

シークワサー上層パルプの活用技術開発

(2) クエン酸除去法

湧田裕子、望月智代、豊川哲也

シークワサーの搾汁工程で産出される上層パルプはpHが低く畜産加工品などの利用に不向きであるため、pHを下げる原因であるクエン酸を除去する方法を検討した。水で洗浄を行い加水量や洗浄回数を変えて調製したパルプの特性を調べ、ソーセージの試作を行った。パルプの2倍量の水で2回洗浄を行うとパルプ中のクエン酸量は0.25%に下がりパルプを添加したソーセージの食感が改善した。また、洗浄後もパルプ中のノビレチン、タンゲレチン含有量は8割以上残り色調も良好に保たれた。さらに、15日間冷蔵保存したソーセージの過酸化価を測定したところ、パルプに酸化抑制効果があることが示唆された。

1 はじめに

本県の代表的な柑橘であるシークワサーは本島北部の栽培地を中心に9月から12月頃まで収穫が行われ、主にジュースなどの果汁原料に加工されている。シークワサーの特徴はクエン酸由来の酸味と特有な香りであり、果汁飲料以外にも酒類、菓子、調味料などの加工原料として利用されている。また、ポリメトキシフラボノイドの一つであるノビレチンなどの機能性成分を含有することも知られている¹⁾。シークワサーの搾汁工程で産出される上層パルプは、加工残渣としてそのほとんどが廃棄されているが、パルプはシークワサーの香りが強く食品への香り付けや柑橘系の黄色い色調など、その特徴を生かした活用が期待される。一例として県内で製造されているハム、ソーセージなどの畜産加工品への利用が考えられるが、パルプはクエン酸を含有するためpHが2.7程度と低く食肉加工には不向きである。加工原料として利用するためには、pHを上げる必要があることから、本研究ではパルプからクエン酸を除去する方法を検討した。まずは水で洗浄する方法を試み、加水量や洗浄回数を変え調製したパルプのクエン酸量や色調などの特性を調べた。また、調製したパルプを用いてソーセージの試作を行ったので報告する。

2 実験方法

2-1 試料

有限会社北琉興産より11月上旬のパルプを入手し試験に供するまで-30℃で冷凍保存した。

2-2 パルプの水洗浄

遠沈管にパルプとパルプ重量の2倍量の水を加え振とう機(EYELA MULTI SHAKER MMS)で15分間往復振とうした。3000 rpmで10分間遠心分離し、加えた水と同

量の上清(以後、洗浄上清と呼ぶ)を取り出し、残った沈殿物を洗浄後のパルプとした。沈殿物に同様な操作を2~3回繰り返して行い、洗浄回数の異なるパルプを調製した。また、パルプ重量の1倍量の水を加え洗浄を1回行ったパルプも調製した。洗浄後のパルプ及び洗浄上清を試験に用いた。

2-3 分析方法

2-3-1 pH、酸度、水分の測定

パルプ及び洗浄上清のpHの測定はLAQUAtwin-pH-22(堀場製作所製)を用いた。

洗浄上清の酸度の測定は中和滴定法により0.1 M水酸化ナトリウム溶液で滴定を行いクエン酸量に換算した。

パルプの水分測定は常圧加熱乾燥法により行った。パルプ3 gを秤量容器に採取し100℃で恒量になるまで乾燥した。

2-3-2 クエン酸量の測定

パルプはクエン酸の抽出を行い、洗浄上清はそのまま測定に用いた。クエン酸の抽出は、パルプ2 gに水16 mLを加え、10分間振とう抽出した後、12,000 rpmで5分間遠心分離し上清を回収した。沈殿物に再度同様な抽出操作を行い、残った沈殿物に5 mLの水を加え攪拌し、遠心分離後上清を回収した。再度同様な操作を行い、集めた上清を50 mLに定容した。抽出液及び洗浄上清は希釈後、0.45 nmのメンブランフィルターで濾過し測定に用いた。

クエン酸の測定はイオンクロマトグラフ ICS-1100(Thermo Fisher製)を用いた。カラムはIonPac ICE-AS6、溶離液は0.4 mmol/Lヘプタフルオロ酪酸、流量0.9 mL/分、注入量50 µLで、電気伝導度検出器により検出した。標準試薬はクエン酸三ナトリウム・二水和物(和光純薬)を用いた。

2-3-3 色調

パルプ及びソーセージの色調は色彩色差計CR-400（コニカミノルタ製）を用いて、L*、a*、b*値及び色差（ΔE*）を測定した。

2-3-4 ノビレチン・タンゲレチンの測定

測定は文献^{2,3)}を参考に行った。パルプ1 gを凍結乾燥し、抽出溶媒（メタノール-DMSO/1:1）を10 mL加え10分間超音波処理を行った後、1時間室内で放置した。12,000 rpmで5分間遠心分離し上清を回収した。沈殿物に再度同様な抽出操作を行い、残った沈殿物に1 mLの抽出溶媒を加え攪拌し遠心分離後上清を回収した。再度同様な操作を行い、集めた上清を25 mLに定容した。抽出液は希釈後、0.45 nmのメンブランフィルターで濾過し測定に用いた。

分析は超高速液体クロマトグラフ ACQITY UPLC H-Claas（Waters製）を用いた。カラムはACQITY UPLC BEH（2.1×50 mm）を使用し、カラム温度40℃で、0.1%ギ酸を含む水とアセトニトリルのグラジエント（アセトニトリル濃度：0分 25%、3分 65%、3.4-3.8分 100%、3.85-5分 25%）により溶出した。流量は0.5 mL/分、注入量は2 μLとし、PDA検出器により波長340 nmで検出した。標準試薬はノビレチンはシークワサーから単離、精製したものを用い、タンゲレチンは富士フィルム和光純薬より購入した。

2-4 ソーセージの試作

2-4-1 ソーセージの調製

市販の豚挽肉に水、塩、砂糖、白胡椒を表1の割合で

表1 ソーセージの材料配合割合

材料	パルプ添加あり	パルプ添加なし
豚挽肉	100	100
水	10	15
食塩	2	2
砂糖	3	3
白胡椒	0.2	0.2
パルプ	5	-

表2 水洗浄後のパルプ及び洗浄上清のpH、酸度、水分、クエン酸量

サンプル	パルプ:水の割合	洗浄回数	pH		洗浄上清の酸度%	パルプの水分%	クエン酸量%	
			パルプ	洗浄上清			パルプ	洗浄上清
未洗浄パルプ	-	-	2.74	-	-	84.9	2.48	-
水洗浄パルプ	1:1	1回	2.75	2.78	1.29	88.9	1.19	1.29
水洗浄パルプ	1:2	1回	2.80	2.80	0.86	90.2	0.78	0.85
		2回	2.84	2.94	0.26	91.8	0.25	0.26
		3回	2.87	3.07	0.09	92.5	0.09	0.09
		4回	2.94	3.32	0.03	92.8	0.03	0.03

混合した後、パルプを豚挽肉の5%の割合で添加しよく練り合わせた。ケーシングには直径約25 mm、長さ約95 mmのプラスチック製容器を用い、肉詰め後にラップで全体を包んだ。混合・練り合わせ、ケーシング詰めは肉温10℃以下で行い、加熱前に重量を測定した。また、練り合わせ後の生肉のpHを測定した。ソーセージの加熱はスチームコンベクションオーブンをを用いて85℃で加熱を開始し、中心部の肉温を測りながら途中でオープン温度を75℃に下げ、肉温が75℃に達してから10分間加熱し終了した（総加熱時間は32~35分）。15分ほど粗熱を取り除いた後、チルドで30分間冷却し、加熱後の重量を測定した。加熱前後の重量から次式により加熱損失率（%）を求めた。

$$\frac{\text{加熱前の肉重量} - \text{加熱後の肉重量}}{\text{加熱前の肉重量}} \times 100$$

2-4-2 物性測定

物性はクリープメータRE2-33005（山電製）を用いてクスター（堅さ、凝集性、ガム性）を測定した。ソーセージは冷蔵保存したものを室温に戻し、厚さ20 mmに輪切りにした。測定は200 Nのロードセル用い、プランジャーは円形 φ40 mm、測定歪率50%、移動速度1 mm/秒で測定した。

2-4-3 統計処理

統計処理はExcel統計Ver.7.0（エスミ社）を用いて母平均の差の検定による群間の検定を行った。

2-4-4 官能評価

官能評価は7名で行い、各ソーセージの食感、香り、苦みについて、コメントを記載する方法で行った。また、一番良いと思うサンプルを一つ選んで貰った。

2-4-5 過酸化物質（POV）の測定

加熱後のソーセージを5℃で15日間冷蔵保存した後、-30℃で冷凍保存した。測定は過酸化物質測定キットPOVテスター5型（柴田科学）を用いた。サンプルは測定前に解凍し、未洗浄パルプは0.3 g、水洗浄パルプ及び添加なしは0.15 gを包丁で細かく切って用いた。

3 実験結果および考察

3-1 水洗浄後のパルプ及び上清の分析結果

パルプ及び上清のpH、酸度、水分、クエン酸量を表2に示す。

パルプ及び上清のpHは未洗浄パルプが2.74で、4回洗浄後のパルプが2.94、上清が3.32となり、pHは洗浄後もそれほど上昇しなかった。

パルプの水分は未洗浄パルプが84.9%で、洗浄により増加し、4回洗浄パルプで92.8%に上昇した。

クエン酸量は未洗浄パルプが2.48%で、2回洗浄パルプは0.25%と1/10程度に減少し、さらに4回洗浄パルプでは0.03%まで下がった。パルプのクエン酸量は洗浄上清と近い数値を示しており、上清の酸度を測ることでパ

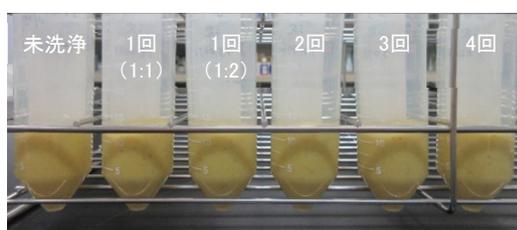


図1 水洗浄後のパルプ

ルプのクエン酸量の推測が可能である。

洗浄後のパルプの写真を図1に、色調及びノビレチン、タンゲレチン含有量を表3に示す。

パルプの色調は、洗浄によりL*値、a*値はほぼ変化がなく、黄色を示すb*値が減少した。パルプの黄色い色はカロテノイドによるもの⁴⁾と考えられ、水に不溶であるため、図1の写真のように色調は洗浄後も良好に保たれた。

パルプ100g中のノビレチン、タンゲレチンの含有量は未洗浄パルプが409mg、261mgで、2回洗浄パルプが342mg、225mgと8割以上残り、4回洗浄後でも7割程度残った。ノビレチン、タンゲレチンは水に溶けにくく、洗浄後も多くがパルプ中に残るものと考えられ、これらの成分に着目したパルプの活用も期待できる。

3-2 ソーセージの試作

ソーセージの加熱前の生肉のpHと加熱損失率を表4に示す。

豚挽肉のpHは5.71で、材料を混ぜ合わせた後の生肉のpHは添加なしが5.66、未洗浄パルプが5.35であった。pHはパルプの洗浄回数が増えるにつれ上昇し3回洗浄パルプでは5.64と添加なしに近い数値になった。

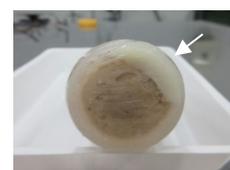
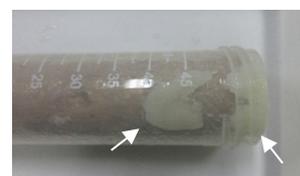
表3 水洗浄後のパルプの色調、ノビレチン、タンゲレチン含有量

サンプル	パルプ:水の割合	洗浄回数	パルプの色調				パルプ100g中の含有量mg	
			L*	a*	b*	色差ΔE*	ノビレチン	タンゲレチン
未洗浄パルプ	-	-	69.7	-4.4	44.6	-	409	261
水洗浄パルプ	1:1	1回	70.4	-4.2	44.3	0.7	380	246
水洗浄パルプ	1:2	1回	70.1	-4.4	42.3	2.3	352	231
		2回	69.3	-4.2	40.2	4.4	342	225
		3回	69.7	-4.3	38.8	5.9	316	211
		4回	68.9	-4.2	37.8	6.9	290	196

表4 ソーセージの加熱前の生肉のpH、加熱損失率

サンプル	パルプ:水の割合	洗浄回数	生肉のpH	加熱損失率 [※] %
未洗浄パルプ	-	-	5.35	24.1±1.2 ^a
水洗浄パルプ	1:1	1回	5.52	20.1
水洗浄パルプ	1:2	1回	5.55	16.2±0.7 ^b
		2回	5.61	13.3±0.6 ^c
		3回	5.64	11.8±0.7 ^d
		4回	5.64	11.0±0.4 ^d
添加なし	-	-	5.66	10.9±0.7 ^d
豚挽肉	-	-	5.71	-

※未洗浄パルプ、水洗浄パルプ1:2、添加なしの値はn=3の平均値±標準偏差で、異なる文字間は有意差(p<0.05)が認められたことを示す。水洗浄パルプ1:1の値はn=2の平均値。



1回洗浄パルプ (1:1)

図2 ソーセージから分離した油脂

表5 加熱後のソーセージの色調及び物性（テクスチャー）

サンプル	パルプ:水の割合	洗浄回数	ソーセージの色調				物性（テクスチャー）※		
			L*	a*	b*	色差ΔE*	堅さ(応力)KPa	凝集性	ガム性(応力)Kpa
未洗浄パルプ	-	-	68.9	4.7	12.9	-	153±10 ^a	0.48±0.04 ^a	73±9 ^a
水洗浄パルプ	1:1	1回	67.9	4.7	12.5	1.1	169±12 ^{ab}	0.48±0.06 ^{ab}	82±14 ^a
水洗浄パルプ	1:2	1回	67.8	4.8	12.1	1.3	183±8 ^{bc}	0.50±0.05 ^{ab}	91±14 ^{ab}
		2回	67.6	5.0	11.6	1.9	193±9 ^c	0.54±0.03 ^{bc}	104±11 ^{bc}
		3回	68.0	5.0	11.5	1.7	197±13 ^c	0.55±0.03 ^{bc}	108±5 ^c
添加なし	-	-	67.7	5.7	8.6	4.6	196±11 ^c	0.59±0.05 ^c	117±11 ^c

※物性（テクスチャー）の値はn=4の平均値±標準偏差で、異なる文字間には有意差（p<0.05）が認められたことを示す。

表6 ソーセージの官能評価

サンプル	パルプ:水の割合	洗浄回数	食感	香り	苦み	一番良いと思うサンプル(人数)
未洗浄パルプ	-	-	パサつき大	シークワサーの香り有り	苦み有り	0
水洗浄パルプ	1:1	1回	パサつき有り	シークワサーの香り少し	苦み有り、やや有り	0
水洗浄パルプ	1:2	1回	パサつき有り、やや有り	〃	〃	2
		2回	パサつき殆ど無し	シークワサーの香り僅か	感じない	5
		3回	〃	肉の香り	〃	0
		4回	〃	〃	〃	0
添加なし	-	-	弾力あり	〃	〃	-

加熱損失率は未洗浄パルプが24.1%、添加なしが10.9%で4回洗浄パルプでは11.0%と添加なしとほぼ等しくなった。重量減少は水分及び油脂の分離によるもので、油脂の分離は2回洗浄パルプから確認され、1回洗浄と未洗浄パルプでは図2の写真のように顕著にみられた。添加なしと1回洗浄パルプ（1:2）の生肉のpHの差は0.11と僅かな違いに見えたが、水分、油脂の分離が起こり加熱損失率が5%以上上昇した。これは、1回洗浄パルプ（1:2）の生肉のpHが5.55で、保水力が低下する肉タンパク質の等電点（pH 5.3~5.5）付近にあるため、加熱による損失が大きくなったと推察される⁵⁾。

加熱後のソーセージの色調と物性（テクスチャー）を表5に示した。

パルプを添加したソーセージの色調は添加なしと比べて黄色味を帯びており、パルプ添加ソーセージのb*値は11.5~12.9で、添加なしが8.6であった。

物性（テクスチャー）は、堅さ、凝集性、ガム性どちらも2回洗浄パルプから添加なしとの有意差が見られなかったことから、目安として2回洗浄後のクエン酸量0.25%程度、またはそれ以下にすることで歯ごたえや弾力性などの物性が改善されると考えられる。

官能評価の結果を表6に示した。食感、香り、苦みについて一番多かったコメントをまとめた。食感は、2回

洗浄パルプでパサつきも殆どなく良好で、一番良いと答えた人数も多く、テクスチャーの結果とも一致したが、香りは僅かに感じる程度との評価だった。洗浄パルプは1回洗浄でも香りが弱く、洗浄後の固液分離を検討し直すなど香りを保持するための改良が必要である。

パルプに含まれるカロテノイドやフラボノイドが抗酸化性を持つことが期待されたため^{6,7)}、パルプを添加したソーセージの酸化抑制効果を調べた。15日間冷蔵保存したソーセージの過酸化価（POV）を簡易キットを用いて測定した。パルプを添加していないソーセージでは、過酸化価は20~30 meq/kgであったが、未洗浄パルプ及び1回から4回洗浄した水洗浄パルプ（1:2）を加えたソーセージでは5 meq/kg以下であった。このことから、未洗浄パルプ及び水洗浄パルプにソーセージの酸化を抑える効果があることが示唆された。パルプの酸化抑制効果については今後さらに検討を行いたい。

4 まとめ

シークワサー上層パルプの水洗浄によるクエン酸の除去方法を検討した。

パルプの2倍量の水で2回洗浄を行うとパルプ中のクエン酸量は0.25%に減少し、良好な食感のソーセージを作ることができた。

パルプ中のノビレチン、タンゲレチンは2回洗浄後で

8割以上、4回洗浄後でも7割程度残った。

水洗浄することでパルプの香りが弱くなることから、洗浄後の固液分離を検討し直すなど香りを保持するための改良が必要である。

15日間冷蔵保存したソーセージの過酸化価 (POV) を測定したところ、パルプに酸化抑制効果があることが示唆された。

水洗浄によりパルプ中のクエン酸量を下げること、pH調整剤などの添加物を使わない畜産加工品の製造が期待できる。

本研究は「県産食材を活用した畜産加工技術の開発、2021技006」で実施した。

謝辞

パルプをご提供いただきました有限会社北琉興産様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 和田浩二, シークワーサー (*Citrus depressa Hayata*) ~機能性と香り, 生物試料分析, 40 (5), 271-278, 2017
- 2) 柑橘果皮中のノビレチンおよびタンゲレチンのフォーラム標準分析法, 産技食2014-2
- 3) 市ノ木山浩道, 前川哲男, 後藤正和, 香酸カンキツ‘新姫’の全果実および部位別フラボノイド成分量, 園芸学研究, 11 (3), 387-391, 2012
- 4) 梅根伸悟, 磯村遼, 食肉加工, 水産加工におけるリン酸塩の利用, 月刊フードケミカル, 421 (5), 3-6, 2020
- 5) 隅田孝司, 東誠広, 濱田智, 小川浩史, 多田幹郎, 温州ミカン果汁からの高カロテノイド含有パルプの調製, 日本食品科学工学会誌, 46 (6), 404-409, 1999
- 6) 眞岡孝至, カロテノイドの多様な生理作用, 食品・臨床栄養, 2, 3-14, 2007
- 7) 三宅義明, カンキツ果実の三宝柑に含まれるフラボノイドとその抗酸化性, 日本食生活学会誌, 28 (1), 7-12, 2017

Technical development of utilizing upper layer pulp of *Citrus depressa*

(2) Citric acid removal method

Yuko WAKUTA, Tomoyo MOCHIZUKI, Tetsuya TOYOKAWA

Okinawa Industrial Technology Center

Since the upper layer pulp produced in the juice extraction process for *Citrus depressa* has low pH and is unsuitable for utilization for processed livestock products, we examined a method for removing the citric acid that causes a reduction in the pH. We performed washing with water and investigated the characteristic of the pulp prepared by changing the amount of added water and the number of washing times to perform trial manufacturing of sausage. Performing washing twice with water where the amount is twice that of the pulp reduced the amount of citrus acid in the pulp to 0.25% and improved the food feeling of the sausage with the added pulp. In addition, the contents of nobiletin and tangeretin of 80% or more were left even after washing, and the color tone was excellent. Furthermore, the measurement of the peroxide value of the sausage preserved under refrigeration for 15 days suggested that the pulp has an oxidation inhibiting effect.

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。