Hiroto

In our previous research, we could extract limonene from orange peels by organic solvents, acetone, chloroform, and hexane. So, in this research, we aimed to decide the most suitable solvent for extraction limonene and improve yield of limonene. We distilled each extracted liquid to separate organic solvents from them. After that, we checked whether they contained limonene, by spot test and NMR. Also, we compared each of their mass with each of them before distillation. As a result, we found distilled extracted liquid by chloroform and hexane contained limonene. The extracted liquid by chloroform seemed to contain the most limonene. In addition, we found each extracted liquid contained other matters and some organic solvents. So, to see whether we can remove all solvent from extracted liquid by distillation, we made solutions of 10 % limonene, by acetone, chloroform and hexane. Next, we distilled each of them and compared each of their mass with each of them before distillation. As a result, the time of distillation differed from solvent to solvent, and the mass of solvent too. Also, limonene didn't change before and after distillation. We could remove most solvent from solutions, but we could not remove all. Hexane was most removed from the solution. In conclusion, in terms of extraction and preservation of limonene, the most suitable solvent is chloroform. In terms of distillation of limonene solution, the most suitable solvent is hexane.

1. 緒言

リモネン(C₁₀H₁₆)とは、無色透明、無極性の液体。d-リモネンとトリモノンの2種類があり、d-リモネンは柑橘類の皮に含まれ、柑橘系の匂いを構成する物質の1つである。d-リモネンは油汚れを落とす、発泡スチロールを溶かすなどの性質を持ち、洗剤や発泡スチロールのリサイクルに使われている。また、以下に記載するリモネンはすべてd-リモネンを示すものとする。

2. 先行研究

先行研究でミカンの皮からリモネンを抽出する方法には圧搾方法(コールドプレス)、水蒸気蒸留を用いた方法、有機溶媒を用いた方法などが分かっている。しかしこれらの抽出方法にはそれぞれに課題があり、圧搾方法は収率が悪く、コストと手間がかかる、水蒸気蒸留法は熱によって香りなどが変質してしまう、有機溶媒を用いた方法は抽出液に有機溶媒が残留してしまう、といった欠点がある。またリモネンの収率は、圧搾方法では0.0129%、水蒸気蒸留を方法は0.0461%、有機溶媒による抽出は1.63%であった。

また、以前私たちが行った研究でソックスレー抽出器と、溶媒としてアセトン、クロロホルム、ヘキサンを用いて、ミカン(ウンシュウミカン)の皮10gからリモネンを抽出しようと試みた。以下の図1～3は、それぞれの溶媒の抽出液と市販試薬のリモネンをスポットテストで比較したものである。市販試薬のリモネンのスポットと同じ高さに抽出液由来のスポットがでたので、ミカンの皮からアセトン、クロロホルム、ヘキサンのリモネンを抽出することができた。



図1
アセトン



図2
クロロホルム



図3
ヘキサン

3. 目的

リモネンは身近にある物質であり、企業が洗剤などの製品の原料として用いるほど私たちの生活に有用な物質である。しかし、ほとんどの人はリモネンを柑橘類の皮とともに捨ててしまう。私たちは、それをうまく有効活用できないかと考えた。先行研究で、アセトン・ヘキサン・クロロホルムをそれぞれ用いてミカンの皮からリモネンを抽出することができた。しかし、溶媒ごとの収率や抽出効率の検討はまだ行っていない。そこで今回の研究では①抽出溶媒の検討、②収率の改善を目的として設定した。

4. 方法(I)

前回の研究で抽出した溶液から溶媒を除去し、抽出物の質量を測るために、
①それぞれの溶液を常圧蒸留し、質量を測定した。
②スポットテストを行い、リモネンの有無を確かめた。
③抽出物を調べるために、水素-NMR・炭素-NMRを用いて分析を行った。

5. 結果(I)

①抽出液をそれぞれ常圧蒸留した。



アセトンの抽出液
アセトン (沸点 59.5℃)
抽出物の質量 10.32 g

図4



クロロホルムの抽出液
クロロホルム (沸点 61.2℃)
抽出物の質量 2.79 g

図5



ヘキサンの抽出液
ヘキサン (沸点 69.0°C)
抽出物の質量 1.20 g

図 6

3つの抽出液を比較すると、色はアセトン(図4)が最も濃く、次いでクロロホルム(図5)・ヘキサン(図6)の順に濃くなった。

柑橘系の匂いは、ヘキサン(図6)が最も強く、次いでクロロホルム(図5)・アセトン(図4)の順であった。

② それぞれ5回ずつスポットテストを行い、市販試薬のリモネンと Rf 値 (0.75) を比較した。



図 7(アセトン)

Rf 値 不明

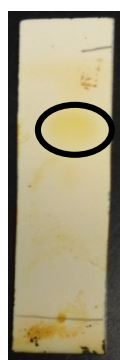


図 8(クロロホルム)

Rf 値 0.73



図 9(ヘキサン)

Rf 値 0.76

クロロホルムによる抽出液(図8)の Rf 値の平均は 0.73、ヘキサンによる抽出液(図9)の Rf 値の平均は 0.76 となった。市販試薬のリモネンの Rf 値とほぼ同じ値になったため、それぞれの抽出液にはリモネンが含まれていることがわかった。

アセトンによる抽出液(図7)からはスポットが見られなかった。

③ 分光法を用いた分析結果

(I) 水素 - NMR



図 10(リモネン)



図 11(クロロホルム)

黒い円で表しているのはリモネン(図10)の末端にある CH₂ の二重結合のピークであり、このピークがクロロホルムの抽出液(図11)からの抽出物にも含まれていることが分かる。

(II) 炭素 - NMR

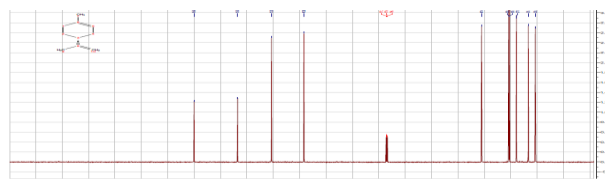


図 12(リモネン)

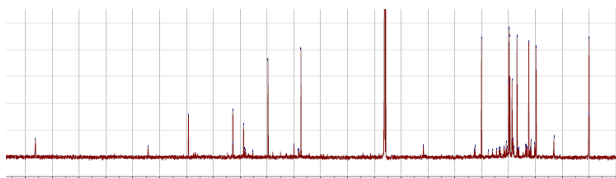


図 13(クロロホルム)

炭素-NMR でもリモネンの標準試薬(図12)と同じ位置にクロロホルムの抽出液(図13)からの抽出物のピークがそれぞれ表れていることが分かる。

(III) 水素 - NMR



図 11(リモネン)



図 12(アセトン)

黒い円が CH₂ の二重結合のピークであるが、アセトン(図12)の抽出物にピークがないのでリモネンがないことが分かる。

ヘキサンの抽出物も分光法を用いて分析したがアセトン同様、CH₂ 二重結合のピークはあったが、量が少なくスペクトルが検出されなかった。

6. 考察(I)

スポットテストの結果から、クロロホルムとヘキサンでリモネンを抽出することができた。アセトンは、抽出したリモネンの量が少なすぎたと考える。しかし、分光法ではクロロホルムの抽出物にのみリモネンが確認でき、ヘキサンの抽出物からはリモネンのピークが出なかった。今回分光法で測るにあたり、ヘキサンの抽出物を保存していたバイアル瓶から中身が蒸発しており、リモネンの匂いのみが残っていたので、バイアル瓶の中にヘキサンを少量入れたものを分光法で測った。そのため、リモネンのピークが出てこなかったと考える。ヘキサンの抽出物は密封して冷蔵庫内に保管していたので、ヘキサンは抽出物の保管には向いていないのではと考えた。

しかし、スポットテストの結果から、常圧蒸留によりクロロホルムとヘキサンについては溶媒留去することができたと考えられる。またアセトン抽出液がリモネンの性質を示さなかったのは、抽出したリモネンの量が少なすぎたことが考えられる。

クロロホルムの抽出液に含まれている成分がリモネンと

溶媒のみと考えると収率は28%という結果となった。しかし分光法でもわかるように他の物質も混在しているため今後精製が必要と考えられる。実験で用いた有機溶媒の中でリモネンの抽出に適している溶媒はクロロホルムで、リモネンは抽出条件や保管状況により変性し得る物質ではないかと思った。

ここで、蒸留で本当にすべての溶媒を飛ばすことができたのかということと、加熱によりリモネンが変性してしまったのかを調べるために、リモネンの溶液を作成し、常圧蒸留を行った。

7. 方法(Ⅱ)

- ①クロロホルム、ヘキサン、アセトンのそれぞれを溶媒とし、溶媒 45.00 g にリモネン 5.00 g を混ぜて質量パーセント濃度で 10%のリモネン溶液 (50.00 g) を作った。
- ②それぞれのリモネン溶液を方法(Ⅰ)と同じ手法で常圧蒸留した。
- ③蒸留前後の溶液の質量、蒸留で分離した液体の質量を測り、質量の変化を調べた。
- ④蒸留後の溶液をスポットテストし、市販試薬のリモネンと Rf 値を比べた。

8. 結果(Ⅱ)

各溶液を蒸留した際の経過時間と溶液の蒸気の温度をグラフに示す。

このグラフは、縦軸は蒸気の温度、横軸は経過時間を表している。また、点線は溶媒の沸点、大きい●は蒸発した液体が冷却管を通り、初めて三角フラスコに溜まった時の温度と時間を示している。

また、蒸留前後の質量の変化もグラフの下に示した。

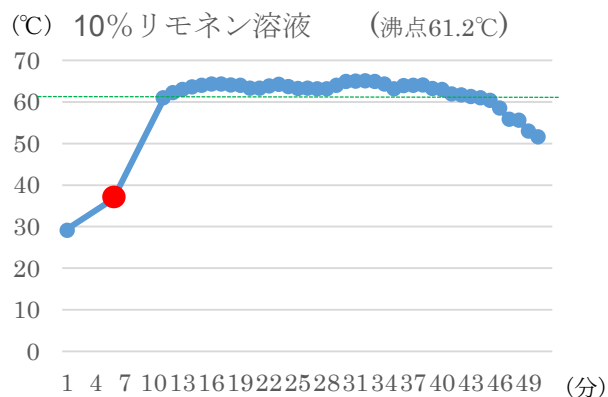


図 14(クロロホルム)

蒸留前 : 50.00 g
蒸留後 : 47.18 g (-2.82 g)
(残った溶液 : 13.28 g 分離した液体 : 33.90 g)

クロロホルムを溶媒とした溶液(図 14)は、開始から 6 分頃に蒸発した液体が溶液から分離されはじめ、開始から 11 分頃にはクロロホルムの沸点に達した。開始から 42 分頃にはクロロホルムの沸点を下回り、開始から 50 分で加熱をやめた。

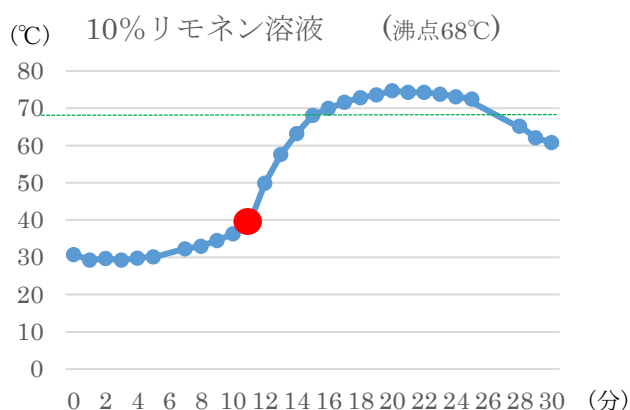


図 15(ヘキサン)

蒸留前 : 50.00 g
蒸留後 : 47.70 g (-2.30 g)
(残った溶液 : 8.20 g 分離した液体 : 39.50 g)

ヘキサンを溶媒とした溶液(図 15)は、開始から 11 分頃に蒸発した液体が溶液から分離されはじめ、開始から 15 分頃にはヘキサンの沸点に達した。開始から 27 分頃にはヘキサンの沸点を下回り、開始から 30 分で加熱をやめた。

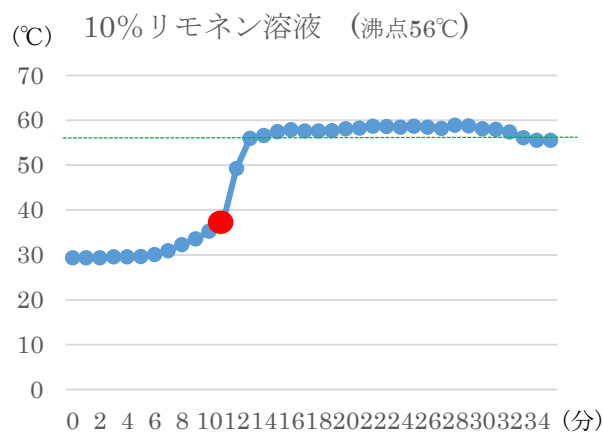


図 16(アセトン)

蒸留前 : 50.00 g
蒸留後 : 48.04 g (-1.96 g)
(残った溶液 : 6.02 g 分離した液体 : 42.02 g)

アセトンを溶媒とした溶液(図 16)は開始から 11 分頃に蒸発した液体が溶液から分離されだし、開始から 13 分頃にはアセトンの沸点に達した。開始から 33 分頃にはアセトンの沸点を下回り、開始から 35 分で加熱をやめた。

また、蒸留直後に残った溶液の匂いを嗅いだところ、各溶媒の匂いがしたが、しばらくするとリモネンのみの匂いになった。

さらに、蒸留後に残った溶液と市販試薬のリモネンをスポットテストで比較したところ、それぞれの Rf 値は一致した。分離した液体もスポットテストをしたが、スポットは出なかった。

9. 考察(Ⅱ)

リモネン溶液の常圧蒸留の結果から、蒸留中の温度が溶媒の沸点を下回っても溶液中にはまだ溶媒が残っていた。これは、蒸発する溶媒の量が減ったことで蒸気の量も減り、外気温により蒸気が冷やされやすくなったからだと考ええる。

特にクロロホルムは他の二つに比べて蒸留に時間がかかり、蒸留後に残った溶液の質量が大きかったため、他の溶媒に比べて蒸発しにくいのではと考えた。また、蒸留前後の総質量が異なるのは、蒸留装置の中に溶媒が残ったか分離した後に蒸発してしまったからだと考えられる。

スポットテストの結果から、分離した液体は溶媒のみであり、リモネンは蒸発せずに残ったと思われる。また、リモネンは熱によって変化はしないと思われる。

10. 結論

リモネンの抽出とその後の保管の観点から見ると、今回用いた溶媒の中で最もリモネンの抽出に適しているのはクロロホルムだと考える。しかし、抽出後のリモネンの分離の観点から見ると、ヘキサンが最も適していると考えられる。また、熱によってリモネンが変性することはなかったため、抽出方法及びリモネンの分離方法は間違っていないと思われる。

11. 参考文献

「オレンジオイルの抽出とその利用法」

指導教官 森安 勝

12. 謝辞

本研究にご支援いただいた先生方、本当にありがとうございました。