

摘果ミカン果皮中のリモネンの安定的な抽出の検討

2年3組 小西 柑綺 2年4組 桑原 希枝
2年4組 後藤 彩花 2年4組 鷹見 涼華
指導者 蒲池 健人

1 課題設定の理由

愛媛県はミカンの生産が盛んであり、2023年度の生産量は約11万トンで全国2位の生産量を誇っている⁽¹⁾。一方で、果汁や缶詰などの加工によって排出される果皮はそのまま廃棄されてしまうことが多く、その有効活用は地域課題の一つである。例えば、温州ミカンにおける果皮の占める割合は全体の約25%であり、2023年度の愛媛県のミカン生産量のすべてのミカン果皮が廃棄されているとすると、約2.75トンもの果皮が廃棄されているということになる。また、ミカンは栽培の途中で未成熟なミカンを滴下することで、より高品質なものがつくられている。このように摘み取られたミカンを摘果ミカンと呼び、これらの多くも基本的に廃棄処分されている。そこで、私たちはミカン果皮の有効利用法として、ミカン果皮に含まれるリモネンに着目した。リモネンは透明な液体で、ミカン果皮100g中に0.3~1.0gほど含まれていると言われている⁽²⁾。また、リモネンには、リラックス効果やがん予防効果、抗菌効果など様々な効果があり、洗剤や除草剤、防虫剤など様々な用途で使用されている。そのため、ミカン果皮から安定的かつ簡易的にリモネンを抽出することができれば、洗剤や除草剤、防虫剤などを作ることで、ミカン果皮の廃棄量減少と有効活用を行うことができると考え、リモネンの安定的な抽出方法についての研究を行った。

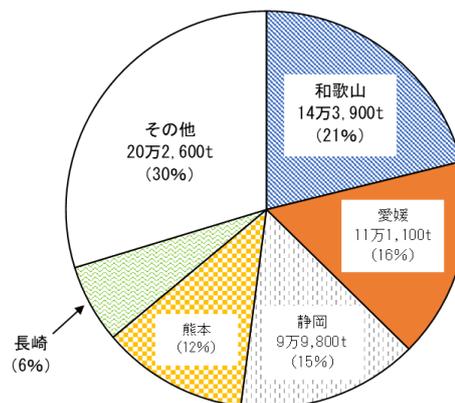


図1 ミカンの都道府県別収穫量割合⁽¹⁾

2 仮説

(1) リモネンの抽出

以下の方法によって、ミカン果皮からリモネンを抽出できる。

ア 水による蒸留

イ 有機溶媒(アセトン、エタノール)による抽出

(2) 抽出液に含まれるリモネンの精製

抽出液に含まれるリモネン以外の色素を、2種類の活性炭を用いることで吸着・除去できる。

(3) 抽出液に含まれるリモネンの検証

以下の方法によって、抽出液に含まれるリモネンの量の検証を行うことができる。

ア 酸化還元滴定

イ 発泡スチロールの溶解

(4) 摘果ミカンの果実からのリモネンの抽出の検討

摘果ミカンの果実部分に含まれるリモネンも有機溶媒を用いることによって抽出できる。

3 研究の方法

実験(1) リモネンの抽出

本研究では、摘果ミカンを冷凍保存したものを使用した。冷凍していた摘果ミカンを解凍し、

果皮と果実に分けた。取り出した果皮を縦横1 cm ほどの大きさになるように細かく切った。以下は2種類の抽出方法である。

ア 水による蒸留 (図2)

- ① 細かく切った果皮を 20g 三角フラスコに入れ、水 100mL と沸騰石2、3粒を入れた。
- ② フラスコを加熱し、ガラス管から出てきた水蒸気を約 1 mL ずつ試験官 (5本) に回収した。

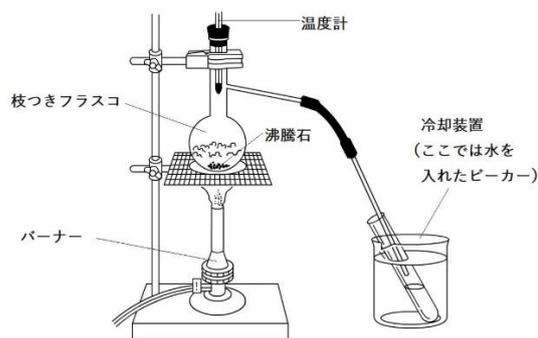


図2 蒸留の模式図

イ 有機溶媒 (アセトン、エタノール) による抽出

- ① 細かく切った果実 10g を三角フラスコに入れ、有機溶媒 (アセトン、エタノール) 100mL に 10 分間浸した。
- ② 10 分後、ミカン果皮のみを取り出した。(エタノールの場合ここで終了)
- ③ 残った液体をビーカーに移し、ビーカーごと 60°Cの水に浸して、蒸発させた。
- ④ 蒸発後、残った浮遊物をエタノールで溶かした。

実験(2) 抽出液に含まれるリモネンの精製

抽出液中のリモネン量を過マンガン酸カリウム水溶液による酸化還元滴定によって求めるために、抽出液の黄色の脱色を試みた。

- ① 抽出液 (アセトン、エタノール) 7.0mL に活性炭を入れる。
- ② 活性炭の粒形を粒状または粉末状の活性炭とし、それぞれ 0.10g 入れ、1 週間静置した。

実験(3) 抽出液に含まれるリモネンの検証

ア 酸化還元滴定

抽出したリモネンの濃度を求めるために適正な過マンガン酸カリウム水溶液の濃度の検討とその評価を行った。

- ① 脱色後の抽出液を 10mL 取り、そこに 0.10mol/L の希硫酸を 2.0mL 入れた。
- ② 過マンガン酸カリウム水溶液を抽出液が薄く赤紫色に色づくまで滴下した。
- ③ 滴下する過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を 0.10mol/L、0.010mol/L、0.0010mol/L に変えて、その結果を比較し検証した。

イ 発泡スチロールの溶解

リモネンの化学構造は、発泡スチロールの構成物質ポリスチレンに似ているため、発泡スチロールを溶かすことができると言われている³⁾。抽出した液体に発泡スチロールを入れ、観察した。

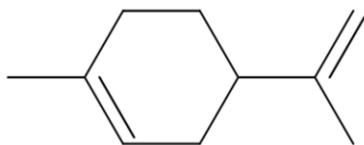


図3 リモネンの構造式

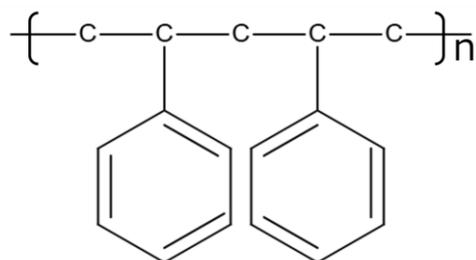


図4 ポリスチレンの構造式

実験(4) 摘果ミカンの果実からのリモネンの抽出の検討

ミカンの果実部分にもリモネンが含まれている可能性を考えて、有機溶媒を用いて抽出を行った。

- ① 摘果ミカンから果皮を取り除き、果実のみにした。
- ② 果実をすりつぶし、果肉をろ過してろ液のみにした。
- ③ 有機溶媒を入れて抽出した。

4 結果と考察

(1) リモネンの抽出

ア 水による蒸留

水を溶媒として蒸留を行った抽出液はすべて黄色であり、分取開始から 3 mL の抽出液が一番濃い黄色であった。しかし、リモネンは疎水性であり水に溶けづらいことから、抽出液の表面にリモネンと思われる油分が確認できると考えていたが、本実験においては確認できなかった。よって、本実験のような少量のミカン果皮を使用した水による蒸留では、リモネンをほとんど抽出できないと分かった。

イ 有機溶媒(アセトン、エタノール)による抽出

アセトンとエタノールどちらの溶媒で抽出しても抽出液は黄色であったが、アセトンで抽出した方が、黄色の色味が濃かった。また、抽出液からはミカンの香りがした。リモネンはミカンの香りを構成する物質であるため、この抽出液にはリモネンが含まれていると仮定し、色素の除去を試みた。

(2) 抽出液に含まれるリモネンの精製

アセトン抽出液に対して粒状または粉末状の活性炭を入れた場合は、どちらの場合も抽出液は黄色のままで脱色はできなかった(図5)。さらに、白色の浮遊物が発生した。また、エタノール抽出液に対して粒状または粉末状の活性炭を入れた場合は、どちらの場合も抽出液は透明になっており、脱色できていた(図6)。これらの結果から、黄色の色素の吸着はしきれないものの、アセトンによる抽出のほうがエタノールによる抽出よりもリモネンが抽出できているのではないかと考えた。

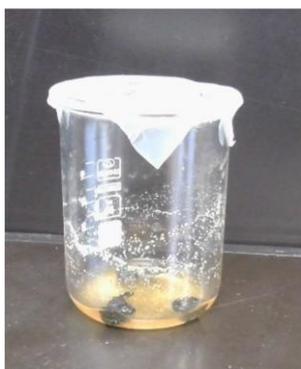


図5 アセトン抽出液の粒状の活性炭による脱色



図6 エタノール抽出液の粒状の活性炭による脱色

(3) 抽出液に含まれるリモネンの検証

ア 酸化還元滴定

過マンガン酸カリウム水溶液の濃度を 0.10mol/L、0.010mol/L、0.0010mol/L に変えて滴下した結果を表1に示す。

表1 過マンガン酸カリウム水溶液の濃度別滴下量

	0.10mol/L	0.010mol/L	0.0010mol/L
1回目	測定不可	1.0ml	50.0ml
2回目	測定不可	19.0ml	72.0ml
3回目	測定不可	5.5ml	記録なし

0.10mol/L の過マンガン酸カリウム水溶液を摘果した場合、少量でも色が変わり、正確な量を測定することができなかった。0.010mol/L の場合は赤紫色にならず、徐々に濃い茶色になったため反応の終点が分かりづらく、滴定量に差ができてしまった。茶色になった要因としてリモネンの還元力が十分に高くないことが考えられる。還元力が低いと過マンガン酸カリウムがマンガン(II)イオンとならず、酸化マンガン(IV)となったことによる溶液の変化と考えられる。0.0010mol/L の場合は多量の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下してもなかなか色は変化せず、正確な量を測定することができなかった。よって、過マンガン酸カリウム水溶液を用いる場合は0.010mol/L と0.0010mol/L の間の濃度で実験する必要がある。また、滴下後の液体を静置したところ、油分が浮遊し分離していたため、それが未反応のリモネンではないかと考えている。

イ 発泡スチロールの溶解

数十分間、発泡スチロールを抽出液に浸したが、発泡スチロールの溶解は見られなかった。このことから、抽出液中に発泡スチロールを溶かすほどの量のリモネンは抽出できていないと考えられる。

(4) 摘果ミカンの果実からのリモネンの抽出の検討

ミカン果実から得たろ液に有機溶媒を入れ抽出を行ったが、リモネンが含まれると思われるような反応は確認できなかった。リモネンの量を定量的に測定する方法を確立し、果皮に含まれるリモネンの量と果実に含まれるリモネンの量を比較することが課題である。

5 まとめと今後の課題

摘果ミカンの果皮から水や有機溶媒による抽出を行った結果、リモネンが疎水性であるため水での抽出はほとんどできなかった。また、有機溶媒を用いた場合は抽出できている可能性が高い。それは、酸化還元滴定による反応からも確認ができています。しかし、酸化還元滴定については抽出液の色が黄色く、終点付近も茶色に抽出液が染まってしまうため、定量的な確認はできていない。ただし、滴定後の抽出液の表面には未反応のリモネンとみられる油分が浮遊していた。この浮遊物の検証に関しても今後の課題である。また、アセトン、エタノール以外の有機溶媒でも抽出し、その抽出量を求めることで、どの有機溶媒を用いれば効率的にリモネンを抽出できるかということを確認していきたい。また、より効果的なリモネンの検証方法についても今後の課題である。

6 参考文献

- (1) 農林水産省 作況調査(果樹) 令和5年産
「令和5年産みかんの結果樹面積、収穫量及び出荷量」
- (2) <https://www.supkomi.com/univ/limonene> 「リモネンの効果とその作用」
- (3) 山本祥子 島田秀昭 高校化学におけるリモネンを用いた実験条件の検討
日本科学教育学会研究会研究報告 Vol. 32 No.2, 2017