

食品残渣からのリンの回収及び セルロースマテリアルの活用に関する検証

佐々木 勝司*¹、関 浩子*²、山口 情*³

【要 旨】

おからをモデル食品残渣として、資源として近い将来の枯渇が懸念されているリンの回収と、リンを抽出したときに生じる固形残渣から回収されるセルロースを元にしたナノファイバー作製について検証を行った。リンを抽出するための溶媒として水酸化ナトリウム水溶液または有機溶媒（クロロホルム/メタノール（2:1）混合溶媒）を用いたところ、水酸化ナトリウム水溶液を用いた際にはその濃度によりリンの回収率及びセルロースの繊維長をコントロール可能である可能性が示された。一方、有機溶媒を用いた際のリンの回収率は水酸化ナトリウム水溶液系に比べて低かったが、セルロース繊維はより細く、アスペクト比の高いものが作製される可能性が示された。但し、有機溶媒によりリンを回収した場合、赤外スペクトルの測定結果は溶媒へのリン脂質の溶出を示唆しており、回収したい形態に応じて抽出方法を選択することが必要であると考えられる。

1 はじめに

食品ロスの低減の必要性が様々な局面で言われているが、食品廃棄物は一向に減量の気配がない。環境省及び農林水産省の推計によると、平成26年度、平成27年度に発生した食品廃棄物等の量はそれぞれ2775万t、2842万tであり、平成22年度の推計結果（1874万t）と比較しても依然として増加傾向にある¹⁾。

また、我が国は廃棄物を多量に排出する一方で、資源の多くを輸入に依存している。肥料製造等で利用され、食品製造に係る資源であるリン鉱石も例に漏れず、その全量を海外からの輸入に頼っている。主な輸入元は中国やヨルダン等であり、その埋蔵量は50～100年程度と言われている²⁾。資源の確保を輸入に依存している状態は、例えば先般のレアアースの輸出規制や中東地域の政

情不安のような、資源を確保する上でのリスクの発生も懸念されるところであり、その状況を改善するための方策として廃棄物からの資源回収は喫緊の課題となっている。既に（国研）産業技術総合研究所が中心となって、「戦略的都市鉱山」の実現を目指した企業連携組織であるSUREコンソーシアムの設立等、資源の有効活用に係る取組が進められているところである。

本報では、廃棄物からの有用資源の回収を目指し、資源の回収元を食品廃棄物（食品残渣）にターゲットを絞った検討を行った。食品残渣に含まれる資源を出来るだけ無駄にしないように回収することを目標として、その可能性について検証を行った結果について報告する。本研究ではモデル食品残渣として豆腐の製造過程で発生するおからを用い、対象物質としては将来的に資源枯渇が懸念されているリン及びその過程で発生する固形残渣から回収されるセルロースとした。得られたセルロースについてはそれを原料として、機能性材料として期待されているセルロースナノファイバー作製の可能性について検討を行った。

* 1 基盤技術課 副主査

* 2 基盤技術課 主任研究員

* 3 基盤技術課 主任

(現 基盤技術課 副主査)

2 実験方法

2. 1 食品残渣の前処理

2. 1. 1. リンの溶出・回収

リンの回収に際しては、その後の利用形態に応じて無機態のリン酸塩として回収する場合と、有機態のリン化合物（リン脂質）として回収する場合の2とおりが想定される。そのことを考慮し、水系の溶出・回収系と有機溶媒系の溶出・回収系の2通りについて検討を行った。

水系の溶出・回収系については、NaOH（水酸化ナトリウム）水溶液 40mL におからを添加し、十分に攪拌した後、湯浴にて 70℃で3時間温置することでおからに含まれるリンを溶出させた。用いた NaOH 水溶液の濃度及びおからの添加量を変化させ、NaOH 濃度及びおからの添加量が及ぼす溶出・回収への影響について検討した。

有機溶媒系の溶出・回収系については、既存の文献を参考に溶出・回収を試みた³⁾。溶媒としてはクロロホルム (CHCl₃) /メタノール (MeOH) (2:1) 混合溶媒を用い、溶媒 20mL に対しおからを添加し、十分攪拌した後、室温にて所定時間静置させ目的物質を溶出させた。溶媒は所定時間ごとに交換し、その都度溶液を回収した。

溶出終了後、吸引濾過によって溶液を回収し、さらに溶出に用いた溶媒で洗浄し、その時に生じた洗液も回収し、得られた濾液を 100 mL に定容したものをリンの定量に用いた。

2. 1. 2 セルロースマイクロフィブリルの作製

2. 1. 1 で得られた固形物残渣を乾燥させ粗精製パルプとした。その後既存の文献を参考として、TEMPO 酸化により表出しているヒドロキシメチル基をカルボキシル化し解繊し、セルロースマイクロフィブリル（微小なセルロース繊維）の作製を試みた^{4), 5)}。

乾燥後の固形残渣 1 g に対し 100 mL の純水を

添加し固形残渣を混合・分散させた後、触媒量の TEMPO（2,2,4,4-tetramethylpyperidinyl- oxy radical）、臭化ナトリウム及び反応基質としての次亜塩素酸ナトリウム水溶液を添加し、pH を 10 で保ち 50 °Cで反応を進行させた。反応終了に当たってはエタノールを添加し、未反応の次亜塩素酸ナトリウムを除去した。

反応終了後の溶液について、出来る限り上澄を除去した後、容器下部に堆積している沈降物を回収し、微細構造観察に供した。

2. 2 性状評価

2. 2. 1 リン回収率の評価

2. 1. 1 によって得られた溶液について、一定量採取し、後述の前処理の後、ICP 発光分光分析装置（SII Nanotechnology Inc. 製 SPS3100T (24HV) UV）を用いて溶液中のリンの定量を行った。

水系の溶出・回収系で得られた溶液については 5 mL を分取し、40 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を 2 mL 添加し、加圧・加温条件下で有機物を分解し定量分析に供した。

有機溶媒系の溶出・回収系で得られた溶液については 10 mL 分取し無水硫酸ナトリウムを添加し含有している水分を除去した後、一旦ガラス容器内で溶媒を乾固させた。次いで、容器壁面に残存した有機物を 10 mL の純水で水和させ一定容量に定容したものを 4 mL 採取した。そこに 40 g/L ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を 3 mL 添加し、水系溶液と同様に有機物を分解し定量を行った。

2. 2. 2 抽出物・粗精製パルプの化学組成の評価

2. 1. 1 で得られた粗精製パルプ及び有機溶媒中に可溶化された抽出物の化学組成を把握するため、FT-IR（フーリエ変換赤外分光光度計）

によるスペクトル測定を行った。

粗精製パルプについては ATR 検出器 (Smiths Detection Inc. 製 DuraSamp1IR II) に乾燥させた残渣を密着させ、FT-IR ((株) 島津製作所製 IRPrestige-21) により、分解能 4 cm^{-1} 、測定波数範囲を $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数を 40 としてスペクトル測定を実施した。

有機溶媒中の抽出物については、波数範囲等の測定条件は上記と同様とし、ATR 検出器に溶液をマイクロシリンジで滴下し、そこで乾燥して生成する抽出物の有機薄膜の IR スペクトルを測定した。検出器上で乾燥して得られた抽出物が有意な形状を示した時点で滴下を止め、その時得られたスペクトルから有機溶媒中の溶質について評価した。

2. 3 微細構造観察

2. 1. 1. で得られた粗精製パルプ及び 2. 1. 2 で得られたセルロースマイクロフィブリルの微細構造を確認するため、走査電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。

粗精製パルプについては回収物の一部を破碎したものを試料台に固定し、Pt スパッタリングにより導電性処理を施したものを走査電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JSM-7100F) により微細構造を観察した。

セルロースマイクロフィブリルについては、回収した堆積物を含む懸濁液を、1本の繊維構造が観察できるように tert-ブチルアルコールにより適宜希釈を行い、超音波洗浄器により 10 分間超音波照射したものを観察試料とした。観察試料は、予め Pt スパッタリングにより導電性を付与した光学顕微鏡用のカバーガラス上に滴下し、乾燥させたものを前出の走査電子顕微鏡により観察を行い、繊維形状の観察及び繊維長の評価を行った。

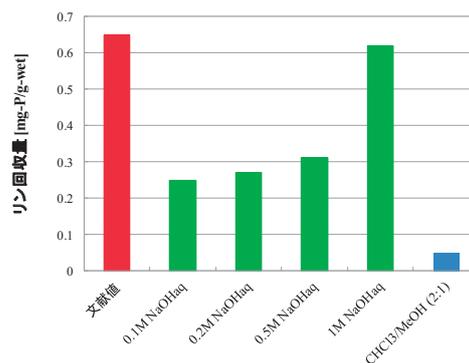


図1 濾液中に回収されたリンの回収量の各種前処理条件による比較
(文献値は日本標準食品成分表から引用⁶⁾)

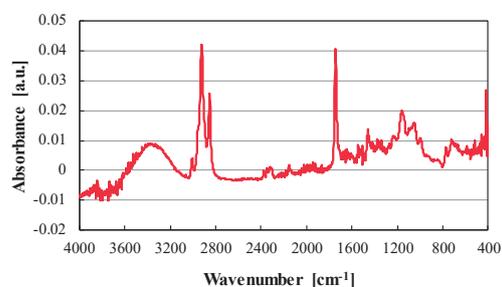


図2 有機溶媒抽出による回収濾液中の溶質の IR スペクトル

3 結果及び考察

3. 1 前処理が生成物性状に及ぼす影響

3. 1. 1 リンの溶出・回収

図1に各種前処理条件によって得られる溶液へのリンの回収状況について示す。図1の緑色で示した水系前処理では、NaOH 濃度依存的にリンの回収量が上昇している。これは NaOH によりおから表面及び内部の組織構造が破壊され、リンの溶出が促進されていることを示唆するものと考えられる。また、NaOH 濃度が 0.1~0.5 M の濃度領域では回収量にそれほど大きな差は見られないが、1 M NaOH 処理系ではリンの回収促進効果が大きいものとなった。

一方、有機溶媒で前処理したもの (図1の青で示したもの) のリンの回収量は水系前処理系と

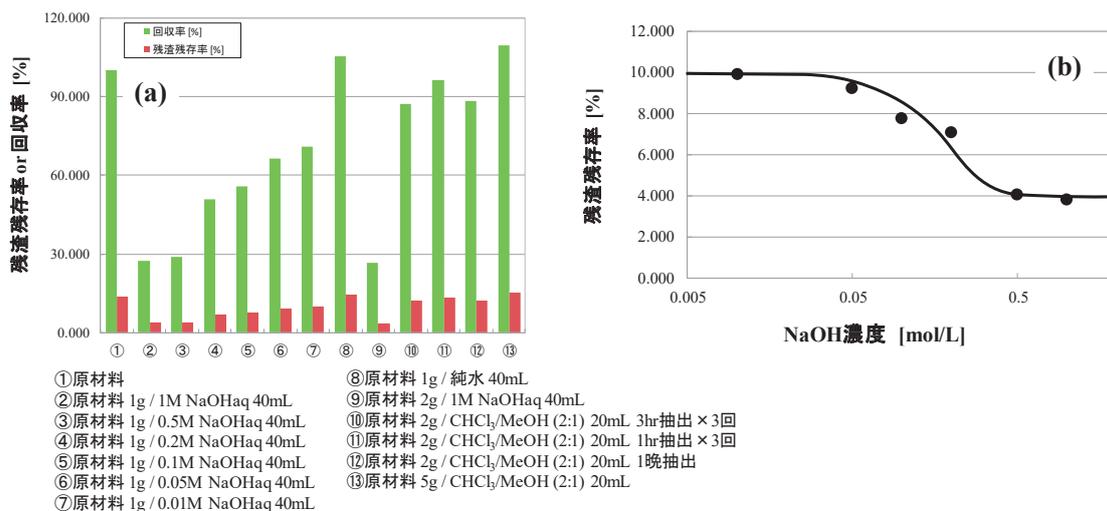


図3 各種前処理による粗精製パルプの生成量 (a)乾燥後残渣の残存率 (赤色) 及び原材料の回収率を100%としたときの回収率 (緑色) の比較 (b)水系前処理における残渣残存率のNaOH濃度依存性

比較して著しく低いものとなった。この結果はおからに含有されるリンは NaOH によって可溶化されるものが殆どであり、有機溶媒で溶出されるものの割合は少ないことを示すものである。以上のことから最終的に無機態のリンを回収したい場合には NaOH を用いた水系処理の方が有機溶媒系と比較して適していることが確認された。

有機溶媒中に可溶化されたリンの化学形態を確認するため、回収濾液中の溶質の IR スペクトルの測定を行った (図2)。3300 cm⁻¹ 付近に O-H 結合に由来すると思われるブロードな吸収ピーク、3000~2800 cm⁻¹ 付近に C-H 結合に由来する吸収ピーク、1700 cm⁻¹ 付近にカルボニル基に由来すると思われる吸収ピークがそれぞれ認められたため、油脂類が主な構成成分であることが推定された。得られたスペクトルに対してライブラリ検索を行ったところ、やはり植物性油脂と相同性が高かった。また、前出の3種類のピークほど明確ではないが、1200~1100 cm⁻¹ 付近に吸収ピークが見られる。この波数域には P=O 2重結合に由来する吸収も存在するため、観測された吸収ピークがそうであるとすると、この溶質中にはリン酸の

構造をもつものが存在する可能性が推定される。これらのことから有機溶媒中に回収されたリンは無機態ではなく、リン脂質等の有機化合物が含まれている可能性が高いことが考えられる。

3. 1. 2 固形物残渣 (粗精製パルプ)

図3 (a) に各種前処理条件による回収された粗精製パルプの乾燥重量を示す。水系前処理においては何れも残渣残存率が大きく低下した一方で、有機溶媒系前処理では何れの抽出条件においても殆ど変化しないか減少量が限定的であった。図2の結果と照合すると、有機溶媒系前処理では主に油脂類が可溶化されて、不溶性繊維に対しては殆ど影響を与えていないことが推定される。

一方、水系前処理においては NaOH 濃度依存的に残渣残存率が変動している。回収された粗精製パルプの乾燥重量の NaOH 濃度依存性について確認したところ、0.1~0.5 M 前後のところ乾燥重量が大きく変動している (図3 (b))。これは、NaOH による促進されたおからの油脂類等の可溶化または不溶性繊維の加水分解の何れか一方またはその両方によるものと推定される。

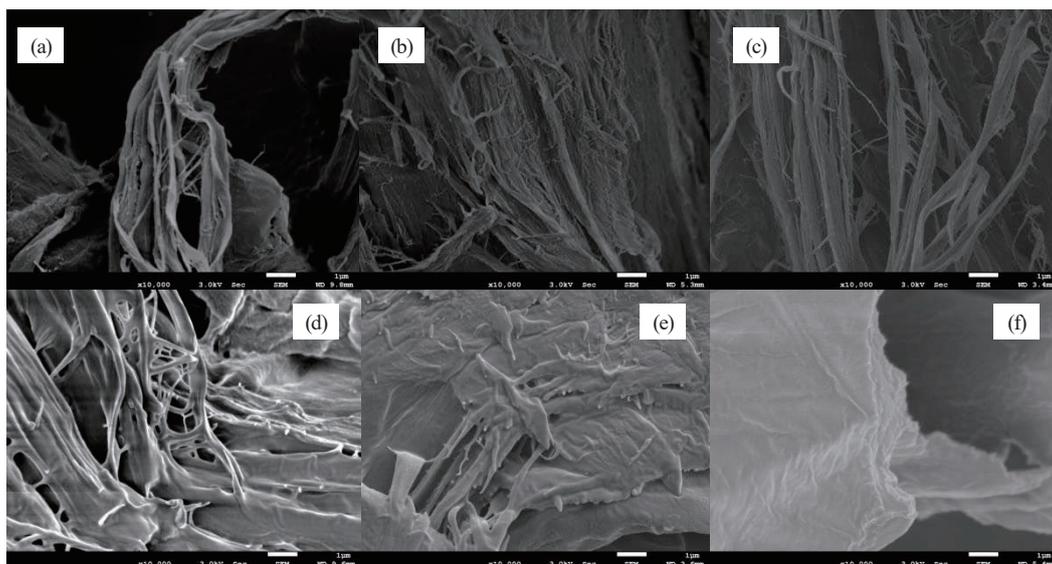


図4 各種前処理による粗精製パルプの微細構造 (a) CHCl₃/MeOH (2:1)、(b) 1M NaOH aq.、(c) 0.5M NaOH aq.、(d) 0.2M NaOH aq.、(e) 0.1M NaOH aq.、(f) 無処理のおから

図3の特定の NaOH 濃度域における回収残渣量の大きな減少、図1に示すリンの回収量の NaOH 濃度依存性と組織構造の壊変程度との関連性を評価するため、SEM による粗精製パルプの微細組織構造の観察を行った。図4に各種前処理条件で得られた粗精製パルプのSEM像を示す。無処理のおからでは組織構造に不溶性繊維が埋没し繊維構造が不明瞭であった(図4(f))が、各種前処理により不溶性繊維が露出していく様子が覗えた(図4(a)~(e))。水系前処理においては繊維構造の露出は NaOH 濃度依存的に促進されており、0.5M 未満の領域では不溶性繊維が周囲の組織構造に被覆されたような状態のものが多く見られた(図4(d)及び(e))のに対し、それ以上の NaOH 濃度の処理系では20~50 nm程度の繊維構造の露出が散見された(図4(b)及び(c))。有機溶媒系前処理を行ったものは高濃度の NaOH 処理系と類似した微細構造であり、30~40 nm程度の繊維構造が露出している様子が確認された(図4(a))。以上のことから、不溶性繊維の周辺組織を除去するためには、今回の検討系においては有機溶媒ま

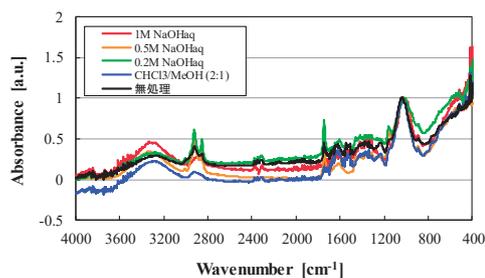


図5 IRスペクトル測定による各種前処理による粗精製パルプの化学構造評価

たは高濃度の NaOH 水溶液の使用が適していることが分かった。また、NaOH 濃度依存的な残渣残存率の減少は、繊維周辺の組織の可溶化によるものよりも寧ろ不溶性繊維自体が加水分解されていることに起因するものと考えられる。このことは有機溶媒系前処理では残渣の減少がそれほど大きくないことから支持される。

また各前処理条件で得られた粗精製パルプの化学構造について評価を行った(図5)。1 M NaOH 前処理及び有機溶媒系前処理で得られた粗精製パルプでは3000~2800 cm⁻¹付近の C-H 結合に由来する特徴的な吸収ピーク群及び1700 cm⁻¹

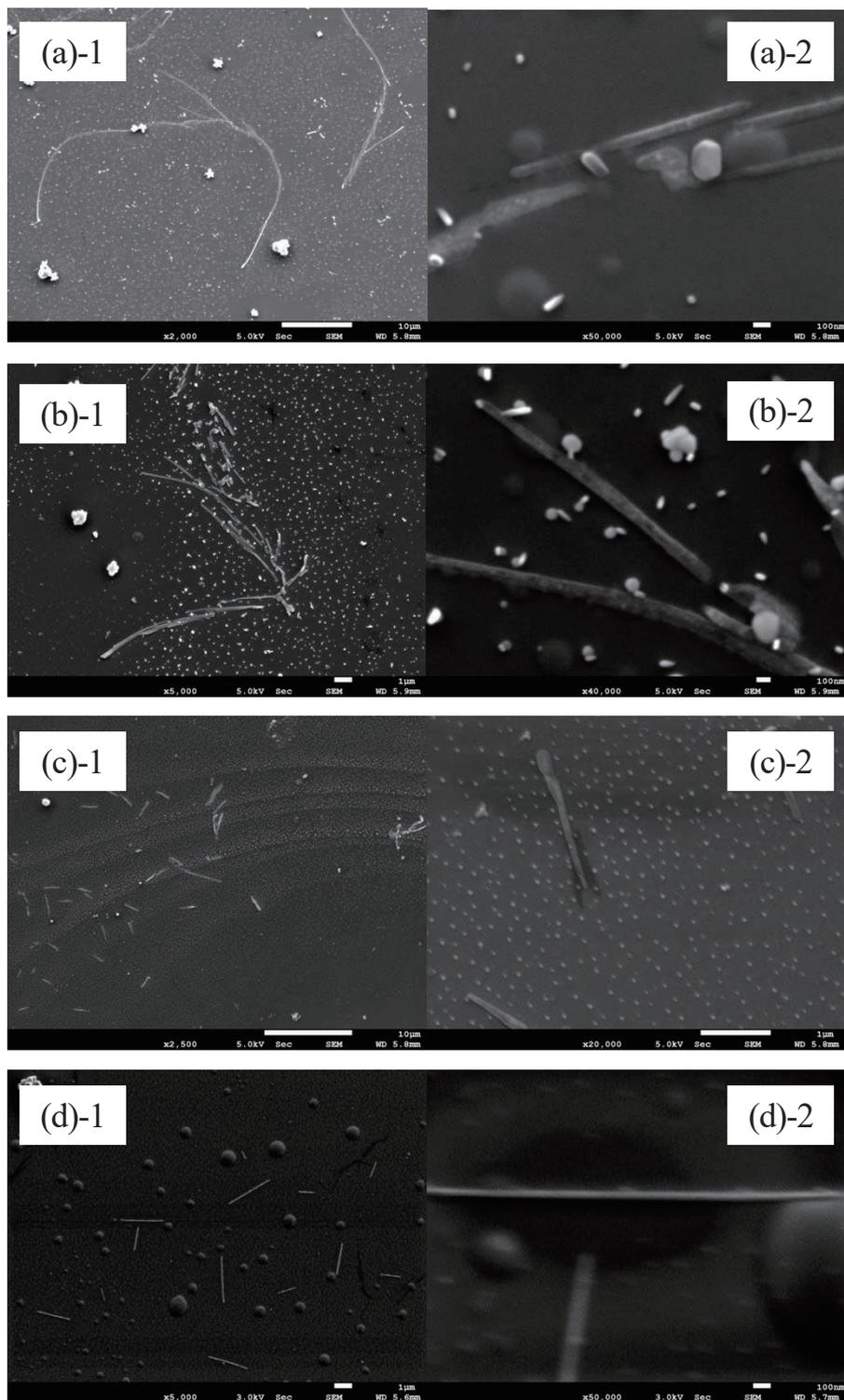


図6 各種前処理による粗精製パルプから作製したセルロースマイクロフィブリルのSEM観察像
(a) 0.2M NaOHaq、(b) 0.5M NaOHaq、(c) 1M NaOHaq、(d) CHCl₃/MeOH (2:1)
(後付けの1は繊維の分布状況を、2は1本の繊維構造をそれぞれ示す)

付近の1本のカルボニル結合に起因すると推定される1本のピークは現れなかった一方、0.5 M 以

下の NaOH 処理系では明確に吸収ピークが現れた。図2に示した有機溶媒系前処理の溶質の IR スペ

クトルの形状も同様の位置に明確なピークを示したことも考慮すると、0.5 M 以下の NaOH 処理系では油脂類は除去されず、残渣中に残存していることが考えられる。0.5 M NaOH 処理系の SEM 像 (図 4 (c)) は 1 M NaOH 処理系と大きな差異は認められなかったが、0.5 M NaOH 処理系では露出表面に付着している可溶化成分まで十分に除去されるのではなく、不溶性繊維構造を露出させたに過ぎず、油脂類の可溶化除去に対しては不十分であること、またそのことが回収されるリンの量に大きな差異が生じた要因であると考えられる。

3. 2 粗精製パルプからのセルロースマイクロフィブリルの生成

各種前処理により生成した粗精製パルプに対して化学解繊を行って得られたセルロースマイクロフィブリルの SEM 観察像を図 6 に示す。また、SEM 観察像を用いて評価した繊維長及び繊維径等を表にまとめた。

水系前処理を経て作成したセルロースマイクロフィブリルは何れも扁平な形状を示しており、その繊維径は NaOH 濃度によらず 100 nm 前後でほぼ一定であった。長さについては NaOH 濃度によって差が見られ、NaOH 濃度が低いほど繊維長が大きい傾向を示した。これはセルロースの NaOH による加水分解によるものであると考えられるが、前処理に用いる NaOH 濃度を調整することでセルロースマイクロフィブリルの長さをコントロール可能であることを示唆するものである。なお、低濃度の NaOH で処理した場合、明らかに凝集している箇所以外にセルロースマイクロフィブリル間で凝集を形成している箇所が散見され、個々の繊維構造を観察しにくい傾向にあった。この現象は、当該セルロースマイクロフィブリルを機能性材料として活用するに当たっては、凝集しないように対策を講じる必要があることを示すものと思われる。

一方、有機溶媒系前処理を経て作成したものは繊維構造がロッド状であり、繊維径は 30~40 nm 前後であった。長さについては 0.5 M NaOH 処理系のものとはほぼ同等の値を示しており、1M NaOH 処理系よりも長いものが得られた。有機溶媒系前処理を経たものは今回検討した系の中ではアスペクト比が最も高いセルロースマイクロフィブリルが得られた。また、水系前処理のもののような明らかな凝集体以外の個々の繊維間の凝集は SEM 像を観察する限りでは目立って発生している様子はなかった。さらに、繊維径が 30~40 nm 前後であることから、粗精製パルプの微細構造観察で露出が確認された 30~40 nm 前後の不溶性繊維が TEMPO 酸化によって生じた表面電荷によって静電反発的に凝集が抑制され、そのままマイクロフィブリルとして取り出された可能性も考えられる。

以上のことから、粗精製パルプを得る前段階でセルロースマイクロフィブリルの形状がある程度制御され、作製された産物を利活用するに当たってはそのことを念頭に置く必要があることが明らかとなった。

4 まとめ

以上のことから、おからをモデル食品残渣として、回収対象資源をリンとセルロースとして検証を行ったところ、食品残渣を適切にほぐしながら処理し、化学処理を行うことで機能性材料等を回収出来る可能性が示された。

本研究ではリンを回収対象資源として検討を行ってきたが、無機態のリンを回収したい場合には有機溶媒系前処理よりも水系前処理の方が、回収率が高く、リン資源の回収の観点からは有用であることが判明した。また、NaOH の濃度が高いほど不溶性繊維 (セルロースマイクロフィブリル) 相互間に間隙を生じさせ、同時に食品残渣中の水溶性成分の可溶化が促進されることが示唆された。

表 各前処理を経て作製したセルロースマイクロフィブリルの形状評価 (*は標準偏差)

処理系		繊維長 [μm]		繊維径 [nm]	アスペクト比
水系	1M NaOHaq	2.08	±1.13*	90~110	8.6~3.6
	0.5M NaOHaq	4.33	±1.83*	90~110	23~68
	0.2M NaOHaq	11.3	±6.14*	90~110	46~190
有機系	CHCl ₃ /MeOH (2:1)	5.31	±3.25*	30~40	52~290

有機溶媒系でのリンの回収率は低いが、得られるリンの化学形態はリン脂質である可能性が高く、実在系に適用するに当たっては要求される化学形態に応じた溶出・回収系の選択、または水系/有機溶媒系の溶出・回収系の併用について考慮する必要がある。

セルロースを回収対象資源とした場合、リンの回収を促進する NaOH の濃度を高くすると不溶性繊維の断片化も促進されることが判明した。一方、有機溶媒系の場合は得られる繊維の長さは短いものの、粗精製パルプは低濃度の NaOH 水溶液で処理した時に比べて解繊が進んでおり、得られるセルロースフィブリルの径も小さい傾向にあった。以上の結果から、セルロースの利活用に当たっては目的に応じた繊維長のセルロースマイクロフィブリルを回収するために適切な前処理系を選定する必要があるものと考えられる。

なお、今回得られたセルロースマイクロフィブリルは何れの前処理系においても既報⁷⁾のものと比較して繊維径が大きく、十分に解繊できていない可能性が高い。この点については、今回検証に用いたものが粗精製のパルプであり脱リグニン処理等が十分でないこと、TEMPO 酸化処理後にセルロースマイクロフィブリル同士が再凝集した可能性があること等が主な原因であると考えられる。今後さらなる検証が必要であるが、例えば脱リグニンの観点からは過酸化水素等による漂白処理によりさらに精製を行うことで改善が図れるのではないかとと思われる。

(参考文献)

- 1) 環境省報道発表資料, 我が国の食品廃棄物等及び食品ロスの量の推計値 (平成 27 年度) 等の公表について 等
- 2) D. Cordell, J. Drangert & S. White, “The story of phosphorus: Global food security and food for thought”, Global Environ. Change, 19, 292 -305 (2009)
- 3) 下岡 尚, 小林 聡子, 篠原 康雄, 堀 均, 寺田 弘, “おからより抽出したリン脂質の生化学実験素材としての有用性の検討”, 栄養学雑誌, 50, 97-104 (1992)
- 4) 花ヶ崎 裕洋, 田平 公孝, 羽原 雄太, “針葉樹クラフトパルプから TEMPO 酸化法により調製したセルロースファイバーの走査型電子顕微鏡観察”, 広島県西部工業技術センター研究報告, 57, 25 - 28 (2014)
- 5) 磯貝 明, “セルロースの材料科学”, 東京大学出版会 (2001)
- 6) 日本食品標準成分表 2005 年度版 (五訂) 増補 (2008)
- 7) A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, “TEMPO-oxidized cellulose nanofibers”, Nanoscale, 3, 71-85 (2011)