

水中カウンターコリジョン処理によりナノファイバー化された食品産業廃棄物のカスケード利用—廃棄物フリー社会に向けて—

Application of the Aqueous Counter Collision Method for Industrial Food Wastes Free Society

近藤 哲 男

1. はじめに

現在社会において、食品産業が最も重要な基幹産業のひとつであることは、言うまでもない。一方、生産の際に廃棄物も同時に排出されるため、循環(エネルギー、物質等)という概念が、産業に導入されることも不可欠である。

食品の製造や調理過程で生じる動植物性残渣、食品の流通過程や消費段階で生じる売れ残りや食べ残り等を食品廃棄物といい、食品廃棄物のうち肥料、飼料等に有効利用されるものを食品循環資源と呼ぶ。また、食品産業廃棄物とは、食品産業から排出される食品廃棄物のことをいう¹⁾。農林水産省の調査によると²⁾、2003年度の食品産業廃棄物は1,135万tであり、内訳は食品製造業から487万t、食品卸売業から74万t、食品小売業から262万t、外食産業から312万tとなっている。この大半は焼却、埋め立て、あるいは海洋投入などにより処理されているのが実態である。これら食品産業廃棄物の発生抑制と再生利用の促進を目的に、食品リサイクル法(食品循環資源の再生利用等の促進に関する法律)が2001年5月に施行されている。

近年、お茶、コーヒー飲料の販売量の伸びにより、清涼飲料水製造工場では、多くの抽出粕(コーヒー粕、茶殻等)が排出される。当該廃棄物は、現在、多くの有効性分を含みながらも焼却か、もしくは肥料、飼料の農業用途でしか活用されていない。焼酎廃液は約年間50万トン排出され、半分以上が海洋投棄されてきた。しかし、国際的な環境保全の面から廃棄処分に代わる有効な活用方法の開発が必須となっている。焼酎粕成分は、澱粉、食物繊維、タンパク質を多く含むが、濃縮等による変性の為、酵素処理等の生物学的処理が難しく、発酵原料としての可能性は低い。一方、焼酎粕の堆肥化、飼料化の研究とその実用化が現在進んでいるものの、それらの市場価格は低く、また環境に対する影響も大きい為、さらに環境低負荷型の処理が必要と考えられている。以上のように、飲料食品産業廃棄物の再利

用については、その用途が限定されているのが現状である。

最近、著者らが提案した水中カウンターコリジョン(水中対向衝突)処理は、水中で天然繊維試料に高圧をかけて高速で対向衝突させることによって、試料表面から相互作用のみを開裂させ、簡便に試料のナノファイバー化を可能にする。しかも、処理自体はケミカルフリーかつ低エネルギーで行われる^{3,4)}。そこで、本稿では、この天然素材のナノ微細化を可能にする水中カウンターコリジョン(水中対向衝突)を簡単に紹介し、本法を用いる飲料食品産業廃棄物のカスケード的再利用への可能性を述べる。

2. 天然素材のナノ微細化法としての水中カウンターコリジョン法

著者らは上述のように、最近、水に不溶な天然セルロース繊維を、水中でナノレベルから分子レベルにいたるまで迅速に微細化・ナノ分散させ、半透明な水分散液を調製する水中カウンターコリジョン(水中対向衝突: ACC法 Aqueous Counter Collision)法を開発した^{3,4)}。この手法は、水に懸濁した天然セルロース繊維を、チャンパー中で相対する二つのノズルに同時に分離し、両方から一点に向かって噴射、衝突させる技術である。これまで本手法で、水中で天然微結晶セルロース繊維(フナセル[®])の懸濁水を互いに対向衝突させ、その表面をナノフィブリル化させて引き剥がし、キャリアーである水との親和性を向上させることにより、最終的には溶解に近い状態に至らせることを可能にした。これは、セルロース、キチンなどのバイオマス資源について、それらがナノ構造ユニットの集合体であるという考えから出発し、化学構造不変で相互作用だけを水を用いて解裂させたいと発想したことに端を発する。

この装置は液体循環型となっており、液体内に微粒子を分散させた後、それを等量に二分し、高圧下で合い対するノズルより噴射し、対向衝突させる(図1)。結晶セルロース繊維粉末10gを純水800mlに懸濁させた後、衝突圧200MPa(2000気圧)、衝突速度マッハ2で処理したところ、処理前のセルロース/水懸濁液は相分離するが、処理後は相分離せずにミセルの状態安定となった。図2(a)は衝突5回の処理液を半年間、室温で静置したものであるが、沈殿はみられなかった。これは繊維表面が衝突の際のせん断力を受けることにより、フィブリル化し、ミセルの状態系内に存在するためであると推察される。60回衝突処



TETSUO KONDO
九州大学 バイオアーキテクチャーセンターおよび大学院生物資源環境科学府教授 農学博士(東京大学)、博士(工学)(京都大学)
〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1
Tel: 092-642-2997 Fax: 092-642-2997
E-mail: tekondo@agr.kyushu-u.ac.jp
〈専門〉生物ナノ材料工学(Bio-Alchemy)、高分子物理化学、多糖化学
〈趣味〉なんでもデジタル化、読書、映画鑑賞、熱狂的長島終身名誉監督ファン

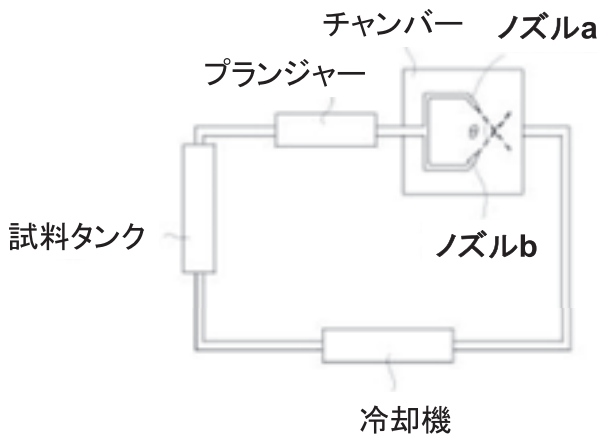


図1 水中カウンターコリジョンシステムの概略図

理後、半透明な溶液に近い状態となった(図2(b))。このことは衝突回数の増加に依存して繊維の細分化が進行し、得られる繊維幅の調節が可能であることを示している。この半透明液を高速遠心分離すると、透明な上澄み液が得られた(図2(c))。また、沈殿成分も、透過電子顕微鏡観察で示されるとおり(図2(d))、すでに15-20nm幅程度のセルロースナノファイバーまでに至っていた。したがって、上澄み液には、数ナノ幅のファイバーあるいはそれ以下の分子オーダーに近い状態でセルロースが存在しているものと推定している。ここで強調すべきことは、分子とナノファイバーの混合として水に分散されているものの、少なくとも産業レベルではセルロース水溶液としてみなされるべきものを得ることができたということである。しかも、高圧をかけながらも、セルロースの化学構造や重合度は変化しないことが確認されている³⁴⁾。このように、ACC処理によってセルロースは分子レベルに近い状態で水中に分散され、最終的に透明な分散液を得ることに成功した。

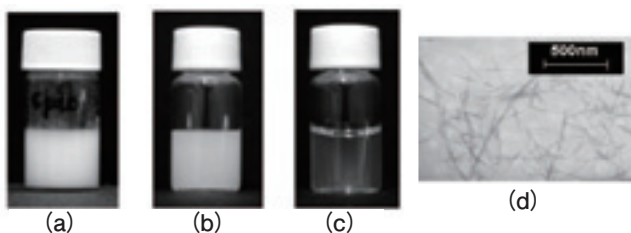


図2 ACC処理に伴うセルロース繊維分散水の形態変化
(a): 5回処理(処理後6ヶ月経過) (b): 60回処理
(c): (b)を遠心分離した上澄み水(全体量の40%のセルロースが含まれる)
(d): (b)を遠心分離した沈殿部(全体量の60%のセルロースが含まれる)

3. ACC法を有用物質抽出法として用いた 焼酎粕の再利用方向⁵⁾

飲料食品産業廃棄物への本法の可能性を示す例として、焼酎粕への適用例を以下に挙げる。焼酎粕は、濃縮等による変性のため発酵原料としての可能性は低く、再利用はこれまで困難であった。また、焼酎粕は、原料・麹菌・酵母に由来するアミノ酸、ペプチド、タンパク質、オリゴ糖を

含むさまざまな糖類、有機酸、ビタミン、ミネラル、ポリフェノールなどの有効成分を多く含んでいる。そこで、この有効成分を、ACC処理により抽出し、食品のナタデココを生産する菌として知られる酢酸菌の培地としての利用を試みた。この菌の実験室的培養には、従来高価なイーストエキス(YE:酵母抽出液)が用いられている。その代替として、焼酎粕のACC処理液がナタデココ(セルロースナノファイバー)を菌が生産するかどうかを検討した。酵母の細胞壁は強固で破碎するのが容易ではないが、本ACC処理を用いれば、噴射圧力200MPaという高圧で処理液同士を衝突させるため、酵母の細胞壁を破碎することが可能と考えられた。また一度に大量の焼酎粕をケミカルフリーで処理することができるという利点がある。

焼酎粕に、超純水を加えてACC処理したところ、溶質が均一に分散し、見かけ上可溶化しているようであった。30回以上の衝突ですでにかなりの部分が破壊されていた。麦などの他の残渣については5回の処理で微細化されていた。このACC処理焼酎粕をYEの含まれていない培地に加えて、酢酸菌を培養したところ、ACC焼酎粕入り培地では、従来の培地と同様に、培養3日目には、ペリクルの形成が確認された。YEの含まれていない培地では、一週間以上酢酸菌を培養しても、ペリクルが形成されなかった。このことから、YEが酢酸菌のナタデココ生産のためには必要不可欠であるということが示され、またACC処理焼酎粕がYEの代替となりうるということが明らかとなった。

4. ACC処理の食品産業廃棄物への適用 —今後の展望—

これまで著者らは、天然繊維素材のトップダウン的ナノファイバー製造法として、水中カウンターコリジョン法を提案し、得られた種々のサイズのナノファイバーの特性の解析、さらにその応用方向の探索を行ってきた⁶⁻⁹⁾。しかし、より多量に、より広範囲で、そして、より環境に優しく、天然素材をナノファイバーにして利用するための本方法を用いた基礎研究は、まだ、その途についたばかりであり、更なる検討が必要であることは言うまでもない。また現在、得られるナノファイバーの構造的長をうまく用いたコンポジット法の開発などの材料形成法の検討に加えて、酵素分解性などのバイオエネルギー化の前処理を含め、種々の方向への展開を検討している。

本稿では、ACC処理の新たな利用方向として、食品産業廃棄物のカスケード利用への展開例を紹介した。これは、ACC法のナノ微細化機能のみならず、有用物質抽出機能に着目した方向になる。すなわち、ACC法のナノレベルで物質中の相互作用を水のみで引き剥がすという効果は、ナノファイバー化あるいはナノ微細化と同時に、共存有用物質を水中に放出させる効果も発揮させる。

健康ブームである昨今、天然物からの機能性食品が一般に注目されている。しかし、既述のように生産の際に廃棄物も同時に排出されること、しかも、100%の効率で物質を生産あるいは抽出することが産業的には困難であること

を考え合わせると、廃棄物中にはまだ有用物質が多く残存している場合が多い。したがって、産業廃棄物への ACC 処理の適用により、ナノ微細化と同時に有用物質の抽出が相乗的に生じ、抽出物が吸着した有用物質含有ナノファイバーやパーティクルが生産されるものと期待している。この観点から現在、茶殻の ACC 処理によるカテキン含有ナノファイバーの応用展開を検討している¹⁰⁾。さらに、他の食品産業廃棄物にも適用可能であることを見出している。最後に、この環境負荷の少ない、水のみを用いるナノ素材化 ACC 法が、廃棄物フリーの社会構築への一助となることを期待してやまない。

文 献

1) 吉田泰治 農林水産政策研究所レビュー No.4, 17

(2002).

- 2) www.maff.go.jp/toukei/geppo/g101a.xls
- 3) T. Kondo *et al.* US Patent No. 7,357,339
- 4) 近藤哲男, *Cellulose Commun.*, **12**, 189 (2005).
- 5) 笠井稚子、近藤哲男, セルロース学会年次大会要旨集 (2008)
- 6) 近藤哲男ら、特願 2006-25869.
- 7) 近藤哲男ら、特願 2006-251335.
- 8) 近藤哲男ら、特願 2006-143091.
- 9) 近藤哲男ら、特願 2006-003885.
- 10) 経済産業省九州経済産業局地域資源活用型研究開発事業 <http://www.kyushu.meti.go.jp/seisaku/gijyutu/frame.htm>