二軸エクストルーダー処理による ヘミセルロースのアルカリ抽出

山口文秀*・清水典子*・川田正美*
高木義和*・前田 進*

Extraction of Hemicellulose in Alkaline Condition using Twin Screw Extruder

Fumihide YAMAGUCHI*, Noriko SHIMIZU*,
Masami KAWADA*, Yoshikazu TAKAGI*
and Susumu MAEDA*

* Japan Tobacco Inc., Food R&D Center,
6-2, Umeokaoka, Midori-ku, Yokohama,
Kanagawa 227

Extraction of hemicellulose from corn bran under alkaline conditions using a twin screw extruder was examined. Extruding pressure was adjusted by a volume of NaOH solution added to the corn bran. Samples were supplied into the extruder by gravity feed. The pressure increased from 1 to 16 kg/cm² with decreasing water content in corn bran. In the case that the amount of NaOH was fixed, extraction rates of hemicellulose did not increase against increasing pressure. The best extraction rate was attained when 0.5 or 1.0 N NaOH was added at 2~2.5 times weights of corn bran. These results suggest that mixing and dispersion effects with viscosity fall inner the twin screw extruder are more important factors for extraction of hemicellulose than high pressure.
(Received Oct. 23, 1991)

穀物外皮に含まれている水溶性ヘミセルロースは植物細胞の細胞壁を構成する成分であるが、その血清コレステロール上昇抑制効果がすでに確認されていること¹⁾²⁾、水溶性であるので飲料などへの利用が可能であることなどから注目を集めている。このヘミセルロースは本来水溶性のものであるが、細胞壁の状態では不溶性のセルロースマイクロフィブリルと水素結合しているため容易には

抽出できず、アルカリ、加熱、加圧などの負荷を加えることによって初めて抽出が可能になる³⁾。

一方、エクストルーダーは短時間高温加熱に加え、混合、混練、剪断、破碎、加圧、成形、膨化、乾燥、殺菌の多くの操作を1台で行なえる多目的の食品加工機械である⁴⁾⁵⁾。このエクストルーダーを用いてヘミセルロースを抽出する試みとしてはいくらかの特許があるが、中性で加圧装置として用いたものが主であった⁶⁾⁷⁾。最近では、アルカリ存在下での反応装置として用いた例もあるが⁸⁾、この際の抽出条件は検討されておらずエクストルーダーの持つどの特性が効いたかは明らかではない。そこで本報では、代表的な穀物外皮であるコーンブランを材料に用い、アルカリ存在下での二軸型エクストルーダーの使用が、穀物外皮からのヘミセルロースの抽出に有効であるのかについて検討した。

1. 実験材料および方法

(1) 実験材料

コーンブランは、A.E. STRLEY Mfg. Co. のベストブラン 90 を使用した。ベストブラン 90 には食物繊維が 92%、ヘミセルロースが 67% 含まれている。

(2) エクストルーダー

エクストルーダーは日本製鋼所製の小型二軸エクストルーダー model TEX-L (ラボルレーター) を用いて、Fig. 1 に示したスクリューパターンで行なった。スクリューの直径が 30 mm、長さが 300 mm ($L/D=10$)、ダイの直径が 4 mm (一穴) のものを用い、回転数は 80 rpm、バレル先端温度を 110°C に設定した。試料の供給は自然供給で行ない、ダイから放出される試料の量を測定することにより処理速度を算出した。その際の処

Fig. 1 Screw parts used for extraction of hemicellulose

* 日本たばこ産業株式会社食生活研究所 (〒227 横浜市緑区梅ヶ丘 6 番 2)

理速度、先端圧力を Table 1 に示した。

(3) ヘミセルロースの抽出方法

200 g の試料と一定量の NaOH 溶液 (Table 1) を十分混合後、上記の条件で二軸エクストルーダーで処理しヘミセルロースを抽出した。次に、NaOH 添加前の試料重量 10 g 相当分のエクストルーダー処理物に蒸留水を 200 ml に達するまで加水し、1 時間室温で攪拌することによって抽出されたヘミセルロースを溶出させた。6 000 rpm, 20 分間の遠心分離により溶出残渣を除去し、得られた画分を抽出画分とした。

(4) 水溶性高分子成分の定量

抽出画分中の水溶性高分子成分の定量はゲルろ過カラムを用いた HPLC 分析により行なった。まず、得られた抽出画分 10 μ l を下記のシステムで HPLC 分析を行ない、その Void volume から Retention time 20 分までの高分子画分のエリア面積を計算した。次に、水溶性高分子画分のエリア面積と、キシロースを標準物質としたフェノール硫酸法⁹⁾により定量した水溶性高分子画分の全糖量の補正值をもとにして全糖量に換算し、それ

を水溶性高分子成分量とした。

なお、使用した HPLC 分析条件は以下の通りで行なった。装置：島津 LC-9 A システム、カラム：TSK-gel G 5 000 PW (7.5 mm ID $\times$ 60.0 cm, Toso), カラム温度：50°C, 流速：1.0 ml/min, 移動相：0.05 M 酢酸緩衝液 (pH 4.0), 検出器：示差屈折計。

(5) 構成糖 (中性糖) の分析

抽出画分中の構成糖 (中性糖) の分析は 2 N 硫酸中で 2 時間煮沸後¹⁰⁾, 脱塩し、以下のシステムの HPLC 分析により分析した。装置：島津 LC-6 A システム、カラム：Aminex HPX-87 P (7.8 mm ID $\times$ 30.0 cm, Bio-rad), カラム温度：85°C, 流速：0.6 ml/min, 移動相：蒸留水, 検出器：示差屈折計。

2. 実験結果および考察

コーンブランを用い、アルカリ存在下での二軸エクストルーダーによるヘミセルロース抽出条件を検討した。方法としては、まずコーンブラン 200 g に 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 N の各規定数の NaOH 溶液を 200, 300, 400, 500 ml ずつ添加し、エクストルーダー処理を行なった。次に、この処理物に蒸留水を加え 1 時間攪拌し抽出された可溶性成分を溶出させ HPLC 法で分析した。

エクストルーダー処理は、バレル先端温度を穀物ヘミセルロースのアルカリ抽出において高収率を示す 110°C に固定し、試料の供給は自然供給とした。その際の試料の処理速度、スクリー先端部の圧力を測定した結果を Table 1 に示す。処理速度に開きがあるが、NaOH の添加量を増加するにつれて圧力が減少する傾向にあることが分かる。また、NaOH 溶液の添加量を 500 ml より増加させるとバレル内で液相と固相の分離が起こり不連続な処理となった。一方、200 ml より少ない場合には駆動系に対する負荷がかかりすぎるために本装置では処理できなかった。

次に、処理後の試料に加水、室温で攪拌することにより抽出された成分を溶出させた。その抽出画分の水溶性高分子成分をゲルろ過による HPLC を用いて分析したところ平均分子量 100 万の高分子の溶出を確認した。その高分子成分量をフェノール硫酸法により定量した結果を Fig. 2 に示す。横軸にはエクストルーダー処理時にコーンブラン 200 g に対して加えた NaOH 溶液の量を、縦軸にはコーンブラン全体に対する水溶性高分子画分の回収率を示した。2.0, 4.0 N の NaOH の液量を 400 ml から 500 ml と増加させた時には水溶性画分の回収率が横ばい、あるいは減少したが、それ以外のところでは NaOH 溶液の液量が増加するにつれて、水溶性成分

Table 1 Process conditions during extrusion treatment of corn bran

NaOH concentration	Volume ^{a)}	Process rate (kg/h)	Maximum pressure (kg/cm ²)
0.5 N	200	7.22	16
	300	4.13	3
	400	2.33	2
	500	5.16	1
1.0 N	200	6.31	16
	300	5.76	7
	400	3.29	3
	500	2.35	2
2.0 N	200	6.47	8
	300	4.73	3
	400	4.04	2
	500	3.33	1
4.0 N	200	6.34	6
	300	5.51	2
	400	4.69	1
	500	5.18	1

^{a)} Volume of NaOH solution added to 200 g of rerified corn bran.

Fig. 2 Effects of volume and concentration of NaOH solution added to 200 g of purified corn bran on recovery of hemicellulose

●: 0.5 N NaOH, ○: 1.0 N NaOH, ▲: 2.0 N NaOH, △: 4.0 N NaOH

の回収率も増加した。また、4.0 N NaOH 200 ml と 2.0 N NaOH 400 ml, あるいは 2.0 N NaOH 200 ml と 1.0 N NaOH 400 ml のように NaOH の絶対量が同じ場合でも NaOH の液量が多い方が回収率が高かった。

次に、各抽出画分の中性糖含量を測定した。各画分からはキシロースとアラビノース、および少量のガラクトース、グルコースが検出された。このキシロース、アラビノースの含量の増減と、Fig. 2 のゲルろ過での高分子成分の回収率の間には高い相関関係があり、本報で定量した高分子成分はキシロース、アラビノースが主成分であるヘミセルロースであることが示唆された。この実験で抽出されたヘミセルロースは、分子量が 100 万程度、アラビノース/キシロース比が 0.52 であり、この値は竹内らがとうもろこしから 2.0% NaOH で抽出したコーンブランヘミセルロース (CBH) とほぼ一致した。

当初、二軸エクストルーダーの加圧効果が抽出率の向上に関与するのではないかと考え実験を行なったが、今回の実験では加圧はあまり抽出率の向上には関与せず、むしろアルカリの添加量が多い方が抽出率が向上していた (Table 1, Fig. 2)。この結果は、材料へのアルカリ添加量を増やすことによる粘度の低下が、二軸エクストルーダー内での材料の流動性や分散性を向上させ、アルカリを効率的に利用できた結果ではないかと推測できる。この説が正しいと仮定すると、スクリュウ回転数を上げるなどの装置内での混合分散効果を上げる操作を行なうことによって、さらに抽出効率が上がる事が期待できる。

本報で示した方法は、材料に対して 2~2.5 倍程度のアルカリ溶液の量で済むことや、2~2.5 N のアルカリ溶液を用いるのはエクストルーダー処理時の短時間のみで、ヘミセルロースの溶出時から後の工程は 0.1~0.125 N の希アルカリ溶液として処理できるなどの利点を持っている。抽出温度、スクリュウ回転数などエクストルーダーによる抽出条件、加水による溶出の条件、装置のアルカリに対する耐久性などを更に検討する必要があるが、以上の結果より二軸エクストルーダーを、アルカリ抽出のリアクターとして用いることによって、穀物外皮からヘミセルロースを効率的に抽出できることが示された。

3. 要 約

ヘミセルロースの効率的抽出を目的として、二軸エクストルーダーを使用し、加圧下でアルカリによるヘミセルロースの抽出を、コーンブランを材料として検討した。内部圧力の調整は、自然供給の状態、試料に対し加水量を変化させることにより行なった。

コーンブランの場合、加水量を減らすことにより圧力は 1 から 16 kg/cm² まで上昇したが、アルカリの絶対使用量が同じであれば、圧力が増加してもヘミセルロースの抽出の向上は認められなかった。0.5 N, 1.0 N の NaOH の試料の 2 から 2.5 倍加えた場合に、1 から 3 kg/cm² の加圧下で最もよい効率で抽出できたことから、高圧処理よりむしろ二軸エクストルーダー内部での粘度低下に伴う混合分散効果が抽出率の向上に寄与することが示唆された。

文 献

- 1) 綾野雄幸・太田富貴雄・渡辺幸雄・中村 強・滝沢まゆみ: 栄養と食糧, 35, 431 (1982).
- 2) 竹内政保・菅原正義・高庄敏幸・江頭祐嘉合・真田宏夫・綾野雄幸: 日食工誌, 38, 981 (1991).
- 3) 小林幹彦: 多糖の分離・精製法: 初版 (学会出版センター, 東京), p. 19, (1987).
- 4) 土井悦四郎: 食品工業における化学, 技術の進歩 (II), 第 1 版 (光琳・東京), p. 81, (1986).
- 5) 野口明徳・五十部誠一郎: 日食工誌, 33, 798 (1986).
- 6) TYSON, G.J. and MADISON, W.: USP 4842877.
- 7) 小笠原武雄・佐々木康人・窪田正二郎・片岡軍司: 特開平 2-124069.
- 8) 青江誠一郎・小田泰士・中岡正令・黒沢誠治: 特開平 2-276801.
- 9) DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J.K.,

-
- REBERS, P.A. and SMITH, F. : *Anal. Chem.*,
28, 350 (1956).
P. : *Carbohydr. Res.*, 21, 9 (1972).
(平成 3 年 10 月 23 日受理)
- 10) HOUGH, L., JONES, J.V.S. and WUSTEMAN,
-