

みかん由来の繊維抽出効率化の検討

2年4組 河野颯志 2年4組 千崎宏東 2年4組 船田幸那
2年3組 川口希花 2年3組 中谷幸誠
指導者 近藤悠貴

1 課題設定の理由

令和6年度の愛媛県の温州みかんの収穫量は全国での収穫量での14%に及ぶ76,100 tとなっており、和歌山県、静岡県に次いで第3位であり、みかんの生産が全国47都道府県の中でも有数の県となっている⁽¹⁾。しかし、温州みかんを含めかんきつ類の加工の際には果皮などは廃棄されてしまうため、当然、排気量も増えてしまう。広島県工業技術センターによると、かんきつ類果実の果皮の占める割合は、温州みかんでは約25%、夏みかんでは約38%であるといわれており、果汁や缶詰などの加工によって排出される果皮や搾汁粕は莫大な量になる⁽²⁾。そのため、この廃棄されてしまうみかんの果皮の利用方法として、アメリカ

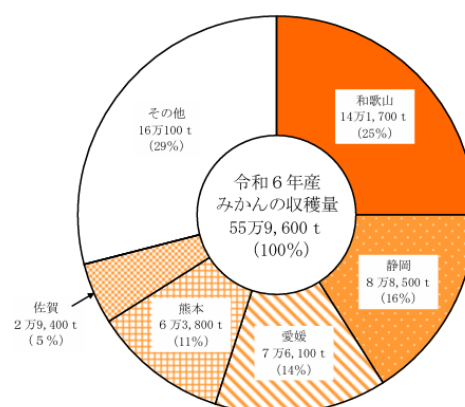


図1 みかんの都道府県別収穫量⁽¹⁾

などではオレンジやグレープフルーツから精油やナリンジン、ペクチンなどの成分を抽出するのが盛んであったり、日本では乾燥させて家畜の飼料や肥料としての利用をするものがあったりするが、今回、私たちがこの課題の解決方法として目を付けたのは、みかんの繊維からセルロースを抽出し、銅アンモニアレーヨン(キュプラ)という別の繊維を合成する方法である。宇和島東高校では、みかん果皮ではないが、摘果みかんという栽培の途中でより品質の高いみかんをつくるために摘果されてしまう未成熟なみかんを有効利用するための研究が、2016年に榎らの研究を皮切りに行われてきた。2019年には石村らが摘果みかん果皮からセルロースを単離し、銅アンモニアレーヨンの合成に成功した。しかし、すべての工程に6時間以上の反応時間を要しており、特に長い工程であるホロセルロース処理という工程では12時間反応させているものもある。そのため、私たちは加熱する温度、または、反応物の濃度を上げることで反応時間を短縮したり、後の工程によって省略したりできる工程があるのではないかと考え、本研究を行った。

2 仮説

後述の「3 研究の方法(1)みかん果皮からセルロースの取り出しにおいて、ウォーターバス(図2)を用い、①蒸留水で6時間湯煎、②2%水酸化ナトリウム水溶液で6時間湯煎するという操作がある。②の水酸化ナトリウム水溶液で湯煎するという操作は化学的に不純物を除去するために確かに必要だと考えた。しかし、①蒸留水での湯煎は、2%水酸化ナトリウム水溶液にも水分が含まれるため、②の行程を行うだけで、①と②の行程を行ったときと同等に、不純物が除去できるのではないかと考える。



図2 ウォーターバス

3 研究の方法

私たちが参考にした実験方法(3)は以下の通りである。

- (1) みかん果皮からのセルロースの取り出し
水溶性の不純物を除去するために、みかん果皮全体が蒸留水に浸るまで蒸留水を加えた後、80℃の蒸留水で6時間果皮を湯煎する。2%のナトリウム水溶液をみかん果皮全体が水酸化ナトリウム水溶液に浸るまで水酸化ナトリウム水溶液を加え、さらにビーカーを80℃のお湯に浸して湯煎した状態で6時間処理する。得られた固体成分を吸引ろ過装置(図4)を用いて分離した後、ろ過したみかん果皮を図3のように乾燥させて、粉碎機を用いてなるべくダマが出来ないように念入りに何度も細かく粉末にした。このときの乾燥時間をおよそ一日ほどと十分に取った。

- (2) ホロセルロース処理

操作(1)で得られたみかん果皮の粉末1gに対して、無水酢酸0.5mL、蒸留水10mL、亜塩素酸ナトリウム1gを丸底フラスコに加える。図5に示されたマントルヒーターやリービッヒ冷却器を組み合わせた装置を用いて、70～80℃に維持した状態で12時間加熱し、反応させる。なお、このときに発生する塩素を気体誘導管で水槽へ導き、水に溶かすことで、塩素の拡散を防いだ。得られた固体を操作(1)と同様におよそ一日ほど乾燥させ、粉碎機を用いて粉末化させる。

- (3) 銅アンモニアレーヨンの合成

0.75gの水酸化銅(Ⅱ)と6mLのアンモニア水からシュヴァイツァー試薬を合成し準備する。操作(2)で得られたみかん果皮の粉末をシュヴァイツァー試薬に加えて一気に入れすぎないように注意しながら徐々に少しずつ加えて混合する。得られた粘性のある液体をザルで濾した後、袋に入れ、ピンセットで引き出すことで繊維型に成形する。

- (1)のみかん繊維からのセルロースの取り出しの際に、60℃の蒸留水による湯煎の工程を飛ばし、その代わりに2%の水酸化ナトリウム水溶液に常温で一週間ほど漬けこんだものでも銅アンモニアレーヨンができるのか検証する。

ホロセルロース処理が終わった段階で、コンゴレッドというセルロースを判別することができる試薬を用いて染色の有無を見ることで、現段階でセルロースがきちんと抽出することが



図3 乾燥させたみかん外果皮



図4 吸引ろ過装置

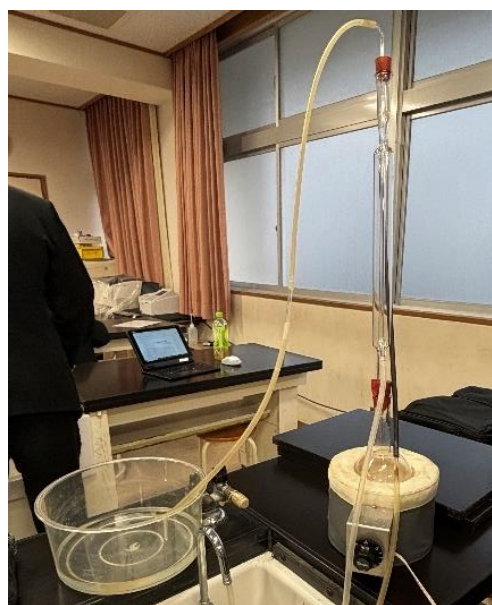


図5 ホロセルロース処理の装置

できているのかを検証する。

その後、セルロースを銅アンモニアレーヨンとして繊維状に成形する。

4 結果と考察

図6に見られるように、コンゴーレッドによる染色が見られることから、コンゴーレッドを用いた検証では、ホロセルロース処理を行った繊維の段階においては、少量であるもののセルロースが出来ていることが分かった。(3)しかし、銅アンモニアレーヨンでは繊維がシュヴァイツァー試薬にあまりとけず、繊維がほとんどできなかった上、ピンセットで押し出して形を作ることができずぼろぼろと崩れてしまった。放置しておくとも最終的には、図6に示されているように、シュヴァイツァー試薬の中にうまく銅アンモニアレーヨンに合成できなかった物質が白い霧のように存在する状態になった。

コンゴーレッドを用いた検証から、ホロセルロース処理の段階では、工程を一つ飛ばしても問題なく操作を進行することができると考えられる。しかしながら、シュヴァイツァー試薬による合成では、うまく繊維を得ることができず、シュヴァイツァー試薬の中でほとんど液体のように拡散してしまった。

先行研究にみられるような糸状の繊維(3)が得られなかった理由として

- ・シュヴァイツァー試薬に問題があった
 - ・試料のセルロース含有量が著しく低かった
- 以上の2点が考えられる。

5 まとめと今後の課題

(1) まとめと展望

水酸化ナトリウムによる処理の工程で湯煎を行わなくてもホロセルロース処理の段階までは問題なく操作を進めることができるということが分かった。しかしながら、銅アンモニアレーヨンとして成形する際には、失敗してしまったため、先行研究に示されているような本来の製法で抽出したセルロースと比較する必要がある。

(2) シュヴァイツァー試薬について

シュヴァイツァー試薬を作る際に必要となる水酸化銅(Ⅱ)が、校内にあるものはすべて劣化して使用できる状態ではなかったため、硫酸銅(Ⅱ)水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を1:1の比率で混合することで水酸化銅(Ⅱ)



図6 コンゴーレッド染色の結果



図7 銅アンモニアレーヨン合成の結果



図8 銅アンモニアレーヨン合成の様子

の沈殿を入手し、それをシュヴァイツァー試薬の作成に用いた。すなわち、自らの操作で水酸化銅（Ⅱ）を得たため、純度が低くなっていたと考えることができ、銅アンモニアレーヨンの成形の失敗がこの操作による誤差に起因した可能性もある。そのため、もう一度、化学メーカーから販売されているような純度の高い水酸化銅（Ⅱ）を用いて作成したシュヴァイツァー試薬で銅アンモニアレーヨンを合成、そしてそれを成形できるのかを再度検証する必要がある。

参考文献

- (1) 農林水産省(2025)「作物統計調査 令和6年産のみかんの結果樹面積、収穫量及び出荷量」, 農林水産統計, https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/pdf/syukaku_mikan_24.pdf
- (2) 広島県工業技術センター(2025/2/7)「かんきつ類果皮の利用」
<https://www.pref.hiroshima.lg.jp/soshiki/26/foodfaq3-1.html>
- (3) 山本祐希, 大森野々花, 上甲実咲, 藤本明香里, 2024, 「Renewal Fiber from Thinning Mandarin ~ 摘果みかん由来再生繊維の強度アップを目指して~」, 『SSH 生徒課題研究論文集』愛媛県立宇和島東高等学校 <https://uwajimahigashi-h.esnet.ed.jp/file/9970>

謝辞

宇和島市内でミカン農家を営む中谷家・船田家の皆様には、本研究で研究材料として使用する多量のミカン外果皮並びに内果皮を含むミカン果実を無償で提供いただきました。また、本校在籍化学教員の吉良春英先生には、本研究の各所で、試料を細かくするために必要な粉碎機を貸与していただきました。この場を借りて心より感謝申し上げます。