

超臨界二酸化炭素による“おから”の有用成分の抽出

高温高圧流体技術研究所
Armando T. Quitain

【緒 言】

未利用資源から希少糖原料を製造するため、超臨界流体抽出法及び水熱分解法などによりセルロースに含まれている不要成分を抽出分離する技術を開発する。超臨界流体抽出法により非極性の成分を回収した後、エントレーナーとして極性溶剤を加えて極性成分を回収する。これらの最適回収条件及び精製条件を明らかにするとともに、抽出成分の同定を行う。超臨界流体抽出によって処理された原料残渣を穏和な水熱条件下で、タンパク質を加水分解して有用なアミノ酸を回収する。その残渣をより高温高圧条件下でリグニン等を加水分解し、生成物中の有用成分を分離回収する。さらに、セルロースが主成分となった残渣を高温高圧条件下で加水分解し、希少糖原料となる糖類を回収する。

今回は、豆腐製造の残渣である“おから”を出発原料として実験を行った。理由は、“おから”に繊維が豊富（約52.9%）に含まれている以外に、26.8% のたんぱく質及び12.3% の脂肪が含まれているからである。我が国においては、年間約80万トンの“おから”が産出され、その大部分はゴミとして埋立てるか、あるいは焼却処分されている。環境負荷を低減させるために、“おから”の再資源化が重要な課題となっている。

本研究では、“おから”から有用成分の超臨界CO₂抽出を行い、GC-MSとHPLCによって抽出物組成を分析し、抽出条件およびエタノールのエントレーナー効果について調べた。また、抽出物に存在するフェノール化合物及びイソフラボン類であるゲニステインとダイゼインの定量分析を行った。

【実 験】

乾燥したおから粉末はM社から提供されたものである。実験装置は、内容積300mlの圧力容器（Autoclave, OM Lab. Tech.）、高圧ポンプ（NS personal pump, NP-AX-15J）および分離器等から構成されている。約75g の試料を圧力容器に充てんした後、CO₂を高圧ポンプで導入し、所定の圧力と温度で2時間保持した後、系の圧力・温度を保ちながら5時間をかけて2 L/min の流速で分離器を通して放出した。分離器から回収された抽出物はGC-MSとHPLCによって分析を行った。

超臨界CO₂抽出では、抽出条件によってCO₂の溶媒力が大きく異なるため、40から80℃まで温度、12から30MPaまで圧力を変えて抽出を行った。また、エントレーナー（エタノール）添加の効果についても検討した。

【結果と考察】

20MPaでの超臨界CO₂による“おから”の抽出の実験条件と結果をTable 1 にまとめた。40℃での抽出では、3.32% の抽出率が得られ、脂肪類に換算すると約27% となった。また、5mol% EtOHを添加することによって回収率が4.5% に上がることが分かった。抽出圧が12-30MPaの範囲で、回収率と抽出温度との関係をFigure 1 に示した。結果から、温度上昇または圧力減少に伴って、収率が減少する傾向が見られたが、40℃の場合では、30MPaより20MPaのほうの収率が高かった。これは脂肪類の回収率はかならずしもCO₂の密度に比例しないことを示唆している。また、同密度(0.72g/cm³)の場合回収率は温度に比例することが認められた。

Figure 2 は40℃, 20MPaで抽出した成分のGC-MSの分析結果である。脂肪酸、植物ステロール及び少量のアルデヒドが存在することが分かった。脂肪酸、特にリノール酸が非常に有用な物質であり、乳がん防止の効果があると指摘されている。また、植物ステロールとスタノールは、血液中のコレステロールを減少させる機能をもっている。20MPaの場合、抽出温度の増加とともにステロールの回収率が増加した。また、40℃では、抽出圧力が増加するにつれ、その収率も増加することが分かった。

各抽出条件における抽出物中に含まれるイソフラボンであるゲニステインとダイゼインの含量をTable 2 に示す。エタノールの添加量が増加するとゲニステインとダイゼインの量はともに増加した。しかし、圧力の影響については不明確であったが、5mol% EtOHの場合は圧力増加の効果が見られた。

Table 1. Typical experimental results of supercritical carbon dioxide extraction of useful compounds from okara.

Temperature (°C)	Entrainer	Yield (g/100 g sample)	Oil Recovery (%)	CO ₂ Consumption (kg/g-extracts)
40	none	3.32	27.0	0.52
60	none	0.83	6.8	2.08
80	none	0.17	1.4	8.46
40	5 mol% EtOH	4.54	36.9	0.38

Extraction condition: P=20 MPa, extraction time = 2h (hold) + 5h (flow), flowrate = 2 L/min. The yield is the amount of extract per 100 g of original sample, while the oil recovery is defined as the amount of extract per original amount of oil.

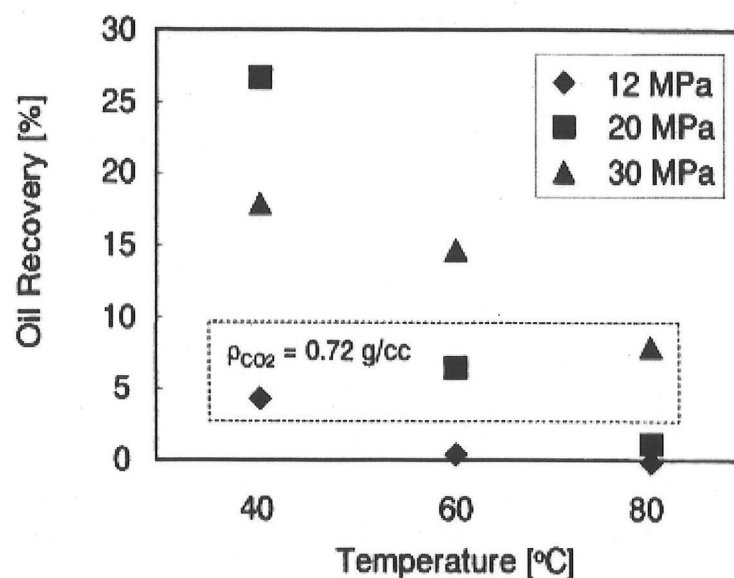


Figure 1. Temperature and pressure dependence of oil recovery from okara.

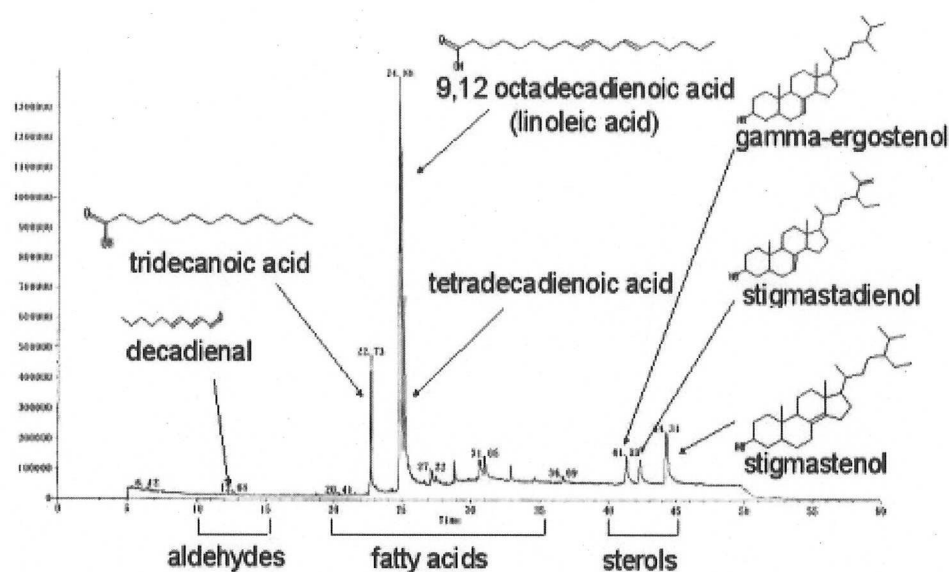


Figure 2. GC-MS chromatogram of the extracts obtained at 40 °C, 20 MPa.

Table 2. Amount of genistein and daidzein in the extracts.

Pressure (MPa)	Genistein (µg/g-extract)				Daidzein (µg/g-extract)			
	Entrainer (mol% EtOH)							
	0	2.5	5	10	0	2.5	5	10
12	3.8	3.9	3.8	52.2	-	34.8	57.5	54.9
20	6.2	-	29.9	33.1	7.5	18.4	28.3	34.4
30	1.7	7.5	109.9	56.1	10.6	11.1	69.1	56.0

Condition: T = 40 °C, t = 2h (hold)+ 5h (flow), flowrate = 2 L/min

【まとめ】

超臨界CO₂抽出によって“おから”から有用成分の回収を行った。温度、圧力、エントレーナーの添加量などの実験条件を最適化することにより、最大7.8%の回収率が得られた。また、抽出物を分析した結果、脂肪酸、植物ステロール、少量のアルデヒド及びゲニステインとダイゼインが存在したことが分かった。これらの抽出物は健康食品、化粧品などの分野での利用が期待される。

【参考文献】

- 1) Ma, C.-Y.; W.-S. Liu; K. C. Kwok and F. Kwok; Food Research International, 29(8), 799-805 (1997).
- 2) O'Toole, D. K.; J. Agric. Food Chem., 47, 363-371 (1999).
- 3) Reverchon, E. J. Supercrit. Fluids, 10, 1-37 (1997).
- 4) Rizvi, S. S. H. Supercritical Fluid Processing of Foods and Biomaterials; Aspen Publisher, Gathersburg, Maryland, 1994.
- 5) Singleton, V. L. and Rossi, J. A. American J. of Enology and Viticulture, 16, 144-158 (1965).

本研究は、高松地域知的クラスター創成事業のもとで行ったものである。