ヌカの pH 緩衝作用の検討

本田 数博*, 吉川 貴之*

*神奈川工科大学 工学部 (〒243-0292 神奈川県厚木市下荻野 1030)

Examination of the pH Buffer Action of Nuka

Kazuhiro HONDA* and Takayuki YOSHIKAWA*

*Faculty of Engineering, Kanagawa Institute of Technology (1030, Shimoogino, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0292)

Key Words: Acid Waste Water, Nuka, pH Buffer Action, Recycling

1. 緒 言

19 種類に分類される産業廃棄物のうち、水素イオン濃度 (pH) が 2.0 以下の廃酸は特別管理産業廃棄物に指定される。廃酸を排出する主な事業所は、カセイソーダ製造、無機顔料製造、無機・有機化学工業製品製造、金属製品製造などさまざまである。

廃酸は再利用のために蒸留プロセスなどを経て回収される。また、公共下水道を使用して下水を継続的に排水する事業所のうち、50 m³/日以上 of 汚水を排出、政令で定める水質の下水を排出する事業場は下水道法の適用を受ける。廃酸は下水道法に基づく排除基準により pH 値 5.7~8.7 の範囲に中和処理することが義務づけられている。

著者らはヌカが pH 緩衝作用を有することを発見した。我国においてヌカは安定供給可能な農業廃棄物である。食品リサイクル法¹⁾の観点からヌカを用いた廃酸の pH 制御の可能を検討した。

2. 実 験

実験は、30°C 恒温槽中において行った。ヌカは、純水 200 mL に対して 10.0 g の割合になるように加えた。pH 測定は pH メーター (東亜電波㈱: HM-7 E) からのアナログ信号を A/D ボードでデジタル変換した後、サンプリング時間 5 秒でコンピュータに記録した。水は蒸留水 (和光純薬㈱), pH 調整は硫酸、硝酸、塩酸およびリン酸を用いた。試薬はすべて特級 (和光純薬㈱) をそのまま用いた。ヌカは、市販の米ヌカをそのまま、あるいは 300°C 乾燥機内において 12 時間ローストしたものを用いた。ローストしたヌカは EDX (島津製作所㈱: SEM-SSX-550) 測定による元素分析を行った。

3. 結果および考察

図 1 は、30°C 恒温槽中において硫酸 (■), 塩酸 (●), 硝酸 (▲) およびリン酸 (×) により初期 pH 値 2.0 に調整した 200 mL 水溶液に 10.0 g のヌカを投入し、スターラーによりかく拌した時の pH 値の時間変化を示す。データの取り込みは 5 秒間隔で行っているが、グラフは 1 分間隔で表示した。硫

酸、塩酸および硝酸酸性の水溶液はヌカ投入直後から pH 値は速やかに中性側へとシフトし、投入後から 20 分で約 6.0 となった。同時に、pH 値の時間変化に違いを認めることができなかった。一方、リン酸により調整した水溶液の pH 時間変化は緩やかであり、20 分で pH 値は 5.2 であった。なお、ローストしたヌカを用いた場合でも図 1 と同じ緩衝効果を確認した。

図 2 は、30°C 恒温槽中において硫酸により pH 値 2.0 に調整した 200 mL 水溶液に 10.0 g のヌカを投入し、スターラーにより 18 時間かく拌した後、4.45 mol dm⁻³ NaCl, さらに 21 時間後に 0.67 mol dm⁻³ KCl を連続的に添加した後の水溶液の pH 値変化を示したものである。それらを添加する前の反応開始から 15 時間経過後に pH 値が酸性側へシフトしているが、これはヌカに含まれる酵母菌の活動にともなう代謝物質 (ピルビン酸) の排出に起因すると考えられる。なお、ローストしたヌカを用いた場合、同様な pH 値の低下は認められない。これは、300°C の加熱により酵母菌が死滅するためと考えられる。18 時間後に NaCl を投入すると pH 値は僅かに酸性側へシフトした。引き続いての KCl の投入では pH 値は殆ど変化しなかった。同一濃度で NaCl および KCl の投入順番を逆にした場合、pH 値の変化は図 2 のそれぞれの投入時における変化とほぼ一致した。ローストしたヌカを用いた場合、NaCl および KCl を投入しても pH 値の変化は

Fig. 1 pH time profiles of the 200 mL aqueous solution which adjusted the initial pH value in 2.0 by sulfuric acid (■), nitric acid (▲), hydrochloric acid (●) and phosphoric acid (×) under the coexistence of 10 g Nuka.

Fig. 2 Change of pH value by the addition of NaCl and KCl. Concentrations of NaCl and KCl are 4.45 mol dm^{-3} and 0.67 mol dm^{-3} , respectively. NaCl and KCl were added after about 18 and 21 hours since the reaction start. The pH adjustment was carried out by the sulfuric acid. Reaction condition is equal to it of Fig. 1.

認められなかった。ヌカの pH 緩衝作用は単純な陽イオン交換作用では説明できない。NaCl および KCl の投入による僅かな pH 値の変化はヌカに含まれる微量化学成分の作用が示唆される。ヌカをローストすることにより、微量化学成分は分解したと推測される。図 3 はローストしたヌカの EDX の結果を示し、酸素、リンおよびカリウム元素の存在が同定された。

ヌカは蛋白質、糖類(デンプン、セルロースなど)や脂質を多く含み、相当量のミネラル成分や微量のビタミンなどが含まれる。100 g のヌカ中に含まれるタンパク質、脂質、繊維質、糖質および水分の量は 13.2, 18.3, 7.8, 38.2 および 13.5 g, Ca, Na, K, Mg, P, Fe および Zn の量は 46, 5, 1800, 1000, 1500, 6 および 0.6 mg, ビタミン B1, ビタミン B2 およびナイアシンの量は 2.5, 0.5 および 25 mg 含まれることが報告されている²⁾。これらの成分量(比率)は産地により若干の差があると推測されるが、概ね使用したヌカの成分量(比率)と考えられる。また、脂質の主成分は、リノール酸とオレイン酸およびそれらのエステルである³⁾。文献および EDX 元素分析の結果から、ヌカにはリン酸基を有する化合物あるいは塩が含まれることが強く示唆される。リン酸塩はその種類により固有の pH 緩衝能力を有することが知られている。pH 値 6 近傍において作用するリン酸塩系緩衝溶液として Hasting-Sendroy 緩衝溶液がある⁴⁾。この緩衝溶液はリン酸一水素イオン(HPO_4^{2-})とリン酸二水素イオ

Fig. 3 EDX elemental analysis of Nuka with the roast.

ン(H_2PO_4^-)の混合液であり pH 値 6.8~8.0 領域において緩衝作用を有する。 HPO_4^{2-} イオンは弱塩基として作用し、強酸から放出される H^+ イオンを式(1)により緩衝する。

EDX 元素分析の結果から、リンおよびカリウム元素が含まれていることからヌカ中にリン酸一水素カリウムなどの塩が含まれる可能性が考えられる。図 1 におけるリン酸により調整した水溶液が硫酸、塩酸および硝酸によるそれよりも pH 緩衝作用が抑制される理由もリン酸およびリン酸イオン共存による式(1)の阻害と考えられる。

4. 結 言

持続可能な緑の化学(Green & Sustainable Chemistry)は社会の大きな要求である。現在、大部分が焼却処分されているヌカを含めた日本固有の農業廃棄物の 2 次的な有効利用は今後の重要な研究と位置づけられる。廃酸の pH 制御へのヌカ利用はその一つの可能性を示唆する。

(Received November 30, 2004 ; Accepted April 18, 2005)

文 献

- 1) 末松広行; 解説・食品リサイクル法 (大成出版, 2002)
- 2) 山田勝久; *Fragrance Journal*, 3, 12 (1998)
- 3) ボーソー油脂技術部・原料部; 油脂, 50, 59 (1997)
- 4) 日本化学会編; 改定 2 版化学便覧基礎編 II, p. 1491 (丸善, 1975)