

カボスを使った水産物の高品質化に関する研究Ⅱ

後藤良恵・徳田正樹・山本展久
食品産業担当

Qualitative Improvement of a Marine Product by Feeding Kabosu Juice Residue II

Yoshie GOTO・Masaki TOKUDA・Nobuhisa YAMAMOTO
Food Industry Section

要 旨

食品残さの有効活用のひとつとして飼料化が挙げられる。大分県のブランド魚「かぼすブリ」等は、カボスの持つ抗酸化機能や香りによる付加価値を期待し、カボス果汁や搾汁粕の乾燥パウダーが給与されている。しかし、乾燥粉末化にはコストがかかるためカボスの機能性成分や香りを少しでも多く残すための原材料について検討を行った。併せて、香りの成分の分析方法についても検討を行った。

乾燥果皮の面積は、広い方がリモネンは多く残ることが確認された。しかし、フラボノイドには明確な差は認められなかった。粉碎方法では、パウダーの水分量、リモネン、フラボノイドにおいて差が確認された。また、粉碎前の乾燥果皮を冷凍することにより、室温で粉碎するよりも成分が残存することも確認された。

1. はじめに

大分県の特産品であるカボスの搾汁粕は、汁業者から年間約 900 t を超え排出されている。水分の高い搾汁粕は再生利用しにくく、堆肥原料として従来から利用されているものがある一方、その大半は廃棄処分されていることから、再資源化の取り組みがより重要な課題となっている。

一方、水産研究部が平成 19 年度から行ったカボス果汁の給与試験により、ブリの血合い肉の変色遅延効果が明らかになった。平成 24 年の研究では搾汁粕乾燥パウダー（以下「カボスパウダー」と記す）も同様に効果があることが確認され、県内ブリ類養殖業者による「かぼすブリ」の生産が開始された。現在では、他種の魚にも給与されはじめている。今後も、養殖業者、生産量を増やすためには、品質の安定したカボスパウダーの確保が必要である。

これまで、搾汁粕をパウダーに乾燥させる温度と保存方法が、カボスの機能性成分である、アスコルビン酸、ポリフェノールとそのうちのフラボノイドの含有量にどのように影響するのかを検証してきた。本研究では、カボスの香り成分であるリモネンの分析方法の検討、パウダーの粉碎方法、原料である搾汁粕の面積等による違いを比較し低コストで香り成分が多く残る飼料の加工技術

を検証する。

2. 実験方法

2.1 分析試料

乾燥実験には、市販の未熟カボスを供試した。搾汁粕では試料にバラツキがでるため香り成分、フラボノイドを多く含む果皮のみを使用した。

一部、昨年度、凍結保存しておいた搾汁粕を供試した。

2.2 乾燥方法

乾燥は、通風乾燥（60℃区、80℃区）で行った。

乾燥時間は、生果皮の水分から乾燥後の水分が一定となるよう重さを量り決定した。

2.3 粉碎方法

粉碎器は、①Oster、②Wonder Blender 型式WB-1、③ロータースピードミル（粒度 1.5mm）の 3 機種（Fig.1）を使用し、ホモジナイザーはヒストコロン、シャフトNS-20 を使用した。パウダーは、-30℃で保管した。

2.4 分析方法

リモネンは、メタノール抽出したものをHPLCで分析した。

HPLC測定条件は次のとおり。

カラム：GL Sciences ODS-80A

温度：40℃

溶離液：アセトニトリル-メタノール-水 (37.5 : 37.5 : 5)

流速：0.8ml/min

測定波長：UV215nm

フラボノイドはメタノールで抽出したものをHPLCで分析した。HPLC測定条件は次のとおり。

カラム：CAPCELLPAK-C18 温度：40℃

溶離液：30%アセトニトリル

流速：0.6ml/min

測定波長：UV280nm

HPLC装置は、日本分光株式会社X-LC3000形、検出器は同社3070UVを使用した。



Fig.1 粉砕機 右：Oster, 中：WonderBlendre 型式 WB-1, 左：ロータースピードミル

3. 結果及び考察

3.1 リモネンの分析方法の選定

廣瀬(1)の報告にあるように、カボスの果皮の精油成分はリモネン(74.8%)、ミルセン(17.6%)、 γ -テルピネン(3.2%)、 α -ピネン(0.83%)の順に多く、この4種類で96%以上を占めている。これら4つを対象に石原ら(2)の分析方法を基にHPLCの測定方法を検討した。移動相はメタノール、アセトニトリル、水の混合比を変えて各成分の相互分離条件の検討を行った。その結果を、分析条件に示した。

3.1-1 抽出方法の検討

抽出溶媒としてアセトン、エーテル、第2プロパノール、メタノールを用いて検討した結果、抽出効率と作業性に優れたメタノールを選定した。

また、サンプルを定量後(1g~2g)抽出液に漬けてホモジナイズし、超音波に3分かけた。その後、4℃で一昼夜保存し、No5Aのろ紙でろ過してHPLCにより分析を行った。

3.1-2 乾燥過程の試料の分析

カボス生果皮を粉砕機Osterで辺3~4mmに細断した。2g金属のカップにサンプルを採取し、通風乾燥機を用いて、60℃および80℃で乾燥した。それぞれの温度ごとに15個のサンプルを調製し、0.5~1時間毎に3個のサンプルを通風乾燥器から取り出し、乾燥物全てをメタノールで抽出し、HPLCにより分析を行った。

各乾燥温度の乾燥時間毎のリモネン含量(現物中)をFig.2に、水分含量の推移とリモネン含量(乾物換算値)をFig.3に示した。それぞれの乾燥温度で乾燥時間および水分含量の減少によるリモネン含量の減少が確認された。

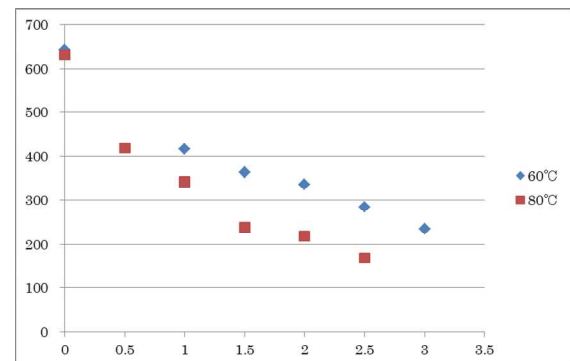


Fig.2 乾燥時間毎のリモネン含有量(現物中) (mg/100g)

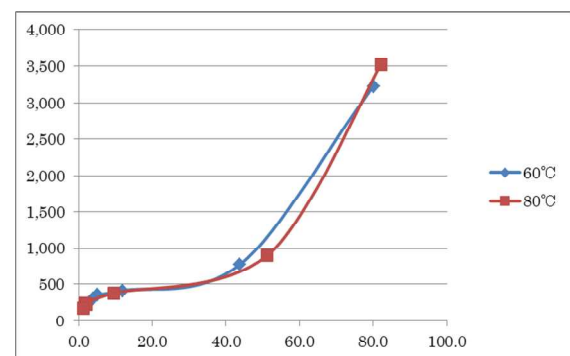


Fig.3 水分毎のリモネン含有量(乾物換算値) (mg/100g)

また、昨年度冷凍保存していた搾汁粕（形状不揃い、遠心分離搾汁）を乾燥し時間毎のサンプルを作った。しかし、水分が約 10%から 80%と幅があり、現物のままでは粉碎できない水分のサンプルがあった。そのため、全てのサンプルを-30℃で凍結後、粉碎器 O s t e r を用いて一定時間（10 秒×2〜3 回）粉碎を行った。また、粉碎後の粒度の違いも考慮し、サンプルを定量後（1g〜2g）抽出液に漬けてホモジナイズし、超音波に 3 分かけた。その後、4℃で一昼夜保存し、HPLC により分析を行った。その結果を Fig.4 に示した。本試験においては、生果皮を細断して乾燥したようなリモネンの減少が示されなかった。これは、水分の低い粉碎前とパウダー以外は抽出が十分でない可能性が考えられた。このため今回のリモネンの分析は水分の低いパウダーの比較として用いることとした。

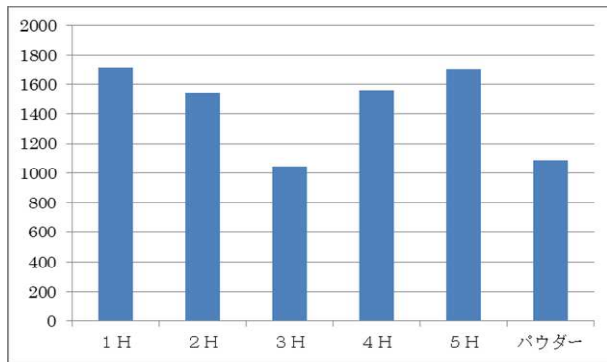


Fig.4 搾汁粕乾燥時間毎のリモネン含有量（乾物換算値）（mg/100g）

3.2 乾燥するカボス果皮の面積の違い

乾燥するカボスの果皮の面積の違いを比較した。カボスを 4 分割した後、果皮を剥ぎ、Fig.5 に示すとおり、8 分割、16 分割、および 32 分割にし、60℃および 80℃の通風乾燥機で乾燥した。

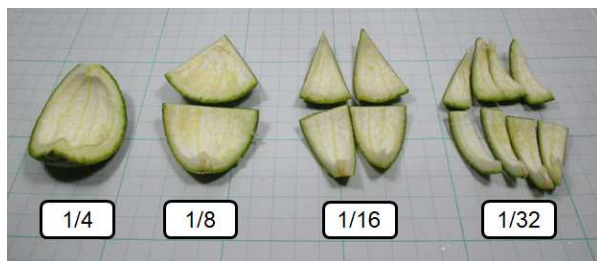


Fig.5 果皮の分割方法

3.2.1 リモネン含有量

60℃および 80℃の乾燥温度でそれぞれ 2 回の乾燥試験を行った。それぞれの乾燥果皮は冷凍後抽出を行った。4

組全てにおいて 8 分割で乾燥したパウダーのリモネン含量（乾物換算値）が高かった。そのため、8 分割を基準としてリモネン含量（乾物換算値）割合を Fig.6 に示した。80℃①を除き 16, 32 分割の順に低い割合を示した。また、60℃乾燥の方が 80℃乾燥よりも差が激しく、最も差がでたのは 60℃①で 8 分割と 32 分割との間で 20%の差が生じた。ただ、80℃乾燥では全て 5%以内の差であり面積の違いによる明確な差は確認できなかった。

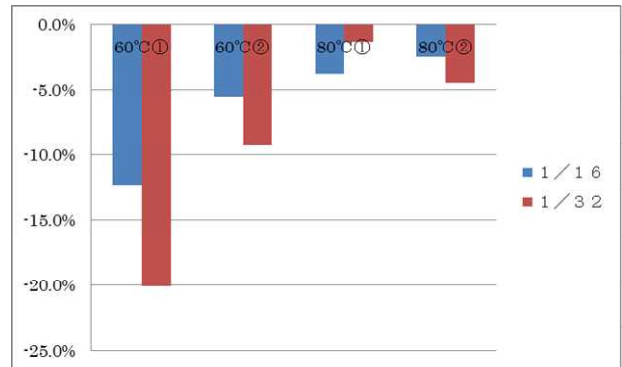


Fig.6 面積毎のリモネン含量割合(%) 基準：1/8 分割

3.2.2 フラボノイド含有量

フラボノイドは、これまで廣瀬ら(3)の報告しているナリルチン、ナリンギン、ヘスペリジン、ネオヘスペリジンの 4 種類を分析した。比較は 4 種の合計で行った。リモネンと同様に 8 分割を基準としフラボノイド含量（乾物換算値）割合を Fig.7 に示した。リモネンとは逆に、ほとんどのパウダーで 8 分割よりフラボノイドが多く残っていたが、60℃②で 10%程度多いのみで他は 5%以内の増減であった。このことから乾燥する面積による影響は小さいと考えられた。

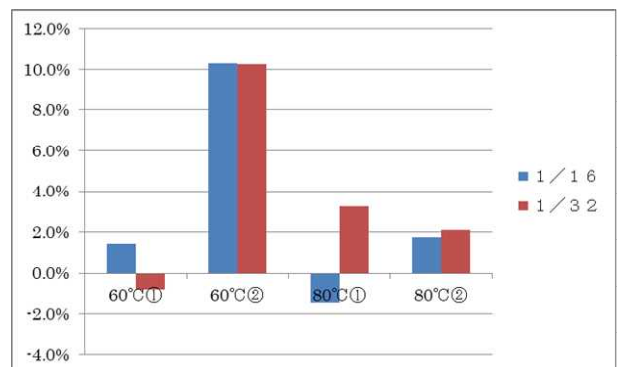


Fig.7 面積毎のフラボノイド含量割合(%) 基準：1/8 分割

3.3 粉碎方法の検討

パウダーを製造するための粉砕機の種類によりどれだけの差が生じるのか、また粉砕する際の乾燥果皮の凍結の有無による影響を確認した。カボス果皮を 32 分割し、60℃および 80℃で乾燥し、乾燥果皮を 2つの温度条件、-30℃冷凍、室温で WonderBlendre 型式 WB-1（以下「B」と記す）、ロータースピードミル粉砕機（粉砕粒度は 1.5mm）（以下「R」と示す）の粉砕機にかけた（Fig. 1）。比較対象は冷凍乾燥果皮を粉砕機 O s t e r（以下「O」と記す）で粉砕したパウダーとした。粉砕後のパウダーは Fig. 8 に示した。粉砕機Oのパウダーは粒度が不揃いで荒く分析を均一にするため全てのパウダーにホモジナイザーを使用した。



Fig. 8 カボスパウダー 上段：80℃乾燥，下段 60℃乾燥，左から：冷凍O，冷凍B，室温B，冷凍R，室温R

3.3.1 粉砕機の違いによるパウダーの水分

それぞれのパウダーの水分量を Table 1 に示した。

粉砕機 B, Rともに冷凍乾燥果皮の方が室温乾燥果皮を粉砕するよりも水分が高いパウダーとなった。ただ、冷凍されていたことにより湿戻りした可能性もある。

次に冷凍した果皮の粉砕機 B, Rを比較すると 80℃②を除き粉砕機 Rの水分が低くなった。また室温果皮では 4回共に粉砕機 Rに水分が低くなった。

全てにおいて、室温の乾燥果皮を粉砕機 Rで粉砕したパウダーの水分が一番低かった。80℃②を除き次に水分が低いのは冷凍果皮を粉砕機 Rで粉砕したパウダーだった。これは、粉砕機 Rによる粉砕時に熱が生じるためと考えられる。

Table 1 粉砕機毎カボスパウダー水分含量(%)

サンプル	冷凍 O	冷凍 B	室温 B	冷凍 R	室温 R
60℃①	13.0	14.5	13.8	12.8	9.3
60℃②	14.7	14.9	13.6	11.2	9.4
80℃①	13.4	12.7	12.6	11.3	9.6
80℃②	10.2	11.7	11.6	12.0	9.0

3.3.2 粉砕機によるリモネン量の影響

各パウダーのリモネン含有量（乾物換算値）を粉砕機 Oと比較し、その割合を Fig. 9 に示した。

乾燥冷凍果皮を粉砕機 Oで粉砕したパウダーのリモネン含量を基準として 60℃および 80℃で乾燥した冷凍・室温果皮を粉砕機 Bおよび Rで粉砕したパウダーと比較した。粉砕機 Rで粉砕したパウダーは冷凍・室温共に粉砕機 Oより低い値を示した。室温で粉砕したパウダーは冷凍で粉砕したパウダーよりも約 2 倍の低い値を示した。その中で最も低かったのは 60℃乾燥の冷凍・室温粉砕で約-70%および-65%だった。粉砕機 Bによる粉砕では 80℃②の冷凍と室温，60℃①の室温を除いて粉砕機 Oより高い値を示した。

サンプルを冷却することでリモネン含量の減少を抑えることが可能であることから、粉砕時に発する熱がリモネン含量を減少させていることが示唆された。また、B および Oはパウダーを容易に回収できるが Rは構造上、特にリーター刃に付着したパウダーの回収が難しく、この点もリモネンが減少する要因と考えられた。

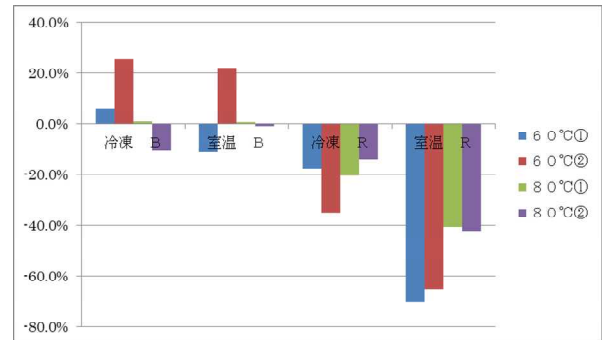


Fig. 9 粉砕機毎のリモネン含有量割合(%) 基準：粉砕機 O

3.2.2 粉砕機によるフラボノイド含有量の影響

各パウダーのフラボノイド含有量（乾物換算値）を粉砕機 Oと比較し、その割合を Fig. 10 に示した。

粉砕機 Oと比較すると粉砕機 Bおよび Rではほとんどマイナスの値を示した。80℃②がいずれの粉砕機でも粉砕機 Oよりも低い値を示し、最も低い値は冷凍果皮を粉砕機 Rで粉砕したパウダーで-17.8%を示した。しかし、80℃②を除くとほぼ-10%以内の減少となった。これらのことから、フラボノイドは、リモネンほど粉砕機の違いによる影響がないことが確認された。そのなかでも冷凍果皮を粉砕機 Bで粉砕したものは減少が少なかった。

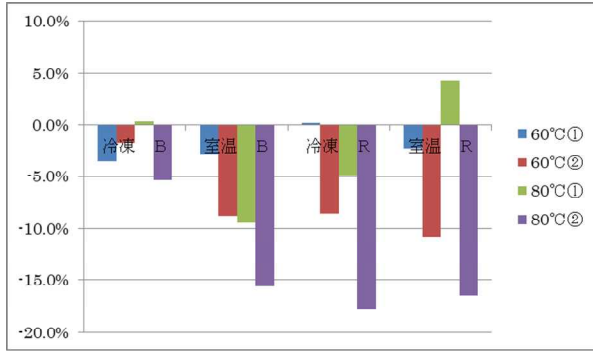


Fig. 10 粉碎機毎のフラボノイド含有量割合(%)
基準：粉碎機O

4. まとめ

大分県の特産品であるカボスの搾汁粕の乾燥粉末を飼料として給与した「かぼすブリ」等はその品質のよさからも好評を得て、生産量を伸ばしている。

本研究では、カボスの香り成分であるリモネンの分析方法について検討し、カボスパウダーの原料となる搾汁粕の大きさと粉碎方法が、リモネンとフラボノイドの含有量にどのように影響するのかを確認した。

乾燥果皮は面積が広い方がリモネンは 1.3%から 20%とバラツキがあるものの多く残ることが確認された。フラボノイドについては果皮の面積の影響は、認められなかった。

粉碎機の違いによって、パウダーの水分、リモネン、およびフラボノイド含量に差が認められた。特にロータースピードミルによる粉碎では、水分、リモネン、およびフラボノイドが減少した。また、乾燥果皮を冷凍して粉碎する場合と室温で粉碎する場合でも差が認められた。これにより、ロータースピードミルでは粉碎時に熱が発生しパウダーの水分やリモネン等が減少するものと考えられた。

カボスパウダーにリモネンを多く残すためには、乾燥果皮の面積を広くし、粉碎は冷却したものを WonderBlendre タイプの様なバッチ式の粉碎機で粉碎することが望ましい。

謝 辞

本研究に多大なる支援を頂いた、水産研究部、資材を提供していただいた各搾汁工場に心より御礼申し上げます。

参考文献

- (1) 廣瀬正純, カボス果実の収穫時期と品質, 大分県農水産物加工総合指導センター研究報告書(1990)

- (2) 石原朗子, 牛川務, 吉田節也, 徳島県製薬指導所, 土佐政二, 徳島県保健環境センター, 中澤裕之, 国立公衆衛生院, 富松利明, 徳島大学薬学部, Citrus 属に含まれる精油成分に関する研究 (第1報) 高速液体クロマトグラフィーによる陳皮の limonene の分析, 生薬学雑誌 (1992)
- (3) 廣瀬正純, 香嶋章子, カボス搾汁残さの有効利用, 大分県産業科学技術センター研究報告書 (2005)