

特集 食に貢献する化学工学Ⅱ～おいしさ・安全・健康～

特集「食に貢献する化学工学」の第二弾をお届けします。食品の機能や品質を向上させ、安全性を確保する加工技術や評価法に関する話題を紹介し、前号の特集記事と併せて、食品研究ならびに食品産業における化学工学の役割や今後の可能性についてお伝えできれば幸いです。「食」に関する記事を味わっていただけたら、読後の“食レポ”を学会ホームページの「化学工学」誌読者アンケートにお寄せください！
(編集担当：市川創作)†

超臨界流体の食品・飲料への応用

後藤 元信・本田 真己・根路銘 葉月・福里 隆一

1. はじめに

超臨界二酸化炭素による抽出は1970年代にコーヒー豆の脱カフェインの工業的利用が始まって以来、ホップエキスの抽出を始め、食品・飲料の分野で実用化されてきた。抽出の他にも微粒化技術が食品に応用されている。本稿では食品への応用の概要を述べた後、機能性成分として重要なカロテノイドについて異性化の抽出や微粒化への影響の検討結果と日本で最近注目されているコーヒーの脱カフェイン技術について概説する。



Application of Supercritical Fluid to Food and Beverage
Motonobu GOTO (正会員)
1984年 名古屋大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程 工学博士
現在 名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻 教授
連絡先：〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
E-mail goto.motonobu@material.nagoya-u.ac.jp



Masaki HONDA
2016年 滋賀県立大学工学研究科先端工学専攻 博士(工学)
現在 名城大学理工学部 助教
連絡先：〒468-8502 愛知県名古屋市天白区塩釜口1-501
E-mail honda@meijo-u.ac.jp

2. 超臨界流体の特性

二酸化炭素は臨界温度31.1℃、臨界圧力7.4 MPaであり、水はそれぞれ374.2℃と22.1 MPaである。超臨界二酸化炭素は無極性に近い溶媒であり、高分子量の分子や極性の高い分子は超臨界二酸化炭素への溶解度は低いため、溶質と超臨界流体の分子間相互作用を増加させる物質であるエタノールや水などのエントレナーを添加することもある。超臨界二酸化炭素中に水が存在する場合、水への二酸化炭素の溶解度は比較的低温では圧力とともに増加し、二酸化炭素の溶解により炭酸が生成し、水のpHが3程度まで下がる。一方、二酸化炭素への水の溶解度は圧力上昇とともに



Hazuki NEROME
2015年 名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻 博士課程後期課程 博士(工学)
現在 超臨界技術センター(株) 研究員
連絡先：〒511-0838 三重県桑名市大字和泉字ハノ割391-3
E-mail nerome@sctc.co.jp



Ryuichi FUKUZATO
1971年 鹿児島大学 工学博士(東北大学)
現在 超臨界技術センター(株) 取締役、エスシーエフテクノリンク 代表
連絡先：〒511-0838 三重県桑名市大字和泉字ハノ割391-3
E-mail fukuzato@arion.ocn.ne.jp

2018年4月20日受理

† Ichikawa, S. 平成29、30年度化工誌編集委員(7号特集主査) 筑波大学生命環境系

減少したあと、増加し 20 MPa 以上ではほぼ一定 (2.9×10^{-3} g-H₂O/g-CO₂) となる。

水の比誘電率を有機溶媒と比較すると、常温常圧の水の比誘電率は約 80 であるため、極性が高く、極性の低い有機物質は溶解しにくい、高温高压での液体の水は 2～30 程度の比誘電率となり、有機溶媒の比誘電率の値に相当するため、有機物質が溶解する。そのため、亜臨界状態の水は有機物質の溶解に対して有機溶媒に匹敵する溶解性を有し、その溶解性は温度によりコントロールできる。

食品関連への応用の溶媒としては超臨界二酸化炭素、液体二酸化炭素を始め亜臨界水、あるいは高压の二酸化炭素と水の混合系も利用されている^{1,2)}。

亜臨界水も植物からの精油の抽出に利用されており、150℃ 程度ではテルペン類に比べ含酸素化合物が選択的に抽出される。亜臨界水による抽出過程で反応が関与する場合もある。200℃ 以上の高温ではセルロースやトリアシルグリセロールの加水分解が起こる。反応による部分的な低分子化を利用した高分子成分の可溶性・抽出を利用することも可能であり、高分子の低分子化による鹿角霊芝や大麦からの β グルカンの抽出や柑橘果皮からのペクチンの抽出と分子量の制御が可能である¹⁾。

3. 食品関連分野への応用

固体からの抽出の分野では、コーヒー生豆からの脱カフェインプロセスがドイツで 1978 年に実用化されて以来、コーヒーや紅茶からのカフェイン抽出プラントが欧米で建設されてきている。もう一つの主要な実用化プロセスとしてビール製造のためのホップエキスの抽出があり、欧米を中心に大型プラントが存在している。

近年は中国、韓国、台湾を中心に東アジアでの実用化プラントの建設が急速に進んでいる。中国では漢方医薬を対象に工業化開発が進んでおり、韓国ではゴマ油の抽出が大規模におこなわれている。我が国では多品種対応型の中規模プラントがスパイス、香料、色素などの抽出を対象に稼働している。

抽出物が目的ではなく、不要物を除去した抽出残渣が目的となる場合もある。例えば、台湾における米からの農薬除去 (90 t/day) やスペインやフランスにおけるワインボトルのためのコルクからの不要成分の除去 (18 m³ × 3 塔) などは非常に大きい抽出設備で処理されている。これは天然のコルクに含まれているトリクロロアニソールがワインの質を低下させることを防ぐために超臨界二酸化炭素で除去するものである。

一方、液体混合物を原料とする分離では、魚油などの水産脂質中に含まれる n-3 系不飽和脂肪酸であるエイコサペ

ンタエン酸 (EPA) とドコサヘキサエン酸 (DHA) の精製については古くから検討されてきている。ビタミン E であるトコフェロールは大豆油の脱臭残渣などから製造されており、向流抽出塔を用いる超臨界二酸化炭素抽出プロセスによりトコフェロールの精製が可能で、中国で実用化された。

柑橘類の果皮の圧搾により得られるシトラスオイルはテルペン類と含酸素化合物 (アロマ成分)、色素などからなっており、柑橘系香料の生産においてはテルペン類を除去し、含酸素化合物を濃縮する工程 (脱テルペン) が必要となる。従来法の水蒸気蒸留、減圧蒸留、溶媒抽出に代わる方法として超臨界二酸化炭素抽出が適用されてきている。

4. カロテノイドの抽出ならびに微粒子化：シス異性化前処理による効率

自然界に広く存在するカロテノイド類は、強力な抗酸化作用を有し、カラーバリエーションが多様であることから、健康食品や化粧品、色素など幅広い用途で利用されている。世界のカロテノイド市場は堅調に拡大しており、2016 年から 2021 年までの CAGR (複合年間成長率) は 3.78% と予測されている。近年、超臨界二酸化炭素のカロテノイドの加工 (抽出、精製、微粒子化など) への応用が注目を浴びている。しかし、カロテノイドは超臨界二酸化炭素への溶解度が極めて低いため、抽出などの加工効率の低さが課題である。また、超臨界二酸化炭素を用いた代表的な微粒子化方法として超臨界貧溶媒 (SAS : Supercritical Anti-Solvent) 法や急速膨張 (RESS : Rapid Expansion of Supercritical Solution) 法が挙げられるが、カロテノイドの超臨界二酸化炭素への溶解度の低さや高い結晶性に起因し、微粒子化効率が低く、人体への吸収性が高まるとされるナノレベルの粒子を得ることは非常に困難である。筆者らは、上記課題を解決する手段として、シス異性化によるカロテノイド物性変化に着目した。一般に、カロテノイドは分子内に多くの共役二重結合をもち、植物中ではそれらの二重結合が全てトランス体のオールトランス型として存在する。オールトランス型カロテノイドは有機溶剤等への溶解度が低く、高い結晶性を有する。一方で、カロテノイドはシス異性化することで超臨界二酸化炭素を含む溶剤への溶解度が向上し、結晶性が低下する³⁾。これらの性質を利用することで、超臨界二酸化炭素を用いたカロテノイドの抽出ならびに微細化効率の向上を試みた。

まず、超臨界二酸化炭素を用いてガック (*Momordica cochinchinensis* Spreng.) の果皮からリコピンの抽出をおこなった例を紹介する⁴⁾。ガックはベトナムを中心とする東南アジアで食されている伝統的なフルーツである。ガックの果皮はリコピンを豊富に含んでおり、その濃度はトマトの約 8 倍と言われている。ガック果皮に含まれるリコピンのシス体

含有率はトマトなど他の植物と同様に10%未満であった。しかし、筆者らはマイクロ波処理を施すと、シス体含有率を約60%まで向上できることを見出した。このマイクロ波処理を施したガック果皮から50℃、30 MPaの条件で超臨界二酸化炭素抽出をおこなったところ、リコピン濃度1366 mg/100 gの抽出物が得られた。一方でマイクロ波処理をしていないガック果皮から得られた超臨界二酸化炭素抽出物におけるリコピン濃度は、僅か161 mg/100 gであった。また、マイクロ波処理したガックの抽出残渣には多量のトランス型リコピンが残存しており、抽出物中のリコピンは90%以上がシス型であった。これらの結果は、シス型リコピンはトランス型より超臨界二酸化炭素に溶解しやすいため、ガック果皮から優先的に抽出されたことを示している。また、多くの研究では、シス型カロテノイドはトランス型よりも体内吸収性や抗酸化作用、抗がん作用が優れていることを報告している。よって、カロテノイド抽出前の抽出原料へのシス異性化処理は、抽出効率を改善するだけでなく、抽出物の高付加価値化にもつながると考えられる。なお、筆者らはトマトにおいても超臨界二酸化炭素抽出前にリコピンのシス異性化処理をおこなうと、その抽出効率が飛躍的に改善することを報告している⁵⁾。

続いて、同軸二重ノズル噴射型超臨界二酸化炭素貧溶媒 (SEDS: Solution-Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids) 法によるリコピンの微粒子化の例を紹介する⁶⁾。SEDS法は貧溶媒である超臨界二酸化炭素と微粒子化したい物質を溶解した溶液を、同軸ノズルを通じて粒子形成管に同時に導入して粒子を晶析させる方法である。40℃、10 MPaの条件でオールトランス型リコピンをSEDS法により微粒子化処理したところ、平均粒子径3.6 μm の粒子が得られた。一方で、オールトランス型リコピンを熱異性化処理して得られたシス型リコピン(シス体含有率: 97.8%)を微粒子化処理したところ、平均粒子径は75 nmであった。よって、SEDS法による微粒子化処理前にシス異性化処理をおこなうことで、効率的に微粒子化処理をおこなうことができ、ナノレベルのリコピン微粒子を得られることを見出した(図1)。筆者らはリコピンのみならず、他の代表的なカロテノイドである β -カロテンやアスタキサンチンにおいても、シス異性化することで溶媒への溶解度が向上し、結晶性が低下することを確認している。よって、シス異性化前処理による超臨界二酸化炭素を用いた抽出および微粒子化の効率化は全てのカロテノイドにおいて適用可能と考えられる。

今日まで超臨界二酸化炭素を用いたカロテノイド加工技術の開発および素材化に関する研究が多くおこなわれてきたが、ほとんどがオールトランス型を対象に検討されてきた。しかし、上記の通りトランス型カロテノイドの超臨界二酸化炭素を用いた加工効率の低さのためか、その実用例

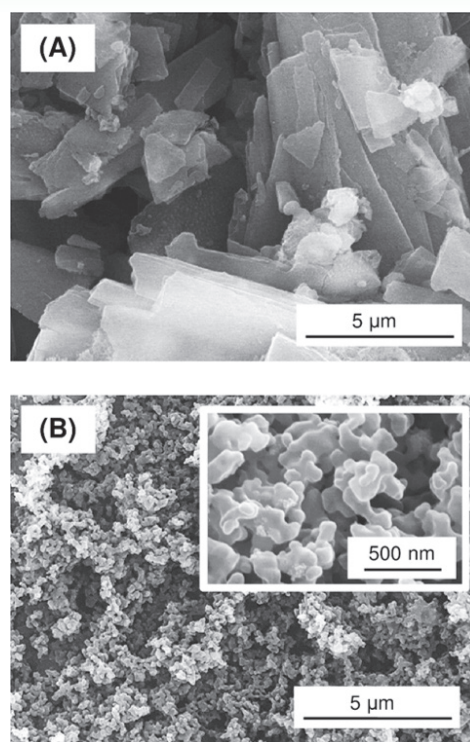


図1 トランス体リコピンから得られた微粒子(A)とシス体リコピンから得られた微粒子(B)

は僅かであり、上市しているカロテノイド素材や製品は非常に高価である。本稿で示したシス異性化によるカロテノイド物性変化の加工への応用は、そのブレイクスルーになると考えられる。すなわち、製造コストを大幅に低減し、より安価なカロテノイド素材や製品を手に入れられることを実現できる大きな可能性を有する。

5. コーヒーの脱カフェイン

名大発ベンチャーである超臨界技術センターはコーヒーの脱カフェインを対象に、前処理～超臨界抽出(脱カフェイン)～後処理の統合プロセスを完成させ、我が国初のデカフェ事業を可能とした。製品はスペシャリティーコーヒーに特化し、商社等との連携によって事業拡大を目指している。

5.1 カフェインとは

カフェインは、覚醒作用、強心作用、脂肪燃焼作用、利尿作用など、様々な効果を有するため、医薬品や栄養ドリンクにも広く使用されている。一方、副作用として不眠やめまい、血圧や心拍数の上昇、妊娠中では胎児の発育阻害の恐れがあり、大量摂取は身体に負担が大きいことから、下記人々を中心にデカフェコーヒーに対するニーズが高まっている。

- ・カフェイン摂取を制限されている人：血圧を高める作用
- ・妊娠中、授乳中の人：胎児、乳児の発育阻害
- ・質の良い睡眠を求める人：神経覚醒作用、利尿作用
- ・長時間移動や登山をする人：利尿作用
- ・ヨガやピラティスをする人：リラクゼーションを妨げる

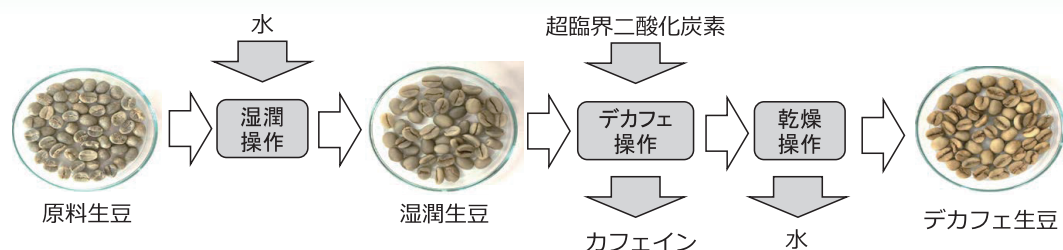


図2 デカフェ処理工程(超臨界二酸化炭素抽出法)

5.2 デカフェコーヒーの国内市場

日本にはデカフェコーヒーを製造する設備が無く、海外からの輸入品が100%を占めており、その輸入量は年々増加している。しかしながら、日本に届くまでの輸送期間中に豆の劣化や風味の低下が起こることも知られており、スペシャルティコーヒーとして認められているデカフェコーヒーは殆どなく、高品質なデカフェコーヒーの国内製造が期待されている。

5.3 カフェイン除去技術

ヨーロッパでは数十年前にカフェイン中毒が深刻な社会問題になり、それに対応すべく、各種カフェイン除去技術が開発されてきた。カフェイン除去技術は有機溶媒抽出法、ウォータープロセス、二酸化炭素抽出法に大別される。

溶媒抽出法：有機溶媒として塩化メチレンや酢酸エチルなどを用いて、カフェインを除去する方法であり、処理費が安価なため海外のデカフェ品の約80%を占めているが、日本ではこれらの有機溶媒の使用は禁止されている。

ウォータープロセス：スイスウォータープロセスとマウンテンウォータープロセスが代表的なものであり、カフェイン以外のコーヒーエキス（有機成分）が溶解した飽和水をを用いて、カフェインのみを除去する。

二酸化炭素抽出法：液体二酸化炭素抽出法と超臨界二酸化炭素抽出法とがあり、前者は6 MPa/25℃程度の二酸化炭素を使ってカフェインを除去する。超臨界二酸化炭素に比べて低温低压で処理ができるが、処理時間が長い（約1週間）。後者は7 MPa/30℃以上の条件でデカフェ処理がなされる。高压装置のためコストが高くなるが、液体二酸化炭素に比べ、短時間で処理することができる（半日程度）。

5.4 デカフェ処理技術(超臨界二酸化炭素抽出法)

コーヒー豆は生豆の状態では高压の水と二酸化炭素を用いてカフェインが除去され、カフェインが除かれたデカフェ豆を焙煎することで、デカフェコーヒーが誕生する。具体的にはコーヒー生豆に水を含浸させたのち、超臨界二酸化炭素を用いてカフェインを選択的に除去する。そののち、乾燥操作により含浸させた水を除いてデカフェ生豆が回収される。現在実用化されている殆どの方法では除去されたカフェインは活性炭フィルターや化学品などによって回収されているが、超臨界技術センターでは、水のみを使用したプロセスを開発した(図2, 3)。



図3 超臨界二酸化炭素抽出パイロット装置(30 L)

5.5 事業化展望

国内で初めての超臨界二酸化炭素によるデカフェ実用化技術は、海外品とは異なる操作によってトータルプロセスが構築され、品質・鮮度を維持したデカフェコーヒーの提供が可能となっている。現在、2019年実用化に向けた計画が具体化されており、下記特徴によって海外品との差別化が図られている。

- ・数100 kg程度の少ロットサイズ（～数トン）対応による丁寧な加工（風味等の品質確保）：海外品の最少ロットサイズは5～9トン
- ・国内加工であることによる鮮度、トレーサビリティの確保

6. おわりに

超臨界流体の適応事例のほとんどは食品・飲料関係であり、とくにアジア諸国での実用化の進展が目覚ましい。超臨界二酸化炭素だけでなく亜臨界水や両者の複合プロセスにより対象範囲も増えてきている。環境と人体への安全のためのグリーン溶媒としての超臨界流体が見直されてきていることに加え、二酸化炭素と水のみを用いる分離プロセスは有機溶媒を使わないために今後拡大すると予測できるハラル食品への対応も可能であり、今後の進展が期待される。

参考文献

- 1) 後藤元信編著：躍進する超臨界流体技術，コロナ社(2014)
- 2) 福里隆一，後藤元信：実用超臨界流体技術，分離技術会(2012)
- 3) Murakami et al. : *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **491**(2), 47-58(2017)
- 4) Honda et al. : *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **120**(2), 1700293(1-8)(2018)
- 5) Honda et al. : *LWT-Food Sci. Technol.*, **86**, 69-75(2017)
- 6) Kodama et al. : *J. Supercrit. Fluids*, **133**(1), 291-296(2018)