

令和 4 年 9 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02492

研究課題名(和文)天然食材のペースト化と向流接触超臨界抽出によるファイトケミカル成分の高度分離

研究課題名(英文) Effective Separation of phytochemical compounds by pasting and continuous supercritical extraction of natural resources

研究代表者

猪股 宏 (Inomata, Hiroshi)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：10168479

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：独自開発した天然物の前処理装置により、～150℃、8000RPMでの処理条件を適切に選定することで対象サンプルである「紫蘇」の葉・茎に対する加水比と処理温度、せん断速度の調整によりペースト化可能であることが実証できた。また、このペースト(加水比1:1)を原料として、本研究で製作した向流接触超臨界精留塔により、上記ペーストの30wt%までの高濃度溶液まで安定操作が可能であり、相分離組成も安定して測定できるとこと、溶媒系の相分離条件と溶質成分の精留効果との比較から精留棟内ではほぼ平衡分離に近い状態で精留が行われていることが実証された。さらに、気液平衡比を用いたシミュレーション法も提案できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

安全安心な抽出分離法として超臨界CO₂抽出が浸透してきているが、乾燥・固体試料充填・回分抽出という手順が一般的であり、結果として生産コストが増大することで高付加価値成分以外は実用的でないのが現状である。これに対して、本研究は、回分から連続操作、固体から擬似液体への転換を適用、食材中の水分を利用してペースト化前処理し、超臨界CO₂との連続向流接触により抽出塔内で気液相分離状態での成分間の分配比により精留効果を発現させ、目的成分を濃縮分画する新しい超臨界CO₂高度分離システムを開発したもので、今後の超臨界抽出技術の食品分野さらには食品ロスから環境分野への拡大が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We developed a hydrothermal cutter which can prepare any paste from Perilla leaves and stems by tuning the operation condition such as water/sample ratio and temperature. The obtained paste contains the particles whose size is under 1.0 micro meter. This paste was used for prepare the concentrated solution which could be continuously separated/fractionated into flavor compounds and resin ones by using supercritical counter current extraction tower in which the system was rectified by vapor-liquid phase separation induced by tuning temperature/pressure/feed ratio conditions. The simulation method was also proposed based on the Vapor-liquid equilibrium ratio (K-value) information.

研究分野：化学工学

キーワード：超臨界流体 天然物分離 水熱処理 向流接触 相分離 CO₂ ペースト化 精留シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

近年の人々の健康志向や安全性への関心の高まりから天然由来の機能性成分の需要が高まっている。食材中に含有されるポリフェノール、カロテノイド、フラボノイド、不飽和脂肪酸などファイトケミカル成分は、抗血栓、抗菌、抗酸化作用など多くの生理活性作用を示すが^[1, 2]、それら発現のためには濃縮が必須であり、安全・安心な抽出・濃縮・分画法が求められている。超臨界・亜臨界 CO₂ 抽出・分離は、食品分野では安全・安心が標榜されることを背景に、溶媒特性や HACCP (食品製造工程規程) への適応性等の特徴も相俟って検討例もかなり多い。しかしながら、実用化となると生産性から付加価値の高い物質に限定されているのが現状である^[3]。生産性の低さの要因は、食材が高含水率の固体であり超臨界 CO₂ と水の親和性が非常に小さいことから、抽出プロセスの工程が、「乾燥による水分除去」「乾燥固体の粉碎 + 高圧抽出器への充填」「抽出・精留」「減圧」「サンプル入換」と煩雑で回分操作になり、しかも固体内拡散律速領域における低抽出速度から処理時間が長くなることである^[4, 5]。したがって適用分野拡大のためには、検討例もある連続操作^[6, 7]を基本とし、分離濃縮効率を保持しつつ生産性を向上させる新しいプロセスが必須である。この相反する課題に対して、我々は天然食材から着目成分の完全単離ではなく、薬理活性の発現濃度までの濃縮分離を目標とし、さらに超臨界 CO₂ 抽出分離での天然物の乾燥工程の必要性、固体試料での回分操作が煩雑さについて、天然食材の特性と抽出操作の分離工学的見直しから今回の提案・申請に至った。

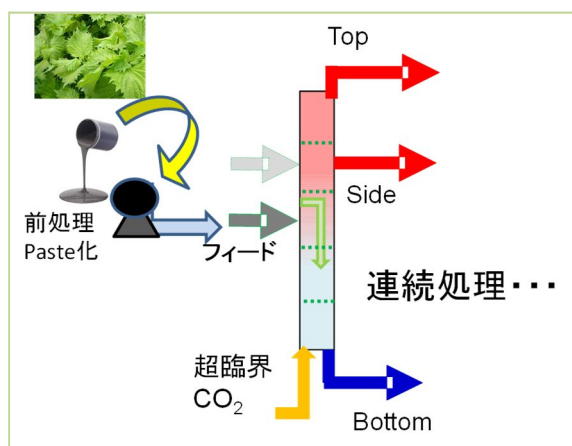


図1 本提案のプロセス概念図

2. 研究の目的

著者らは、溶媒として超臨界 CO₂ - Entrainer (助溶媒) 系を用いた天然物抽出エキスとの向流接触抽出について検討し、天然物抽出エキスに含まれるホップ中各成分 (Flavor, Bitter) および赤紫蘇中成分 (Rosmarinic acid, Chlorophyll) が操作条件の設定により分離精製が可能であることを確認してきた^[8, 9]。一方、天然食材のペースト化の可否については、予備検討により加圧水熱下での高速せん断処理 (市販装置, max_temp ~110) により海藻や紫蘇についてペースト化し、その成分評価・分析により濃縮と薬理活性維持は確認済みである。

本研究では、この成果を基礎として、天然食材中に含まれる水分を利用して食材自体をペースト化し、ペースト中にファイトケミカル成分を溶出させ、このペースト自体あるいはその希釈溶液を超臨界 CO₂ 抽出塔に供給し、連続向流接触中での相分離気液両相への成分間の分配比の差により精留効果を発現させて含有目的成分を濃縮分画する新しい超臨界 CO₂ 高度分離システム (図1) を開発するのが目的である。

3. 研究の方法

本目的達成のためには、次のような各検討項目と目標を設定した。

- (1) ペースト化: 液相へのファイトケミカル成分の濃縮と高圧定流量逆止弁稼働状態までの微粉化
- (2) フィード調整: 超臨界 CO₂ との向流接触を可能とする物性(粘度, 濃度)の策定
- (3) 気液分配比の定量化: ファイトケミカル成分の気液分配比の代表物性による相関式の導出
- (4) 抽出分離シミュレーション: 溶媒相分離と分配比に基づいて向流接触精留塔の分離効果の計算を

可能とするシミュレーションモデル構築

本研究では、「超臨界 CO₂ による天然物の抽出分離」において従来多用された方法論、天然物の脱水乾燥、溶解力向上のためのエントレーナ添加、回分抽出とは全く逆の独自のアプローチをとっている。天然物中の 90% 程度の高含水率をそのまま利用して前処理・ペースト化することで、固体からの回分抽出ではなく気液連続抽出操作を可能とし、抽出塔での原料と溶媒 CO₂ との流量比や接触形態により分配比ならびに実効段数を制御して選択性と生産性の両立を図るところが独創的であり、なお、前処理のペースト化や分配比の定量化において挑戦する方法論(後述)もこれまで検討例のない独自のアプローチである。

4. 研究成果

(1) サンプル評価 + ペースト化

サンプルには赤紫蘇を用いた。ペースト化の実験は、市販の高温水高せん断カッター (Robp-Qbot) ならびに耐圧を強化して改良した水熱耐圧高速カッター (試作) を用い、加水比、処理温度、回転数 (カッター速度)、処理時間をパラメータとして処理し、ペースト液の微細粒子が 0.1 μm 程度まで微粉碎が可能な条件を前処理条件とした。なお、サンプルの産地や収穫時期により至適条件が変化することも確認した。今回は、加水比 1:1、最高温度 120 °C、0.2 MPa、4000 rpm で 10 min せん断を行いペースト化した赤紫蘇ペーストを以後の実験に供することとした。

中含有成分の定量分析を行った結果を各物性値とともに表 1 に示す。定量できた主要成分 7 種を着目成分とし、沸点が 700 K 以下の成分を揮発性成分、以上を不揮発性成分と分類して以降これらの抽出分離挙動を確認した

(2) フィード調整: 安定した向流接触条件の策定

新しく製作した CO₂ の充填塔内での向流接触による連続抽出分離システムについて、ethanol 水溶液を用いた抽出分離試験によって本装置の性能評価を行うとともに、赤紫蘇ペーストの ethanol 水溶液を用いた抽出分離試験によって有用性を検討した。まず CO₂+ethanol+H₂O CO₂ の 3 成分系に対して総流量 (塔内滞在時間) 依存性試験によって安定操作可能な条件の策定を S/F 比 (Solvent/Feed ratio) 依存性試験によって ethanol の精留効果の圧力及び S/F 比依存性の確認を行った。

表 1 赤紫蘇含有成分とその組成・特性

Volatile components	$T_b^{(2)}$ [K]	$\delta^{(3)}$ [MPa ^{0.5}]	Composition in red-perilla-paste [wt%]
D-Limonene	448	16.9	0.002
Perillaldehyde	511	20.4	0.022
Caryophyllene	541	17.5	0.001
2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol	538	21.2	0.002
Phytol	608	18.8	0.012
Refractory components			
Linolenic acid	716	17.8	0.021
Rosmarinic acid	(968)	34.7	0.060
Water			93.0
Other compounds			6.9

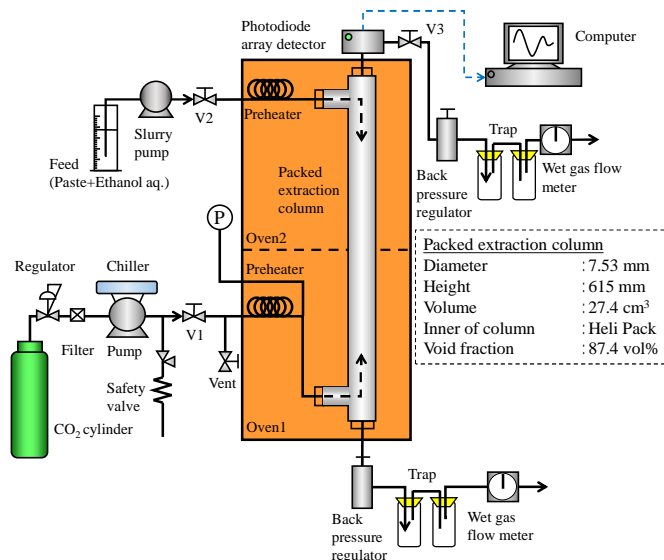


図 2 製作した連続式向流接触抽出精留塔

本実験結果の各圧力における総流量依存性の結果では本流量範囲で明確な流量依存性はみられず、以降では総流量を 0.07 mol/min に固定し、他の因子、S/F 比・各流量・Feed 組成、ペースト濃度・温度・圧力が抽出分離挙動に与える影響について検討した。この結果

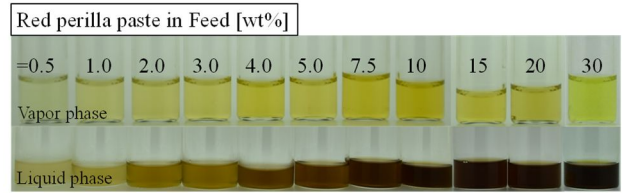


図3 採取サンプルの色調 (333 K, 12 MPa)

より、高圧条件においては Feed 組成依存性が大きいため S/F 比増加による気相組成の変化が大きくなった。次に、ethanol 純度に関しては S/F 比増加に伴う Feed 組成の変化によって、S/F 比増加に伴う純度の変化が見られた。これらは、いずれも妥当であり、3 成分系の高精度な気液平衡相関 (PR-WS-NRTL モデル)^[10,11,12] の計算結果とも合致し、本結果は妥当なものであると考えた。

次に、Feed 中のペースト濃度が塔内の気液接触状態や溶質の抽出挙動に与える影響を確認するためペースト濃度依存性試験を行った結果が図3であるが、Feed 濃度増加に伴ってサンプル中色素成分濃度の増加に起因した気相・液相各サンプルの濃色化の傾向がみられたが、全条件でサンプル採取が可能であった。図4

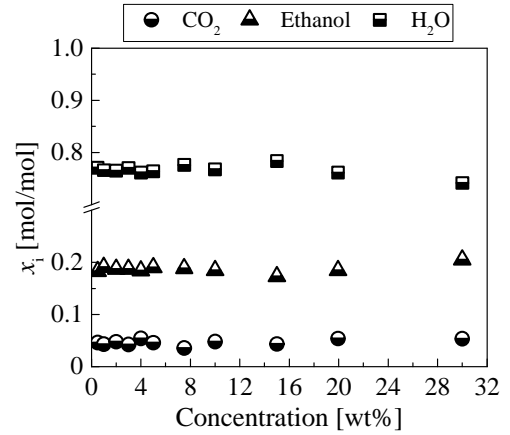


図4 向流接触実験による液相組成の変化 (at 333 K and 12 MPa)。

に実験で得られた気液各サンプル組成のペースト濃度依存性を示す。図より、気液各サンプルにおける溶媒組成のペースト濃度依存性は小さかった。したがって本濃度範囲においては充填塔内で十分な気液接触が行われていると考え、ペーストによる Feed 溶液の流動性低下などの影響は考慮せずによりよかった。また、本組成を PR-WS-NRTL モデルと比較したところ、気液平衡組成をとっていることが分かり、塔内での気液平衡状態に対するペースト中の固体微粒子 (0.1 ~ 30 μm) の影響もなかったといえる。なお、流動の安定性は、設置した PDF 検出器により、対象 UV 波長範囲に吸収を有する成分出力の時間変化を常時観察することで確認でき、その結果と操作性より以後の実験では 10~15wt% 濃度のサンプルを対象とすることとした。

(3) 気液分配比の定量化

既存の流通式気液平衡測定装置^[13]を用いて CO₂-EtOH-H₂O 系気液平衡下における赤紫蘇ペースト中着目成分の気液平衡比 (K_i) を測定した。測定条件範囲で K_i は圧力増加に伴い増加した。これは気相の密度増加および Ethanol 組成の増加によって気相への溶質の溶解性が向上したためと考える。また、高極性溶質である Rosmarinic acid の K_i は他の成分と比べて低かった。結果より、本系における K_i について低極性溶質は溶媒の気相密度の影響が大きく、一方高極性溶質は液相の組成変化、特に気液組成中の Ethanol 組成等に影響されることが示唆された。

次に、目的に応じた各操作条件における K_i の算出を可能とするため、溶媒物性を用いた K_i の相関モデル化を行った。モデルは既往の研究において相関関係が得られたエントロピー型溶解度パラメータ (eSP , δ_s)^[14]、温度、原料組成に加えて、前述の考察より気液の Ethanol の活量係数 (γ) を含んだ右式を導出した。式中の A ~ E はフィッティングパラメータである。 δ_s と γ を PR-WS-NRTL モデルによって算出して相関した結果を図5に示すが、良好な相関結果が得られた。

$$K_i = A \left(\frac{\delta_s^V}{\delta_s^L} \right)^B \left(\frac{T}{T_0} \right)^C \left(\frac{z_{H_2O}}{z_{Ethanol}} \right)^D \left(\frac{\gamma_{Ethanol}^V}{\gamma_{Ethanol}^L} \right)^E$$

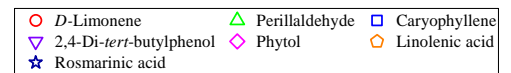


図5 相関結果

(4) 連続抽出分離ならびにシミュレーション

赤紫蘇ペーストを用いた向流接触抽出実験について、本装置の赤紫蘇ペースト中着目成分に対する精留効果を確認するとともに、Feed 中のペースト濃度が塔内の気液接触状態や溶質の抽出挙動に与える影響を確認することを目的として、Feed 中の赤紫蘇ペースト濃度依存性について実験を行った。

実験により得られた各サンプルに対する評価には各成分の回収率(Recovery)および選択率(Selectivity)を使用した。図 6 に着目成分のうち揮発性香気成分の回収率と選択率の圧力依存性を示す。図より、揮発性成分である D-Limonene 他 5 種は条件により高い選択性で気相側に濃縮され、高圧に従い回収率も増加する傾向が実証され、本シミュレーションでも再現できた。

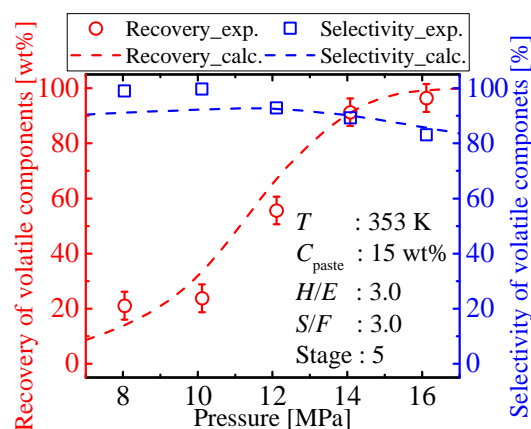


図 6 香気成分の精留結果と計算結果
圧力依存性

(5) まとめ

本研究では既往の課題となっていた天然由来機能性成分の抽出分離法において一般に用いられる煩雑な前処理プロセス（固体天然物試料の乾燥，粉碎，場合によっては有機溶媒によるオレオレジン化）を解消した新規プロセスの提案と有効性が確認でき、基礎物性データと計算的検討によってこれを体系的に理解することができた。本プロセスは原料中分離対象成分の組成，対象成分の気液平衡比および溶媒成分の気液平衡物性の獲得によって，抽出分離のシミュレーションと条件の最適化が可能であり，赤紫蘇に限らず種々の天然物原料を用いたペースト溶液への適用に向けた指針を得ることができたと考えられる。

参考文献

- [1] 株式会社富士経済，生物由来有用成分・素材市場徹底調査 2017 年 (2016).
- [2] M. Björkman *et al.*, *Phytochemistry*, **72**, 538, (2011).
- [3] 宮間志帆，東北大学大学院修士学位論文 (2018).
- [4] F.A. Reyes *et al.*, *J. Food. Eng.*, **189**, 123-134 (2016).
- [5] R.N. Cavalcanti *et al.*, *Food Bioprod.Process*, **97**, 48-62 (2016).
- [6] S. Yasumoto *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **104**,104-111 (2015).
- [7] C.A. Pieck *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **105**, 158-169 (2015).
- [8] 星野友貴，東北大学大学院修士学位論文 (2018).
- [9] 上野裕介，東北大学大学院修士学位論文 (2020).
- [10] D. Peng, D. B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **15**, 59 (1976).
- [11] D. S. H. Wong, S. I. Sandler, *AIChE J.*, **38**, 671 (1992).
- [12] H. Renon, J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
- [13] S. Sato *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **489**, 90 (2019).
- [14] M. Ota, *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, **425**, 65 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hoshino Yuki, Ueno Yusuke, Ota Masaki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi	4. 巻 47
2. 論文標題 Measurement and Correlation of Vapor/Liquid Distribution Coefficients of Compounds Contained in Hops-Extract Ethanol Solution with Supercritical CO ₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU	6. 最初と最後の頁 17~22
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/kakoronbunshu.47.17	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Ueno Yusuke, Hoshino Yuki, Ota Masaki, Sato Yoshiyuki, Inomata Hiroshi	4. 巻 47
2. 論文標題 Experiments and Simulation of Counter-Current Extraction (Subcritical Fluid Separation) by Supercritical CO ₂ with Hops-Extract Ethanol Solution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU	6. 最初と最後の頁 23~27
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1252/kakoronbunshu.47.23	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 野村舜、大田昌樹、佐藤善之、猪股宏
2. 発表標題 高圧気液相分離条件下での超臨界CO ₂ を用いた向流接触抽出による赤紫蘇エキス中成分の連続精留
3. 学会等名 化学工学会第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上野裕介、宮間志帆、星野友貴、大田昌樹、佐藤善之、猪股宏
2. 発表標題 超臨界向流接触抽出による青シソ含有ロスマリン酸/クロロフィルの選択的分離
3. 学会等名 日本食品科学工学会第66回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yusuke Ueno, Masaki Ota, Yoshiyuki Sato, Hiroshi Inomata
2. 発表標題 Separation of natural compounds by counter-current extraction based on high-pressure vapor-liquid equilibria using supercritical CO ₂
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 善之 (Sato Yoshiyuki) (50243598)	東北工業大学・工学部・教授 (31303)	
研究分担者	大田 昌樹 (Ota Masaki) (50455804)	東北大学・環境科学研究科・准教授 (11301)	
研究分担者	渡邊 賢 (Watanabe Masaru) (40312607)	東北大学・工学研究科・教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------