

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006～2008

課題番号：18560787

研究課題名（和文）梅干し調味廃液の複合的再利用に関する基礎研究

研究課題名（英文）Fundamental study on multi reuse of umeboshi flavoring liquid waste

研究代表者

高木 浩一（TAKAGI KOICHI）

和歌山工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：60111077

研究成果の概要：梅干しの調味廃液の有効利用を図るために、(1)調味廃液中のグルタミン酸、クエン酸などの有効成分の分離回収、(2)調味廃液に含まれる糖およびクエン酸を用いたムメフラールの合成法の確立、(3)調味廃液中の色素を用いた色素増感型太陽電池の作製に関する研究を実施した。その結果、(1)選択的回収法に関する知見を得た、(2)調味廃液からマイクロ波を用いた反応で 5-ヒドロキシメチル-2-フルフラールの合成に成功した、(3)太陽電池を作製し、発電を確認した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,200,000	0	2,200,000
2007年度	800,000	240,000	1,040,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	420,000	4,020,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：再資源化，調味廃液，ムメフラール，太陽電池

## 1. 研究開始当初の背景

日本の伝統的食品として、青梅から加工された「梅干し」や「梅肉エキス」などがある。これらは、自然食品・健康食品ブームもあり、人気を集めている。梅には強い酸味によって殺菌・腐敗防止、消化促進、疲労回復などの効果があり、腸壁から吸収後はアルカリ性になり老化防止や血液の浄化に役立つといわれている。

和歌山県は青梅や梅製品共に生産量国内第1位であり、梅は地場産業として重要な位置付けにある。梅干しは、梅の木に実った青

梅を塩漬けにした後、天日干し（白干し梅という）し、さらに調味液で色付けして仕上げる。梅肉エキスは青梅の果汁を煮詰めて作られる。一方、梅製品製造において幾つかの課題がある。

梅の果汁から得られる梅肉エキスには約1%程度の生理活性物質であるムメフラールが含まれている。有益なムメフラールを糖とクエン酸の反応から簡便に合成できれば新たな製品の創出となる。梅干し製造で最も大きな課題となっているのが調味液の廃液処理である。酸を高濃度に含有する梅干調味液

液が大量排出されており、その処理コストの増大が問題となっている。使用済みの調味液をコストをかけて廃棄するのではなく、資源として有効活用を図る方策を確立することは重要である。調味廃液中にはグルタミン酸、クエン酸などが含有されており、これらの有効成分を分離回収し、再利用するプロセスを構築する必要がある。再利用の一方策として、ムメフラール合成の原料に利用できる。さらに、調味廃液には色素が含まれており、色素増感型太陽電池への再利用も可能である。太陽電池への活用は、エネルギー問題や地球温暖化等の環境問題を解決する方策としても有望である。

## 2. 研究の目的

梅干し製造で最も大きな課題となっているのが調味液の廃液処理である。使用済みの調味液をコストをかけて廃棄するのではなく、資源として有効活用を図る方策を確立することは重要である。調味廃液中には糖、グルタミン酸、クエン酸などが含有されており、これらの有効成分を分離回収し、再利用するプロセスを構築する必要がある。再利用の一方策として、ムメフラール合成の原料に利用できる。さらに、調味廃液には色素が含まれており、色素増感型太陽電池への再利用も可能である。太陽電池への活用は、エネルギー問題や地球温暖化等の環境問題を解決する方策としても有望である。

本研究では、梅干しの調味廃液の有効利用を図るための基礎技術を検討する。具体的な目的は、

- (1)調味廃液中のグルタミン酸、クエン酸などの有効成分の分離回収
- (2)調味廃液に含まれる糖およびクエン酸を用いたムメフラールの合成法の確立
- (3)調味廃液中の色素を用いた色素増感型太陽電池の作製の3点である。

## 3. 研究の方法

### 3. 1 調味廃液中の有効成分の分離回収 (岸本担当)

梅干をより食べやすいものにするため、梅干調味廃液には様々な物質が含まれる。予備的な調査により、原料となる調味廃液に含まれる主成分は、食塩、酢酸やクエン酸などの有機酸、ショ糖や果糖など糖類、等であることが分かった。また、梅干を着色するために天然色素も含まれる。これら有効成分の分離のためには、いくつかの分離方法を適切に組み合わせる必要がある。本研究ではその基礎的知見を得るために、調味モデル廃液を調製し、以下の実験を行った。

#### (1) 電気透析法による脱塩処理実験

市販の電気透析処理装置により、4成分モデル廃液を処理し、脱塩液および濃縮液にお

ける各成分量の経時変化を測定し、検討を加えた。

#### (2) 吸着法による有効成分の分離実験

有機酸の吸着剤として、人体に無害な天然高分子系の架橋キトサン繊維を用いた。有機酸単成分系における有機酸の吸着等温線を測定し、有機酸の吸着モデルに関する検討を行った。また、有機酸の吸着平衡関係に及ぼす共存塩および共存糖の影響を調べるため、塩共存系および糖共存系における有機酸の吸着平衡関係を測定した。

また、廃液中に共存する天然色素の有効利用を目指し、粒状活性炭による天然色素の吸着を行い、平衡関係を測定した。天然色素として赤キャベツ色素およびシソ色素を用いた。天然色素の単成分モデル廃液、および、塩が共存するモデル廃液を調製し、天然色素の吸着平衡関係を測定し、検討を加えた。

### 3. 2 調味廃液に含まれる糖およびクエン酸を用いたムメフラールの合成法の確立 (高木担当)

青梅を煮詰めて得られる梅エキスには血流改善効果があるムメフラールが1%ほど含まれる。この反応は、青梅に含まれる糖が加熱されて、有機酸により5-ヒドロキシメチル-2-フルフラール(HMFと省略する)に変化し、これがクエン酸とエステル化反応してムメフラールになると考えられている。しかし梅エキスにはその成分が極微量なので、効率の良い化学合成を目指す。そこで

- (1)マイクロ波を用いてフルクトースとクエン酸の熱反応から、HMFの合成を検討する。
- (2)糖およびクエン酸が含まれる調味廃液に対して、マイクロ波を用いたワンステップ反応でムメフラール関連化合物の生成を試みる。
- (3)このHMFを用いてクエン酸との反応でムメフラールの合成条件を検討する。

### 3. 3 調味廃液中の色素を用いた色素増感型太陽電池の作製 (山口担当)

調味廃液には複数種類の調味液原料が含まれる。調味液の中で太陽電池の発電に最も効果的な原料を選定する必要がある。そのため、調味廃液を使用されている原料毎に分別した試料を用いて、太陽電池を作製する。

次に、選定した調味液を用いた色素増感型太陽電池の作製条件を検討する。調味液を用いた太陽電池の性能に大きな影響を及ぼす要因として、調味液の色素を染色させる酸化チタンの成膜条件、色素の染着条件、プラス電極材料等が挙げられる。これらの作製条件が太陽電池の発電特性にどのような影響を及ぼすか検討する。

さらに、上記の結果を踏まえ、太陽電池の特性に最も影響を及ぼす因子を抽出し、特性

の向上を検討する。  
 上記の3課題をまとめ、梅干しの調味廃液の有効利用を図る方策を提言する。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 調味廃液中の有効成分の分離回収

##### (1) 電気透析法による脱塩処理に関する実験

4成分モデル廃液を電気透析法により処理した。図1に電気透析処理における脱塩液中の各成分の経時変化を示した。塩が優先的に廃液中から除去されている。有機酸は、塩がある程度除去された後に、除去が進んでいる。糖は全く除去されていない。天然色素については脱塩処理中に分解が進んだことから、天然色素を分離回収するためには、電気透析処理前に吸着分離する必要があるとわかった。

##### (2) 吸着法による有効成分の分離

架橋キトサン繊維における有機酸の吸着平衡関係を測定した。図2に結果の一例として酢酸の吸着等温線を示した。有機酸の吸着等温線は上に凸なラングミュア型となっている(白黒記号)。架橋キトサン繊維における有機酸の吸着モデルについては、有機酸の

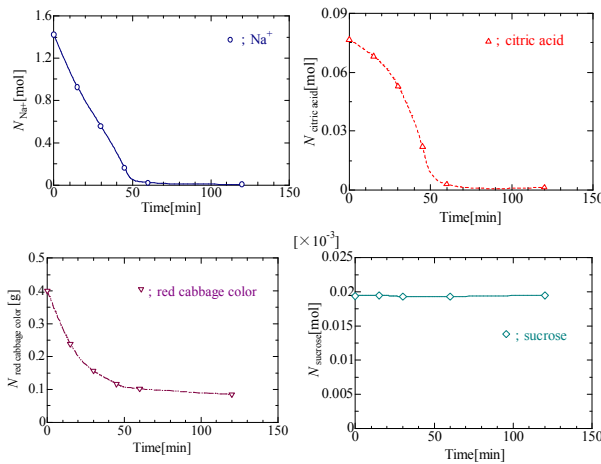


図1 脱塩液における各成分量の経時変化

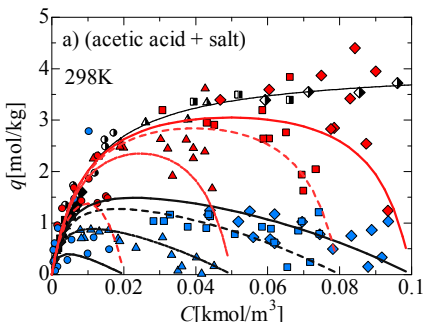


図2 有機酸の吸着平衡関係(共存塩の影響)

( $\blacklozenge$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangleleft$ ,  $\blacklozenge$  :  $C_0=0.10\text{kmol/m}^3$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacksquare$  :  $C_0=0.08\text{kmol/m}^3$ ,  
 $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangle$  :  $C_0=0.05\text{kmol/m}^3$ ,  $\circ$ ,  $\circ$  :  $C_0=0.02\text{kmol/m}^3$ ,  
 $\blacklozenge$ ,  $\blacklozenge$  :  $C_0=0.01\text{kmol/m}^3$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\blacktriangle$  :  $C_0=0.005\text{kmol/m}^3$ ,  
 $\bullet$ ,  $\bullet$  :  $C_0=0.002\text{kmol/m}^3$ ,  
 red keys :  $C_{Cl0}=0.01\text{kmol/m}^3$ , blue keys :  $C_{Cl0}=0.10\text{kmol/m}^3$ ,  
 other keys :  $C_{Cl0}=0\text{kmol/m}^3$ )

未解離カルボキシル基と架橋キトサン繊維の固定アミノ基との酸・塩基中和反応による吸着であることが分かった。本モデルに基づいて吸着平衡関係の理論式を導出した。実測値より理論式中のパラメータを決定し、理論線と実測値の比較を行ったところ、ほぼ良好な一致を示した。

吸着等温線は共存塩の影響を強く受け、有機酸の吸着量は著しく減少した(赤記号および青記号)。

図3に吸着等温線に及ぼす共存糖の影響を調べた結果の一例を示した。共存糖による有機酸吸着量の減少はほとんど見られなかった。

これらの結果より、廃液処理の際には有機酸の吸着処理の前に脱塩を行う必要があることが分かった。

粒状活性炭における天然色素の吸着平衡関係を測定した結果(図4)、実測値はフロイントリッヒ式でほぼ良好に相関できた。共存

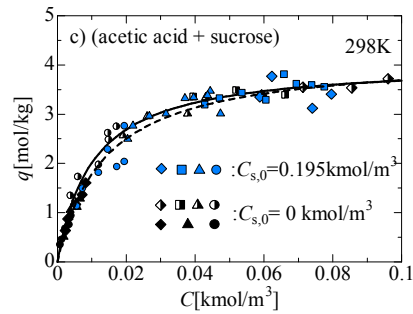


図3 有機酸の吸着平衡関係(共存糖の影響)

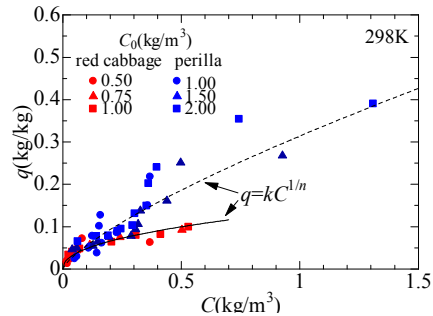


図4 天然色素の吸着平衡関係

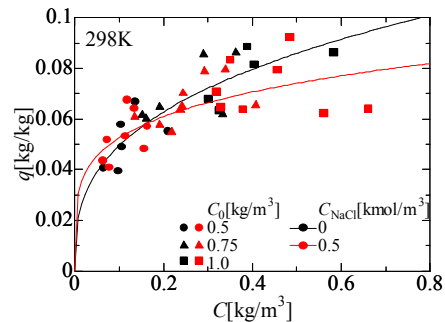


図5 天然色素の吸着等温線に及ぼす塩の影響

塩の影響を調べた結果(図 5)、天然色素吸着量はほとんど変化せず、調味廃液に直接粒状活性炭を接触させることにより、天然色素を分離できる可能性があることが分かった。以上の結果から、塩、有機酸、天然色素、および糖からなる 4 成分モデル廃液を考えた場合、①粒状活性炭によって天然色素を吸着分離、②廃液中に含まれる高濃度の塩を電気透析法により脱塩処理、③架橋キトサン繊維によって脱塩後の廃液から有機酸を吸着分離、④糖は①～③の方法で分離されず最終液中に残留させるプロセスにより、天然色素、塩、有機酸、および、糖を相互に分離できるという知見を得た。

#### 4. 2 調味廃液に含まれる糖およびクエン酸を用いたムメフラールの合成法の確立

フルクトースと触媒量のクエン酸をエチレングリコール中で 1 方向マイクロ波照射装置を用いると、変換率約 15% 程度の HMF および HMF とエチレングリコールが反応した、5-β-ヒドロキシエチルメチルフルフラールエーテルが変換率、約 10% 程度で得られた。また多方向マイクロ波照射装置を用いると溶媒を使わなくとも、糖とクエン酸だけで変換率 30 数% で HMF が得られた。このときムメフラールも得られたが、1% 程度であった。HPLC 分取をすれば、この HMF やムメフラールを単離することが可能なため、糖とクエン酸の安い原料から高価な試薬や目的物を合成することが出来る。しかも無溶媒のため環境にやさしい合成手段といえる。

一方、糖およびクエン酸等が含まれる塩除去処理を行わない調味廃液 2ml にマイクロ波照射したところ、約 4 分で HMF 変換効率が最大となり、3mg ほどとなった。この反応液から HMF を酢酸エチルで溶媒抽出し、2.1mg ほど取り出すことができた。この場合、通常の加熱では HMF が得られず、マイクロ波照射の効果があった。一連の操作により、調味廃液から有用成分である HMF を取り出す方法を確立した。

今回は市販の HMF を用いて、ムメフラールの合成を検討した。ムメフラールの収量に対して、HMF とクエン酸量を検討したところ 1 : 1.0 で、反応温度 100°C、反応時間 5 秒で、約 9% の変換効率を示した。これは梅エキスから得られる量に対して 9 倍の効率にあたる。

このようにフルクトースとクエン酸の無溶媒反応や調味廃液から HMF を合成することが出来た。これらを用いてクエン酸と反応させてムメフラールを取り出す目途が立ち、研究目的にかなった結論を得ることが出来た。

#### 4. 3 調味廃液中の色素を用いた色素増感型太陽電池の作製

太陽電池の基本構造は、透明導電膜が塗布されている導電性ガラス上に TiO<sub>2</sub> を焼結し、色素を吸着させ、導電性ガラス上にグラファイトを塗布した対向電極で電解質溶液を挟んだ構造である。色素の染着材料は調味液に使用されている原材料の 5 種類を用いた。この 5 種類を便宜上、調味液 A~E と呼ぶ。作製した太陽電池の電流-電圧特性を図 6 に示す。5 種類の調味液原料すべてで発電を確認し、使用量が最も多い調味液 A を用いた時、開放電圧 Voc=407mV、短絡電流 Isc=0.54mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 FF=0.417、効率 η=0.091% の最も良い発電特性を示した。

しかしながら、太陽電池の短絡電流が低いことから、太陽電池の短絡電流の向上を検討した。図 7 に、スキージ法またはスピンコート法で作製した、膜厚の異なる酸化チタン TiO<sub>2</sub> を用いて作製した太陽電池の短絡電流の変化を示す。その結果、酸化チタンの膜厚を制御することにより短絡電流を 1.21mA/cm<sup>2</sup> に改善できた。

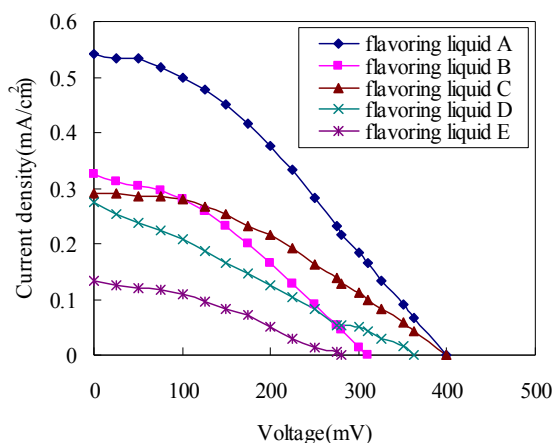


図 6. 調味液 A-E を用いて作製した色素増感型太陽電池と電流-電圧特性

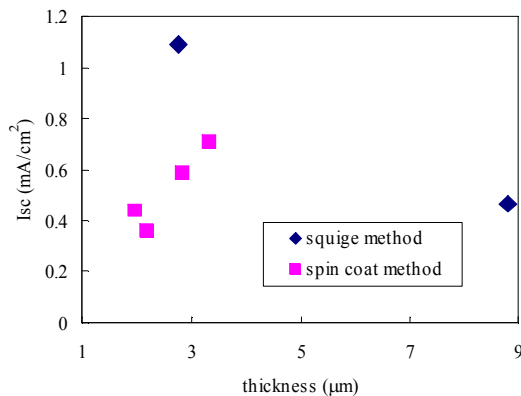


図 7. 調味液 A を用いて作製した太陽電池の短絡電流と TiO<sub>2</sub> 膜厚の関係

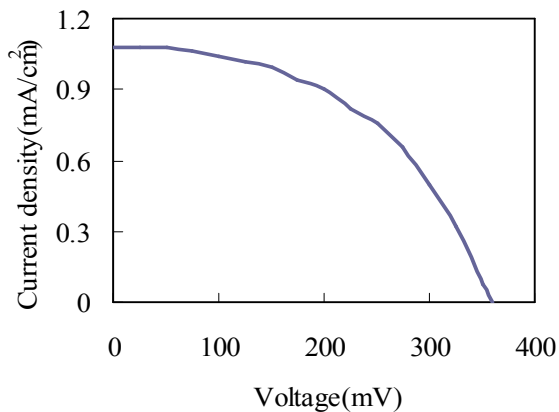


図8. TiO<sub>2</sub> を 550℃で焼き付けた太陽電池の電流－電圧特性

太陽電池の発電特性を評価した結果、透明導電膜の高抵抗化が効率に影響していることが示唆された。そのため、TiO<sub>2</sub>の焼き付け温度を検討した。FTO基板を用いて酸化チタンの焼付け温度を変化させて太陽電池を作製した結果、カーボンを陽極に用いた場合でも、図8に示す最高効率を得た。その値は、開放電圧 360mV、短絡電流 1.08mA/cm<sup>2</sup>、曲線因子 0.498、効率 0.194%である。一方、調味廃液から太陽電池を試作した結果、短絡電流が低く、酸化チタンへの吸着工程の改善が必要であることが分かった。

上記3課題を検討した結果、吸着法・電気透析法を併用することにより、クエン酸、天然色素など有用成分の選択的回収が可能であることが明らかになった。また、マイクロ波を用いることで、調味廃液から直接HMF成分を取り出すことができ、またフルクトースとクエン酸の安価な材料から無溶媒でしかも短時間で効率よくHMFを合成することができた。これらの方法で得られたHMFを用いることにより、ムメフラールの合成に活用できることが判明した。さらに、色素増感型太陽電池を作製することが可能であり、理科教材等への応用が考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① Noboru Kishimoto, Shota Shimizu, Kana Tanifuji, Koichi Takagi, Toshiyuki Yamaguchi, "Separation and Recovery of Useful Component in Ume Seasoning Solution", Proceedings of The 4th International Symposium on Material Cycling Engineering (Sakai, March 10-11,

2009) pp.51-52. 査読有

- ② N. Kishimoto, S. Shimizu, H. Nakano, K. Takagi, T. Yamaguchi, T. Kobayashi, "Adsorptive Recovery of Useful Component in Ume Seasoning Solution", Proceedings of the 3rd International Symposium on Material Cycling Engineering (Sakai, March 13-14, 2008) pp.29-30, 査読有
- ③ T. Yamaguchi, Y. Terada, K. Takagi, N. Kishimoto, S. Niiyama, T. Imanishi, "DYE-SENSITIZED SOLAR CELL PREPARED FOR RECYCLING UMEBOSHI FLAVORING LIQUID WASTE", Technical Digest of 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Fukuoka, December 3-10, 2007) pp.1028-1029. 査読有
- ④ T. Yamaguchi, Y. Terada, N. Kishimoto and K. Takagi, "Application of Umeboshi Flavoring Liquid to Dye-Sensitized Solar Cell", Proceedings of 2007 Japan-Korea Joint Workshop on Advanced Semiconductor Processes and Equipments (Busan, Oct.4-6,2007) pp.114-117. 査読有
- ⑤ T. Yamaguchi, Y. Terada, K. Takagi, N. Kishimoto, S. Niiyama, T. Imanishi and M. Yamashita, "Preparation of Dye-Sensitized Solar Cell using Umeboshi Flavoring Liquids", CD Proceedings of International Conference on Electrical Engineering 2007 (Hong Kong, July 8-12, 2007) ICEE-168, 4pages. 査読有
- ⑥ Noboru Kishimoto, Hiroyuki Nakashima, Koichi Takagi, Toshiyuki Yamaguchi, "Equilibrium Isotherms for Adsorption of Amino Acid on Activated Carbon Fiber", Proceedings of The 2nd International 21 Century COE Symposium on Science and Engineering for Evolution of Valuable Resources and Energy from Organic Wastes (Sakai, Jan. 29-31, 2007) pp.99-100. 査読有
- ⑦ Noboru Kishimoto, Yuri Maei, Rie Takeuchi, "Separation of aromatic amino acid by adsorption on activated carbon fiber", Proceedings of The 11th Asian Pacific Confederation Chemical Engineering Congress (Kuala Lumpur, Malaysia, Aug. 27-30, 2006) pp.319-1 - 319-5, 査読有

[学会発表] (計15件)

- ① □ 岸本 昇, 清水翔太, 高木浩一, 山口利幸, "梅干調味廃液に含まれる有用物質の分離回収", 化学工学会第74年会講演要旨集(2009.3.18-20), p.N-305, 横浜国立大学.
- ② □ 杉野光彩, 川端菜摘, 高木浩一, 岸本 昇, 山口利幸, "ムメフラール中間体の安全かつ安価な合成方法の検討", 第14回高専シンポジウム講演要旨集(2009.1.24, 高知

- 市文化プラザ) p.43.
- ③ □ 田中雄也, 山口利幸, 岸本昇, 高木浩一, “梅干し調味廃液を活用した色素増感太陽電池の作製(III)”, 平成 20 年電気関係学会関西支部連合大会講演論文集(2008) p.G106. 京都市芸繊維大学 2008.11.9
- ④ □ N.Kishimoto, S.Shimizu, A.Tsuro, M.Nishimura, T.Yamaguchi, K.Takagi, “Separation and Recovery of Useful Components in Pickled Ume Seasoning Solution”, Book of Abstract of the 12th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, Vol.2 (Dalian, China, Aug. 4-6, 2008) p.61.
- ⑤ □ 岸本 昇, 清水翔太, 田中浩貴, 高木浩二, 山口利幸, 小林高臣, “架橋キトサン繊維および弱塩基性樹脂における有機酸の吸着平衡関係：塩および糖の影響”, 化学工学会第 73 年会研究発表講演要旨集 (CD-ROM) , C303, 2008.3.19, 静岡大学.
- ⑥ □ 岸本 昇, 清水翔太, 小林高臣, 高木浩二, 山口利幸, “キトサン系吸着剤における有機酸の吸着平衡関係：塩および糖の影響”, 第 13 回高専シンポジウム講演論文集(2008.1.26, 久留米市石橋文化センター) p.115.
- ⑦ □ K. Takagi, K. Yamasaki, Y. Nishikawa, “Reaction of 2,3,6,7-tetracyano-1,4,5,8-tetraazaphthalene with sodium alkoxide and dye derived from the reaction of its product with aromatic amine”, The 3rd East Asia Symposium on Functional Dyes Advanced Materials(Ulsan, Korea, Oct. 10-12, 2007) p164.
- ⑧ □ 山口利幸, 寺田泰幸, 岸本 昇, 高木浩二, “梅干し調味液を活用した色素増感型太陽電池”, 平成 19 年電気学会産業応用部門大会講演論文集 (2007.8.22) pp.I-159-I-162.大阪工業大学
- ⑨ □ N. Kishimoto, O. Ueda, K. Takagi, T. Yamaguchi, “Adsorption of Acids on Crosslinked Chitosan Fiber: Equilibria”, Book of Abstracts of 9th International Conference on Fundamentals of Adsorption (Sicily-Italy, May 20-25, 2007) pp.281.
- ⑩ □ 山口利幸, 寺田泰幸, 久保喬史, 高木浩二, 岸本 昇, 新山茂利, 今西敏人, 山下宗哲, “梅干し調味液を用いた色素増感型太陽電池の試作”, 第 54 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集(2007.3.29) p.1324.青山学院大学
- ⑪ □ 岸本 昇, 高木浩二, 山口利幸, “架橋キトサン繊維における有機酸および無機酸の吸着平衡関係”, 化学工学会第 72 年会講演要旨集(2007.3.21)p.U305, 京都大学
- ⑫ □ 杉野光彩, 高木浩二, 水野 顕 “マイク

- ロ波を用いた 5-ヒドロキシメチルフルフラールの合成条件の検討”, 第 12 回高専シンポジウム講演要旨集(2007.1.21) p.118, 三島市東レ総合研修センター
- ⑬ □ 岸本 昇, 上田 治, 小林高臣, “酸性廃水の吸着処理に関する研究(2)”, 第 12 回高専シンポジウム講演要旨集(2007.1.21).p.28, 三島市東レ総合研修センター
- ⑭ □ 寺田泰幸, 山口利幸, 新山茂利, 今西敏人, 山下宗哲, “梅干し調味廃液を活用した色素増感太陽電池の作製(II)”, 平成 18 年電気関係学会関西支部連合大会講演論文集(2006.11.18) p.G200.神戸大学
- ⑮ □ 山口利幸, 寺田泰幸, 野元 剛, 久保喬史, “梅干し調味廃液を活用した色素増感型太陽電池の作製に関する基礎研究”, 日本学術振興会第 175 委員会第 3 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム予稿集(2006.7.25) pp.242-245.奈良県文化会館

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 高木浩二, 機能性色素の合成と応用技術 (松居正樹 編集, シーエムシー出版, 2007) 第 9 章(分担執筆) p129~p139

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高木 浩一 (TAKAGI KOICHI)

和歌山工業高等専門学校・物質工学科・教授  
研究者番号：6 0 1 1 1 0 7 7

### (2) 研究分担者

山口 利幸 (YAMAGUCHI TOSHIYUKI)

和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授

研究者番号：6 0 1 9 1 2 3 5

岸本 昇 (KISHIMOTO NOBORU)

和歌山工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：5 0 2 8 0 4 3 3

### (3) 連携研究者