

スチレン-ジビニルベンゼン系吸着樹脂による ハッサク果汁中のリモニン吸着*

井上 敦彦・坂本 宏司

Adsorption of Limonin in the Juice of Hassaku (*C. hassaku hort. ex Tanaka*) on Styrene-divinylbenzene Copolymers

Atsuhiko INOUE, Koji SAKAMOTO

Effective mean to reduce bitter taste of Hassaku juice was studied by the use of styrene-divinylbenzene copolymer beads as the adsorbent of limonin present in it. Adsorption equilibrium was established within 60 min. regardless of temperature and the type of polymer used at the concentration of 0.5% and about 90% of limonin was adsorbed. The amount of limonin adsorbed at 20°C was larger by a factor of 1.2 than that at 5°C. As more than 96% of limonin adsorbed on copolymer is removed by washing with acetone-hot water, the copolymer can be used. It was shown from the result that the method to remove limonin by the copolymers is useful for practical utilization.

晩柑果実に含まれる主な苦味成分はフラボノイド系化合物のナリンギン、リモノイド系化合物のリモニンである。これらの苦味成分は果肉には少ないが、種子、じょうのう膜、果皮に多い。このため、搾汁時にこれらの部位から苦味成分が果汁中に混入して果汁を苦くする。晩柑果汁の苦味は果汁飲料の嗜好の面から好まれないので、苦味成分の低減が必要である。著者らは、先に、スチレン-ジビニルベンゼン（以下スチレン-DVBと略す）系吸着樹脂およびアクリル系吸着樹脂によるナリンギンの吸着特性および晩柑果汁中のナリンギン吸着効果を検討した。その結果、これらの吸着樹脂はナリンギンの吸着速度が速く、吸着量も多いこと、再生利用が可能なこと、果汁中の主要な成分を吸着しないこと等を明らかにした。

本報においては、スチレン-DVB系吸着樹脂による果汁中のリモニンの吸着効果を検討した。

1. 実験方法

(1) 吸着樹脂の特性と調整

供試した吸着剤はナリンギン吸着に効果のあったスチレン-DVB系吸着樹脂のHP-21（三菱化成工業株式会社）、S-861、S-865（住友化学工業株式会社）で、これらの吸着樹脂の特性を表1に示した。吸着樹脂の調整は前報¹⁾と同様にアセトン、1N水酸化ナトリウム、1N塩酸、メタノール、アセトンで順次洗浄し、最後に水洗を繰り返して行った。

(2) 果汁の調製

供試材料として広島県豊田郡瀬戸田町産のハッサク（*C. hassaku hort. ex Tanaka*）を用いた。果実を剥皮し、果肉をチョッパー-バルバーフィニッシャーで搾汁した。

表1 吸着樹脂の特性

吸着樹脂	形状	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)
HP-21*	球	700	1.081
S-861**	球	600~650	0.8~0.9
S-865**	球	650~700	1.3~1.5

* 三菱化成工業株式会社カタログによる。

** 住友化学工業株式会社カタログによる。

* 晩柑果汁に含まれる苦味成分の除去に関する研究（第2報） 前報：文献1)参照

果汁を直径0.2mmのスクリーンで濾過し、90℃で10分間加熱した後、急冷し実験に供した。

(3) リモニンの吸脱着実験

リモニン濃度40ppmのハッサク果汁100gに対し、0.05～0.5%の範囲内で吸着樹脂を添加し、5℃または20℃で30～120分間攪拌して反応させた後、遠心分離(3000rpm, 10分間)した。上澄液のリモニン濃度を測定し、反応前後の濃度差からリモニンの吸着率を算出した。また、吸着リモニンの脱着実験は次のように行った。すなわち、リモニンを吸着した樹脂にアセトン30ml(0.05%ブチルヒドロキシトルエンを含む)を加えて30分間攪拌した後濾過した。この樹脂を熱水15mlで3回洗浄した後、洗液と先の濾液を合わせてアセトンを留去し、リモニンを定量した。

(4) リモニンの定量分析

リモニンの定量は前報²⁾に従い、薄層クロマトグラフィーによって行った。

2. 結果と考察

(1) リモニンの吸着率に及ぼす反応時間の影響

リモニンの吸着率に及ぼす反応時間の影響を各吸着樹脂の濃度別に測定し、その結果を図1に示した。吸着樹脂HP-21, S-861, S-865によるリモニンの吸着率は反応時間の経過とともに急速に増加する傾向が認められた。吸着樹脂の添加濃度が0.5%と高い場合には約60分

で平衡に達し、この時のリモニンの吸着率は90～93%であった。吸着樹脂の違いによる吸着率の差は認められなかった。他方、吸着樹脂の添加濃度がこれより低く0.2, 0.05%の場合には、平衡到達時間はそれより長くなる傾向が認められた。また、リモニンの吸着率も低く、120分後でもそれぞれ75%, 35%程度に留まった。

HP-21, S-861, S-865の各吸着樹脂樹脂をハッサク果汁に対して0.5%添加し、60分間攪拌反応させることによって、果汁中のリモニン濃度を2.8～4.0ppmにまで低減できることが明らかになった。この程度のリモニン濃度は、リモニンのいき値が6～9ppm³⁾であるから、果汁品質の点からみて特に問題はない。

(2) リモニンの吸着率に及ぼす温度の影響

果汁を吸着樹脂処理する場合、その品質を保持するために、できるだけ低温で行うことが好ましい。本実験では、このことを考慮して処理温度を5, 20℃に設定してリモニンの吸着率を調べた。その結果を図2に示した。

5℃におけるリモニンの吸着率と20℃におけるその比は概ね1:1.2で、低温では吸着率が若干低下することが認められた。しかし、この温度範囲であればリモニン濃度をいき値(6～9ppm)³⁾前後にまで低減できる。

(3) 吸着リモニンの回収率

リモニンを吸着した樹脂を再生して利用できるかどうかを明らかにする目的で、反応前後の濃度差から算出したリモニン吸着量と吸着樹脂から脱着させたリモニン量

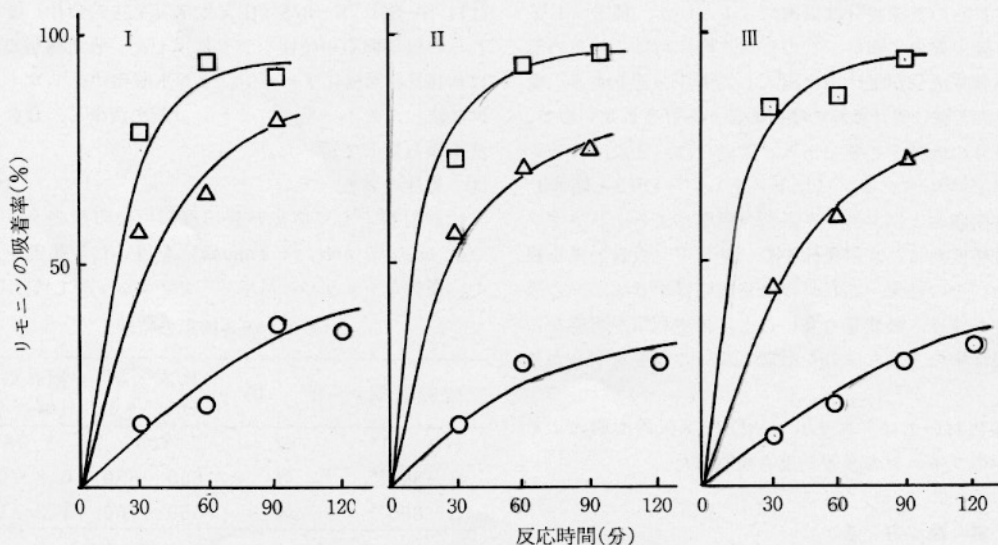


図1 スチレン-DVB系吸着樹脂のリモニン吸着に及ぼす反応時間の影響

吸着樹脂 I: HP-21 II: S-861 III: S-865

吸着樹脂濃度 ○, 0.05% △, 0.2% □, 0.5%

反応温度: 20℃

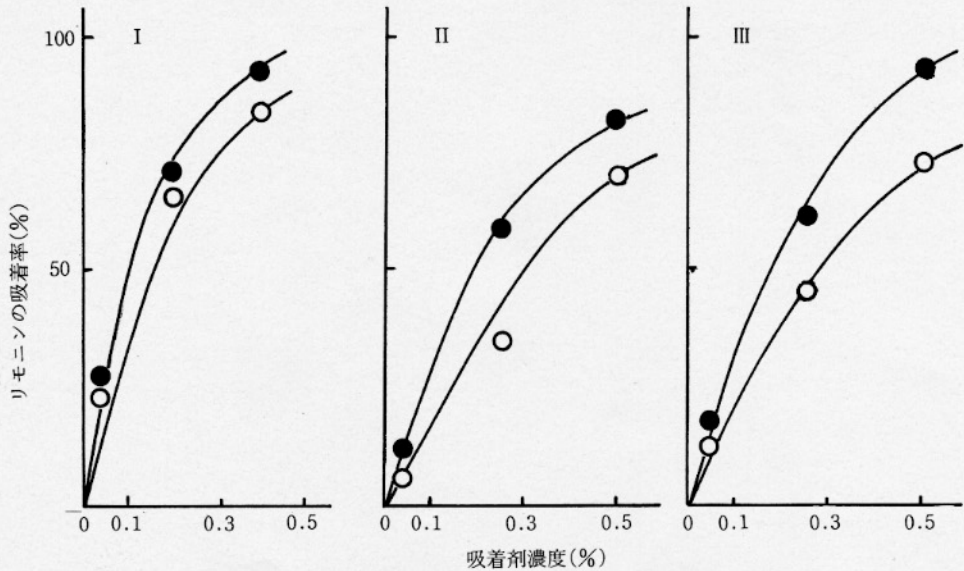


図2 スチレン-DVB系吸着樹脂のリモニン吸着に及ぼす温度の影響

吸着樹脂 I : HP-21 II : S-861 III : S-865

反応温度 ●, 20℃ ○, 5℃

反応時間 60分

を調べ、リモニンの回収率を検査した。その結果を表2に示した。これらの吸着樹脂からのリモニンの回収率はいずれも96~98%できわめて良好であった。このことから、これらの吸着樹脂は再生して利用できることが明らかになった。

以上のごとく、スチレン-DVB系吸着樹脂(HP-21, S-861, S-865)はハッサク果汁中のリモニンを90~93%吸着でき、再生利用が可能なが明らかになった。また、これらの吸着樹脂が、果汁中の主要な成分を吸着しないことは既に前報で明らかにされており、果汁のリモニン除去に利用できる。しかし、吸着樹脂を再生して繰り返し利用する場合の再生効率、再生限界等については今後の検討が必要である。

3. 要 約

スチレン-DVB系吸着樹脂(HP-21, S-861, S-865)によるハッサク果汁中のリモニン吸着効果を検討した。

(1) スチレン-DVB系吸着樹脂によるリモニンの吸着は、果汁に対する添加濃度が0.5%の場合、約60分で平衡に達し、この時の吸着率は90~93%であった。

(2) 5℃におけるリモニンの吸着率と20℃におけるその比は概ね1:1.2で、低温では吸着率が若干低下す

表2 吸着リモニンの回収率

吸着樹脂	吸着リモニン (mg/g-吸着剤)	脱着リモニン (mg/g-吸着剤)	回 収 率 (%)
HP-21	3.64	3.50	96.2
S-861	3.70	3.60	97.2
S-865	3.56	3.49	98.0

るが、実用上問題はない。

(3) 吸着リモニンのアセトン-熱水処理による回収率は96~98%であった。

文 献

- 井上敦彦・坂本宏司・井山満雄：果汁協会報，382，17(1989)。
- 坂本宏司・井上敦彦・井山満雄：広島食工技研報，16，41(1982) 285，13(1981)
- Vincent P., Maier Raymond D. Bennett and Shin Hasegawa: *Citrus Science and Technology*. Voll 1 (The Avi Publishing Company INC) p. 377 (1977)