[農化 第 51 卷, 第 10 号, p.617~619, 1977]

界面活性剤の温州ミカンじょうのうへの
吸着と肌荒れ, 剥皮性, ブロークン
との相関性

毛利 善一

(花王石鹼株式会社和歌山研究所)

昭和 52 年 2 月 7 日 受理

A Correlation between Adsorption of
Surfactant onto Satuma Mandarin
Segment and Flesh-roughness Strength,
Peeling Effect, Tendency to Broken
Caused by the Surfactant

Zen-ichi MŌRI

Wakayama Research Laboratories,
Kao Soap Co., Ltd., Wakayama-shi

The adsorption of typical surfactants onto dried inner peels of Satuma Mandarin segments was examined in relation to their effects on flesh-roughness, formation of broken segment and peeling. Cationic, amphoteric, anionic and nonionic surfactants, in the order of effectiveness, were adsorbed to the inner peels. The similar order of surfactant adsorption was observed with cellulose (filter paper) as a model of peel component. A high correlation was observed between the adsorption of surfactant onto the peels and the effect of flesh-roughness.

It thus appears that the adsorption of surfactant to the peel, although improving the peeling effect, cause flesh-roughness and broken segment.

(Received February 7, 1977)

缶詰用原料果実の剥皮の際に, 界面活性剤を酸やアルカリと併用することによって, 酸やアルカリの濃度, 剥皮時間, 剥皮温度のいずれも低下でき, しかも品質を向上させることも可能であることは, Olsen⁽¹⁾, Schultz⁽²⁾, Harington⁽³⁾, Rohrer⁽⁴⁾, 飯森⁽⁵⁾, Levi⁽⁶⁾らによって報告されている。かんきつ類についても, 界面活性剤の効果はすでに検討^(5,6)されているが, 温州じょうのうの肌荒れへの影響についてはまだ検討されていない。剥皮における界面活性剤の作用機作は表面張力低下

能あるいは浸透能によるとされているだけであり, しかも, これまでに報告されている界面活性剤は, スルホネート型のアニオン界面活性剤, エーテル型の非イオン界面活性剤のみであった。

本報では, 界面活性剤の物性の中で, 果実の剥皮に, 吸着能が重要な因子として作用することをつぎとめたので, これまで検討されていないカチオン界面活性剤, 両性界面活性剤も含めた代表的な界面活性剤の温州ミカンじょうのう内皮への吸着能と肌荒れ, ブロークン発生, 剥皮効果との関連性を検討した。

界面活性剤は, いずれも常法により合成したものをを用い, 温州ミカンは, 和歌山県産の晩生温州 (品種: 林温

Fig. 1. Influence of Surfactants^{a)} on Flesh-roughness of Peeled Satuma Mandarin Segments.

A : sugar oleate

B : lauryl betaine

C : monostearyl trimethyl ammonium chloride

^{a)} 0.3% surfactants were added to NaOH solutions, ^{b)} varieties of Satuma Mandarin: Hayashiunshiu (late type).

Peeling method of the segments is the same as in Table I.

Table I. Relation between Flesh-roughness Effect of Surfactants^{a)} on Peeled Satuma Mandarin Segments and Adsorption of Surfactants on Dried Inner Peels of Satuma Mandarin^{b)} Segments and Filter Papers

Surfactants	Flesh-roughness (%)	Amount of adsorption (millimole/g) $\times 10^5$	
		Dried inner peel	Filter paper
Cationic surfactant			
(Monolauryl trimethyl ammonium chloride)	10.6	271	57
(Monostearyl trimethyl ammonium chloride)	71.5	682	315
(Didecyl dimethyl ammonium chloride)	58.1	506	230
(Distearyl dimethyl ammonium chloride)	40.2	289	68
(Benzalkonium chloride)	60.3	580	344
Amphoteric surfactant (Lauryl betaine)	6.8	248	53
Anionic surfactant (Linear alkylbenzene sulfonate)	0.8	82	11
Nonionic surfactant (Polyoxyethylene lauryl ether)	0	21	0
Control	0	0	0

Each value is the mean of three experiments.

^{a)} concentration of surfactants: 0.3%, ^{b)} varieties of Satuma Mandarin: Hayashinshiu (late type). Satuma Mandarin segments were peeled by dipping in 0.8% HCl for 30 min followed by dipping in 0.5% NaOH for 20 min. The dipping was done at 30°C.

州) の M サイズのものを使用した。

剥皮方法は、温州ミカンの外果皮を除去したのち、実割りしたじょうのうを、酸処理（一定濃度の塩酸と界面活性剤の混合水溶液に、じょうのうを入れ、30°C、40 分間、80rpm で振とうしたのち、流水中で 30 秒間、水洗した）、アルカリ処理（酸処理したじょうのうを、一定濃度の水酸化ナトリウム水溶液に入れ、30°C、20 分間、80 rpm で振とうしたのち、流水中で 30 秒間、水洗した）の順に処理した。肌荒れ率(%)は、肌荒れしたじょうのう個数を全じょうのう個数で除したもので表わした。3 連平均値のパラッキは 2～4% であった。

界面活性剤の分析方法は、アニオン界面活性剤についてはメチレンブルー⁽⁷⁾、カチオン界面活性剤についてはブロムフェノールブルー⁽⁸⁾、非イオン界面活性剤についてはアンモニウムコバルトチオシアネート⁽⁹⁾、両性界面活性剤については酸性においてメチルオレンジ⁽¹⁰⁾とそれぞれコンプレックスを形成させ、抽出、比色する方法により定量した。

吸着量の測定方法は、界面活性剤 15ppm 水溶液中に乾燥したミカン内皮または No. 5 A ろ紙（東洋濾紙製）0.3g を入れ、20°C、1 時間浸漬させ、浸漬前後の濃度差より、吸着量を求めた。

界面活性剤を塩酸水溶液に添加した場合は、いずれのタイプの界面活性剤も肌荒れに影響しなかったが、水酸化ナトリウム水溶液に添加した場合は、Table I に示すように、カチオン界面活性剤のみ肌荒れを生じた。Fig.

1 に肌荒れしたじょうのうと肌荒れていないじょうのうの写真を示した。

塩化モノステアリルトリメチルアンモニウムは、とくに強い肌荒れ効果を示し、同時に内皮に対する吸着能と肌荒れ作用の順位は、よく一致した（相関係数 $r=0.95$ ）。

一方、ろ紙に対する吸着能は、内皮の場合に比べると幾分低くなったが、ほぼ良好な相関係数（ $r=0.93$ ）が得られた。いずれの相関係数も、統計的に有意（ $P<0.001$ ）であった。セルロースの水酸基のみしかないろ紙に対して、じょうのう内皮には、セルロースの水酸基、ペクチンのカルボキシル基のほか、リン酸基も含まれており、表面の極性が大きいために、界面活性剤は、ろ紙よりも内皮に対して、より強く吸着したと考えられる。また、界面活性剤のカチオン基が吸着に重要な影響をもつことは、分子内にカチオン基を有する両性界面活性剤が、カチオン界面活性剤につぐ吸着能を示したことからも示唆される。ところで、両性界面活性剤は、pH によって、アニオン性、カチオン性のバランスがことなるので、pH 2, 6, 10 における吸着能を比較したが、とくに差は見られなかった。

以上、温州ミカンじょうのうの肌荒れに、界面活性剤の吸着が重要な役割を演じていることが本実験の結果から推察できた。なお、界面活性剤の代表的な特性である浸透性、表面張力低下能については、酸性およびアルカリ性において、肌荒れとの間に相関性を見出すことはできなかった。

Table II. Effect of Surfactants^{a)} Added to HCl Solutions on Peeling of Satuma Mandarin^{b)} Segments

Surfactants	Peeled segments	
	Fancy (%)	Broken (%)
Cationic surfactant (Stearyl trimethyl ammonium chloride)	86.5	14.5
Anionic surfactant (Linier alkylbenzene surfonate)	76.5	2.9
Nonionic surfactant		
(Polyoxyethylene laurylether)	80.0	8.0
(Sugar oleate)	78.0	2.0
Amphoteric surfactant (Lauryl betaine)	82.6	6.8
Control	65.2	4.3

^{a)} concentration of surfactant : 0.3%, ^{b)} varieties of Satuma Mandarin : Hayashiunshiu (late type).

Peeling method of Satuma Mandarin segments is the same as in Table I.

These values are expressed as the average of three tests.

Table II に示すように, いずれの界面活性剤も, 塩酸水溶液に添加した場合, 対照に比べて, 完全果を増加した. とくに, カチオン界面活性剤 (塩化モノステアリルトリメチルアンモニウム) を使用した場合, 完全果も

ブロークン果も, もっとも多くなることが認められた.

界面活性剤の浸透能, 表面張力低下能は, 剥皮効果には, ある程度まで必要と思われる. 実験の結果から, 吸着能は, これら以上に剥皮効果に対して, 大きい影響力をもつと考えられる.

以上のように, 内皮への界面活性剤の吸着は, 剥皮効果を増強するが, 肌荒れやブロークン果を増加することが認められた.

- (1) I. T. Olsen : *Food Inds.* **16**, 888 (1944).
- (2) R. W. Schultz and G. A. Smith : *Food Engineering*, **1968** (June), 95.
- (3) W. O. Harrington and C. H. Hills : *Canner/Packer*, **1968** (November), 25.
- (4) D. H. Rohrer and K. Robe : *Food Processing*, **1972** (February), 44.
- (5) 飯森正秀 : 栄養と食糧, **24**, 13 (1971).
- (6) A. Levi, E. Hershkowitz and A. Ludin : *J. Food Technol.*, **6**, 265 (1971).
- (7) D. C. Abbott : *Analyst*, **87**, 286 (1962).
- (8) L. D. Metcalfe : *Anal. Chem.*, **32**, 70 (1960).
- (9) R. A. Greff and W. D. Leslie : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **42**, 180 (1965).
- (10) R. M. Silverstein : *Anal. Chem.*, **35**, 154 (1963).