

スチレンー ジビニルベンゼン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吸着

井上敦彦・坂本宏司・井山満雄

Adsorption of Naringin by Styren-divinylbenzene and Acrylic Resins

Atsuhiko INOUE, Koji SAKAMOTO, and Mitsuo IYAMA

Adsorptive properties of naringin and effective adsorption of naringin in the juices of hassaku (*C. hassaku hort. ex Tanaka*) and natsumikan (*C. natsudaidai Hayata*) were studied with styren-divinylbenzene and acrylic resins.

- (1) It was observed that the amount of adsorbed naringin decreased gradually with increase in saccharose concentration from 0 to 20%, but it was not affected by pH within the range of 2.8 to 3.6.
- (2) Adsorption equilibrium was reached within about 90 minutes at pH 3.2 and 12% concentration of saccharose. Further, all the adsorption isotherms conformed with Freudlich's adsorption equation.
- (3) As much as 40~70% of naringin in these juices was removed by treatment with these resins.
- (4) These resins did not adsorb the major components in these juices.

緒 言

晩柑果実に含まれる主な苦味成分はナリンギン（フラボノイド系化合物）およびリモニン、ノミリン（リモノイド系化合物）である。これらの苦味成分は果肉には少ないが、種子、果皮、じょうのう膜に多い¹⁾。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。ナリンギン、リモニン、ノミリンの果汁中でのいき値はそれぞれ30mg%²⁾、6~9ppm、3~5ppm¹⁾³⁾である。しかし、ハッサク（*C. hassaku hort. ex Tanaka*）、夏ミカン（*C. natsudaidai Hayata*）等の晩柑果汁ではこれらの苦味成分の濃度はいき値以上で、多いものではナリンギンで150mg%、リモニンで40ppm、ノミリンで25ppm⁴⁾前後含まれている。晩柑果汁の苦味は果汁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。このため、近年、脱苦味法として酵素剤を利用する方法⁵⁾、吸着剤を利用する方法⁶⁾が検討されている。

吸着剤を利用する方法は遠心分離、濾過によって果汁と吸着剤の分離が容易であること、常温下で短時間処理が可能であること、再生利用が可能であること等の利点があることから、著者らは吸着剤によるこれら苦味成分の選択的吸着除去についての研究を試みた。

本報では、その一環として、ナリンギン-ショ糖-クエン酸のモデル系による各種吸着剤のナリンギン吸着特性およびハッサク果汁、夏ミカン果汁中のナリンギン吸着を検討したので、その結果を報告する。

実 験 方 法

1. 吸着剤の特性と調整

供試した吸着剤は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）、Kogel B（昭光通商株式会社）、XAD-7（オルガノ株式会社）の吸着樹脂で、これらの吸着樹脂の特性を表1に示した。吸着樹脂はスチレンー ジビニルベンゼン（以下スチレン

—DVBと略す)系(HP-21, S-861, S-865, Kogel B)およびアクリル系(XAD-7)で、いずれもマクロポーラス型構造をもった無官能基型のものである。吸着樹脂の調整は樹脂をアセトン、1 N水酸化ナトリウム、1 N塩酸、メタノール、アセトンで順次2回ずつ処理し、最後に水洗を繰り返して行った。各処理には樹脂に対して3倍量の処理溶液を用い、それぞれ40分間の攪拌を行った。樹脂の脱アルカリ、脱酸はそれぞれ洗液にフェノールフタレイン反応およびクロール反応がなくなるまで水洗を繰り返した。

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
Kogel B	球	600~650	
XAD-7	球	350~500	1.14

2. ナリンギン—ショ糖—クエン酸のモデル溶液の調製

ナリンギン400mgを精秤し熱水150mlに溶解した。糖を加える場合はショ糖24g, 40gを加えて溶解した。これらの溶液を室温まで冷却し、10%クエン酸溶液を用いてpH2.8, 3.2, 3.6に調整した後200mlに定容した。これらの溶液を希釈して20, 40, 60, 80, 100, 120, 150mg%のナリンギン溶液を調製した。希釈は所定のpHおよびショ糖濃度の溶液で行った。

3. 果汁の調製

供試材料として広島県豊田郡瀬戸町産のハッサクおよび夏ミカンを用いた。果実を剥皮し果肉をチョッパーパルパーフィニッシャーで搾汁した。果汁を直径0.5mmのスクリーンで濾過し、90℃で10分間加熱した後、室温まで冷却し実験に供した。

4. 吸着実験

モデル溶液および果汁25mlに対し吸着樹脂0.125g(乾物として)を添加し、30~120分間攪拌(柴田科学器械工業株式会社製、マグネスターMG-6R型)して反応させた後、モデル溶液の場合はNo.2濾紙で濾過し、果汁の場合は遠心分離(3000 rpm, 10分)した。濾液お

よび上澄液のナリンギン濃度を測定し、反応前と反応後の濃度差からナリンギンの吸着量を算出した。

5. 脱着実験

ナリンギンを吸着した樹脂にアセトン25mlを加えて30分間攪拌した後濾過した。樹脂を温水50mlで洗浄し、洗液と先の濾液を合わせてアセトンを留去した。この溶液を250mlに定容してナリンギンを定量した。

6. ナリンギンおよび果汁中の主要成分の定量分析

ナリンギンの定量分析はDavis—中林法⁷⁾によって比色定量し、糖、酸、アミノ態窒素、ビタミンCの定量分析は果汁のJAS規格分析法⁸⁾に準じて行った。

結果と考察

1. ナリンギンの吸着速度

ナリンギンの吸着量を反応時間に対してプロットし吸着速度を調べた。その結果を図1に示した。ナリンギンのモデル溶液がショ糖を含まない場合には60分で、ショ糖を含む場合には90分ではほぼ平衡に達することが認められた。この時のナリンギンの吸着量は吸着樹脂の種類によって若干異なるが130~165mg/g—吸着剤の範囲内であった。

以上の結果から、供試した吸着樹脂によるナリンギンの吸着速度は比較的速く、吸着量も多いことが分かった。しかし、ショ糖の存在は吸着速度を低下させることが認められた。

2. ナリンギンの吸着に及ぼすpHおよびショ糖の影響

ナリンギンの吸着に及ぼすpHの影響を図2に示した。前田ら⁶⁾はスチレン—DVB系の吸着樹脂ダイヤイオンHP, 50mesh(三菱化成工業株式会社製)を用いて、夏ミカン果汁中のナリンギン吸着に及ぼすpHの影響を調べている。それによるとナリンギンの吸着量はpH 2.5からpHの上昇にともなって増加し、pH 6で最高になることを示している。このことから、今回、供試したスチレン—DVB系吸着樹脂、アクリル系吸着樹脂のナリンギン吸着もpHの影響を受けると考えられるが、晩柑果汁のpH2.8~3.6の範囲内ではほとんど影響はないことが認められた。

次に各ショ糖濃度において90分間攪拌し反応させた時のナリンギン吸着量を調べた。その結果を図3に示した。

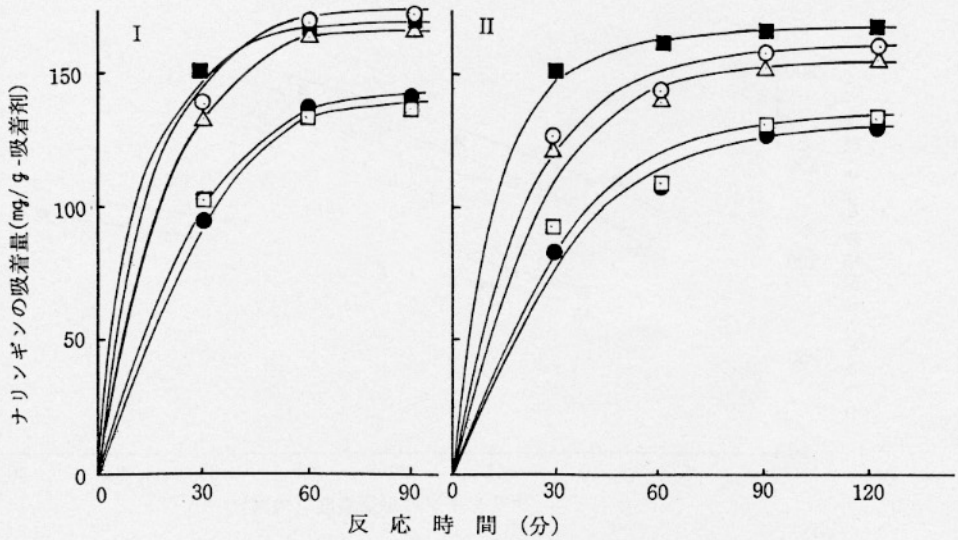


図1 ナリンギンの吸着量に及ぼす反応時間の影響

ナリンギン濃度：100mg%

I 糖濃度：0% II 糖濃度：12%

●, HP-21; ○, S-861; □, S-865;

■, Kogel B; △, XAD-7

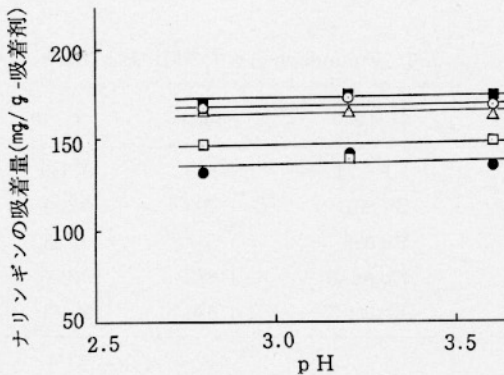


図2 ナリンギンの吸着量に及ぼすpHの影響

ナリンギン濃度：100mg%

反応時間：90分

●, HP-21; ○, S-861; □, S-865;

■, Kogel B; △, XAD-7

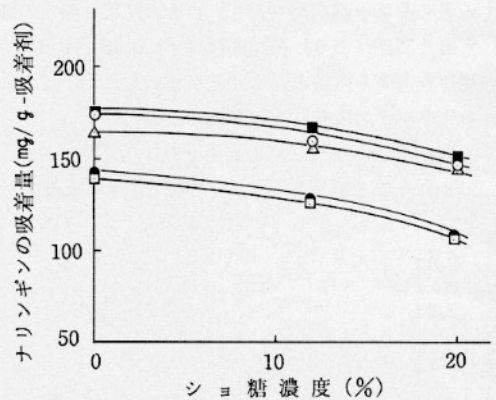


図3 ナリンギンの吸着量に及ぼす糖濃度の影響

ナリンギン濃度：100mg%

反応時間：90分

●, HP-21; ○, S-861; □, S-865;

■, Kogel B; △, XAD-7

シヨ糖濃度が高くなるにつれてナリンギンの吸着量は徐々に減少する傾向が認められた。この吸着量の減少は吸着速度が低下したために生じたと考えられる。吸着速度の低下の原因として、吸着樹脂への直接的なシヨ糖の影響あるいはシヨ糖濃度の増加による溶液粘度の増大等が考えられる。

3. 吸着等温線

晩柑果汁の糖度12%, pH 3.2を想定し、この条件でナリンギンの吸着等温線を調べた。その結果を図4に示した。吸着量は平衡濃度に対してゆるやかな曲線を描いて増加していることから、吸着等温線はFreundlich型と考えられるので、これに対する適合性を調べた。すな

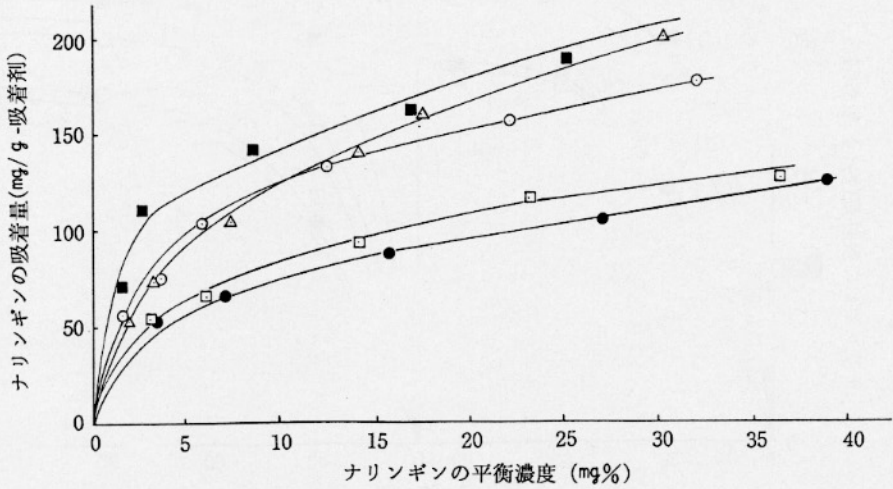


図4 ナリンギンの吸着等温線

●, HP-21; ○, S-861; □, S-865; ■, Kogel B; △, XAD-7

わち、縦軸に吸着量、横軸に平衡濃度をとって両者の関係を調べた(図5)。その結果、両者の間には密接な関係があり、相関係数(r) 0.982~0.999で正の切片を有する直線となることが認められた。このことからナリンギン吸着は次の Freundlich 式

$$\log V = \log a + 1/n \log C$$

で示されることが分かった。この場合、Vは吸着量、C

は平衡濃度で、aおよびnはともに定数である。これらの直線の傾きと切片を求め表2に示した。

表2 Freundlich 直線式の切片および傾き

吸着樹脂	log a	1/n
HP-21	1.528	0.349
S-861	1.700	0.381
S-865	1.551	0.359
Kogel B	1.872	0.296
XAD-7	1.620	0.461

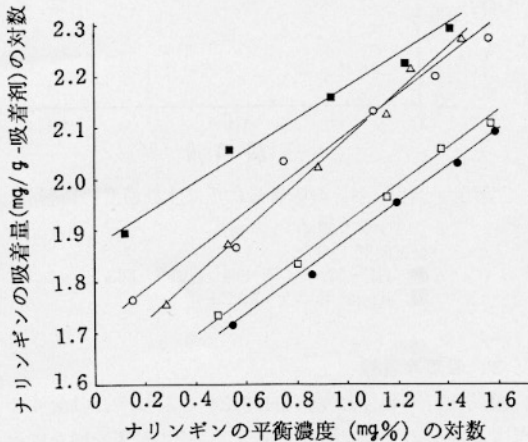


図5 ナリンギン吸着の Freundlich 式に対する適合性

●, HP-21; ○, S-861; □, S-865; ■, Kogel B; △, XAD-7
 $\log V = \log a + 1/n \log C$

これらの関係式から平衡濃度が30 mg%の時のナリンギンの吸着量を求めると、吸着樹脂の種類によって著しく異なるが、それでも111~204 mg/g-吸着剤の範囲内にある。このことから、これらの吸着樹脂を晩柑果汁に添加した場合、果汁中のナリンギン濃度は多いもので150mg%であるから、その濃度をいき値(30mg%)前後まで低減させることは充分可能であると考えられる。

4. 果汁成分に及ぼす吸着樹脂の影響

モデル溶液を用いた吸着実験の結果、スチレン-DVB系およびアクリル系吸着樹脂によるナリンギンの吸着

表3 ハッサク、夏ミカン果汁の成分に及ぼす吸着剤処理の影響

吸着樹脂	糖度 (Brix)	酸 (%)	アミノ態窒素 (mg%)	還元型ビタミンC (mg%)	ナリンギン (mg%)	ナリンギン 除去率(%)
(ハッサク)						
無処理	12.0	1.1	31.6	30.0	102.3	—
H P - 2 1	12.2	1.1	30.0	29.1	61.1	40
S - 8 6 1	12.0	1.1	30.8	30.0	41.4	60
S - 8 6 5	12.0	1.1	31.5	30.0	55.2	46
K o g e l B	12.2	1.1	31.5	30.0	45.0	56
X A D - 7	12.0	1.1	31.0	29.1	32.4	68
(夏ミカン)						
無処理	10.2	2.9	31.2	26.1	95.7	—
H P - 2 1	10.2	2.9	31.0	26.0	46.2	52
S - 8 6 1	10.2	2.9	30.5	26.0	34.2	64
S - 8 6 5	10.2	2.9	30.1	26.1	46.8	51
K o g e l B	10.2	2.9	31.0	26.0	36.6	62
X A D - 7	10.2	2.9	31.4	26.0	29.4	69

表4 ハッサク、夏ミカン果汁のナリンギン吸着に対する予測値と実測値の比較

吸着樹脂	予測値(A) (mg/g-吸着剤)	実測値(B) (mg/g-吸着剤)	A-B (mg/g-吸着剤)	(A-B)×100 A
(ハッサク)*				
H P - 2 1	141.6	77.8	63.8	45.1
S - 8 6 1	206.9	121.8	85.1	41.1
S - 8 6 5	149.8	94.2	55.6	37.1
K o g e l B	230.2	114.6	115.6	50.2
X A D - 7	207.4	129.8	77.6	37.4
(夏ミカン果汁)**				
H P - 2 1	128.5	93.5	35.0	27.2
S - 8 6 1	192.4	122.8	69.6	36.2
S - 8 6 5	141.2	97.6	43.6	30.9
K o g e l B	216.5	118.0	98.5	45.5
X A D - 7	198.3	132.4	65.9	33.2

* ハッサク果汁のナリンギン濃度：102.3 mg%

** 夏ミカン果汁のナリンギン濃度：95.7 mg%

特性が明らかになったので、これらの吸着樹脂をハッサク果汁および夏ミカン果汁に添加し、90分間攪拌し反応させた時のナリンギン吸着およびその他の主要な果汁成

分に及ぼす影響を調べた。その結果を表3に示した。吸着樹脂で処理した果汁のナリンギン濃度はハッサク果汁で32~61 mg%, 夏ミカン果汁で29~47 mg%であった。

また、果汁中の糖、酸、アミノ態窒素およびビタミンC含量に及ぼす影響は認められなかった。

果汁を用いた場合、ナリンギン濃度をグレープフルーツ果汁における許容限界濃度(55mg%)⁹⁾前後までは低減できるが、いき値以下にすることはできなかった。モデル溶液と果汁の場合ではナリンギンの吸着量に違いがあると考えられるので、両者の場合について比較した。すなわち、吸着樹脂で処理した果汁のナリンギン濃度をFreundlich式に代入して求めた吸着量を予測値とし、果汁中のナリンギンの反応前と反応後の濃度差から算出した吸着量を実測値とし両者を比較した。実測値は予測値よりもハッサク果汁で37~50%、夏ミカン果汁で27~46%低かった(表4)。このように実測値が予測値に比べ著しく低い値を示した原因として、果汁の場合はナリンギンのモデル溶液とは異なって、吸着速度が遅く、反応速度が90分では平衡濃度に達しないこと、またペクチン、カロチノイド、パルプ質等の果汁成分のナリンギン吸着に及ぼす影響が考えられ、これらのことについては今後検討する必要がある。

今回の吸着実験ではモデル溶液を用いた実験結果を考慮して、吸着樹脂の添加量を果汁に対して0.5%としたが、この濃度以上にすることによって果汁中のナリンギン濃度をさらに低減できるものと考えられる。

5. 吸着ナリンギンの回収

モデル溶液を用いて、反応前と反応後の濃度差から算出したナリンギン吸着量と吸着樹脂から脱着させたナリンギン量を調べ、ナリンギンの回収率を検討した。その結果を表5に示した。供試したスチレン-DVB系吸着樹脂、アクリル系吸着樹脂のナリンギンの回収率はいずれも98~102%できわめて良かった。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分かった。

表5 吸着ナリンギンの回収率

吸着樹脂	吸着ナリンギン(mg/g-吸着剤)	脱着ナリンギン(mg/g-吸着剤)	回収率(%)
HP-21	142.8	140.0	98
S-861	178.4	180.0	101
S-865	150.8	149.9	100
Kogel B	178.4	180.0	101
XAD-7	156.8	160.1	102

以上のごとく、スチレン-DVB系吸着樹脂(HP-21,

S-861, S-865, Kogel B) およびアクリル系吸着樹脂(XAD-7)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および果汁中の主要な成分を吸着しないこと等から、晩柑果汁中のナリンギン除去に利用できることが分かった。

これらの吸着樹脂によるリモノイド系苦味成分(リモニン、ノミリン)の吸着特性については次報において報告する予定である。

要 約

スチレン-DVB系吸着樹脂(HP-21, S-861, S-865, Kogel-B), アクリル系吸着樹脂(XAD-7)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。

(1) ナリンギン-ショ糖-クエン酸のモデル系を用いてナリンギンの吸着速度を調べた結果、約90分で平衡に達することが認められた。この時のナリンギンの吸着量は130~165mg/g-吸着剤であった。

(2) ナリンギンの吸着に及ぼすpHの影響は、pH 2.8~3.6の範囲内では認められなかった。

(3) ナリンギンの吸着に及ぼすショ糖の影響は、ショ糖の濃度が高くなるにつれて減少する傾向が認められた。

(4) ナリンギンの吸着量と平衡濃度との関係を調べた結果、吸着等温線はFreundlich型であった。

(5) 晩柑果汁中のナリンギンの吸着量は、モデル溶液のそれに比べ、ハッサク果汁で37~50%、夏ミカン果汁で27~46%低かった。

(6) 吸着樹脂による果汁中のJAS成分の吸着は認められなかった。

(7) 吸着ナリンギンのアセトン処理による回収率は98~102%であった。

文 献

- 橋永文男・江島 宏・永浜秀人・伊藤三郎：鹿児島大学農学部学術報告, 27, 171(1977); 別所康守・真部孝明・児玉雅信・久保 進：日食工誌, 11, 385(1964); 坂本宏司・井上敦彦・井山満雄：広島食工技研報, 16, 41(1987)。
- 緒方邦安：青果保蔵(建帛社, 東京) p.31(1977)。
- Vincent P., Maier Raymond D. Bennett and Shin Hasegawa: *Citrus Science and Technology*. Vol.1 (The Avi Publishing Company INC) p.377(1977)。

- 4) 井上敦彦・坂本宏司・井山満雄：広島食工技研報, 18, 31 (1987) .
- 5) 柴田 萬・古賀俊光：果汁協会報, 346, 30 (1986) ; Shin Hasegawa, Mayer N. Patel and Rod C. Snyder : *J. Agric. Food Chem.*, 30, 509 (1982); Zareb Herman, Shin Hasegawa and Peter: *J. Food Sci.* 50, 118 (1985).
- 6) 前田久夫・高橋保男・伊福 靖：日食工誌, 26, 1 (1979).
- 7) 中林敏郎：日食工誌, 9, 28 (1962)
- 8) 小曾戸和夫：果汁・果実飲料事典, 日本果汁協会監修 (朝倉書店, 東京) p,446 (1970) .
- 9) C. O. Chichester, E. M. Mrak, G. F. Stewart: *Advances in Food Reserch* (Academic Press New York and London) Supplement 2ed., p.506 (1970) .
- (昭和63年11月30日受理)