柑橘類フラボノイドの研究 (その 4)

蜜柑罐詰シラップの白濁現象 (II)

中 林 敏 郎*・鷹 野 正*・本 山 敬 三

主にヘスペリジン結晶の析出に起因する蜜柑罐詰シラップの白濁の防止法としては、i) ヘスペリジン含量の少ない原料を用いる、ii) 果肉中のヘスペリジンがシラップに移行しないようにする、iii) シラップに移行したヘスペリジンが析出しないようにする、の3つの場合が考えられる。

第1の方法は罐詰用品種を育成することが必要で、今後にはこの問題であり、また吉野ら¹⁾や松井ら²⁾の実験は第2の方向をめざしているとみることができる。

さきに著者らの一人³⁾は罐詰貯蔵中のヘスペリジンの変化を検討した際、果汁中にはヘスペリジンの析出を防止する因子(P因子)が存在すること推定したが、かかる作用を有する物質をシラップに添加することによってヘスペリジン結晶の析出を防止することができれば、前述の第3の方法によってもっとも簡単に白濁を防止することが可能となるので、この方向に実験を進めることにした。

このP因子は前報のシラップの粘度の検討の結果からある種の高分子物質であろうと予想されたので、まず試験管内で各種高分子物質のヘスペリジン結晶析出防止効果の検討を行ない、その結果有効なものを実際に罐詰に添加して実用的な有効性を検討することにした。

実 験 の 部

1. ヘスペリジン定量法

蜜柑および罐詰内容物中のヘスペリジンの定量は既報⁴⁾のインドフェノール反応法によった。しかしフラボノイド色素としてヘスペリジンのみを含む試験管内での実験には下記のようなDavisの変法を用いた。Davis法で呈色する成分としては既報⁵⁾のフラボノイド色素ビタミンC、レダクトン類の他に蔗糖の転化で生じた果糖もいちじるしく呈色することを知ったので、その影響

を除くとともに測定の精度を高めるために、つぎのように操作した。すなわち稀釈した試料1 cc, 90%ジェチレングリコール10 cc, 1 N NaOH 1 cc を湿じ、30°C に30分保った後、厚さ1 cm の液槽を用いて420 m μ における吸光度を測定すれば第1図に示したように50 mg %までは直線関係が得られる。

2. 高分子物質の効力試験

つぎの組成を有する合成シラップに高分子物質を添加して30°C に保ち、一定時間ごとに反応液をとって濾過析出、ヘスペリジンを除いた透明液中のヘスペリジンを定量し、ヘスペリジン溶解量の経時変化を追求することによって高分子物質の防止効果を検討することにした。

合成シラップの組成(1ヵ月後の罐詰シラップの組成に等しい)

第1図 Davisの変法によるヘスペリジンの検量曲線

* 静岡大学農学部農芸化学教室(磐田市見付 4,300)

Studies on the Citrus Flavonoids. Part 4. The Muddiness of the canned mandarin orange syrup (II).
By TOSHIO NAKABAYASHI, TADASHI TAKANO and KEIZO MOTOYAMA.

{ヘスペリジン.....50 mg% 蔗糖.....16.7%
 {グルコース.....3.0% くえん酸.....0.63%

実際にこの反応液を作製するにはヘスペリジン150mg%を溶解してある $N/10$ NaOH 1部に、目的の3倍の濃度の高分子物質を含む溶液1部を加え、これに蔗糖50.1%, グルコース9.0%, くえん酸2.55% ($N/10$ NaOHを中和するに必要なだけ過剰に添加)の混液1部を加えれ

ばよい。

(1) ヘスペリジンの析出に影響する諸条件

高分子物質を加えない場合の合成シラップでのヘスペリジンの析出および溶解度に及ぼすヘスペリジンの初濃度、温度、糖濃度および振盪の影響を検討した。

その結果は第2～5図にみられるようにヘスペリジンの初濃度の低いほどその析出はおくれ、糖濃度の高いほ

第2図 初濃度の影響

第4図 蔗糖濃度の影響

第3図 温度の影響

第5図 振盪の影響

第6図 高分子物質 (0.01%) の効果

どヘスペリジンの溶解度は増え、振盪はヘスペリジンの析出を促進するが、温度の影響はまちまちでヘスペリジンの溶解量は低温ほど高かった。

(2) 各種高分子物質の効果

前報³⁾の結果からシラップの粘度に影響を及ぼさない濃度として0.01%濃度の高分子物質の効果を検討した。その結果は第6図に示したように供試した高分子物質中アルギン酸ソーダ、ペクチン、馬鈴薯澱粉、可溶性澱粉、陽性澱粉、ゼラチン、ポリビニールアルコール硫酸カリ、ポリグリコールキチンおよびヘキサポリリン酸ソーダはほとんど無効か、あるいはかえってヘスペリジンの析出を若干促進するものがあった。それに対しアルギン酸プロピレングライコールエステル(PGA), CMC およびグリコールセルロース (GC) は多少有効で、とくにメチルセルロース (MC) は40時間以内全くヘスペリジンの析出を認めなかった。

さらに CMC はその濃度を0.1~0.001% の範囲で検討したが、いずれも0.01%の場合とほとんど同じ曲線を示し、濃度による差異は認め難かった。

また界面活性剤の効果を検討するために、ソルビタンモノオレートおよびポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテートを用いて HLB 5~15 の範囲で試験したが、いずれも無効で、むしろヘスペリジン結晶の析出をいちじるしく促進するものが多かった。

(3) メチルセルロースの効果

MC の濃度と効力との関係をみるために0.1~10 ppm の範囲で検討した結果、第7図に示したように MC の濃度の上昇とともにヘスペリジンの析出はおくれ、10ppm では40時間以内にヘスペリジンの析出は起らなかった。

MC はその粘度 (cps 単位で表示) により5種類ある

第7図 メチルセルロースの濃度の影響

第8図 粘度を異にしたメチルセルロース (1 ppm) の効果

ので、粘度と効力との関係を検討するために第7図の結果からそれぞれ1 ppm の濃度で試験したところ、第8図に示したように平均粘度 cps 25 のものをもっとも有効であった。

3. 罐詰添加試験

上述の試験管内での実験の結果、ヘスペリジン結晶の析出防止に MC が低濃度できわめて有効であったので、これを実際に蜜柑罐詰に添加してその効果を検討することにした。

(1) 短期間振盪した場合

通常白濁防止試験には約1カ年の長期間を要するが、前報³⁾で罐詰を振盪すれば白濁がいちじるしく促進されることを確めたので、長期貯蔵の予備実験として MC の有効濃度のだいたいを短期間に知るために振盪実験を行った。

罐詰の製造は常法通り行ない、試験管内実験で効果の認められた MC (平均粘度 cps 25), CMC, GC, および

第1表 振盪した罐詰に対する高分子物質の白濁防止効果

経過 日数	添 加 物 (濃 度 ppm*)	対 照	メチルセ ルロース (1)	メチルセ ルロース (10)	CMC (10)	グライコー ルセルロー ス (10)	アルギン酸 プロピレン グライコー ルエステル (10)
3	透 明 度 (mm)	129	123	162	108	190	112
	シラップ溶存ヘ スベリジン (mg %)	19.3	21.9	21.9	20.4	20.2	20.9
	固 形 量 (g)	190	186	190	196	200	192
	シラップ糖度 (brix)	22.0	21.2	22.1	22.3	22.9	22.0
6	透 明 度 (mm)	44	67	120	71	69	57
	シラップ溶存ヘ スベリジン (mg %)	20.1	22.9	25.2	18.9	18.9	19.8
	固 形 量 (g)	181	186	184	196	187	187
	シラップ糖度 (brix)	20.0	19.6	20.1	20.4	20.2	19.9
9	透 明 度 (mm)	41	61	97	53	67	47
	シラップ溶存ヘ スベリジン (mg %)	19.7	23.2	28.2	19.6	19.7	19.8
	固 形 量 (g)	182	185	185	187	191	187
	シラップ糖度 (brix)	19.1	18.9	19.3	19.4	19.9	19.0

肉詰条件: 果肉 250 g, 50% 蔗糖液 65 g*

果肉成分: 糖度 Brix 90°, くえん酸 0.91% 全ヘスベリジン 46.4 mg%, 果汁溶存ヘスベリジン 260 mg%

振盪条件: 毎日 30 分, 毎分 100 回, 7 cm の振巾で振盪

* 65 g の糖液に対する ppm

第9図 振盪9日目のシラップの状態

第10図 6ヶ月間静置したシラップの状態

その結果は、第1表および第9図に示したように MC の添加によりシラップの溶存ヘスベリジン量は増大し、それに伴って透明度も上昇しており、明らかに白濁防止効果が認められたが、他のものはあまり効果がなかった。

(2) 長期間静置した場合

振盪実験の結果に基いて注入糖液に対し 1~10 ppm の MC (cps 25) を添加した罐詰を室温に静置した場合の 6 カ月間の透明度の変化を第2表に示した。6 カ月後のシラップの状態は第10図にみられるように、わずかに 1ppm の MC の添加によってもシラップはほとんど白濁することがなく、その効果はきわめてすぐれている。

この際シラップの溶存ヘスベリジン量は 1 カ月目は MC の添加量に比例して増加しているが、時間の経過に伴って次第にその量は減少し、6 カ月後には対照に近くなっている。

一方 CMC 添加の場合も透明度は高いが、シラップの溶存ヘスベリジン量は少なく、開罐した時いずれの場合にも罐内壁にヘスベリジンの白膜の附着がいちじるしい。この現象は対照にも認められるが、MC を添加したのものには全く認められない。したがって開罐直前に罐を振盪するとこの白膜が破壊されてシラップ中に分散されるため、対照や CMC 添加罐の透明度はいちじるしく低下するが、MC 添加罐にはかかることはない。

PGA をそれぞれ注入糖液に対し 1 または 10 ppm 添加し、毎日 30 分, 毎分 100 回, 7 cm の振巾で振盪し、3 日目ごとに開罐分析した。

第2表 静置した罐詰に対するメチルセルロース（MC）の白濁防止効果

経過月	添 加 物 (濃 度 ppm*)	対 照	CMC (10)	MC (1)	" (2)	" (4)	" (6)	" (8)	" (10)
1	透 明 度 (mm)	123	>200	>200	>200	>200	>200	>200	>200
	シラップ溶存ヘスベリジン (mg %)	29.4	26.3	29.4	29.7	30.8	33.4	34.1	34.0
	固 形 量 (g)	192	193	194	192	192	194	192	194
	シラップ糖度 (brix)	19.0	18.6	18.4	18.6	19.2	19.0	18.7	18.8
3	透 明 度 (mm)	59	195	>200	>200	>200	>200	>200	>200
	シラップ溶存ヘスベリジン (mg %)	14.3	18.3	20.5	21.7	22.6	23.0	23.4	24.0
	固 形 量 (g)	192	194	192	192	194	191	193	193
	シラップ糖度 (brix)	18.0	18.0	18.4	18.4	18.0	18.0	18.4	18.2
6	透 明 度 (mm)	60	155	>200	>200	>200	>200	>200	>200
	(mm)**	(31)	(45)	(>200)		(>200)			(>200)
	シラップ溶存ヘスベリジン (mg %)	12.4	12.5	13.0	13.9	14.0	14.0	14.5	14.6
	固 形 量 (g)	194	195	194	195	193	193	194	194
	シラップ糖度 (brix)	17.0	17.0	17.2	17.4	17.2	17.0	17.2	17.4

肉詰条件：果肉 250 g, 50%蔗糖液 65 g*

果肉成分：糖度 Brix 8.9°, くえん酸 0.93%, 全ヘスベリジン 63.6 mg%, 果汁溶存ヘスベリジン 53.4 mg%

* 65 g の糖液に対する ppm

**開罐直前 5 分間振盪した時の透明度

なお MC の添加によっても罐内内容物は透明度を除いて対照と全く異なるところはなかった。

考 察

この実験ではじめに著者らが企図した白濁防止法は一応シラップ中でのヘスベリジンの溶解度を高める場合とヘスベリジンの結晶化をさまたげる場合とにわけて考えることができるが、白濁防止にきわめて有効であった MC の作用は試験管内および罐詰添加試験の結果が示すようにヘスベリジン結晶の析出をさまたげることによるものと考えられる。

前の報告⁸⁾で明らかにしたように白濁は初めの 1 カ月に速やかに進行するが、これはシラップの溶解度以上に果肉から移行した過剰のヘスベリジンの大部分がこの間に急激に析出するために、微細な結晶がシラップ内に分散して白濁を生ずるのであるが、MC を添加した場合ヘスベリジンの結晶化がさまたげられ、その析出がきわめて緩慢となるために、生成したヘスベリジン結晶の形は大きくなり、かつその大部分は果肉に付着してシラップ内に分散することが少なく、したがって白濁が少ないのであろう。

そして 6 カ月後シラップ中のヘスベリジンの溶存量が安定し、白濁の進行がほとんど停止した対照と MC 添加

罐詰とのシラップの溶存ヘスベリジン量がほぼ近いことから、MC 添加罐詰のシラップの透明度は今後大きく低下することはないと考えられる。

さきに田中ら⁶⁾は注入液に対し、メチルセルロース 0.05 ~ 0.1% 添加（全量の約 1/10,000）して蜜柑罐詰を製造した場合 15 カ月後でも白濁を全く生じないことを認め、さらに少量の添加量で十分防止効果のあるものと推論しており、また今井ら⁷⁾は高分子物質を添加してシラップの粘度をいちじるしく高めると透明度が上昇することを確認、その後著者らの実験とは別にヘスベリジンを含む合成液に 0.2% のメチルセルロースを添加するとヘスベリジンの溶解度が高まり、その結晶析出量が減少すると述べているが⁸⁾、かかる高濃度ではシラップの粘度（蔗糖濃度 10% のときの比粘度 3.256）がいちじるしく高くなる欠点がある。しかし著者らの場合のように 1 ~ 10 ppm の濃度ではシラップの粘度は全く変化なく、さらに第 8 図の結果からもわかるように MC の効果は粘度とは関係がなく、また MC と構造の類似した GC の効果が劣ることから、MC 作用はその分子形状と何らかの特異な関係があるものと推定される。

また MC の効果はその濃度に比例するのに対し、に CMC はそのような関係はなく、罐詰に添加した場合の白濁の状態が MC の場合と異なる点から、この両者の

作用機構が異なることは明らかで、CMC作用は吉野ら¹⁾が述べているようにヘスペリジン結晶の成長の母核となると考えられる蛋白様物質に影響して結晶化をさまたげるために、ヘスペリジンの大部分が罐壁に付着したのではあるまいか。

なお試験管内実験で振盪および低い糖濃度がヘスペリジンの析出を促進したのは前報³⁾での推定を実験的に確めたものである。

このようにMCはきわめて微量で、シラップの白濁をほとんど完全に防止し、それ自体無毒で品質に悪影響を及ぼすこともなく、工場での従来の製造工程に組入れることも容易であって、白濁防止法としてすぐれたものと考えられる。

この実験を行なうにあたって試料を提供していただいた九大農学部の手手諒一教授および松本油脂製菓株式会社、千代田化学工業株式会社ならびに日本食品化工株式会社に感謝する。

本研究は農産加工技術研究会第7回大会(1960年4月

4日)において発表。

文 献

- 1) 吉野孝光, 岩田幸夫: 農産技研誌, **5**, 119(1958).
- 2) 松井修, 伊藤三郎, 村田侃: 罐詰時報, **38**, 82~110 (1959).
- 3) 中林敏郎, 水上豊, 本多初雄, 古井宏幸: 農産技研誌, **6**, 261 (1959).
- 4) 中林敏郎: 農産技研誌, **7**, 80 (1960).
- 5) 中林敏郎, 神谷真太郎: 農産技研誌, **6**, 149 (1959).
- 6) 田中清道, 幸野憲二, 鶴園亀助: 神奈川県農産加工指導所研究報告, **3**, (1960).
- 7) 今井寛, 砂川満男, 井山満雄: 農産技研誌, **4**, 228 (1957).
- 8) 砂川満男, 井山満雄, 今井寛: 「みかん罐詰の白濁防止に関する研究(1)」16頁, 1959年10月(広島県食品工業試験場).

(1960年7月11日受理)

暖地ビートの貯蔵に関する研究 (第1報)

貯蔵に関する予備試験

多田正敏*・鈴木裕*・末沢一男*

生ビートの貯蔵に関する研究は1890年ごろより行なわれており、貯蔵中の糖分損失をできるだけ少なくするような諸要因について多くの報告がなされている¹⁾。すなわちビートは病気や傷害がなくて完全に成熟していれば、呼吸が少ないために糖消費は少なくなる。また収穫の際にはタッピングは余り強くしない方がよいとされているし、雨天の収穫もいけないと考えられている。つぎに貯蔵温度は $+5^{\circ}\sim 0^{\circ}\text{C}$ の間にある時が最適とされており²⁾³⁾堆積温度を下げるために夜間の冷気を堆積内に送風することさえ実施されている⁴⁾。

暖地においては収穫、貯蔵時の気温が高いために、ビ

ートの呼吸や、微生物の繁殖による糖分の消耗が起りやすく、寒地における輸送、貯蔵の場合と比較すれば糖分損失が大きいものと考えられる。しかし、後作の都合でビートを収穫して圃場に堆積する場合も生ずるし、また工場から遠く離れた場所では、荷造りや輸送などのため、収穫から工場処理までにはかなりの日数を経過するものと考えてよいであろう。そこで著者らは正常に成熟したと思われるビートを収穫後、屋内と屋外とに堆積して約40日間における根重ならびに各主要成分の変化を調査し、貯蔵限界について検討したので、ここに報告する。

* 香川県農業試験場(高松市仏生山町 1,220)

Studies on the Storage of Beets Cultivated in the Warmer District of Japan. Part I. Preliminary test on storage. By MASATOSHI TADA, HIROSI SUZUKI and KAZUO SUEZAWA.