

特集

新しい食品加工技術である連続式亜臨界水抽出法はどのような食品に応用できるか

衛藤 英男 静岡大学名誉教授

はじめに

日本を含め多くの国でも人口減少に伴い、食品の需要が減ってきている。そこで、食品に高付加価値をつけた食品開発が急務となっている。戦後の食品の技術としては、エクストルーダ加工技術、凍結濃縮技術、超高压技術を用いた高付加価値製品開発などが行われてきた。その中で、エクストルーダ加工は、押出成形機の種類で、加熱、混練、混合、破碎、剪断、加圧、成型、膨化、乾燥などを一台で行われる。大砲の砲身の中になせん状のスクリュウが組み込まれたようなものである。各種スナック菓子（カールなど）やペットフード、魚のえさなどに使用されており、食べやすく油で揚げていないため健康にもよいので、各種食品に利用されている。また、凍結濃縮法は製造のエネルギーコストを下げ、熱による変性のない加工法である。超高压技術も熱を用いない加工法である。最近では、著者らは新加工法として注目されている亜臨界水抽出法を食品加工に利用できないかを検討しており、これらの結果を含め今後の展望について考えてみた。

亜臨界水抽出技術とは

一般に食品の有用成分の抽出には熱水が使用されており、その他の方法として、超臨界水抽出法がある。この抽出法は従来できなかった低極性物質をすばやく抽出することが可能である。しかし、超臨界状態を誘起するための条件は過酷で

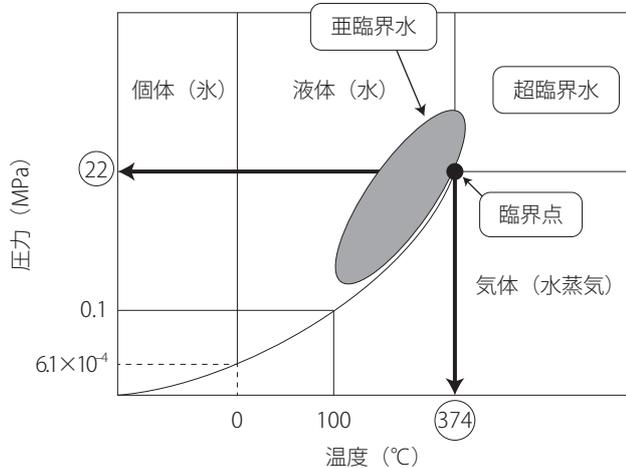


図1：水の状態図

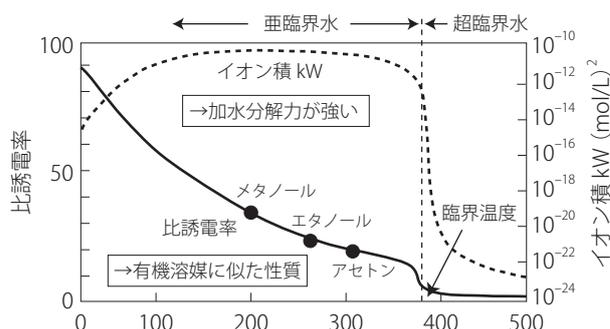


図2：水の温度による比誘電率とイオン積の変化

あり、また反応性に富むために反応容器として使える材料も合金など限られている。しかし、もう少し条件の緩和な亜臨界水やさらに低い高温高压の水を用いる研究が近年活発に行われるようになってきている。(Kruse et al., 2007; Basile et al., 1998) 水の状態図を図1に示した。水は、374度、22メガパスカル (MPa) で臨界点に達し、これより高い温度および圧力の領域にある水を超臨界水と呼び、この領域よりも温度・圧力の低い領域の水を亜臨界水と呼ぶ。水の特徴は図2のとおりである。温度を変化させることで、その誘電率が変化する。常温で、約78であるが、200度では約36となり、250度では約27となる。メタノールは33、エタノールは22である。従って、水に溶けない比較的極性の低い化合物の抽出も可能となる。また、イオン積が変化することで亜臨界水中の化合物は加水分解を受ける。以上のことから、温度の変化だけで、加水分解反応から熱分解までの反応場が提供できる。

こうした特性を利用した方法の1つとして、廃棄物の再資源化が研究されてきた。

亜臨界水抽出技術の利用について

亜臨界水抽出法の利用研究は、大阪府立大学工学部の吉田弘之教授のCOE研究が大きなプロジェクトとして2002年スタートした。この研究の中心は廃棄物の有効利用、安全物質への変換であった。この成果は、成書としてまとめられている。(吉田, 2007) これらの成果の実用化は、反応物が廃棄物であり、変換後の製品が廉価であることから、設備投資費の回収が難しく、収入も少ない。そのため、公的機関や国から

の援助がなければ実用化は難しい。また、亜臨界水は触媒および抽出剤としての食品加工に利用できる。しかし、分解反応などを併発し、温度によってはメイラード反応なども起こる。利用にあたっては、この点に留意する必要がある。さらに、高温高压の操作があるので、装置のコストやエネルギーコストがかかる。そのためには、高付加価値製品の創出が必要である。(Yoshida et al., 1999; 植田・近藤, 2005; 衛藤, 2013)

亜臨界水抽出装置について

食品企業などで生産に使える亜臨界水抽出装置は、市販されていない。ただ、バッチ式の亜臨界水抽出装置や超臨界水試験装置などは、得ることができる。そのため、論文の多くは試験装置を用いている。(図3、図4) (Kulkarni et al., 2008b; Etoh et al., 2012) しかし、製品の製造には、バッチ式ではなく連続式の機器が必要となる。初期の研究では、連続式の大型機が開発されてきた。しかし、これらは大量の試料が必要であり、また、細かい条件をうるのが難しく、PCBなどの産業廃棄物の安全な物質への変換や食品廃棄物や廃棄木



図3：バッチ式亜臨界水抽出装置 (アクアイリュージョンSG：東西化学産業株式会社製)

注：容量／500 mL、温度／350度まで可能、圧力／窒素ポンプによる。

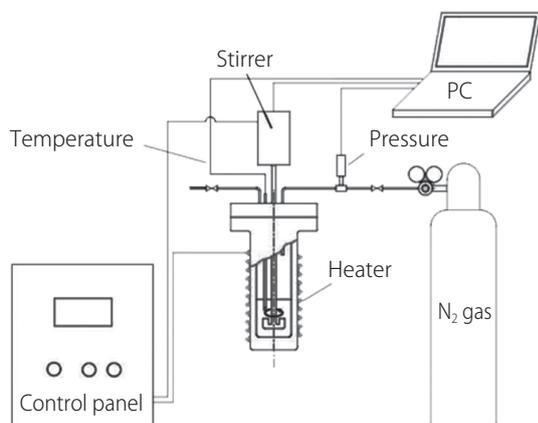


図4：バッチ式亜臨界水抽出装置のモデル図



図5：連続式亜臨界水抽出装置

注：被処理原料／液状・スラリー状、可能形態：微粉末、処理量／120 L/h、処理温度／～180度、圧力処理／0.1～3.0 MPa、外形寸法／W2800 x D1350 x H2100

材などの処理による液化などに使用できた。著者らは、静岡県の新産業集積クラスターコンソーシアム事業化推進助成金を受け、日研フード株式会社および東西化学工業株式会社と共同で食品加工に使用可能な試験機の開発を進めた。その結果、図5、6のような仕組みの装置を作成した。この装置は、連続的に抽出が可能であり、しかも、バッチ式と異なり温度の上昇や冷却による副反応がなく、短い反応時間で処理できるため高品質の製品の製造が可能であることも分かった。

食品工業への利用の可能性

溶媒が水で、圧力と温度をかけることができるので、どんな食品にも利用可能と考えられる。一つは、分解反応などを併発し、温度によってはメイラード反応なども起こるので、それを利用した食品加工として、稲わら・もみ殻のセルロースを加水分解し、バイオエタノール発酵に利用した研究(植田・近藤, 2005)や魚の残渣からペプチドやアミノ酸を抽出する研究などがある。(吉田, 2007) 著者らは、ほうじ茶、麦茶、コーヒー、チョコレートなど焙煎によってできる加工食品へ適用できると考え、次の3つの食品の加工について検討した。

・ 緑茶抽出残渣のほうじ茶様エキスの製造

緑茶葉の熱水抽出物の残渣はまだ多くの有用成分が含まれている。その利用の可能性を知るため、残渣の亜臨界水抽出を行った。圧力3 MPa、温度140度、3分の条件で美味しいほうじ茶様のエキスが得られた。このエキスは、酸化活性が強くなったため、そこに含まれている成分を分析した結果、糖から熱で変化した5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド(HMF)、(+)カテキン、(-)エピカテキンが得られ、これらがその理由であることも分かった。さらに、アミノ酸の中でグルタミン、セリン、アルギニンおよびテアニンが含まれていて、美味しいエキスになった。(Etoh et al., 2010)

・ 大麦の麦茶様エキスの製造

大麦の水溶液を、圧力3 MPa、温度205度、3分の条件で亜臨界水抽出を行うことで、一番麦茶に近い美味しいエキ

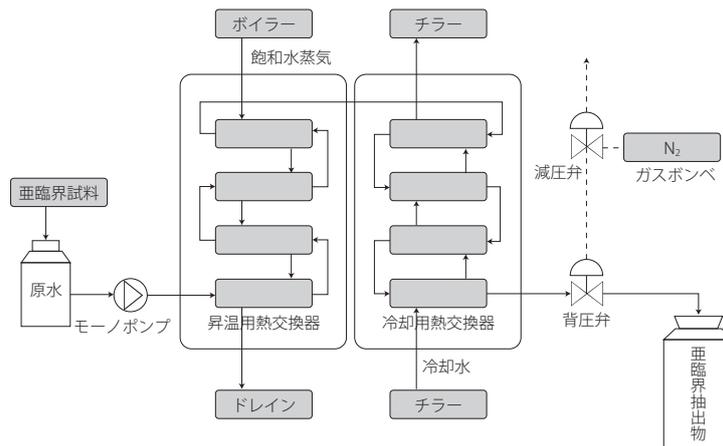


図6：連続式亜臨界水抽出装置のモデル図

スを得られた。この場合も、抗酸化力が非常に強くなった。その原因は、糖の亜臨界水抽出によって生成したHMFであることが分かった。さらに、アミノ酸のアスパラギン、グルタミン、アラニンおよびイソロイシンが主に増加した。(Kulkarni et al., 2008a)

- 生コーヒー豆のコーヒーエキスの製造
生コーヒー豆の圧力3 MPa、温度200度、3分の抽出が一番コーヒーらしいエキスとなった。その乾燥物量は熱水抽出の2倍以上となり、たんぱく質、総アミノ酸、グルコース、全糖、クロロゲン酸類、桂皮酸類、カフェイン、トリゴネリンおよびメラノイジンも多く抽出され、抗酸化活性も高く、機機能が期待されるエキスが製造できた。(横田他, 2014)

次に、亜臨界水は触媒および抽出剤としての食品加工に利用できることを利用し、著者らは、緑茶の苦渋味の改善ができないか、烏龍茶や紅茶の品質を高めることができないかを考え実験した。

- 緑茶、烏龍茶および紅茶の高品質化
緑茶（乾燥）を圧力3 MPa、温度130度、3分の亜臨界水条件で抽出した抽出液は、高濃度カテキン含有でありながら、苦渋味が抑制された緑茶エキスであった。その要因としては、水溶性ペクチンおよび糖の増加による苦渋味のマスクング効果であることが明らかになった。また、熱水抽出より有用成分（アスコルビン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、ケルセチン、サポニンや水溶性食物繊維）が高濃度で抽出されたことから、機機能が増したと考えられる。さらに、この研究からテアニンが環化し、環状テアニンになることが確認された。また、環状テアニンが緑茶中に含まれ、玉露や碾茶に多いことも判明した。亜臨界水抽出は緑茶らしい香気、水色を示し、苦渋味抑制だけでなく、付加価値の高い抽出エキスの製造が可能であることが分かった。(Miyashita et al., 2013; 2014; 宮下他, 2015)
烏龍茶も、熱水抽出より抽出量、たんぱく質、総アミノ酸、グルコース、ガラクトース、マンノース含量が高く、特に香気成分のリナロール、ゲラニオールおよびヘキサナール

量は、顕著に上昇した。これは、烏龍茶中のテルペン配糖体が加水分解によって生成したものと考えられる。さらに、脳波の測定により、リラックス効果も確認できた。(吳他, 2015)

紅茶は、重要な香気成分の抽出量が増加した。中でも、紅茶の香りに重要なテルペンのリナロールが増加し、美味しい抽出物となることが分かった。

まとめと展望

亜臨界水抽出の食品加工の可能性について説明してきた。企業で使用するためには、使いやすく、いろんな食品に適用する必要があるため、小型の連続式亜臨界水抽出機をそろえることが良いと考えられる。また、設備の償還のためには高付加価値食品の創生が必要で、単なる抽出機としての利用ではなく、濃縮エキスや乾燥して粉末とするなどして、機機能を有する製品としての製造が必要と思われる。機機能が注目されている食品中のポリフェノール類などをいかに効率よく高濃度に抽出することが可能か、また、新たな機機能の解明研究の進展も重要と考えられる。今後、ますます連続式亜臨界水抽出技術の研究が進み、利用されていくことを望む。

注

- Basile, A., Jimenes-Carmona, M. M., and Clifford, A. A. (1998). Extraction of rosemary by superheated water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 46, 5205-5209.
- 衛藤英男 (2013). 亜臨界水抽出法を用いた食品加工への応用の最近の進歩. *化学と生物*, Vol. 51, 457-461.
- Etoh, H., Ohtaki, N., Kato, H., Kulkarni A., and Morita, A. (2010). Sub-critical water extraction of residual green tea to produce a roasted green tea-like extract. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, Vol. 74, 858-860.
- Etoh, H., Maejima, Y., Imaeda, Y., Sugiyama, S., Tokuyama, S., Kato, H., Kulkarni, A., and Maoka T. (2012). Extraction of astaxanthin by sub-critical water from the green algae *Haemato-coccus pluvialis*. *Carotenoid Science*, Vol. 17, 15-17.
- 吳媛媛・横田正・河合智也・木戸康嗣・高橋しおり・宮下智也・杉浦敏文・屠幼英・衛藤英男 (2015). 烏龍茶の亜臨界水抽

-
- 出による効果. 科学・技術研究, Vol. 4, No. 2号, 213-217.
- Kruse, A. and Dinjus, E. (2007). Hot compressed water as reaction medium and reactant properties and synthesis reactions. *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 39, No. 3, 362-380.
- Kulkarni A., Yokota T., Suzuki A., and Etoh, H. (2008a). Subcritical water extraction of barley to produced a functional drink. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, Vol. 72, No. 1, 236-239.
- Kulkarni, A., Suzuki, S., and Etoh, H. (2008b). Antioxidant compounds from Eucalyptus grandis biomass by subcritical liquid water extraction. *Journal of Wood Science*, Vol. 54, 153-157.
- Miyashita, T. and Etoh, H. (2013). Improvement of the bitterness and astringency of green tea by sub-critical water extraction. *Food Science and Technology Research*, Vol. 19, 471-478.
- Miyashita, T., Okamura, T., Ijima, Y., Suzuki, H., Shibata, D., Takaya, Y., Tanaka, H., and Etoh, H. (2014). (S)-3-Amino-1-ethylglutaramide from green tea (*Camellia sinensis*). *Studies in Science and Technology*, Vol. 3, No. 1, 45-48.
- 宮下知也・横田正・木戸康嗣・岡村拓哉・飯島陽子・鈴木英之・柴田大輔・衛藤英男 (2015). 亜臨界水抽出による緑茶の高品質化. 科学・技術研究, Vol. 4, No. 1, 95-100.
- 植田充美・近藤昭彦 (2005). エコバイオエネルギーの最前線. シーエムシー出版.
- 横田正・加藤久喜・宮下知也・衛藤英男 (2014). 生コーヒー豆の亜臨界水抽出による機能性飲料の製造. 科学・技術研究, Vol. 3, No. 2, 121-126.
- 吉田弘之 (2007). 亜臨界反応による廃棄物処理と資源・エネルギー化. シーエムシー出版.
- Yoshida, H., Terashima, M., and Takahashi, Y. (1999). Production of organic acids and amino acids from fish meat by sub-critical water hydrolysis. *Biotechnology Progress*, Vol. 15, 1090-1094.