

みかん果皮の応用による再生繊維の簡易製法

2年4組 芝 晃司 2年4組 西田 将輝 2年4組 吉本 昂生
2年4組 松浦 悠 2年3組 和田 源太
指導者 藤田 恭兵

1 課題設定の理由

昨年度より愛媛県の特産品である柑橘類を用いたナノセルロースファイバーの作成に取り組んできた。これにより、摘果みかんや搾汁ごみの再利用につながると考えた。しかし、現段階では製品にするためには蒸留水処理やアルカリ処理の時間が長いなどの問題が多く見受けられた。本研究では蒸留水処理や植物の細胞壁に存在するリグニンを取り除くためのアルカリ処理の長さの是非について研究を行った。

2 仮説

昨年の研究においてみかんの摘果果皮を2%水酸化ナトリウム水溶液で80°C、6時間処理でアルカリ処理をした結果、ナノセルロースファイバーが生成された。しかしながら、安定に生産することができなくなったことから、蒸留水処理やアルカリ処理の間に不純物を除去すると同時にセルロースが除去されていると考えた。そこで蒸留水処理やアルカリ処理にかかる時間を減らすことで果皮中のセルロースを残すことを目的として行った。

3 実験・研究の方法

(1) みかん果皮からのセルロースの取り出し

昨年と同様に、秀野ら(2013)の論文を参考にしてみかん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、果皮の質量、生成された粉末の質量を測定し、最終的にみかんの果皮からどれほどの割合の粉末が得られるかについて検討した。

ア 水溶性の物質を取り除くため蒸留水を用いて80°Cで時間設定を変えて処理した。

イ 2%水酸化ナトリウム水溶液 80°Cで時間設定を変えて処理した。

ウ 得られた固形成分をろ過し、乾燥後乳鉢ですり潰し、茶こしを使って粉末と固体を分離した。

(2) 脱リグニン処理 ※この処理は必要に応じて行っている。

ア 得られた粉末 1.0g、次亜塩素酸ナトリウム 1.0g、酢酸 0, 5ml、蒸留水 10ml 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°Cで1時間加熱した。本実験において昨年の実験の12時間の脱リグニン処理を1時間のホロセルロース処理に変更した。

ウ 処理した液体をろ過し得られた固形物質を乾燥させ、粉末化した。

(3) 銅アンモニアレーヨンの作成

ア 1.0gの硫酸銅(II)に4mlの2mol/L NaOH水溶液と10mlの濃NH₃水を加え、シュヴァイツァー試薬を準備した。

イ 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。



図1 作製した銅アンモニアレーヨン

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

エ 得られた繊維状の成型体を乾燥させた。

4 結果と考察

(1) 質量の変化

処理時間とみかん果皮から粉末にかけての質量変換率を表1にまとめた。昨年はみかん一個あたりで実験を行っていたが、本実験では1回の粉末生成に4個のみかんを用いた。

表1 みかん果皮から得られる粉末の変換率

処理時間 (h) (蒸留水処理×アルカリ処理)	みかん4個の果皮の質量 (g)	果皮から粉末への変換率 (%)
0 × 6	73.49	21.2
6 × 1	81.95	16.5
6 × 6	53.57	15.4

表1より、収率として約15%がみかん果皮に含まれるセルロースの量のため、不純物を取り除けている判断した。よって蒸留水処理やアルカリ処理を短縮したとしても昨年度とあまり変わらないと考えられる。

蒸留水処理、アルカリ処理後の果皮は茶色がかっていた。また、粉末の色はアルカリ処理にかける時間が長ければ長いほど茶色の濃い粉末が得られた。水溶液処理では果皮に含まれている水溶性の物質だけが溶け出したと推察できる。さらにアルカリ処理することでリグニン除去をさらにすることで柑橘類に含まれるカロテノイド色素などが溶け出さず濃縮されたことで色の濃い粉末が得られたのではないかと考えられる。



図2 粉末化したみかん果皮
左：蒸留水処理＋アルカリ処理
右：アルカリ処理

(2) ホロセルロース処理（脱リグニン処理）

ホロセルロース処理後、粉末は茶色から白色に変化した(図3)ホロセルロース処理を行うことで、カロテノイド色素などが除去され、粉末が白色になったと考えられる。ただし、短時間でのみ行ったためリグニン除去までの効果は定かではない、しかし多くの文献より長時間行うことによって除去することは可能だと考えられる。



図3 ホロセルロース処理後の粉末

(3) 銅アンモニアレーヨンの作成

ア 脱リグニン処理なしの場合の繊維

茶色い粉末であったため、茶色がかった繊維が作られた。

表2 処理時間と作製した繊維の関係

処理時間 (h)	見た目・手触り
6×6(昨年の論文)	3×3よりは少し長い、ボロボロ
0×6	1本鎖になったが、ボロボロ
6×1	持つことのできる一本鎖

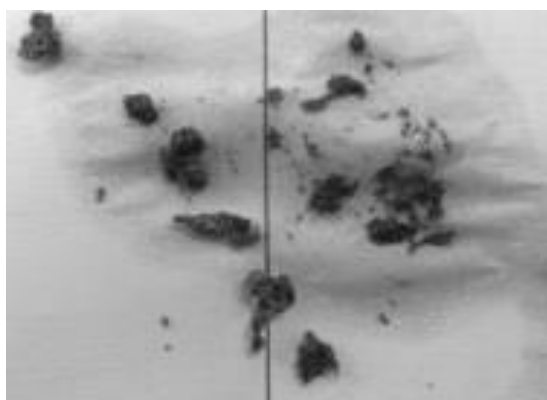


図4 蒸留水処理(6h)とアルカリ処理(6h)



図5 蒸留水処理(0h)とアルカリ処理(6h)

蒸留水処理(6h)とアルカリ処理(6h)ボロボロになった。加熱時間が長引くことにより、蒸留水処理を行わず、アルカリ処理(6h) (図5)を行うことで加熱の時間の調整とリグニン除去を行った。1本鎖になったがボロボロであった。1本鎖になった理由としてアルカリ処理によってかなりのリグニンが除去できたと考えられる。しかし、ボロボロの原因は水溶性の物質があまり除去されず、残っていたことが要因だと考えられる。加熱時間としては両方で約六時間が最適であるのではと考えた。蒸留水処理(6h)やアルカリ処理(1h)で行うと、ピンセットで持つことができるほどの強度の繊維が得られた。



図6 蒸留水処理(6h)とアルカリ処理(1h)

蒸留水処理によって水溶性のガラクトースなどの不純物を取り除くことで前回の操作の改善を行ったことで、水溶性の物質が取り除かれたと考えられる。アルカリ処理は1時間にすることで加熱時間を調整した。また、最低限のアルカリ処理でリグニンを除去することができたのは水溶性の物質を除去したことにより、リグニンが除去されやすかったのではないかと考えられる。

イ 脱リグニン処理ありの場合の繊維

本実験で0×6の処理によって生成された粉末に1時間ホロセルロース処理をすることによって繊維は生成されなかった。ホロセルロース処理後粉末化をする際に、粘り気があったことやシュヴァイツァー試薬との反応で吸熱反応が見られなかったことからホロセルロース処理がうまくできていなかったといえる。またこのことを踏まえて脱リグニン処理に一定の時間を要することは間違いなく、脱リグニン処理の簡易化は難しいことが推測される。また粉末が茶褐色から白色になった理由は、塩素による脱色反応が起こり白色の粉末になったことが考えられる。

5 まとめと今後の課題

結果より簡易化に向けてアルカリ処理と蒸留水処理の処理時間のバランスを図ることが重要であると分かった。蒸留水処理が水溶性の物質であるガラクトース等を除くのがリグニンを除去することに必要であることが分かった。さらに、アルカリ処理する場合は加熱時間を調整する必要がある。ホロセルロース処理は粉末を白くするためには、必要性がある。

今後の課題として、アルカリ処理の時間を調整する必要があるまた、アルカリ処理の温度について検討する。加熱することによって、セルロースが変性セルロースになるため、変性セルロースを生成させない温度設定にする必要がある。一本鎖の強度になる繊維を生成させるために、シュヴァイツァー試薬にセルロースをよく溶かす必要があるので溶けにくいので、溶けやすくする必要がある。一本鎖の繊維が安定的に生産できるようになった場合強度測定をする必要がある。

6 参考文献

- [1] 石村知規、小川翼、菊池耕史、河野太輔、松浦永研「摘果みかん果皮を原料とする繊維合成」『令和二年度 SSH 生徒課題研究論文集』愛媛県立宇和島東高等学校 p 133
- [2] 山下泰範 深沢和三 石田茂雄 「亜塩素酸脱リグニン処理の材の組織化学的研究」
- [3] 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と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