

# 機能性含有のユズ種子油生成システムについての開発

## Development of a production system for yuzu seed oil with health function

知能機械工学コース

ものづくり先端技術研究室 1235081 川村 優太

### 1. 緒言

ユズ種子油は、抗酸化能などに関する機能性成分が含有しているものの、精製法の違いによる成分損失が示唆されている<sup>1)</sup>。共同研究先である馬路村農業協同組合(以下、馬路村農協)にて行われているユズ種子油の製造工程は、乾燥させたユズ種子を搾油機で圧搾し、固形物を除去することにより、ユズ種子油を得る。生成システムの課題として、搾油機では種子粉碎時に発生する熱によって油が約 95℃まで上昇しており、成分への熱的影響を把握する必要がある。また、固液分離については、粗取りを行う遠心機が、搾油機の生産能力に対して処理能力が劣るため、搾油機での作業が終了した後に行っており、オペレーターの作業負担が増加している。さらに、蒸留による微粒子除去では、成分の損失が示唆されている<sup>2)</sup>。したがって、本研究では、機能性成分を十分に含有させた連続式ユズ種子油生成システムの構築を目的としている。特に、搾油後に着目し、油に機能性成分を出来るだけ多く含有させた精製ユズ種子油を得る条件を明らかにする。

まず、搾油機から得られるユズ種子油が、圧搾により加熱されてしまうことを鑑み、固液分離の性能に影響するユズ種子油の温度と粘度の関係を調べた。次に、油中の機能性成分を増加させる条件として、温度と超音波に着目し、それぞれの影響を実験的に検証した。そして、微粒子除去システムとして、粗粒子除去を行うステンレスフィルターと微粒子除去を行うポリプロピレンフィルター(以下、PP フィルター)の 2 段構造とし、それぞれフィルター評価を行った。

### 2. 粘度と温度の関係

#### 2.1 実験装置および方法

-5~100℃におけるユズ種子油の粘度を音叉振動式レオメータで測定した。振幅は、0.4mm、0.8mm、1.2mm の 3 種類で行い、それぞれ 3 回ずつ行った。なお、実験は、-5~20℃の温度帯および 20~100℃の温度帯の両範囲で温度と粘度の関係を調べた。

##### (i) -5~20℃の温度帯

サンプル容器にユズ種子油 10mL を入れ、外部密閉系冷却水循環装置(ヤマト科学製、CF301)で冷却しながら測定を行った。チャラーの設定温度は、-22℃とした。音叉振動式レオメータの測定範囲内でチャラーを停止させ、雰囲気 20℃の室温でサンプルの温度に変化が見られなくなるまで測定を行った。

##### (ii) 20~100℃の温度帯

ビーカー(Iwaki 製、100mL)に 100mL のユズ種子油をホットプレート(CORNING 製、PC-420D)で加熱し、搾油機にて得られるユズ種子油の最高温度より 10℃高い 105℃に達すると加熱を停止させた。その後、冷却水循環装置で冷却し、ユズ種子油が 20℃以下となるまで冷却した。ホットプレートの設定温度を 250℃、チャラーの設定温度は-22℃とした。

#### 2.2 実験結果と考察

粘度計の振幅 0.4mm における-5~20℃の温度帯を図 1、20~100℃の温度帯を図 2 に示す。

##### (i)-5~20℃の温度帯

まず、ゲル化ポイントについて着目する。ゲルとは、油が液体から固体状に変化するポイントであり、粘度が急上昇する。図 1 の 9℃以下においては、実験により異なる挙動が見え、9℃以上では全ての実験で同様の傾向が見られた。9℃以下の場合、ゲル状の油脂と液体が混ざった状態となっている。また、油脂には様々な脂肪酸が含まれており、明確な融点を持たない<sup>2)</sup>。そのため、実験による挙動の違いや粘度が 2℃の場合に上昇する現象が起きたと考えられる。以上のことから、9℃以下の粘度の不安定領域では、固液分離に用いるる過の性能に支障を及ぼすため、システム構築は、粘度計の測定誤差±1℃を考慮し、10℃以上とした。

##### (ii)20~100℃の温度帯

図 2 にて、温度が上昇すると粘度が下がる。ろ過において、粘度が低いほど処理能力が向上するため、粘度が低いことが望ましい。したがって、機能性成分の熱的影響を考慮し、適する温度の検討を行う。

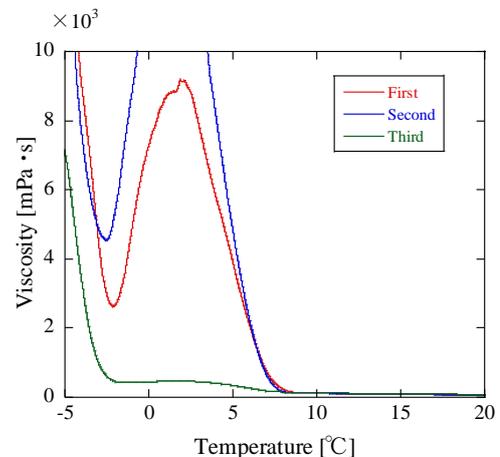


Fig.1 Viscosity at Amplitude 0.4mm (-5~20℃)

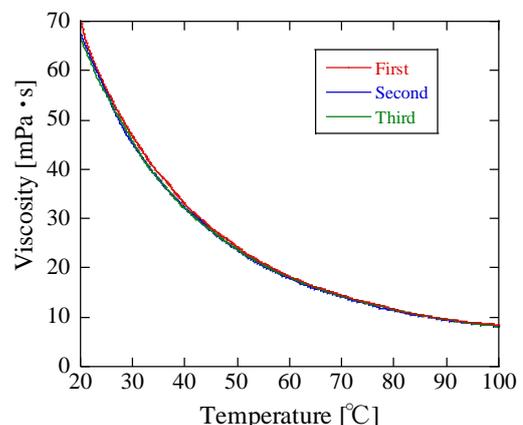


Fig.2 Viscosity at Amplitude 0.4mm (20~100℃)

### 3. 加温実験

#### 3.1 実験装置および方法

本実験の加温器(アズワン製, HDBS-6)は, 攪拌しながら6サンプルを同時に加温することが可能である. 加温温度を把握するため, 全てのサンプルに熱電対(イヌイ製作所製, T型)を取り付けた. 実験条件を表1に示す. 試験区は, 固形物含有ユズ種子油と固形物を取り除くためにフィルタリング処理した準精製ユズ種子油である. 加温した温度帯は, 搾油時の95°Cを中心に60°C, 95°C, 120°C, 140°Cとした. 加温器での攪拌棒の回転数は, 十分にサンプルが攪拌できる430rpmとした. 実験は, 各温度帯にて3回行った.

次に, 実験手順を述べる. 市水にて解凍処理を行ったサンプルをビーカー6個に攪拌棒と共にそれぞれ投入し, サンプルを攪拌しながら加温した. 分析用のサンプルを1時間間隔で採取し, 合計6時間の実験を行った. 採取後サンプルは, 自然冷却させ, 凍結保存した. その後, 高知県工業技術センターにて機能性成分であるリモニン, ノミリン, オバクノン(総称, リモノイド)の分析を行った.

Table1 heating conditions ( ) is for heat treatment at 95°C

Test section	No filter	Filter
Temperature area	60°C,(95°C),120°C,140°C	
Room temperature	30°C, (20°C)	
Sampling period	30sec, (10min)	
Number of experiments	3times, (Once)	
Agitation speed	430rpm	

#### 3.2 実験結果と考察

正規化した140°Cのリモノイド変化を図3に示す. ここでの正規化とは, 熱処理0時間すなわち初期値を1とした場合の濃度を示している. 固形物含有ユズ種子油(No filter)のリモニンとノミリンにおいて, 1時間後に濃度が1.1~1.2まで上昇した後に, 減少する傾向を示した. 準精製ユズ種子油(Filter)においては, 熱処理する時間の経過とともに濃度の減少が見られた.

120°Cにおける正規化したリモノイド濃度を図4示す. 固形物含有ユズ種子油のリモニンとノミリンにおいて, 1時間後に1.1~1.2へ濃度上昇した後に一定となる傾向を得た. 準精製ユズ種子油のリモニンとノミリンにおいては, 一定の傾向を示した.

したがって, 固形物含有ユズ種子油に120°C以上で1時間の熱処理を行った後に精製を行うことが望ましい.

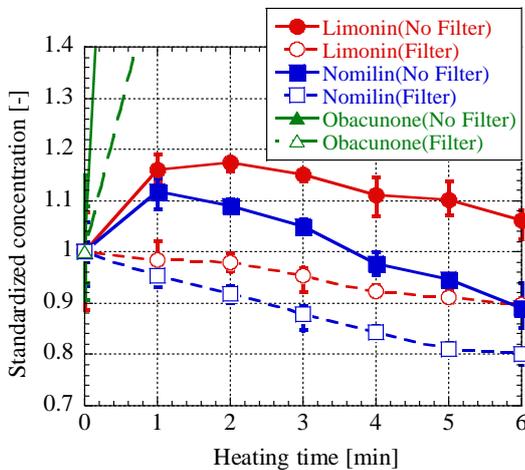


Fig.3 Limonoid concentration(140°C)

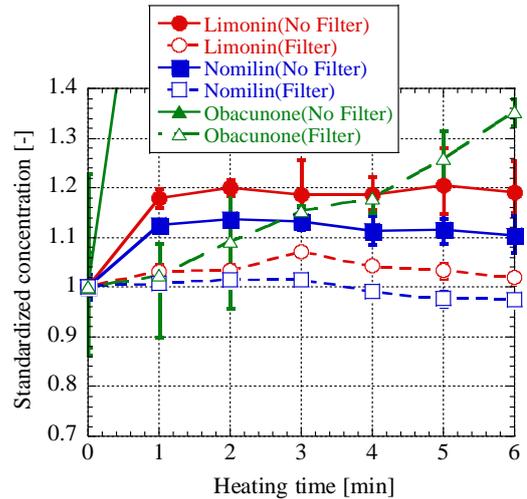


Fig.4 Limonoid concentration(120°C)

#### 4. 超音波によるリモノイド濃度増加の検討

##### 4.1 実験装置および方法

冷凍保存しているサンプルを市水(約20°C)に浸漬させ, 約2時間解凍処理を行った. その後, ビーカーに60g投入した. 実験概要を図5に示す. 市水を満たした金属容器内にある振動子上に2Lビーカー, サンプルの入ったビーカーの順に置き, その上に重石を設置した. 超音波発信器(本多電子製, W-118)を用いて, 28kHz, 45kHz, 100kHzにてそれぞれ30分間, 振動子から油へ振動を加えた. 試験区は, 固形物含有ユズ種子油と準精製ユズ種子油を用いて各周波数1回ずつ行った. 加振後, サンプルを遠沈管に入れ, 凍結保存した. その後, 高知県工業技術センターにてリモノイドの分析を行った.

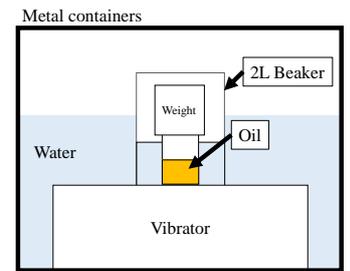


Fig.5 Ultrasonic experiment

##### 4.2 実験結果と考察

正規化したリモノイド濃度を図6に示す. 全体の傾向として, リモノイド濃度の大きな変化は見られなかった. 最も大きな変化として, 固形物含有ユズ種子油のリモニンが0.93まで小さくなった. したがって, 油に超音波を加えることでリモノイドの濃度を増加させる可能性は低く, 超音波によるリモノイドの溶出操作は, 検証できなかった.

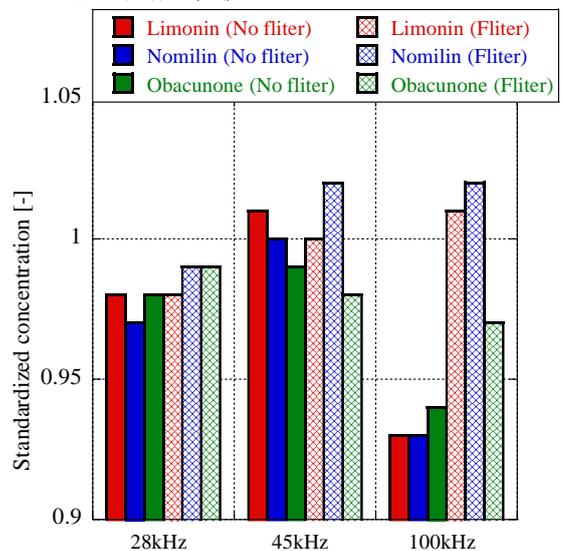


Fig.6 Ultrasonic experiment

## 5. ステンレスフィルターによる粗取りの評価

### 5.1 実験装置および方法

実験フローを図7に示す。搾油後のユズ種子油 200mL をステンレスハウジング (ADVANTEC 製, KST-47) に投入し、エアコンプレッサー (日立製作所製, 0.2LE) にて加圧し、圧力計 (オムロン製, E8F2) で計測した。ハウジング下部のステンレスフィルター (ADVANTEC 製, TMP-20 用濾材  $\phi$  47mm) にて、ろ過された油は樹脂製容器 (アズワン製, アイボーイ) にて回収した。その際、重量計 (メトラー・トレド製, PB1502) を用いて 10mL 毎のろ液量と時間を計測した。実験は 3 回行った。また、ろ過面積は  $0.855 \times 10^{-3} \text{m}^2$  である。

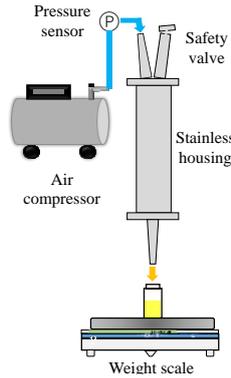


Fig.7 Stainless steel filter

### 5.2 実験結果と考察

本実験データを用いて式(1)を利用した Ruth プロット<sup>3)</sup>を行い、勾配から  $k$ , 切片から  $v_m$  を求めた。その結果を図8に示す。直線近似の結果より、ろ過係数  $k$  として  $5.08 \times 10^{-6}$ , 積算ろ液量  $v_m$  として  $2.205 \times 10^{-3}$  を得た。

$$\frac{t}{v} = \frac{1}{k}v + \frac{2v_m}{k} \quad (1)$$

$v$ : 単位ろ過面積当たりの積算ろ液量 [ $\text{m}^3/\text{m}^2$ ]

$v_m$ : 単位面積当たりに仮想ケーキ形成の積算ろ液量 [ $\text{m}^3/\text{m}^2$ ]

$k$ : Ruth の定圧ろ過係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $t$ : 経過時間 [s]

次に、馬路村農協に設置するため、スケールアップした場合を考える。現在検討しているステンレスフィルターは、フィルターを蛇腹状にすることでろ過面積を向上させているが、フィルターの凹凸がないほど固形物が堆積されることが予想される。そのため、凹凸を考慮しない最低のろ過面積  $0.24\text{m}^2$  として考える。

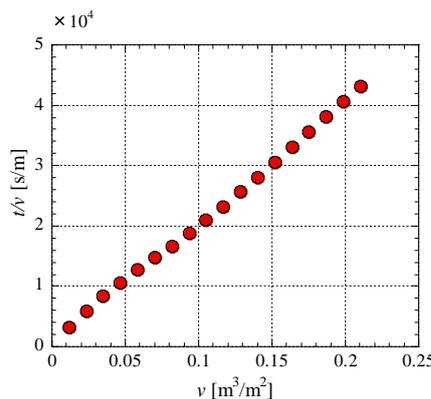


Fig.8 Ruth plot

式(1)に、1 日の目標処理量 60L,  $0.24\text{m}^2$ ,  $k$ ,  $v_m$  を代入すると、ろ過時間は 3 時間 29 分と予測された。

## 6. PP フィルターによる微粒子除去

### 6.1 実験装置および方法

ADVANTEC 社の 4 種類のフィルター (TCP-JX, TCP-FX, TCPD-01A, TCPD-05A) を用いて選定を行った。フィルター実験の概要を図9に示す。遠心分離機で  $20\mu\text{m}$  以上の固形物を除去したユズ種子油を圧力タンクに入れ、エアコンプレッサーにより加圧した。なお、エアの圧力については、圧力タンクの安全弁で加圧の調整を行い、最大圧力は、圧力の安全弁の  $0.44 \pm 0.04\text{MPa}$  とした。4 種類のフィルターを用いてそれぞれろ過を行い、樹脂製容器で保存した。フィルターによる微粒子除去率を把握するため、ADVANTEC 社に分析を依頼した。機能性成分の分析は、馬路村農協に依頼した。次に、処理能力について実験を行った。前述と同様に圧力タンクに遠心分離後のユズ種子油 16.65kg をコンプレッサーにて加圧し、フィルターろ過を行った。フィルターは、TCP-JX を用いた。圧力タンクからステンレスハウジングを介して得られたユズ種子油は、20L の樹脂製容器にて回収した。

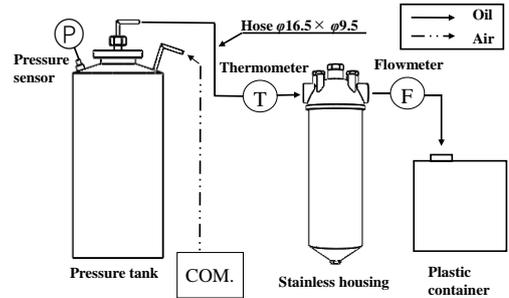


Fig.9 Schematic of experimental equipment

### 6.2 実験結果と考察

各フィルターにおける微粒子除去において、 $2\text{-}10\mu\text{m}$  における TCP-JX と TCPD-01A の除去率が 98.7% 以上であったことより、この 2 種類がユズ種子油の微粒子除去に適していると考えた。また、フィルターの最大流量は  $109.7\text{L/h}$  であったことより、本実験のフィルターにて、システム構築を行う。

従来法と本研究の各フィルターにおけるリモノイドの濃度を図10に示す。従来法の検査用遠心機から蒸留にかけてリモノイドの損失が見られる一方、本研究におけるフィルターろ過において、リモノイドの損失は確認されなかった。

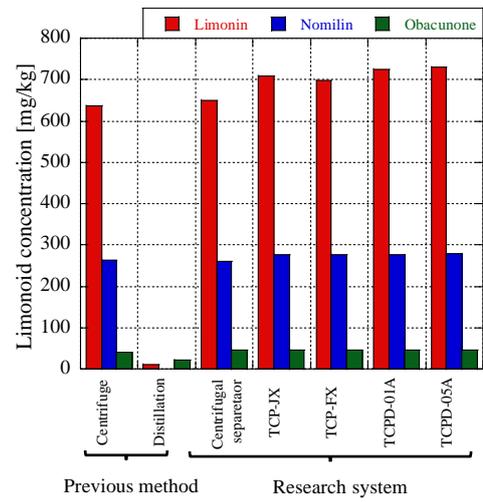


Fig.10 Limonoid concentration

## 7. 結言

温度と粘度の関係調べる実験から、ユズ種子油のゲル化ポイントは、 $9^\circ\text{C}$  であることを確認した。また加温実験により、搾油後のユズ種子油を  $120^\circ\text{C}$  で 1 時間の熱処理をすることで、機能性成分の増加傾向を得られた。しかし、超音波による機能性成分への増加操作は検証できなかった。ポリプロピレンフィルター実験により、TCP-JX と TCPD-01A がユズ種子油の微粒子除去に適していると考えられた。

搾油機後のシステムとして、 $120^\circ\text{C}$  以上で 1 時間の熱処理、ステンレスとポリプロピレンフィルターろ過を行う基礎データが得られた。

## 参考文献

- 1) 溝渕俊二, 他, “ユズ種子オイルの経口摂取による抗酸化能に関するヒト介入試験”, 日本静脈経腸栄養学会学術集会(岡山), 2017.2.24.
- 2) 藤田哲, 改訂 食用油脂(2011), p. 147, 幸書房.
- 3) 化学工学協会編, 改訂六版化学工学便覧(1999), pp. 803~911, 丸善.