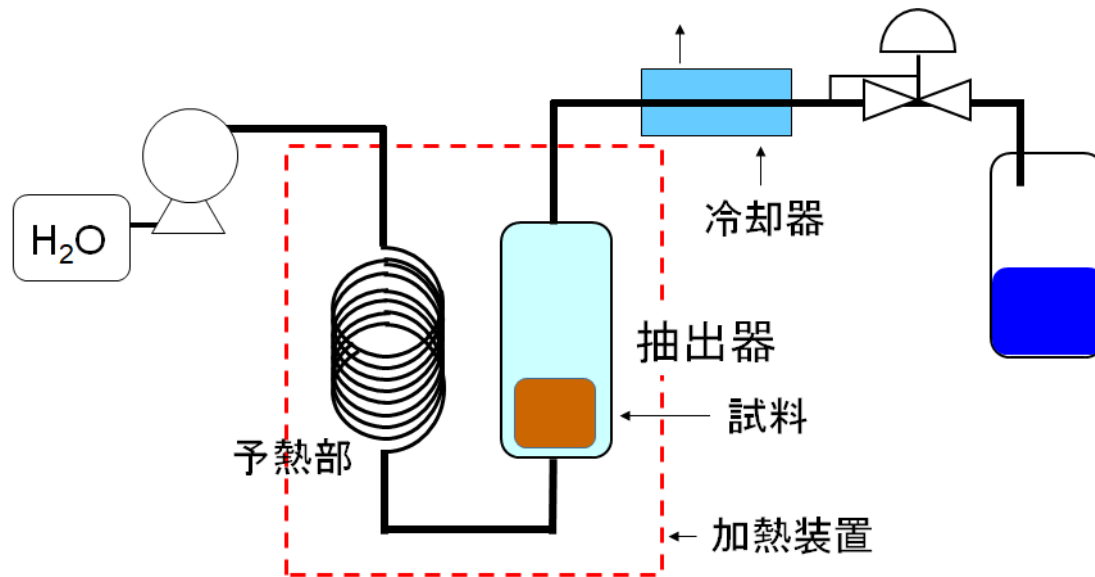


# 亜臨界水・超臨界水を用いた抽出

1. 亜臨界水・超臨界水を用いた抽出の特長
2. 無機物とバイオマスの抽出
3. 具体的な抽出実験の例



# 1. 亜臨界水・超臨界水を用いた抽出の特長

## : 通常の抽出との言葉の違い

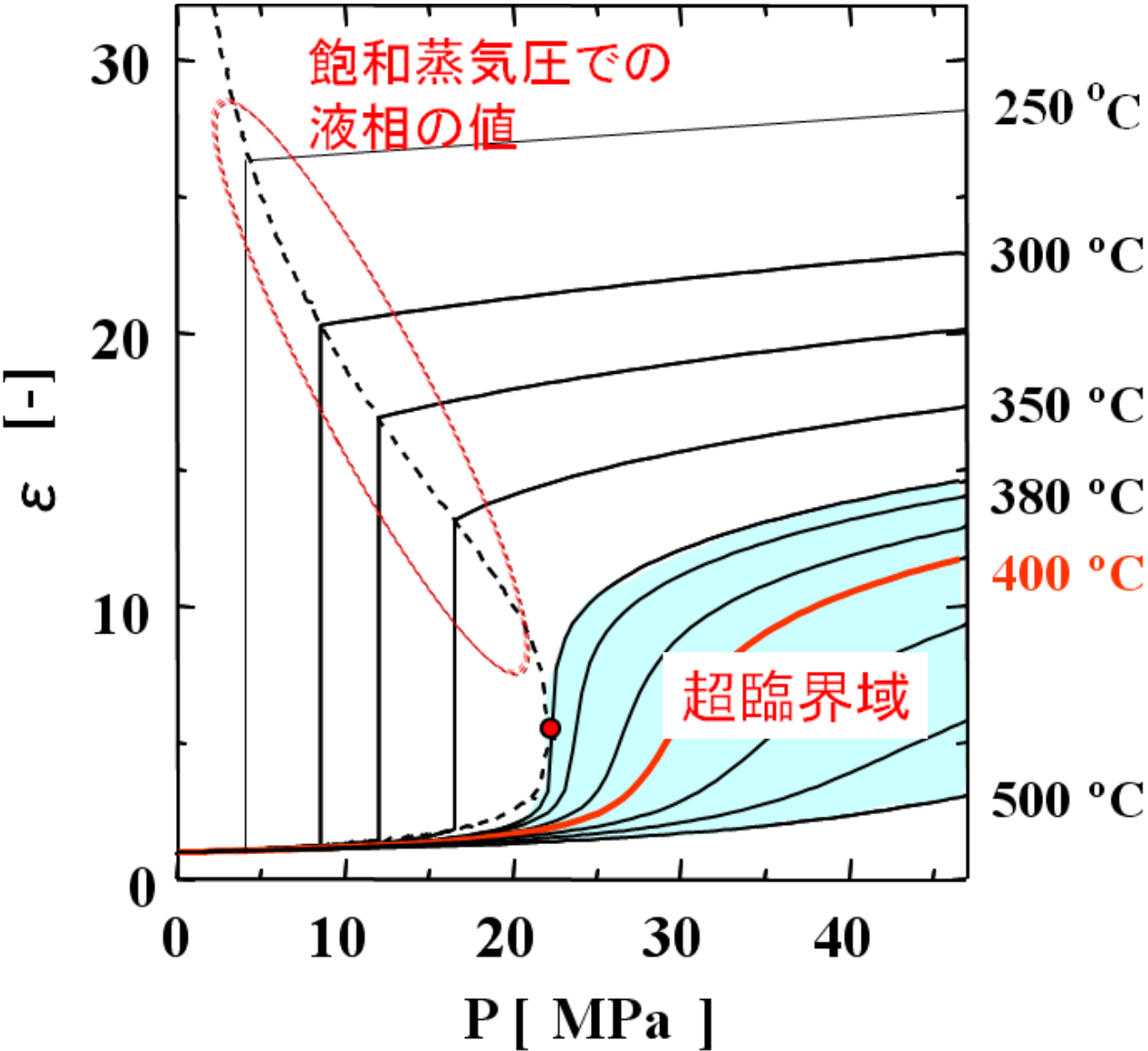
抽出・・・液体または固体原料を液体溶剤で処理して、原料中に含まれる溶剤に可溶性の成分を溶剤に不溶性の成分から分離する操作。溶剤に超臨界流体を用いる場合が超臨界流体抽出。(参考: 化学工学便覧・第7版)



亜臨界水・超臨界水中での抽出・・・固体原料を高温高压水で処理して、原料中に含まれる可溶性成分そのものや、**原料の分解により生成した成分**を水相に移動させて分離する操作。**水相でも抽出物が反応することがある**ので、抽出という意味合いでは、150～300℃程度が主条件。

反応が生じる抽出、分解反応との違いがあいまいで、本人が主に抽出現象に着目していれば抽出

# 抽出で留意すべき高温高圧水の性質：誘電率



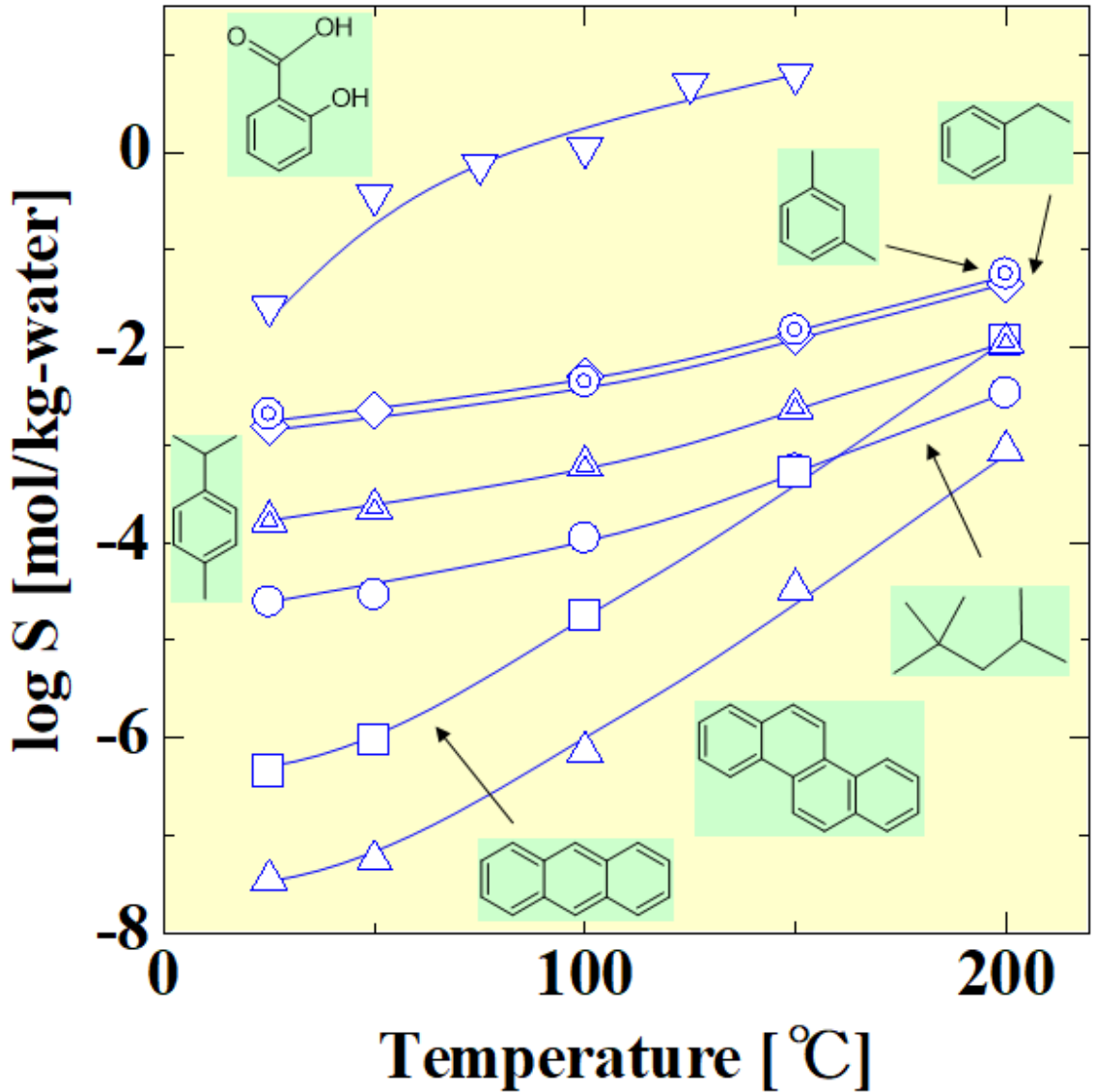
比誘電率

常温常圧の水	78
アセトン	21
シクロヘキサン	2

極性有機溶媒と同程度の誘電率なので、有機物を良く溶かす

# 水への有機物の溶解度

## 液相への有機物の溶解度の例<sup>1)</sup>



一般的に、温度上昇により溶解度も上昇

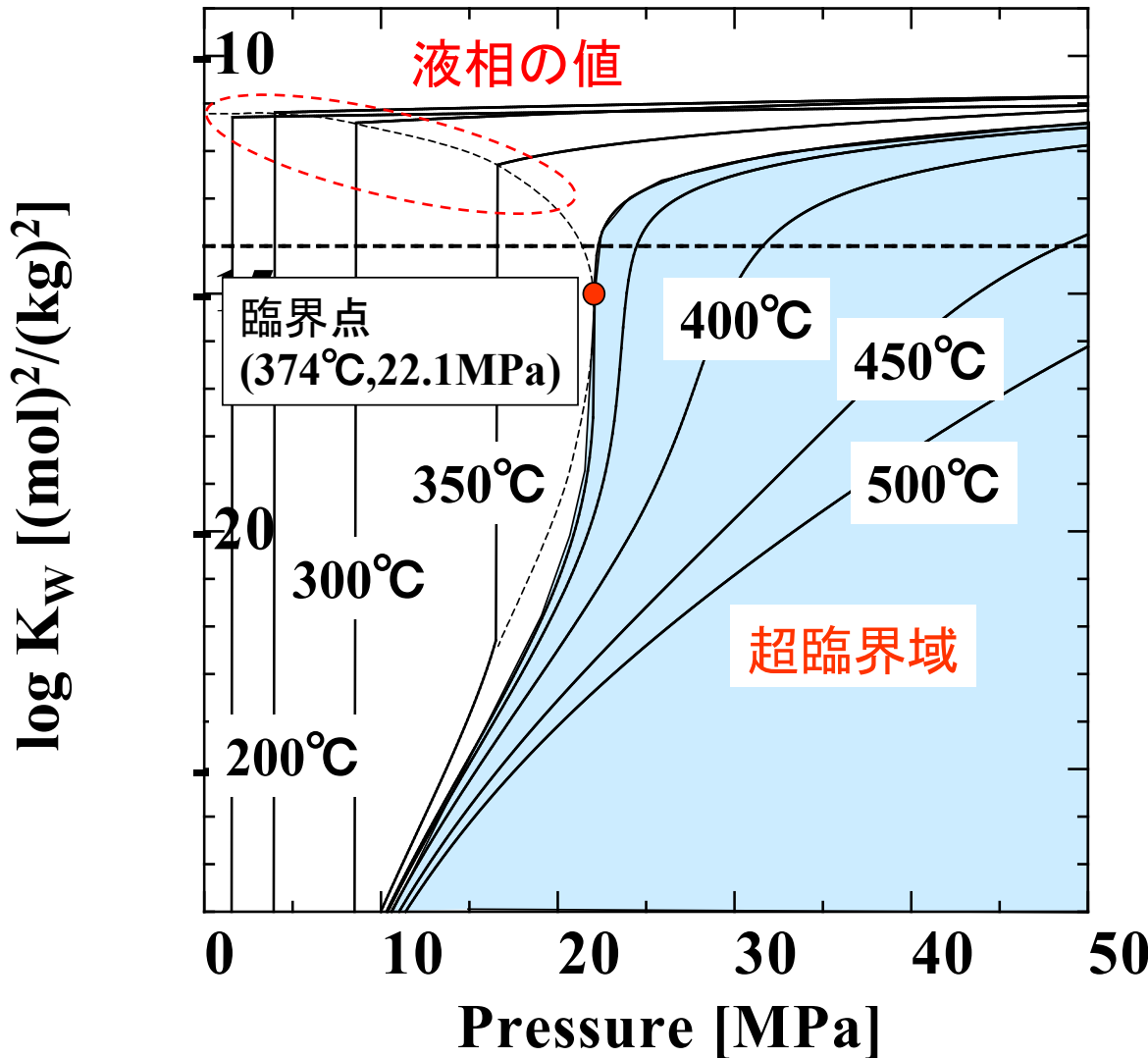


高温ほど有機物が抽出されやすい

1) Osada et al., *J. Supercrit. Fluids*, 190, 105733 (2022)

# 水のイオン積 ( $K_w=[H^+][OH^-]$ )

水のイオン積・・・水の極性を表す指標。値が大きいとイオンが存在しやすい。

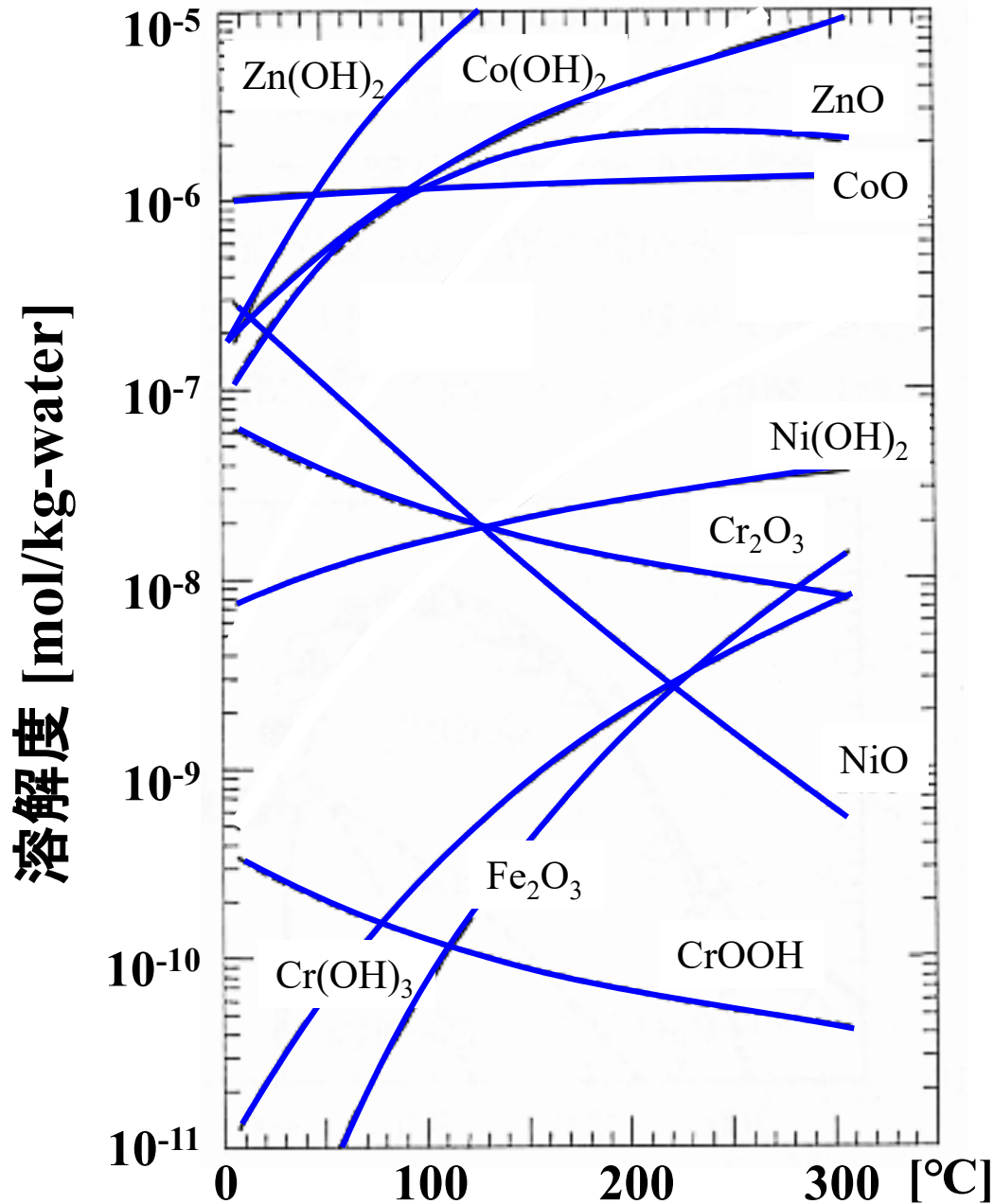


常温常圧の水  $K_w=10^{-14}$

・高温高压水は、常温より高いイオン積であるため、解離する物質が抽出されやすい

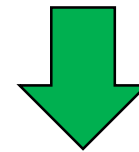
・高温では水密度が低下するため、イオンは存在しにくく(=溶解しにくく)なる

# 水への無機物の溶解度



一般に、温度と共に溶解度が上昇する傾向にあるが低下する場合もある。

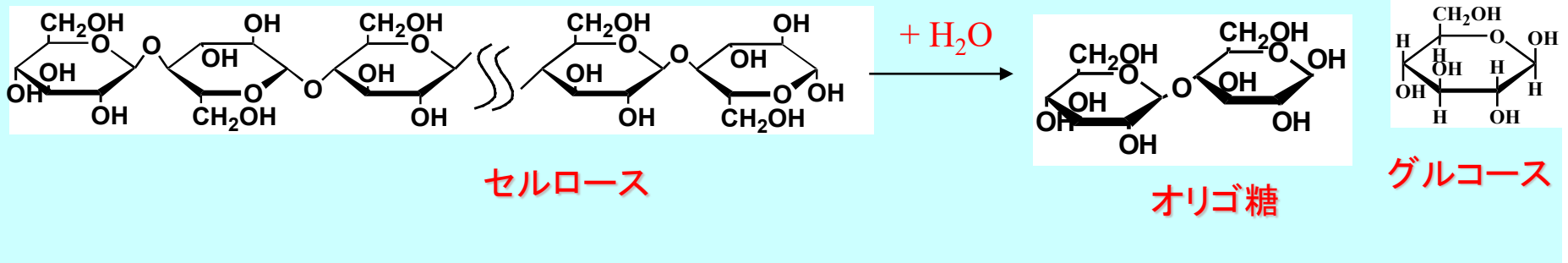
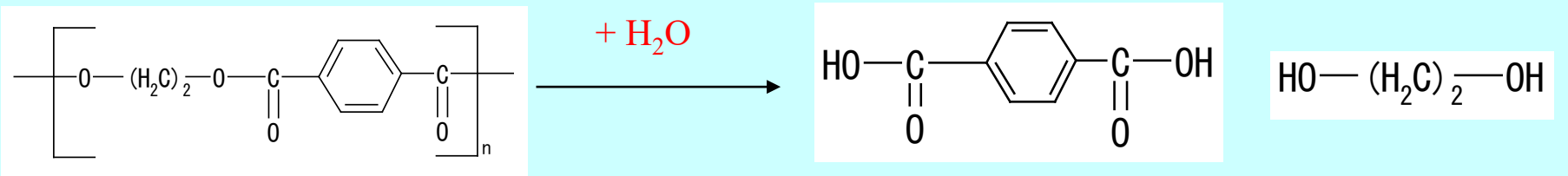
300~350 °C以上では、一般に温度上昇により溶解度が低下する。



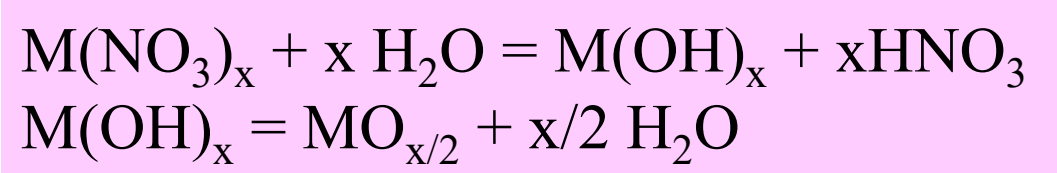
目的に応じた温度設定が重要

# 高温高圧水中で生じる反応

- ・熱分解反応
- ・加水分解反応

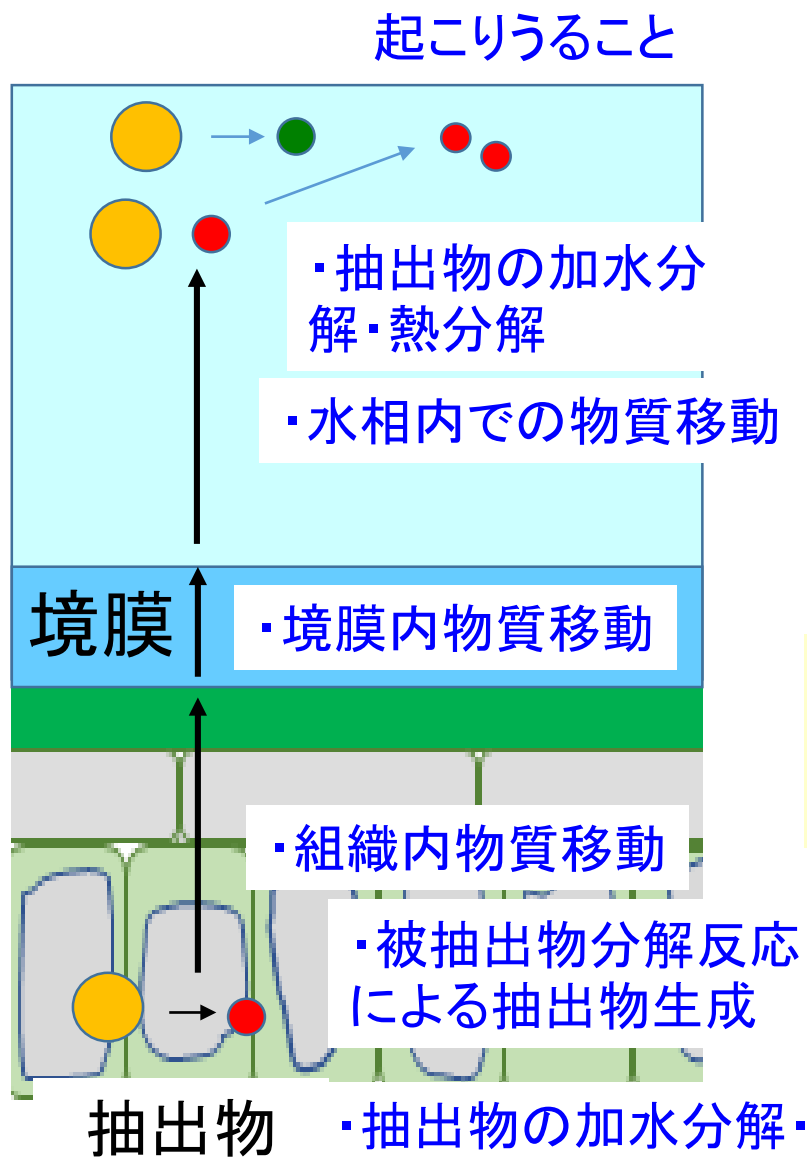


## ・無機反応



これらが抽出と並行して生じる可能性に注意

# 水熱抽出過程のまとめ



## 考慮事項の例

抽出速度:  
飽和溶解濃度-律速過程の抽出物濃度

最大抽出量:  
飽和溶解量にそって決まるが、分解する場合にはこれより少ない

選択性:  
飽和溶解量の大小で決まるが、分解特性も影響

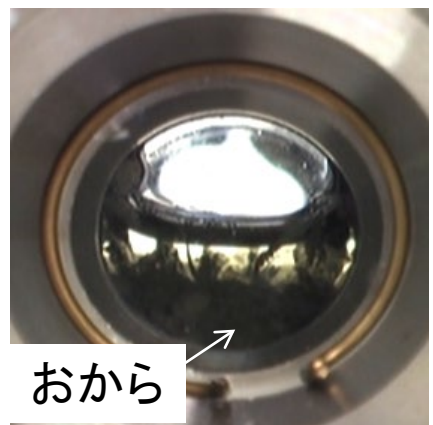


# 抽出と反応が同時に生じる例<sup>2)</sup>

2) T. Sato et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, 47, 416-423 (2014)

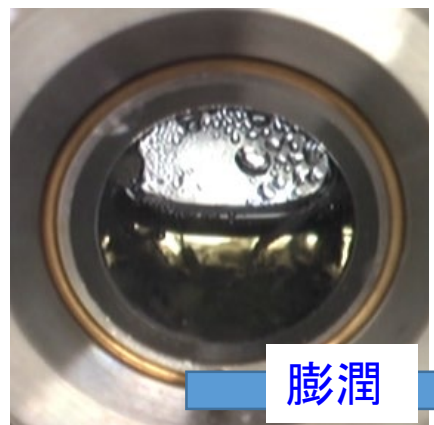
・おから 0.2 g, 水 5.75 g (セル内容積11cm<sup>3</sup>)

液相への  
溶解開始



おから

26°C, 0.1 MPa



膨潤

100°C, 0.1 MPa

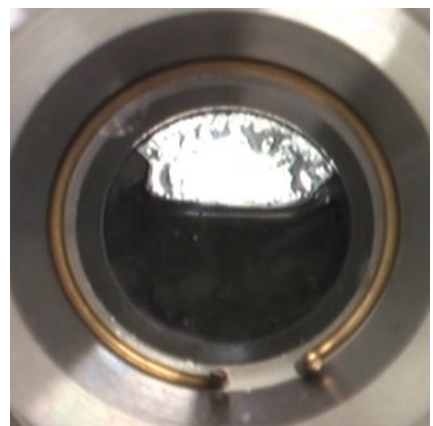


130°C, 0.2 MPa

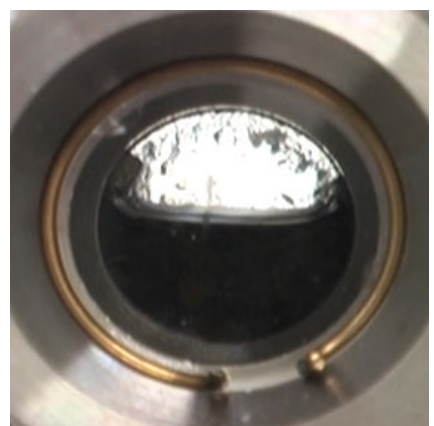


気相にも溶解

150°C, 0.4 MPa



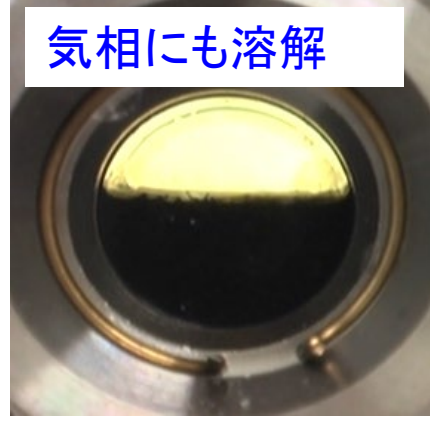
170°C, 0.7 MPa



200°C, 1.3 MPa



300°C, 8.0 MPa

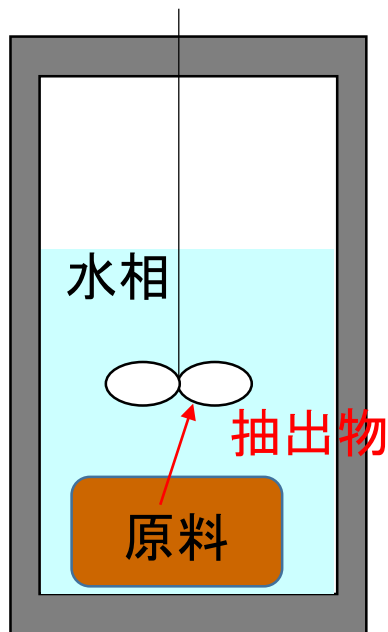


350°C, 15.6 MPa

150 °Cから溶解開始、抽出と同時に反応も生じている

# 抽出方法

## ・回分式装置



<https://www.parrinst.com/products/stirred-reactors/series-4540-600-1200-ml-hp-reactors/>

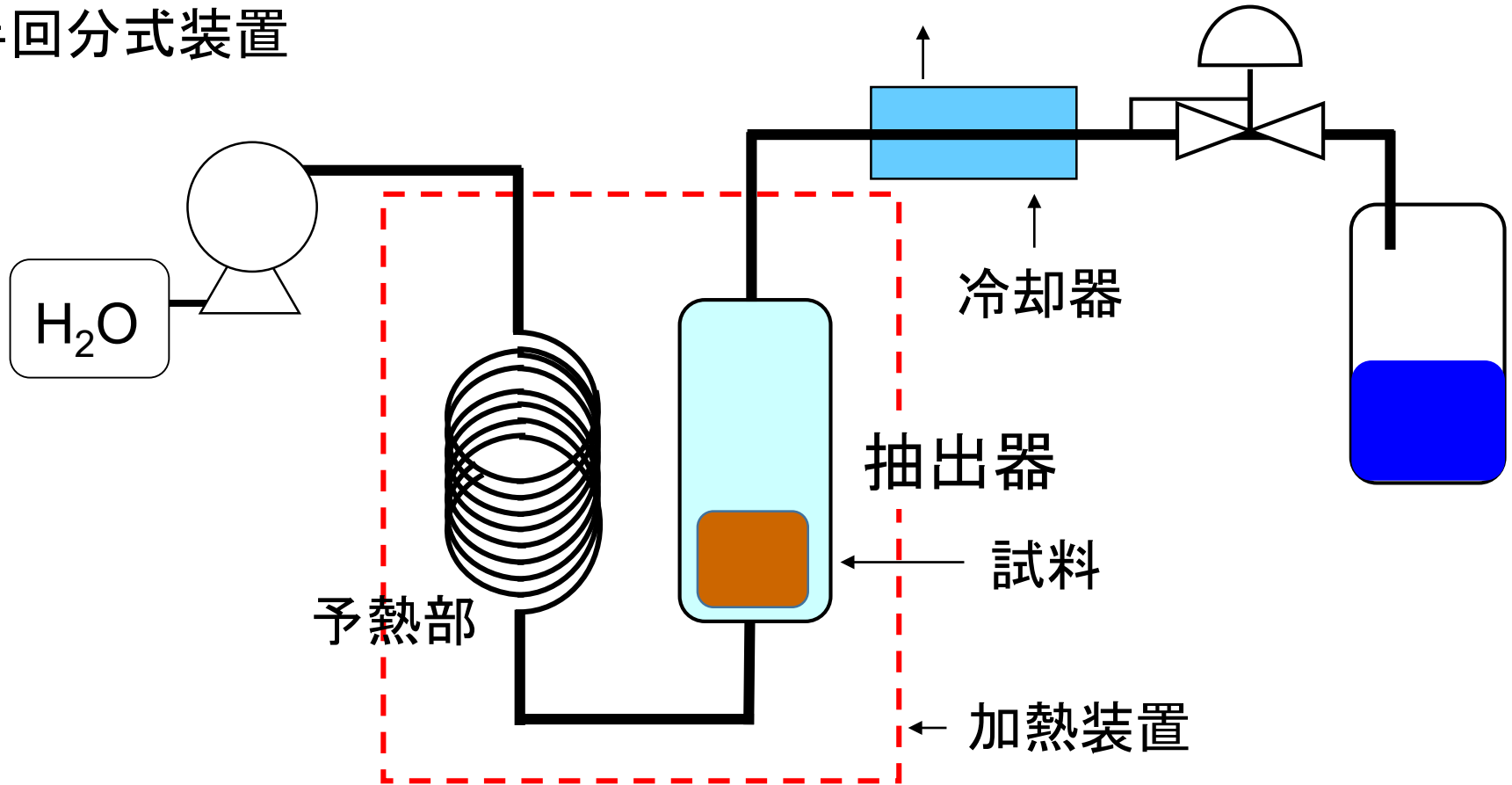
原料を水と容器に入れ密閉し、昇温し一定時間後に容器を開けて水相を回収

## 特長

- ・装置が単純で、実験も比較的容易
- ・抽出物が関与する現象(反応など)が避けられない
- ・昇温時間の影響が含まれる

# 抽出方法

## ・半回分式装置

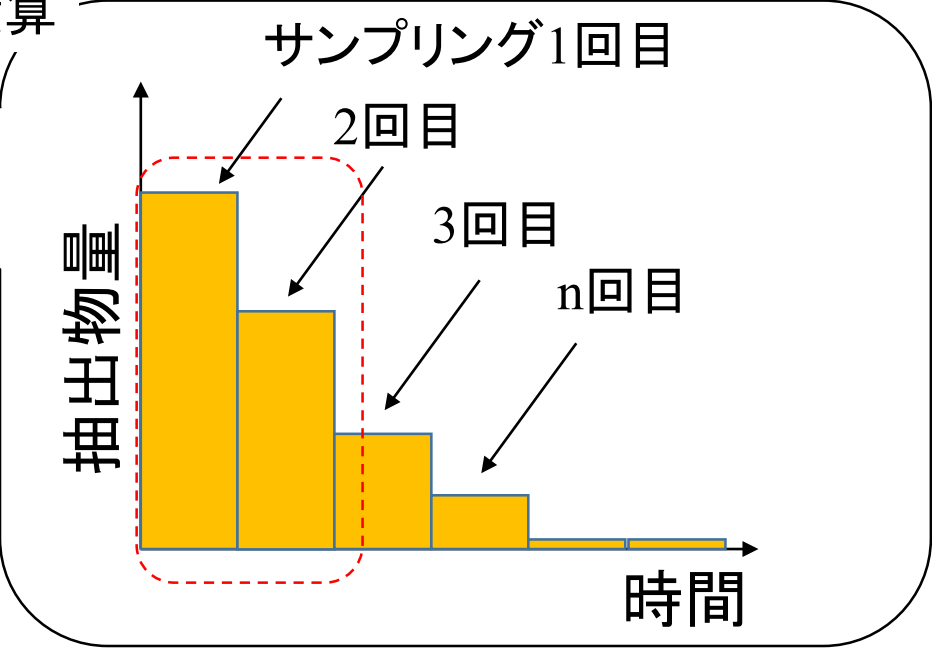
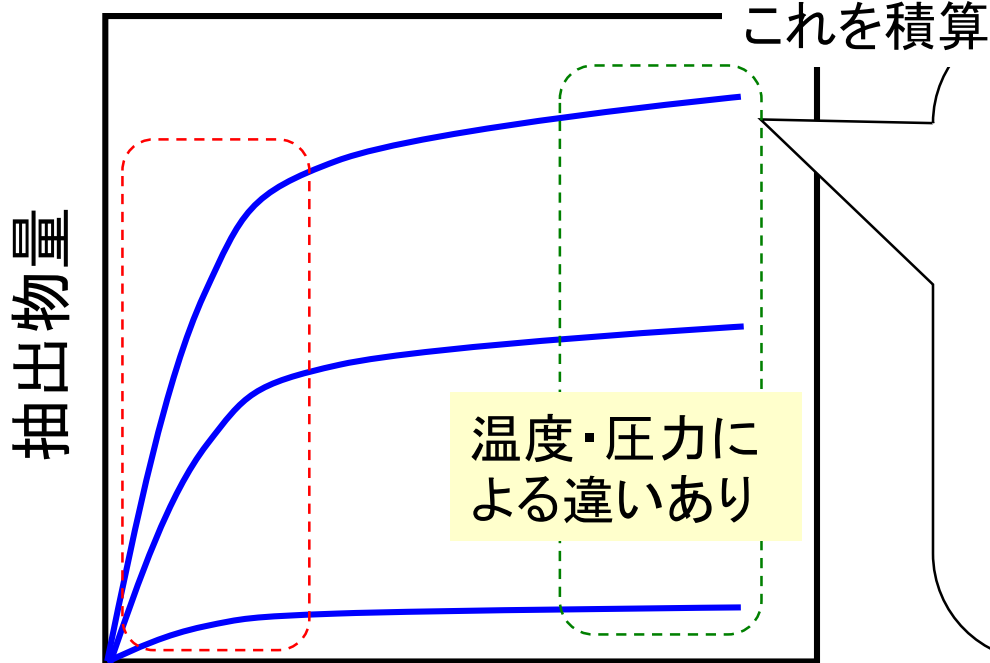


## 特長

- ・実験的には最も一般的な抽出方法で、抽出現象を評価するのに最適
- ・抽出物が速やかに排出されるので、過分解などが進行しにくい
- ・抽出物は時間毎に異なっていることに注意

# 抽出曲線

## 典型的な抽出曲線



抽出初期:  
容易に抽出される  
物質、原料表面近  
くの物質が抽出

抽出後期:  
抽出困難な物  
質、原料内部  
の物質が抽出

時間

### 抽出曲線の簡単な相関式<sup>3)</sup>

$$q = q_0(1 - e^{-k_1 t})$$

$$q = q_0 \frac{k_1 t}{1 + k_2 t}$$

## 2. 無機物とバイオマスの抽出：無機物の抽出

- ・水への金属の廃棄物・鉱物からの金属回収が主
- ・従来法よりも酸・塩基の使用量を抑制できる

### 最近の例

試料	目的抽出物・主抽出物	文献
リチウムイオン電池カソード	Li, Co, Ni	A. Nakajima, ACS Sustainable Chem. Eng., 10, 12852–12863 (2022)
メッキ由来のスラッジ	Fe, Cu, Zn, Ni	Y. Zhang et al., Env. Research, 216, 114462 (2023)
カオリン	アルミナ	P. Cao et al., Appl. Clay Sci., 229, 106675 (2022)
ニッケルラテライト鉱石	シリカ	S. Cao et al., Mining, Metallurgy & Exploration, 39, 1245–1253(2022)
バナジウムスラグ	V, Ti, Cr	Z Dong et al., Metallurgical and Materials Transactions B, 52, 3961–3969 (2021)

# 天然物抽出1/2:注目成分回収

- ・乾燥が必要ないので、含水バイオマスの抽出に有利
- ・有機溶媒、試薬を極力用いない安全な抽出法

## 最近の例

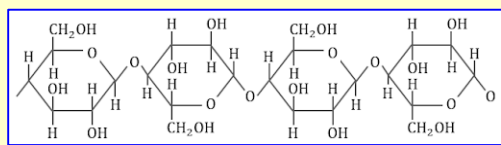
試料	目的抽出物・主抽出物	文献
レモンの皮	ペクチン、Phenol	D. Ipsita, Food Hydrocolloids, 134, 107947(2023)
紅藻	寒天	J. S. Gomes-Dias et al., Food Hydrocolloids, 132, 107898 (2022)
オークの葉	ケルセチン	H. Shen et al., Can. J. Chem. Eng., 100, 598-606 (2022)
微細藻類	脂質	V. Benavente et al., Chem. Eng. J., 428, 129559 (2022)
薬用植物	フェノール類、抗酸化性成分	K. Chhouk et al., J. Env. Chem. Eng., 6, 2944-2956 (2018)
コーヒー生豆	クロロゲン酸、カフェイン、フェノール類	T. Sato et al., Ind. Eng. Chem. Res., 57, 7624-7632 (2018)
大麦	$\beta$ -グルカン	S. Kodama et al., Sep.Sci.Technol., 51, 278-289 (2016)

※抽出物ではなく、水熱炭化が進行した抽残物回収を目的とした研究も多数

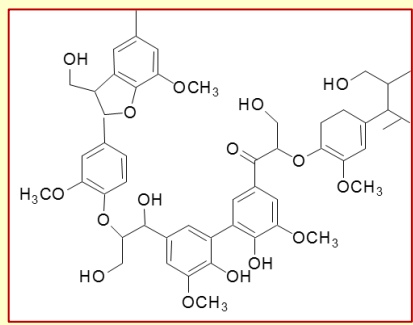
# 天然物抽出 2/2:分画への応用

## バイオマスを構成成分毎に分離<sup>4),5)</sup>

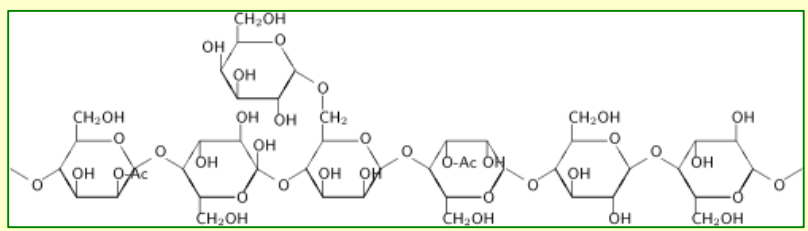
(温度域は所説あり)



セルロース



リグニン



ヘミセルロース

約150~180°C

ヘミセルロース  
(糖に分解されて分離)

約200~250°C  
低分子リグニン

セルロース  
高分子リグニン

### 例

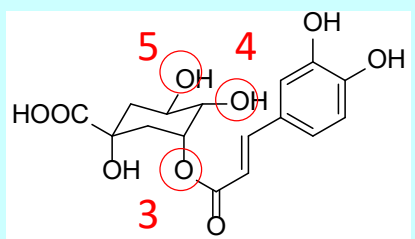
- ・スギ樹皮からのリグニン回収<sup>6)</sup>

4) I. Hasegawa et al., Energy & Fuels, 18, 755-760 (2004)  
5) 南と坂,日本エネルギー学会機関誌, 96, 351-357 (2017)  
6) M. Watanabe et al., J. Supercrit. Fluids, 133, 696-703 (2018)

# 3. 具体的な抽出試験の例: コーヒー生豆の水熱抽出<sup>7)</sup>

## クロロゲン酸

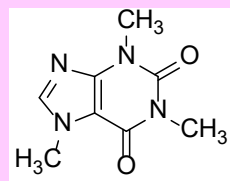
ex.) 3 or 4 or 5-*o*-Caffeoylquinic acid (CQAs)



- ・コーヒー含有ポリフェノール
- ・高い抗酸化性を有し病気予防効果有る



## カフェイン



- ・覚醒作用があり、過剰摂取が問題

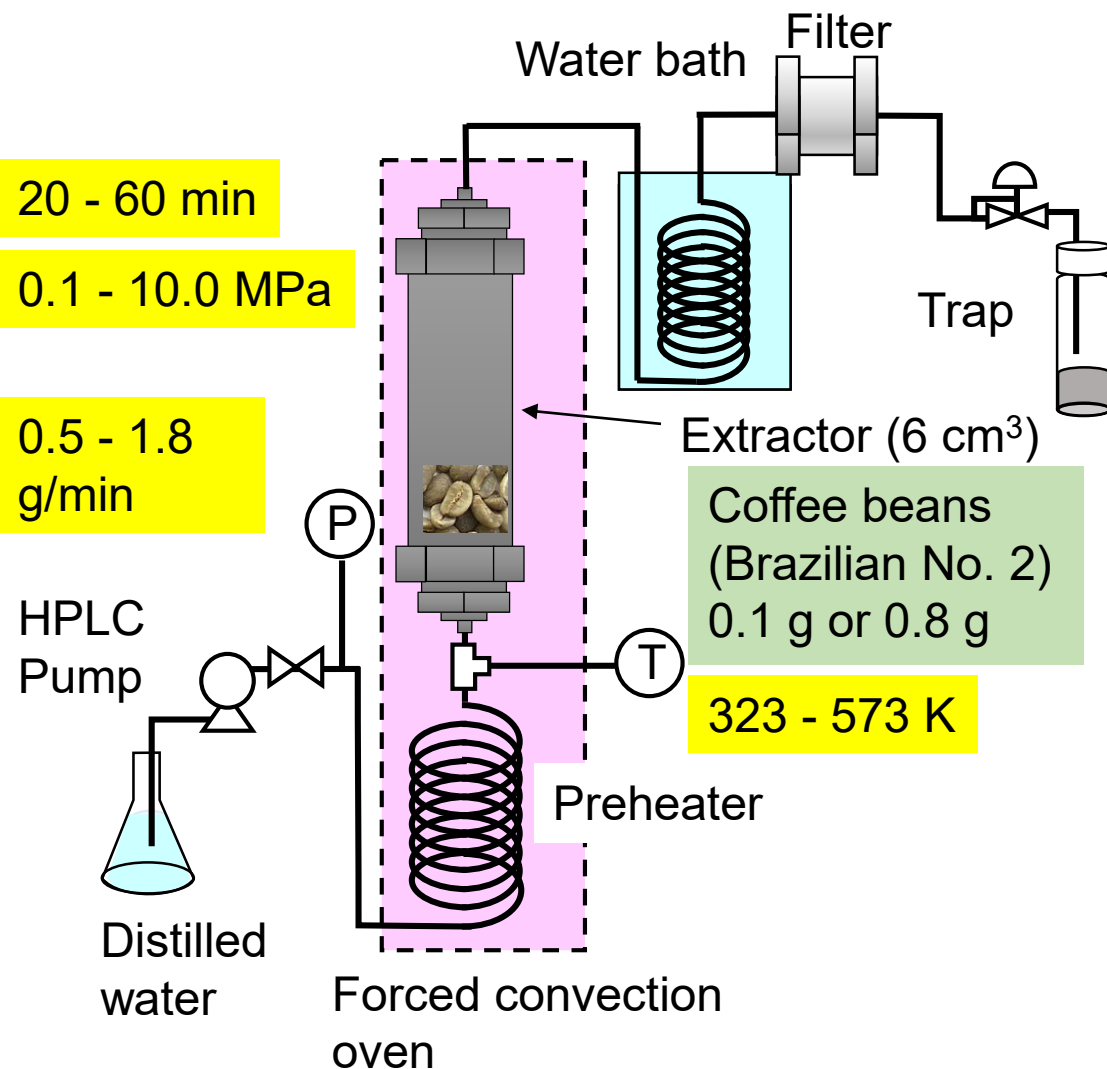


- ・抗酸化性成分、クロロゲン酸、カフェインの抽出挙動を把握する
- ・粒径、流量、温度、圧力の影響を評価

7) T. Sato et al., Ind. Eng. Chem. Res., 57, 7624–7632 (2018) 他



## 装置



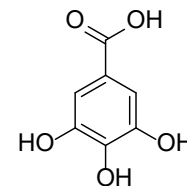
## 分析

### HPLC-UV

Caffeine、クロロゲン酸(CQA) 3 or 4 or 5-*o*-Caffeoylquinic acid の量(仕込みサンプル1gあたり)

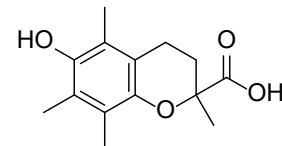
### Folin-Ciocalteu法

総フェノール量(Total phenolic content) (仕込みサンプル1gあたりの没食子酸)



### DPPH法

抗酸化能(Antioxidant capacity) (仕込みサンプル1gあたりのTrolox)

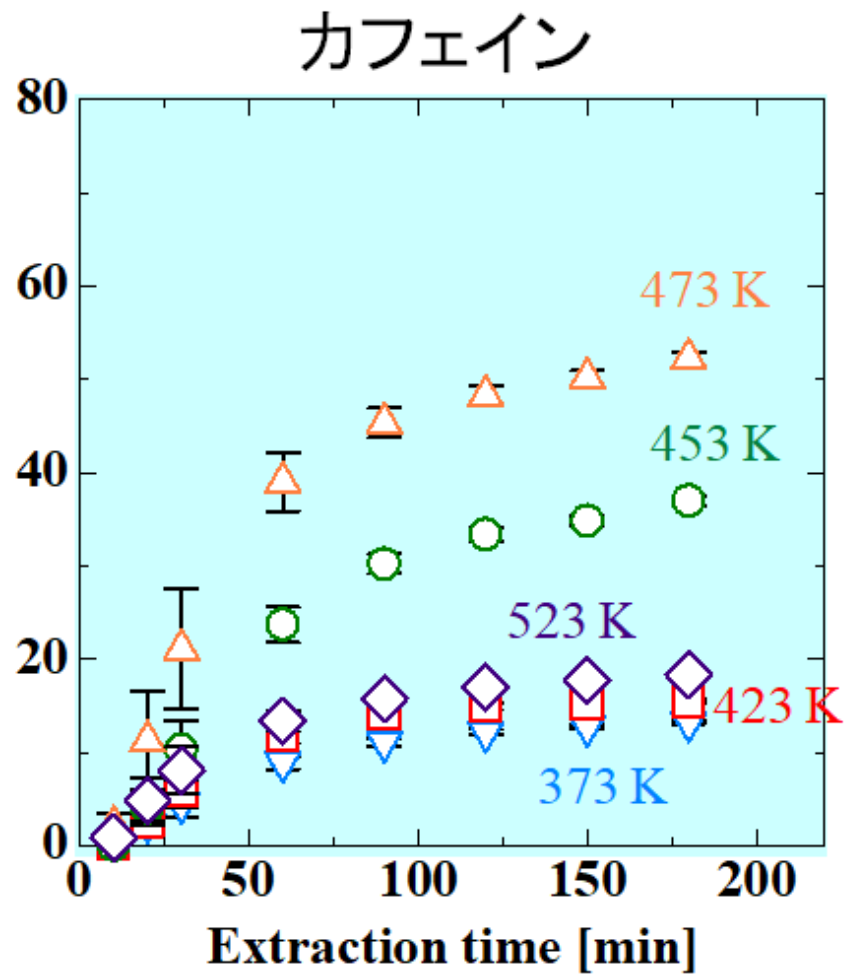
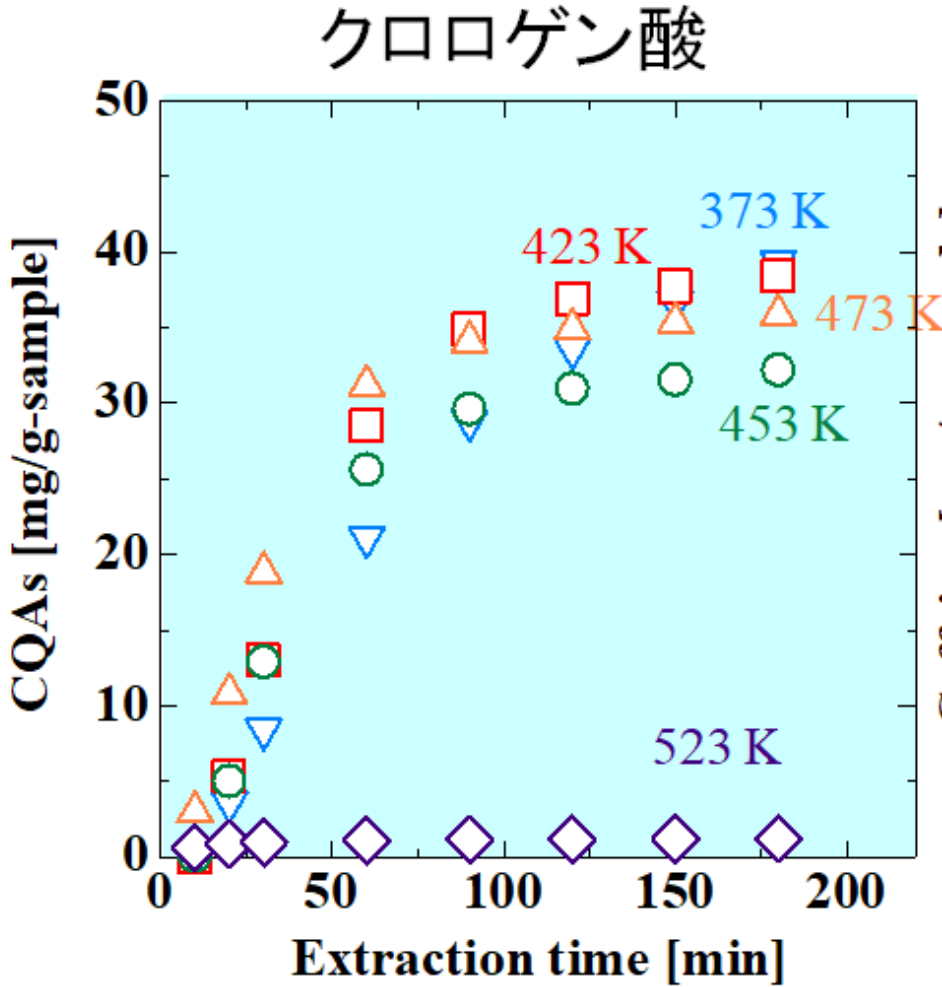


### UV (440nm)

メラノイジン指標 (Melanoidin index)

# 抽出曲線 (373-523 K, 2.1 MPa, 1.0 g/min, 仕込み0.8 g)

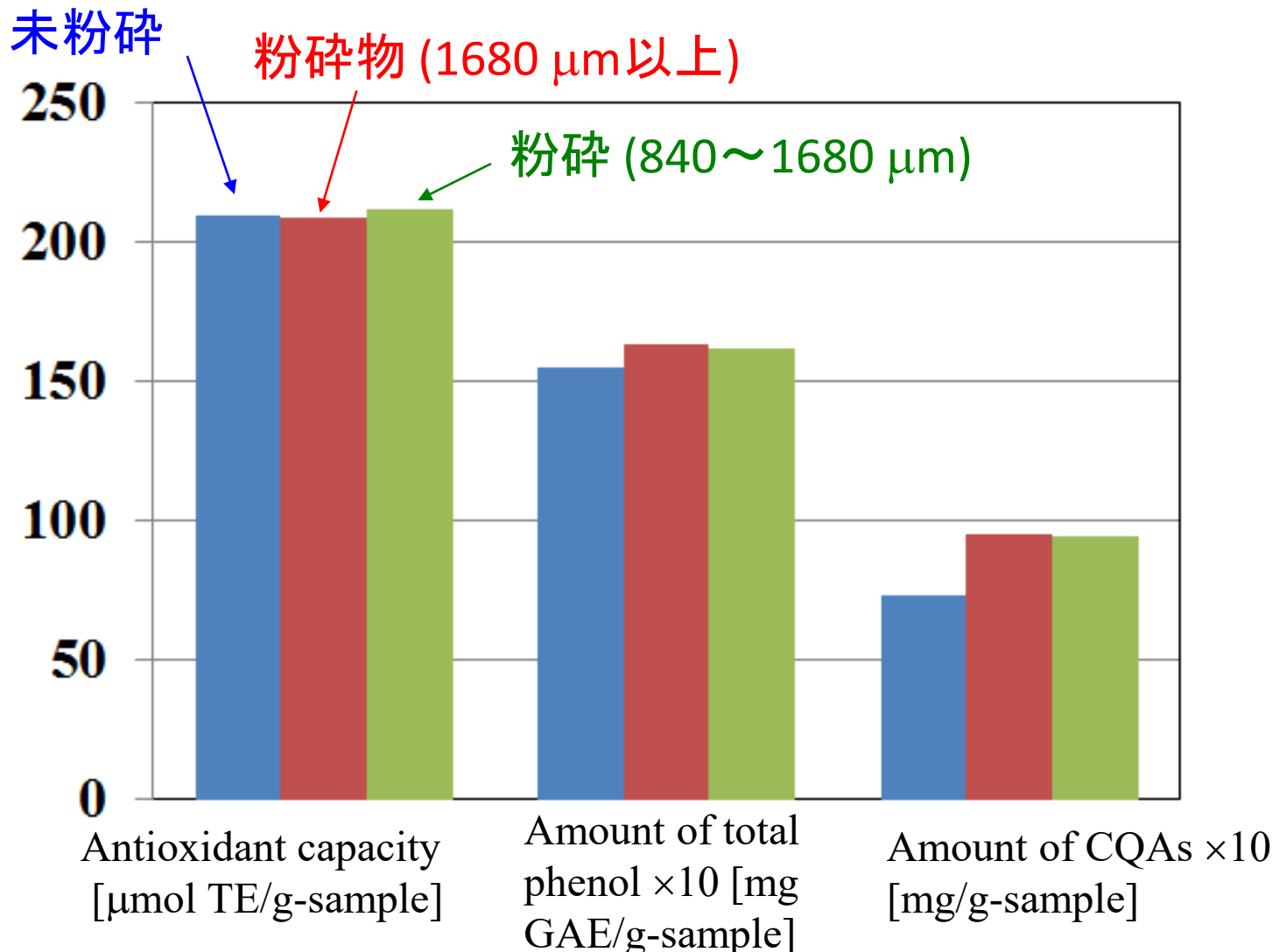
・全体的な抽出の挙動・温度の影響を把握



抽出量は時間と共に上昇するが、高温では低下

# 粒径の影響 (473 K, 5.1 MPa, 1.0 g/min, 30 min, 仕込み0.8 g)

・豆から流体への物質移動の状況を把握

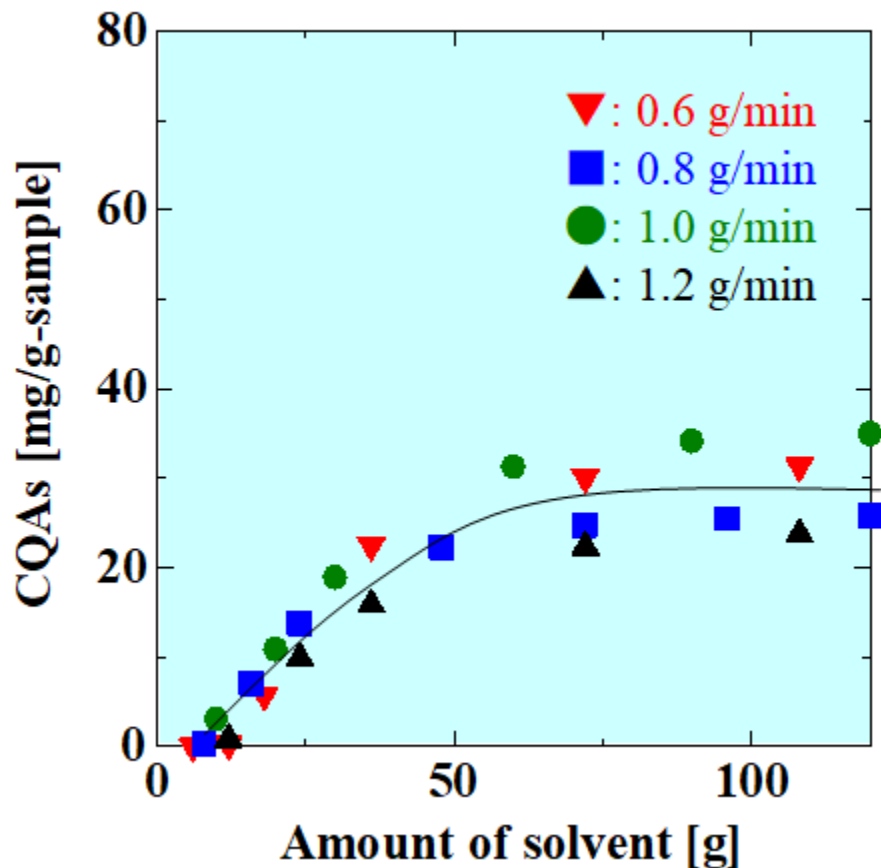


表面積の影響が小さい→豆から流体への物質移動速度は比較的早い

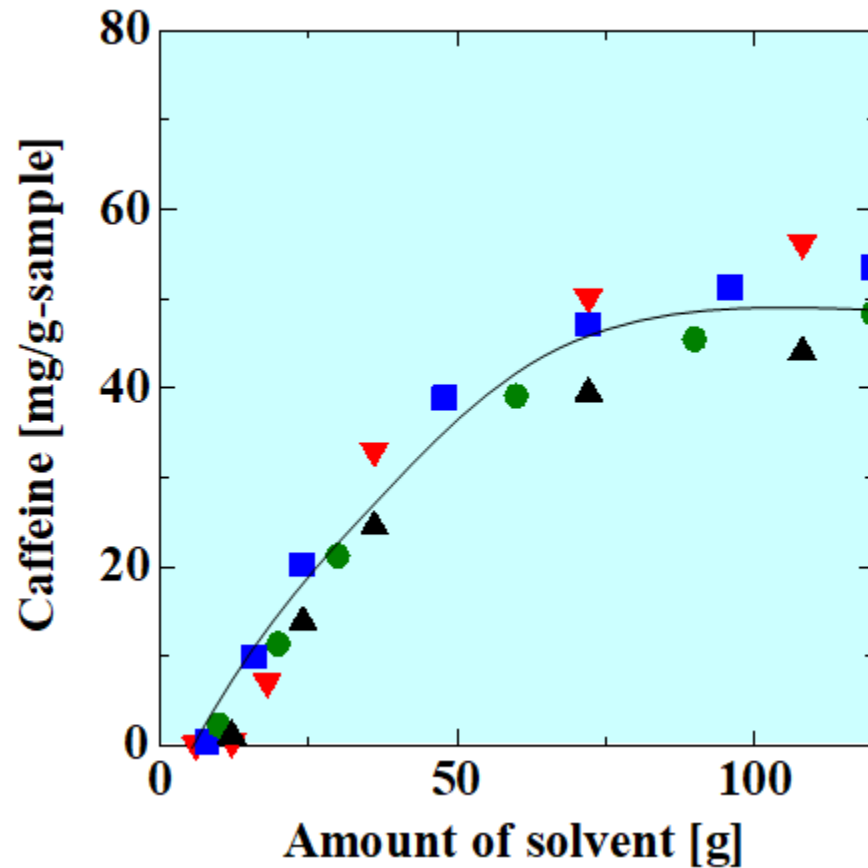
# 流速の影響 (473 K, 2.1 MPa, 仕込み0.8 g, 未粉碎)

## ・物質移動律速か平衡律速かの判定

### クロロゲン酸



### カフェイン

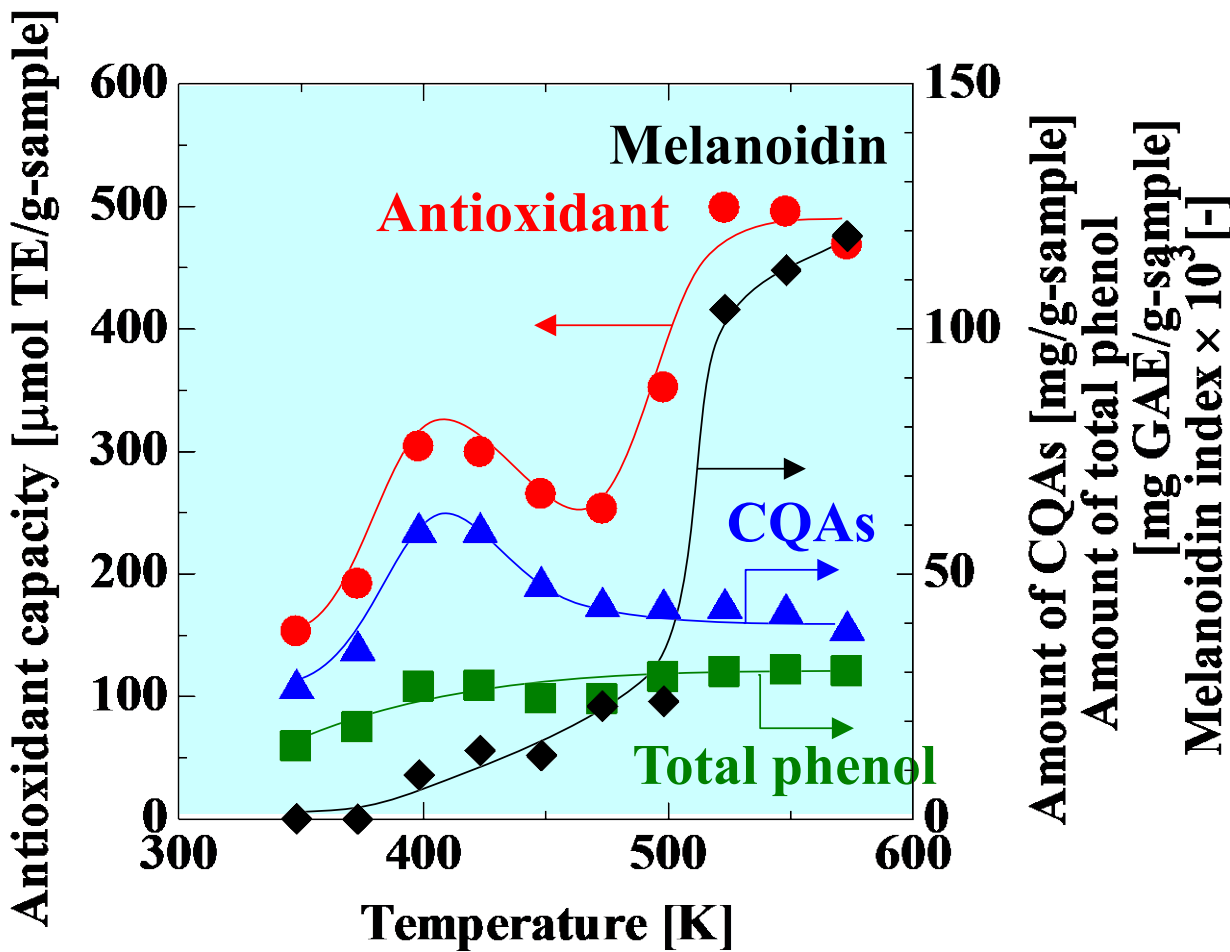


溶媒供給流量に対して抽出量はほぼ一定→平衡律速

# 温度の影響のまとめ

(5.1 MPa, 30 min, 1.0 g/min, 仕込み 0.1 g, 840~1680 μm )

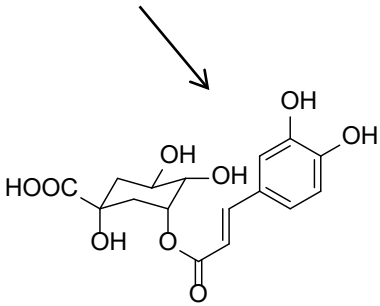
・温度上昇による溶解量増大と分解による影響を評価



抗酸化能：温度上昇により増大、クロロゲン酸量と同様の挙動

# 抽出における温度の影響

## クロロゲン酸の抽出

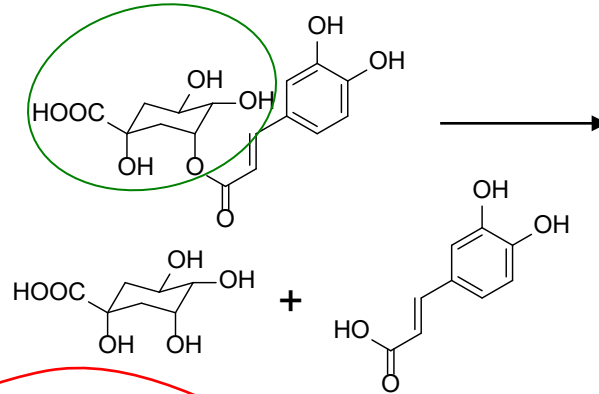


## クロロゲン酸の分解<sup>8)</sup>

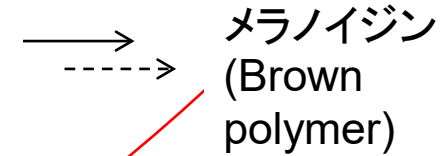
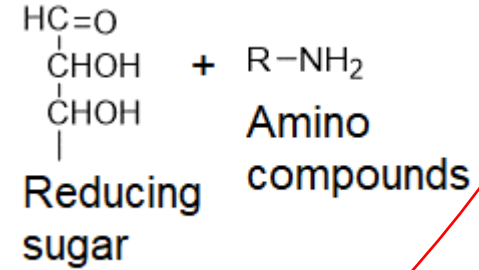
電子供与基の消失



フェノール類ラジカルが不安定化



## メイラード反応

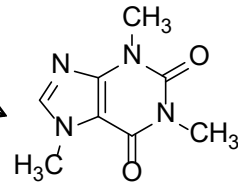


抗酸化能

カフェイン抽出

カフェイン抽出量を抑制しつつ  
高い抗酸化性能

カフェイン



400 K

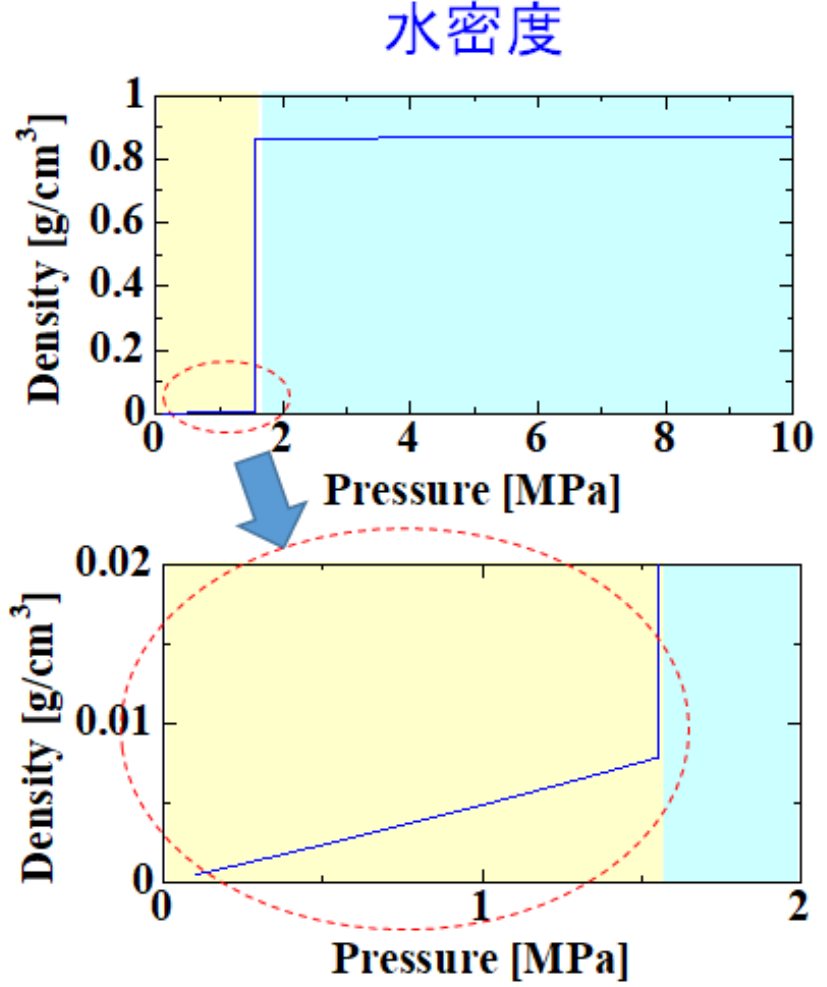
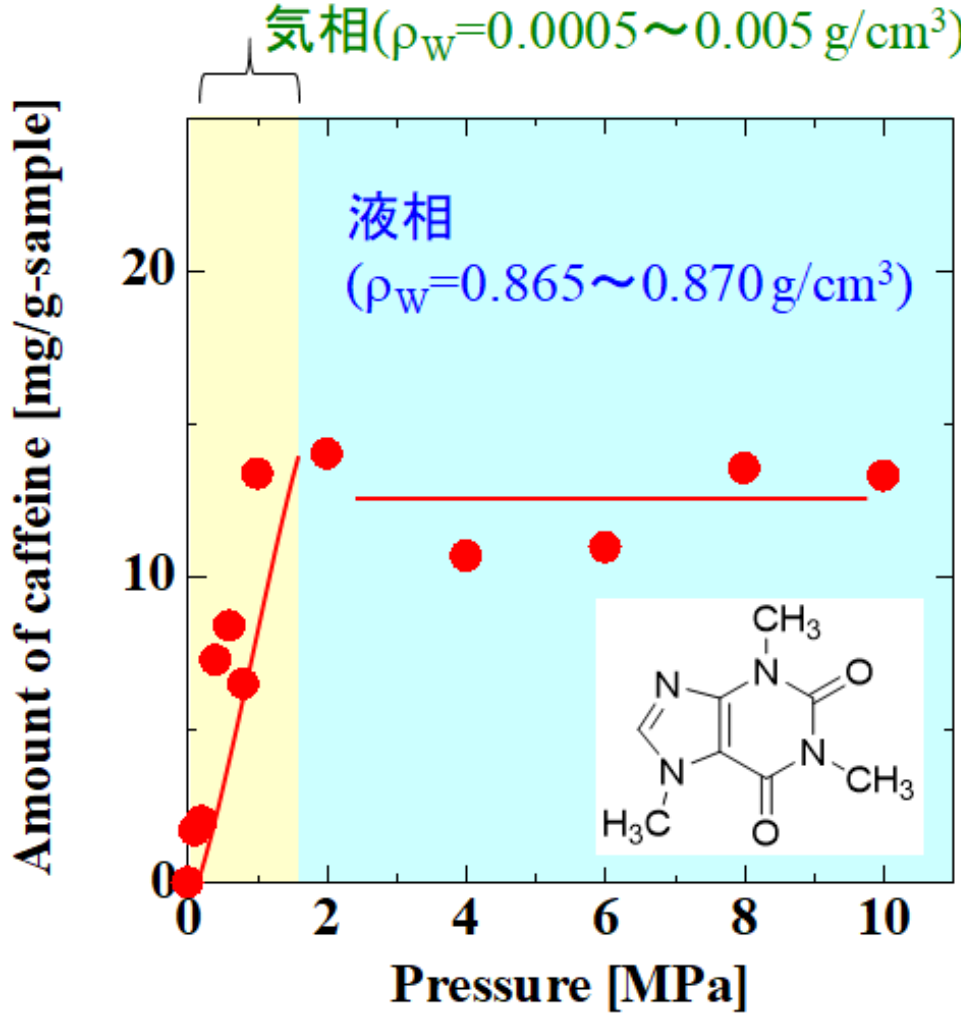
500 K

温度

# 圧力の影響: カフェイン抽出量

(473 K, 30 min, 1.0 g/min, 仕込み0.8 g, 未粉碎)

・圧力上昇により、溶媒の水密度が増大するのでその影響を把握

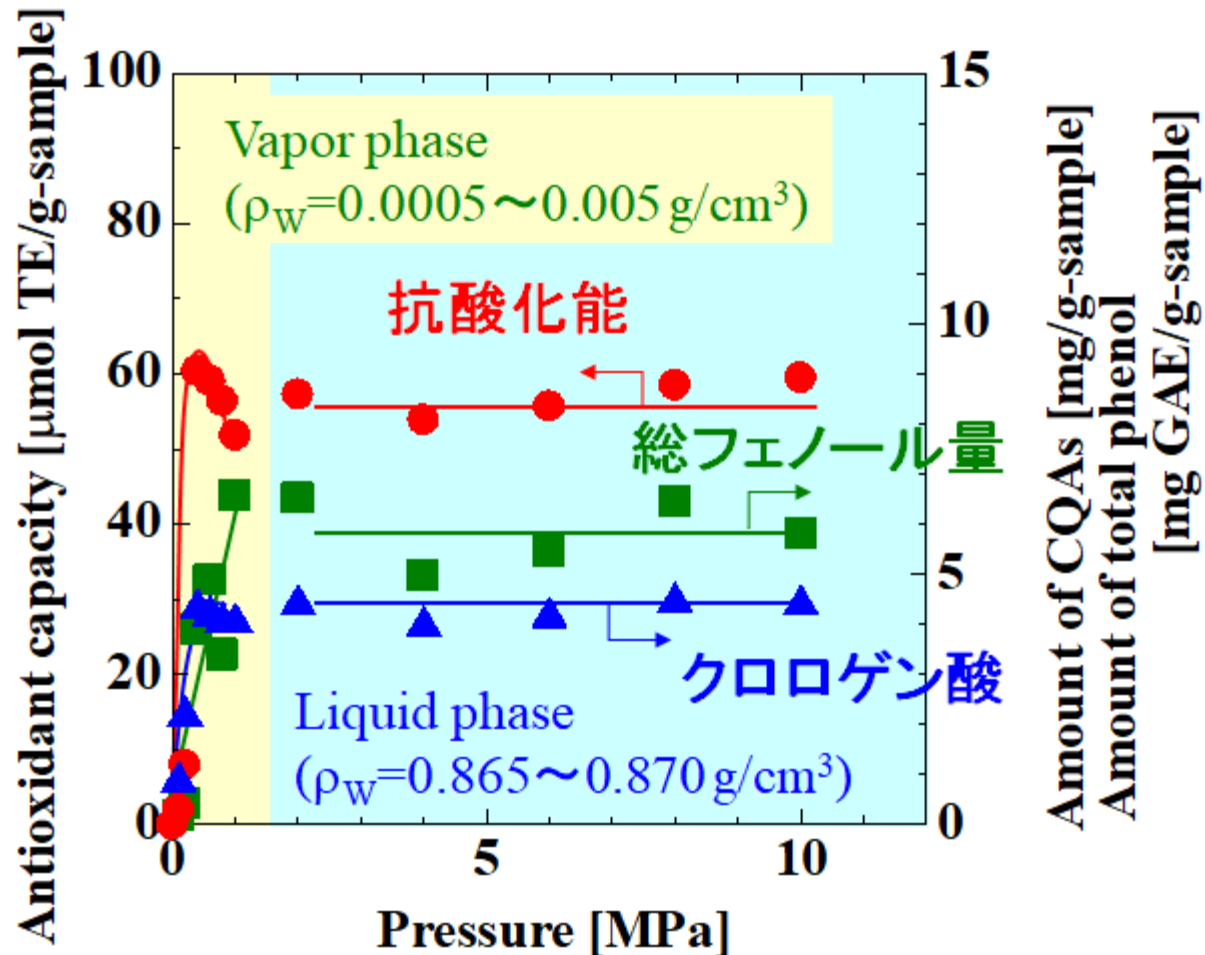


水の存在がカフェイン抽出を促進

# 圧力の影響: クロロゲン酸、抗酸化能、総フェノール量

(473 K, 30 min, 1.0 g/min, 仕込み0.8 g, 未粉碎)

- 溶媒の水密度上昇による溶解量増大と加水分解反応促進効果の影響把握



- 抗酸化能、総フェノール量、クロロゲン酸量は水密度増大により増大する傾向



# 応答曲面法による温度・圧力・時間と実験結果の相関

- 温度、圧力(水密度)・時間で複雑に変化する抽出挙動を表現するための一手法

Raw beans

393 ~ 493 K (base 413 K, x: -1 ~ 4)

0.2 ~ 3.2 MPa (base 0.4 MPa, y: -1 ~ 14)

20 ~ 60 min (base 40 min, z: -1 ~ 1)

23 points



Antioxidant capacity =

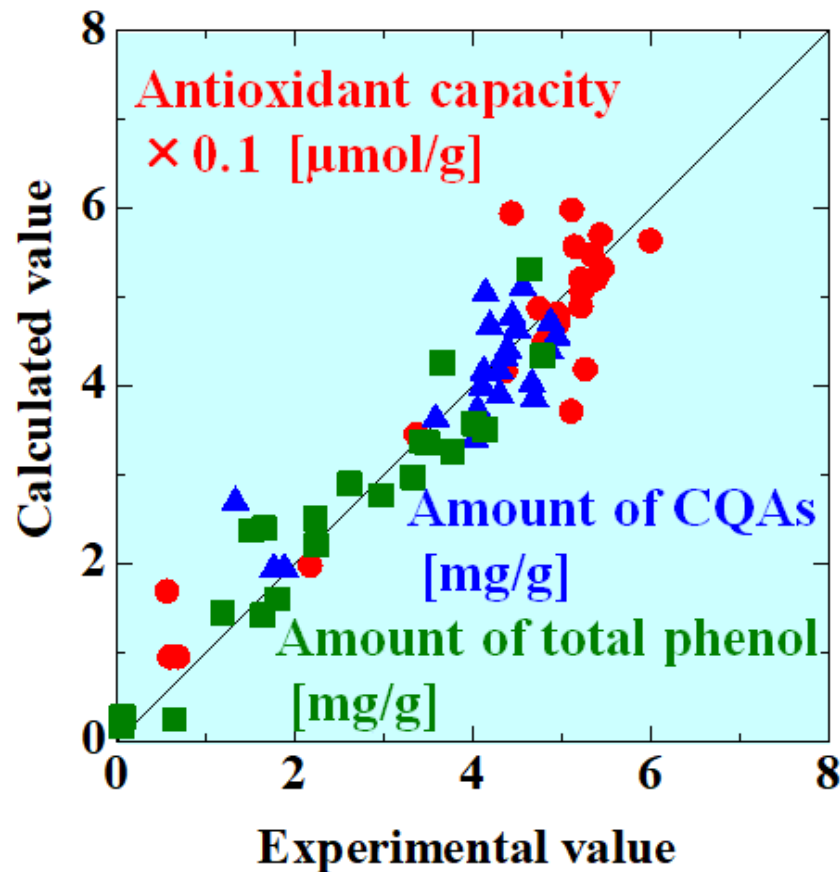
$$7.23x + 3.02y + 11.22z - 2.91x^2 - 0.30y^2 - 6.25z^2 + 0.61xy - 0.77xz + 0.96yz + 51.90$$

Amount of CQAs =

$$0.83x + 0.19y + 1.03z - 0.34x^2 - 0.06y^2 - 0.29z^2 + 0.22xy - 0.02xz - 0.07yz + 2.75$$

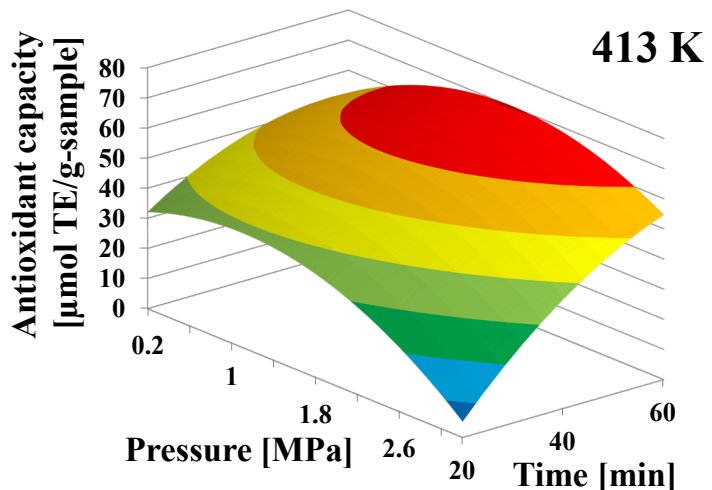
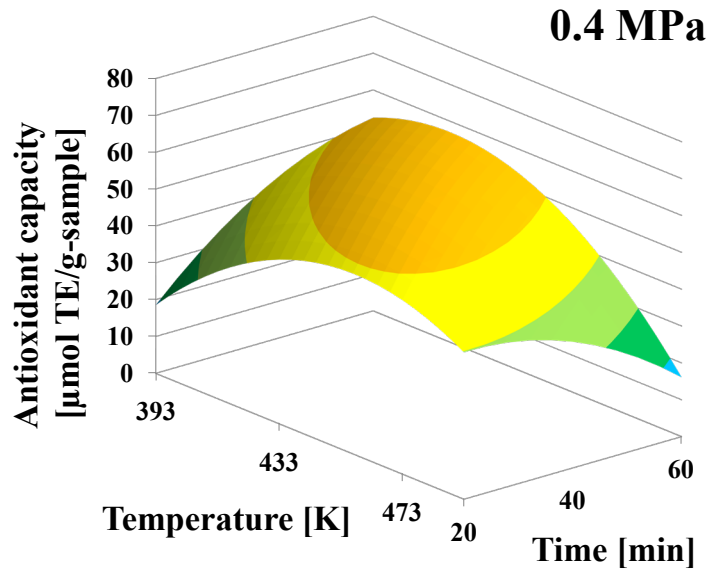
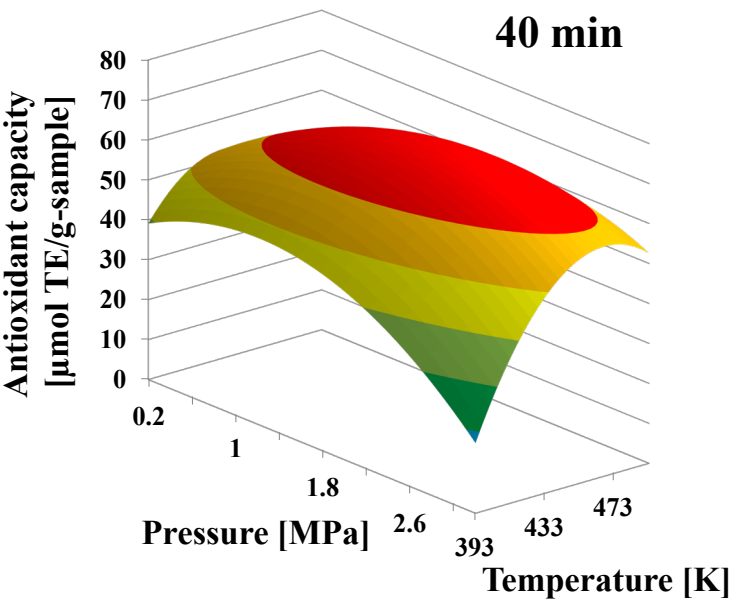
Amount of total phenol =

$$0.33x + 0.40y + 0.45z - 0.18x^2 - 0.02y^2 - 0.22z^2 + 0.02xy - 0.16xz + 0.03yz + 4.40$$



# 応答曲面法による抗酸化能と温度・圧力・抽出時間の関係

## ・最適条件を求める



$$\text{Antioxidant capacity} = 7.23x + 3.02y + 11.22z - 2.91x^2 - 0.30y^2 - 6.25z^2 + 0.61xy - 0.77xz + 0.96yz + 51.90$$

**最適条件**  
434.6 K, 2.0 MPa, 59.9 min  
抗酸化能 73.2 μmol/g-sample

# まとめ: 亜臨界・超臨界水を用いた抽出

## 1. 亜臨界水・超臨界水を用いた抽出の特長

- ・無機物、有機物の溶解と分解反応の双方が生じ、それらが温度・圧力の影響を受ける
- ・抽出過程における各種現象を考慮
- ・通常、回分式装置や半回分式装置により試験する

## 2. 無機物とバイオマスの抽出

- ・鉱物や廃棄物からの金属回収
- ・残渣など様々なバイオマスが試料として用いられ、バイオマス成分分画への展開も行われている

## 3. 実際の抽出実験例

- ・必要に応じて、温度、圧力(水密度)、物質移動の現象を評価する実験系を組む
- ・温度、圧力(水密度)、抽出時間と結果の相関が現象整理に有効