

柑橘果皮の乾燥微粉末化技術の開発

高温高圧流体技術研究所

中西 勉

【はじめに】

蜜柑（温州ミカンなど）、香酸柑橘（ユズ、スダチ、カボスなど）、その他柑橘（伊予柑、ポンカン、デコポンなど）は、食用としての利用はもちろんのこと、香料や機能性食品、化粧品や入浴剤などの医薬部外品などの加工原料としても利用されている。香川県の生産量は、その他柑橘類が多い（2006年統計 555t：全国4位）¹⁾。一方、柑橘製品の製造過程で、果皮を主とする加工屑やその他の残滓等の廃棄物が多量に発生しており、これらの減容化と更なる機能製品への利用が求められている。特に柑橘の果皮は各種生理活性作用が認められた水溶性あるいは脂溶性の有効成分を含んでおり、これらを乾燥粉末状に加工して新たな原料とすることが廃棄物の減容化および成分利用の面で有効である。しかし、凍結乾燥や天日乾燥などの従来の乾燥技術では、十分に乾燥することが困難である。これは凝固点が低く沸点が高い油脂成分を果皮が含んでいるためである。また、機能性食品や入浴剤などで有効に作用するのは水溶性の成分であり、成分の利用性の観点から果皮中の余剰な油分を除去する必要がある。この様な従来技術の課題を解決できるものとして、脂溶性有機物質の溶解力を有する超臨界二酸化炭素を用いた抽出技術がある。超臨界流体抽出技術は食品産業において有用成分の抽出利用技術として一般的になりつつある²⁾。本研究においても超臨界二酸化炭素を用いた各種実用化技術の開発に取り組んでいる。特に、天然素材からの不純物の除去という観点では、香り付け数珠を作成するための木材数珠玉から樹脂等の除去³⁾、香り付け皮革手袋を製造するための鞣し天然皮革からの余剰鞣し油の除去^{4,5)}の例がある。合成材料を対象にしたものでは、リモネンで減容化した廃発泡スチロールゲルからの残留溶剤の除去、ポリスチレン・ポリエチレン複合樹脂粒子からVOC成分の除去、ポリビニルアルコールからの不純物としての有機溶剤の除去、樹脂拭き取り不織布から樹脂を除去することによる不織布の再生など、企業の技術開発支援を目的として実施してきた。開発した技術供与先の企業において製品化した例があること、国内プラントメーカーにて近年において超臨界プラントの販売が継続していること⁶⁾などから、当該技術は実用化の可能性が高いと考えられる。

本稿では、上記取り組みの一環として平成20年度に地元企業との共同研究で実施した、脂溶性の超臨界二酸化炭素を用いて柑橘果皮から余剰の油分を抽出することにより後段で行う乾燥粉末化の効率を高めるための技術の開発可能性について検討した結果について報告する（共同研究者：井上誠耕園，高圧研・キタイン研究員）⁷⁾。

【実験方法】

超臨界二酸化炭素を用いて各種柑橘果実の果汁絞り粕から余剰油分を除去することを目的とした。対象となる柑橘としてデコポンと伊予柑を用いた。実験

装置として、OMラボテック社製の高圧オートクレーブを用いた（高圧ポンプ、内容積300mlの高圧セル、背圧弁などから構成）。操作条件としては、試料の所定量を高圧セルに仕込んだ後、温度40℃、圧力20MPaに設定後2時間保持し、続いて高圧ポンプ流量を7ml/minで5時間流通させた。実験結果は、実験前後の試料の重量変化、油分の一つであるリモネンの含有量の変化等で評価した。リモネンの分析は、SHIMADZU製GCMS-QP2010型装置で分析した。キャピラリーカラムとしてはCP-Sil24CB : lowbleed型（内径0.25μm, 長さ30m, メディア径0.25μm）を用いた。カラム温度はサンプル投入時には50℃とし、その温度で1分間保持した後、続いて昇温速度8℃/minで250℃まで昇温させた。サンプル量は0.5μlの条件で行った。

【実験結果】

（超臨界二酸化炭素による柑橘果皮からの油分の除去）

回収されたサンプルのGC-MS分析の結果、デコポンと伊予柑ともにリテンションタイムが6.8minの位置にリモネンのピークが検出された。超臨界二酸化炭素によって油分の一つであるリモネンが回収除去されたことが確認できた。果皮からの油分除去とともに、回収された油分中のリモネンの再利用可能性が示唆できた。

（油分除去率に及ぼす柑橘果皮の前処理の影響）

デコポンを原料として、果汁絞り粕そのままのもの、果汁絞り粕をスラリー化したもの、果汁絞り粕から余剰の果実を除去した後の果皮のみをスラリー化したものを用いた場合、油分除去率がそれぞれ17wt%、20wt%、28wt%となった。果汁絞り粕から余剰の果実を除去した後の果皮のみをスラリー化したものを用いた場合に油分除去率が最も高い値となった。なお、油分除去率は、n-ヘキサン抽出により求めた処理前後の各試料の油分含有量から求めた。

（柑橘種による油分除去率の差）

デコポンと伊予柑について、果汁絞り粕から余剰の果実を除去した後の果皮のみをスラリー化したものについて油分除去率を比較した結果、デコポンが28wt%であったのに対し、伊予柑では31wt%となった。伊予柑の方が果皮中の油分が多いことが推測された。

（実験方法による差）

試料を高圧セルの底に直接投入した場合と、袋に投入して高圧セルの上部に吊り下げた場合について検討した。伊予柑の果汁絞り粕から余剰の果実を除去した後の果皮のみをスラリー化したものを用いて比較した結果、高圧セルの底に直接投入した場合は31wt%、袋を用いて高圧セル上部に吊り下げた場合は76wt%となった。吊り下げる方式の場合は、試料と二酸化炭素との接触効率が高いために油分除去率が向上したと考えられた。

【まとめ】

超臨界二酸化炭素を用いることにより柑橘果皮から余剰の油分を除去することが可能であることが分かり、その後続く粉末化処理の効率化実現が示唆された。今後の課題としては、温度、圧力、処理時間、流通速度、補助溶媒の添加、その他処理条件の最適化、および大容量試料の処理結果などから処理コストを試算して実用化の可能性を判断する必要がある。さらに、超臨界技術の他にさらに効率的な手法を組み合わせることにより、本技術を検証することも必要であると考えられた。

【参考文献】

- 1) 農林水産省生産出荷統計2006

- 2) 長浜邦雄, 鈴木功, “食品への超臨界流体応用ハンドブック”,
サイエンスフォーラム (2002)
 - 3) 特許第3769473号
 - 4) 特許第4155794号
- 5) 南浦正起, 中西勉, *Fragrance Journal*, **3**, 82(2004)
- 6) 山形昌弘, 高温高压流体技術研究会レター, **29**, (2008)
- 7) 特願2009-86679