

食品廃棄物からの有価物質の 回収による資源再生

山本 秀樹*1・竹内 扶美子*2・長野 千佳*2・芝田 隼次*1

Hideki Yamamoto・Fumiko Takeuchi・Chika Nagano・Junji Shibata

■ 関西大学 *1 工学部化学工学科 教授 工学博士 *2 大学院工学研究科 博士前期課程 ■

1. はじめに

食品製造工程から廃棄される食品加工廃棄物、たとえばビール粕、ワイン粕、醤油粕、大豆粕、おから、ミカン粕、コーヒー粕などは、現在その大部分が焼却されており、未利用のままになっている。2001年5月に食品リサイクル法(食品循環資源の再利用等の促進に関する法律)が施行されてからは、各企業は食品廃棄物の排出量の減量化、その一部を飼料、肥料および再生資源として再利用することが義務づけられている¹⁾。一方、2002年5月に施行された建設リサイクル法では、木質系産業廃棄物を焼却処理できなくなっており、食品廃棄物も近い将来には焼却処理できなくなる可能性が高いと考えられる²⁾。このような社会的背景から、食品廃棄物を有価物質に変換・再生して有効利用するための新しい化学的および生物化学的物質変換技術の開発が不可欠となっている。本稿では、食品廃棄物の一つである醤油粕の有効利用について紹介する。

2. 醤油製造工程と廃棄物

醤油製造工程のプロセスフローを図1に示す³⁾。醤油の原料は主に大豆、小麦、食塩である。蒸した大豆と炒って砕いた小麦を発酵させ醤油麹をつくる。これに食塩水を加えることで諸味となり、酵素の働きにより大豆のタンパク質をアミノ酸に、小麦のでんぷんを糖分に変える。諸味を十分に発酵・熟成させたのち、圧搾して生醤油およ

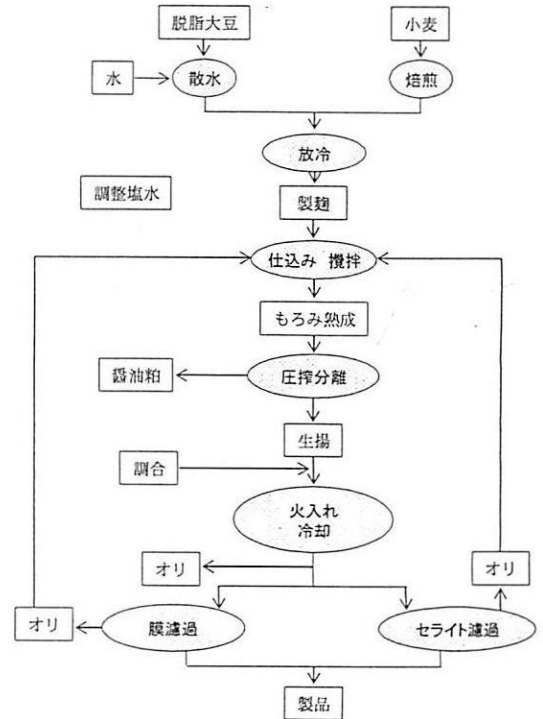
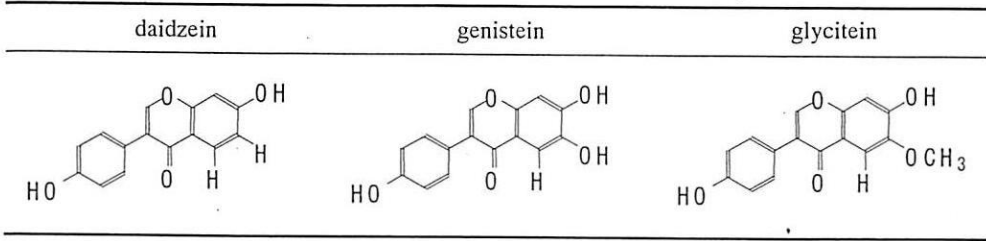


図1 醤油製造工程のプロセスフロー

び絞り粕である醤油粕に分けられ、醤油が製造される⁴⁾。

醤油製造工程から排出される主な廃棄物は醤油粕であり、その排出量は年間約10万トン以上であると報告されている。醤油粕は、従来から家畜用飼料として利用されてきたが、近年では畜産業の衰退などから大半は焼却処分されている。醤油

表1 大豆イソフラボンの構造式



粕を焼却処理した場合、醤油粕に含まれる食塩のために炉の腐食やダイオキシンが発生する環境問題が生じている。しかし、醤油粕の主成分である天然大豆には醤油として利用されずに残ったアミノ酸、有機酸、大豆イソフラボンなどの栄養素が豊富に含まれている。これまでに、醤油粕に含まれる大豆イソフラボンには daidzein, genistein, glycitein(表1)が確認されている。大豆イソフラボンは抗酸化性物質であり、生活習慣病の予防などのさまざまな生理効果が報告されている^{3,5,6)}。このような背景から、醤油粕中の有価物質である大豆イソフラボンの分離、食塩の除去およびそれらを行うための固液抽出分離装置の開発は食品廃棄物の有効利用のため重要な問題である。

3. 実験方法

醤油粕からの食塩の分離実験は、醤油粕 10g を水、4種類のアアルコール、アセトン 300cm³ をエルレンマイヤーフラスコに採取し、30分間振盪することにより脱塩操作を行った。醤油粕から抽出した Na 濃度を原子吸光分光光度計(AA-6800, (株)島津製作所)を用いて測定し、脱塩量を算出した。

フラボノイド化合物の分離実験は、醤油粕 10g をエルレンマイヤーフラスコに採取し、種々の溶媒をそれぞれ 300cm³ 加えて 30分間振盪させることで抽出させた。その溶液を減圧ろ過し、ろ液を 5cm³ 採取して乾固させた。乾固物質に溶離液を 10cm³ 加えて溶解させてサンプルとした。液体クロマトグラフで用いる溶離液は MeOH : THF : phosphate buffer=3 : 2 : 5 に調製したものを使用した。サンプルに含まれるダイゼイン、ゲニステインは高速液体クロマトグラフ(GLサイエンス(株)(ポンプ : PU610-1X, 検出器 : 紫外可視検

出器 : UV620, カラム : Inertsil ODS-3 4.6×250 nm))を用いて定量を行った。

4. 種々の溶媒による脱塩試験

水、メタノール、エタノール、プロパノールおよびアセトンでそれぞれ脱塩操作を行って算出した脱塩量を図2に示す。水による脱塩試験の結果から、実験に使用した醤油粕中には約6%の食塩が含まれていることが明らかになった。メタノール振盪による脱塩は水による脱塩量の約85%と非常に高い値を示した。それぞれの溶媒による脱塩量は水>メタノール>エタノール>プロパノール類の順となった。一方、溶媒としてアセトンを用いたときの脱塩量は水の約15%程度と非常に低い値となった。

5. 醤油粕に含まれる大豆イソフラボンの分離

実験に使用したすべての溶媒による抽出液にフラボノイド化合物であるダイゼイン、ゲニステイ

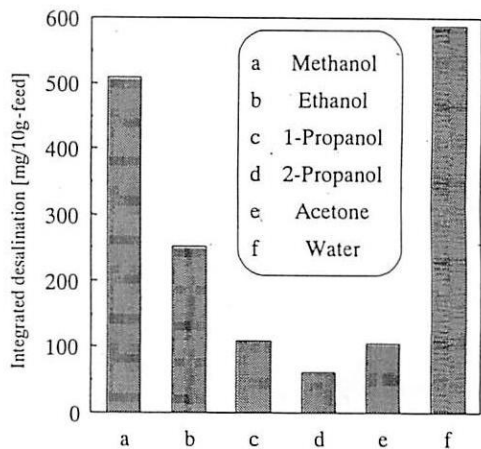


図2 種々の溶媒による脱塩量

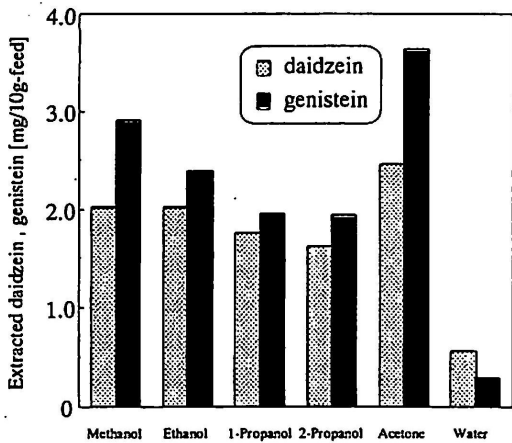


図3 種々の溶媒によるフラボノイド化合物の抽出量

ンのピークが確認された。高速液体クロマトグラフでの分析結果を図3に示す。水以外の溶媒を用いた抽出においては醤油粕10gから抽出した量はダイゼイン約1.8~2.5mg, ゲニステイン約2.0~3.8mgであった。アセトンで抽出した場合、抽出量が最も多く、水で抽出した場合はほとんど抽出できなかった。

6. エタノール, アセトン, 水を用いた組み合わせ抽出

食塩およびフラボノイド化合物の抽出挙動は溶媒により異なることから、溶媒を組み合わせで抽出し、選択的にフラボノイド化合物の分離が可能である。本実験では、フラボノイド化合物を抽出するための溶媒としてアセトン、食塩を抽出するための溶媒としてメタノールおよび水を用いて実験を行った。

また、フラボノイド化合物と食塩を同時に抽出する溶媒としてエタノールを用いて抽出する方法

についても検討した。エタノールを用いて醤油粕からフラボノイド化合物および食塩を溶媒中に回収し、減圧蒸留した。この残留物には主に食塩とフラボノイド化合物が含まれており、アセトン溶媒中で振盪することによって、アセトン中に選択的にフラボノイド化合物を回収できる。残渣はほとんどが食塩であり、水で回収することができる。醤油粕10gからエタノール振盪により抽出したダイゼインは2.03mg, ゲニステイン2.90mgであった。そのうち約80~90%のダイゼイン1.79mg, ゲニステイン2.33mgをアセトンに溶解させ回収することができる。食塩はエタノール振盪で抽出した250mgのうち水によって210mg回収することができ、約85%の回収率を得た。この組み合わせ抽出の利点として、抽出後の醤油粕は家畜飼料、肥料として利用が可能であり、また少量の溶媒でフラボノイド化合物および食塩を回収できることがあげられる。

7. 食塩およびフラボノイド化合物の分離プロセスの開発

醤油粕からの食塩およびフラボノイド化合物の分離実験の結果を表2に示す。フラボノイド化合物の回収にはアセトン、脱塩には水、メタノールやエタノールが適当であると考えられる。脱塩プロセスで水を使わずアルコールを用いることにより、醤油粕と溶媒の密度差が大きくなるため固液分離性を高めることができる。さらに水以外の溶媒を用いれば排水の少ない分離操作が可能となる。

本研究で提案する醤油粕の分離プロセスは、醤油製造工程から排出される醤油粕を粉碎し、アセトンとともにフラボノイド化合物回収工程へ導入する。アセトンにより抽出されたフラボノイド化

表2 種々の溶媒によるフラボノイド化合物抽出量および脱塩量

Solvent	Desalination [mg/10g-feed]	Extracted isoflavones	
		daidzein [mg/10g-feed]	genistein [mg/10g-feed]
methanol	508	2.03	2.91
ethanol	250	2.03	2.39
1-propanol	108	1.75	1.96
2-propanol	61	1.62	1.94
acetone	104	2.46	3.63
water	588	0.55	0.29

合物は、減圧蒸留により回収し、アセトンは再びフラボノイド化合物回収工程で利用する。沈降した醤油粕は装置下部より取り出され、メタノールまたはエタノールとともに脱塩工程に導入される。食塩を抽出したメタノールは減圧蒸留によって食塩を回収する。メタノールまたはエタノールは再び脱塩工程で利用する。しかし、蒸留によって回収される食塩は固体であるため、脱塩工程で用いる溶媒にメタノール-水またはエタノール-水混合溶液を用いれば、食塩水として回収することができる。溶媒に何をを用いるかは、回収物を食用として利用するか、非食用として用いるかによって決めるべき問題である。

8. 二重円筒型固液抽出分離装置

基礎実験で得られた有価物の抽出分離を行うために、新しく設計した固液抽出分離装置の概略図を図4に示す。この抽出装置は、二重円筒構造であり、内部がミキサー部、外部がセトラ部であり、内容積はそれぞれ1.5dm³、4.5dm³である。ミキサー部に醤油粕と溶媒を供給し攪拌する。ミキサー部で醤油粕からフラボノイド化合物や食塩を抽出し、セトラ部へ醤油粕と溶媒を送り出す。セトラ部で醤油粕を沈降させ、セトラ部の下部より取り出す。フラボノイド化合物や食塩を抽出した溶媒は、セトラ部の上部からオーバーフ

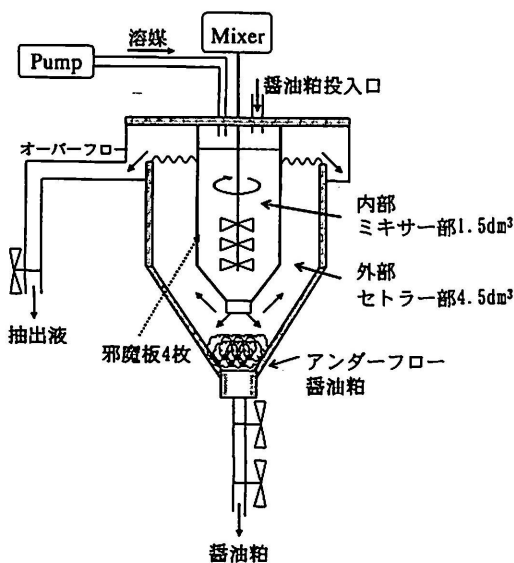


図4 二重円筒型固液抽出分離装置図

ローとして回収できる。この装置は、ミキサー部の攪拌速度、邪魔板およびミキサー部の出口径を変化させることで滞留時間を自由に操作することができるため、食品廃棄物処理に対して多方面での応用が期待される。

9. 装置を用いた抽出実験

醤油粕投入量 50g、エタノール流量 400cm³/min、回転翼の回転数 300rpm の操作条件下での時間とフラボノイド化合物の濃度の関係を図5に示す。投入された醤油粕は回転翼で20~30秒攪拌され、重力により沈降し、5分程度ですべての醤油粕が沈降した。フラボノイド化合物の溶出量はダイゼイン 7.47mg/50g-feed、ゲニステイン 10.12mg/50g-feedであった。基礎実験でのエタノール振盪による抽出量はダイゼイン 10.17mg/50g-feed、ゲニステイン 14.56mg/50g-feed であるので、エタノール振盪による抽出量に対してダイゼイン 73.5%、ゲニステイン 69.5%を回収することが可能であった。

10. おわりに

醤油粕からの脱塩は水だけでなくアルコール類でも可能であった。水を溶媒として使用した場合の脱塩量は 588mg/10g-feed であり、メタノールの場合では水の場合の約 85%の脱塩が可能であった。しかし、アセトンではほとんど脱塩ができなかった。醤油粕 10g から抽出される大豆イソフ

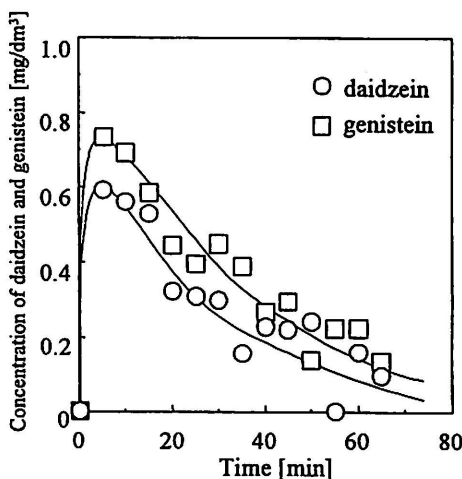


図5 操作時間とフラボノイド化合物の濃度の関係

ラボン(ダイゼイン, ゲニステイン)の量はそれぞれ1.8~2.5mgおよび2.0~3.8mgであった。水による大豆イソフラボンの抽出はアルコール類・アセトンと比較して非常に少なく、ほとんど抽出されなかった。

溶媒によりフラボノイド化合物および食塩の抽出挙動が異なることを利用した組み合わせ抽出では、アセトンでダイゼイン1.79mg/10g-feed, ゲニステイン2.33mg/10g-feed, 水で食塩を210mg/10g-feed回収することができた。

二重円筒型固液抽出分離装置を用いた抽出実験の結果、ダイゼイン10.17mg/50g-feed, ゲニステイン14.56mg/50g-feedを回収することが可能であった。この装置は、攪拌速度やミキサー部の出口径を変化させることで滞留時間を自由に操作することができるため、多方面での応用が期待される。

謝 辞

本研究は、関西大学および私立大学産学連携推進事業の支援を受けて行われた。

引用文献

- 1) 牧野義雄, 白川武志: 香川県発酵食品試験場研究報告, 90号, p.17~21 (1998)
- 2) 日本醸造協会編: 新版醸造成分一覽, p.365 (1977)
- 3) T. Hano, A. Sakoda, : "Zero-Emission Technologies in Food Industries," *Chemical Engineering of Japan.*, Vol.66, No.5, 261-266 (2002)
- 4) T. Teruo: "Illustration Food Processing", p.136~145 (2003)
- 5) T. Hano, M. Hirata, H. Takanashi and K. Nakamura: "Mass Flow Analysis of Soy-Sauce Production Process and Dry Distillation of Lees", *Environmental Science.*, Vol.14, 325-331 (2001)
- 6) T. Funadukuri, S. Uchida, N. Hirose and S. Kagei: "Conversion of Soy Sauce Cake by Steam Explosion Treatment", *Environmental Science.*, Vol.14, 359-365 (2001)