

超臨界流体抽出による食品新素材の開発に関する研究(第2報)

超臨界二酸化炭素流体により抽出されたナッツ油の化学特性

福田嘉和・大口 晃^{*}・加藤 熙

二酸化炭素を抽出溶剤として用いる超臨界流体抽出法は、二酸化炭素が化学的に不活性で無毒であるため、食品・医薬品分野で期待され、各種の研究例が報告されている。前報¹⁾において、我々はナッツ類の低カロリー化を目指し、ピーナッツ、アーモンド、カシューナッツの油脂を超臨界二酸化炭素流体により抽出した。粒状ナッツからの抽出効率は低かったが、粉碎物からは温度40℃において200kg/cm²以上の圧力で効率的に抽出できた。抽残物の脂質含量は低下しており、ナッツ類の低カロリー化が可能となった。本報では抽出された油脂の化学特性を分析し、その加工特性を検討した。

実 験 方 法

1. 材料

ピーナッツ、アーモンド、カシューナッツ市販ロースト品の超臨界二酸化炭素流体抽出油、n-ヘキサン抽出油を試料とした。超臨界流体抽出油は温度40℃、抽出圧力200、300kg/cm²各1、3、5時間抽出油を用いた。カシューナッツ油のみ、温度40℃、100kg/cm² - 3、5時間抽出油についても脂肪酸組成を求めた。

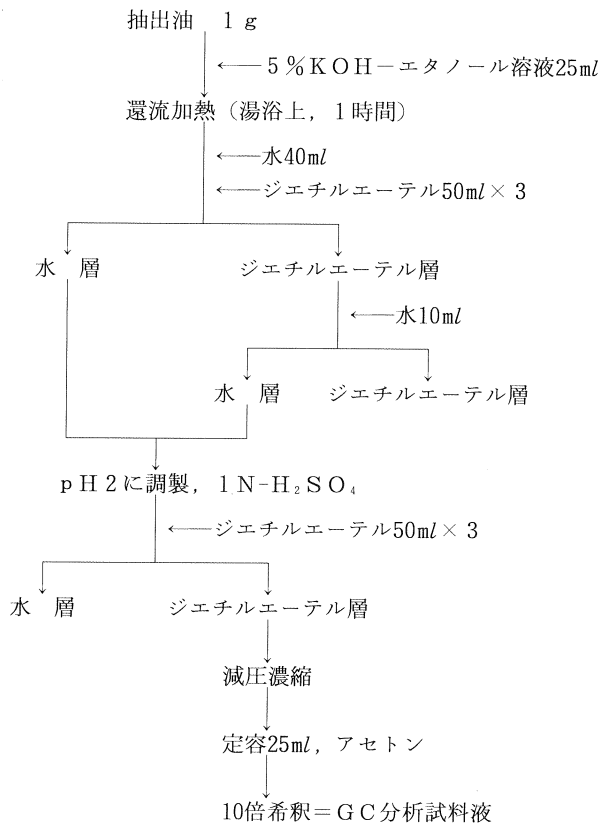
2. 脂肪酸組成

第1図に従い、抽出油をケン化し、得られた遊離脂肪酸を第1表の条件でガスクロマトグラフ分析した。ピーク面積から各脂肪酸含量を求め、その含量比率として脂肪酸組成を示した。標準の脂肪酸には、カプロン酸(C10:0)、ラウリル酸(C12:0)、ミリスチン酸(C14:0)、パルミチン酸(C16:0)、パルミトオレイン酸(C16:1)、ステアリン酸(C18:0)、オレイン酸(C18:1)、リノール酸(C18:2)、リノレン酸(C18:3)、アラキジン酸(C20:0)、エイコセン酸(C20:1)、ベヘンエン酸(C22:0)を用いた。これら標準物質はガスクロマトグラフ用標準試料(ジーエルサイエンス)を用いた。

3. リン含量

抽出油10gに、燃焼によるリンの散逸を防ぐため酸化カルシウム0.5gを加え、550℃で乾式灰化した。

※清田産業株式会社



第1図 脂肪酸組成分析試料の調製

第1表 脂肪酸分析ガスクロマトグラフ条件

カラムサイズ	L2.0m, I D3.0mm
カラム温度	240℃
充填剤	KOCL-FF 10%
支持体	chromosorb W AW-DMCS 80/100mesh
キャリアーガス	N ₂ : 40ml/min
検出器	F I D
H ₂ 圧力	0.7kg/cm ²
空気圧力	1.0kg/cm ²
レンジ	0.16V
感度	10 ² MΩ
注入部温度	300℃
チャートスピード	5.0mm/min
試料注入量	5 μ l

常法に従い溶液化し、リン酸含量をモリブデン酸青比色法²⁾で定量した。

4. Active Oxygen Method(AOM)試験

油脂類安定度試験装置—AOM測定装置（蔵持科学器械製作所製）を用いた。AOM試験は20mlの油脂を97.8±0.1℃に加温し、乾燥空気を2.37ml/secで吹き込み強制的に酸化を進める。経時的に油脂の過酸化価（POV）を測定し、POVが100meq/kgに達するまでの時間をAOM時間とする。POVは日本油化学協会標準分析法³⁾に従って測定した。

実験結果および考察

1. 脂肪酸組成

ピーナッツ、アーモンド、カシューナッツの超臨界抽出油およびn-ヘキサン抽出油の脂肪酸組成を第2, 3, 4表に示した。

3種類のナッツに共通する主要な脂肪酸はパルミチン酸（C16:0）、オレイン酸（C18:1）、リノール酸（C18:2）であった。各ナッツ油の脂肪酸組成の特徴は次の通りであった。ピーナッツ油は、他の2種のナッツに比べてリノール酸含量が高く、C20のアラキジン酸（C20:0）、エイコセン酸（C20:1）を多く含んでいた。アーモンド油は、オレイン酸含量が高く、短鎖脂肪酸を各種含んでいた。カシューナッツ油は飽和脂肪酸であるパルミチン酸、ステアリン酸（C18:0）含量が他に比べて高い傾向にあった。

第2表 ピーナッツ油の脂肪酸組成

		10:0	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	
Hexane SC-CO ₂		0.0	0.0	0.0	11.5	0.0	2.6	45.7	39.0	0.0	0.7	0.4	0.0	
	200kg/cm ²	1 hr	0.0	0.0	0.0	12.4	0.0	2.6	45.0	39.1	0.0	0.5	0.4	0.0
		3 hr	0.0	0.0	0.0	13.0	0.0	2.6	44.9	38.4	0.0	0.6	0.4	0.0
5 hr		0.0	0.0	0.0	12.9	0.0	2.5	44.7	38.9	0.0	0.6	0.4	0.0	
300kg/cm ²	1 hr	0.0	0.0	0.0	12.0	0.0	2.6	45.3	38.8	0.0	0.6	0.6	0.0	
	3 hr	0.0	0.0	0.0	11.6	0.0	2.7	45.1	39.4	0.0	0.7	0.4	0.0	
	5 hr	0.0	0.0	0.0	11.4	0.0	2.6	45.2	39.5	0.0	0.7	0.5	0.0	

第3表 アーモンド油の脂肪酸組成

		10:0	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	
Hexane SC-CO ₂		0.1	1.1	0.4	6.6	1.1	1.3	63.1	26.3	0.0	0.0	0.0	0.0	
	200kg/cm ²	1 hr	0.2	3.2	1.1	7.2	1.3	2.0	60.1	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		3 hr	0.2	1.7	0.6	6.7	1.0	1.7	60.8	27.2	0.0	0.0	0.0	0.0
5 hr		0.1	1.4	0.5	6.5	1.0	1.6	61.7	27.2	0.0	0.0	0.1	0.0	
300kg/cm ²	1 hr	0.2	2.4	0.8	6.7	1.3	1.8	60.1	26.7	0.0	0.0	0.0	0.0	
	3 hr	0.1	1.6	0.5	6.5	1.0	1.5	61.7	27.1	0.0	0.0	0.0	0.0	
	5 hr	0.1	1.5	0.6	6.6	0.8	1.6	62.9	25.9	0.0	0.0	0.0	0.0	

第4表 カシューナッツの脂肪酸組成

		10:0	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0
Hexane		0.0	0.1	0.0	11.3	0.0	5.9	57.0	25.5	0.0	0.2	0.0	0.0
SC-CO ₂													
100kg/cm ²	3 hr	0.0	0.2	0.1	13.0	0.0	5.7	56.3	24.5	0.0	0.1	0.1	0.0
	5 hr	0.0	0.2	0.0	12.8	0.0	5.7	57.0	24.3	0.1	0.0	0.0	0.0
200kg/cm ²	1 hr	0.0	0.2	0.1	11.9	0.0	5.6	55.3	26.7	0.1	0.1	0.0	0.0
	3 hr	0.0	0.1	0.1	12.3	0.0	6.3	57.5	23.5	0.1	0.0	0.0	0.0
	5 hr	0.0	0.1	0.0	11.5	0.0	6.1	56.0	26.0	0.1	0.1	0.0	0.0
300kg/cm ²	1 hr	0.0	0.1	0.1	11.5	0.0	6.0	55.4	26.6	0.1	0.1	0.0	0.0
	3 hr	0.0	0.1	0.1	11.3	0.0	6.3	56.4	25.6	0.1	0.2	0.0	0.0
	5 hr	0.0	0.1	0.0	11.1	0.0	6.3	56.3	25.9	0.1	0.2	0.0	0.0

次に、各ナッツにおいて対照とするヘキサン抽出油と超臨界抽出油の脂肪酸組成を比較した。ピーナッツ油は200kg/cm²-1, 3, 5時間抽出油においてパルミチン酸が0.9~1.5%高く、オレイン酸が0.7~1.0%低かった。アーモンド油は200kg/cm²-1時間抽出油が最も特徴的でラウリン酸(C12:0)、ミリスチン酸(C14:0)、パルミチン酸がそれぞれ2.1%, 0.7%, 0.6%高く、オレイン酸、リノール酸がそれぞれ3.0%, 1.3%低かった。同様な傾向は300kg/cm²-1時間抽出油で示された。カシューナッツ油は100kg/cm²-3, 5時間抽出油においてパルミチン酸が1.5~1.7%高く、リノール酸が1.0~1.2%低い特徴があった。これらの結果は、低圧力、短時間の抽出で短鎖脂肪酸が選択的に抽出されることを示した。超臨界抽出法は二酸化炭素流体と被抽出物との親和性、蒸気圧差の両者を利用した分離技術である。従って、油脂のように二酸化炭素と同一の親和性を持つ化合物群においては、沸点の低いものから選択的に抽出が行われる。このため、低圧力、抽出初期においては短鎖脂肪酸を構成脂肪酸とする油脂が選択的に抽出されたものと考えられる。しかしながら、脂肪酸組成の差は3%以下であり油脂の性質、加工適正に影響を与えるほどのものではなかった。これは油脂が3つの脂肪酸から構成されることによるところが大きい。即ち、構成する3つの脂肪酸の組合わせが総て短鎖あるいは長鎖脂肪酸というように偏っていれば分子量の差が大きく、油脂の選択的な抽出が可能と考えられる。しかしながら、一般的な油脂においてこのような分子量の偏りは少なく特徴的な油脂の分離は難しい。

2. リン含量

3種のナッツのヘキサン抽出油、超臨界抽出油(200kg/cm²-5時間抽出, 300kg/cm²-5時間抽出)のリン含量を第5表に示した。

第5表 ピーナッツ，アーモンド，カシューナッツ抽出油のリン含量

抽 出 油			リン含量 (ppm)
ピーナッツ	Hexane		227
	SC-CO ₂	200kg/cm ²	31
		300kg/cm ²	29
アーモンド	Hexane		205
	SC-CO ₂	200kg/cm ²	33
		300kg/cm ²	29
カシューナッツ	Hexane		133
	SC-CO ₂	200kg/cm ²	29
		300kg/cm ²	29

ナッツ類は高ミネラル食品といわれ、試料として用いたナッツ中のリン含量は前報で報告したようにピーナッツ385ppm、アーモンド477ppm、カシューナッツ494ppmといずれも高い値であった。リンの多くはリン脂質として含まれるため、n-ヘキサンによって抽出される。第5表に示したように3種のナッツのヘキサン抽出油のリン含量はピーナッツ237ppm、アーモンド205ppm、カシューナッツ133ppmであった。これに対して、超臨界抽出油は全て約30ppmという低い含量であった。超臨界抽出油のリン含量が低いことは菜種油⁴⁾、小麦胚芽油⁵⁾、大豆油⁶⁾において報告されている。超臨界二酸化炭素流体によって単純脂質は抽出されるが、リン脂質、糖脂質などの複合脂質は抽出されにくい。リン脂質は、ヘキサンを抽出溶媒とする製油業において、脱ガム工程で除去される不要物である。従って、超臨界抽出はリン脂質が抽出されないため、リン脂質を除去する従来の精製工程を省略することが可能となる。

3. AOM試験

3種のナッツのヘキサン抽出油、超臨界抽出油（200kg/cm² - 5時間、300kg/cm² - 5時間）のAOM時間を第6表に示した。

ピーナッツ、アーモンド、カシューナッツ、ともに超臨界抽出油のAOM時間はヘキサン抽出油に比べて短かく、酸化を受けやすいことがわかった。List & Friedrich⁶⁾は大豆の超臨界抽出油が酸化安定性に劣ることを示し、各種成分を調べた結果、天然抗酸化性物質であるトコフェロール含量はヘキサン抽出油と超臨界抽出油の間で大きな差がなく、リン脂質含量に大きな差があることをつきとめた。このことから、彼らは⁷⁾リン脂質が酸化安定性に影響を与えていると考え、超臨界抽出油にリン脂質を添加し、酸化安定性が向上することを確認した。本実験においても超臨界抽出油のリン含量は低く、リン脂質が超臨界抽出油の酸化安定性に影響を与えていることが示唆された。

超臨界抽出油が酸化を受けやすいことは油脂の加工適性として好ましくなく、超臨界抽出油の実用には抗酸化性物質の利用が必要となると考えられた。

第6表 ピーナッツ, アーモンド, カシューナッツ抽出油の酸化安定性

抽出油		AOM時間
ピーナッツ	Hexane	9.5
	SC-CO ₂	200kg/cm ² 1.6
		300kg/cm ² 2.2
アーモンド	Hexane	17.2
	SC-CO ₂	200kg/cm ² 10.2
		300kg/cm ² 10.1
カシューナッツ	Hexane	54.8
	SC-CO ₂	200kg/cm ² 10.2
		300kg/cm ² 7.2

要 約

超臨界二酸化炭素流体抽出によって抽出されたナッツ油の化学特性を調べた。

1. 低圧力, 短時間で抽出された超臨界抽出油は短鎖脂肪酸含量が高い傾向にあった。しかし, その差は抽出油の加工適性に影響を与えるほどではなかった。
2. 超臨界抽出油のリン含量は低く, リン脂質はほとんど抽出されなかった。超臨界抽出油は酸化安定性に劣っていた。

文 献

- 1) 福田嘉和, 大口 晃, 加藤 熙: 愛知食品工技年報, 32, 20-26(1991)
- 2) 永原太郎・岩尾裕之: 全訂食品分析法, p 159, 柴田書店(1964)
- 3) 日本油化学協会編: 油脂化学便覧, p 359, 丸善株式会社(1961)
- 4) M. Fottori, N. R. Bulley, & A. Meisen: *J. Agric. Food Chem.*, 35, 739-743(1987)
- 5) D. D. Christianson, J. P. Friedrich, G. R. List, K. Warner, E. B. Bagley, A. C. Stringfellow, & G. E. Inglett: *J. Food Sci.*, 49, 229-235(1984)
- 6) G. R. List & J. P. Friedrich: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62 (1), 82-84(1985)
- 7) G. R. List & J. P. Friedrich: *ibid.*, 66 (1), 98-101(1989)