

蕎麦殻の炭化と炭・酢液の利用

1. はじめに

近年、炭や木酢液に関する関心が高まっている。この理由のひとつには、それらの効用がマスコミなどのメディアで取上げられるようになり、環境浄化や飲料水・食品などへの利用、健康資材など様々な商品が開発されていることによる。また、これまで焼却処分されてきた農林産物廃棄物の多くが炭化によって再利用できることが知られてきたためである。前者は一般消費者において、また後者は廃棄物業者や自治体などからの関心が強い。しかしながら、いずれの場合も基本的な問題を抱えたままである。

炭や木酢液の効能については多様なメディアで宣伝されているが、そのほとんどは科学的根拠が曖昧なままで、市場に出ている関連商品にも品質表示などはない。一方、廃棄物の再利用としての炭化処理は地方自治体や農協、廃棄物処理業者などが関心を寄せているが、焼却処分排出されるダイオキシンなどの有機塩素化合物が炭化処理ではかなり削減されるものの、残留農薬を多く含んだ農産物廃棄物や塩化ビニルなどの農業資材、防腐・難燃処理を施した家屋廃材などを安全に炭化処理する技術は未だ確立されていない。

炭化技術は木材科学の1分野としてこれまで研究が行われてきたが、上述したようにいまやこの技術は多方面に応用され始めている。また今後はさらに炭や酢液の利用に関する科学的情報も要求されるようになる。こうしたニーズに対応し、本研究では蕎麦殻から有用成分を抽出する技術と平行して、その2次廃棄物となる抽出残渣を炭化して農業や園芸に有用な蕎麦殻炭や蕎麦殻酢を製造する方法を確立することを目的として行なった。

2. 蕎麦殻の性質

北海道は我国における有数の蕎麦生産地であり、全国生産の約半分に相当する9千トンの蕎麦を産出している。特に幌加内町では年間3千トン程の蕎麦を収穫しており、単一市町村として全国一の蕎麦生産地になっている。

玄蕎麦からは約7割の蕎麦粉と約3割の蕎麦殻が産出され、蕎麦殻は農産物廃棄物となり、廃棄処理にかかるコストの負担が大きくなってきている。

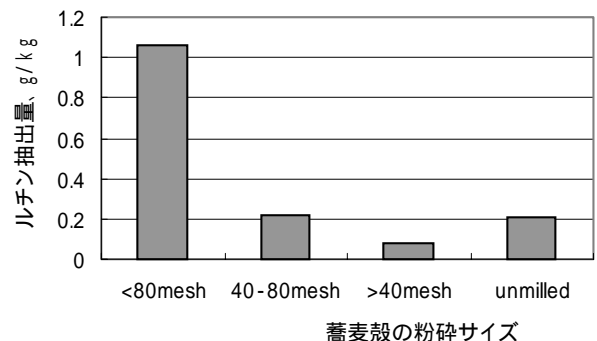
蕎麦はルチンと呼ばれるフラボノイド配糖体をはじめ多様なポリフェノールを含み、昔から健康に良い食品として知られ、最近でもマスコミなどに取上げられる機会も多い。このルチンは蕎麦粉はもとより蕎麦殻にも含まれている。一方、作物としての蕎麦は農薬を必要としないほど強い除草作用や除虫作用がある。こうした農薬作用のある成分は、蕎麦粉よりもむしろ蕎麦殻や茎、根に多く含まれている。こうした観点から、蕎麦殻は廃棄物というより有用物質の宝庫であると言える。

また、こうした有用成分の抽出残渣は2次廃棄物とな

り、この利用も確率しなければならない。他の農産物廃棄物と異なり、蕎麦は農薬をほとんど使用しないで栽培できる数少ない作物である。残留農薬が熱分解でどのような化合物に変化するのか、またその変化した化合物の安全性が明らかではない現在では、残留農薬を多く含む農産物廃棄物を安易に炭化という処理技術を導入することは困難であろう。この問題はいずれ解決しなければならない課題として残されるが、今回はこの問題を扱わないで済む蕎麦殻を対象とした。

3. ポリフェノールの抽出

蕎麦殻は外層に果皮、内層に種皮を有する2層構造を持っている。図1には粉碎した蕎麦殻をサイズ別に分別してメタノール抽出した結果を示した。サイズ別の各フラクションの組織観察から80メッシュ以下の小サイズフラクションはほとんどが種皮由来のもので、40メッシュ以上の大サイズフラクションは果皮由来のものであることが示されている。この結果からポリフェノールなどの有用成分の分布は内層の種皮に集中していることが明らかになった。蕎麦殻に含まれるポリフェノールの定性的・定量的な論文は少ないが(多くは蕎麦粉もしくは種子全体のデータ)、これまでに報告されている結果と比較して今回得られたルチン量はかなり多い。



<図1 蕎麦殻からのルチン抽出量>

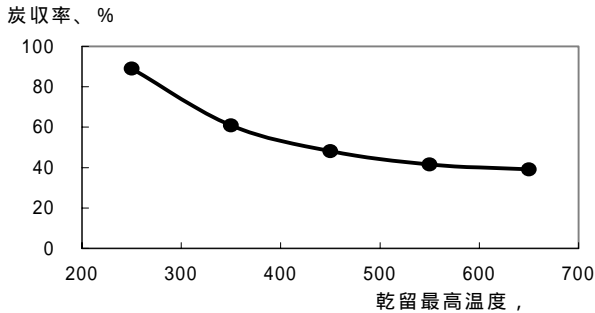
乾留炭化と一体化したシステムを考慮した場合、有機溶剤の使用は避けなければならない。従って蕎麦殻からのポリフェノールの抽出には水で蒸煮する方法を取らなければならない。この結果、同じ抽出時間ではメタノール抽出量に比べてその半分程度しか抽出されないことが示された。この水による抽出効率は抽出時間を長くすることや加圧することによっていくらか解消された。

抽出液のHPLC解析では、ルチンの他に多種のポリフェノールが含まれていることが示されており、これらの成分の生物活性の有無が今後の研究課題となるであろう。

4. 乾留炭化

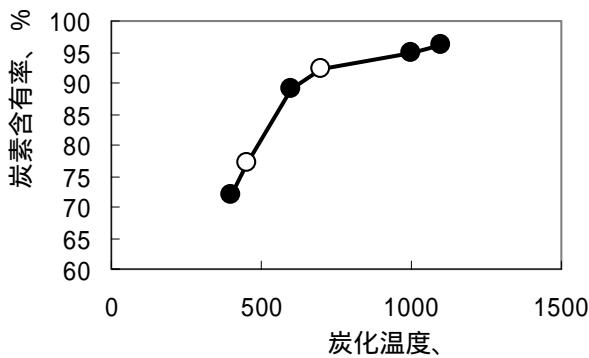
蕎麦殻の乾留による炭化は小型電熱型乾留器およびガス加熱型1.5立方の乾留釜を用いて試験した。

乾留炭化温度と蕎麦殻炭の収量の関係図を図2に示した。蕎麦殻の形状などを考慮すれば炭化条件は温和にしなければ過炭化すると思われたが、結果的には木材とほぼ似た結果を示した。炭収率は蕎麦殻絶乾量に対して計算したものである。



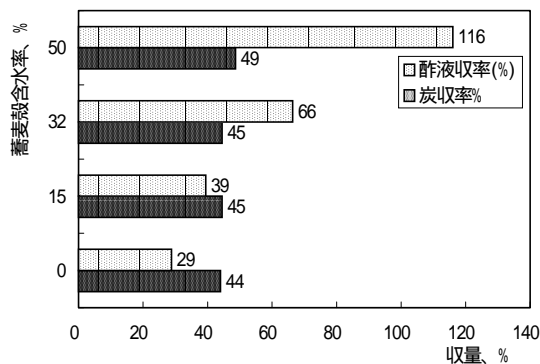
<図2 炭化乾留温度と蕎麦殻炭の収量の関係>

炭化温度は炭の炭素含有率に大きく影響するが、木材の炭化の例と比較して図3に示した。黒丸は木材の炭化、白丸は蕎麦殻の炭化の例であるが、ほとんど同じ曲線上にあり、木材とよく似た炭化であることが示される。



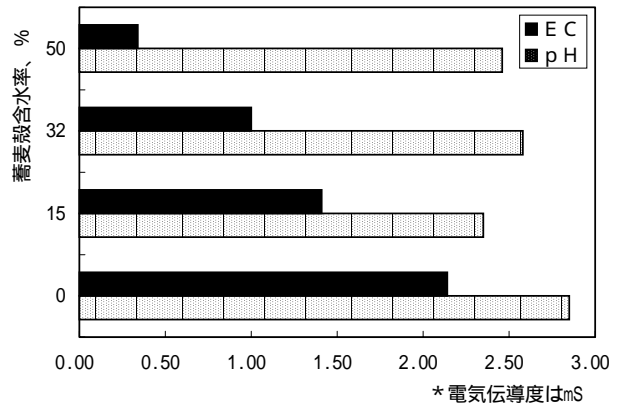
<図3 炭化乾留温度と炭素含有率>

蕎麦殻はルチンなどのポリフェノール抽出残渣を用いることが前提となるため、炭化する蕎麦殻の含水率が炭化の結果にどのような影響を与えるか検討したものが図4である。ここでも収量は蕎麦殻の絶乾量に対して計算している。



<図4 蕎麦殻含水率と炭・酢液収量>

炭収量に対する蕎麦殻含水率の影響はほとんど無い



<図5 蕎麦殻含水率と酢液PH、電気伝導度との関係>

と思われる。当然ながら酢液量は蕎麦殻含水率に比例して増加する。絶乾状態にした蕎麦殻からも酢液量が29%も発生しているが、蕎麦殻に含まれる炭水化物の水酸基が脱水して生成した水が主成分となっている。

蕎麦殻の含水率を変えて炭化した場合、酢液量は変わることが図4に示したが、その酢液の性質はどうか図5に示した。蕎麦殻の水分量を多くした場合、酢液中の成分などが希釈された状態で生成すると予想されたが、PHで比較した限りではほとんど差が見られない。電気伝導度では蕎麦殻の水分量に比例して小さくなっている。これは酢液成分のフェノール類が少なくなっていることを示すもので、結果は示していないがタール分も少ないことから、蕎麦殻に含まれる水分は熱分解を促進させ、フェノールよりさらに低分子化した揮発成分が生成していることを暗示させる。この点はまだ不明瞭であるが、木質材料の熱分解ガス化に水蒸気を用いてガス化反応を促進させる方法も知られており、充分考えられることである。

蕎麦殻からの炭は通気性や通水性に優れ、札幌市内の業者に園芸用として試用していただいているところであるが、植物の根腐れの心配もなく、この方面への利用は可能性がありそうである。また蕎麦殻からの酢液は発芽促進効果が確認されており、土改材としての利用も期待される。

5. おわりに

炭や木酢液の効用に関しては「何となく良さそうだ」との曖昧な印象で使用されている場合が多い。この点では製造・販売業者が確固たるデータに基づいてその効用を表示している訳でもなく多大な責任があるが、炭化物や木酢液に関して科学的な研究が不十分であり、研究者や研究機関が市場のニーズに対応していないことも責任の一端を担うべきであろう。「古くて新しい」炭と木酢液は未だその本性を明らかにしていないのである。幸いにも最近では炭化に関する研究論文も増加してきている。本当の発展は今後の研究成果にかかっているのである。

(小島康夫：北海道大学大学院農学研究科森林化学)

異常な膨潤挙動を示すリグニンゲル - 両親媒性リグニン誘導体から作成したゲル -

両親媒性化合物とは、水にも有機溶媒にも可溶性物質を指し、身近な例では洗剤に代表される界面活性剤であります。この化合物は自己会合さらに自己組織化して高次の分子集合体を形成することで機能を発現し、ナノテクノロジー材料として、低分子ばかりでなく、高分子の分野でも注目されています。

リグニンはアルカリ水溶液やある有機溶媒には可溶ですが、水には不溶で両親媒性化合物とは言い難いです。我々は、常圧酢酸パルプ化によって得られる酢酸リグニンの高度利用の一環として両親媒性誘導体への変換を検討し、リグニンに新たな機能を付与することを試みました。誘導体化はリグニンに、2つのエポキシ基をもつポリエチレングリコールをアルカリ水溶液中で反応させることで達成できました(図1)。この両親媒性誘導体は分子会合性や特異な粘度挙動など興味深い物性を示した他、利用面ではセルラーゼの活性を長期間維持させる効果、即ち水溶性固定化酵素担体として有用であることが分かりました。

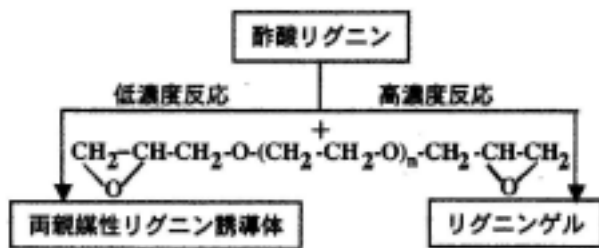


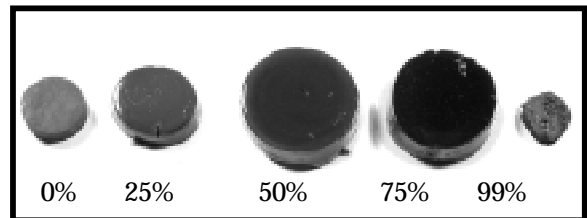
図1. 両親媒性リグニン誘導体とゲルの調製

ここで、リグニンとエポキシ化合物との反応を再度考えますと、酢酸リグニンは1分子中に約20個のアルコール性及びフェノール性水酸基を持つので、2官能のエポキシ化合物と反応すると、本来はリグニンが架橋点となり3次元網目構造を持つ固体、いわゆるゲルを生成するはずであります。そこで、反応条件を検討した結果、リグニン濃度を上昇させることでゲルが生成することが分かりました。したがって、両親媒性誘導体は極めて特殊な反応条件で調製できたといえます。

このゲルの特性として、先ず殺菌性(毒性?)が高いカチオン系の界面活性剤の吸着があげられます。特に、アルキル鎖調が長く疎水性に富む界面活性剤を良く吸着しました。これは、両親媒性誘導体と同じ原料からできたゲルが、潜在的に両親媒性を保持していると、当初期待した通りの結果でした。

研究を展開する過程で、非常に興味深い現象を見出しました。ゲルは環境(浸漬した溶媒や温度)に感応して膨潤収縮を起こします。リグニンゲルは、水中でpHが上昇すると著しい膨張を示しました。これは、未修飾の

フェノール性水酸基の解離により、ゲル内で静電的反発が生じ引き起こされた現象で、これまでのリグニンゲルでも報告されています。また、温度上昇によるゲルの収縮も観察されましたが、同様に新規な現象ではありません。



エタノール水溶液の濃度 (v/v)

写真 酢酸リグニンゲルの膨潤

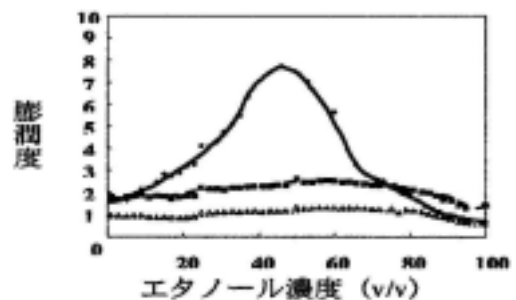


図2. ゲル膨潤のエタノール濃度依存性
架橋剤の量 (リグニン1gの当たりのmmol):
0.57 (◆), 1.5 (■), 3.0 (△)

特記すべき現象とは、水とアルコールの混合系(約50:50, v/v)でゲルが最大膨潤を示したことであります。私の調べた限り、これまで報告されている全てのゲルは、水と極性有機溶媒の混合系で収縮します。よって、従来と全く異なる膨潤挙動を示すゲルが、リグニンから調製できたこととなります。この原因が架橋剤による効果とも考え、架橋剤であるエポキシ化合物からゲルを作成し、膨潤挙動を調べましたが、同様の現象は見られませんでした。結論として、この特異な膨潤現象はリグニンに起因することが分かりましたが、その理由は現在不明で鋭意検討中です。この原因を解明することで、リグニンの特異的な性質が明らかとなり、リグニンでしか調製できない新規な機能性材料が創製できると考えています。

(浦木康光: 北海道大学大学院農学研究科
応用生命科学専攻)