

## 柑橘果皮を原料とした新規高機能素材の開発

横山 直人\*<sup>1</sup>, 新居 佳孝,\*<sup>1</sup> 鎌倉 駿\*<sup>2</sup>

## 抄 録

柑橘果皮のさらなる有効利用のため、柑橘果皮からセルロースファイバー (CF) シートを調製し、その特性を評価した。同じ前処理、解繊条件でもスダチ及びユズ CF の表面構造は異なっていたことから、同じ柑橘類果皮でも、種類によって解繊のしやすさが異なることが示唆された。CF シートの引張強度は約 40~60MPa であり、ミカン果皮由来 CNF シートよりも低い値であり、CF シートの引張強度を向上させるためには、均一にナノレベルまで解繊することが重要であると考えられた。熱重量分析の結果、CF シートは、蜜柑果皮由来 CNF と同様の DTG ピークが得られたことから、部分的にしか解繊されていない CF でも、CNF と同程度の耐熱性があることが示唆された。

## 1 はじめに

スダチは徳島県で年間約 4,000~5,000 トン収穫されており、その約半分は搾汁され様々な製品として販売されている。しかし、柑橘果皮の搾汁残渣は大半が堆肥化されるに留まっており、さらなる有効利用が求められている。そこで、柑橘果皮 (スダチ、ユズ) を原料としたセルロース系の材料を調製し、その特性を評価した。柑橘果皮の高付加価値化を図り、新素材関連企業、食品関連企業の新製品開発に貢献することを目指す。

## 2 実験方法

## 2・1 前処理及びシートの作製

スダチ果皮を乾燥後、ミキサーで粉碎し、これを原料とした。非セルロース成分を取り除く前処理方法としてアルカリ熱水処理 (2%NaOHaq, 80 °C, 3 h) もしくは、酸熱水処理 (0.18wt%HCl, 120 °C, 2 h) を行い、蒸留水で洗浄後、グラインダー (増幸産業 (株) スーパーマスコロイダー MKZA6-5susLDR) で解繊、減圧濾過を行い、乾燥させることで CF シートを得た。グラインダーの回転数や処理回数を変更し、異なる表面構造の CF シートを作製した。また、ユズ果皮も同様の手順により CF シートを作製した (表 1)。

## 2・2 走査電子顕微鏡 (SEM) による観察

作製した CF シートは繊維が凝集しており、SEM による観察が困難であったため、以下の操作を行った。解繊処理後の CF 懸濁液を t-ブチルアルコールで

溶媒置換後、凍結乾燥を行うことで、繊維の凝集が抑制された CF を得た。得られた CF は SEM ((株) 日立製作所 S-4300) により観察を行った。

## 2・3 CF シートの引張試験

試験片 (厚さ:約 0.1 mm, 幅:6 mm, 長さ:30 mm) を作製し、引張速度:3 mm/min で最大引張応力を測定した。測定は万能試験機 (インストロンジャパンカンパニーリミテッド 5985 型) を用いた。

## 2・4 CF シートの熱分析

約 5 mg の CF シートをアルミパンに量りとり、窒素雰囲気下で熱重量分析を行った。昇温速度 10 °C/min で室温から 550 °Cまで昇温した。測定は、熱分析システム (ティー・エイ・インストルメント・ジャパン(株) SDT Q600) を用いた。

表 1 CF シート

試料名	原料	前処理	解繊条件
SAL500-1	スダチ	アルカリ	500 rpm, 1 回
SAC500-1	スダチ	酸	500 rpm, 1 回
SAL800-2	スダチ	アルカリ	800 rpm, 2 回
YAL500-1	ユズ	アルカリ	500 rpm, 1 回

## 3 結果と考察

## 3・1 CF シートの表面構造

同じ前処理、解繊条件でもスダチ及びユズ CF シートの表面構造には違いがみられた (図 1)。このことから同じ香酸柑橘果皮でも、種類によって解繊のし

\*1 食品・応用生物担当, \*2 企画総務担当

やすさが異なることが示唆された。500 rpm, 1 回処理では部分的に数  $\mu\text{m}$  程度まで解繊されており, 800 rpm, 2 回処理では部分的に数十 nm まで解繊されていた。回転数, 処理回数の増加に伴い解繊が進んでいることが確認された。

### 3・2 CF シートの引張強度

作製した CF シートの引張強度は, 約 40~60 MPa であり (図 2), 既に報告されているミカン CNF<sup>1)</sup> と比べると低い値であった。このことから, CF シートの引張強度を上昇させるには, 均一にナノレベルまで解繊することが重要であると考えられた。

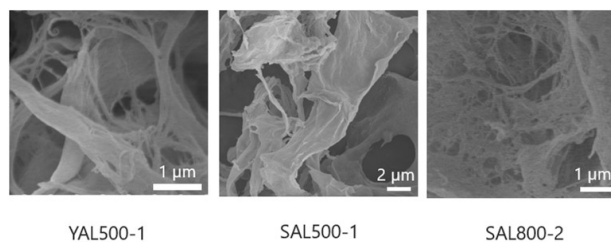
### 3・3 CF シートの耐熱性

作製した CF シート (SAL500-1) の熱重量分析結果を図 3 に示した。TG 曲線は重量の変化を表しており, DTG 曲線は TG の微分で, 温度による重量の変化率を示している。一つ目の DTG ピークは 260  $^{\circ}\text{C}$  付近, 二つ目の DTG ピークは 340  $^{\circ}\text{C}$  付近に見られた。これは既に報告されているミカン CNF と同様の DTG ピークであった<sup>1)</sup>。このことから, 部分的にしか解繊されていない CF でも CNF と同程度の耐熱性があることが示唆された。また, 一つ目の DTG ピークはセルロース以外の多糖類の熱分解, 二つ目の DTG ピークはセルロースの熱分解であると考えられた。

## 4 まとめ

グラインダーを用いて, スダチ果皮とユズ果皮から CF シートを調製し, その特性を評価した。

- (1) CF シートの表面構造は同じ前処理と解繊条件でも原料によって異なった。
- (2) CF シートの引張強度を上昇させるには, 均一にナノレベルまで解繊することが重要であると考えられた。
- (3) 部分的に解繊された CF シートは蜜柑果皮由来 CNF と同程度の耐熱性であることが示唆された。



YAL500-1 SAL500-1 SAL800-2

図 1 CF シートの SEM 画像

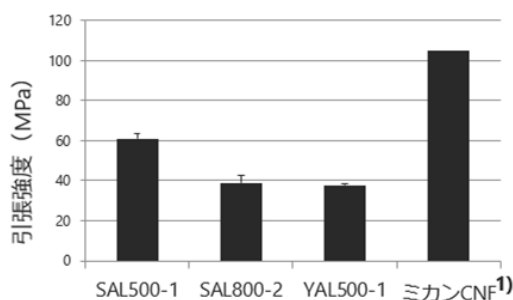


図 2 CF シートの引張試験

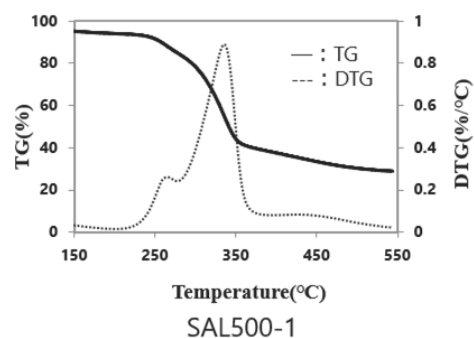


図 3 SAL500-1 の熱重量分析

## 参考文献

- 1) Akihiro Hiden; Kentaro Abe; Hiroyuki Yano. Preparation using Pectinase and Characterization of Nanofibers from Orange Peel Waste in Juice Factories. Journal of Food Science, 2014, Vol. 79, no. 6, p. 1218-1224