

ナリンギナーゼによる夏ミカン脱苦味の研究—Ⅲ

各種製造条件での脱苦味効果

下田吉夫・奥正和・森大蔵・沢山善二郎

STUDIES ON DEBITTERING OF NATSUDAIDAI

(*CITRUS NATSUDAIDAI* HAYATA)

WITH NARINGINASE ENZYMES—Ⅲ.

EFFECT OF NARINGINASE ON PRODUCTS MANUFACTURED UNDER DIFFERENT CONDITIONS

Yoshio Shimoda, Masakazu Oku, Daizo Mori, and Zenjiro Sawayama

A long term storage test of the canned citrus product containing naringinase as debittering agent was carried out, together with the study upon the effect of naringinase in canned products manufactured under different conditions.

1. The necessary debitterness of the canned natsudaidai containing naringinase is attained within 3-month storage at room temperature. The product was found to be excellent, even after the storage for 2 years, without any broken flesh or abnormality in flavor.

2. The debittering effect of naringinase on the canned product manufactured in different conditions was studied. It was found that the addition of 20 units of the enzyme gives satisfactory debittering effect for the 301×303 can (special size for "Mandarin" orange), and 500 units for the 603×700 can (U. S. Cannery Designation No. 10). When a slow-speed rotary cooker (2 r.p.m.) is used, a suitable longer sterilization is carried out at 75°C to attain enough sterility and transparency of the product.

3. Satisfactory results were not obtained with the artificially sweetened product. Examinations are still necessary of the effects of the sterilizing condition and the use of other artificial sweetening agents.

われわれは前報^{1,2)}においてナリンギナーゼ剤を用いて、一段殺菌法による夏ミカン缶詰（全糖製品）の脱苦味試験を行ない良好な結果を得て報告した。

本報では室温での貯蔵期間と脱苦味効果との関係および各種缶詰製造条件下での脱苦味効果、すなわち酵素の添加量の変化、缶型の影響、低速の回転殺菌機の使用、人甘併用品への応用等を検討した結果を報告する。

I 実験材料及び方法

1. ナリンギナーゼ剤

前報^{1,2)}と同じく、田辺製菓KKより提供を受けたクミタナーゼ（耐酸、耐熱性の市販品）を使用した。

なおこの酵素標品は1g当り100uのナリンギナーゼ活性を有しているので、10%溶液1mlは10uの酵素活性を含むことになる。すなわち50uの酵素量が必要であるなら10%溶液5mlを添加すればよいことになる。以下本報ではこの割合で10%酵素溶液を使用した。

2. 夏ミカン

和歌山産の夏ミカンで1～4月産の原料を使用した。

3. pH 糖度および酸度

いずれも前報^{1,2)}通りpHは堀場製M-3型pHメーターで測定、糖度は携帯用屈折糖度計で、酸度は島津製の自動電位滴定装置を用いてN/10 NaOHで滴定、クエン酸量として表わした。

4. ナリンギンおよびナリンギン・プルニンの分離定量法

前報^{1,2)}に従いナリンギンはDavis法に準じ測定、分離定量法は醋酸エチル分配法を用いた。

5. 夏ミカン缶詰の製造法

いずれの試験缶詰も一段殺菌法を用いて製造した。すなわち常法通り剥皮種子抜きした果肉の一定量を肉詰めした後酵素液を添加、シラップ（pH調節用として0.1%クエン酸ソーダ添加）を注入する。これをバキュームパックし、それぞれ次の条件で殺菌した。

5号缶で20rpmの殺菌機使用の場合75°Cで10分（缶中心71.5°C）

5号缶で2rpmの殺菌機使用の場合75°Cで15分（缶中心70.0°C）

特1号缶の場合12rpmで75°Cで13分（缶中心71.0°C）

6. 缶詰製品の分析

前報²⁾に従い5号缶の場合、各区とも5缶宛サンプリングし特1号缶は各区1缶を用いて分析した。

II 実験結果

1. 長期貯蔵試験結果

前報²⁾では実験結果を速かに知るために缶詰製品を30°Cまたは37°Cの恒温室に貯蔵したが、室温で貯蔵した場合どれ位の日数で十分な脱苦味効果が得られるか、また1年あるいは2年間貯蔵した場合他の悪影響が認められるか否かを確める目的で行なった。

結果をTable I, II, Fig. 1, 2に示す。

Table I Analyses of canned natsudaikai after debittering treatment with naringinase enzymes. (Stored at room temperature, Run 1)

	After 1 day		After 3 months		After 6 months		After 12 months	
	Cont.	Enzyme	Cont.	Enzyme	Cont.	Enzyme	Cont.	Enzyme
pH	2.98	3.00	3.00	3.05	3.05	3.02	3.00	3.00
Sugar %	23.0	22.8	22.3	22.5	21.8	21.8	22.4	23.5
Acid as citric %	2.13	2.15	2.08	2.17	2.09	2.02	2.00	2.13
Naringin+prunin mg%	73.2	66.6	71.5	51.7	72.9	42.3	73.5	25.0
Naringin mg%	72.4	60.3	70.5	23.3	72.9	16.5	73.5	13.9

Table II Analyses of canned natsudaikai after debittering treatment with naringinase enzymes. (Stored at room temperature, Run 2)

	After 1 day		After 3 months		After 6 months		After 12 months		After 24 months
	Cont.	Enzyme	Cont.	Enzyme	Cont.	Enzyme	Cont.	Enzyme	Enzyme
pH	3.02	3.05	2.99	2.99	3.00	2.95	2.95	2.95	2.97
Sugar %	21.8	21.8	21.8	21.8	22.3	22.5	22.0	21.7	22.0
Acid as citric %	1.78	1.66	1.74	1.77	1.78	1.76	1.83	1.77	1.82
Naringin+prunin mg%	59.0	51.2	65.5	50.7	63.2	48.0	64.3	37.5	25.0
Naringin mg%	57.9	44.3	63.5	23.1	61.1	21.5	62.0	18.4	14.2

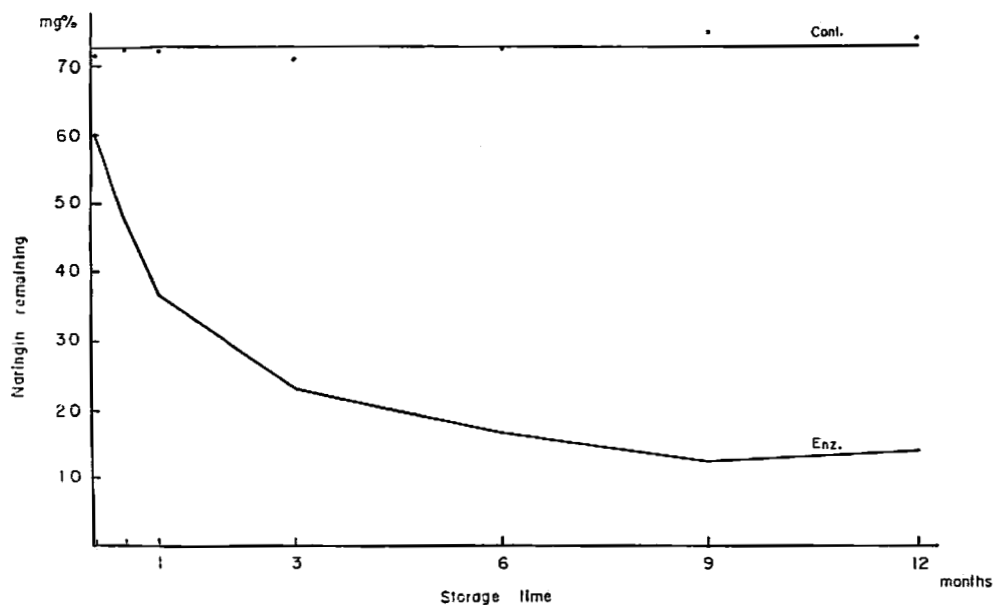


Fig. 1 Change in naringin content in canned natsudaikai during storage time at room temperature. (Run 1)

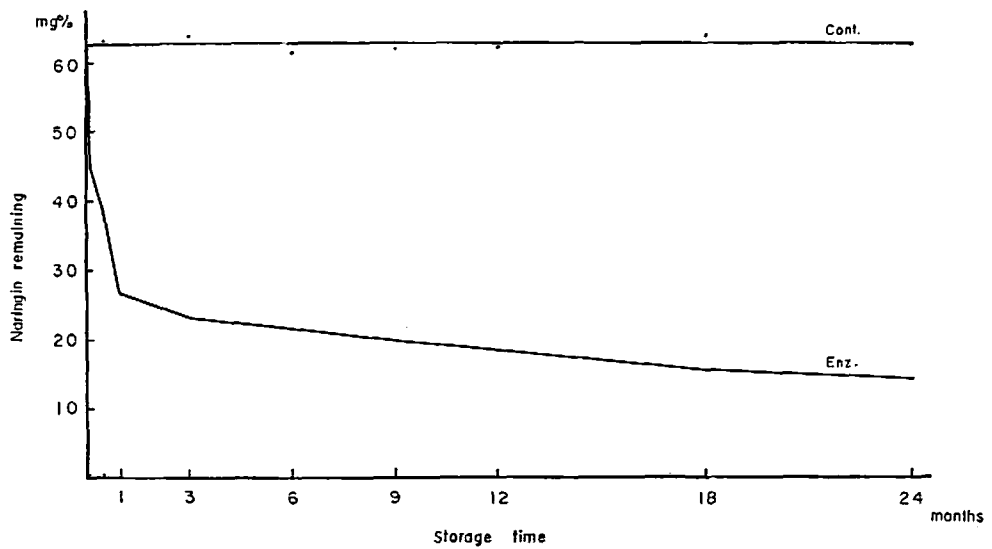


Fig. 2 Change in naringin content in canned natsudaidai during storage time at room temperature. (Run 2)

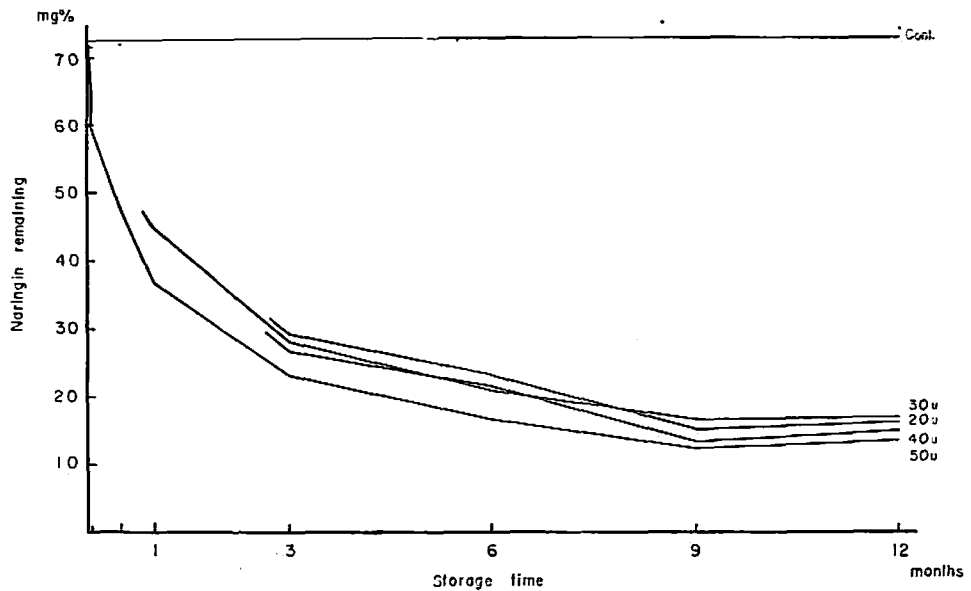


Fig. 3 Change in naringin content in canned natsudaidai during storage time at room temperature.

Table 1. II に見られる如く、5号缶1缶当たり 50u の酵素剤を添加した場合、1年あるいは2年後でも製品の pH、糖度、酸度には殆んど変化は見られず、ナリンギン量のみが減少していた。また、これらの製品はいずれも2年後でも果肉の崩壊、異味異臭の発生などの悪影響は認められなかった。

Fig. 1, 2 に見られる如く、缶詰製品を室温で貯蔵した場合、3カ月後にはナリンギン量は 25

mg%前後まで減少し、十分な脱苦味効果が得られていた。今回われわれの使用した酵素剤では、その後も若干ナリンギンの減少する傾向が認められたが、酵素処理した缶詰製品を室温で貯蔵する場合でも3カ月以内には十分脱苦味された良好な商品が得られることが認められた。

2. 酵素剤の添加量の影響

今迄に試験した缶詰は全て5号缶1缶当り50uの割合でナリンギナーゼ剤を使用してきたが、この添加量をどの程度まで減少することが出来るかを検討するために試験した。

すなわち5号缶1缶当り20u、30u、40uおよび50uの酵素剤を添加して缶詰を製造した。なお缶詰製品はいずれも室温で貯蔵した。結果をFig. 3に示す。

Fig. 3に見られるように全糖製品の場合には5号缶1缶当り20uの酵素量でも十分な脱苦味効果が得られることが認められた。

3. 低速回転殺菌機を使用した場合の脱苦味効果

これまで、われわれはナリンギナーゼ剤の缶詰への応用に際し、当大学の低温殺菌機(5号缶で20rpm)を使用し75°Cで10分と言う殺菌条件で製造してきた。しかしながら実際の缶詰工場で使用している殺菌機は5号缶で5rpmまたは、それ以下の低速のものが多い。これら低速の回転殺菌機を使用した場合には当然殺菌温度を上げるか、または時間を延長する必要がある。そこでわれわれは2rpm(5号缶で)の回転殺菌機を試作し、これを用いて殺菌条件を検討してみた。

最初に殺菌温度を上げて80°C10分の殺菌を行なって見たが(この時の缶中心温度75°C)この条件では酵素の失活が著しく十分な脱苦味効果は得られなかった。

そこで次に温度は75°Cに定め、時間を延長して見たが、15分で缶中心温度が70°C以上にあがり、殺菌は十分と考えられたので、この条件で実缶試験を行なってみた。結果をTable III, Fig. 4に示す。

Table III Analyses of canned natsudaikai after debittering treatment with naringinase enzymes. (Stored at 37°C. slow-speed rotary cooker was used).

	After 7 days		After 21 days		After 35 days	
	Cont.	Enzyme	Cont.	Enzyme	Cont.	Enzyme
pH	2.95	2.95	3.00	3.00	3.00	2.98
Sugar %	21.8	22.2	22.4	22.8	22.0	22.0
Acid as citric %	2.04	2.01	1.93	1.97	1.95	2.01
Naringin+prunin mg%	55.2	47.0	58.0	41.0	58.0	39.0
Naringin mg%	55.2	36.2	56.1	22.5	56.9	18.9

これらの結果にも見られるように、2rpm程度の低速回転殺菌機を使用してもナリンギナーゼ剤の添加(50u/can)により十分な脱苦味効果が得られた。

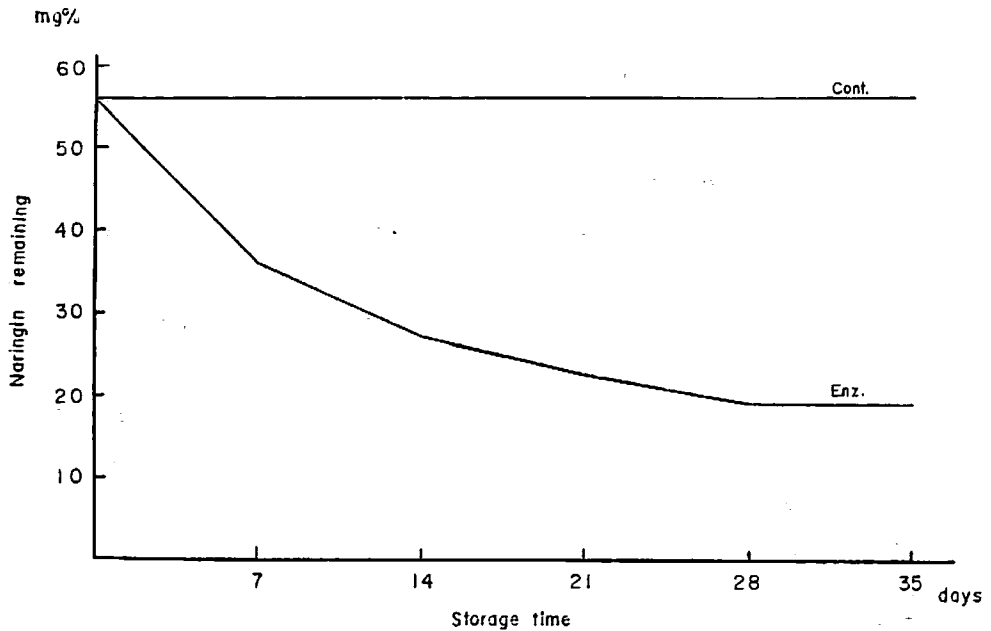


Fig. 4 Change in naringin content in canned natsudaikai during storage time at 37°C. (Slow-speed rotary cooker was used)

4. 大型缶（特1号缶）の脱苦味試験結果

以上述べた如く5号缶の夏ミカン全糖製品では20u以上のナリンギナーゼ剤の添加により、十分な脱苦味効果が得られた。しかし夏ミカンは、その果粒の大きなこと、また最近の傾向として大型缶（主として業務用）の好まれることなどから4号缶、2号缶あるいは特1号缶などの大型缶に詰められることが多くなってきている。そこで特1号缶にナリンギナーゼ剤を応用した場合の脱苦味効果につき検討してみた。

なお酵素剤の添加量は1缶当たり500u、殺菌条件は12rpmの殺菌機で75°C13分で行ない、製品

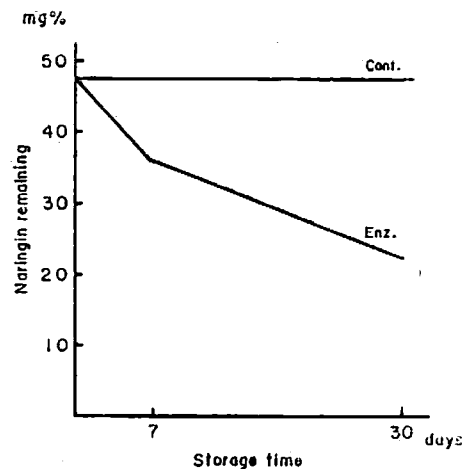


Fig. 5 Change in naringin content in canned natsudaikai during storage at 37°C. (No.10 can)

Table IV Analyses of canned natsudaikai after debittering treatment with naringinase enzymes. (No. 10 can) (Stored at 37°C)

	After 7 days		After 30 days
	Control	Enzyme	Enzyme
pH	2.85	2.92	2.83
Sugar %	21.3	21.3	21.0
Acid as citric %	2.24	2.22	2.27
Naringin+prunin mg%	47.5	41.5	33.5
Naringin mg%	47.5	36.1	22.6

は37°Cの恒温室に貯蔵した。結果を Table IV, Fig.5 に示す。

これらの結果から見て、特1号缶のような大型缶の場合でもナリンギナーゼ剤を使用することにより、十分な脱苦味効果が得られることが認められた。

5. 人甘併用品の脱苦味試験結果

以上の結果および最近報告された結果^{3,4)}より明らかなように、われわれの使用した耐酸、耐熱性のナリンギナーゼ剤を使用して、一段殺菌法で夏ミカン全糖製品の脱苦味を行えば、十分良好な製品が得られることが認められた。しかし人甘併用品についての試験結果は未だ報告されていないので、この点を検討する目的で実験した。すなわち仕上り目標糖度10%、目標甘味度22%になるように人工甘味料として、サイクラミン酸ソーダを添加したシラップを調製使用した。

なおサイクラミン酸ソーダの甘味度は蔗糖の50倍として計算した。缶型は5号缶で酵素の使用量は1缶50u、殺菌条件は75°C10分で対照として、全糖品も製造してみた。製品は37°Cに貯蔵した。結果を Fig.6 に示す。

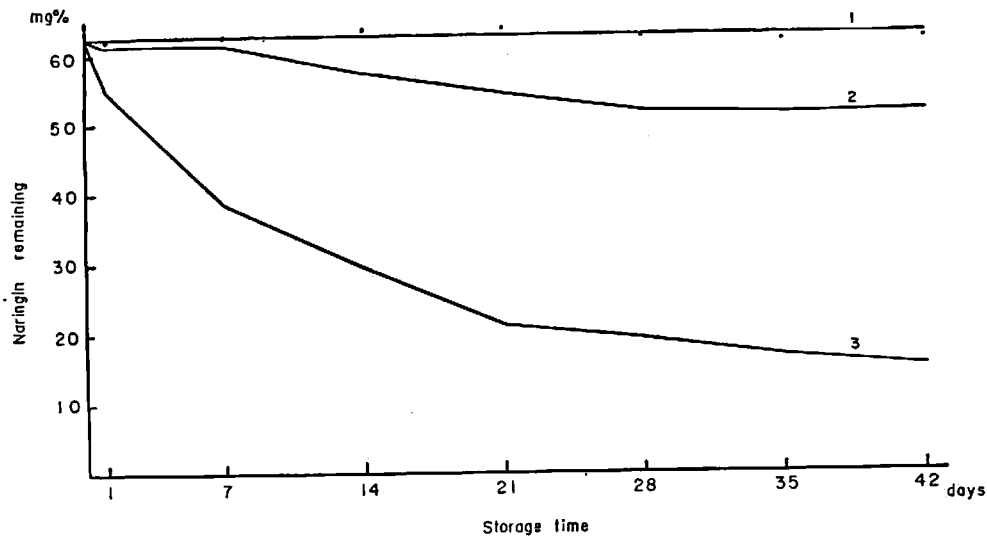


Fig. 6 Change in naringin content in canned natsudaidai during storage time at 37°C.

1...Control. 2..."Artificially sweetened products", containing 50 u enzymes.
3..."Sugar-sweetened products", containing 50 u enzymes.

Fig.6の結果に見られる如く、人甘併用品(サイクラミン酸ソーダ使用)では全糖品に比べ、ナリンギナーゼ剤の効果は著しく劣り、十分な脱苦味効果は得られなかった。この点については今後さらに検討して見る予定である。

III 考 察

長期貯蔵試験の結果よりみて、われわれの使用したナリンギナーゼ剤では、室温に貯蔵しても

3カ月以内に十分な脱苦味の効果が得られ、そしてその後も若干ではあるが、ナリンギン量の減少していることが認められた(Fig. 1, 2)。

久保等³⁾は同じ酵素剤を使用して、夏ミカン缶詰の製造を行ない、クエン酸ソーダで pH 調節したものは、5カ月後でも酵素活性が残存すると報告しているが、これは Fig. 1, 2の結果とよく一致し、缶詰中で酵素活性は6カ月余りも残存するものと考えられる。

またこの種の酵素剤、すなわちペクチナーゼ活性を出来る限り除いてあるものを使用して製造した缶詰製品は2カ年以上貯蔵しても果肉の崩壊、異味異臭等の発生が全然認められず、非常に良好な状態を保っていた。この事実はこのように注意して精製した酵素剤を使用すれば、果肉の崩壊等の悪影響なしに、十分脱苦味された優れた商品を製造することが可能であることを示している。

缶詰製造条件についても種々検討してみたが、その結果全糖製品の場合には5号缶で20u (Fig. 3)、特1号缶でも500u (Fig. 5) 使用すれば十分な脱苦味効果が得られる。また2rpm等低速殺菌機を使用する際には、殺菌温度を80°C またはそれ以上にあげると酵素活性が失活しやすいので、75°Cで殺菌時間を15分程度に延長すれば十分活性が残存することが認められた(Fig. 4)。

人甘併用品については今回は(Fig. 6)十分な効果が認められなかったが、人甘併用品の場合殺菌時の温度上昇が全糖品に比べ早いことから今回の条件では殺菌過度となり、酵素が失活したのではないかとも考えられる。また今回は風味の点から人工甘味料としてサイクラミン酸ソーダのみを使用した。サッカリン等他の人工甘味料についても検討する必要があると考えられ、この点今後さらに試験を行なう予定である。

IV 要 約

ナリンギナーゼ剤を添加した缶詰製品の長期貯蔵試験および種々缶詰製造条件を変えた場合のナリンギナーゼ剤による脱苦味効果を検討した結果、次のようなことが認められた。

1. ナリンギナーゼ剤を添加した缶詰製品を室温に貯蔵した場合、3カ月以内に十分な脱苦味効果が得られる。そしてこれらの製品は2年後でも果肉の崩壊、異味異臭の発生は認められず、十分良好な状態を保っていた。

2. 種々の缶詰製造条件下でのナリンギナーゼ剤による脱苦味効果を検討した結果、全糖製品の場合酵素剤の添加量は5号缶では20u、特1号缶で500uで十分であり、低速の回転殺菌機を使用する場合には、殺菌温度75°Cで時間を適当に延長することにより十分な効果が得られることを認めた。

3. 人甘併用品(サイクラミン酸ソーダ使用)の場合には未だ十分な効果が得られなかった。この点殺菌条件、サッカリン等、他の人工甘味料の影響等さらに検討を要するものとする。

文 献

- 1) 下田, 奥, 沢山, 松本: 本誌, 7, 108 (1966)
- 2) 下田, 奥, 沢山, 松本: 本誌, 7, 117 (1966)
- 3) 久保, 別所, 真部, 児玉: 食品工誌, 13, 516 (1966)
- 4) 津坂: 食品工誌, 12, 167 (1965)