

摘果みかん果皮を原料とした銅アンモニアレーヨンの作成

1年3組 石村 知規 1年3組 小川 翼 1年3組 河野 太輔
1年4組 松浦 永和 1年4組 菊池 耕史
指導者 高橋 寛

1 課題設定の理由

私たちは地域資源である柑橘類を題材とした研究を進めたいと考えていた。本校では、榎ら(2016)が摘果みかんなどの柑橘類の果皮を利用してグルコースを得る手法などを研究していたが⁽¹⁾、糖類の存在確認や定量等の課題が多く、違うアプローチを検討する必要があった。また、愛媛県の学習資料である「探究」によると、愛媛県産業技術研究所紙産業技術センターにおいて、柑橘類の残渣からセルロースナノファイバーを合成したという記述があった⁽²⁾。さらに、「サイエンスビュー化学総合資料」には、セルロースを原料とした再生繊維である銅アンモニアレーヨンについて紹介されており⁽³⁾、私たちはこれらの手法を組み合わせることで摘果みかんの皮から再生繊維を作ることができるのではないかと考え、研究を進めることにした。

2 仮説

摘果ミカンの皮から再生繊維（銅アンモニアレーヨン）を作ることができる。

3 実験の方法

(1) ミカン果皮からのセルロースの取り出し

秀野ら(2013)の論文⁽⁴⁾を参考に、摘果みかんの果皮に対して以下の処理を行った。まず、水溶性の物質を取り除くために蒸留水を用いて80℃、6時間処理した。次に、セルロースの周囲にある物質を除去するために2%水酸化ナトリウム(和光一級)水溶液で80℃、6時間処理した。最後に、得られた固形成分をろ過し、乾燥後乳鉢ですり潰した。ただし、参考文献にあったグラインダー磨砕処理、ホロセルロース処理、ペクチナーゼ処理は行えなかった。

(2) 銅アンモニアレーヨンの作成

得られたセルロース粉末及び比較材料として市販のセルロース粉末(ナカライテスク)を使用した。まず、1.0gの水酸化銅(II)(硫酸銅(II)(和光一級)から調整)に10mLの濃アンモニア水(国産化学、国産1級)を加えシュヴァイツァー試薬を準備した。さらに、セルロース粉末をシュヴァイツァー試薬に加えて混合することで粘性のある液体を得た。ただし、使用した粉末の量は、参考とした手法ではセルロース粉末0.20gに対しシュヴァイツァー試薬10mLであったが、果皮から得られた粉末では十分な粘性が得られなかったため、適時粉末の量を調節して実験を行った。最後に得られた粘性のある液体を注射器にとり、2mol/L硫酸(和光一級より調整)中に押し出し繊維状に成型した。得られた繊維状の成型体を乾燥させた。

4 結果及び考察

(1) 摘果みかん果皮からのセルロースの取り出し

秀野らの先行文献では、水酸化ナトリウム水溶液での処理時間は3時間であったが、試行実験において摘果みかん果皮の緑色の粒がたくさん残り、粉末化が困難であったため、処理時間を6時間に増やした。この理由は、秀野らの行っていたグラインダー磨砕処理、ホロセルロース処理、ペクチナーゼ処理などが行えなかったことによると考えている。

図1は、6時間処理したのちに得られた粉末

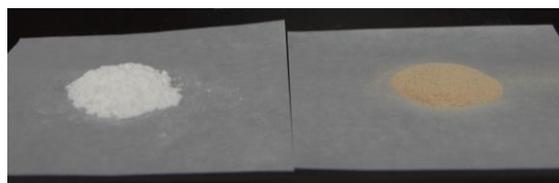


図1 使用したセルロース
左：薬品、右：得られた粉末

の写真である。市販のセルロース粉末（白色）と比べて茶色がかった色をしていた。3時間処理した場合にあった緑色の粒はなくなったものの、純粋なセルロースが得られたわけではなく、まだ未分解の成分が残っていると考えられる。

(2) 銅アンモニアレーヨンの作成

シュヴァイツァー試薬に薬品のセルロース、得られた粉末、どちらを溶かしても共通して吸熱反応が起こったことから、得られた粉末にセルロースが含まれていると考えられた。ただ、当初のセルロース/シュヴァイツァー試薬比では得られた粉末を用いると乾燥後に形状が保てなかったため、粉末の量を2.5倍程度まで増やして調節した。

図2は、得られた粉末の量を2.5倍の0.5gとしたときに作成したレーヨンの写真である。(a)に示すように硫酸中に注射器で押し出し成型を行ったところ、カップラーメンの麺のような見た目の固体が得られた。(b)(c)に示すようにろ過させたところ、黄緑色の繊維状の生成物が得られた。このことから、銅アンモニアレーヨン法により摘果みかんの果皮から再生繊維のような物体を得ることができることが明らかになった。また、(d)に示すように、得られた繊維状の生成物を乾燥させるとさらに細い繊維状になったが、しなやかさ・強度が足りず力を加えただけで簡単にちぎれてしまった。これは、薬品のセルロースを用いた場合とは大きな違いだった。

摘果みかんから得られた成型体にしなやかさ・強度が不足した理由は、摘果みかん果皮の水酸化ナトリウム水溶液による処理時間を6時間に増やしたもののまだ余分な物質が残ってしまっていたためと考えている。先ほども述べたように、私たちは参考文献にあった処理であるホロセルロース処理などを行っていない。そのため不純物が残りその影響でしなやかさ・強度が不足してしまったのではないかと考えている。

4 まとめと今後の課題

摘果みかんの果皮より繊維状の成型体を得ることを見出した。しかし、純粋なセルロースから成型したものに比べ、繊維としてのしなやかさ・強度が圧倒的に不足していた。先行文献にあった処理などを行うことで、より強度の高い繊維を得ることに挑戦し、可能であれば商品化したい。

また、本研究で行った処理により、不純物が含まれているもののセルロースが得られたと考えられることから、摘果みかん果皮からグルコースを得る研究等に応用可能ではないかと考える。

参考文献

- (1) 榎竜盛、岡森積至、川上夢叶、山本雅隆「摘果みかんを生分解性プラスチックへ～セルロースをATTACK!～」、『平成28年度SSH生徒課題研究論文集』愛媛県立宇和島東高等学校 p91
- (2) 2019年度版理科学習試料「探究」、愛媛県高等学校教育研究会、表紙写真の解説
- (3) 『サイエンスビュー化学総合資料四訂版』（実教出版）p283
- (4) 秀野晃大、阿部健太郎、川崎文人、矢野浩之「蜜柑搾汁残渣を原料にしたセルロースナノファイバー製造及び、その特性」、*The Japan Institute of Energy*, 2013

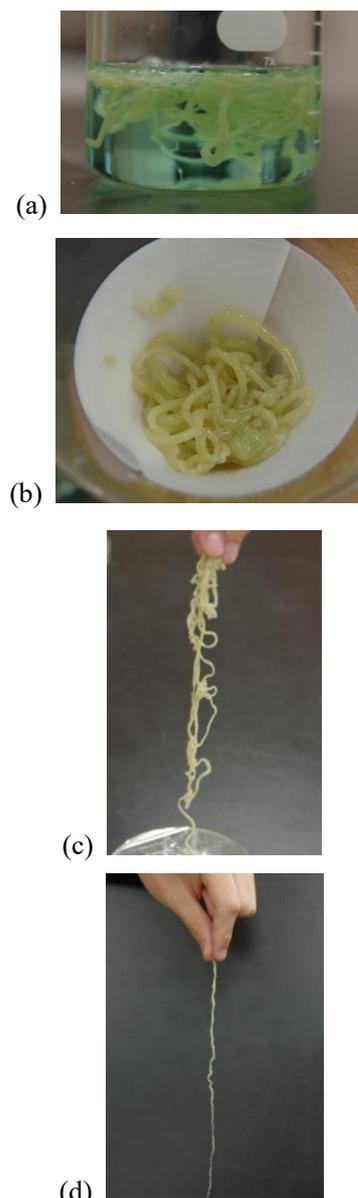


図2 摘果みかんから得られたレーヨン

- (a) 硫酸中に押し出したとき
(b) ろ過したとき
(c) ろ過後 (d) 乾燥後