

ビール糟からのミネラル成分の溶出に関する研究

芝 田 隼 次¹・村 山 憲 弘¹
山 本 秀 樹¹・松 本 茂 野²
岡 本 裕 行³・木 下 宗 茂³

Dissolution of Minerals in Beer Lees with Lactic, Tartaric and Citric Acids

Junji SHIBATA¹, Norihiro MURAYAMA¹, Hideki YAMAMOTO¹,
Shigeno MATSUMOTO², Hiroyuki OKAMOTO³ and Muneshige KINOSHITA³

¹ Dept. Chem. Eng., Faculty Eng., Kansai Univ., Osaka 564-8680, Japan

² Zabi Technoscience Co., Osaka 563-0043, Japan

³ Asahi Breweries, LTD., Fundamental Research Lab., Ibaraki 302-0106, Japan

Beer lees are a waste discharged in a large amount from a beer brewery. In order to convert beer lees to valuables, we have carried out the investigations for the production of beer lees charcoal, the evaluation of burning characteristics of the charcoal and the application of the charcoal to water purification. Beer lees contain 4.4% ash and the ash content of beer lees charcoal is 11.9%. The dissolution phenomena of minerals such as Zn, Fe, Ca, Mg, K, Na etc. from beer lees, beer lees charcoal and beer lees ash were examined by using lactic, tartaric and citric acid solutions as a solvent. The organic acids contained in natural plants were used for this purpose, as the dissolved solution may be used for food additives. These acids are considered to be effective for the dissolution of minerals due to the complex formation ability. The obtained results were evaluated using the conditional stability constants between minerals such as Zn, Ca and Mg, and the organic acid.

Key words: Beer Lees, Organic Acid, Acid Leaching, Food Waste, Mineral Component

1. 緒 言

ビール糟はビール製造工程で多量に発生する大麦の殻皮を主体とする廃棄物である。これまでビール糟は乳酸発酵処理を行った後に主に乳牛肉牛用飼料として利用されてきた。ビール糟を有価物に変換するために、我々はビール糟からのビール糟炭の製造方法や得られたビール糟炭の燃焼特性の検討¹⁻³⁾、ビール糟炭の水質浄化への応用^{4,5)}などの研究を行ってきた。ビール糟には4.4%の灰分が含まれており、これを炭化すると灰分の含有量は11.9%となる。

ビール糟、ビール糟炭およびビール糟炭燃焼灰からのミネラル成分の溶出試験を行い、原料中のミネラル成分がどのような条件でどの程度溶出するかを明らかにし、ミネラル成分を食品添加などに役立てるための基礎デー

タを整えることを研究目的とした。食品添加を目的としているので、浸出溶媒には塩酸や硫酸を用いることができない。このために、浸出溶媒として、乳酸、酒石酸およびクエン酸などの植物中に含まれている有機酸を用いた。これらの有機酸は人体に無害、むしろ有用であると同時に、金属イオンと錯体形成能力を持っているので、原料中のミネラル成分を溶解する能力が高いと考えられる。

本研究では、乳酸、酒石酸およびクエン酸水溶液によるビール糟、ビール糟炭およびビール糟炭燃焼灰からのミネラル成分の溶出挙動について検討を行った。

2. 実験方法

原料として、ビール糟、ビール糟炭およびビール糟炭燃焼灰を用いた。浸出溶媒には、乳酸、酒石酸およびクエン酸を使用した。これらの有機酸の化学構造と酸解離定数 pKa は Table 1 に示されている。

固液比を 5g/50 cm³ として、溶出温度を 25°C~65°C、溶出時間を 30 分~3 時間に変化させて、原料中のミネラル成分の溶出試験を行った。測定対象としたミネラル成

キーワード: ビール糟, 有機酸, 酸浸出, 食品廃棄物, ミネラル成分

¹ 関西大学工学部化学工学科

² Zabi Technoscience Co.

³ アサヒビール(株) 未来技術研究所
平成 17 年 7 月 23 日受理

Table 1 Structure of leaching agents

(a) Lactic acid	(b) Tartaric acid	(c) Citric acid
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{C}(\text{OH})\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
$pK_{a1}=3.86$	$pK_{a1}=3.0$ $pK_{a2}=4.1$	$pK_{a1}=3$ $pK_{a2}=4$ $pK_{a3}=5.9$ $pK_{a4}=16$

分は、Ca, K, Mg, P, Fe, Zn であった。原料と浸出溶媒を三角フラスコに入れて、恒温槽中で所定の時間振とうして、原料からミネラル成分を溶出させた。溶出試験後に得られた水溶液中のミネラル成分を ICP 発光分析法および原子吸光分析法により測定した。

3. 実験結果

比較のために、浸出溶媒に水および王水を用いて原料からのミネラル成分の溶出量を調べた。測定結果は Table 2 に示されている。溶出条件は実験方法に記載の通りであり、温度 25°C、浸出時間 60 分である。原料としてビール槽、ビール槽炭のどちらを用いても、浸出溶媒に水を用いた場合にはミネラル成分はほとんど溶出せず、せいぜい 0.5~6% の溶出が見られるにすぎない。ビール槽からミネラル成分を溶出させる方がビール槽炭から溶出させるよりも容易であり、ビール槽からのミネラル成分の溶出量の方が高いことがわかる。一方、王水溶解を行ったものは、原料から溶出できるミネラル成分の最大値を表していると考えられる。mg/dm³ の単位で示すと、王水による Ca, K, Mg, P, Fe, Zn の溶出量はそれぞれ 1460, 749, 5200, 13090, 1400, 303 となる。

Fig. 1 はビール槽を原料として乳酸を用いてミネラル成分の溶出試験を行った結果を示している。温度 25°C で 1 mol/dm³ 乳酸を用いて溶出時間を 30 分から 3 時間に変

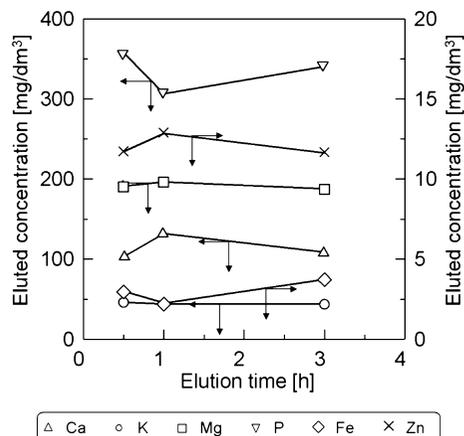


Fig. 1 Eluted amount of various ions from beer lees with 1 mol/dm³ lactic acid as a function of time. Elution temperature: 298 K, Solid-liquid ratio: 5 g/50 cm³

えてミネラル成分の溶出量を調べたものである。1 mol/dm³ 乳酸によるミネラル成分の溶出は、Table 2 に比較データとして示した水による溶出量と比べてそれほど大きく増加しない。Fe と Zn の溶出量は水による溶出量の 6~8.5 倍に増加していることは特徴的であり、このことは乳酸が Fe や Zn のような金属イオンと錯体を生成しやすいことから生じるものと思われる。いずれのミネラル成分も溶出時間による溶出量の大きい変化は見られず、1 時間程度の溶出操作で十分であると思われる。乳酸の濃度を 0.1 mol/dm³ にすると、1 mol/dm³ 乳酸による溶出と比べて、ミネラル成分の溶出量はかなり低下する。例をあげると、Ca, Mg, Zn の溶出量でそれぞれ 9.9%, 3%, 24% の減少が見られる。データにばらつきが見られるのは、ビール槽という自然の原料を用いているためで、ビール槽に含まれているミネラル成分にばらつきがあるからである。

Fig. 2 は 1 mol/dm³ 乳酸を用いて温度を 25°C~65°C に変えてミネラル成分の溶出量を調べたものである。ミネラル成分の溶出量におよぼす温度の影響は大きくないが、P, Mg, Fe の溶出量は温度の増加により増加する。

Table 2 Eluted amount of various ions with aqua regia, pure water and 1 mol/dm³ lactic acid

	Eluted concentration [mg/dm ³]					
	K	Ca	Mg	P	Fe	Zn
Beer lees ash / aqua regia	1460	749	5200	13090	1400	303
Beer lees / water	38.6	46.4	138	256	0.37	1.52
Beer lees charcoal / water	2.46	5.07	5.25	17.2	0.15	0.36
Beer lees / lactic acid	43.5	131	196	132	2.19	12.9
Beer lees charcoal / lactic acid	10.0	25.7	33.5	98.5	5.56	1.90
Beer lees ash / lactic acid	792	187	361	1866	208	51.5

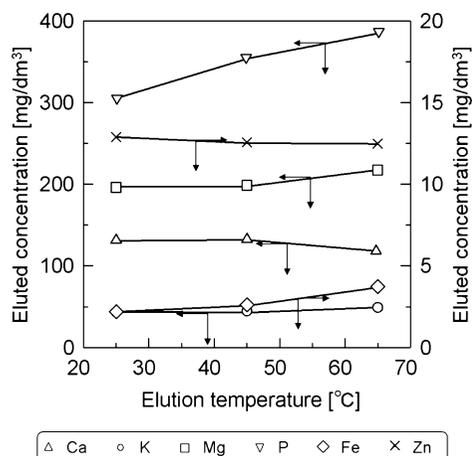


Fig. 2 Eluted amount of various ions from beer lees with 1 mol/dm^3 lactic acid as a function of time. Solid-liquid ratio: $5\text{ g}/50\text{ cm}^3$, Eluted time: 60 min

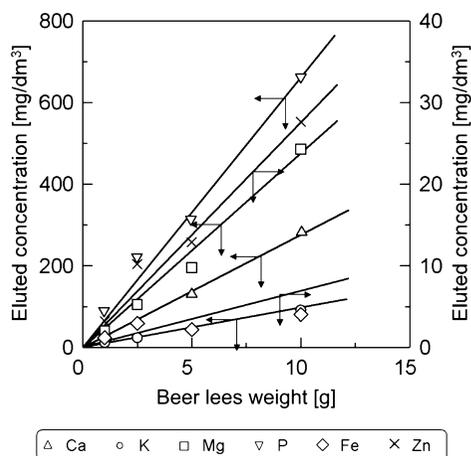


Fig. 4 Eluted amount of various ions from beer lees with 1 mol/dm^3 lactic acid as a function of beer lees weight. Elution temperature: 298 K , Eluted time: 60 min

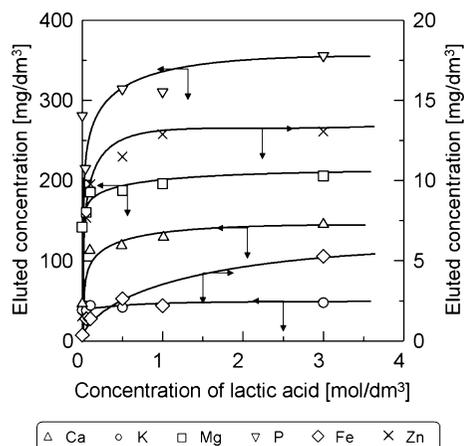


Fig. 3 Eluted amount of various ions from beer lees with lactic acid solution of various concentrations. Elution temperature: 298 K , Solid-liquid ratio: $5\text{ g}/50\text{ cm}^3$, Eluted time: 60 min

Fig. 3 はビール槽からのミネラル成分の溶出量を温度 25°C 一定の下で乳酸濃度の関数として表したものである。ミネラル成分の溶出量は乳酸濃度の増加とともに増加する傾向を示す。しかし、ミネラル成分の溶出量におよぼす乳酸濃度の影響は小さく、 1 mol/dm^3 程度の乳酸を用いることが適切と考えられる。

Fig. 4 は 1 mol/dm^3 の乳酸 50 cm^3 を用いてビール槽の添加量を 1 g ～ 10 g に変化させてミネラル成分の溶出量を調べたものである。温度は 25°C で、反応時間は 1 時間である。ミネラル成分の溶出量はビール槽の添加量に比例して増加する。ビール槽の添加量を 5 g から 10 g に増加させると、ミネラル成分の溶出量はほぼ 2 倍になる。溶

出量の増加の程度、すなわち直線関係の勾配はミネラル成分の種類によって異なり、Ca, Mg, Zn の溶出量はビール槽の添加量の増加による溶出量の増加の程度は大きい。これは Ca, Mg, Zn が乳酸と錯体形成する傾向が高いためと考えられる。

ビール槽からの 1 mol/dm^3 乳酸によるミネラル成分の溶出量と溶出操作回数との関係を調べたところ、溶出操作回数 2 回目以後ではミネラル成分の溶出はほとんど起こらないことがわかった。乳酸によるミネラル成分の溶出は十分に起こっており、ビール槽表面近傍に存在しているミネラル成分のほとんどが 1 回の操作で溶出していると思われる。このことから、溶出操作回数は 1 回でとどめるのが適切である。

浸出溶媒に乳酸、酒石酸およびクエン酸を用いてビール槽からのミネラル成分の溶出量を調べたが、3 種の有機酸による溶出挙動に大きな違いが見られなかった。また、原料にビール槽炭を用いて濃度の異なる乳酸により溶出時間を変化させてミネラル成分の溶出量を調べたところ、ビール槽炭を出発原料に用いると乳酸によるミネラル成分の溶出は、後に述べるビール槽炭燃焼灰を原料として用いる場合の溶出量と比べて 10 分の 1 以下に減少することがわかった。表面に現れているミネラル成分が溶出に関わるので、ビール槽炭中の灰分が約 12% であることを考えると、ビール槽炭からのミネラル成分の溶出量が燃焼灰からの溶出量の 10 分の 1 以下に減少するのは合理的である。

Fig. 5～Fig. 7 は、ビール槽炭燃焼灰を原料に用いて乳酸、酒石酸、クエン酸の 3 種類の有機酸を溶媒として使ってミネラル成分の溶出試験を溶出時間を変えて行ったも

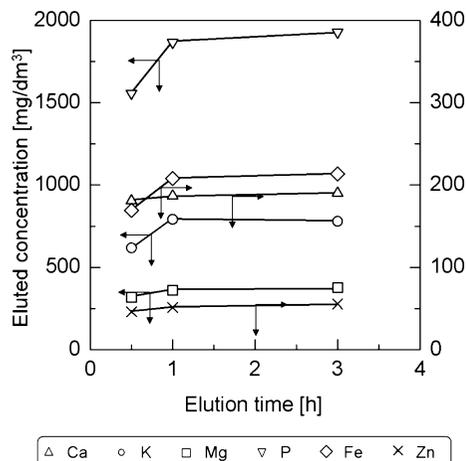


Fig. 5 Eluted amount of various ions from beer lees charcoal ash with 1mol/dm³ lactic acid. Elution temperature: 298K, Solid-liquid ratio: 5g/50cm³

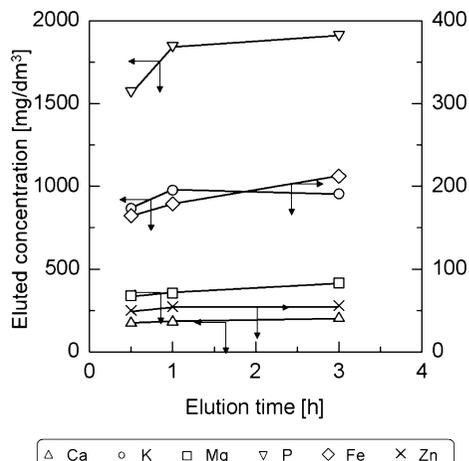


Fig. 7 Eluted amount of various ions from beer lees charcoal ash with 1mol/dm³ tartaric acid. Elution temperature: 298K, Solid-liquid ratio: 5g/50cm³

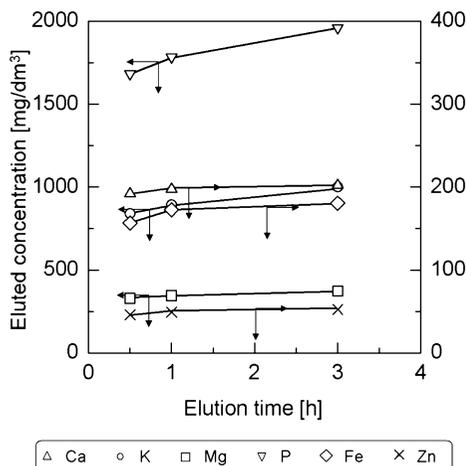


Fig. 6 Eluted amount of various ions from beer lees charcoal ash with 1mol/dm³ citric acid. Elution temperature: 298K, Solid-liquid ratio: 5g/50cm³

のである。比較溶媒である水よりもはるかに大きいミネラル成分の溶出が見られる。ミネラル成分の種類によるが、溶出時間はおおよそ1時間で平衡値に到達する。図には示していないが、乳酸濃度を0.1mol/dm³から1mol/dm³に増加させるとミネラル成分の溶出量は増加するが、その増加の程度は23%~48%であって、ミネラル成分の種類によって異なる。Fe, Ca, Mg, Znは乳酸などの有機酸との錯体生成定数が大きく、このことが乳酸濃度の増加によりこれらのミネラル成分の溶出量が高くなることと関係している。1mol/dm³の乳酸によるCa, K, Mg, P, Fe, Znの溶出量は、それぞれ190, 780, 350, 1900, 220, 55mg/dm³であり、平均的に王水溶解で得られる溶出量の15~25%

となる。

Fig. 6とFig. 7は、上と同様の溶出試験を溶媒に1mol/dm³のクエン酸と酒石酸を用いて行った結果を示している。すでに示した乳酸によるミネラル成分の溶出量と大きな相違点は見いだされない。Caの溶出量が酒石酸を用いた場合に他の有機酸を用いるよりもいくらか増加することが酒石酸による浸出の特徴である。

Table 2にはビール糟炭燃焼灰とビール糟炭を用いたときの1mol/dm³の乳酸によるミネラル成分の溶出量がまとめられている。ビール糟炭からミネラル成分を溶出させることは極めて難しく、ビール糟炭燃焼灰とビール糟炭からのミネラル成分の溶出量の比は10倍~80倍になる。

ビール糟やビール糟炭について、ビール糟やビール糟炭の添加量を増加させるとミネラル成分の溶出量が添加量に比例して増加することがわかっている。これらの結果から類推すると、ビール糟炭燃焼灰を原料に用いた場合にもビール糟炭燃焼灰の添加量を増加させるとミネラル成分の溶出量が増加することが期待できる。

4. 考 察

得られた実験結果を検討するために、浸出溶媒に用いた乳酸や酒石酸の溶液中での解離状態と乳酸や酒石酸と金属イオンとの間に形成される錯体種の条件安定度定数の2つの面から考察を加えたい。ここでは、例として酒石酸を選んで検討する。

酒石酸の解離反応およびその平衡定数は次式で示される。

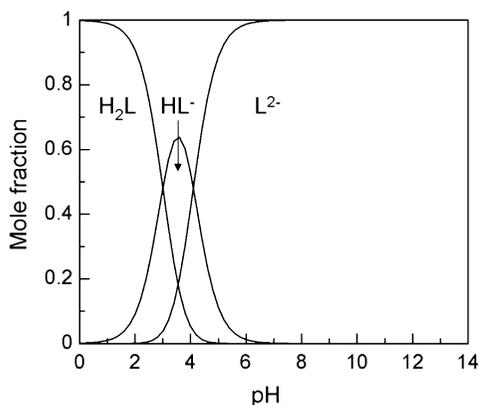
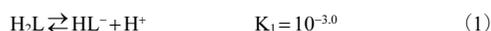


Fig. 8 Distribution diagram of tartaric acid



これらの解離定数を用いて、溶液の pH と酒石酸の化学種のモル分率の関係を求めると、Fig. 8 が得られる。溶液の pH が高くなるにつれて、酒石酸の解離種は増加する。酒石酸と金属イオンとの反応性は $L^{2-} > HL^- > H_2L$ の順であるから、溶液中でその他の副反応が生じないとすれば、pH が高い程、酒石酸と金属イオンの反応には好ましい条件となる。

酒石酸といくつかの金属イオンとの錯体の安定度定数は Table 3 に示されている⁶⁾。しかし、水溶液中に酒石酸以外の配位子が存在すると、これらの配位子が金属イオンと競合的に副反応を生じ、酒石酸と金属イオンとの反応を妨害するために、単に安定度定数だけから酒石酸と金属イオンとの反応性を正しく評価することはできない。このような場合、酒石酸以外の配位子との副反応を考慮した条件安定度定数を考えると、水溶液中での酒石酸と金属イオンとの錯体の安定度を調べることが可能になる^{7,8)}。

金属イオン M と配位子 (酒石酸) L が反応して起こる錯形成反応とその安定度定数は次式で示される。



水溶液中での他の配位子との副反応を考慮した条件安定度定数を次のように定義する。



ここで、 $[M^{2+}]'$ は遊離の金属イオン濃度だけでなく、溶

Table 3 Stability constants of metal ion complexes with tartaric acid

Metal ion	K_{ML}
Ca ²⁺	10 ^{2.98}
Mg ²⁺	10 ^{1.36}
Zn ²⁺	10 ^{2.68}

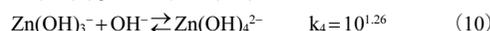
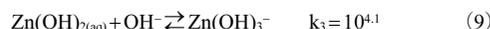
液中に存在し配位子 (酒石酸) L^{2-} と結合していない全金属イオン濃度、 $[L^{2-}]'$ は遊離の配位子 (酒石酸) 濃度だけでなく、溶液中に存在し金属イオンと結合していない全配位子濃度である。 $[M^{2+}]$ と $[M^{2+}]'$ 、 $[L^{2-}]$ と $[L^{2-}]'$ との関係を示す副反応係数を α を導入すると、次式が得られる。

$$[M^{2+}]' = \alpha M [M^{2+}], \quad [L^{2-}]' = \alpha L [L^{2-}] \quad (5)$$

副反応係数を用いると、式 (4) は次のように表される。

$$K^*ML = [ML] / \alpha M [M^{2+}] \quad \alpha L [L^{2-}] = K_{ML} / \alpha M \cdot \alpha L \quad (6)$$

本研究の目的溶出成分の一つである Zn²⁺ について、その副反応は以下のように表される。



式 (7) ~ (10) から次式が得られる。

$$[Zn^{2+}]' = [Zn^{2+}] (1 + k_1 K_w / [H^+] + k_1 k_2 K_w^2 / [H^+]^2 + k_1 k_2 k_3 K_w^3 / [H^+]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 K_w^4 / [H^+]^4) \quad (11)$$

ここで、 K_w は水のイオン積であり、その値は 20°C で $10^{-14.17}$ である。したがって、 αM は次式で示される。

$$\alpha M = 1 + k_1 K_w / [H^+] + k_1 k_2 K_w^2 / [H^+]^2 + k_1 k_2 k_3 K_w^3 / [H^+]^3 + k_1 k_2 k_3 k_4 K_w^4 / [H^+]^4 \quad (12)$$

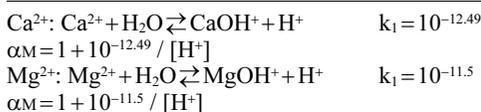
一方、酒石酸の副反応は、式 (1) (2) に示した通りであり、次式が成り立つ。

$$[L^{2-}]' = [L^{2-}] (1 + [H^+] / K_2 + [H^+]^2 / K_1 K_2) \quad (13)$$

$$\alpha L = 1 + [H^+] / K_2 + [H^+]^2 / K_1 K_2 \quad (14)$$

以上の方法に従って副反応係数 αM 、 αL を求めると、式 (6) から条件安定度定数が算出される。このようにして求めた条件安定度定数の対数と pH の関係が、いくつかの金属イオンについて Fig. 9 に示されている。Ca²⁺ と Mg²⁺ の副反応係数を表す式は脚注に記載されている。

Zn²⁺-酒石酸錯体の安定度定数は大きい、水溶液の pH を高くするにつれて Zn²⁺-酒石酸錯体の安定度は増加する。これは酒石酸の解離種の増加のためである。さらに pH を増加させると、水酸化イオン濃度が増加し、Zn²⁺



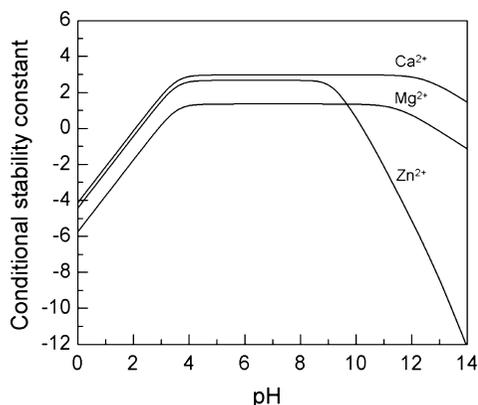


Fig. 9 Conditional stability constants for tartaric acid-metal ion complexes

の水酸錯体を生成するために、 Zn^{2+} -酒石酸錯体の条件安定度定数はpH9以上で減少する。ここで行ったビール粕、ビール粕炭およびその灰分の溶出実験では、溶液のpHを変化させていないので、 1 mol/dm^3 の酒石酸の自然pHは1.5である。Fig. 9からpHを4程度に高くすると、 Zn^{2+} の溶出率は増加することが推定される。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の酒石酸による溶出についても同様のことが言える。 Mg^{2+} の条件安定度定数の値から、 Mg^{2+} は Zn^{2+} や Ca^{2+} よりも溶出しにくいことがわかる。水溶液中での金属イオンの溶出反応を考えると、その反応性を正しく評価するためには単に安定度定数だけでなく、水溶液中に存在する他のイオンとの副反応を考慮した条件安定度定数について考えることが有益である。

5. 結 言

浸出溶媒に乳酸、酒石酸およびクエン酸を用いて、ビール槽、ビール槽炭およびビール槽炭燃焼灰からのミネラル成分の溶出現象について調べた。ミネラル成分の溶出には、出発原料としてビール槽炭燃焼灰を用いることが好ましく、このとき最も高い濃度でミネラル成分を溶出することができる。乳酸、酒石酸およびクエン酸については、いずれもほぼ同様にミネラル成分を溶出するので、

ビール槽炭燃焼灰からの溶出以外の観点、たとえばコストや溶出液の利用方法などの観点から選択すべきである。有機酸の濃度については、 $0.5\sim 1\text{ mol/dm}^3$ 程度で十分と考えられる。固液比については、 $1:10\sim 1:5$ の範囲が望ましい。浸出温度については、常温 $\sim 50^\circ\text{C}$ が望ましく、廃熱利用が可能なら 50°C 程度が好ましい。浸出時間については、1時間程度が適切である。

水溶液中での副反応を考慮した条件安定度定数を用いると、pHによる溶出量の変化を詳しく知ることができ、ミネラル成分の溶出のような現象を検討するときに有益な情報が得られる。

謝 辞

この研究は、平成17年度科学研究費補助金・基盤研究(A)(17206091)および関西大学産学連携研究「食品製造工程から生じる廃棄物の有価物質へ転換再生技術プロジェクト」の助成金によって行われたことを付記し、感謝申し上げます。

References

- 1) H. Okamoto, K. Satoh, N. Yagi, M. Inoue, S. Yamasaki, S. Ishida, J. Shibata: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, pp. 137–142 (2002)
- 2) K. Satoh, N. Yagi, H. Okamoto, M. Inoue, M. Ajiri, J. Shibata: *Shigen-to-Sozai*, **117**, pp. 587–590 (2001)
- 3) H. Okamoto, M. Inoue, H. Yamamoto, J. Shibata: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **29**, pp. 466–470 (2003)
- 4) H. Okamoto, N. Yagi, M. Inoue, S. Yamasaki, S. Ishida, J. Shibata, H. Yamamoto, H. Hayashi, T. Shiono, S. Tsuneda, A. Hirata: *Kankyo Shigen Kogaku*, **50**, pp. 165–174 (2003)
- 5) H. Okamoto, J. Shibata, N. Murayama, H. Yamamoto, Y. Tsukamoto, R. Iizuka, S. Tsuneda: *Kankyo Shigen Kogaku*, **52**, pp. 25–31 (2005)
- 6) L.G. Sillen, A.E. Martell: *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, The Chemical Society (London) (1964)
- 7) A. Ringbom, translated by N. Tanaka, H. Sugi: *Sakukeiseihannou*, Sangyo-Tosyo (Tokyo) (1968)
- 8) H. Freiser, Q. Fernando, translated by T. Fujinaga, E. Sekito: *Ionheikou*, Kagakudoujin (Tokyo) (1970)