

N-14 廃棄ユズ果皮残渣のカスケード利用 ーペクチンとセルロースの抽出量および 分子量を考慮した抽出条件の確立ー

○坂田 志穂¹・市浦 英明^{2*,3}・大谷 慶人²

¹高知大学大学院総合人間自然科学研究科 (〒783-8502高知県南国市物部乙200)

²高知大学教育研究部自然科学系農学部 (〒783-8502高知県南国市物部乙200)

³JST CREST

* E-mail: ichiura@kochi-u.ac.jp

1. 緒言

高知県は全国ユズ生産量のおよそ1/2を占めるほどの生産量を誇っており、その果汁は加工製品などに広く利用されている。しかし、搾汁後の果皮は、県内生産量の50%以上が果皮の重さであるにも関わらず、その利用方法は少ない。一部は食品用として流通しているが、その多くは、堆肥化もしくは生ゴミとして処分されている。堆肥化には精油の残存を考えると、微生物の活動を抑制してしまうため、あらかじめ精油を除去しておくことが不可欠である。また、生ゴミとしての廃棄は化石燃料を使用しないという利点はあるものの、ユズはpH 2-3と強い酸性を示すため、水源を酸性化してしまうなどの問題点があげられる。このことから、廃棄ユズ果皮残渣の利用の拡大は、重要な課題と考えられる。

本研究では、廃棄ユズ果皮残渣の有効利用を目的として、ユズ果皮に含まれるペクチンとセルロースを段階的に抽出するための最適条件の検討を行った。その実験の概要を図1に示す。

このように本研究では、廃棄ユズ果皮残渣よりひとつの成分のみを取り出すのではなく、目的とするペクチンおよびセルロース成分を段階的に抽出していくことを目的としている。ペクチンの抽出方法が、その次に抽出するセルロースの抽出量や分子量に影響を与えると考えられる。そこで、ペクチン成分の抽出条件として、酸条件(2×10^5 mol、 2×10^3 mol、 2×10^1 mol 塩酸)とアルカリ条件(0.1%、0.5%、1% 水酸化カリウム)を検討し、各条件の違いによるペクチンとセルロースの抽出量と分子量への影響を調べた。

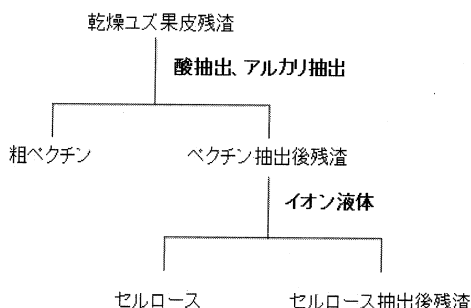


図 1. 実験の概要

2. 実験

(1) ペクチンの抽出

a) 酸条件

2×10^5 mol、 2×10^3 molまたは 2×10^1 mol 塩酸12 mlに精油を除去した乾燥ユズ果皮残渣 1 gを入れ、95℃・60分加熱した。その後、ろ過によりペクチン抽出後の残渣とペクチンが溶解したろ液に分けた。ろ液はエバポレーターで減圧・濃縮処理(6時間, 50℃, 100 hPa, 40 r/min)後、エタノール50 mlを添加し粗ペクチンを析出させ、ろ過後、乾燥(60℃, 24時間)して重量を測定した。残渣については、セルロースの抽出で使用するため、60℃, 24時間乾燥した。

b) アルカリ条件

0.1%、0.5%または1% 水酸化カリウム 12 mlに精油を除去した乾燥ユズ果皮残渣 1 gを入れ、80℃・30分加熱した。その後、ろ過によりペクチン抽出後の残渣とペクチンが溶解したろ液に分けた。ろ液はエバポレーターで減圧・濃縮処理(6時間, 50℃, 100 hPa, 40 r/min)後、エタノール

ル50 ml を添加し粗ペクチンを析出させ、ろ過後、乾燥(60℃,24時間)して重量を測定した。残渣については、セルロースの抽出で使用するため、60℃, 24時間乾燥した。

(2) ペクチンの定量

抽出した粗ペクチンをm-ヒドロキシジフェニル法によりペクチンの主成分であるガラクトuron酸を定量した。粗ペクチン溶解液1 ml に四ホウ酸ナトリウム-硫酸溶液6 mlを入れ、10 分間加熱した。そこに発色試薬(m-ヒドロキシジフェニル-水酸化ナトリウム溶液) 0.1 mlを添加し、可視・紫外分光光度計により520 nmの固定波長で吸光度を測定した。

(3) ペクチン抽出後ろ液の成分分析

ペクチンの抽出過程で、粗ペクチン抽出後に回収したろ液を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で成分を分析し、定量を行った。移動相にアセトニトリル 75/水 25を使用し、流量 1 ml/min、温度40℃、分析時間 10分の条件で行った。

(4) セルロースの抽出

イオン液体 20 g にペクチン抽出後の残渣 0.5 g を入れ、100℃、2時間加熱し、遠心分離(4000 rpm, 10分)によりセルロースが溶解したイオン液体とセルロース以外の固形物を分離した。セルロースが溶解した上澄みに、エタノール100 mlを加え、セルロースを析出させた。析出させたセルロースをろ過、乾燥(100℃, 24 時間)して重量を測定した。

(5) キャラクタリゼーション

各条件において抽出したペクチンとセルロースは、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用い、ATR法によって分析を行った。また、セルロースについて走査型電子顕微鏡(SEM)で表面観察を行った。

(6) 分子量の測定

抽出した粗ペクチンを 0.1 mol 硝酸ナトリウム水溶液に溶解し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)で分子量を測定した。移動相には0.1 mol硝酸ナトリウムを使用し、流量 0.1 ml/min、温度 40℃、分析時間 30分の条件で行った。

3. 結果

(1) ペクチン

a) 抽出量

酸条件、アルカリ条件ともに濃度が高いほど粗ペクチン量とガラクトuron酸量が増加し、抽出量に差は見られなかった。酸条件で抽出した粗ペクチン (図2) は白い繊維状であるのに対し、アルカリ条件で抽出した粗ペクチン(図3)は、茶色い粉末状であった。

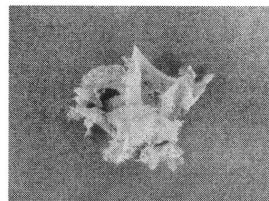


図2. 2×10^{-3} mol 塩酸で抽出した粗ペクチン

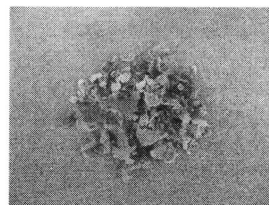


図3. 1%水酸化カリウムで抽出した粗ペクチン

b) 分子量

酸条件では、 2×10^{-5} mol、 2×10^{-3} mol 塩酸で分子量 130,000-140,000、 2×10^{-1} mol 塩酸で40,000-50,000であった。

アルカリ条件では、0.1% 水酸化カリウムで分子量 100,000、0.5%で70,000-100,000、1%で40,000-60,000であった。

c) キャラクタリゼーション

FT-IRのスペクトル解析から、抽出した粗ペクチンはグルコシド結合(1000 cm^{-1})とカルボキシル基(1725 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1200 cm^{-1})に由来するピークが確認された。

d) ろ液の成分分析

ペクチン抽出後ろ液中の成分は、ほとんどがキシロースとグルコースであった。定量結果から、酸条件では濃度が高くなるほどキシロース、グルコースともに増加したのに対し、アルカリ条件では濃度が高くなるほど減少した。

(2) セルロース

a) 抽出量

酸条件では、最も濃度の高い 2×10^{-1} mol 塩酸のセルロース抽出量が高く、アルカリ条件のセルロース抽出量に近い値を得た。アルカリ条件では、濃度の違いによる抽

出量に大きな差はなかった。

b) キャラクターゼーション

FT-IRのスペクトル解析から、抽出したセルロースはグルコシド結合(1000 cm^{-1})に由来するピークが確認された。

SEMによる表面観察により、抽出したセルロースは酸条件、アルカリ条件ともにフィルム状をしていることが確認された。 $2\times 10^{-1}\text{ mol}$ 塩酸で処理された残渣から抽出されたセルロースは、フィルム状のセルロースの表面に細かい残渣が確認された(図4)。

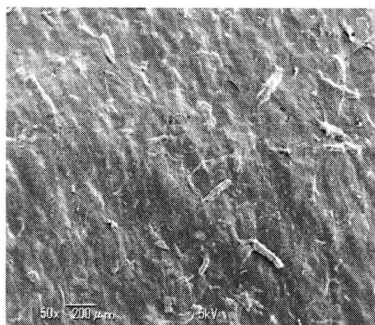


図4. $2\times 10^{-1}\text{ mol}$ 塩酸条件でペクチン抽出後
イオン液体により抽出したセルロース

4. 考察

粗ペクチンについては、酸条件、アルカリ条件ともに、濃度が高いほど抽出量が増加した。しかし、いずれの条件においても、最も濃度の高い条件で抽出した粗ペクチンは分子量が急激に低下した。さらにアルカリ条件では、濃度 0.5% において分子量の変動が大きく、不安定であった。酸条件でのグルコース濃度およびキシロース濃度の増加は、糖化の進行によるものと推測される。このことから、酸条件では濃度 $2\times 10^{-3}\text{ mol}$ 、アルカリ条件では最も濃度の低い濃度 0.1% がペクチンの抽出に適していると考えられた。

また、アルカリ条件における粗ペクチンの色の変化は、糖とタンパク質によるメイラード反応が起こったためであると考えられた。さらに、粗ペクチン抽出後に回収したる液の成分分析より、アルカリ条件では濃度が高くなるほど、グルコース量とキシロース量が減少したことから、メイラード反応は濃度が高いほど促進されると示唆された。

セルロース抽出の酸条件では、SEMによる表面観察から、 $2\times 10^{-1}\text{ mol}$ 塩酸のセルロースでは、遠心分離で除去できなかった細かい残渣が混ざっていることが確認された。このことが、抽出量の急激な増加に影響していると考えられた。このことから、酸条件におけるセルロース

抽出に適した濃度としては、 $2\times 10^{-3}\text{ mol}$ 塩酸であることが確認された。アルカリ条件では、濃度の違いによる抽出量の差がほとんどなかったことから、ペクチン抽出のための水酸化カリウムの濃度は、セルロースの抽出量には影響しないと考えられた。

以上のことより、酸条件では $2\times 10^{-3}\text{ mol}$ 塩酸、アルカリ条件では 0.1% 水酸化カリウムを使用した条件が、粗ペクチンとセルロースを段階的に抽出するために適していると考えられた。しかし、現段階では、セルロースについて抽出量と表面観察からしか評価しておらず、分子量を考慮できていない。今後は、条件の違いによるセルロース分子量への影響を調べ、その結果をふまえて最適条件の確立につなげていく必要があると考えられる。