

## 「地あぶら」搾油残渣からのバイオ燃料製造に関する基礎検討\*

及川 和志\*\*、遠山 良\*\*

「地あぶら」造りで生じる残渣には20%程度のオイル分が残されている。その残渣の活用は「地あぶら」製造のコスト低減と環境負荷の低減に有功である。そこで、超臨界CO<sub>2</sub>抽出の特性に着目し、残渣中のオイルを脂肪酸エステルとして抽出する方法について予備的な検討を行った。

キーワード：搾油残渣、脂質、エステル、バイオ燃料、超臨界抽出

### Research for the Extraction of Fatty Acid Methyl-Ester from Pressed Oil Meal

OIKAWA Kazushi, TOYAMA Ryo

The oil meal from manufacturing of the local edible oil are including lipid over 20%. For a purpose of reducing the manufacturing cost and the negative environmental impact, we tried to develop the new BDF manufacturing system by SFE.

**Key words: Pressed oil meal, Lipid, Ester, Bio-fuel, Supercritical Fluid Extraction (SFE)**

#### 1 緒 言

現在、地域に密着した食品・エネルギー生産システムとして「地あぶら」造りが各地で注目されている。

中でも、滋賀県を発祥地とする「菜の花プロジェクト」は、遊休耕地を活用した菜種栽培とその菜種を原料とする食用油の製造販売、さらに、その廃油を活用したバイオディーゼル油（BDF: Bio-Diesel fuel）の製造まで一体的に取り組む資源循環型エコシステムの先駆けとして広く認知されており、現在では、本県を含む全国46都道府県の計124団体によって活動が展開されている。

地球温暖化の進行と石油資源の枯渇が全世界的な課題となった現在、化石燃料に依存した産業構造を、バイオエタノールやバイオディーゼル燃料などのカーボンニュートラルな生物資源系エネルギー（バイオ燃料）、また、風力や太陽光、あるいは、原子力をも含めたカーボンフリーなエネルギー利用に転換してゆくことの重要性については疑う余地は無く、規模の大小や官民を問わず、連携した取り組みを進めることが重要であると考えられる。

一方、国家規模で進むバイオ燃料の使用推進については、環境負荷の低減を標榜する取り組みでありながらも、取り組み自体が結果的に自然環境や社会経済に対する負荷を引き起こすことへの危惧も指摘されている。

すなわち、主要な穀物生産国においてバイオ燃料の原料となるサトウキビやコーンへの栽培シフトが進んだ結果、穀物不足と食糧価格高騰の一因となっていること、また、原料需要の増加に応じた新規農場の開発によって

熱帯雨林の破壊が加速しているとの懸念、さらには、個々の製造レベルにおいても、製造プロセスから放出される排水によって水質汚染が危惧されるなど、様々な問題点が指摘されている<sup>1-3)</sup>。

本研究が着目する、地域規模で進められている菜種やその搾油を用いたバイオディーゼル燃料の製造においても、製造過程で生じる排水や副産物の処理が適切であるか、あるいは、油糧種子の生産は他の穀物生産と競合しうる農地の活用によるものであるかなど、グローバルな規模で進められている取り組みとは本質的に同じ課題が内包されている。

したがって、取り組みの規模に関わらず、カーボンニュートラルや地域内循環、遊休農地活用といった視点のみならず、環境全般に対する負荷の低減、食糧生産と可能な限り競合しない作物や原材料の利用、あるいは、原料のカスケード的利用による副産物の二次利用など、今後は、何れの課題に対しても高次元かつバランス良く対応できる新たな製造技術の導入や複合的な循環システムの構築が必要になるものと考えられる。

本研究は、上記の課題と視点に基づき、「地あぶら」の製造で副生する搾油残渣を、金属酸化物を用いた脂肪酸のエステル化反応<sup>4)</sup>、および、超臨界CO<sub>2</sub>流体による脂質抽出法<sup>5)</sup>の優位性に着目し、その組合せによるバイオ燃料製造の可能性について予備的な検討を行ったものである。

\* H19年度 基盤的先導的研究開発事業

\*\* 食品醸造技術部

## 2 方 法

### 2-1 原 料

研究に当たり、原料とする搾油残渣は、一関市大東町で菜種の栽培と搾油に取り組む「花菜油の会」および一関市大東農業技術センターのご協力により、菜種あぶらの製造過程で生じた残渣をご提供頂いた。

試験に先立って分析を行ったところ、残渣の脂質含有量は22%であった。(元の種子は40%程度の脂質含有量を示す)

菜種「地あぶら」の搾油残渣を写真1に示す。



写真1 菜種からの「地あぶら」搾油残渣

### 2-2 超臨界CO<sub>2</sub>抽出

図1に示すように、二酸化炭素は比較的低い温度 (T<sub>c</sub>. 31.0°C) と圧力 (P<sub>c</sub>. 73.8bar) で臨界に達し、臨界を超えた領域では拡散性と溶解力を併せ持った超臨界流体 (Supercritical Fluid) となる。

食品製造の分野では、超臨界CO<sub>2</sub>がヘキサンなどの有機溶媒に近い性質を示し、温度条件が比較的低いこと (T<sub>c</sub>. 以上であれば可)、CO<sub>2</sub>自体が無害で残留物からの除去も容易などの特性が着目され、既にコーヒー豆からのカフェイン抽出や魚油からのDHA抽出などへの応用が進む<sup>5)</sup>。

本研究では、脂質の抽出に超臨界CO<sub>2</sub>抽出が適し、また、脂質のエステル化に必須となる加熱を、抽出装置の加熱機構により代用できる点に着目し、検討を行った。

すなわち、搾油残渣に含まれる脂質 (中性脂肪) を超臨界CO<sub>2</sub>抽出装置内でエステル変換し、生じた脂肪酸エステルおよびグリセリンを超臨界CO<sub>2</sub>流体の溶出力により抽出・分離することで、従来は別々であった「中性脂肪の抽出」と「脂肪酸エステルへの変換」、「生成物の洗浄・分離」等のプロセスを統合し、単一の製造プロセスとして構築することを目指すものである。

研究に用いた試験機を写真2、その概要を図2に示す。

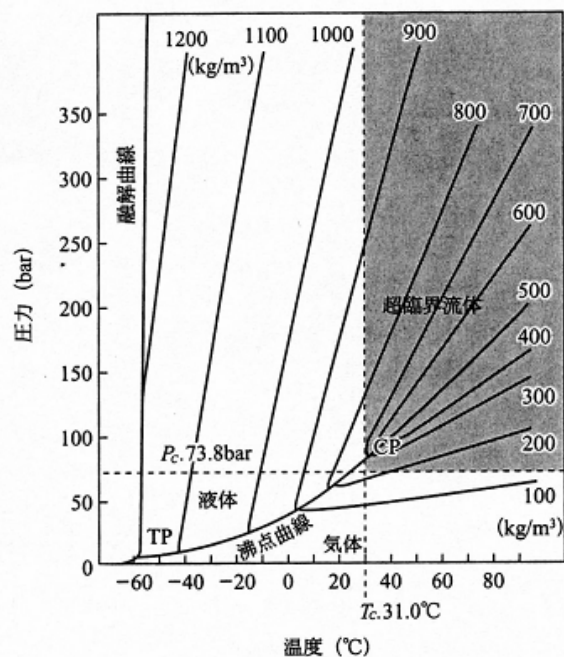


図1 CO<sub>2</sub>の圧力(P)-温度(T)-密度(ρ)関係式  
出典:食品への超臨界流体応用ハンドブック<sup>5)</sup>



写真2 ISCO社製 超臨界CO<sub>2</sub>試験機 SFE2100

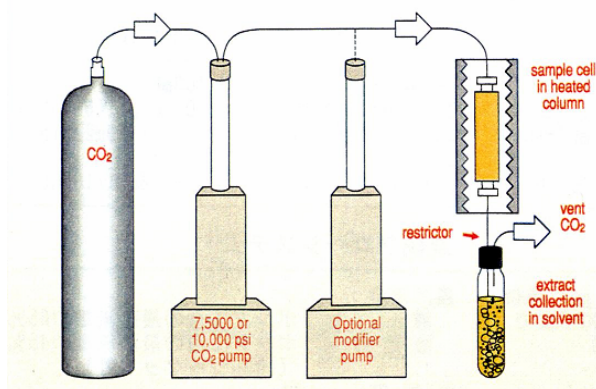


図2 試験機における超臨界CO<sub>2</sub>抽出のフロー

### 2-3 エステル化触媒

一般に、食用油などからのバイオ燃料の製造では、アルカリ溶液を触媒として用いたエステル化法が採用されているが、廃液の処理など問題も多い。

本研究では、副生物（廃棄物や排水など）による環境負荷を低減することを前提に挙げており、この点で強アルカリの廃液を生じる製法は採用しない。

そこで、既に高津らにより取り組まれていた酸化カルシウムを固体触媒としたエステル化法<sup>4)</sup>が環境負荷低減の点で有利であることに着目し、これを超臨界CO<sub>2</sub>による脂質の抽出プロセスに導入することで、一体的な変換・抽出プロセスの構築が可能であるか検討した。

酸化カルシウムは生石灰として安価に入手できる他、可能性としてはカキやホタテの貝殻を焼成することでも得る事ができるため、将来的には、農水産物由来の未利用資源を活用したエネルギー開発として提案することも可能になるものと考ええる。

なお、検討にあたり、酸化カルシウムは試薬品（和光純薬工業）を購入して用いた。

酸化カルシウムは、粉碎した搾油残渣に対して 1:1 となるように混合し、その 4g を専用容器に入れて超臨界抽出装置にセットし、メタノールの添加有無や加熱温度、処理時間等を変えて脂肪酸メチルエステルの生成有無を検討した。

### 2-4 脂肪酸メチルエステルの分析

搾油残渣を原料に、超臨界CO<sub>2</sub>装置で処理・抽出された脂質は、メチルエステルへの変換率を把握するため、キャピラリーカラムおよび水素炎イオン化検出器 (FID) を用いたガスクロマトグラフィー (GC) による分析<sup>6)</sup>を行った。

抽出された脂質は、減圧乾燥により水分を除去した後、その一定量を精秤の上、ヘキサンに溶解し、これを GC 分析に供した。

また、搾油残渣を原料としてエステル化処理を行わずに抽出した菜種油については、三フッ化ホウ素メタノールにより完全にメチルエステル化し、これを製造プロセスでの変換効率を把握する際の対象として、GC 分析に供した。GC 分析条件を図 3 に示す。

GC: HP (Agilent) 7890A  
 カラム: HP INNOWax (Cross-linked PEG)  
 60m × 250um × 0.25um  
 キャリアー: He, 40psi, 1.5ml/min  
 導入部: Split (55:1), Inlet Temp. 220°C, 0.5ul  
 検出: FID (280°C)  
 オープン:  
 150°C (1min) → 15°C/min → 200°C (10min) → 2°C/min → 250°C (5min)

図 3 キャピラリーGC での分析条件

### 3 結果

#### 3-1 搾油残渣からの脂肪酸エステル

菜種の搾油残渣を原料に、超臨界 CO<sub>2</sub> 抽出装置を用いて変換・抽出した脂肪酸メチルエステルの GC チャートを図 4 に示す。

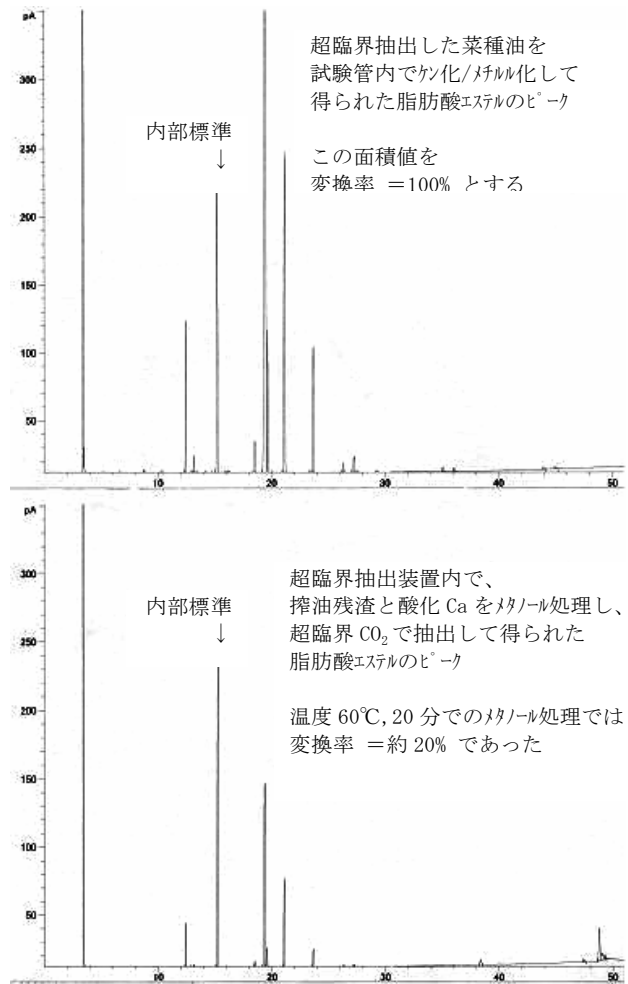


図 4 抽出した脂肪酸メチルエステル  
 上/対照、下/検討により得られた脂肪酸

超臨界CO<sub>2</sub>抽出装置内での脂肪酸メチルエステル生成、および、その抽出について検討を行った。

その結果、菜種の搾油残渣を酸化カルシウムと混合の上で装置にセットし、装置内で試料にメタノールを添加して 60°C に加温、20 分の保持の後、超臨界CO<sub>2</sub>により抽出 (60°C, 7000psi) して得られた抽出油は、その約 20% が脂肪酸メチルエステルに変換されていた (図 4 の下に示すチャート)。

検討では、メタノール添加の有無や、超臨界CO<sub>2</sub>抽出との同時処理などについても実施したが、脂肪酸メチルエステルの生成・抽出には、①試料に酸化カルシウムが添加されていること、②その試料にメタノールのみを添加して 60°C 程度の温度で一定時間加温すること、③超臨界CO<sub>2</sub>抽出は②の工程後に行い、補助溶媒を加えないCO<sub>2</sub>

100%で抽出できる、との基礎条件が見出された。

#### 4 結 言

##### 4-1 考 察

一般に、バイオ燃料（脂肪酸メチルエステル）は植物由来の食用油や廃食用油を原料に製造される。

しかし、本研究では、「地あぶら」などの圧搾法を用いた食用油生産によって廃棄されている搾油残渣を原料としてバイオ燃料を製造することを目指している。

その理由は、「地あぶら」の搾油残渣には20~30%程度の脂質が含まれているため、その活用は廃棄物の有効利用につながると同時に、農業の本来の目的である食糧（食品）生産と競合せずにバイオ燃料の製造を行うことが可能になるとの考えからである。

また、製造により副生する残渣は有機溶媒を含まず蛋白質などの素材として活用できると考えられるほか、同じく副生するグリセリンについてもアルカリをほとんど含まないため精製が容易であり、廃棄物利用の観点からもメリットがあると思われる。

今回の検討では、搾油残渣を原料に脂肪酸エステル（バイオ燃料）を超臨界CO<sub>2</sub>抽出装置内で変換・抽出することが可能であるとの知見が得られたが、あくまでも基本的な装置条件・構成について検討した程度である。

今後は、経済性や再現性、あるいは、地域にある未利用資源の活用によるプロセスの構築なども視野に検討を加え、新たなバイオ燃料の製造法として提案したい。

##### 4-2 謝 辞

本研究の実施にあたっては、一関市大東町の菜の花プロジェクト「花菜油の会」（搾油工房「地あぶら」）より菜種油製造で生じた搾油残渣のご提供を頂きました。深く感謝申し上げます。

#### 文 献

- 1) 環境保全型農業レポート No.91, 農文協, ルーラル電子図書館 (2007)
- 2) バイオマス白書 2008, NPO 法人バイオマス産業社会ネットワーク, Web 版 (2008)
- 3) Brenda Goodman, Pollution Is Called a Byproduct of a 'Clean' Fuel, The New York Times, March 11, (2008)
- 4) 高津淑人, 日本エネルギー学会誌, 85(2), 135-141 (2006)
- 5) 食品への超臨界流体応用ハンドブック, サイエンスフォーラム, (2002)
- 6) 日本油化学会編, 基準油脂分析試験法 2003 年版