

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24380135

研究課題名(和文)カンキツ果実果皮部の食品素材としての回収法および機能性の探索

研究課題名(英文)Development of efficient collection method for citrus peel as a foodstuff and search of its functionality

研究代表者

小川 幸春(OGAWA, Yukiharu)

千葉大学・園芸学研究科・准教授

研究者番号：00373126

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円

研究成果の概要(和文)：カンキツ果実の階層構造を利用した果皮の効率的な分離回収法および利用法を検討した。カンキツ果皮フラベド層およびアルベド層それぞれの力学物性を測定した結果、各層の力学的特性差を考慮すれば切削による効率的な分離回収が可能であることが判明した。切削片を粉末化したところ、粉末の粒径が小さいほど粒子1粒に存在する損傷細胞の割合は大きくなることが示された。また溶媒に浸漬した際の溶液の吸光度スペクトルも増大した。粉碎程度を調節することで、粉末化した果皮の成分溶出性が制御できるようになると考えられた。

研究成果の概要(英文)：To examine an efficient collection and utilization method for citrus peel, structural characteristics of citrus fruit were featured in this study. Flavedo and albedo layers of the peel could easily be divided and collected using grater, because of differences in their mechanical properties. The grated materials from flavedo layer were dried, powdered and sieved into several particle sizes, and the optical property of soaking solution of the powder was evaluated by absorbance spectroscopy. As a result, it was expected that the substance elution of the citrus powder could be regulated by its powder size.

研究分野：農産食品プロセス工学

キーワード：カンキツ 果皮 構造 物性 機能性 乾燥 粉末化 浸漬

## 1. 研究開始当初の背景

カンキツ類は世界で最も多く生産されている果実である。例えばオレンジの生産量は年間約 5400 万トン(2010 年)にも及ぶ。それらの大半は果汁原料であることから、加工の際に果皮を主体とする大量の搾りかす(原料重量の 50%以上)が残渣として発生する。わが国では生食用途の割合が高いものの、選別後の二級品や過剰生産物が加工原料となる。その量は年度によっては総生産量の 3 割近くに達するため、わが国においても大量の加工残渣が発生していることになる。(果皮をママレード原料などに利用する場合もあるが、それら直接利用の割合は生産量に対してほぼ無視できる程少量である)。

現在、カンキツ果実の搾汁には果実を丸ごと圧搾してジュースと搾りかすを分離する方式が、また缶詰加工では剥皮ロールによって果皮を果実から剥離する方式が用いられる。いずれも加工手段としては効率的であるが、「搾りかす」や「剥皮後の果皮」には精油や繊維なども含めて雑多な成分が混在し、副産物としての利用が困難となる。それゆえ加工後の残渣は単純に焼却や埋立てで廃棄されるが、その処理コストや環境負荷は大きな問題となっている。このため近年では残渣に含まれる糖類を発酵処理することでバイオ燃料を生産し、残渣の乾燥や焼却に用いて処理コストの低減を図る試験事例も見られる。しかしながら、果皮は機能性成分や食物繊維を豊富に含有するため、適正に回収・処理することができれば食品素材としても有効に利用できる物質である。本研究は、通常は食用とされないカンキツ果実の果皮部を食物繊維などの食品素材として活用するための、果実の積層構造を考慮した“加工前”処理法の開発、および得られた物質の食品素材としての物性・機能性面での評価、を目的とする。これにより、カンキツ果実に新たな付加価値を付与できるとともに、加工時に発生する残渣量の低下やそれらの廃棄に伴う環境負荷低減なども期待できる。

## 2. 研究の目的

カンキツ類は代表的な果実の一つであり、年間の生産量は 12,000 万トンにも及ぶ(2009, FAOSTA)。カンキツ類は加工品としても広く流通し、主要品種であるオレンジの果汁は年間 2300 万トン生産される(2009, FAOSTA)。果汁生産プロセスでは果実全体が圧搾され、果汁以外の物質が搾汁残渣として排出される。搾汁残渣には発ガン抑制作用などをもつ機能性物質や繊維質が豊富に含まれるため、有効活用が期待される副産物のひとつである。しかし残渣中に多成分が混在することや高含水率であることなどから取

り扱いが難しく、大部分は利用されずに埋立て・焼却などで廃棄・処理される。それら搾汁残渣の有効活用には、その取り扱い性を向上させるための何らかの方策が必要である。

カンキツ果実は階層構造を有しており、果実表面から順に、着色部の外果皮(以下、フラベド層)、白色部の中果皮(以下、アルベド層)、じょうのう膜、可食部のさのうに分類される。特に搾汁残渣の主体となる果皮部は、精油や機能性成分を多く含む外果皮のフラベド層と、食物繊維からなる内果皮のアルベド層が積層した 2 層構造となっている。この階層構造を考慮し、搾汁操作前に果皮各層を段階的に除去、分離することで、副産物として取り扱いやすい状態になると考えられる。ただし段階的な果皮の分離法を検討するには、果皮自体の力学的な特性把握が必要である。また分離後に得られる果皮各層の取り扱い性向上法や活用法なども新たに検討する必要がある。

そこで本研究では、カンキツ果実果皮の階層的な分離法および得られた産物の活用法を探索するため、果皮の力学的特性および得られた産物の処理法について検討した。また得られた産物を有効活用するための一手段として粉末化した際の粉末の諸特性も併せて検討、評価した。

## 3. 研究の方法

### (1) 供試材料

果皮および果皮粉碎物の力学的な特性評価には、松戸市内で市販されていたオレンジ(cv. Valencia, オーストラリア産)を供試した。果皮各層粉碎物の成分溶出性評価には、温州ミカン(cv. 宮川早生, 愛媛, 和歌山 2013-2015 年産)を供試した。いずれの材料も入手後すぐに実験に供試した。

### (2) 果皮の力学特性

供試した果実の赤道部位に相当する位置で果皮各層を慎重に分離し、果皮表面と平行 10mm×10mm、垂直に 3mm の大きさで成形した試料をせん断強度および貫入硬度の測定に用いた。同様に、10mm×30mm、3mm に成形した試料を引張試験に用いた。それぞれの試験にはクリープメータ(Rheoner RE2-3305S, 山電)を用いた。

せん断強度の測定には厚さ 0.5mm の刃をブランジャとして用いた。果皮表面に対して垂直な方向にブランジャを押し付け、圧縮率が 90%となったときの最大荷重を果皮組織のせん断強度として評価した。

貫入硬度の測定には直径 2mm の円柱状ブランジャを用いた。貫入の方向は、果皮表面に対して垂直な方向とし、貫入開始後の最初の破断点における荷重を果皮組織の貫入硬度として評価した。なおせん断強度、貫入硬度

いずれの測定も、圧縮速度は 5mm/s、試料とプランジャの接触点は 0.2N の荷重を感知した位置とした。

引張強度の測定には引張試験用のプランジャを用いた。引張方向は果皮表面に対して水平な方向とし、果皮組織が引張によって断裂するまでの間の最大荷重を果皮組織の引張強度として評価した。

### (3) 果皮乾燥粉砕物の特性評価

洗浄した果皮の表面からおろし金を用いてフラベド層、アルベド層の各層が露出するまですりおろし、切削片を分離、回収した。乾燥方法の影響を検討するため、切削片は熱風および凍結の 2 通りの方法で乾燥させた。熱風乾燥は、60 に設定した恒温室内で重量変化がなくなるまで継続した。凍結乾燥では、25、10Pa に設定した減圧チャンバに 48 時間投入した。得られた乾燥切削片はミルミキサを用いて 1 分間粉砕した。粉砕物の含水率は炉乾法 (135、24hr) によって測定した。粉砕物はふるい分けによって粒径範囲をそろえた後、粉末としての特性を測定した。粒子密度は液体置換法によって評価した。置換溶液にはトルエンを用いた。かさ密度は体積が既知の容器に粉体を充填して算出した。空隙率は測定された粒子密度およびかさ密度から算出した。

### (4) 果皮粉末の成分溶出性評価

試料果実は中性洗剤で洗浄して流水ですすぎ水気を切った後、フードグレーター (Microplane, 池商) を用いて表層から順次切削した。フラベド層、アルベド層は切削片として分離、回収した。得られた各層の切削片は -30 に設定した冷凍庫 (NW101953, Haier) 内で凍結した後、凍結乾燥機 (FDU-100, Eylea) を用いて乾燥した。

乾燥後の切削片は手動の石臼式粉砕機 (GM-45GT, 京セラ) で粗粉砕後、電動石臼粉砕機 (EU6820P, Panasonic) で微粉末化した。得られた粉末は粒径範囲が、 $> 300 \mu\text{m}$ 、 $150 \sim 300 \mu\text{m}$ 、 $75 \sim 150 \mu\text{m}$ 、 $< 75 \mu\text{m}$  の 4 段階となるようふるい分けし、粒度の異なる粉末試料として用意した。各粒度分布に区分された粉末の平均粒子径は、電顕画像の投影法によって得られた粒子 100 粒の外接円径の平均値として表した。

得られたフラベド層粉末試料の溶媒に対する成分溶出性を評価するため、浸漬溶液の吸光度スペクトルを測定した。各粒径範囲の粉末試料 1500 mg を蒸留水、エタノール、ヘキサンの各溶媒 150 mL に投入して 80 回/30 秒の頻度で攪拌した後、0、15、30、60 分間静置してからろ過し、紫外可視分光光度計 (TU-1810, 北京普析) でろ液の吸光度スペクトルを測定した。測定波長域は 190 ~ 1100nm、測定間隔は 1nm に設定した。

### (5) 果皮および試料粉末の微細構造観察

果皮各層の切断面および粉末試料の表面微細構造を観察するため、走査型電子顕微鏡 (SU1510, 日立ハイテクノロジーズ、以下電顕) を用いた。試料は前処理を施さずに直接観察した。

蒸留水、95% (w/w) エタノールおよび 95% (w/w) ヘキサンに浸漬した粉末試料を蛍光顕微鏡 (Axioplan2imaging, ZEISS) で観察した。前処理した粉末試料はプレパラート上に散布して浸漬状態のまま観察に用いた。

## 4. 研究成果

### (1) 果皮の力学特性

図 1 にオレンジ果皮アルベド層およびフラベド層断面の電顕画像を示す。いずれも果皮表面に対して垂直方向の切断面である。画像よりフラベド層では細胞が積層している状態が、またアルベド層では繊維状物質が網目構造を形成している状態が確認された。特にアルベド層では繊維状構造体の間隙に空間を有することが示された。フラベド層とアルベド層で細胞組織の微細構造が異なることは自明ではあるが、空隙の有無は物質としての力学強度に関係すると考えられた。

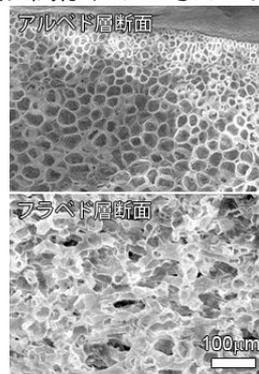


図 1 果皮切断面の電顕画像

図 2 に果皮組織のせん断強度および貫入硬度を示す。フラベド層のせん断強度は 6.20N、アルベド層は 8.54N であった。長田ら<sup>1)</sup>は、繊維の量が多いほどせん断試験の最大荷重が増すことを報告している。アルベド層を構成する物質が繊維状の構造体であること、および食物繊維量はアルベド層の方が多<sup>2)</sup>などから、各層単独でせん断した際の荷重に差が生じたと考えられる。一方、貫入硬度はフラベド層が 11.9N、アルベド層が 8.0N と、せん断強度とは逆にアルベド層の方が低くなる傾向を示した。フラベド層は原形質で満たされた細胞の積層によって形成されている。このためその貫入硬度は細胞自体の圧縮抵抗に近いと考えられる。これに対してアルベド層は繊維状組織によって形成されているため、ある程度の力学的な柔軟性を持つと考えられる。微細なスケールで推測すると、

アルベド層の貫入抵抗は繊維状組織とプランジャ先端部の引張抵抗もしくは圧縮抵抗に相当する物性と類似の特性を示した可能性がある。それら各層間の特性差が、せん断強度とは逆の結果を示す一因になったと考えられる。

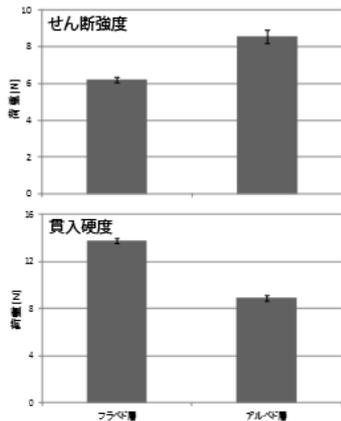


図2 果皮各層のせん断強度および貫入硬度

図3に果皮組織の引張強度を示す。フラベド層は13.2N、アルベド層は8.4Nを示した。これは貫入硬度と同じ傾向であるため、貫入硬度の差異も引張に係わる何らかの現象が関与したと考えられる。アルベド層を形成する繊維状組織は空隙が多く剥離しやすい網状構造の積層体である。このため、引張操作によってそれらが剥離し、引張強度の低下を促した可能性がある。

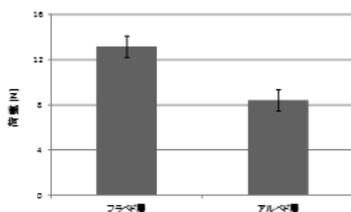


図3 果皮各層の引張強度

以上の結果より、果皮各層の力学的特性差を考慮すれば物理的な手法で各層の分離が可能になると考えられた。特に果実面に対して垂直方向と水平方向に力学的な強度差があれば、果実表面からの切削処理によって各層の分離が容易になると考えられる。

### (2) 果皮乾燥粉碎物の特性評価

果皮表面をおろし金で切削して得られたフラベドおよびアルベド各層の切削片は、目視での大きさが不ぞろいで高水分状態であったため熱風あるいは凍結の各乾燥法で処理した。その結果得られた乾燥物の粒度にもばらつきが見られたため、ふるい分けによって100~250 $\mu\text{m}$ の粒径範囲の粉末を得た。それら粉末の充填性を示す指標として、かさ密度および空隙率を表1に示す。かさ密度は果皮各層で異なり、凍結乾燥より熱風乾燥の方が大きくなる傾向を示した。逆に空隙率は、

凍結乾燥の方が熱風乾燥よりも大きくなる傾向を示した。かさ密度はその値が大きいほど充填性が良くなることを示す。逆に空隙率は値が大きいほど粉体層中の空間割合が大きくなり充填性が悪化することを示す。したがって熱風乾燥によって乾燥した切削片は、凍結乾燥によって乾燥したものより良好な充填性を持つことが明らかとなった。

一般に凍結乾燥では熱風乾燥に比べて比表面積の大きい乾燥物を得ることができる<sup>3)</sup>。比表面積が大きい粉体層では粉体間接触点が増えて摩擦力が大きくなり、粉体同士の凝集性が增大する<sup>4)</sup>。粉体をバルクと捉えた場合、摩擦力の大きい粉体は凝集して空隙を生じやすくなる。このため凍結乾燥を適用した粉体では粉体層中に空隙を生じ、かさ密度が減少するとともに空隙率は増大したと考えられる。以上の結果から、乾燥方法が粉体の特性に及ぼす影響は大きいものの、果皮切削片の粉末としての特性はフラベド層とアルベド層で異なることが明らかとなった。

表1 果皮各層粉碎物の特性 (n=5, 表中の $\pm$ は標準誤差)

乾燥法	かさ密度 (kg/m <sup>3</sup> )	空隙率 (decimal)
フラベド層 熱風乾燥	0.75 $\pm$ 0.00	0.52 $\pm$ 0.01
フラベド層 凍結乾燥	0.61 $\pm$ 0.00	0.61 $\pm$ 0.00
アルベド層 熱風乾燥	0.95 $\pm$ 0.00	0.40 $\pm$ 0.01
アルベド層 凍結乾燥	0.54 $\pm$ 0.00	0.67 $\pm$ 0.00

### (3) 果皮粉末の成分溶出性評価

図4にフラベド層切削片の凍結乾燥物を粉碎、ふるい分けして得られた各粒径範囲の粉末試料の電顕画像を示す。粉末の形状は様々であるが、粉末画像を用いた投影法による外接円径を粒子径とみなすことができる。表2は各粒径範囲に存在する粒子の平均粒径である。この値を基準に粉末試料の粒径と溶媒に浸漬した際の成分溶出性を検討した。

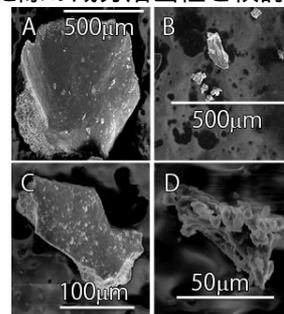


図4 粒径範囲の異なるフラベド層粉末の電顕画像 (A: > 300 $\mu\text{m}$ , B: 150~300 $\mu\text{m}$ , C: 75~150 $\mu\text{m}$ , D: < 75 $\mu\text{m}$  )

表2 各粒径範囲の平均粒径 (n=100)

粒径範囲 ( $\mu\text{m}$ )	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
< 75	23.73
75 ~ 150	144.21
150 ~ 300	245.2
> 300	653.75

図5に蒸留水に浸漬した各粒径範囲のフラベド層切片の蛍光顕微鏡画像を示す。溶媒に浸漬した粉末試料を構成する細胞の大きさはおよそ10 $\mu\text{m}$ 程度であった。ただし粉末粒子の外縁部は、画像からも確認できるように大部分の細胞が損壊していた。このことから、粉末粒子1粒に含まれる損壊細胞の割合は、粒径が小さいほど大きくなることが示唆された。

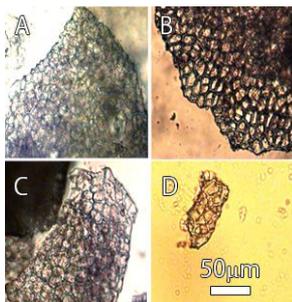


図5 粒径範囲の異なるフラベド層粉末の蛍光顕微鏡画像 (A: >300 $\mu\text{m}$ , B: 150~300 $\mu\text{m}$ , C: 75~150 $\mu\text{m}$ , D: <75 $\mu\text{m}$ ,)

図6はフラベド層粉末を蒸留水、エタノール、ヘキサンの各溶媒に浸漬した溶液の吸光度スペクトルを示す。粒径範囲ごとのグラフ表示である。波長域が380~530nmの範囲では、いずれの溶媒も粒径範囲が小さいほど吸光度は増大した。ヘキサンが溶媒の場合、波長域420~480nmの範囲でその傾向が顕著であった。一方、粒径範囲が同一の場合は溶媒により吸光度スペクトルが異なった。これは溶媒によって溶出する物質が異なり、吸光度スペクトルの変化として表れた結果であると考えられる。なお浸漬時間が長くなるにつれていずれの溶媒、粒径範囲であっても吸光度は増加する傾向を示した。図5で明らかなように、粒径範囲の違いは粉末を形成する細胞の損壊程度が単位体積あたりで異なることを示唆している。このことから、溶媒によるスペクトルパターンに違いはあるものの、粉末の粒径範囲の差異、すなわち細胞の損壊程度によって溶媒中に溶出する成分量は変化し得る可能性があることが考えられた。

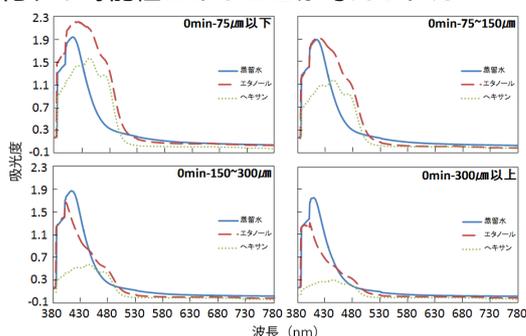


図6 粉末浸漬溶液の吸光度スペクトル (粒径範囲と溶媒)

図7は各粒径範囲における粒度分布の平均粒径と浸漬後溶液の吸光度との関係である。代表例として波長460nmにおける関係を示している。他の波長域でも同様に検討したところ、溶媒、波長、浸漬時間に関わらず、平均粒径が245.2 $\mu\text{m}$ 以下、すなわちおよそ300 $\mu\text{m}$ 以下の粉末試料は粒径が小さいほど大きな吸光度を示し、かつ平均粒径と吸光度の間に強い相関を示した。ただし、平均粒径が300 $\mu\text{m}$ 以上の粉末試料との間にはほとんど相関がなかった。

以上の結果より、果皮粉末の粒径範囲、浸漬時間および浸漬溶液の吸光度との間には何らかの関係性のあることが示された。粒径の大小は切片を形成する細胞の単位体積当たりの損壊程度と強く関係している。また溶媒によって細胞膜の浸透性も異なる。したがって、溶媒の種類および粉碎した粉末の粒径範囲、すなわち粉碎の程度を調節することで、粉末化したフラベド層に含まれる成分の溶出性を制御できるようになると考えられる。

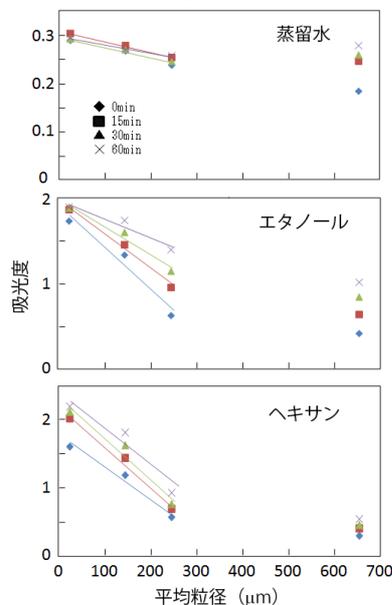


図7 各粒度分布の平均粒径と各浸漬溶液の吸光度 (波長460nm)

#### <引用文献>

長田早苗, 殿塚婦美子, 谷武子, 根岸由紀子, 奥崎政美, 香川芳子, アクアガス加熱食材の基礎的加工特性に関する研究 (第5報) -にんじんについて-, 日本食生活科学会誌, 19, 239-246 (2008).

Y.Liu, J.Shi, T.A.G.Langrish, Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels, Chemical Engineering Journal, 120, 203-209, (2006).

中村孝士, 真空凍結乾燥について, 日本醸造協会誌, 99, 93-99 (2004).

林弘通, 食品物理学, 「2. 食品の力学物性 2.12 粉体食品の力学物性」, 第1版, (養賢堂, 東京), pp66-83 (1989).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計14件)

Masatsugu Tamura, Jaspreet Singh, Lovedeep Kaur, Yukiharu Ogawa, Impact of the degree of cooking on starch digestibility of rice - an invitro study, Food Chemistry, 査読有, 191, 98-104, 2016.

Masatsugu Tamura, Jaspreet Singh, Lovedeep Kaur, Yukiharu Ogawa, Impact of structural characteristics on starch digestibility of cooked rice, Food Chemistry, 査読有, 191, 91-97, 2016.

Masatsugu Tamura, Jaspreet Singh, Lovedeep Kaur, Yukiharu Ogawa, Evaluation of digestibility of cooked rice grain using invitro digestion technique, CIGR Journal, 査読有, Special issue 2015, 268-273, 2015.

Masatsugu Tamura, Jaspreet Singh, Lovedeep Kaur, Yukiharu Ogawa, Relationships between starch digestibility and gelatinization degree of cooked rice with structural change, Journal of Food and Agricultural Technology, 査読有, 1, 54-57, 2015.

Andi Dirpan, Yoshio Hikida, Hironori Chiba, Yukiharu Ogawa, Mathematical modeling of intercellular space volume of citrus fruits, Food Preservation Science, 査読有, 41(3), 103-110, 2015. Yukiharu Ogawa, Motoki Matsuura and Nami Yamamoto, Young's modulus and Poisson's ratio changes in Japanese radish and carrot root tissues during boiling, International Journal of Food Properties, 査読有, 18, 1006-1013, 2015.

正田慶夫, 西田侑祐, 熱および物質移動を考慮した大容量MAP, 農業食料工学会関西支部報, 査読無, 115, 53-56, 2014.

田村匡嗣, 大島誉章, 花木麻里子, 小川幸春, 交流高電圧印加電極上で保蔵したホウレンソウの品質に関わる特性変化の検討, 生態工学会誌, 査読有, 26(4), 119-125, 2014.

Masatsugu Tamura, Takumi Nagai, Yasuyuki Hidaka, Takahiro Noda, Mio Yokoe, Yukiharu Ogawa, Changes in non-waxy japonica rice grain textural-related properties during

cooking, Journal of Food Quality, 査読有, 37, 177-184, 2014.

Masatsugu Tamura, Takumi Nagai, Yasuyuki Hidaka, Takahiro Noda, Mio Yokoe, Yukiharu Ogawa, Changes in histological tissue structure and textural characteristics of rice grain during cooking process, Food Structure, 査読有, 1(2), 164-170, 2014.

鈴木悠介, 石川恵子, 山本奈美, 小川幸春, 異なるガス環境下で低温保蔵されたカットピーマンの含有成分変化, 食と緑の科学, 査読有, 67, 29-33, 2013.

鈴木悠介, 石川恵子, 塩見慎次郎, 山本奈美, Lam Van Man, 小川幸春, 保蔵時の低濃度O<sub>2</sub>かつ高濃度CO<sub>2</sub>環境が未熟果および完熟果カットピーマンに及ぼす影響, 農業生産技術管理学会誌, 査読有, 20(2), 53-58, 2013.

Hikida Yoshio and Kawano Toshio, Simulation of Gas and Water Vapor Exchange in Perforated-film Modified Atmosphere Packaging under Dynamic Storage Conditions, Food Preservation Science, 査読有, 39(5), 263-272, 2013. Yukiharu Ogawa, Akiko Miyazawa, Nami Yamamoto and Akira Suzuki, Compression properties of the fruit body of king oyster mushroom *Pleurotus eryngii*, International Journal of Food Science and Technology, 査読有, 47, 2487-2492, 2012.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

小川 幸春 (OGAWA, Yukiharu)  
千葉大学・大学院園芸学研究科・准教授  
研究者番号: 00373126

### (2) 研究分担者

江頭 祐嘉合 (Egashira, Yukari)  
千葉大学・大学院園芸学研究科・教授  
研究者番号: 80213528

平井 静 (Hirai, Shizuka)  
千葉大学・大学院園芸学研究科・助教  
研究者番号: 90432343

正田 慶夫 (Hikida, Yoshio)  
愛媛大学・農学部・教授  
研究者番号: 50127908

山本 奈美 (Yamamoto, Nami)  
和歌山大学・教育学部・准教授  
研究者番号: 20351934