

# 植物由来桂皮酸類による環境調和型エンプラの製造技術の開発 — さつまいも茎葉ポリフェノールを原料とした新規マテリアルの製造 —

東みなみ\*, 安藤浩毅\*\*

## Development on Manufacturing Technology for Engineering Plastics of Plant-Derived Cinnamic acids — Manufacturing of New Materials made by Stem and Leaves from Sweet-Potato —

Minami HIGASHI and Hiroki ANDO

バイオマスプラスチック（BP）の原料として注目されている桂皮酸類（ポリフェノールの一種）について、植物抽出物をBP原料として利用することを目的とし、さつまいも茎葉から桂皮酸類を抽出する加圧熱水条件および精製条件を調べ、得られた精製物のBP原料としての可能性を検討した。その結果、バッチ式の抽出装置による120～160℃の抽出温度条件では、比較的低温域での桂皮酸類の抽出効率が良いことがわかった。また、市販の合成吸着剤を用いて精製した桂皮酸類の重合試験の結果、各桂皮酸類間の結合を示すエステル化反応と分子量の増加が確認され、BP原料になる可能性が示唆された。

**Keyword** : さつまいも茎葉, バイオマスプラスチック, ポリフェノール, 桂皮酸

### 1. 緒 言

さつまいも茎葉は、南九州地方において大量に発生しているバイオマスである。本県ではその利用促進に努めているところであり、健康食品、家畜飼料等が検討されているが、さらなる有効活用方法が求められている。

そのような中、さつまいも茎葉に多く含まれる桂皮酸類は、医薬品、機能性食品材料として利用されている一方で、高分子材料としても検討されている。試薬レベルでの研究では、バイオプラスチック（以下、BPとする）の代表例であるポリ乳酸より、高い耐熱性や強度を持つ重合物が得られ<sup>1)</sup>、これまでにない環境調和型のエンプラ原料として期待されている。

当センターでは、これまで加圧熱水（100から300℃程度の蒸気を伴わない熱水）を用いた独自の処理技術を有し、加圧熱水のみで、さつまいも茎葉から桂皮酸類を抽出できることを報告した<sup>2)</sup>。しかし、加圧熱水抽出で得られた桂皮酸類をBP原料として利用するための検討はされていない。

そこで、本研究では、さつまいも茎葉から桂皮酸類を量産するための抽出条件（バッチ式、温度条件）、加圧熱水抽出物から桂皮酸類のみを得るための精製条件、および得られた精製物のBP利用可能性について検討を行ったので報告する。



図1 抽出装置

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試試料

試験に用いたさつまいも茎葉は、しろゆたか（鹿児島県農産物加工研究指導センター製、2mm程度に粉砕したもの）、すいおう（粉末、アネット(有)製）を試験に供した。

#### 2.2 抽出試験

##### 2.2.1 桂皮酸類の抽出方法

さつまいも茎葉から桂皮酸類の抽出は、図1に示す耐圧硝子工業(株)ハイパーグラースターTEM-V1000を使用し、茎葉50gに対し水550mLを加えて、初期圧0.02MPa、所定の温度に設定し45分間の水熱抽出を行った。

##### 2.2.2 抽出温度の検討

しろゆたかの茎葉粉砕物およびすいおうの茎葉粉末を用いて、50gの茎葉に水600mlを加えて抽出温度120, 140, 160℃で抽出し（図2）、抽出物について、抽出物収率（固形分濃度）、総ポリフェノール量及び桂皮酸類（CA:カフェ

\*企画支援部

\*\*食品・化学部

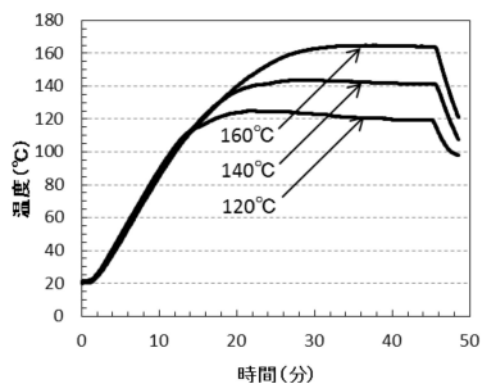


図2 抽出温度プログラム

酸, ChA: クロロゲン酸 (ChA-2, ChA-3は異性体), diCQA: ジカフェオイルキナ酸を定量した。

## 2. 3 精製試験

### 2. 3. 1 精製方法

加圧熱水抽出で得られた抽出液を固形分離 (10,000rpm × 10min) し, 0.48 μmのフィルター濾過後に所定の合成吸着剤にポリフェノール類を吸着させ, 80vol%メタノールにより溶出, その後にアルコール留去し, 凍結乾燥を行い精製物粉末を得た。

### 2. 3. 2 合成吸着剤の選定

茎葉抽出液を合成吸着剤4種 (SP70, SP700, SP207, HP20, 三菱化学(株)製) を用いて精製し, 残存する糖類の除去の状況をHPLCで確認し, 桂皮酸類の収量から精製効率の高い合成吸着剤を選定した。

以下に, 精製に使用した吸着剤の特性を示す。

- (1) 細孔の大きさ SP70 < SP700 < SP207 < HP20
- (2) 吸着力の強さ SP207 > SP70・700 > HP20
- (3) クロマト性 SP70・700 > SP207 > HP20

### 2. 4 バイオマスプラスチックの合成 (重合試験)

120°C, 140°Cおよび160°Cの温度で抽出し, 合成吸着剤で精製した抽出物を用いて, Kanekoらの論文<sup>1)</sup>を参考に, 原料モノマーをアセチル化後, エステル交換反応により重合試験を行った。図3および図4に示すように, 原料3gにリン酸二水素ナトリウム0.03gと無水酢酸8mLを300mL容量のフラスコに加えて昇温し, 還流下130°Cで2時間, アセチル化反応を行った。その後, 180°Cに昇温し, アスピレーターで減圧下で4時間反応させ, さらに真空ポンプを用いて800Paまで減圧させて, 攪拌できなくなるまで反応を続けた。

## 2. 5 分析および測定方法

### 2. 5. 1 加圧熱水抽出物の収率

加圧熱水に可溶化して得られた, それぞれのさつまいも茎葉の抽出物は, 抽出液の一部を凍結乾燥して得られた固

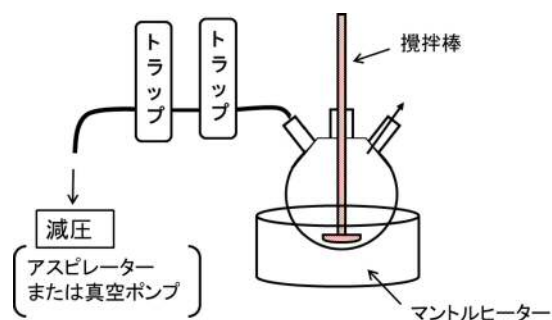


図3 反応装置の模式図



図4 反応装置の写真

形物濃度と抽出液重量から, 反応器に仕込んだ乾燥茎葉を基準として抽出物収率を求めた。また, 抽出残渣は100°Cで一昼夜乾燥し, その重量から収率を求めた。

### 2. 5. 2 成分分析

総ポリフェノール量はFolin-Ciocalte法<sup>3)</sup>に準じて行った。

桂皮酸類は, 既報<sup>1)</sup>に準じて高速液体クロマトグラフ (Agilent 1100 series, アジレント・テクノロジー(株)製) を用いて測定を行った。

単糖分析及びオリゴ糖分析は, それぞれ既報<sup>4) 5)</sup>に準じて陰イオン交換カラム (CarboPac PA-1, DIONEX製) を装備した糖類分析装置 (DX500, DIONEX製) で測定した。

### 2. 5. 3 重合の確認

エステル結合の確認をフーリエ変換赤外分光分析装置 Spectrum One (パーキンエルマー製) を用いて, 水酸基のピーク (3400cm<sup>-1</sup>付近) の減少とエステル結合のピーク (1748cm<sup>-1</sup>) の確認により行った。

### 2. 5. 4 重合物の分子量

SECカラムAsahipak GF-7M HQ (昭和電工(株)製) を装備したGPCシステムSLI-10AVP (SHIMADZU製) を用いて, 溶離液にN,N-ジメチルホルムアミド (LiBr 10mmol/L), 基準物質にポリスチレンを用いて測定した。N,N-ジメチルホルムアミド (高速液体クロマトグラフ用) は和光純薬工業(株)製を使用した。

3. 結果及び考察

3. 1 抽出温度の検討

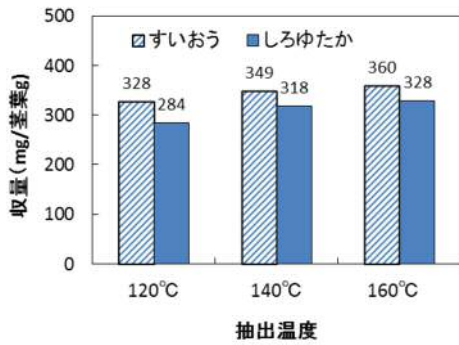


図5 抽出物収率

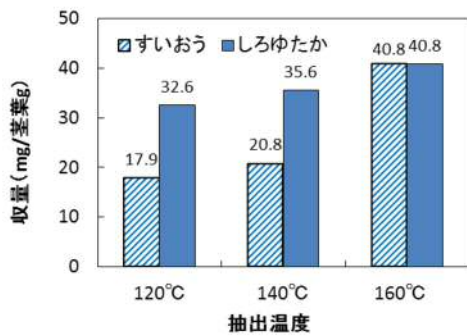


図6 総ポリフェノール量

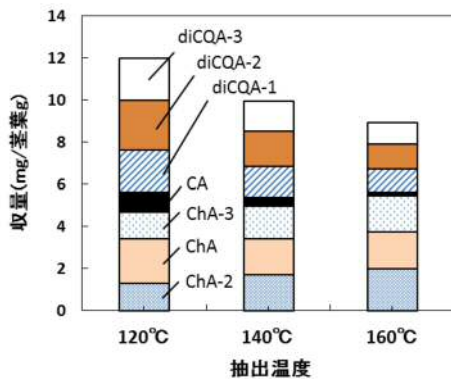


図7 桂皮酸類収量（しろゆたか）

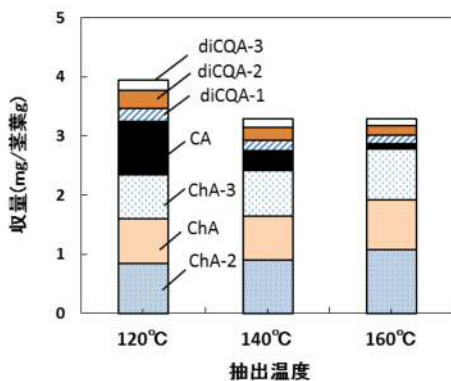


図8 桂皮酸類収量（すいおう）

図5に抽出物収率（固形分濃度），図6に総ポリフェノール量，図7，8にしろゆたか及びすいおうの桂皮酸類の収量を示す。

どちらの品種においても抽出温度が高いほど抽出物収率と総ポリフェノール量は増加したが，桂皮酸類の収量は逆に減少傾向を示した。

今回，抽出温度と桂皮酸類の収率について，既報<sup>1)</sup>（加圧熱水抽出の抽出温度が高いほど桂皮酸類とその他糖類，ヘミセルロース，可溶性リグニン分解物等の抽出効率が上がった）と逆の傾向を示したことについて，既報は熱水流通式の抽出装置で行っており，抽出物の冷却時間が早いのにに対し，今回用いたバッチ式の抽出装置では，昇温開始から冷却まで間（45分間）加熱されていることから，桂皮酸類が分解したものと推察している。

また，すいおうは桂皮酸類が多く含まれる品種として開発された品種であるが，しろゆたかに比べて，桂皮酸類の収量が少なかった。桂皮酸類が抽出中に分解が進行したのか不明であるが，原料の形状も含めさらに抽出条件の検討を行う必要がある。

なお，今回，両品種ともに160°C抽出物にカフェ酸がほ

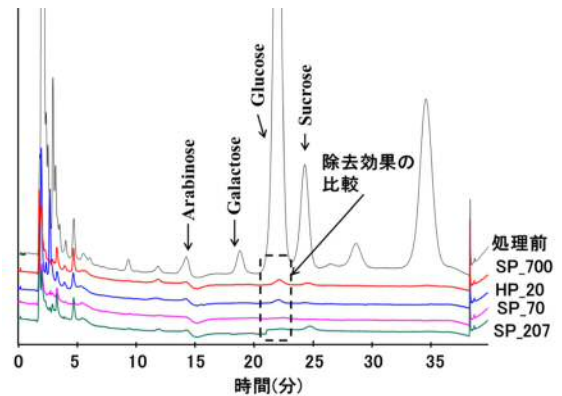


図9 抽出物のHPLCクロマトグラム（単糖分析）

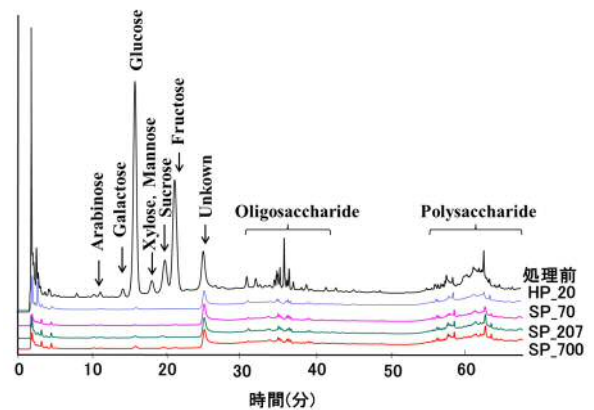


図10 抽出物のHPLCクロマトグラム（オリゴ糖分析）



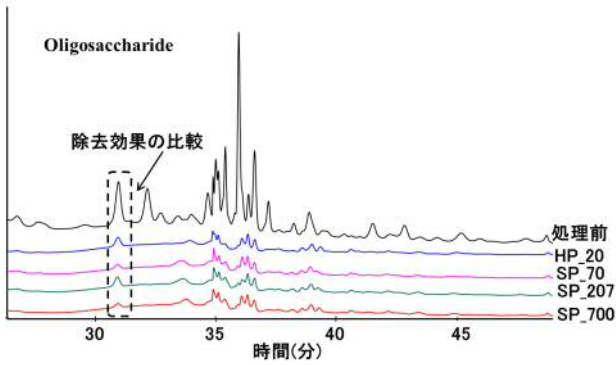


図11 抽出物のHPLCクロマトグラム（オリゴ糖分析）  
（図10の部分拡大）



図14 すいおう由来桂皮酸類（反応前）



図15 すいおう由来桂皮酸類アセチル化物

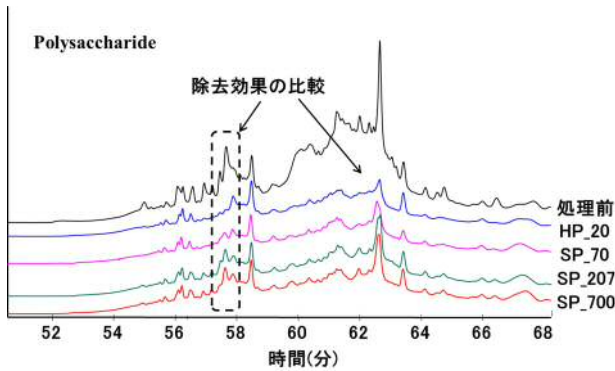


図12 抽出物のHPLCクロマトグラム（オリゴ糖分析）  
（図10の部分拡大）



図16 すいおう由来桂皮酸類重合物

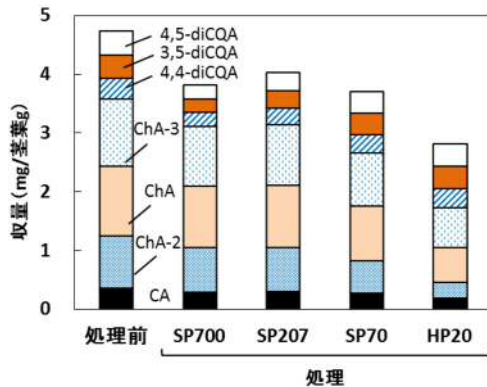


図13 精製処理前後の桂皮酸類組成

桂皮酸類 / 茎葉 (mg/g)	処理前	処理			
		sp700	sp207	sp70	hp20
CA	0.35	0.28	0.30	0.28	0.19
ChA-2	0.89	0.76	0.75	0.55	0.26
ChA	1.19	1.05	1.06	0.92	0.60
ChA-3	1.15	1.02	1.03	0.91	0.69
3,4-diCQA	0.34	0.24	0.28	0.31	0.32
3,5-diCQA	0.41	0.23	0.30	0.37	0.38
4,5-diCQA	0.41	0.23	0.30	0.37	0.38
<b>TOTAL</b>	<b>4.73</b>	<b>3.81</b>	<b>4.02</b>	<b>3.71</b>	<b>2.82</b>

表 1 精製処置前後の桂皮酸類組成

とんど検出されなかった原因としては、抽出温度が高いサンプルほど、精製過程で多くの沈殿物が生じていたことから、再重合により水に不溶性のものになった、あるいは溶解度の影響で再析出したものと推察しており、今後、この沈殿物の成分については、確認する必要がある。

### 3. 2 精製条件の検討

#### 3. 2. 1 糖類の分析結果

図 9 に単糖分析結果、図10にオリゴ糖分析結果及び図11、

12にその拡大図を示す。これらの結果より、今回用いた4種の合成吸着剤すべてにおいて、処理後の糖濃度は大幅に低くなったが、特に単糖類において、SP70が糖類の除去効果が最も高かった。

#### 3. 2. 2 桂皮酸類の分析結果

表 1, 図13に各合成吸着剤の処理前と処理後の桂皮酸類の分析結果を示す。この結果からHP20が他の吸着剤と比較してカフェ酸誘導体の収量が低く、他の3種は大差がないことがわかり、前項の糖類の結果と合わせて、効果的に糖類を除去し、桂皮酸類の損失が少ないSP70を桂皮酸類の分離精製用として選定した。なお、以後の重合実験では、加圧熱水抽出物をSP70で精製したものを実験に供した。

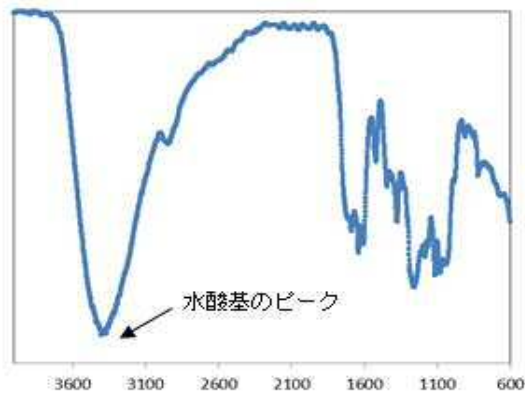


図17 すいおう由来桂皮酸類IRスペクトル

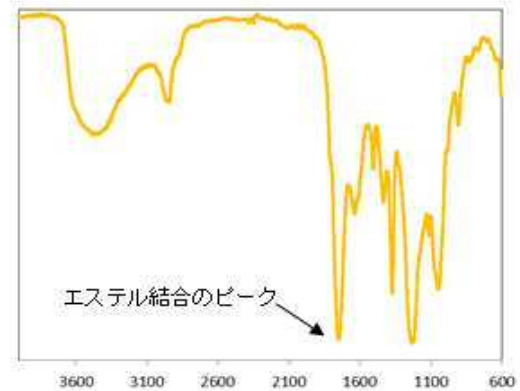


図18 すいおう由来桂皮酸類重合物IRスペクトル

### 3. 3 重合試験

すいおう由来桂皮酸類 (120℃, 140℃および160℃抽出) を用いて, 重合反応を行った。図14に重合反応前の状態, 図15にアセチル化の状態, 図16にすいおうを原料とした重合物の状態を示す。ここで, 重合反応が行われたかどうか確認するため, 重合前の原料と重合後のFT-IRスペクトルを測定し, それぞれ比較を行った。

その結果を, 図17にすいおう由来桂皮酸類精製物(120℃抽出), 図18にその重合反応後のIRを示す。これらの結果から, 重合反応後は水酸基のピーク ( $3,400\text{cm}^{-1}$ ) が小さくなり, エステル結合のピーク ( $1,748\text{cm}^{-1}$ ) が現れていることから, 重合が進んでいることが確認できた。

また, 図19に重合物の分子量測定結果の一例を示す。この結果から, 分子量20,000以上の重合物が得られていることが確認された。これらは, 市販ポリ乳酸の分子量 (10万~25万程度) と比較しても, 構造材 (プラスチック) として用いるには不十分ではあったが, 今後さらに桂皮酸類の精製度を上げて重合度を向上することで, 可能になると考えられた。

### 4. 結言

さつまいも茎葉から桂皮酸類を高効率で得られる条件および精製条件 (合成吸着剤の選定) を検討し, 桂皮酸類の精製物を用いて合成試験を行った。その結果, バッチ式の抽出装置では, 120~160℃の温度範囲において比較的低温域での桂皮酸類の抽出効率が良いことがわかった。また, 市販の合成吸着剤を用いて, 精製した桂皮酸類を熔融縮重合法にて重合すると, 分子量が20,000以上の黒色の重合物が得られ, BPとしての利用可能性が示唆された。試薬を使用した試験では, 耐熱温度200℃以上の重合物が得られた報告があるが, 重合物の物性をさらに調べ, 今後, さつまいも茎葉由来のBPに適した環境調和型エンプラ製造の技術開発を目指す。

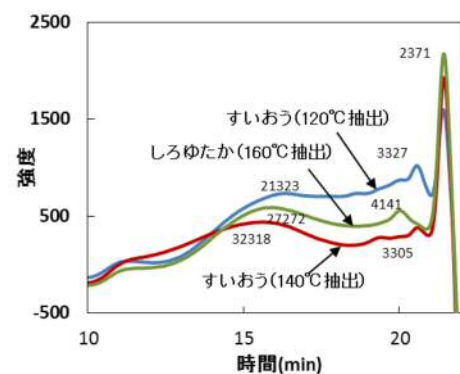


図19 重合物のGPC

### 謝辞

研究を進めるにあたり, 北陸先端科学技術大学院大学金子達雄准教授に助言をいただき, また, 重合物の分子量測定には, 福岡県工業技術センター化学繊維研究所の井手化学課長にご協力をいただいた。また, 本研究の一部は, (独)科学技術振興機構 (JST) の研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP) 平成23年度FSステージ 探索タイプにて行ったので, 謝意を表します。

### 参考文献

- 1) T. Kaneko, D. Kaneko, S. Wang, 2 "High-performance Lignin-mimetic polyesters", *Plant Biotechnol.* 2010, **27**, 243-250.
- 2) 安藤浩毅, 古川郁子, 西元研了: 鹿児島県工業技術センター報告書 **23**, 29-33 (2009)
- 3) 日本食品科学工学会, 食品分析研究会: "新・食品分析法 [II]", 光琳 (2006) p. 68
- 4) Toshikazu Yonemoto, Tomoko Nakano, Chisato Kawahara, Kaori Ishi-i, Takayuki Nakano, Hiroki Ando, De-Xing Hou and Makoto Fujii: *Food Sci. Technol. Res.*, 19(2), 287-293 (2013)

- 5) 安藤浩毅, 古川郁子, 神野好孝, 坂木剛, 上村芳三, 幡手泰雄: 鹿児島県工業技術センター報告書 **14**, 45-51 (2000)