

◇◇◇ 解説記事 ◇◇◇

超臨界流体の食品・飲料への応用

後藤元信^{1,†}, 本田真己², 根路銘葉月³, 田中雅裕³, 福里隆一³

¹名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻, ²名城大学理工学部, ³超臨界技術センター(株)

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。

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るため、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ーナ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とともに減少したあと、増加し 20 MPa 以上ではほぼ一定 ($2.9 \times 10^{-3} \text{ g-H}_2\text{O/g-CO}_2$) 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1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

著者略歴

後藤元信 (Motonobu GOTO)

1984 年 名古屋大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程修了 工学博士

現在 名古屋大学大学院工学研究科 教授

本田真己 (Masaki HONDA)

2016 年 滋賀県立大学工学研究科先端工学専攻博士課程修了 博士 (工学)

現在 名城大学理工学部 助教

根路銘葉月 (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修了 博士 (工学)

現在 超臨界技術センター株式会社 研究員

田中雅裕 (Masahiro TANAKA)

2010 年 熊本大学大学院自然科学研究科複合新領域科学専攻博士課程修了 博士 (工学)

現在 超臨界技術センター株式会社 取締役

福里隆一 (Ryuichi FUKUZATO)

1971 年 鹿児島大学工学部応用化学科卒業 工学博士 (東北大学)

現在 超臨界技術センター株式会社 取締役

1 〒464-8603 愛知県名古屋市中区不老町

2 〒468-8502 愛知県名古屋市中区天白区塩釜口 1-501

3 〒511-0838 三重県桑名市大字和泉字ハノ割 391-3

† E-mail: goto.motonobu@material.nagoya-u.ac.jp

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行われている。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テーマである。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、香料など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（図 1）。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行った例を紹介する [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 倍といわれている。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行ったところ、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

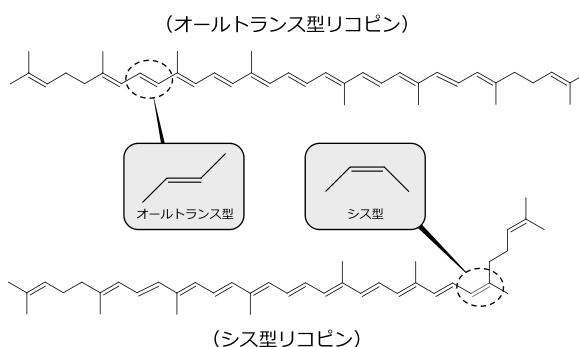


図1 オールトランス型リコピンとシス型リコピンの化学構造

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行うと、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導入して粒子を晶析させる方法である (図 2)。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行うことで、効率的に微粒子化処理を行うことができ、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 2)。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行われてきたが、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。本報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、わが国初のデカフェ事業を可能とした。製品はスペシャルティコーヒーに特化し、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ため、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

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なく、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

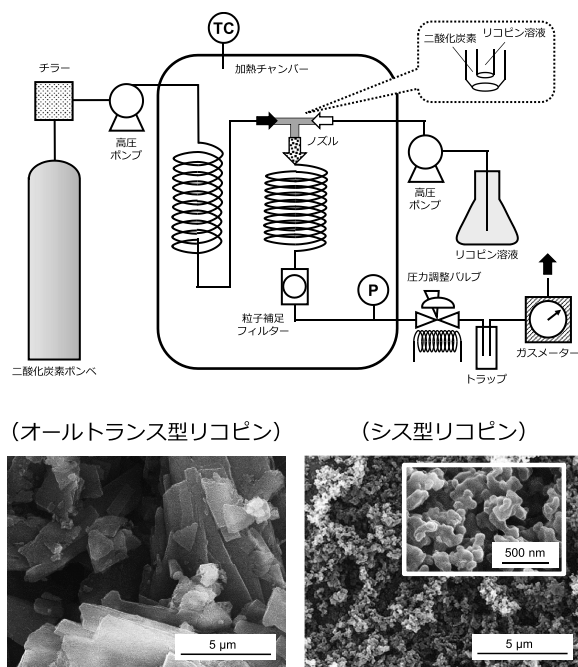


図 2 同軸二重ノズル噴射型超臨界二酸化炭素貧溶媒 (SEDS) 法の装置構成ならびにオールトランスリコピンから得られた微粒子とシス型リコピンから得られた微粒子

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圧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3,4）。

5.5 事業化展望

国内初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。2016年ラボスケールでのデカフェプロセス技術開発が開始され、種々の処理条件の確立後、パイロットプラント（図4）での試作品製造および市場評価を経て、2019年に三重県桑名市にデ



図4 超臨界二酸化炭素抽出パイロット装置（30L）

カフェ生産工場が立ち上がった。2020年に本格稼働を実現し、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など、海外品との差別化が図られている。デカフェコーヒーについては自社製品ドリップバッグ「DECACO」の販売を<http://www.decaco.jp>にて開始した（図5）。

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



図5 デカフェコーヒードリップバッグ「DECACO」（<http://www.decaco.jp>にて入手可能）

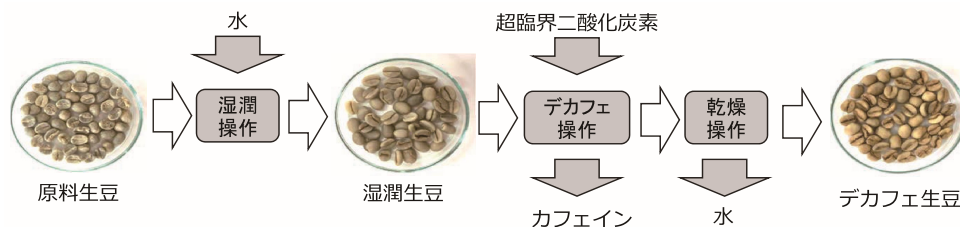


図3 デカフェ処理工程（超臨界二酸化炭素抽出法）

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。

References

- 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) K. Murakami, M. Honda, R. Takemura, T. Fukaya, M. Kubota, Wahyudiono, H. Kanda, M. Goto; The thermal Z-isomerization-induced change in solubility and physical properties of (all-E)-lycopene. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **491**, 317-322 (2017).
- 4) M. Honda, Y. Watanabe, K. Murakami, N. N. Hoang, Wahyudiono, H. Kanda, M. Goto; Enhanced lycopene extraction from gac (*Momordica cochinchinensis* Spreng.) by the Z - isomerization induced with microwave irradiation pre - treatment. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **120**, 1700293 (2018).
- 5) M. Honda, Y. Watanabe, K. Murakami, R. Takemura, T. Fukaya, Wahyudiono, H. Kanda, M. Goto; Thermal isomerization pre-treatment to improve lycopene extraction from tomato pulp. *LWT-Food Sci. Technol.*, **86**, 69-75 (2017).
- 6) T. Kodama, M. Honda, R. Takemura, T. Fukaya, C. Uemori, Wahyudiono, H. Kanda, M. Goto; Effect of the Z-isomer content on nanoparticle production of lycopene using solution-enhanced dispersion by supercritical fluids (SEDS). *J. Supercrit. Fluids*, **133**, 291-296 (2018).