

# 摘果みかん果皮を原料とする繊維合成

2年4組 石村 知規 2年3組 小川 翼  
2年3組 河野 太輔 2年3組 松浦 永和  
指導者 高橋 寛

## 1 課題設定の理由

昨年度、私たちは愛媛県南予地域の地域資源である柑橘類を題材とした研究をしたいと考え、秀野ら(2013)の蜜柑搾汁残渣を原料にセルロースナノファイバーが作れるという論文を参考にして、**図1**に示すような摘果みかん果皮から繊維状の成型体が得られることを見出した<sup>[1][2]</sup>。しかし、純粋な薬品のセルロースから成型した繊維と摘果みかん果皮から成型した繊維とを比較したところ、摘果みかん果皮から成型したものは茶色に着色しており、すぐに千切れてしまった。つまり、繊維としてのしなやかさ・強度が圧倒的に不足していた。これは、参考とした秀野らの文献におけるグラインダー摩砕処理、ペクチナーゼ処理、ホロセルロース処理などを、機材や薬品の都合により行えなかったことが原因だと考えた。そこで私たちは、昨年度の研究から得られたこの課題を解決するために、特に植物の細胞壁に存在するリグニンを取り除くためのホロセルロース処理に着目して研究を行った。



図1 摘果みかん（冷凍）

## 2 仮説

前回行えなかったホロセルロース処理を行い、繊維を作る際に邪魔となるリグニンをさらに取り除くことで、薬品のセルロースから作った繊維と同等の白色かつ強度のある繊維を作ることができる。

## 3 実験の方法

### (1) みかん果皮からのセルロースの取り出し

昨年度と同様に、秀野ら(2013)の論文を参考にして摘果みかんの果皮に対して以下の処理を行った。また、以降の実験を含め、処理前後の重量を測定し、最終的に摘果みかんの果皮から繊維がどれぐらいの量得られるかについても検討した。

ア 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。

イ セルロースの周囲にある物質を除去するために2%水酸化ナトリウム水溶液で 80℃、6時間処理した。

ウ 得られた固形成分をろ過し、乾燥後乳鉢ですり潰し、粉末化した。

### (2) ホロセルロース処理

福渡ら(1958)の論文<sup>[3]</sup>を参考に、昨年度準備できていなかった亜塩素酸ナトリウム  $\text{NaClO}_2$  およびマントルヒーターを用いて、リグニン等を除くためのホロセルロース処理を以下の手順により実施した。

ア 得られた粉末 1.0 g、亜塩素酸ナトリウム 1.0 g、酢酸 0.5 mL、蒸留水 10 mL を丸底フラスコに加えた。

イ マントルヒーターを用いて 70~80℃で 12 時間加熱した (図



図2 ホロセルロース処理の様子

2)。

ウ 処理した液体をろ過し、乾燥させた。

参考にした福渡らの論文によると、亜塩素酸ナトリウムは試料の40% (0.4g) を最初に加えて、その後1時間おきに亜塩素酸ナトリウム同量と氷酢酸2.0 ccを繰り返し加えていたが、本研究では授業時間の都合で継続して加えることが困難だったため、始めから亜塩素酸ナトリウムを全量加える形で行った。

### (3) 銅アンモニアレーヨンの作成

昨年度行った実験で用いたセルロース粉末を(2)で作成したホロセルロース処理を行った粉末に変えて、銅アンモニアレーヨンを作成した。

ア 1.0 gの水酸化銅(II)に10 mLの濃アンモニア水を加え、シュヴァイツァー試薬を準備した。

イ (2)で摘果みかんから得られた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、使用したセルロースの量は、昨年度の研究を参考に、セルロース粉末2.5 gに対しシュヴァイツァー試薬10 mLにして作成した。

ウ 得られた粘性のある液体を注射器にとり、2 mol/Lの硫酸中に押し出し、繊維状に成型した(図3)。

エ 得られた繊維状の成型体を乾燥させた。

最終的に、得られた繊維を昨年度のものと比較した。

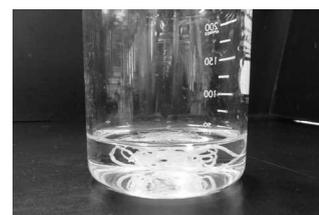


図3 再生後の繊維

## 4 結果及び考察

### (1) 質量の変化

各処理における質量の変化を表1にまとめた。摘果みかんから果皮は37%得ることができた。水酸化ナトリウム処理では、果皮1.0 gから0.12 gの茶色い粉末(固体)が得られた。ホロセルロース処理では、水酸化ナトリウム処理後の粉末1.00 gから0.91 gの粉末が得られた。したがって、摘果みかん全体からホロセルロース処理後の粉末はおよそ3.8%の収率で得られると考えられる。

表1 前工程からの質量の変化率及び収率

	摘果みかん	果皮	温水・NaOH処理	ホロセルロース処理(NaClO <sub>2</sub> )	繊維化
前工程からの質量変化率	—	37%	12%	91%	測定不能
本体からの収率	100%	37%	4.2%	3.8%	—
果皮からの収率	—	100%	12%	10.9%	—

また、シュヴァイツァー試薬を用いた繊維化の収率については、図4のようにビーカー壁面に付着したセルロースの銅アンモニア溶液が多く、測定できなかった。私たちは、根拠はないが10~20%くらいはセルロースの粉末が得られると考えていたため、想定よりも少ないという結果となり残念だった。この3.8%という結果は、実の部分にある水分が摘果みかんの重量の多くを占めているからだと考え



図4 ビーカー壁面に付着した再生用溶液

ており、計算上は果皮だけからであれば約 10 %程度は粉末を得ることができる。

## (2) ホロセルロース処理

図 5 に示すように、昨年度のホロセルロース処理を行っていない粉末と比べて、今年度のホロセルロース処理を行った粉末の見目は白くなり、薬品のセルロースと同じくらいであるように見えた。また、ホロセルロース処理前後で、粉末の質量が 91 %に減少した。これら

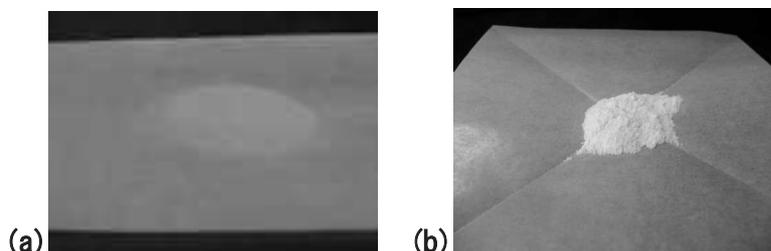


図 5 亜塩素酸ナトリウムによるホロセルロース処理前後の粉末の様子  
(a)ホロセルロース処理前、(b)ホロセルロース処理後

のことから、NaOH 処理だけでは取り除けなかったリグニンなどの不純物がホロセルロース処理によって取り除かれたと考えられる。しかし、何度かホロセルロース処理を行ったところ、ホロセルロース処理を行っても少し茶色がかった粉末が得られることがあった。この理由は、参考文献では初期だけでなく途中で亜塩素酸ナトリウムを加えていたが、本研究では初期に投入しただけで済ませてしまったことが原因と考えている。その結果、初期に投入した亜塩素酸ナトリウムがリグニンを分解する前になくなってしまったのではないだろうか。それを踏まえると、亜塩素酸ナトリウムを文献の通りに追加投入すれば安定して白色の粉末を得ることができると考えている。



図 6 ホロセルロース処理を行った粉末から得られた繊維

## (3) 銅アンモニアレーヨンの作成

ホロセルロース処理によって得られたセルロースが分解されたり、取り除かれたりしていないことを確かめるため、昨年度同様、シュヴァイツァー試薬に得られた粉末を溶かした。その結果、薬品セルロースを溶かしたものと同じように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る。

図 6 は、ホロセルロース処理を行った粉末から得られた繊維である。昨年度作成したホロセルロース処理なしの繊維は茶色で弾性があまり無く、強度も 0.3 mm のシャーペンの芯のように少し触っただけで折れるほどだったが、薬品のセルロースから得られた繊維とほぼ同等の白色かつ弾性のある繊維が作れることを確認できた。

白色化とある程度の強度が得られた理由として、ホロセルロース処理によりリグニンなどの不純物が除去され、より純粋なセルロースに近くなったためと考えている。したがって、ホロセルロース処理を行うことによって、昨年度作成した銅アンモニアレーヨンよりさらに強度のある繊維を摘果



(a)ホロセルロース処理なし  
(NaOH 処理のみ)



(b)ホロセルロース処理あり

図 7 繊維の比較

みかんから作成することが出来ると分かった。

図7は、強度評価を目的にまっすぐな形状にしようと作成した繊維であり、ホロセルロース処理の有無による繊維の比較である。注射器から硫酸中に押し出した繊維を乾燥させる方法が良くなかったためか、縮れた繊維が得られてしまった。強度測定のためにはある程度まっすぐな状態の繊維を得ることが必要だと考えており、化学実験辞典を参考にして、吊るすような形や、引っ張りを与える形で乾燥させるなど、その方法を検討している<sup>[4]</sup>。

また、(2)で述べたホロセルロース処理をしたにもかかわらずやや茶色で得られた粉末を繊維化すると、繊維も茶色で、強度も弱いものが得られた。したがって、ホロセルロース処理の成否が強度のある繊維を得るうえで重要であると考えられる。

## 5 まとめと今後の課題

昨年度行うことの出来なかった処理の中で最も不純物を取り除けると考えたホロセルロース処理を実施した。その結果、昨年度よりも白色かつ強度があり、薬品のセルロースから作成した繊維とほぼ同等と思える繊維を作成することに成功した。しかし、ホロセルロース処理の成否には課題があり、参考とした論文の通りに一定時間ごとに亜塩素酸ナトリウムを追加するという形で実施する必要があると考えている。

また、作成した繊維の強度測定や比較方法を確立・実施することが出来なかった。これについては、まず繊維を一定の太さで作ったり、まっすぐな形状で作ったりする必要があると考えている。強度測定方法については、繊維の評価において一般的な引張強度の測定を考えている。

ホロセルロース処理を安定して行うことと、強度や弾性の評価を行った上で、最終的な商品化を目指したい。また、セルロースが得られていると考えられることから、今回の手法から得られた粉末をもとに、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。

この研究が進むことで、愛媛県南予地域の地域資源であるみかんを栽培するうえで必ず発生する摘果みかんを付加価値のある製品にすることができれば地域への貢献につながるため、今ある課題を解決できるように取り組みたい。

## 謝辞

今回の実験に使った摘果みかんを提供していただいた愛媛県宇和島市吉田町のみかん農家の本田さんに、この場を借りてお礼申し上げます。

## 6 参考文献

- [1] 石村知規、小川翼、菊池耕史、河野太輔、松浦永和「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」、『令和元年度 SSH 生徒課題研究論文集』愛媛県立宇和島東高等学校 p15
- [2] 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
- [3] 福渡七郎、谷口清、1958「塩素化による脱リグニンの際の成分抽出について」、島根農科大学研究報告
- [4] 赤堀四郎、木村健二郎、1973、化学実験事典、講談社 p643