

水熱反応を用いた県産竹資源の高度利用 - モウソウチク由来加圧熱水抽出物の食品への利用 -

安藤浩毅^{*}, 古川郁子^{*}, 新村孝善^{*}

Highly Developed Utilization of Local Bamboo Resources - Utilization of Bamboo Extracted by Hot Compressed Water as Foods -

Hiroki ANDO, Ikuko FURUKAWA and Takayoshi SHINMURA

180 の加圧熱水で抽出されるモウソウチク由来加圧熱水抽出物の食品への利用展開を図るため、抽出物に含まれる苦み成分（主にリグニン由来成分）及び色素成分の除去方法について検討した。その結果、樹脂の再生方法に課題は残るものの、市販の陰イオン交換樹脂及び合成吸着剤の中から有効であった樹脂を選定した。また、選定した陰イオン交換樹脂を用いて再生を繰り返しながらモウソウチク由来加圧熱水抽出物进行处理すると、処理前の固形分に対して平均約60%の粗精製物が得られ、その乾燥粉末はわずかの苦みを残したがオリゴ糖の甘味を有し、食品へ十分適用できるものとなった。

Keyword: Bamboo, Hot compressed water extracts, Ion exchange resin, Foods

1. 緒言

当センターでは、これまで加圧熱水処理技術の開発において、モウソウチクをはじめとした植物系バイオマスの有用成分抽出及び抽出物の新規用途開発を行ってきた^{1)~5)}。その中で、180 の加圧熱水で抽出される画分に株化白血病に対する細胞毒性効果を見だし、竹由来成分の医薬品としての可能性を示した⁶⁾。一方、モウソウチク由来加圧熱水抽出物にはキシロースやキシロオリゴ糖、食物繊維等の機能性糖類が豊富に含まれていることから、機能性食品としての利用も期待できる。しかしながら、モウソウチク由来加圧熱水抽出物は独特の苦み（リグニン由来の成分）を呈し、また加水分解や熱反応によって褐変している。そのため、食品として幅広く利用するためにはできるだけ白く、また苦みが少ない方が好ましい。

そこで本研究では、モウソウチク由来加圧熱水抽出物の食品としての利用展開を図るため、市販の樹脂や活性炭による苦み成分及び色素成分の除去方法を検討し、食品としての利用可能性について調べた。

2. 実験方法

2.1 供試試料の調整

モウソウチク粉末を180 ℃、2 MPaの加圧熱水で抽出して得られる加圧熱水抽出液を固液分離し、その液部を用いた。ただし、水可溶化物は不安定であり（保存中に徐々に沈殿物が生成する）、また一連の実験において成分組成を同じ

にするため、前半の樹脂や活性炭の性能評価では便宜的に加圧熱水抽出液を一旦凍結乾燥により粉末化し、それを所定濃度になるように溶解し、更に希釈してから試験に供した。すなわち、図1に示すような方法であらかじめ3%の供試試料（以下、原液とする）を調整し、適宜希釈して使用した。一方、後半の樹脂の再生及び官能評価では、粉末化することなく直接加圧熱水処理液の液部を希釈し、試験に供した。

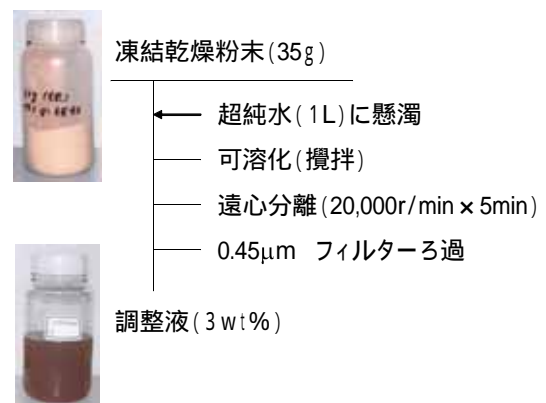


図1 試験サンプルの調整

2.2 樹脂及び活性炭の種類

苦み成分及び色素成分の除去に用いた樹脂を表1に示す。本研究では食品へ利用可能な市販のイオン交換樹脂（三菱化学(株)製）及び合成吸着剤（三菱化学(株)）を用いた。また、活性炭は(株)武蔵野化学研究所製の醸造用ムサシノエクセレント、特製ムサシノ、精製ムサシノ、エースムサシノ、ムサシノクリーン、焼耐用ムサシノの6種を用いた。

^{*}化学・環境部

表1 試験に使用した樹脂の種類(三菱化学㈱製)

樹脂種	極性	交換イオン	ゲルのタイプ	型式
イオン交換樹脂	強酸性	陽イオン	ゲル型	SK1B
"	弱酸性	"	メタクリル酸系	WK10
"	強塩基性	陰イオン	ポーラス型	PA408
"	弱塩基性	"	アクリル系	WA10
"	弱塩基性	"	3級アミン型ハイポーラス型	WA30
合成吸着剤			芳香族系	SP70
"			芳香族系修飾型	SP825
"			メタクリル系	HP2MG
"			芳香族系	HP20

2.3 苦み成分及び色素成分の除去試験

苦み成分の除去方法について図2に示す。イオン交換樹脂又は合成吸着剤10mLを充填したガラス濾過器(アリン型, 15AGP250, ポアサイズ: 160~250 μ m, 容量: 30mL, SIBATA)に, 原液の100倍希釈液(0.03%) 30mLを1~1.5mL/minの流速で流し, 25~30mL通過した分をサンプリングして吸光度及び糖組成を分析した。同様に色素成分の除去試験では, 30mLの原液をイオン交換樹脂又は合成吸着剤10mLで充填したガラス濾過器に通過させ, 通過分全量を回収し, 40mLにメスアップしてから400nmの吸光度及び全糖を測定した。一方, 活性炭による苦み成分及び色素成分の除去試験は, 遠沈管に原液の10倍希釈液(0.3%) 10mLと活性炭0.02gを入れて, 振盪(IWAKI KM-SHAKER, 250r/min, 10min)後, 活性炭を除去(3,000r/min \times 5min, 0.45 μ mフィルターを過)して吸光度及び糖組成を分析した。

なお, 吸光度は分光光度計(島津製作所製, UV-2550)を用い, また, 単糖及びオリゴ糖等の糖類の分析は, 既報¹⁾に準じて陰イオン交換カラム(CarboPac PA-1, DIONEX製)を装備した糖類分析装置(DX500, DIONEX製)で測定した。全糖は常法に従い, フェノール-硫酸法⁷⁾で測定した。すなわち, 試料溶液0.5mLに5%フェノール溶液0.5mLを加えよく混合した後, 更に濃硫酸を2.5mL加えて30分の恒温水槽で30分間浸漬したものを490nmの吸光度を測定し, グルコースを標準物質として全糖量を求めた。

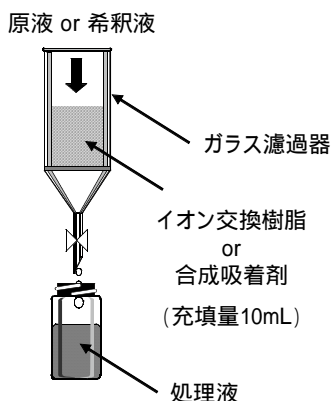


図2 試験サンプルの調整

2.3 樹脂の再生及び官能評価

10mLのイオン交換樹脂又は合成吸着剤を充填したガラス濾過器に, モウソウチク粉末を180 μ m, 2MPaの加圧熱水で抽出して得られた加圧熱水抽出液(固液分離して1%に調製したものを)を樹脂に対して色素成分の吸着限界量(1%濃度では80mL)まで通し, その後, 1N-水酸化ナトリウム洗浄, 次いで超純水洗浄を行った。この洗浄操作を行った後, 再度加圧熱水抽出液を通して, 吸光度及び全糖を測定した。官能評価は, 樹脂の再生処理後に通した処理液を凍結乾燥させたもの(粗精製物)を食味し, 味覚的な評価を行った。

3. 結果及び考察

3.1 各種樹脂を用いた苦み成分の除去

苦みを呈する成分は, 主にリグニンの加水分解物である芳香族化合物によるものと考えられる。一般にリグニンは205nmと280nm付近に吸収極大をもつことが知られている⁸⁾。そこで, 樹脂の処理前後の285nm(極大値)における吸光度の変化からリグニン除去能について調べた。図3に樹脂による処理前後の吸収スペクトルの変化を示した。この結果から陽イオン交換樹脂のSK1Bを除いて, ほとんどの樹脂がリグニンを吸着することがわかった。また, 効果的な樹脂としては, 樹脂に吸着するリグニンの飽和容量を考慮しなければならないが, 未処理(調整液)と処理後の285nmにおける吸光度の差から陰イオン交換樹脂のWA10及びPA408, また合成吸着剤のSP70, SP825, HP2MG及びHP20が効果的であることがわかった。

一方, リグニンの吸着と共に糖類の吸着も考えられることから, 樹脂を通した後の溶液の糖組成を調べた。その結果, 図4に示されるようにイオンクロマトグラムの形状から, 合成吸着剤のSP70, SP825及びHP20で処理した抽出液のキシロオリゴ糖がその他の樹脂で処理したものに比べて吸着されやすい傾向を示した。この結果から, キシロオリゴ糖の精製を行う場合は, 合成吸着剤のSP70及びHP20を用いるとリグニンの除去(苦み成分の除去)には有効である

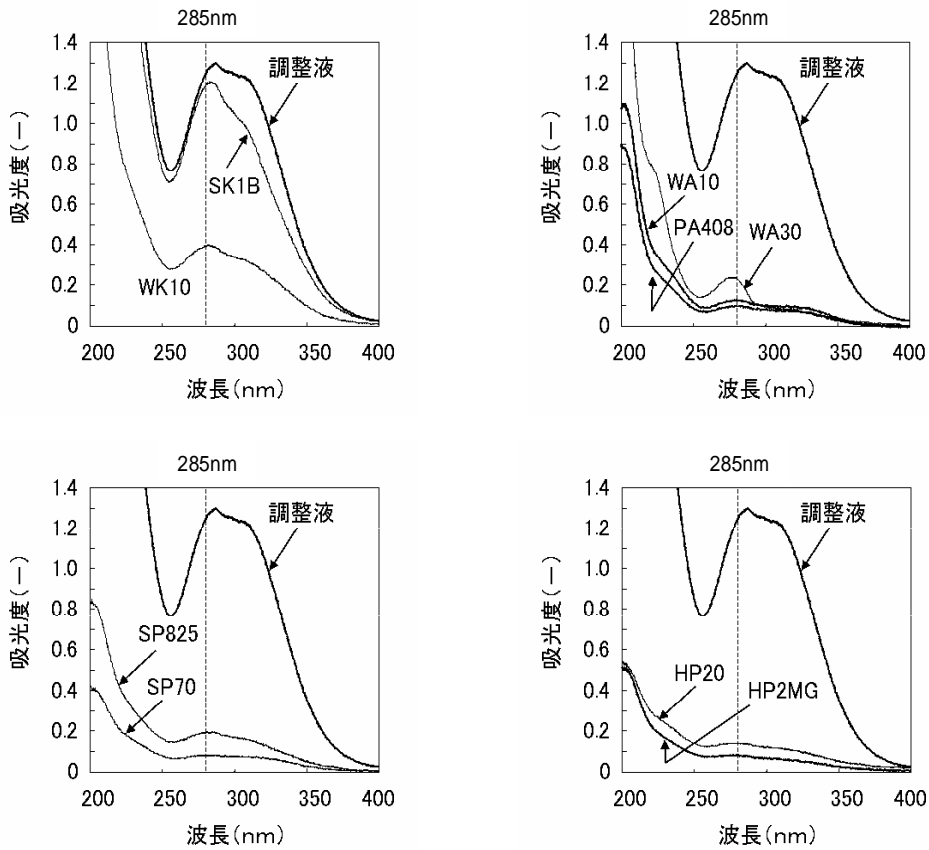


図3 イオン交換樹脂/合成吸着剤処理液のUV-VIS吸収スペクトル

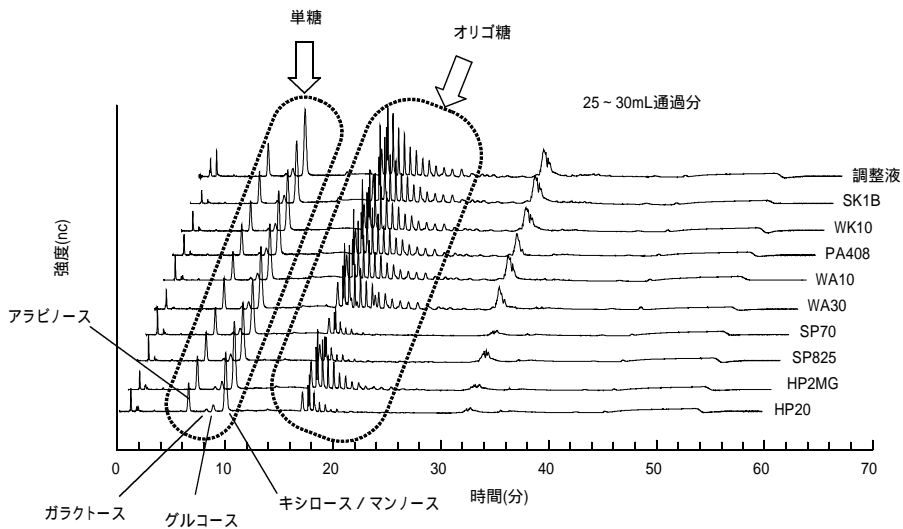


図4 イオン交換樹脂/合成吸着剤処理液のイオンクロマトグラム

が、キシロオリゴ糖の収率は低下することが示唆された。

3.2 樹脂による色素除去の効果

樹脂による色素除去試験結果を図5に示す。ここでは褐色の着色成分に関して可視領域の400nmにおける吸光度を測定し、処理前と処理後の違いで効果を確認した。この結果から、色素成分の除去に関してはリグニンの吸着の時と同様に、陰イオン交換樹脂系と合成吸着剤系の樹脂が有効であることがわかった。

続いて、図6に樹脂に吸着された糖について調べた。ここでは処理前の全糖を100とした時の処理後の糖の回収率(%)で表した。この結果から、陽イオン交換樹脂のSK1Bでの処理を除いてすべての樹脂に糖は吸着され、処理液の糖濃度は減少した。以上の結果を踏まえ、モウソウチク由来加圧熱水抽出物から少なくとも50%以上の糖が得られ、かつ、苦み成分(リグニン)及び色素成分を効率良く除去できる樹脂は、弱塩基性陰イオン交換樹脂ではWA10、また合

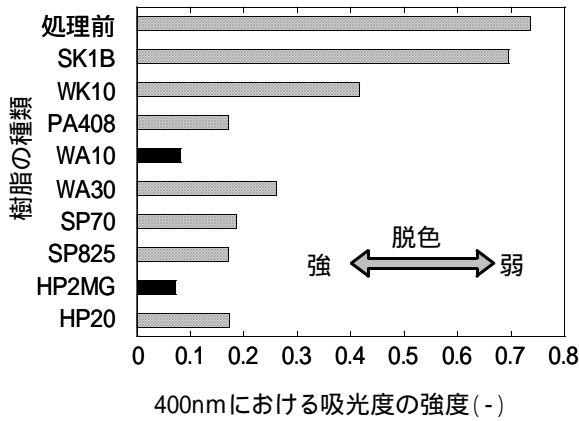


図5 色素除去試験結果

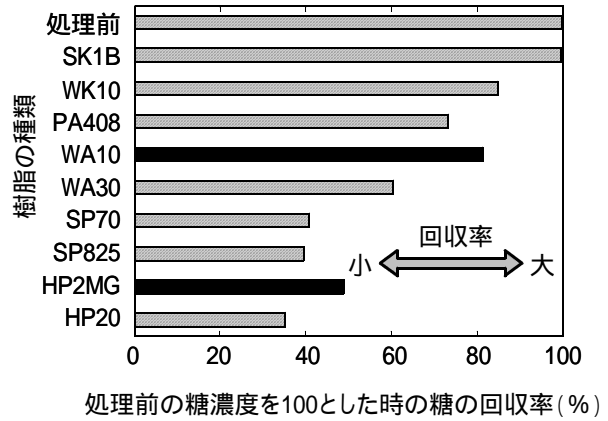


図6 樹脂への糖の吸着

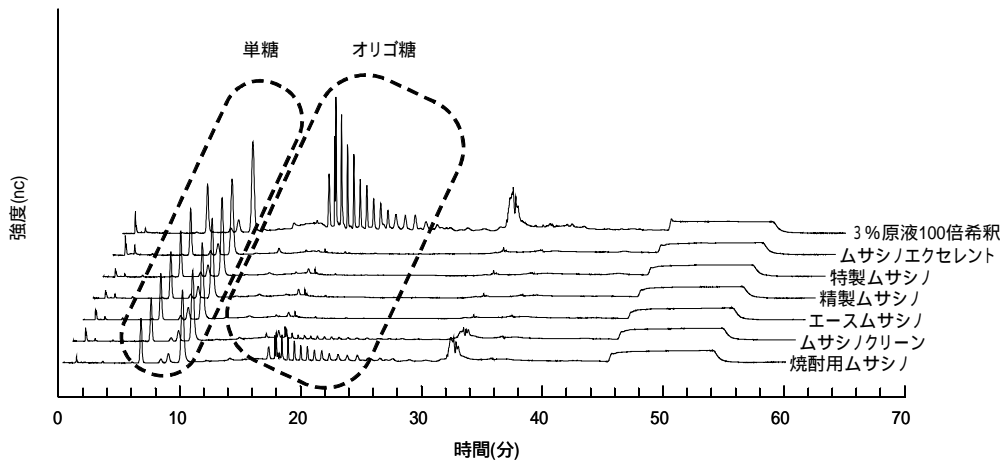


図7 活性炭処理液のイオンクロマトグラム

成吸着剤ではHP2MGであると考えられた。

3.3 活性炭による苦み成分及び色素成分の除去効果

活性炭は微粉末で、また吸着能が高いため、樹脂のような固定床型の吸着試験が難しい。そこで、活性炭による苦み成分及び色素成分の除去については原液を10倍希釈した処理液に直接活性炭を加えて、処理液の変化を調べた。

各種活性炭によるリグニンの吸着及び糖成分のイオンクロマトグラムをそれぞれ図7及び図8に示す。この結果から、初濃度の吸光度1.35に対し、焼耐用ムサシノを除いてすべての活性炭を用いることで0.1以下となった。この傾向は400nmで測定しても同じで、視覚的にもほとんど透明になった。ただし、糖成分の吸着も確認され、特に処理後のオリゴ糖成分についてはほとんど検出されていなかった。おそらく、本実験条件では処理濃度に対して活性炭の添加量が多すぎた(吸着力が強すぎた)可能性がある。しかし、いずれにしても単糖以外、加圧熱水抽出物に含まれる有用な成分はほとんど活性炭に吸着されており、リグニンや色素成分の選択的な吸着は難しいことが示唆された。唯一、使用可能な活性炭は焼耐用ムサシノであったが、これも合成吸着剤のSP70やHP20等の処理と同様の傾向を示し、活性炭の使用については、今後比表面積や細孔分布な

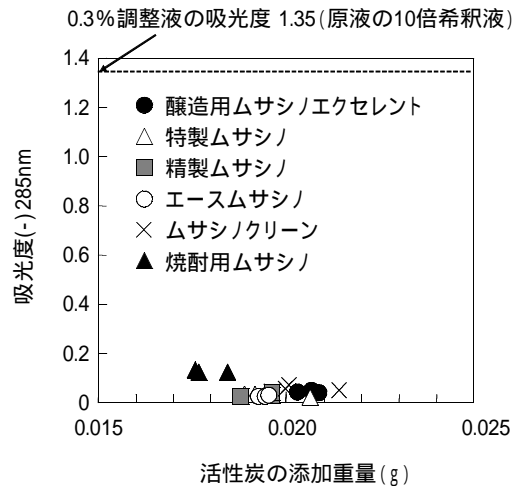


図8 活性炭処理液の吸光度

どの物理的特性も考慮しながら更に検討する必要がある。

3.4 樹脂の再生及び官能評価

樹脂の再利用のために、リグニン及び色素成分除去(吸着)後の樹脂の再生方法について検討した。

樹脂の種類にもよるが、使用後の樹脂は一般に酸やアルカリ、各種有機溶剤で再生が可能である⁹⁾。ここでは食品利用ということで水酸化ナトリウムのみで再生を行った。

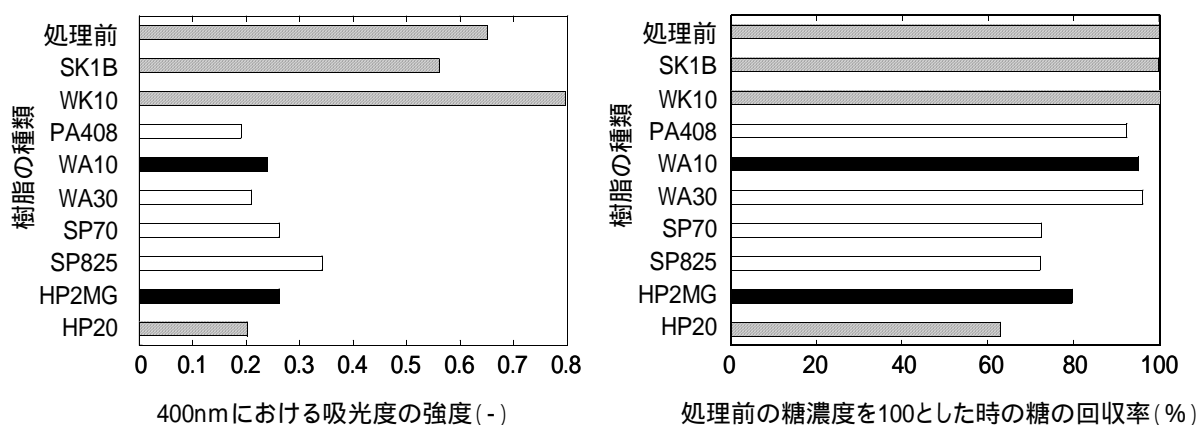


図9 再生処理後の樹脂を使用した時の吸光度及び糖の回収率

加圧熱水処理直後のモウソウチク由来加圧熱水抽出液（1%濃度に調整したもの）を一度通してリグニン/色素成分を樹脂に吸着させ、まず10倍量の水酸化ナトリウムで洗浄し、その後、純水で水酸化ナトリウムを洗い流し、再び加圧熱水抽出液を通して、再生処理後の溶液の吸光度及び糖の回収率を調べた。その結果、図9に示されるように、再生処理後では色素成分の吸着性能の良かったWA10の効果が低下し、それに対して同系の陰イオン交換樹脂であるPA408, WA30が再生前の状態を維持し、WA10と同程度の効果を示した。これらの結果から、再利用の結果も考慮すると陰イオン交換樹脂系が適当な樹脂であることが示唆された。しかし、モウソウチク由来加圧熱水抽出物にはリグニン及び色素成分が多量に含まれているため、1Nの水酸化ナトリウムを樹脂充填量の10倍量流しても、樹脂表面の色は見かけ上消えていなかった。また、再生処理後のアルカリ洗浄にもかなりの純水（樹脂通過液がpH7.0になるまでに必要な量：樹脂充填量の約100倍量）が必要とされた。今後、樹脂使用の経済性（耐久性、価格など）も含めて効果的な再生方法を更に検討する必要がある。

続いて、再生処理後の陰イオン交換樹脂WA10を用いて、リグニン及び色素成分の除去、樹脂再生を3回繰り返し、得られた粗精製物（処理液の凍結乾燥物）の回収率及び官能評価を行った。その結果、粗精製物の平均回収率は精製前に対して約60%であり、得られた粗生成物の味覚は、ほのかな苦味は残るが、精製前に比べてオリゴ糖の甘味を十分有するものとなった。

4. 結 言

モウソウチクから180℃、2MPaの加圧熱水で抽出される加圧熱水抽出物（主成分：キシロオリゴ糖と主とする糖類及び低分子化したリグニン）を、機能性を有する食品として利用するために、市販の樹脂や活性炭を用いて、苦み成分及び色素成分の除去方法について検討した。その結果、次のことがわかった。

- (1) 使用した9種類の樹脂の中で、弱塩基性陰イオン交換樹脂（アクリル系）のWA10とメタクリル系合成吸着剤のHP2MGが糖の吸着を抑え、苦み成分及び色素成分を効率よく除去できた。ただし、再生を繰り返すと陰イオン交換樹脂系は同程度の処理効果になった。
- (2) 市販の活性炭によるリグニン由来成分の吸着除去能は非常に高いが、オリゴ糖成分まで吸着されてしまうため、糖収率への影響が問題であった。
- (3) モウソウチク由来加圧熱水抽出物を弱塩基性陰イオン交換樹脂で処理することで、約60%の回収率で組成生物が得られ、その味覚はほのかな苦みは残るが、オリゴ糖の甘みを呈し、食品として十分利用できるものであった。

参 考 文 献

- 1) 安藤浩毅, 古川郁子, 神野好孝, 坂木剛, 上村芳三, 幡手泰雄: 鹿児島県工業技術センター報告書 14, 45-51 (2000)
- 2) 安藤浩毅, 森田慎一, 古川郁子, 神野好孝, 坂木剛, 廣末英晴: 木材学会誌, 49(4), 293-300(2003)
- 3) 安藤浩毅, 森田慎一, 田島英俊, 古川郁子, 神野好孝, : 鹿児島県工業技術センター報告書 17, 21-28(2003)
- 4) 安藤浩毅, 岩屋あまね, 森田慎一, 古川郁子, 神野好孝, 坂木剛, 大庭秀樹, 廣末英晴: 木材学会誌, 49(5), 371-376(2003)
- 5) Hiroki. Ando et al., Toxicology in Vitro, 18, 765-771 (2004)
- 6) 安藤浩毅: 国土緑化推進機構平成17年度「緑と水の森林基金」助成事業報告書 “竹林を利用した鹿児島県山村地域の活性化に関する調査研究 55-61(2005)
- 7) 福井作蔵: “還元糖の定量法・第2版” (株)学会出版センター (1990)p.50-52
- 8) 中野準三編: “リグニンの化学” ユニ出版 (1990)p.169
- 9) 三菱化学(株): “ダイヤイオン 応用編” (2003)

