

醤油粕を使い捨てカイロへ利用するための発熱試験

○納村文博， 加藤晴代， 金田凜太， 横田なつみ， 吉田真夕

岐阜県立岐阜農林高等学校 食品科学科 食品化学分析班

1. はじめに

本校食品科学科では、年間 400 リットルの醤油を製造している（図 1）。製造工程としては、岐阜県産の大豆を蒸気窯で蒸煮し、種麴と割砕煎り小麦を混合して製麴した後、18%程度の食塩水に2年間漬け込み熟成させてもろみとする¹⁾。圧搾機でもろみに圧力をかけて生醤油を生成させ、加熱殺菌、ろ過、ボトル詰めをして完成であるが、すべての工程を私たちが手作業で行っている。醤油の製造工程でもろみを圧搾機で搾る際に、「醤油粕」が生じる



図 1. 醤油の醸造（糶入れ）

（図 2）。これは原材料の大豆及び割砕煎り小麦由来の固形物であるが、産業廃棄物として廃棄している。全国的に見ても、年間 10 万トンの醤油粕が廃棄されている^{2,3)}。キッコーマン（株）等の大規模企業では家畜の飼料やボイラーの燃料として再利用されているが⁴⁾、脱塩や粒状化などに費用がかかり、本校のようにそれらの処理費用が賄えない小規模醤油蔵では再利用することが困難であり、未利用バイオマス資源と分かっているにもかかわらず捨てざるを得ないのが現状である。また、醤油粕と同様に食品加工の過程で生じる酒粕やおからは食品として利用しやすいのに対し、醤油粕は塩分濃度が高く、分解困難なセルロースが主成分であるため食品としては利用が困難であるという課題もある。そこで、醤油粕を安価に簡易な方法で再利用するための技術を開発することを目的とした研究を行うこととした。



図 2. 廃棄される醤油粕

2. 目的

醤油粕には多量の食塩が含まれており、再利用する際はこの食塩が課題となることが多く、多量の水による洗浄や化学的処理により食塩を除去する工程が必要になる。しかし私たちは、簡易で安価な再利用方法を検討しているため、敢えてこの食塩を活かして何かに利用できないかと調査した。その結果、私たち高校生が冬期中の登下校時に頻繁に使用する「使い捨てカイロ」の発熱原理として、鉄粉と食塩を混合させることで酸化反応が促進され高温が瞬時に発生することを知り、塩分が含まれている醤油粕を発熱媒体として利用できないか検討することとした。

3. 研究内容

最初に、市販されている使い捨てカイロの原材料について 7 社を選定・調査し、発熱反応時の役割と醤油粕の原材料で対応すると予想されるものをリスト化して以下の表 1 にまとめた。醤油粕の主成分である大豆や小麦には保水成分があることから、鉄粉及び鉱物性の素材であるバーミキュライト以外は醤油粕で代替できると予想した。醤油粕に含まれる塩分、灰分及び水分含量を定量し、その値から鉄粉と醤油粕を混合した際に最も発熱量が多くなる最適混合比を導き出すことを研究内容とした。

表 1. 使い捨てカイロ原材料と醤油粕原材料の対応表

使い捨てカイロ原材料	役 割	醤油粕で代替できると予想されるもの
鉄 粉	酸化反応により熱を発する主原料。	×
水	鉄と酸化反応する。	○
塩 類	鉄粉の酸化反応を促進する触媒。	○
活性炭	酸素濃度を高め、鉄粉の酸化反応を促進する。	○
木 粉	保水剤	○
吸水性樹脂	保水剤	○
バーミキュライト	保水剤	×

4. 実験の方法

実験 1. モール法による各試料中の食塩含量の定量

モール法（沈殿滴定）⁵⁾により、醤油粕中の食塩含量を定量した。また比較対象として圧搾前のもろみと、圧搾して生成した醤油についても同様に食塩含量を定量した。試料については、岐阜県産大豆 73kg、岐阜県産割砕煎小麦 75kg、食塩 56kg、水 200 リットルを原材料として岐阜農林高等学校醸造室で 2016 年 1 月に仕込みをし、2018 年 6 月まで発酵及び熟成させたもろみと、そのもろみを圧搾機で圧搾した際に生じた生醤油と醤油粕を供試した。

測定に用いたモール法は、沈殿の生成反応の完了点を滴定の終点とする滴定法である。NaCl が含まれる試料溶液に指示薬とし K_2CrO_4 を加えて $AgNO_3$ 標準溶液で滴定するとき、 Cr^- が存在する間は $AgCl$ の白色沈殿のみを生じる。同時に Ag_2CrO_4 の赤褐色沈殿を生じるが、 Cl^- が残存していれば赤褐色沈殿は消失する。 Cl^- が無くなり Ag^+ が過剰になると生成した Ag_2CrO_4 は消失しなくなるため消失しない赤褐色沈殿の生成が始まった時を終点とするというのがこの滴定法の原理である。

操作としては、蒸発皿に各試料（もろみ、生醤油、醤油粕）を 100 倍に希釈して蒸発皿に 5m l 採取し、2% K_2CrO_4 を 1 m l 加え、ファクターが既知の 0.02N- $AgNO_3$ 標準溶液をビュレットから滴下して滴定量を求めた（図 3）。



図 3. モール法の様子

実験 2. 各試料中の水分・有機物・灰分の比率測定

常圧加熱乾燥法により、醤油粕、もろみ、醤油の水分含量を定量した。操作としては、各試料を 10g 精秤してつぼに入れ、120℃に設定した定温乾燥器（ADVANTEC FS-620）で恒量に達するまで乾燥させ、乾燥前の重量から乾燥後の重量を引いた値を水分含量とした。

また、乾燥後の各試料の有機物及び灰分含量を直接灰化法によって求めた（図 4）。操作としては、乾燥させた試料の入ったつぼを 600℃に設定した電気マッフル炉（ISUZU Muffle Furnace）にて 3 時間灰化し、灰化前の重量から灰化後の重量を引いた値を有機物含量とし、灰化前の重量から有機物含量を引いた値を灰分含量とした。



図 4. 灰化後の各試料の様子

実験 3. 醤油粕を利用した使い捨てカイロの製作と発熱試験

一般的な手作り使い捨てカイロ実験マニュアル^{6,7,8)}と、実験 1 及び 2 で求めた醤油粕の塩分含量と水分含量を参考にしてバーミキュライト・鉄粉（300 メッシュ）・醤油粕（図 5）の混合比を変えた A～D 区の 4 試験区を設定した（表 2）。尚、前処理としてバーミキュライトと醤油粕は乳鉢で粉末状に加工し、カイロの内容量の差は試験区間で±10g になるようにした。



図 5. カイロに使用した原材料

（左からバーミキュライト、鉄粉、醤油粕）

表 2. カイロ発熱実験の各試験区の原材料内訳

		A区	B区	C区	D区
原材料 (g)	バーミキュライト	6	5	5	3
	鉄粉	20	20	20	20
	醤油粕	4	8	12	16
	合計	30	33	37	39

カイロの外装については、通気性があり尚且つ細かい鉄粉が外部に漏れ出さないように工夫をする必要があったため、不織布製の食品衛生用デポジット防護服を原材料とし、市販品を参考にして縦 10 cm、横 13cm に裁断して、防水性のあるフィルム（s セレクト やわらか防水フィルム）を貼り付け、針で細かい穴を無数にあげ、両面テープで端を塞いで袋状にした。そこへ上記の材料を入れてよく混合し、温度ロガー（おんどとり TR-71wf）のセンサー部分をカイロ内へ挿入後密閉して内部温度を 10 分間隔で記録した（図 6）。

尚実験は空調設備を 27℃設定にした実験室内で実施し、実験室内気温も同時に同様の温度ロガーで測定し、全ての試験区でカイロ内の温度が 40℃以下となったところで測定を終了した。



図 6. カイロの温度測定の様子

5. 実験の結果

実験 1. モール法による各試料中の食塩含量の定量

もろみ、醤油、醤油粕に含まれる食塩含量の測定結果を示した（図 7）。食塩含量は多いものから醤油 14.1g/100ml、もろみ 13.1g/100ml、醤油粕 11.9g/100ml となった。各試験区で差は見られないと予想していたが、圧搾の操作によって各試料の塩分含量に差が生じることが分かった。醤油粕の食塩含量が最も低い結果となったが、鉄粉の酸化を促す触媒としては 5%食塩水で十分な効果が見込めるため、適切な塩分含量になるよう鉄粉との最適な混合比を求めることで使い捨てカイロに利用できると判断した。

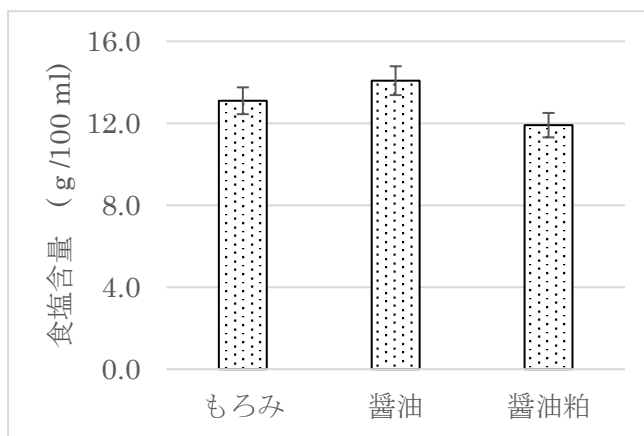


図 7. 各試料中に含まれる食塩含量

平均値±標準誤差 (n=6)

実験 2. 各試料中の水分・有機物・灰分の比率測定

もろみ、醤油、醤油粕の水分・有機物・灰分の比率測定結果を示した（図 8）。水分については醤油が 70.50%、もろみが 50.20%、醤油粕が 30.20%となり、これはもろみを圧搾することでもろみに含まれる水分が醤油へ移行するため醤油の水分が最も高い結果となっている。醤油粕には水分の他にも多量の有機物や灰分が含まれており、これらが醤油粕の水分を保持する役割を果たしていることが分かった。本実験で求めた水分含量から、カイロに用いる際の適切な水分量を求めて、カイロの原材料の一つである保水剤としての代用を検討した。

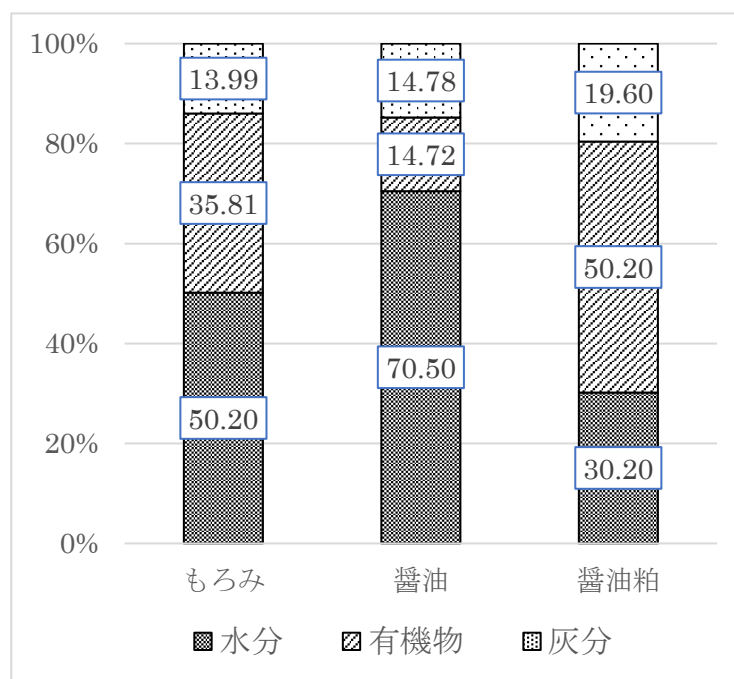


図 8. 各試料中の水分、有機物、灰分の比率

平均値 (n=6)

実験 3. 醤油粕を利用した使い捨てカイロの製作と発熱試験

バーミキュライト、鉄粉、醤油粕の混合量を変えた A～D のカイロの温度変化を示した (図 9)。実験開始から 400 分の時点で全ての試験区が 40℃以下となったため測定を終了した。

各試験区の最高温度は、C 区の開始 80 分時点での 69.6℃、D 区の開始 130 分時点での 59.9℃、B 区の開始 80 分時点での 53.5℃、A 区の開始 240 分時点での 35.2℃という順となった。温度持続時間もそれに比例して C 区で 600 分、D 区 250 分、B 区で 200 分となり、A 区については実験開始から終了まで室内気温より 10℃以上の温度上昇が見られなかった。温度上昇速度については、開始 10 分の時点で C 区が 40.8℃と最も早く室内気温との差が 10℃以上となり、開始 20 分で D 区が 45.2℃、B 区が 44.1℃となった。また、実験開始から終了までの平均温度を示したが、C 区が 52.0℃、D 区が 42.0℃、B 区が 38.7℃、A 区が 33.3℃という順となった (図 10)。これらの結果から、最高温度、平均温度、温度持続時間、温度上昇速度から判断して、最も実用性の高い原材料の配合量は C 区 (バーミキュライト 5g、鉄粉 20 g、醤油粕 12g) であるという結果となった。

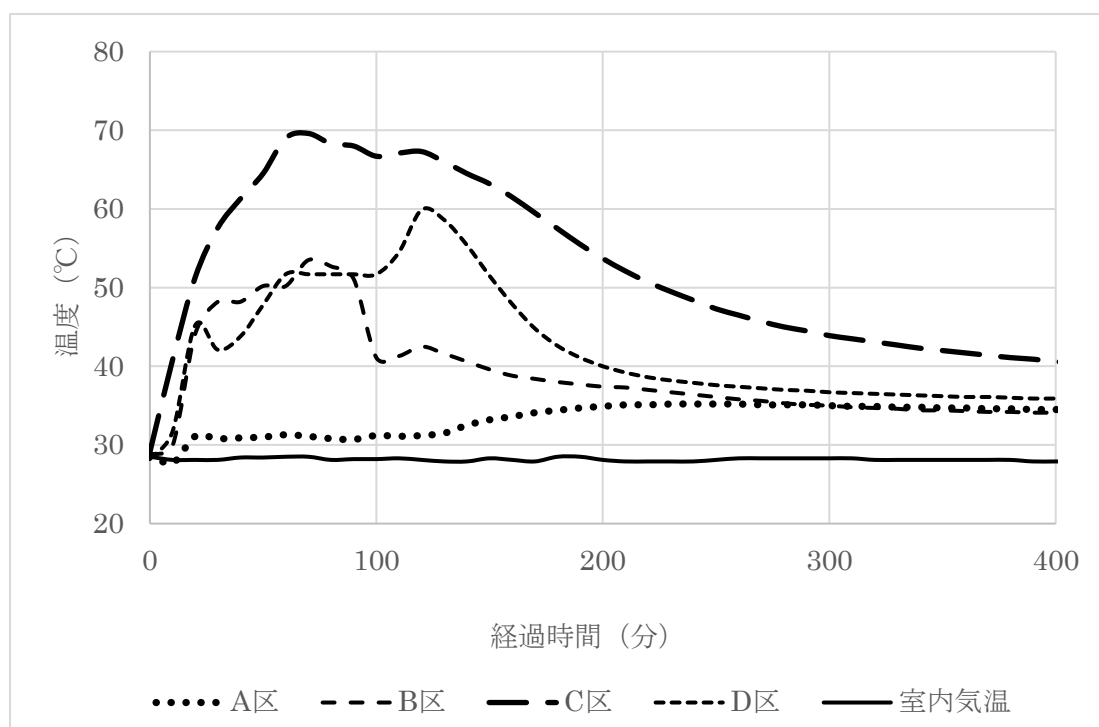


図 9. 各試験区における温度経時変化

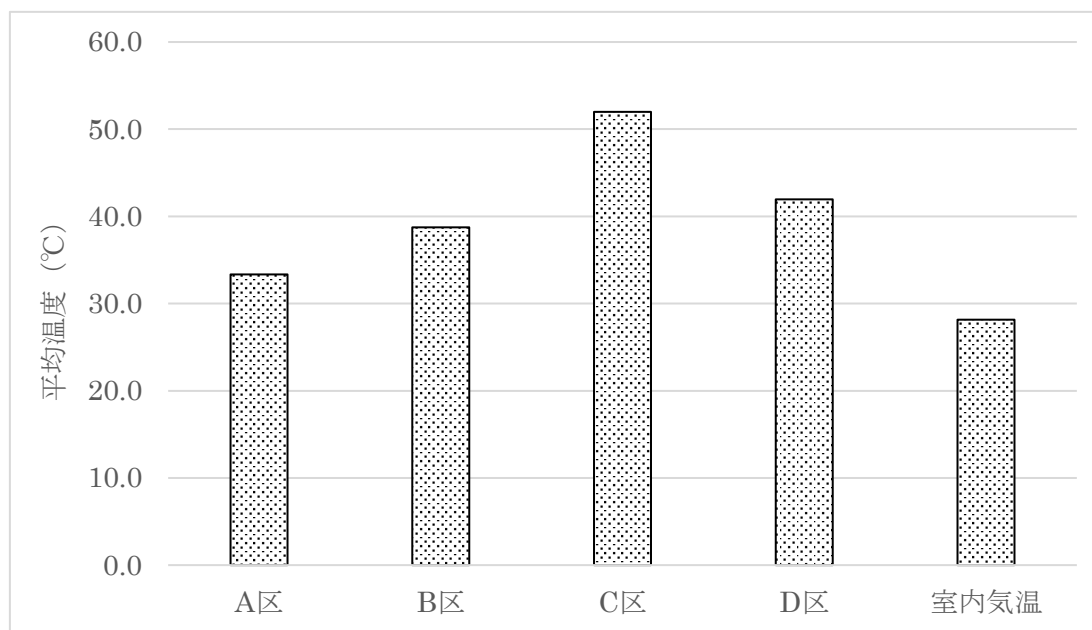


図 10. 各試験区における実験開始から終了までの平均温度

6. 実験の考察

本研究の結果、醤油粕には 11.9g/100ml の塩分、30.20%の水分、50.20%の有機物が含まれており、それぞれが使い捨てカイロの原材料である水、塩類、保水剤の代替物質として利用できる可能性が示唆された。

7 社分の市販されている使い捨てカイロについてサイズ、平均温度、最高温度、持続時間、最高温度に到達するまでの時間、原材料、価格について調査した結果を示した（表 3）。また、市販カイロと自作カイロ（C 区）の温度変化を比較したグラフを示した（図 11）。実験 3 の発熱試験の結果、C 区（バーミキュライト 5g、鉄粉 20g、醤油粕 12g）が最も実用性の高い配合であると判断したが、最高温度が 69.6℃と市販品と比較して 5℃以上高い温度となり、肌に触れたときに低温やけど等を生じる危険性が高いことが課題として挙げられる。この課題については、C 区の原材料比からカイロ 1 個当たりの水分含量及び食塩含量比を求めると水分が 3.62%、塩分が 1.43%となり、この値を微増減させてさらに詳細な試験区を設定することで、最高温度を抑制するための最適な混合比を導き出すことができると考えられる。

また、温度持続時間については C 区が 400 分（約 6 時間半）であり、市販品の約 10 時間と比較すると 3 時間程短い。さらに C 区と比較して、市販品は温度上昇と下降が滑らかであることが分かる。急激な酸化反応を抑制し、温度を持続するためには鉄粉の酸化反応を持続する必要がある、これは食塩水と鉄粉を徐々に触れさせる保水剤の働きが大きく影響していると考えられる。醤油粕の原材料である大豆や割砕煎り小麦がもろみ

化した際の水分保持力や発熱時に及ぼす影響などを解明することで効率的に温度を維持できるようになると推察される。また、醤油粕カイロ 1 個の原価については、醤油粕の有機物及び無機物が市販のカイロの保水剤である活性炭、木粉、吸水性樹脂の内のいずれかの代替として利用できるのかを究明することで、市販品と比較して数%原価を削減できると考えられる。しかし、使い捨てカイロのように手で握ったり衣類に貼付したりして使用する熱源としての利用を実現化するためには、醤油粕特有の臭いをいかにして取り除くか、あるいは臭いを外部に漏らさないための包装材料について検討する必要がある、その点にかかるコストを抑えるような工夫も今後の課題としたい。

表 3. 市販使い捨てカイロの調査結果

	サイズ (c m)	平均温度 (表示)	最高温度 (表示)	持続時間 (表示)	安定するまでの時間 (実測)	価格 (1個当たり)
A社	13.0×9.5	53℃	63℃	14時間	30分	50円
B社	9.6×7.0	53℃	63℃	10時間	30分	41円
C社	13.0×9.5	53℃	64℃	12時間	30分	40円
D社	9.6×7.0	51℃	64℃	9時間	30分	30円
E社	10.5×8.2	52℃	63℃	10時間	30分	18円
F社	13.0×9.5	53℃	63℃	12時間	30分	40円
G社	17.3×9.0	40℃	-	5～8時間	10分	95円

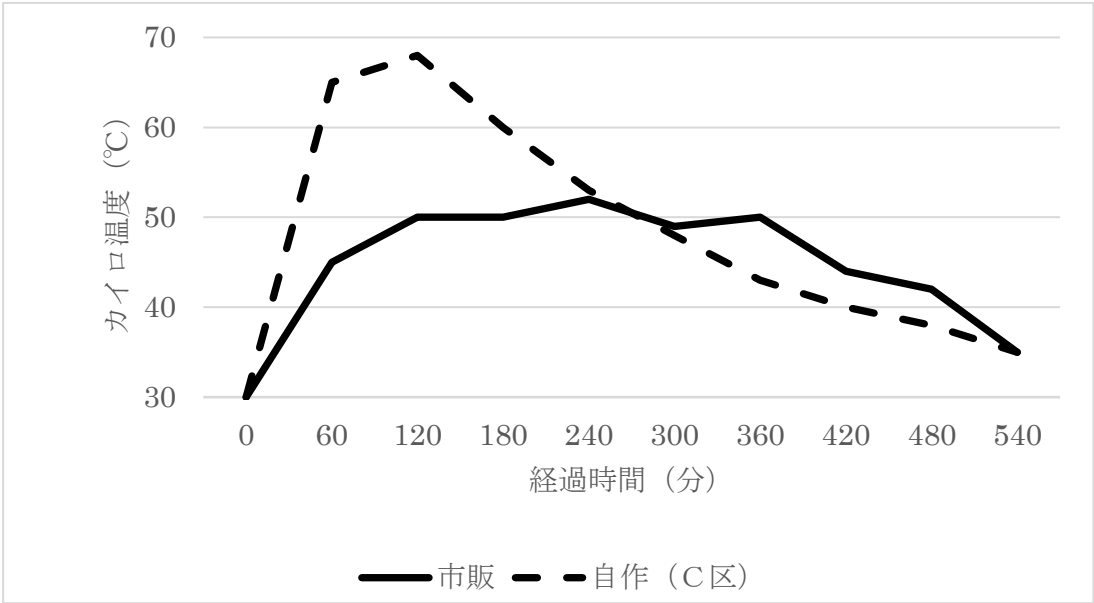


図 11. 市販使い捨てカイロと自作カイロ（C区）の温度経時変化比較

7. おわりに

本研究で、醤油粕という全国で年間 10 万トンも廃棄される未利用バイオマス資源を使い捨てカイロの原材料として省力的に有効活用できる可能性が示唆された。最高温度の制御や温度の維持といった課題を解決し、エコな使い捨てカイロとして実用化を目指して研究を継続したい。また、鉄粉と醤油粕を混合するだけで 60 度以上の高熱を発生させられることから、使い捨てカイロ以外の省力熱源として様々な分野で応用することができると推測される。将来的に醤油粕が有用バイオマス資源として認知されるような発展的研究にも取り組んでいきたい。

(参考文献)

- 1) 松本 信二, 食品製造, 実教出版, p208
- 2) 遠藤 勝之, 醤油粕の炭化による資源化について, 日本醸造協会誌 1995年90巻7号 p. 512
- 3) 松田 茂樹, 醤油粕に含まれる抗酸化性物質について, 日本醸造協会誌 1998年93巻4号 p. 263
- 4) キッコーマン, 環境保全活動事例集, キッコーマングループ, p. 39
- 5) 岐阜県農業教育研究会, 新訂版 食品化学実験書, p. 33-34
- 6) 福井大学工学部 応用物理学科 分子科学講座, 使い捨てカイロを作ってみよう, 国立大学55工学系学部ホームページ,
<http://www.mirai-kougaku.jp/laboratory/pages/171110.php>
- 7) 左巻 健男 他, 子どもと遊べる科学の実験, Newton ムック2003, p. 54-55
- 8) 佐藤 博 他, 使い捨てカイロの仕組みを教えるための教材開発, 2018年教育実践学研究 23, p93-101