蜜柑罐詰白濁の研究

(第2報) 蜜柑果肉中のフラバノンについて

久保 進*・別所康守*・末光栄光*

(SUSUMU KUBO) (YASUMORI BESSHO) (HIDEMITI SUEMITU)

蜜柑罐詰の白濁は主に果肉中に含まれているフラバノンであるヘスペリジンに原因し、早期蜜柑を原料とした場合にいちぢるしいことは衆知のことであるが、白濁の研究にあつては原料のフラバノンを知ることも必要なので、蜜柑の成熟および短期間貯蔵中における果肉のフラバノン含量の変化とこれらの間における果肉部位のフラバノンを調査した。

実 験

1. 供試料および試料調製

蜜柑は愛媛県果樹試験場南予分場の1本の樹を選び、1956年10月下旬から一般的な採取終了期である12月中旬の間に4回採取し、12月中旬に採取したものを1月中旬まで貯蔵し、供試品とした。採取翌日、罐詰製造の場合のごとく、外皮を剥ぎ、身割し、0.5% HCl, 30°C ~35°C で2時間、0.5% NaOH 30°C で10分処理して瓢囊を除き、2時間水晒しを行う。水切5分後、ミキサーで破碎した(90秒)のち搾汁し、果汁25gをとり

第1表 成熟中の果肉のフラバノン

(果肉100g中)

採取日	上澄果汁	清澄果汁		上澄果汁混濁物		パ　　ル　　プ		計 mg	
		含　量mg	含有率%	含　量mg	含有率%	含　量mg	含有率%		
10	83.1	63.5	57.3	19.6	17.7	27.7	25.0	110.8	
月	90.0	63.6	52.9	26.4	22.0	30.2	25.1	120.2	
	90.0	63.6	52.9	26.4	22.0	30.2	25.1	120.2	
	22	100.6	68.7	48.6	31.9	27.5	40.8	23.9	141.4
日	109.5	79.4	52.1	30.1	24.8	42.8	23.1	152.3	
	108.5	74.1	49.6	34.4	23.0	40.8	27.4	149.3	
	平均	98.6	68.8	52.2	28.1	22.8	35.4	24.9	132.4
11	75.2	63.1	57.3	12.1	11.0	34.8	31.6	110.0	
月	78.4	58.1	49.6	20.3	17.3	38.8	33.1	117.2	
	78.4	59.0	49.7	19.4	16.3	40.3	34.0	118.7	
	13	92.5	51.7	37.3	40.8	29.4	46.1	33.3	138.6
日	80.5	52.2	41.5	28.3	22.4	45.4	36.1	125.9	
	92.0	62.0	45.4	30.0	22.0	44.4	32.5	136.4	
	平均	82.8	57.7	46.8	25.2	19.7	41.6	33.4	124.5
12	72.5	55.6	55.3	16.9	16.8	28.0	27.8	100.5	
月	63.0	47.1	55.0	15.9	18.6	22.7	26.5	85.7	
	4	79.9	63.0	60.0	16.9	16.2	25.0	23.8	104.9
	日	84.2	66.7	60.3	17.5	15.8	26.4	23.9	110.6
平均	74.9	58.1	57.7	17.1	16.9	25.5	25.5	100.4	
12	70.6	37.8	41.4	32.8	35.9	20.7	22.7	91.3	
月	59.4	31.5	40.8	27.9	36.2	17.6	22.9	77.0	
	16	72.8	40.9	43.5	31.9	34.0	20.9	22.3	93.7
	日	73.9	35.7	37.5	38.2	40.2	21.2	22.3	95.1
平均	69.2	36.5	40.8	32.7	36.6	20.1	22.6	89.3	
分散比	9.2**	22.0**	—	4.2*	—	20.8**	—	14.9**	

* 5%水準, ** 1%水準, F_{16}^3

(上澄果汁混濁物のフラバノン) = (上澄果汁のフラバノン) - (清澄果汁のフラバノン)

* 愛媛県立農産加工指導所 (愛媛県八幡浜市)

1957年11月4日受理

第2表 貯蔵中の果肉のフラバノン

(果肉 100g中)

貯蔵 日数	上澄果汁	清澄果汁		上澄果汁混濁物		パルプ		合 計
		含 量mg	含有率%	含 量mg	含有率%	含 量mg	含有率%	
0	70.6	37.8	41.4	32.8	35.9	20.7	22.7	91.3
	59.4	31.5	40.9	27.9	36.2	17.6	22.9	77.0
	72.8	40.8	43.5	32.0	34.2	20.9	22.3	93.7
	73.9	35.7	37.5	38.2	40.2	21.2	22.3	95.1
平均	69.2	36.5	40.8	32.7	36.6	20.1	22.6	89.3
23	47.6	30.7	47.1	16.9	25.9	17.6	27.0	65.2
	66.0	45.3	51.1	20.7	23.3	22.7	25.6	88.7
	82.6	54.5	50.2	28.1	25.9	26.0	23.9	108.6
	65.4	43.5	49.5	21.9	25.0	22.1	25.5	87.5
平均	62.5	41.3	47.5	21.2	24.4	24.4	28.1	86.9
33	69.4	48.9	47.8	20.5	20.0	33.0	32.2	102.4
	68.2	44.4	47.0	23.8	25.2	26.2	27.8	94.4
	66.7	44.9	47.4	21.8	23.3	27.9	29.4	94.6
	—	—	—	—	—	—	—	—
分散比	—	1.4	—	7.9*	—	4.3	—	0.2

(注) * 5%水準 $F_{7,1}$

(上澄果汁混濁物のフラバノン) = (上澄果汁のフラバノン) - (清澄果汁のフラバノン)

3000 r. p. m. で5分間遠心し、上澄果汁およびパルプをはかる。上澄果汁はさらに東洋濾紙 No. 6 で清澄になるまで濾過し、上澄果汁および清澄果汁に区分した。パルプはさらに 0.5% NaOH-30% エタノール液で抽出し、抽出液を 50 cc とし、それぞれフラバノンを比色定量した。別に上澄果汁および清澄果汁は試験管に入れ、加熱殺菌し、貯蔵した。

2. 定量法

フラバノンの定量は Davis¹⁾ 法によった。

実験結果

1. 成熟および短期間貯蔵中のフラバノン

(1) 果肉部位のフラバノン

第1~2表に見られるように果肉中のフラバノンは期間によつて異なるが、果肉 100g 中、70~150mg の範囲にあり、清澄果汁に 40~60%，上澄果汁混濁物に 20~40%，パルプ中に 20~35% 含まれ、清澄果汁に多かつた。

(2) 成熟期間のフラバノン

第1表の分散分析の結果、果肉中のフラバノン含量および各部位のフラバノン含量はいづれも期間変動のあることが認められた。これらの関係を図示すると第1図のごとくなる。

すなわち果肉中のフラバノンの総量、パルプ中および清澄果汁のフラバノン含量は成熟につれて減少の傾向があるが、特に清澄果汁のフラバノン含量は12月4日~16日の間において減少が著しい。しかし上澄果汁混濁物中のフラバノン含量は12月4日まで漸減するが、12月4日になると反対に増加している。これは今までになく

第1図 成熟及び貯蔵期間における果肉 100g 中のフラバノン量の変化 (平均値)

分離したパルプの多かつたことから、果汁中のフラバノンの変化により起つたものと考えられる。すなわち清澄果汁のフラバノンが特に減少していること、後述の清澄果汁に白濁物の生ずることを考へると、果汁中に白濁物質が生成し始め、これが微細粒のため 3000 r.p.m. の遠心では十分沈降せず、上澄果汁に残り、その結果上澄果汁混濁物のフラバノン含量を高くしたと思われる。しかし上澄果汁のフラバノン含量は増加せず、反対に減少しているから、清澄果汁のフラバノン含量の減量に相対するほどのフラバノンが上澄果汁混濁物に移つたものと考えられる。また 10 月 22 日、11 月 13 日のものは、1, 2 回の濾過のみでは清澄になり難く、僅かに混濁し、清澄には長時間かゝつた。この僅かに混濁した果汁をア

ルカリ性になると黄色となるが、その混濁は消失しない。従つてフラバノン以外の物質が混濁の原因となつてゐることがわかる。この濾過困難さは成熟の進むにつれて少くなり、12月のものでは清澄果汁は1回の濾過で得られた。この清澄果汁に見られた混濁物質はペクチン²⁾と思われるが、成熟によつて、濾過分別の容易な物質に変化、あるいは結合するであらうことが想像される。すなわち成熟するに従つて、果汁中のフラバノンおよびペクチンがある変化（可溶性→不溶性）を生じ始めると思われる。

(3) 短期間貯蔵中のフラバノン

貯蔵とフラバノンの関係を知るため成熟したものだけを貯蔵した。この実験では不十分であるが、第2表の結果を分散分析したところ、上澄果汁混濁物のフラバノン含量を除いて、いづれも期間変動は認められなかつた。（第1図参照）ただ上澄果汁混濁物のフラバノン含量のみが減少の傾向にあり、これはこの実験からは説明が困難であり、さらに吟味する必要がある。

2. 清澄果汁の白濁物質

上記の実験中清澄果汁に白濁物質の生成を認めたので、清澄果汁を加熱殺菌貯蔵し、約100日後生じた沈殿を濾別し、それぞれフラバノンを比色定量した。その結果を第3表に示す。

第3表の結果は各区共1個づきの試料の結果であること、蜜柑の採取から試料の調製までの期間が一樣でないことを考慮すると確定的のことは云えないが、白濁物質はほぼ1週間を経過して試験管の管壁、管底主に管底に見られた。これを振盪すると浮遊し、果汁が混濁し、乱反射のヘスペリジン様の混濁と変らなかつた。この白濁物質はヘスペリジンとして10~20mg/100ccでほぼ岩崎³⁾の報告と一致する様であるが、白濁物質は清澄果汁のフラバノンの1部で、これの生成による清澄果汁のフラバノン減量と必ずしも一致せず、また期間による差異

もある様に思われる。清澄果汁に白濁物質の生ずることおよびその生成機構についてはすでに金子⁴⁾の報告があり、種々のことが考えられるが、果肉中のフラバノンは清澄果汁中に大半があり、しかも白濁物質を生ずることから考えると、罐詰液汁の白濁は主に清澄果汁の液汁への拡散移行によつてその後生ずるものと思われる。

考 察

定量法の性質上フラバノンはすべてヘスペリジンとして計算されたが、清澄果汁中に析出するヘスペリジンはフラバノンのすべてではないが、フラバノンの多いものはヘスペリジンも多いものと考えた。

以上の実験結果より早期罐詰と後期（完熟以後）罐詰の白濁の相異は（i）果肉中にあるフラバノン含量の相異。（ii）成熟の結果果汁中に起ると考えられる変化により、罐詰液汁中に拡散移行するフラバノンの相異。（iii）肉詰量の多寡による液汁中に移行する果汁量の相異等が考えられる。しかし早期罐詰製造における水晒時間は果汁およびそのフラバノンを少しでも減少さす意味で意義あることと思われる。

要 約

果肉中の各部位のフラバノンを定量して、清澄にした果汁中にその大半があり、成熟につれて果肉および清澄果汁中のフラバノンが減少し、完熟したものの短期間の貯蔵ではそれらに余り変化がなく、清澄果汁にヘスペリジンとして10~20mgの白濁物質を生ずることを認め、12月中旬の完熟および果汁に何かの変化が生ずることを推察し、それらのことより早期罐詰および罐詰の白濁についてのべた。

終りに御高閣を頂いた農林省食糧研究所、塩入部長、試料を提供下さつた愛媛県果樹試験場南予分場、丸木場長に厚く御礼申し上げます。

第3表 果汁のフラバノン

試料 調製日	区 分	フラバノン mg/100cc		密 封 時	1 0 0 日 後				
					開 封 時	濾 液	白濁物質	濾液T%	蜜 採 取 日
11.26	上 清	澄 澄	果 果	汁 汁	75.6	74.3	58.6	—	11.13
					69.3	68.7	58.6	9.4	
12.5	上 清	澄 澄	果 果	汁 汁	90.1	89.5	56.1	—	12.4
					71.8	69.5	57.3	20.5	
12.11	上 清	澄 澄	果 果	汁 汁	88.2	95.8	58.0	—	12.4
					66.2	69.3	50.4	19.4	
12.21	上 清	澄 澄	果 果	汁 汁	—	発 黴	—	—	12.16
					—	—	—	—	
1.6	上 清	澄 澄	果 果	汁 汁	6.80	78.8	51.7	—	12.16
					42.2	48.5	41.6	12.2	

文 献

- 1) W. B. DAVIS: *Anal. Chem.*, **19**, 476 (1949).
 2) 岩崎康男: 罐詰時報, **15**, (8), 17 (1936).

3) J. B. S. BRAVERMAN: *Citrus Products*, p. 120 (1949).

4) 金子義男: 罐詰時報, **36**, (8), 81 (1957).

沢庵漬に関する研究

(第1報) 早漬沢庵における内地白塩及び輸入
2等粉碎塩の塩蔵効果比較試験

増田千里*・藤津泰彦*・岡 充*

(TISATO MASUDA) (YASUHIKO FUZITU) (MAKOTO OKA)

緒 言

近時国内製塩業の発展に伴い、従来漬物に慣用されていた輸入2等粉碎塩（以下外塩と称す）を内地白塩（以下外塩と称す）にかえて使用する状況にある。漬物製造業者は外塩を白塩にかえることに加工技術の上から不安をもっている。

然しながら従来沢庵漬についてなされた研究は、わずかに着色料、甘味料、細菌および酵素などに関するものを散見するのみで、塩蔵中の食塩の消長に関する研究の発表は殆んど見当たらない。たゞ増田¹⁾²⁾の脱脂糠による沢庵漬の研究において1部が報告されているのみである。

それで筆者等は漬物類、特に沢庵漬における食塩の消長および外塩と白塩との塩蔵効果を比較試験したので報告する。

実 験

1. 材料および方法

原料大根として都下砂川産の美濃早生種を用いた。下

漬および本漬の配合割合は1941年の東京規格にしたがい、塩押はコンクリート樽で行った。液の分析は硝子管を大根間に挿入サンプリングして行なつて、ボーメ、屈折度 (Gölty) および食塩濃度について測定した。

塩押後は4斗樽に漬替え貯蔵し、其の間上部浸出液につき、毎日 Bé, pH, 屈折度、食塩濃度等につき測定した。漬け上り沢庵は細刻搾汁し分析に供した。酸度は乳酸として、アミノ態窒素は Formol 法にしたがい、糖はベルトラン氏法により直接還元糖のみ定量、ブト糖として算出した。尚沢庵のサンプリングは樽の上層、中層、下層より太目のもの、細目のものを大体平均してえらび、表面より1~1.5 cm をさかいとして内層および外層に分け、それぞれ Bé, pH, 食塩濃度について測定した。

2. 原料塩に関する試験

(1) 塩の成分

第1表のごとくである。

(2) 塩の仮比重について

塩の仮比重については、原田による製造方法、水分、粒径、詰め方等の影響に関する研究報告³⁾があるので、

第1表 食 塩 分 析 表

	水 分	不溶解分	CaSO ₄	MgSO ₄	KCl	NaCl	計
粉 碎 2 等 塩	2.328	0.157	0.659	0.260	0.076	95.720	99.457
内 地 白 塩	2.608	0.118	0.887	0.592	0.299	94.642	99.618

* 東京都農業試験場農芸化学部食品加工研究室（立川市富士見町3の10）
1957年12月6日受理