総 説

超臨界流体抽出の食品への応用

小 林 猛

名古屋大学工学部化学工学科（名古屋千種区不老町）

Application of Supercritical Fluid Extraction for Food Processing

Takeshi KOBAYASHI

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University
(Furocho, Chikusa-ku, Nagoya)

1 はじめに

抽出操作では、最適な溶剤の選定が重要であり、次のような基準で選ばれることが多い。つまり、目的成分の溶解度が大きく、かつ選択的に抽出すること、原料との密度差が大きく、エマルション化しにくいこと、目的成分との沸点差が大きくて、共沸混合物を生じないこと、化学的に安定で、毒性や腐食性がないこと、蒸発潜熱や比熱が低く、粘度も低いこと、などである。超臨界流体抽出でも同じように最適な超臨界流体の選定が極めて重要である。

超臨界流体として現在までよく用いられてきた物質はエタン、エチレン、プロパン、亜酸化窒素、二酸化炭素等である。これらの物質の中で、二酸化炭素は 1) 臨界温度が 31.1°C、臨界圧力が 73 atm であり、比較的常温に近い臨界温度であるので、熱に不安定な物質等の抽出にも適用可能である、2) 不活性ガスであるため引火性、化学反応性がなく、また残存した場合にも人体に対して無害である、3) 安価で、純度の高いガスの入手が容易であったり、発酵プロセスで発生する場合にはそれを利用しうる、等々の長所があり、最もよく利用されている。食品工業において最も重要なことは「食品の安全性」であるので、超臨界流体抽出に用いられる溶剤としては二酸化炭素が最も適している。しかし、脂溶性物質の溶解度という点ではエタン、プロパンなどより劣る。この点を改善するために、被抽出物質と親和力の強い物質（エントレーナー）を二酸化炭素に添加することもある。エントレーナーとしては、エタノール、酢酸、水などが使われる。

食品素材から有機溶剤を用いて特定の物質を抽出する操作は広く行われ、ヘキサン、ジクロロメタン、メタノール、エチルアセテートなどが主として使用されてきた。しかし、目的成分のみが抽出されとは限らないので、精製工程が必要な場合が多く、また有機溶剤が残留

する可能性も問題となる。これに対して二酸化炭素による超臨界流体抽出の場合には、目的成分の他に別の成分も抽出されるとしても、数段の減圧分離によって異なった組成の抽出物の選択分離が可能である。また、溶剤である二酸化炭素の残留も全く問題にならない。

実際に食品の処理として考えられる対象としては、a) 香料、スパイスの処理、b) 特定成分（カフェインなど）の抽出、c) 脱臭、脱色などである。現在、実用段階の応用例としては、コーヒー豆の脱カフェイン及びホップ成分の抽出がある。また、パイロットプラントの段階の例としては、植物油の抽出、エタノールの濃縮、フレーバーの抽出、レシチンの精製、魚油成分の分画などがある。

以下、実際に検討されている食品分野での代表的な応用例について紹介する。

2 コーヒーの脱カフェイン

超臨界二酸化炭素を用いたプラントが西ドイツの HA G 社で 1978 年より稼動し、40 m³ の抽出槽 4 基で年間 20 万 t 処理されている。抽出は水を含有したグリーンコーヒー豆を用いて行われる。コーヒー豆が乾燥した状態で抽出すると、図-1 に示すようにカフェインよりも香り成分が先に抽出されてしまう。しかし、水が存在すると香り成分は抽出されず、カフェインがまず抽出される。したがって、水の存在はカフェインの選択的抽出のためには不可欠である¹⁾。図-2 は超臨界二酸化炭素中に

図-1 コーヒーの抽出成分

図-2 カフェインの分離方法

抽出されたカフェインを分離する方法を示す²⁾。a) はカフェインを含む超臨界二酸化炭素を 70~90°C の水で洗浄し、洗浄水へ移行したカフェインを脱ガス後、蒸留によって回収する方法である。90°C で 10 h の運転で全カフェインが水層へ移り、豆中のカフェイン含有量は原料中の 0.7~3% から 0.02% 以下に低減される。b) は活性炭を用いてカフェインを吸着分離する方法で、この場合には活性炭からカフェインを分離する操作が必要となる。c) は抽出器中に コーヒー豆と 活性炭粒子の混合物を入れてカフェインを除去する方法である。

なお、紅茶のカフェイン除去も同様に行われる。

3 ホップの抽出

ホップはビールに特有の爽快さ、苦味、香気を与える植物であり、その有効成分は揮発性油とソフトレジンと総称される物質である。雌のホップの花が成熟すると、葉の間や軸の周りにうろこ状のルプリン粒ができる。これには α 酸と β 酸 (これらを総称してソフトレジンという)、揮発性油、タンニン、樹脂成分が含まれている。ソフトレジンとは、ホップからエーテル抽出によって得られるものをさし、これがビール特有の苦味を出す重要な役割をはたしている。また、非極性溶剤に不溶な樹脂分はハードレジンと呼ばれ、ホップの収穫後時間が経つにつれてソフトレジンからハードレジンへと転換する。ホップエキ스는従来ジクロロメタンにより抽出されてきたが、抽出物はペースト状の暗緑色、黒緑色物質で、不純物も多く、脱溶媒の必要もある。

ホップの有効成分を抽出する方法として液体二酸化炭素を用いる方法と超臨界二酸化炭素を用いる方法が報告されている^{3), 4)}。最初にパイロットプラントでフィージビリティスタディがなされ、その有効性が確認されてか

図-3 液体二酸化炭素によるホップの抽出

表-1 ホップの分析例

組成	原料	抽残物	抽出液	抽出率	市販の抽出液
水分(%)	6.0	5.4	7.0		8.0
全レジン(%)	30.3	4.3	90.0	89.9	88.5
ソフトレジン(%)	26.6	1.3	84.8	96.5	82.0
α -酸(%)	12.6	0.2	41.2	98.9	39.5
β -酸(%)	14.0	1.1	43.6	94.4	42.5
ハードレジン(%)	3.7	3.0	5.2		6.5

ら 6.5 m³ の抽出槽をもつ本プラントが建設されて 1982 年 10 月から稼動し、年間処理量は 5,000 t の能力がある。

前処理として、ルプリン粒を破壊して二酸化炭素のような非極性溶剤が浸透しやすいにする必要がある。最初の実験で粗砕したのちペレット圧搾機によって押しせん断加工する。温度が上昇するのでクーラーを通して冷却し、二番目のミルでペレットを粉碎する。図-3 は液体二酸化炭素を用いる抽出装置のフローを示す。おのおのが 500~600 kg のホップを充てんできる大きさで、3 基は常に連結されており、7~10°C の温度で向流抽出される。

表-1 は分析結果である。抽出物の色はオリブグリーンであり、ソフトレジンの構成成分である α 酸は 99% 程度抽出され、ハードレジンとは 20% 程度しか抽出されない⁵⁾。また、農薬も抽出されない。芳香成分は抽出中に酸化を受けず、原料中と抽出物中で全く同じ状態であった。

4 植物油の抽出

種子からの植物油の抽出は圧搾法及び溶媒抽出法が実施されているが、前者は油脂の回収率、後者は使用する溶媒の回収に問題がある。液体二酸化炭素または超臨界二酸化炭素を用いる油脂の抽出が、ヘキサンを用いる溶媒抽出と比較しながら各種の植物種子について検討されている⁶⁾。なかでも、大豆からの食用油の抽出はその処理規模の大きさや抽出残分を大豆タンパクとして利用するという観点から注目を集めている。超臨界二酸化炭素抽出における大豆油の収率は、抽出圧力と温度、大豆の

図-4 大豆油の溶解度

600~1,000 atm に溶解度の極大値がある。

大豆油抽出における原料中の水分の影響については、コーヒー豆からのカフェインの抽出とは違って、水分があると大豆油は抽出されにくくなる⁷⁾。原料粒径も抽出速度に大きな影響を及ぼす⁷⁾。有機溶剤を用いて抽出する場合も、原料粒径が大きくなると抽出速度は低下することが知られているが、超臨界流体抽出の場合も同様の現象が認められ、原料を前もって圧偏粉碎する必要がある。

図-5 は小麦はい芽からの油の抽出結果の一例で⁸⁾、液体二酸化炭素を用いた方が低い圧力で抽出できた。ここで、抽出量はエーテルで 16 h ソックスレー抽出した時に得られる量を 100% として示している。また、赤ぬか

図-5 小麦はい芽油の抽出

表-2 ケイ酸カラムクロマトグラフィーによる小麦はい芽油の分画

抽出方法		クロロホルム 溶出画分 (mg/100 mg)	アセトン 溶出画分 (mg/100 mg)	メタノール 溶出画分 (mg/100 mg)	クロマトグラフィー後の回収率 (%)
クロロホルム-メタノール	65°C, 1.5 h	92.6	3.4	2.1	99.1
n-ヘキサン	ソックスレー, 16 h	95.4	1.2	微量	96.6
超臨界 CO ₂	20 MPa, 40°C, 2 h	98.7	微量	微量	98.7

表-3 小麦はい芽油の一般的性質の比較

抽出方法	けん化価 (mg)	ヨウ素価 (g)	リ ン (μg/g)	着色度 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ クロロホルム 1 cm, 430 nm	α-トコフェロール (μg/g)	β-トコフェロール (μg/g)
クロロホルム-メタノール	183	116	1,270	0.157	586	1,261
ヘキサン	182	127	639	6.166	1,628	1,122
超臨界 CO ₂	176	130	30	0.088	1,678	1,129

を試料として同様の実験を行ったが、小麦はい芽と比較して同一の抽出率を得るには、より高い抽出圧力または多くの二酸化炭素が必要であった。

抽出圧力 200 atm, 温度 40°C, 抽出時間 2 h の条件下で超臨界二酸化炭素により抽出した小麦はい芽油とクロロホルム-メタノール混液またはヘキサンによる抽出油の一般的性質とトコフェロール含量を比較した⁹⁾。表-2 はケイ酸カラムを用いた吸着クロマトグラフィーにより大まかな分画を行った結果を示している。クロロホルム溶出画分はすべての中性脂質とわずかの複合脂質を、アセトン溶出画分は大部分の糖脂質と少量のリン脂質を、メタノール溶出画分はほとんどのリン脂質と微量の糖脂質をそれぞれ含んでいることがわかっている。表-2 より超臨界二酸化炭素による抽出油は複合脂質をほとんど含んでいないことが明らかとなった。この結果は薄層クロマトグラフィーによっても確認した。

表-3 は、同様の方法で抽出した3種類のはい芽油について一般的な特性を比較した結果である。不飽和結合の含有割合を示すヨウ素価及びエステル型脂質の平均分子量の大きさの指標となるけん化価については、三者の間に大きな差は認められなかった。しかし、超臨界抽出油のリン含量はクロロホルム-メタノール混液抽出油、ヘキサン抽出油のそれと比較して、それぞれ約 1/40, 約 1/20 と低く、着色度も超臨界抽出油は低い値をしめた。このように、超臨界二酸化炭素による抽出法では、ヘキサンによる抽出法では必要であった脱ガム、脱色、脱臭工程が省略できる可能性が高い。また、超臨界抽出油にはヘキサン抽出油とほぼ同量の α- 及び β-トコフェロールが含まれていた。

月見草種子からの油の抽出も同様に行いうる。月見草種子油はリノール酸を多く含み、γ-リノレン酸も約 7% 含まれているので注目されている。種子を圧偏粉碎してから、ヘキサン抽出、超臨界二酸化炭素抽出(超臨界 CO₂)及び液化二酸化炭素抽出(液化 CO₂)を行った。

表-4 月見草抽出油の一般的性質の比較

抽出方法	液 化 CO ₂	超 臨 界 CO ₂	ヘキサン
リン脂質 (mg/100 g)	<10	<10	70.4
酸 価	4.24	5.83	1.24
ヨウ素価	155	154	153
けん化価	193	192	193
色 (R/r)	1.3/20.0	1.7/20.0	1.6/20.0
脂肪酸組成			
C _{16:0} (%)	6.45	6.53	6.57
C _{18:1} (%)	11.21	11.25	11.42
C _{18:2} (%)	74.50	74.52	74.22
C _{18:3} (%)	7.85	7.70	7.80

これらの抽出油の分析結果を表-4に示す⁹⁾。超臨界 CO₂ 抽出油と液化 CO₂ 抽出油とはほとんど同じで、ヘキサン抽出油と比較してリン脂質含量が低く、酸価が高かった。

辛子種子から油脂を除去して辛子として使用するためには、ヘキサンのような溶媒抽出は利用不可能で、現在は圧搾法によっている。しかし、油脂の除去率を高めようとすると辛子の品温が高くなり、辛味成分前駆体であるシニグリンをアリルイソチオシアネートに変換するミロシナーゼが失活しやすくなる。そこで、超臨界二酸化炭素で抽出した。ミロシナーゼ活性は全く低下せず、油脂も順調に抽出された¹⁰⁾。

このほかハトムギやベニバナから超臨界 CO₂ あるいは液化 CO₂ で良質な油が抽出されている。

5 エタノールの濃縮

固定化酵母によるバイオマスからのエタノール生産が注目されている。この場合、約 8~12 wt% のエタノール

表-5 エタノールの濃縮のためのエネルギー比較

	超 臨 界 抽 出 蒸 留 法				
	(1)	(2)	(3) シープ トレイ	(4) 充てん塔	(5) 充てん塔+ヒート ポンプ
エタノール原料 組成 (wt%) 製品	91	8.1 94	→ →	→ →	→ →
エネルギー (kcal/kg)	865	990	1,280	940	430

注) (1) 中試験に基づく ADL 社の試算

(2)~(5) 平衡データに基づく試算

図-6 ワインフレーバーの回収と白ワインへの添加

ル水溶液からどのようにしてエタノールを濃縮するかが極めて重要で、通常の蒸留法より超臨界二酸化炭素による抽出法の方が省エネルギー的に実施できるかが注目されている。表-5 はその試算の一例を示す¹¹⁾。この場合、エタノール濃縮液中のフーゼル油や各種のフレーバーの濃度が通常の蒸留法の場合と比較して、どのように変化するかも問題となる。

米国 Critical Fluid Systems 社のパイロットテストによると、エタノール濃度が 2~15 wt% の原料から 84~91 wt% の製品が得られているが、共沸組成 (95.6 wt%) は越えないようである。また、エタノールの分配係数が約 0.1 と小さいので、高い回収率を得るにはガス/原料比を 15 以上にする必要がある。

また、各種酒類からのフレーバーの抽出、各種酒類の低アルコール化なども興味ある応用例と考えられる。例えば、ワインを蒸留してブランデーやスピリットを生産する場合、蒸留でアルコールを分離する前にフレーバー成分を液体二酸化炭素を用いて回収することが検討されている¹²⁾。図-6 に示す工程で回収し、濃縮されたフレーバーはワインに添加され、フレーバーを強化したワインが調製されている。

6 脂肪酸エステルなどの分画・濃縮

イコサペンタエン酸 (EPA) が最近注目されており、これを比較的含有している魚油を分解して脂肪酸をエステル化し、脂肪酸エステル混合物の分画を行うことが研究されている。Eisenbach はホットフィンガー付きの抽出装置でたら油脂脂肪酸エチルエステルを 150 atm, 50°C, 分離圧 25 atm で 2 回分画操作した¹³⁾。C₂₀ エステルとして収率 79.8%, 純度 91.9%, EPA として収率 77%, 純度 48.2% となった。

新井らは直鎖脂肪酸エステルが尿素と包接化合物を作る性質を利用して、効率のよい分画が可能である事を示した¹⁴⁾。直鎖有機化合物が尿素と共存すると、尿素分子は図-7 に示すように約 5 Å の真直ぐな空洞を作り、この中に直鎖化合物を包み込んで結晶化して析出する。飽和脂肪酸の分子構造は直鎖状であるので尿素と包接しやすく、不飽和脂肪酸は尿素と包接しにくい。16 g のいわし油脂肪酸メチルエステルと 105 g の尿素を用いて、40°C, 100 atm で超臨界 CO₂ 抽出した結果を図-8 に示す。尿素を用いると、最後まで EPA が濃縮されているのがわかる。包接化合物は温度をあげてやる

図-7 尿素の結晶構造

図-8 尿素付加法を利用した C_{20} メチルエステル分離

と、尿素と直鎖脂肪酸エステルに分解するので、脂肪酸エステルを含む超臨界二酸化炭素と尿素微粉末を向流に接触させ、塔下部に温度こう配を付けた回収部を備えた装置によって不飽和脂肪酸を高収率、高濃度に分離しうる。この方法はドコサヘキサエン酸 (DHA) の濃縮にも応用しうる。

大豆レシチンの濃縮にも超臨界 CO_2 抽出は応用されている。上記したように超臨界 CO_2 は中性脂質は抽出するがリン脂質はほとんど抽出しない。したがって大豆油精製工程から得られるレシチンを含む画分を、脱水した後で超臨界 CO_2 抽出するとレシチンが濃縮される。

7 タバコの脱ニコチン

図-9 に示すプロセスが検討されている⁸⁾。まず最初に、通常の水分量 (10~13%) で香り成分を抽出し、つぎに水分含量を 25% 程度まであげてニコチンを抽出し、元の水分含量まで乾燥した後に抽出した香り成分に戻してやる。このような操作によって 95% 程度のニコチンが除去された⁸⁾。

小針ら¹⁹⁾は葉たばこの抽出について詳しく研究した。15°C での液体 CO_2 では、エキスの主成分であるニコチン、ネオフィタジエン、ソラネソールのうち、ニコチンの抽出率が低いことがわかった。超臨界 CO_2 では抽出温度の上昇に伴ってニコチンの抽出率が急増した。また、彼らはゆず、しそ、ジンジャーなど有香動植物を液

図-9 ニコチンの除去方法

体 CO_2 または超臨界 CO_2 で抽出し、抽出エキスの特徴についても研究している。

8 その他の関連分野への応用

超臨界流体処理は食品や医薬品原料の殺菌にも応用しうるので、加熱殺菌や薬剤殺菌が難しい場合の新しい殺菌法として注目される。この場合、水分含量の影響は大きく、表-6 に示すように、2~10% の水分含量では殺菌効果はあまり期待できない。これに対して 70~90% の水分含量の場合には細菌の内生胞子を除いて、微生物及びカビの分生胞子は死滅した¹⁶⁾。

超臨界流体中の反応も興味ある応用例である。Shimoshick は低級脂肪酸ナトリウム水溶液からの脂肪酸の分離例を報告している¹⁷⁾。ここで、二酸化炭素は抽出溶媒であり、かつ反応物質として作用している。また、超臨界二酸化炭素を酵素反応の媒体として利用することもできる。Randolph らは 0.1 vol% の水を含む超臨界 CO_2 中でアルカリホスファターゼにより *p*-ニトロフェノールが生成することを認めた¹⁸⁾。中村らもリパーゼによる

表-6 超臨界二酸化炭素処理における殺菌効果

微生物	生菌数割合 [一]	
	湿菌体*	乾燥菌体**
パン酵母	5.4×10^{-7}	0.50
<i>Escherichia coli</i>	7.2×10^{-6}	0.047
<i>Staphylococcus aureus</i>	1.5×10^{-5}	0.037
<i>Aspergillus niger</i> (conidia)	1.2×10^{-5}	0.88
<i>Bacillus subtilis</i> (endospore)	0.47	0.99
<i>Bacillus stearothermophilus</i> (endospore)	1.07	0.80

200 atm, 35°C, 2 h の処理条件

* 水分含量 70~90% ** 水分含量 2~10%

エステル交換反応を報告しており¹⁹⁾, 我々もコレステロールエステルやチオグルコシダーゼが超臨界 CO₂ 中で作用することを認めている²⁰⁾。

また, 我々は抗生物質精製プロセスの脱溶媒にも応用しうることを示した²¹⁾。超臨界流体を用いる分離技術は応用範囲の広い方法であり, 今後はさらに広い範囲に適用されるようになる。

(昭和 61 年 1 月 16 日受理)

文 献

- 1) 高橋和郎, 食品工業, 10 月下, 68 (1983)
- 2) K. Zosel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 702 (1978)
- 3) P. Hubert, O.G. Vitzthum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 710 (1978)
- 4) D.S. Gardner, *Chem. Ind. (London)*, **1982**, 402
- 5) J.P. Friedrich, E.H. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**, 223 (1984)
- 6) J.P. Friedrich, G.R. List, *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 193 (1982)
- 7) 安芸忠徳, フレグランスジャーナル, No. 67, 23 (1984)
- 8) T. Taniguchi, T. Tsuji, M. Shibata, T. Kobayashi, *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 2367 (1985)
- 9) 安芸忠徳, 化学工学協会関東支部講演会「食品・天然物の超臨界流体抽出」, 14 (1985)
- 10) 谷口正之, 野村隆治, 上平正道, 小林 猛, 木島 勲, 日本農芸化学会昭和 61 年度大会講演要旨集, 235 (1986)
- 11) 片岡義彦, ファインケミカル, 2 月 15 日, 3 (1984)
- 12) G. Brunner, S. Peter, *Separation Sci. and Technol.*, **17**, 199 (1982)
- 13) W. Eisenbach, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 882 (1984)
- 14) 新井邦夫, 化学工学協会関東支部講演会「食品・天然物の超臨界流体抽出」, 1 (1985)
- 15) 小針正夫, 米井祥男, 化学工学協会関東支部講演会「食品・天然物の超臨界流体抽出」, 28 (1985)
- 16) 谷口正之, 上平正道, 小林 猛, 日本農芸化学会昭和 60 年度大会講演要旨集, 621 (1985)
- 17) E.J. Simshick, *Chemtech*, **13**, 374 (1983)
- 18) T.W. Randolph, H.W. Blanch, J.M. Prausnitz, C.R. Wilke, *Biotech. Lett.*, **7**, 325 (1985)
- 19) 中村厚三, 矢野俊正, 化学工学協会関東支部講演会「食品・天然物の超臨界流体抽出」, 37 (1985)
- 20) 上平正道, 谷口正之, 野村隆治, 小林 猛, 日本農芸化学会昭和 61 年度大会講演要旨集, 385 (1986)
- 21) 谷口正之, 上平正道, 小林 猛, 安芸忠徳, 化学工学協会第 50 年会講演要旨集, 309 (1985)

「油化学」の英文名の変更について

従来, 会誌「油化学」の英文名は「YUKAGAKU」でしたが Vol. 35, No. 2 より「JOURNAL OF THE JAPAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (YUKAGAKU)」に変更いたしました。なお, 略号は「J. Jpn. Oil Chem. Soc.」となります。