

大豆含有糖鎖の特性と利用

三島 隆、赤塚 智恵子、服部 健
三重大学生物資源学部附属農場

Characteristics and Applications of Soybean Polysaccharides

Takashi Mishima, Takeshi Hattori, and Chieko Akatsuka
Experimental Farm, Faculty of Bioresources, Mie University

Abstract

"Okara (Tofu waste, Soy pulp, Bean curd waste)" that is the by-product of "Tofu (Soybean curd)" is one of the industrial waste decided by the Supreme Court. The okara is rapidly spoiled and not cooked in home, recently. So, the applications of the methods of spending the okara is needed. This report suggested that preservation method without spoil, insoluble polysaccharides extraction with detergent, and application of the extraction. The extraction need easy extraction, did not spoiled rapidly, and will be post-pulp material.

Keywords: Okara, Polysaccharides extraction, Pulp,

緒言

おからは年間約80万トン副産される大豆熱水抽出残渣である。また平成9年には最高裁判所にて産業廃棄物と位置付けられた。今までのダイズかすの利用には大きく分けて「家庭内消費」のような、非常に消費量の少ない利用形態、農家が堆肥として利用したり、食品工場がクッキー等の原材料に混合する「少量消費」、そして初期投資がある程度出来るような環境での「多量消費」の3形態に分類できる。現在、飼料化、食品原料化、工業原料化への利用方法が模索されているが、抜本的な解決法はいまだに見い出されていない。本研究はおからに含まれる多量の食物繊維、すなわち糖鎖に着目し、糖鎖の新規抽出法の開発及び特性の解析を行う。また、工業原料であるパルプとして工業原料化の可能性を考察する。

材料と方法

材料

三重大学生物資源学部附属農場にて生産された豆腐の残さとして得られたおからをただちに-20℃のフリーザーに貯蔵し、適宜解凍して用いた。

大豆種子含有不溶性多糖（おからパルプ）の調整

おから生重に対して1%のラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬、大阪）もしくは市販洗濯洗剤スーパートップ粉末洗剤（ライオン、東京）と2倍量の水を加え、100℃で10分加熱し、室温まで放冷した。懸濁物を80メッシュのふるいを用いて漉し、懸濁物の10倍量の水を用いて洗浄し、メッシュ上に残ったおからパルプを得た。おからパルプについて、顕微鏡観察、腐敗状況の観察、構成物の解析を行った。

おからパルプ含有成分の分析

糖鎖に含まれる構成糖を調べるために、おからパルプ2mgを2NのTFA0.5mlを用いて窒素雰囲気下で2時間120℃で完全加水分解し、過剰量のTFAをエバポレーターを用いて除去した。加水分解物はKieselgel 60 TLCプレート（Merk、ドイツ）及び酢酸エチル：イソプロパノール：蒸留水=6：2：1からなる展開溶媒を用いて展開し、アニスアルデヒドを用いて発色させて同定した。

パルプ中の窒素含量はケルダール法に準じて定量した。

顕微鏡観察

蒸留水に懸濁した試料をプレパラート上に静置し、Olympus社製光学顕微鏡VANOXにて可視光下での観察を行った。また、走査電子顕微鏡での観察を以下のように行った。試料を試料台の上ののせ、HITACHI IONSPATTER E-1010イオンスプッターを用いて120秒間金蒸着を行った。この時約10nmの蒸着膜が出来ると考えられる。サンプルの載った試料台をHITACHI S-4000型電解放射型走査電子顕微鏡に装着し、加速電圧3.0kVで観察した。

添加剤の検討

おから生重量に対して1%となるようにグアパック（大日本製薬株式会社、大阪）を添加し、ガラス板へ薄く塗布して一昼夜自然乾燥させたところ、

結果と考察

おからから食物繊維分のみを効率よく抽出する方法を検討するため、処理前のおからの光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡下での観察を行った。

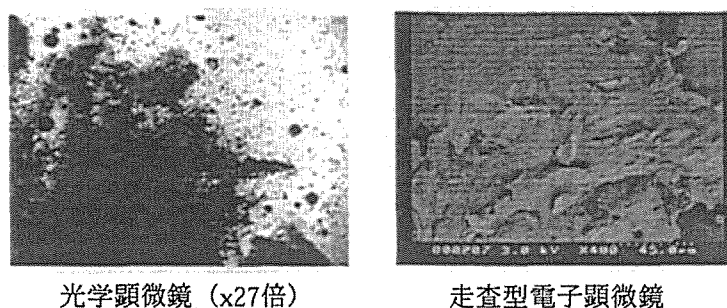


図1 おからの光学顕微鏡下における顕微鏡像

表1 おから生重量100g中の成分表

	生重量100g中に占める割合	乾燥重量に占める割合
水分	81.1g	—
タンパク質	4.8g	25%
脂質	3.6g	19%
炭水化物（食物繊維）	9.7g	52%
灰分	0.8g	4%

日本食品標準成分表 四訂版（1982）より

図1のおからは、豆腐を生産した直後に出来たおからを直ちに-20℃の冷凍庫にて保存したものを後日自然解凍を行った後に観察したものである。図1から、おからそのものには長い繊維分はほとんど見られず、夾雑物が多いことがわかる。また図1の光学顕微鏡写真より、おから以外のところに小さな粒子が非常に多く見られた。これらはおからにとりついた微生物であると考えられる。このように、低温下に保存しても、常温に戻してすぐに腐敗が始まるのがこの観察からわかった。表1に示すように、おからは生重量に対して約9.7%、乾燥重量に対しては約52%の食物繊維分を含むこととなる。

おからは大豆の熱水抽出物の残渣であるので、中に含まれる夾雑物の多くは疎水性物質が多いと予想された。これらの効率的な抽出は界面活性剤を用いることにより除去できると考えられたので、材料と方法に準じておからを処理したところ、残さを得た。おから生中量2.10kg当たりの残さの収率は、生重量として4.41kg、約2倍となった。表1を参考に、おから生重量を2.10kgと考えると、乾燥重量としては1.70kgとなる。得られた残さを凍結乾燥し、乾燥重量として測定したところ0.34kgであり、乾燥重量における収率は20%と考えられた。

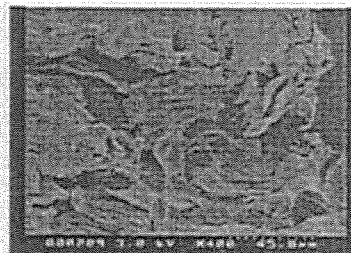
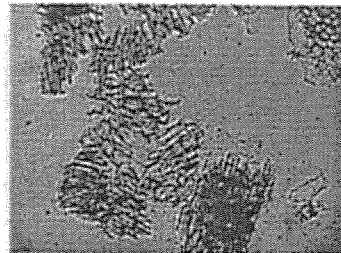
界面活性剤として用いたものの組成について、 α -スルホ脂肪酸エステル、直鎖アルキルベンゼン、脂肪酸ナトリウムからなる界面活性剤の含量は34%、液性は炭酸塩にて弱アルカリ性とされている。ちなみに界面活性成分のみを純粋に含む系としてSDSを用いた実験も行ったが、生成したおからパルプに違いはほとんど見られなかった。

次に、得られた残渣を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡にて観察を行った。

光学顕微鏡 (x27倍)

走査型電子顕微鏡

精製おから



新聞紙繊維



牛乳パック繊維



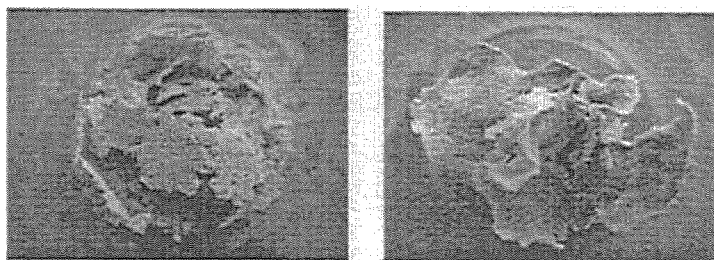
図2 各種繊維の顕微鏡像

図2より、おから繊維は多くの繊維状物質を含み、繊維の長さは非常に短かく、数百 μm 程度のものが多く存在することがわかった。これは、大豆種子中で存在する細胞壁の存在形態に由来すると考えられる。新聞紙及び市販牛乳の紙パックから調製した繊維と比較すると、繊維の長さ及び繊維を構成する細胞の形態の違いが観察された。また図1と比較して、腐敗の原因となる微生物はほとんど見られなかった。

おから含有成分については、構成糖としてグルコース、キシロース、マンノース、ガラクトースが含まれていることがわかった。これらの成分は細胞壁に含まれるセルロース成分及びヘミセルロース成分由来であると推察された。窒素含量については全窒素量として1%の窒素分が含まれることが分かった。表1より、おから中に含まれる糖鎖の割合は、乾燥状態で50%であり、おからパルプの収率は先に述べたように20%であった。このことは、界面活性剤により糖鎖以外の成分がスムーズに除去されていることを示す。

精製したおから（以降おからパルプと呼ぶ）について、一方は乾燥時に一昼夜自然乾燥、もう一方は電熱器（60 $^{\circ}\text{C}$ ）を用いた乾燥を行い、紙としての性質を有するかを調べた。

電熱器を用いた乾燥により若干の褐変化が見られたが、この褐変化は若干含まれているタンパク質のアミノ基と繊維中の遊離還元末端がメイラード反応が原因であると推察された。電熱器を用いた乾燥により、広い面積を有すおから紙を作ることが出来た反面おから紙が湾曲してしまうという欠点が見られた（図3）。一方、一昼夜自然乾燥ではぼろぼろと紙が崩れていくために広い面積のおから紙を作れないことがわかった。



一昼夜自然乾燥したおから紙 乾熱乾燥したおから紙
図3 乾燥方法の異なるおから紙

次に、おからパルプに添加剤を加えることより紙らしい性質を付与することを検討した。添加物の候補物質として、繊維の主成分であると考えられるセルロースに対して吸着性を示すことが知られている多糖であるキシログルカン（グアパック）を用いた^{1,2)}。

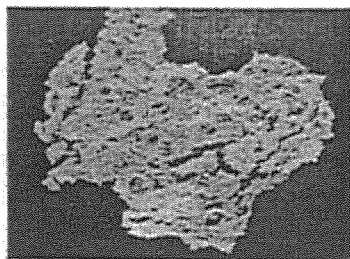


図4 キシログルカン混合おから紙

図4に示されるように、比較的広い面積の平らな紙を作ることができた。紙の厚みについても、添加物を加えないものでは1mm弱の厚みを有すように作成しないと紙様の形態が保持できないが、キシログルカンを添加することにより、厚さ0.1mm程度でも形態が保持できた。これはセルロース分子に

対してキシログルカンがいわば糊のような役目を示すことに帰因すると考えられる。キシログルカンは、これまで食品の安定剤や増粘効果を目的として利用されてきた糖鎖である。近年、食品工業分野で利用されている安定剤や増粘剤に用いられている糖鎖のオリゴ糖が、植物に対して生理活性を示すことが知られるようになった^{3,4)}。

おからの利用に関しては、これまでに特許として強アルカリ溶液を用いた処理法(特開平9-327684)やタンパク質・脂肪分解酵素を用いた夾雑物除去法(特開平9-327684)が提案されているが、いずれも現在まで工業原料として利用されるに至っていない。本方法は、容易に手に入る界面活性剤を用いて簡易に処理することにより(1)おからを腐りにくくし、(2)糖鎖成分を粗精製でき、(3)パルプ系資材としての利用について提案できた。豆腐製造業の現場では、産業廃棄物としておからが位置付けられて以来、処分に大変困っているという。本方法は製造現場ですぐに取り入れることができる手法である。おからパルプの利用面での開発が進むことにより、これまで廃棄物としてしか考えられなかった未利用資源を有用資源の一つとして利用することができる。

謝辞

本研究は平成12・13年度三重県産業支援センターテクノプレーン育成事業補助金を利用して研究され、財団法人科学技術振興事業団の協力により平成12年12月に特許出願を行いました。関係者各位に感謝いたします。

要約

産業廃棄物であるおからから、水不溶性糖鎖を界面活性剤を用いて簡易に抽出する方法を発見した。抽出された水不溶性糖鎖は乾燥重量で20%の収率で得られ、腐敗しづらく、キシログルカンを添加することにより紙としての性質を付与することができた。

参考文献

- 1) HAYASHI, T. Xyloglucan in the primary cell wall. *Annu. Rev. Plant Mol. Biol.*, 40:139-168 (1989).
- 2) MISHIMA, T., M. HISAMATSU, W.S. YORK, K. TERANISHI, and T. YAMADA, : Adhesion of β -D-glucans to cellulose. *Carbohydr. Res.*, 308: 389-395 (1998).
- 3) ALBERSHEIM, P. and A.G. DARVILL. Oligosaccharins, *Sci. Am.*, 253:44-50 (1985).
- 4) BRANKA, C., G.DE LORENZO and F. CERVONE. Competitive inhibition of the auxine-induced elongation by α -D-oligosaccharides in pea stem segments, *Physiologia Plantarum*, 72: 499-504 (1988).