◇◇◇◇ 原著論文 ◇◇◇◇

超臨界水・亜臨界水加水分解によるおからの可溶化

藤田昌寛, 室山勝彦[†], 西村武俊, 長島正明, 林 順一

関西大学工学部化学工学科

Solubilization of Bean Cured Refuse by Super- or Sub- Critical Water Treatment

Masahiro FUJITA, Katsuhiko MUROYAMA, Taketoshi NISHIMURA,
Masaaki NAGASHIMA and Jun'ichi HAYASHI

Department of Chemical Engineering, Kansai University, Suita City, Osaka, 564-8680, Japan

Bean cured refuse is major sub-product of *tofu*; it has been a foodstuffs with plentiful nutrition, but presently it is mostly disposed to be reclaimed or burned. In the present study we aim to dissolve the bean curd refuse by applying the super- or sub- critical water as the reaction solvent under a high temperature and high pressure and to extract useful components from the dissolved products. We applied the super- or sub-critical water to the bean curd refuse at an approaching temperature of 200–450°C and pressure of 15–30 MPa in a high pressure vessel under a batch operation. It is found that rapid heating, short reaction time and lower temperature (up to 250°C) in the sub-critical water treatment are favored for selective production of sugars. Maximum amounts of organic acids and alcohols were produced at an operating temperature of 300°C in the pressure range of 15 to 30 MPa. At an operating temperature exceeding 300°C, amount of solid residue decreased to about 5% on the elemental carbon basis. At operating temperatures beyond 350°C (mainly at supercritical range) amount of gaseous products exceeded 30%.

Key words: super-critical water, sub-critical water, batch solubilization, bean cured refuse, food waste recycle

1. 緒 言

豆腐は近年の健康食品志向によって、国内だけでなく海外においても「栄養価の優れた健康食品」としての需要が高い。しかし、その豆腐製造の副産物として大量に排出される「おから」は国内で年間約 80 万トン排出され、栄養価の高い食品でありながら我々の食生活の変化によってかつての惣菜としての消費は激減し、家畜試料や肥料として利用される一部を除けば大部分は焼却、埋め立て処理されている現状にある。焼却には、高い水分のため自然燃せず助燃剤を必要とするためその処理費用も高価である。一方、高い栄養価のため湿った状態では腐敗しやすく、乾燥、炭化、可溶化などを含めて迅速な処理法、有効利用法の開発が求められている。

一方、世界的な人口増加とエネルギー消費の増大に関連して食料危機やエネルギー危機が叫ばれるようになって

た昨今、その長期的打開策としてバイオマスが再生産可能な資源として注目され、バイオマスの物理・化学的、酵素的な変換手法が広範囲に研究されている。とくに、植物バイオマス、セルロース系資源の糖質への変換技術（糖化技術）は人類の夢であり、その確立の成否が将来の食料事情に与える影響は非常に大きいと予想される[3]。

このような背景から本研究ではおからの有効利用法として、臨界点付近の高温高压の水によってこれを分解、可溶化し、おから中に含まれる糖質、タンパク質や脂質などの有価物を選択的に回収することを試みた。「超臨界水」または「亜臨界水」を用いる処理法は、反応、分離・抽出、新規材料創製の場合としても近年関心が高まっており、木質系バイオマスや食品加工残渣などを可溶化し、糖、アルコールなどの有価物を選択的に抽出回収するための反応場としての期待が高い。

豆腐やビールなどの食品製造工程では栄養分の豊富な固形副産物を大量に排出するが、もしその副産物が「高温・高压水処理」によって可溶化されて、有用成分が選択的に分離・利用できれば、可溶化成分に対する新しい

(受付 2003 年 4 月 8 日、受理 2003 年 7 月 7 日)

[†] Fax: 06-6388-8869, E-mail: muroyama@kansai-u.ac.jp

利用法, 例えば, 食品, 栄養成分, 発酵培地等としての利用法が開発できる。

農林水産省による我が国の食品廃棄物の推計発生量(1996年度)は年間約1940万トンであり, その内約70%が余剰汚泥である。その他, 魚腸骨(魚あら), 野菜くず, 粕殻, おからなども大量発生し, 食品廃棄物の中でも廃棄量が非常に大きい魚あらを亜臨界水により資源化する研究などが行われている[6]。魚あらを亜臨界水によって加水分解することで, 固体成分としてリン酸カルシウムを, 水相には高濃度の乳酸, アミノ酸, 水溶性タンパク質, リン酸などが生成, 油相にはDHAやEPAなどの高価格物質が含まれ, これらを分離回収できるというものである。これに類似のものとして, ホタテ貝のうろの資源化がある[7]。

また, バイオマス由来の未利用素材では粕殻, ビール粕, 古紙(新聞紙)の亜臨界水による資源化などがある[8]。なかでもビール粕は繊維が多いため, 牛などの反芻動物の飼料以外には使われずしかもその用途が減少しており, 高付加価値の新素材の製造技術が望まれている。

本研究では反応溶媒として「超臨界水」または「亜臨界水」を用いるおからの無触媒可溶化処理法に関して, 回分操作による分解挙動を検討した。反応条件として, 反応温度・圧力, 昇温速度, 到達温度での保持時間を変化させて, 可溶化生成物のうち, とくに糖類の生成挙動に着目し, その生成効率の高い条件を明らかにした。さらに, 二次分解物である有機酸成分などの生成挙動への影響を明らかにした。また, おから中の繊維質として植物中の細胞壁を構成する主成分で, 非水溶性の多糖類であるセルロースを単独に「超臨界水」または「亜臨界水」中で分解し挙動を調べた。

2. 超臨界・亜臨界水の物性および作用

Fig. 1に水の相図の概略を示す。超臨界流体は臨界温度および臨界圧力以上の非凝縮性高密度流体と定義されている。オートクレープなどの密閉された系内の水の温度を上昇させていくと, 臨界点において気相と液相の密度が同じになり, 液化現象が見られず, それ以上の温度ではどちらの相とも区別のつかない状態となる[5]。

この状態での水は液体と気体の中間的な物性を示すようになり, これを「超臨界水」と呼んでいる。つまり, 超臨界水は水蒸気と同等の大きな運動エネルギー(拡散性)をもち, かつ液体の水に匹敵する高い分子密度(溶解力)を兼ね備えた流体といえる[1, 2, 5]。

このような超臨界水は多くの特異な物性を示す。常温での水は比誘電率の値が80程度であるが, 超臨界状態の水では, その値は10以下となり, 炭化水素類や多くの無極性有機溶媒を溶解することができるようになるとともに, イオンや無機化合物の溶解性が大幅に減少する[5]。

Fig. 1 Phase diagram of water.

また, 臨界点近傍では水素結合による水の分子構造は大きく崩れ, ほとんどがモノマーやダイマーとして存在し, プロトンが生成していると考えられている。とくに超臨界より条件の穏やかな「亜臨界条件」において, 200 ~ 300 °Cの範囲でイオン積が最大値を示し, 無触媒でも水自体が酸やアルカリとしての性質を有するようになる」とされている[4]。

温度と圧力によって, とくに臨界点近傍では水の密度が大幅に変化し, この密度の変化が平衡物性や輸送物性を激変させる。したがって, 温度と圧力の調節により反応を制御し, 生成物を選択的に得ることができると期待されている。他にも従来の産業で用いられてきた水蒸気・水・氷の3態では見られない, 多くの優れた物性を有し, 学問的にも技術的にも興味深い。

本研究では, 回分操作における加温条件を変化させることによって, 高温・高圧水から亜臨界, さらに超臨界水までの広範な状態の水をおからに作用させた。

3. 実験

3.1 実験方法

内容積10 mlの Hastelloy 製反応器(東洋高圧(株)製)に乾燥おから100 mgと所定量の純水を仕込み, これを密閉し, るつぼ型電気炉(ニッカトール(株)製)内で加熱する。器内の最終的な目標温度および圧力を予め決定しておき, その温度と任意の純水の体積(密度)を水の状態方程式[5]に代入して圧力の推算値を算出し, 試行法により推算値が目標の圧力に近似できる純水の所定量を決定した。器内温度は熱電対温度計により測定した。器内温度の上昇とともに圧力も上昇し, やがて目標温度および圧力に到達し, 所定の時間(保持時間)経過後,

反応器を炉から取り出す。反応器を直ちに水浴中で急冷し、常温下で蓋を開き、生成物を濾過して固体分のおから残渣を分離した。20～30 MPaの比較的高圧力下での処理では、このような残渣は分析可能な量残存しなかった。また、反応器の開閉時に放出されるガスの回収は困難なため、得られた液相のみについて成分分析した。

得られた溶液を分析可能な濃度にまで希釈し、以下に示すように、現有設備で測定可能な溶存成分についてその濃度を定量した。全有機炭素 (TOC) および無機炭素 (IC) は全有機炭素分析計 (TOC-5000, 島津製作所株) により定量分析した。メタノール, エタノール, 1-, 2-プロパノールについては, FID ガスクロマトグラフ (GC-8APF, 島津製作所株) によって定量分析を行った。全糖濃度については, フェノールー硫酸法[9]に従って発色させ, 紫外分光光度計 (UV-2400PC, 島津製作所株) を用いて定量した。還元糖の分析については, 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (還元糖分析システム LC-AVP, 島津製作所株) を用いた。有機酸の分析については HPLC (有機酸分析システム, 島津製作所株) を用いた。タンパク質濃度については, ビュレット法[9]を採用し, 比色定量には紫外分光光度計 (UV-2400PC, 島津製作所株) を用いた。

3.2 おからの成分とその組成

乾燥前の生おからには水分が 81.1% と多く, タンパク質 4.8%, 脂肪 3.6%, 非繊維糖質 6.4%, 繊維質 4.1% と可溶性の養分が多いため腐敗し易く, これが有効利用の障害となる[3]。乾燥基準でのおからの組成は, タンパク質 (25%), 脂肪 (19%), 非繊維糖質 (35%), 繊維質 (17%), 灰分 (4%) となる。また, 乾燥おからの炭素, 酸素, 水素, 窒素の重量比はそれぞれ, 47%, 41%, 7%, 5% である。硫黄分が含まれないことから, 脱硫処理の必要性がないため, おからは有価物回収に適しているといえる。炭素が 47% と高く, また, 可溶化成分も有機炭素物であることから, 定量分析の結果により総重量または炭素量を基準とした生成量の評価を行った。

Fig. 2 Decomposition scheme of bean curd refuse.

乾燥おからは Fig. 2 に示すように, 超臨界または亜臨界水中で構造が破壊されて炭水化物, タンパク質および脂質などに分解される。さらにそれらは熱分解や加水分解などの作用を受けて低分子化されて, 糖, アルコール, 有機酸等の水溶性成分に分解され, 最終的には水蒸気や二酸化炭素のガス成分にまで至る。

4. 実験結果と考察

4.1 反応器内の状態変化

反応器内の目標温度および仕込む純水の体積に対する圧力の推算値を, 水の状態方程式[5]により算出した。Fig. 3 に, 熱電対を用いて測定した反応器内温度の経時変化を示す。反応器内は目標の温度までである一様性をもって昇温され, それとともに圧力も上昇していく。そして目標の温度に達したときに, 圧力は水の状態方程式により推算される近似値に達しているものと推定した。

4.2 反応保持時間がおからの分解に与える影響

反応器内に乾燥おから 100 mg (全炭素量として 47 mg) と目標温度到達時に器内圧力が 30 MPa になる量の水を仕込み, 器内が 250 °C に達したのち, 保持時間を 0～15 min の間で変化させた。そのときの生成物組成におよぼす保持時間の影響を Fig. 4 に示す。なお, 各生成成分の量は炭素量基準[mg-C]で表示した。実験開始から目標温度到達までの昇温過程はブラックボックスであり, この間の変化は不明である。

Fig. 4 より, 反応保持時間の増大とともに全糖の値は急激に減少し, 1 分程度で保持時間 0 min のときの値の 50% 程度にまで減少していることが分かる。また, Fig. 5 に乾燥おから 100 mg に対する有機酸およびアルコールの生成量 (炭素量基準) に及ぼす保持時間の影響を示す。図中の記号説明に示すような種々の有機酸成分

Fig. 3 Variation in temperature in batch reactor operation.

Fig. 4 Effect of holding time on composition of product at an attaining temperature of 250°C and pressure of 30 MPa.

Fig. 5 Effect of holding time on composition of organic acid components at attaining temperature of 250°C and pressure of 30 MPa.

が生成したが、それぞれの生成量は保持時間 0～5 minの間はわずかに増大するがそれ以上の保持時間では変化しないことが分かる。なお、これらの成分中で、乳酸の生成量が大きかった。

4.3 昇温速度がおからの分解に与える影響

反応器内の昇温速度を 2～15 °C/min の範囲で変化させて、目標温度到達後に速やかに冷却（反応保持時間 0 min とみなす）し、昇温速度が生成物に及ぼす影響を検討した。Fig. 6 に、乾燥おから 100 mg から生成した生成物量（炭素量基準）に及ぼす昇温速度の影響を示す。全糖の値は昇温速度 10 °C/min 程度で最大値をとり、急速な加温ほど全糖の収量が高いといえる。また、全糖以外の成分に関してはあまり大きな変化は見られなかった。以上のように、全糖はより長い時間亜臨界状態中に維持されるほど収率が大幅に減少するため、最大量の糖を得るには、速い加温と短時間の反応保持時間が適しているといえる。

Fig. 6 Effect of heating rate on composition of organic acid components at attaining temperature of 250°C and pressure of 30 MPa.

4.4 おからの可溶化生成物の組成

Fig. 7 に、加温後の目標圧力が 20 MPa 一定となるように純水の量を調整し乾燥おから 100mg を加えて反応器内に仕込んだ場合において、反応保持時間 0 min における炭素量基準での生成物組成の到達温度による変化を示す。有機酸、アルコールは 300 °C 付近で最大値をとり、それ以上の温度では減少傾向を示す。一方、全糖に関しては温度の上昇につれ生成量も大幅に減少した。

同様に、Fig. 8 に目標圧力を 30 MPa に設定した場合の乾燥おから 100 mg に対する生成物量（炭素量基準）の到達温度による変化を示す。この場合の生成物組成は 20 MPa 定圧の場合と類似した挙動をとることが分かる。したがって、おからの可溶化の挙動は圧力よりも温度に大きく依存し、全糖は 250 °C までの低温域で低温ほど多く生成し、有機酸やアルコール等は 300 °C

Fig. 7 Effect of attaining temperature on composition of product species at attaining pressure of 20MPa and holding time of 0 min.

Fig. 8 Effect of attaining temperature on composition of product species at attaining pressure of 30 MPa and holding time of 0 min.

付近で最大量が得られることが分かった。目標圧力 20 MPa, 30 MPa の場合ともに全糖の 200 °C 付近での生成量は約 20 mg で、仕込みの乾燥おからに対しては重量基準で 20% 程度、元々おから中に含まれていた糖に変換される可能性がある成分、糖質、繊維質、ペクチンに対しては 30% 程度の収率となっている。

ここまで分析値として示した糖について、単糖および二糖類を対象とした HPLC による還元糖分析では検出されなかったことから、単糖や二糖類以上のオリゴマーの形態で存在しているものと考えられる。

本研究の結果では、もっとも低い到達温度で、全糖の収率をもっとも高い。したがって、さらに低温での操作が必要であるが、TOC が低温域で減少する傾向からは、さらに低温では原料固体の可溶化率が減少しこれに伴って全糖の収率も低下することが予想される。一方、本研究の反応器の熱容量が大きく、昇温速度を大きく設定できないため、急速な分解反応をうまく制御できない。したがって、さらに全糖の生成挙動の詳細な検討には装置上および操作上の改良が必要と考える。

4.5 セルロース粉末の亜臨界水加水分解

おから中の繊維質の分解挙動がセルロースの分解に類似するのではないかと考え、セルロースの亜臨界水処理特性を検討した。Fig. 9 は市販の純粋なセルロース粉末 10 mg を乾燥おからの代わりに仕込み、亜臨界水中において分解したときに得られた全糖の量（炭素量基準）を、温度と圧力によってプロットしたものである。反応保持時間は 1min である。セルロース粉末では、全糖の生成量は 300 °C 付近で最大値を示し、それ以上でもそれ以下でも減少することが分かる。仕込んだセルロース粉末 10 mg の理論 C 量は 4 mg で、300 °C における生成物中の全糖の C 量が 2 mg 程度であることから、全糖としての収率は 50% 前後で乾燥おからのそれより

Fig. 9 Effect of attaining temperature on produced amount of soluble saccharide by sub-supercritical and supercritical water treatments of cellulose at an holding time of 0 min (initial conditions: amount of cellulose; 10 mg, amount of carbon, C; 4 mg).

もかなり大きな値である。また、おからの分解による全糖の生成挙動は、セルロース粉末の亜臨界水分解による全糖の生成挙動とは大きく異なることが明らかである。純粋なセルロース粉末の亜臨界水処理の場合に比較して、乾燥おからの亜臨界水処理ではなかに含まれる糖質はさらに低温域で可溶化しており、さらにアルデヒドやケトンなどへの二次分解が起こり易いことがわかる。また、おからの亜臨界水による可溶化がセルロースの場合に比較してより穏和な条件の下で起こっていることから、おからの可溶化では含まれる灰分（主にアルカリ金属成分）が触媒作用を及ぼしている可能性が唆される。

4.6 おからの可溶化生成物に関する炭素基準収支

器内が目標温度に達したときの圧力が 16 MPa で一定となるように、純水をおからに加えて仕込み、これまでよりもやや低圧の条件下で亜臨界水加压処理を行った。この条件では未反応のおから残渣が比較的多く残り、重量分析および TOC 分析が可能であった。そこで液相中の各生成物の C 量と、未反応おから残渣中の C 量を、仕込んだ乾燥おからの C 量から差し引くことで、気相分の生成物 C 量とし、炭素重量基準の物質収支をとった結果を Fig. 10 に示す。図より、300 °C 以上で未反応固相分が 10% 未満となっており、常圧の熱水にはほとんど溶解しない乾燥おからも、300 °C 以上の高温でしかも高压の亜臨界水中ではほぼ完全に分解され、可溶化されることが分かる。また、この温度を境としてそれ以上の温度では、ガス化反応が進行している。しかし、乾燥おからには元々糖質や繊維質など、多くの多糖類が含まれているにもかかわらず、全糖の収率はかなり低いものであることが分かる。これまでの結果と同様、やはり 200 °C 以下の低温の方がより糖の回収に適していると考えられる。「Protein」には、タンパク質やアミノ酸のほか、アルデヒドやケトンなども含まれているが、全体

Fig. 10 Effect of attaining temperature on produced amount of soluble saccharide by sub-supercritical and supercritical water treatments of cellulose at an holding time of 0 min (initial conditions: amount of cellulose; 10 mg, amount of carbon, C; 4 mg).

に占める割合が非常に大きい。高温域では、糖、アルコールなどがさらに二次分解されて有機酸が生成し、さらにガス化が進行したと考えられる。

5. 結 言

到達温度および圧力がそれぞれ 250 °C 程度、30MPa 程度に設定されたおからの加水分解反応操作において、液相生成物中に占める水溶性総有機体炭素量 (TOC) は反応保持時間や昇温速度にほとんど影響されず、きわめて短時間で反応が終了した。また、その組成のうち、有機酸やアルコールの割合にも影響を及ぼさなかった。しかし、全糖は保持時間の増大とともに、また昇温速度が遅いほど生成量が減少し、有機酸、アルコールに二次分解された。また、種々の有機酸成分の生成量は保持時間 0 ~ 5 min の間はわずかに増大するがそれ以上の保持時間では変化しないことが分かった。なお、有機酸成分中、乳酸の生成量が大きかった。

到達圧力 20MPa、30MPa のもとでのおからの可溶化の挙動は圧力よりも温度に大きく依存し、300 °C 付近で TOC が最大値を示し、有機酸やアルコール等も 300 °C 付近で最大量が得られることが分かった。全糖は 250 °C までの低温域で低温ほど多く生成し、その 200 °C 付近での生成量は約 20 mg で、仕込みの乾燥おからに対しては重量基準で 20% 程度、元々おから中に含まれていた糖に変換される可能性がある成分 (糖質、繊維質、ペクチン) に対しては 30% 程度の収率となった。

以上から、糖の回収には 200 °C 以下の低温で、短い保持時間とより大きな昇温速度での亜臨界水または高温高圧水による処理が適していること、300 °C 以上の加圧

処理によって残渣の量は 5% 程度以下になるまで分解され、さらに 350 °C 以上の高温での加圧処理ではガス化生成物の比率が 30% を越えることがわかった。

「謝 辞」

本研究の一部は平成 16 年度関西大学学術研究助成基金 (共同研究) によって行った。ここに記して感謝の意を表する。

引用文献

- 1) 佐古 猛；“超臨界流体”，アグネ承風社 (2001)。
- 2) 新井邦夫 他；“超臨界流体の環境利用技術”，エヌ・ティー・エス (1999)。
- 3) 日本農芸化学会；“バイオマス—生物資源の高度利用—”，朝倉書店 (1985)。
- 4) 碓屋隆雄；超臨界流体反応法の基礎と展開，シーエムシー (1998)。
- 5) 水熱科学ハンドブック編集委員会；“水熱科学ハンドブック”，技報堂出版 (1997)。
- 6) 吉田弘之；亜臨界水による水産物起源廃棄物の資源化有効利用，“食品への超臨界流体応用ハンドブック (長浜邦雄，鈴木 功編)”，サイエンスフォーラム (2002)。
- 7) 大門裕之，澤原雄揮，藤江幸一；水産加工廃棄物から有用成分を得る資源化技術の開発，ケミカル・エンジニアリング，**55**，14-19 (2000)。
- 8) 望月和博，迫田章義；高温高圧水中におけるバイオマス分解の熱重量測定，ケミカル・エンジニアリング，**46**，24-29 (2001)。
- 9) 社団法人日本生物工学会；生物学実験書，倍風館 (1992)。

要 旨

本研究では反応溶媒として超臨界水または亜臨界水を用いたおからの無触媒可溶化に関して、回分操作によってその分解挙動を検討した。

到達温度および圧力がそれぞれ 250 °C 程度、30MPa 程度 (主に亜臨界状態) に設定されたおからの加水分解反応では、水溶性総有機体炭素量 (TOC) は反応保持時間や昇温速度にほとんど影響されず、きわめて短時間で反応が終了した。全糖は保持時間の増大とともに、また昇温速度が遅いほど生成量が減少し、逐次的に有機酸、アルコールに二次分解された。有機酸成分中、乳酸の生成量が大きかった。到達圧力 20 ~ 30MPa のもとでのおからの可溶化の挙動は温度に大きく依存し、300 °C 付近で TOC が最大値を示し、有機酸やアルコール等も最大量が得られた。また、全糖は低温ほど多く生成し、200 °C 付近でのその生成量は仕込みの乾燥おから重量に対しては 20% 程度、元々おから中に含まれる糖に変換可能な成分に対しては約 30% の収率となった。300 °C 以上の加圧処理によって残渣の量は 5% 程度以下になり、さらに 350 °C 以上の高温での加圧処理ではガス化生成物の比率が 30% を越えた。