水飴使用の果実ジャム製造における原料パルプの ゼリーグレード測定について

白 井 裕*・永 田 善 次*

ジャム製造に用いる各種果実パルプのゼリー化能力の測定に関しては、従来つぎのような方法が用いられた。すなわち果実パルプの搾汁液についてのアルコール沈殿法¹⁾²⁾や、粘度測定、またはゼリーを一定条件のもとに調整したものについては古くから行なわれる finger test, Exchange Ridelimeter によるゼリーの垂下率 (Sag %) Delaware Jelly Tester による breaking strength (破砕強度), F.I.R.A. Jelly Tester によるゼリー中の vane の回転に要する偶力 (torque) などがある。

なかでも breaking strength, sag, torque の3者については三浦³⁾⁴⁾の報告があるが、同一のゼリーについての測定値は測定法による個々の特性があり、必ずしも同一の品質の性状は表わし得ない問題を残している。

著者らはこのなかの breaking strength による果実パルプのゼリー化能力測定につき実用上の改善を試みた。

その目的とするところはわが国のジャム（ことに業務用の baker's jam）においては、外国のジャムに比較して嗜好、使用方法、使用原材料などよりつぎのような特異条件を備えているためである。

i) pH: 外国製品の pH は 2.7~3.2 で、嗜好上の相異もあるがゼリー化の最適 pH の面からは合理的であり、ペクチングレード測定の際の excess acid の方法もうなずける。一方わが国の製品の pH は、市販品の調査結果⁵⁾によっても 3.2~4.0 の間にあり、しかもほとんどが 3.5 以上である。すなわちゼリー化の最適 pH の範囲外にある。ここに excess acid 法によるゼリー化能力測定法に問題が生ずる。

すなわち著者らはゼリー調整の際の pH については総合的な品質面、すなわちゼリーの食味、粘度、延展性、syneresis などの観点から、製品として期待される pH

においてゼリー化能力を測定するのがもっとも合理的と考えた。

ii) 糖分: わが国においては砂糖に比して水飴の使用比率が高く、したがってゼリー化能力測定においても製品化する場合のおもなる糖分、すなわち水飴を用いることとした。

iii) ペクチン: 外国において⁶⁾は粉末ペクチン、または果実または果実の搾汁粕よりの抽出液などを用いるのが大半であるが、わが国においてはリンゴあるいは柑橘類の内果皮を利用した粗製のパルプ状のペクチンを使用することが多い。

iv) 製品容器の大きさ: わが国においては 18 l 罐または 9 l 罐などを使用することが多く、外国（大半 8 1/2 ポンド罐）に比し大きいので当然冷却速度が遅い訳である。したがって現実の製品のゼリー強度をコントロールするためのゼリー化能力測定の際 acid in glass か acid in boil かの問題が生ずる。

以上がおもな相異であるが、従来のゼリーグラスを用いる excess acid-acid in glass という測定試料の調整条件では、現実の製品のゼリー強度をコントロールするには難点が多い。したがって著者らは i)~iv) の特異条件を考慮に入れ、原料パルプのゼリーグレード（以下パルプグレードと略す）により製品のゼリー強度を任意に調整し得るような測定法につきリンゴパルプを用いて試験した結果を報告する。

材料および測定方法

1. ゼリー強度の測定

Delaware Jelly Tester を用い（ピストンの直径 10 mm/m, 重量 16.215 g）、試料は採取後 22±1°C に保温し、マノメーター中の水の上昇速度は 60 cm/30 秒とした。ゼリー強度の測定箇所はゼリーグラスと 5 号罐の場

* 富士食品工業株式会社（東京都新宿区戸塚町）

Studies on the Determination of Jelly Grade of Fruit Pulp in the Manufacture of Jam with Glucose Syrup. By YUTAKA SIRAI and ZENZI NAGATA.

合は各々異なり 2. (1) および 2. (2) に述べる。

2. 試料の調整および測定

(1) ゼリーグラスを用いる場合

グラニュ糖 35.6 g または水飴 (可溶性固形物が 35.6 g になるように算出) とリンゴパルプ 20~30 g を磁製蒸発皿に採り濃縮した。濃縮の終末点はリンゴパルプの可溶性固形物 (以下 SS と略す) も算出して置き、重量測定により SS=65% になるようにした。試料の採取量はリンゴパルプの SS および使用量によって異なるが 55~58 g であり、ゼリーグラス中のゼリーの厚さは 12~15 m/m で、ゼリー強度測定の際は $22 \pm 1^\circ\text{C}$ にて 20~24 時間保温、セットしたゼリーを裏返してその表面を測定した。pH 調整には 12.5% クエン酸溶液を使用した。

(2) 5号罐を用いる場合

グラニュ糖 500 g または水飴 (SS を 500 g になるよう水分定量により算出) とリンゴパルプの必要量 (ゼリー強度が 20~30 cm になるようにするため) をアルマイトなべに採り濃縮した。濃縮の終末点はハンドレフракトメーターにより糖度 65% とした。濃縮した試料は 5 号罐の上端に粘着テープを巻いて置いたものに約 500 g を採取し、 $22 \pm 1^\circ\text{C}$ に保温ゼリーをセットさせ供試した。ゼリー強度測定の際は粘着テープを取り、表面約 10 m/m の厚さのゼリーをスライスして除き、5 号罐に残ったゼリーの切断面を罐に入ったまま測定した。

この試験に用いた水飴は活性炭処理したもので、水分 14.4%、直糖 40.12%、酸度 0.38、50% 溶液の pH 5.15 のものである。

結果および考察

1. 使用する糖分について

(1) ショ糖と水飴の比較

ゼリーグラス-acid in glass-リンゴパルプの場合、グラニュ糖および水飴を比較すると、第 1 図のごとき結果を得た。また exchange citrus pectin を用い acid in glass 法でゼリーグラスおよび 5 号罐の場合は第 2 図の

第 1 図 リンゴジャムにおけるショ糖と水飴のゼリー強度

第 2 図 ペクチンゼリーにおけるショ糖と水飴のゼリー強度

ようになる。

すなわちリンゴジャムおよびペクチンゼリーにおいてもショ糖と水飴では各々異なった傾向を示す。ことにリンゴパルプ-水飴の場合は pH 3.60 以上の場合にゼリー強度は大となり、ペクチン-ショ糖のペクチンゼリーでは考えられない pH が最適となるようである。水飴を用いた場合なぜ最適 pH が移動するか、この原因については解明されていない。以上の結果よりショ糖-excess acid 法によるペクチングレードまたはパルプグレードは、水飴を主とする製品の加糖率決定には適切とは考えられない。すなわち製品化する糖分と同一なものを用いて、ペクチングレードまたはパルプグレードを測定すべきであると考えた。

(2) 水飴の D.E. とゼリー強度について

試料調整の際に水飴を用いる場合、水飴はショ糖と異なり糖化型式により糖分構成が複雑で、厳密な意味でつねに同一品質の規格のものを期待することはむずかしい。第 1 表に示すような同一メーカーによる直糖含量を異にする水飴とリンゴパルプを用い、acid in glass-5 号罐でゼリー強度を見ると第 3 図の結果を得た。リンゴパルプ 500 g に水飴は水分を計算して SS=500 g になるよう使い、製品の SS=65% とした。

以上 A, B, C の水飴を用いた場合のゼリー強度は、3 者間のゼリー化の最適 pH については明らかな差が出

第 1 表

	水分	直糖	50% 溶液 pH
A	13.58	48.06	4.10
B	16.51	42.93	4.30
C	15.66	38.60	4.19

注: 水分: 穀粉糖工業分析法。砒砂常圧法
直糖: 同 上 レーン法

第3図 リンゴジャムにおける水飴の D.E. とゼリー強度

なかったが、D.E. (dextrose equivalent) の高いものほどゼリー強度は大きい。D.E. の低いものは当然 dextrin などの高分子分解物が多く、ゼリー強度の低いのは dextrin に原因するものと考えられる。すなわちジャムに粉飴⁷⁾、C.M.C.、その他ガム類を添加することによりゼリー化の機構を阻害することからも推定し得る。

(3) 精製法を異にする水飴について

試料の pH を任意に定めるためにはバルブの pH および水飴の pH を濃縮前に調整しなければならない。リンゴバルブの場合は普通酸またはアルカリの添加量と pH は直線関係にあり調整は容易である。水飴は活性炭か骨炭処理、イオン交換樹脂により陽イオンと陰イオンを可及的に除いたもの、または陽イオンのみ除いたものなど種々ある。精製法によって水飴の緩衝指数 ($\sigma = dpH/d\phi$) が当然異なる。

原料として考へられる代表的な水飴の A~D 精製法を異にする水飴を用い、その 50% 溶液 100 g に 1% クエン酸および 0.2% 重炭酸ナトリウム溶液を添加した場合

第4図 精製法を異にする水飴の pH 曲線

注：横軸は水飴の 50% 溶液 100 g に対する酸およびアルカリ溶液の添加量 (cc)

の pH を見ると第4図の結果を得た。

すなわち A および B の水飴は pH が複雑な非線型特性を示すので、その特性を十分検討しなければ pH の制御はむずかしい。C および D の水飴は直線的であり制御は容易である。ただし D の場合は変則的であるので C の活性炭処理のものが最も一般的であり、かつ制御も容易なのでこれをゼリー化能力測定の試料調整に用いる水飴の使用基準と定めた。

2. acid in glass と acid in boil について

バルブグレードの測定値により直ちに製品のゼリー強度を調節するためには、試料調整の際に acid in glass か acid in boil のいずれの方法をとるべきかを試験した。リンゴバルブ水飴を用い、濃縮後の試料にゼリーグラス、5号罐を用い両者の比較を行い、その結果は第5図および第6図に示す。なお試料を採取する容器の大きさと関係を見るため上記第5、6図の場合と異なる試料であるが、ゼリーグラスおよび5号罐に採取した場合の冷却速度を第7図に示す (気温 19~20°C)。この場合のゼリー強度はゼリーグラスでは 56.6 cm、5号罐では 46.0 cm であった。

以上第5、6図に見られるごとくゼリーグラスでは acid in glass と acid in boil の差が明らかに認められ、酸による degradation が起こっている。しかし5号罐ではその差が小さい。

これは第7図の冷却速度から考えれば容量が大となれ

第5図 ゼリーグラスにおける acid in glass と acid in boil の比較

第6図 5号罐における acid in glass と acid in boil の比較

第7図 ゼリーグラスおよび5号罐における冷却速度 (気温 19.8~23.0°C における放冷)

ば冷却速度も遅く、酸による degradation は加熱濃縮中と冷却中の積算温度に関係がある。すなわちバルブグレード測定用の試料の容器が小さいときまたは製品の容器が小さいときを対称とする場合は acid in glass 法は有効であるが、測定試料および製品の容器が大きい場合は acid in boil で差しつかえないと考えた。

また果実バルブを使用してのバルブグレードの測定には果実バルブ中に有機酸があり、厳密な意味での acid in glass 法は粉末ペクチンを用いる場合のように実施できない。

3. リンゴバルブを用いる場合の pH とゼリー強度について

リンゴバルブシヨ糖または水飴におけるゼリー化の最適 pH はペクチンシヨ糖における最適 pH と異なることはさきにも述べた。すなわちバルブグレード測定の際、試料の pH はいかにすべきか知るために従来のゼリーグラス、シヨ糖を用いる excess acid 法と5号罐、水飴を用いる方法と比較検討した。

i) リンゴバルブ—グラニユ糖—ゼリーグラス—acid in glass。

グラニユ糖 35.6 g に対しリンゴバルブ 21~30 g を用い、pH とゼリー強度の関係をみた (第8図)。

ii) リンゴバルブ—水飴—5号罐—acid in glass。

水飴 590 g に対しリンゴバルブを 400~700 g を用い、pH とゼリー強度の関係をみた (第9図)。

第8, 9図に見るようにリンゴバルブのゼリー化の最適 pH はペクチンの場合と異なり、3.5~3.6の間にあ

第8図 リンゴバルブ—グラニユ糖—ゼリーグラスにおける pH とゼリー強度の関係

第9図 リンゴバルブ—水飴—5号罐における pH とゼリー強度の関係

る。バルブの使用量すなわちペクチン濃度と最適 pH の関係は i) の場合は最適 pH の移動が認められるが、ii) の場合には明らかな結果は得られなかった。

以上バルブグレード測定の際の試料の pH については、リンゴバルブのゼリー化の最適 pH の範囲およびわが国の市場において要求されるゼリーの性状 (すなわち粘度があり、syneresis の少ない、延展性のあるもの) の両面より考慮し、pH は 3.5~3.7 の範囲に調整すべきであると考えた。

4. 試料調整における繰返し精度について

われわれはバルブグレード測定のためのテストバッチのスケールは実際の製造バッチの 1/100 と定めた。この場合同一作業者が同一原料を用い、濃縮、冷却、ゼリー強度測定などの条件は可及的一定にした場合、その測定値の信頼限界を見るため本試験を行なった。

すなわち水飴 750 g, リンゴバルブ 750 g を用い、acid in boil, ジャムの pH 3.65, SS=65%, サンプルは5号罐で10回繰返し試料の調整を行なった。ゼ

第 2 表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均値
測定値	31.8	31.3	32.0	32.0	32.7	32.3	35.2	34.6	36.0	34.0	33.19
SS%	65	65	65	65	64.5	65	65	65	65	65	65

リー強度の測定は同一サンプルについて3回測定し、その平均値について信頼限界を算出した。

range=4.7 cm で信頼度 95% における信頼限界は 33.19 ± 3.19 cm であった。

またゼリー強度測定の測定誤差については 50 cm 以上、20 cm 以下においては誤差が大きく、したがって試料のゼリー強度は 30~40 cm の強度になるようパルプの使用量を調節した方がよいようである。

6. パルプグレード測定の実際

われわれは 1~4 の実験により、リンゴパルプのパルプグレード測定法をつぎの条件に規制した。

i) 使用する糖分: 水飴 (水分 $15 \pm 0.5\%$, 直糖 $40 \pm 1\%$, pH の制御の容易なもの)

ii) acid in boil iii) ジャムの pH: 3.70

iv) サンプリングの容器: 5号罐

パルプグレードの算出⁸⁾は Bender による 60.7 g/cm^2 を 100% standard とし、用いた Jelly Tester の cylinder の内径, plunger の底面積 piston の重量などより, y を % standard, x をマノメーターの読みとした場合, つぎの関係式によった。ただしパルプグレードの算出に用いた Bender の 60.7 g/cm^2 を 100% standard とする点については本報告の測定条件が Bender のそれと異なるので, 正確には標準ペクチンを用い, 本報文の測定条件による % standard を定めるべきであったが, 求め得なかったので Bender の値をそのまま引用した。したがってここに示すパルプグレードは仮のパルプグレードであることを付記する。

$$y = 2.35x + 59.9 \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{パルプグレード} = \frac{\% \text{ standard} \times \text{使用した糖分(g)}}{\text{パルプ使用量(g)}} \dots\dots\dots(2)$$

以上の試料の調整および算出法によるパルプグレードの測定値と, 測定に使用したものと同一パルプを用い, 約 100 倍のバッチのスケールで工場実験を行なった。パルプグレードの測定値より計算した 100 倍のバッチスケールにおけるゼリー強度の予測値と実測値の比較を第 3 表に示す。

予測値は (2) 式より % standard を求め (1) 式により求めたマノメーターの読み (cm) である。

実測値はパルプグレード測定の場合同様 5号罐を用い, バッチよりサンプリングし常法によりゼリー強度を測定した (cm)。

以上第 3 表に見るようにさきに述べたパルプグレードの測定値により, 一定の糖分量に対するパルプの使用量

第 3 表

パルプグレード測定値	水飴 75 kg に対するパルプ量 (kg)	予測値	実測値
1.21	75	35	32
1.12	75	31	29
1.26	70	33	28
1.25	70	33	39
1.02	85	33	36
1.36	68	36	42
1.28	63	33	33

第 4 表

ゼリー強度 cm	% standard
10	83.6
20	107.1
30	130.6
40	154.1
50	177.6

を調節することにより製品のゼリー強度をほぼ推定できる。工場実験においては多少のバラツキは免れ得ないが, ゼリー強度で 5 cm 内外は finger test でもようやく判別できる程度であり, また市場より要求される品質面からも支障ないものと考えられる。

実際には希望するゼリー強度と % standard の関係は (1) 式により第 4 表になるのでワンバッチ当り使用する可溶性固型物に対し, 必要なパルプ量はパルプグレードの測定により簡単に算出し得る。

要 約

われわれはリンゴパルプのパルプグレード測定について, 従来から行なわれかつ提唱された試料の調整条件であるゼリーグラスを用いる excess acid 法について検討した。すなわちわが国の使用原料, 製造法と市場から要求される品質面からの特異性を考慮し, 実用化の改善を試みた。

(1) 使用する糖分について

リンゴパルプ-シロ糖または水飴, はそのゼリー化の最適 pH を見ると, シロ糖は 3.4~3.5, 水飴はシロ糖の場合よりやや高い傾向を示した。ペクチンゼリーにおいては水飴とシロ糖の最適 pH は明らかに異なる。

(2) 水飴の品質について

水飴はその製造過程における精製法により緩衝指数が異なり pH の挙動が異なるので, パルプグレード測定に

用いる水飴の選定を行なった。結果として pH の挙動が線型を示すものを用い、直糖含量も $40 \pm 1\%$ を標準と定めた。

(3) acid in glass と acid in boil の検討

サンプリングの容器の大きさ、製品容器の大きさなどの条件より当然内容物の冷却速度が異なり、したがって(濃縮時間+冷却時間)による degradation のうち、後者による影響が前者に比して大きいと acid in boil 法を採用し、かつサンプリングの容器もゼリーグラスより大きい5号罐を採用した。

(4) リンゴジャムにおける最適 pH について

試料の pH とゼリー強度の関係より最適 pH を求め、かつ現実の種々の条件を加味し、ジャムの pH は 3.5~3.7 において測定するのが妥当と考えた。著者らの場合は pH はすべて 3.70 を標準とした。

(5) 測定における繰返し精度について

試料調整の繰返し精度を知るために原料、秤量、濃縮、サンプリングなどの条件を一定にした結果、信頼度95%における信頼限界は $33.19 \pm 3.19 \text{ cm}$ であった。

(6) バルブグレード測定の実際

(1)~(5) の結果により試料の調整条件を実用化のため一定に定めた。そのバルブグレードの測定値によるゼ

リー強度の予測値と実測値の比較を、バルブグレード測定バッチの約 100 倍のスケールで工場実験を行なった。

その結果バルブグレードの測定値によって加糖率を決定し、かつそれによって起こるゼリー強度のパラッキは実用上の許される範囲内であった。

すなわち現実の製造条件に応じたバルブグレードの測定を行なえば、その測定法によりゼリー強度の推定は可能である。

文 献

- 1) 平野孝三郎: 罐詰誌時報, **29**, (6), 18 (1950).
 - 2) 藤巻正生・妹尾芳郎: 罐詰協会研報, **2** 集, 58 (1950).
 - 3) 三浦 洋・水田 昂: 農産技研誌, **4**, (6), 234 (1957).
 - 4) 三浦 洋・水田 昂: 農産技研誌, **7**, (1), 8 (1960).
 - 5) 塩入英次・萩沼之孝: 農産技研誌, **1**, (1), 2 (1953).
 - 6) GEORGÉ, H.R.: Jam Manufacture, 2nd, ed, (Leonard Hill, London), P.155 (1952).
 - 7) 白井 裕・永田善次: 未発表.
 - 8) 塩入英次・萩沼之孝: 食糧研, **9**, 89 (1952).
- (1962年6月26日受理)

蜂 蜜 の 呈 味 成 分 に つ い て

前田 清一*・向井 明*・小杉直輝*・岡田 勇三*

蜂蜜は蜂特の甘味を有し、古来より各国で賞味されている。蜂蜜の主成分は糖類であるが、このほかにアミノ酸、有機酸などの微量成分が多数混存し、その呈味性にあずかっているものと考えられる。

蜂蜜の糖組成については麻生清ら¹⁾²⁾、WHITE ら³⁾により、有機酸に関しては STINSON ら⁴⁾により詳細に研究されている。しかし、アミノ酸に関しては VAVRUCH ら⁵⁾の定性的な報告があるに過ぎず、同一蜂蜜につき糖、アミノ酸、有機酸を総合的に定量分析した報告は見当らな

い。

著者らは呈味に関する観点から、蜂蜜の糖、アミノ酸、有機酸の量的関係を知る目的で本実験を行なった。その結果について報告する。

実 験

1. 供試試料

実験に供した蜂蜜は学術研究のため、とくに留意して調製したもので、“とち”の蜂蜜は名古屋 市養蜂研究

* 味の素株式会社食品研究室(東京都中央区宝町1-7)

On the Tasting Components of Honey. By SEIICHI MAEDA, AKIRA MUKAI, NAOTERU KOSUGI and YUZO OKADA.