

栗甘露煮の漂白に関する研究

奥 正和・宮廻 和代・下田 吉夫

An Attempt for Controlling Sulphur Dioxide Concentration in Preserved Chestnuts.

Masakazu Oku, Kazuyo Miyamawari and Yoshio Shimoda.

A method for controlling the amount of remaining sulphur dioxide in bottled chestnuts is proposed. When sulphur dioxide is added to syrup for preservation (cooking and immersing), instead of its addition to water for preliminary boiling.

1. The dioxide added was detected both in the syrup and the fruits with the practically constant distribution ratio of 2 : 1.

2. To restrain the sulphur dioxide content below the regulation (30 ppm) in the product of satisfactory quality, 100 to 150 ppm of sulphur dioxide is added to the syrup.

3. The syrup is used repeatedly, but sulphur dioxide of the amount corresponding to that lost during the first run must be added before each run.

4. The waste molasses after a number of run can be renewed by the treatment with amylase to hydrolyze starch followed by the treatment with hydrogen peroxide and catalase to remove sulphur dioxide.

1. 緒 言

栗甘露煮の製品で一部のビン詰製品や業務用缶詰等では無漂白のものが製造されるようになったということは、食品添加物についてうるさく、純正な食品が渴望されている現在非常に好ましい傾向である。

しかしビン詰製品がかなりのシェアを占める栗甘露煮では変色したり褐変したものはどうしても敬遠されるため、色調を良くするためにまだ亜硫酸漂白、人工着色を行う場合が多い。

亜硫酸による漂白作用について中林¹⁾らはキノンと無色の付加化合物を形成するためであり、またポリフェノールオキシダーゼに対しても強い阻害作用を示すためであるが、褐変を完全に停止させるのではなく亜硫酸の消費にしたがって徐々に褐変が進行すると述べている。従ってある程度の量を製品中に残留させておかななくてはならないことになるが食品衛生法では残存量を亜硫酸として30ppm以下と規定されているのでそれ以下に留めなくてはならない。

栗の漂白は亜硫酸単独やエリソルビン酸との併用等各パッカーで色々苦心して行われており多智花²⁾、大塚³⁾、久保⁴⁾らの報告が見られるが、その殆んどが水煮時に亜硫酸を添加する方法である。

しかし水煮時添加法では肉詰時までには水洗、水晒、蜜漬等の工程を経るために栗果中への残存量がばらつき最終製品中の残存量をコントロールし難く、また定量法が複雑なため製造中のチェック

が十分行えないなどの理由でトラブルが絶えないようである。

著者らは容易にしかも正確に製品中の亜硫酸含量を 30ppm 以下にコントロールするため、できるだけパック直前に漂白する方法として蜜煮、蜜漬用糖液に亜硫酸を添加する方法について実験した。また蜜漬に使った廃糖蜜の更新法についても検討を行ったのでそれらの結果につき以下報告する。

2. 実験材料及び方法

2.1 栗甘露煮ビン詰の製造法

- 2.1.1 原料 剥皮後水漬けしたものを購入。
- 2.1.2 水煮 3回にわけ1回目は70°C30分、2回目は80°C20分、最後は95°C30分（明パン0.3%添加）、いずれも栗に対して2倍量の水を使用した。
- 2.1.3 水晒 流水で20分。
- 2.1.4 蜜煮
蜜漬 栗の1.2倍量の糖度55%のシラップに各濃度の亜硫酸塩を添加し、一度栗と共に加熱して沸騰したら加熱を止めそのまま一夜蜜漬する。
- 2.1.5 瓶詰 ホワイトキャップ450gビンに肉詰量220g、65%の亜硫酸を含まない新しいシラップ220~230gを加えた。
- 2.1.6 殺菌 エキゾースト10分してから蓋を締め100°Cで60分殺菌した。

2.2 廃糖蜜の処理法

- 2.2.1 溶解でん粉の除去 0.01%アミラーゼ（スピターゼC P-3）で65°C60分の処理を行った。
- 2.2.2 残留亜硫酸の除去 0.1%過酸化水素で40°C90分処理した。
- 2.2.3 残留過酸化水素の除去 0.01%カタラーゼ（カタラーゼ・ナガセ）で40°C20分処理した。
- 2.2.4 残存酵素の失活 沸騰水中で10分行った。
- 2.2.5 脱色濾過 活性炭（1%）を加えボイル後ハイフろスーパーセルを用いて吸引濾過した。

2.3 測定法

- 2.3.1 亜硫酸の定量 Monnier-Williams⁹⁾法を用いて測定した。
- 2.3.2 過酸化水素の検出 過酸化水素試験紙（栄研）を用いた。
- 2.3.3 でん粉量の測定 中村⁶⁾のヨードデンプン反応比色法を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 蜜煮蜜漬条件の検討

現在栗の漂白に用いる亜硫酸の量は一般に栗に対して何%というように添加されている。先づ予備試験として水煮時の栗に対して0.5%添加したものと蜜煮蜜漬時のシラップに栗に対してそれぞ

れ60, 300ppm を加えたものについて残留亜硫酸を測定した。表 1 に示すように蜜漬時のシラップ

Table 1 Preservation test. First run (Preliminary).

Addition of SO ₂ to	SO ₂ added (per weight of fruit)	After preservation			SO ₂ in product
		Brix	SO ₂ in syrup	SO ₂ in fruit	
Water for boiling	5000 ppm	42.7 %	26.0 ppm	17.9 ppm	6.2 ppm
Syrup for preservation	60	43.8	27.3	3.4	1.3
"	300	43.5	182.3	71.5	26.2

に亜硫酸を添加する方法でも栗果に可成りの量の亜硫酸が吸着することが認められた。

次に亜硫酸として 0, 50, 125, 250ppm を含む糖液で蜜煮蜜漬を行った。表 2 に示すように亜硫酸添加区ではいずれも最初に加えた量の約 $\frac{1}{3}$ の亜硫酸が栗果に吸着されビン詰製品中にはその約 $\frac{1}{2}$ が残存していることが認められた。無添加区からも亜硫酸が 1.4ppm 検出されたが、これは栗果中にも若干の硫黄化合物が含まれるためではないかと考えられる。

Table 2 Preservation test. Second run.

Addition of SO ₂ to syrup for preservation	After preservation			SO ₂ in product
	Brix	SO ₂ in syrup	SO ₂ in fruit	
0 ppm	41.0 %	... ppm	1.4 ppm	... ppm
50	41.5	32.0	14.3	4.3
125	41.6	84.6	41.2	13.9
250	41.7	162.0	89.4	39.9

Table 3 Preservation test. Third run.

Addition of SO ₂ to syrup for preservation	After preservation			SO ₂ in product
	Brix	SO ₂ in syrup	SO ₂ in fruit	
0 ppm	43.5 %	... ppm	1.9 ppm	... ppm
50	43.5	33.8	13.1	5.1
125	43.0	84.2	36.2	16.2
250	43.5	151.0	82.6	32.9

繰返し実験を行った結果を表 3 に示す。この場合も表 2 とほぼ同様の結果が得られた。

即ち栗とシラップの割合を 1:1.2 にして蜜煮蜜漬を行えば、添加した亜硫酸量に対応してほぼ一定量の亜硫酸が栗に吸着されることが認められた。またビン詰製品は肉詰量とほぼ等量の新しいシラップが注入されるので製品中の亜硫酸含量は蜜漬後の栗の約 $\frac{1}{2}$ になる。従って食品衛生法の基準に合ったビン詰製品を得るためには 100~150ppm の亜硫酸を添加したシラップを用いて蜜煮蜜漬すればよいことになる。

3・2 連続漬込法の検討

実際工場では蜜煮蜜漬のシラップは数回続けて使用されるため可溶性でん粉等の影響で亜硫酸の吸着量が変わるのではないかと考えられる。亜硫酸の吸着量を調べるために栗のかわりにダイスカットして100°Cで3分間ボイルした ジャガイモを用いて同一シラップでの連続漬込試験を行った。栗の漬込テストと同様 1.2 倍量の 150ppm の亜硫酸を含むシラップに一夜漬込み、第 2 回目以後は第 1 回目の漬込でロスした量 (100ppm 量) を毎回追加した。

図 1 に示すように漬込前のシラップ、漬込後のシラップ中の亜硫酸は毎回ほぼ同量であり、また

ジャガイモに吸着された亜硫酸も毎回殆ど一定量であった。栗とジャガイモでは肉質、成分等が異なるためジャガイモの場合は亜硫酸の分配率が可成り高くなっていた。しかし栗よりもでん粉の溶出が多いと考えられる今回の試験でも4回目の漬込み迄は可溶性でん粉等の影響も認められずジャガイモに吸着される亜硫酸量はほぼ一定であった。この結果より考えて栗の場合には第1回目の漬込でロスした量の亜硫酸を毎回補えば4~5回程度は連続使用が可能と推定される。

3.3 廃糖蜜の処理

前にも述べた通り実際の工場では蜜煮蜜漬に使用する糖液は繰返し使用される。そのため糖液中にはかなりの量の亜硫酸や可溶性でん粉等が溶け込んでいて注入液や他の用途には使用出来ない。

われわれはこの廃糖蜜の更新を考えてアミラーゼ処理⁷⁾と過酸化水素⁸⁾—カタラーゼ処理を試みた。A法はアミラーゼ処理をしてから過酸化水素—カタラーゼ処理をしたもので、B法は過酸化水素—カタラーゼ処理してからアミラーゼ処理したものである。

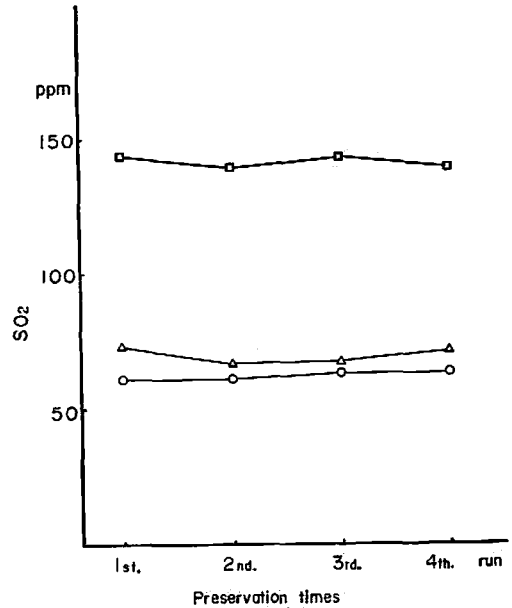


Fig 1 Repeated use of syrup with sulphur dioxide. SO₂ in syrup before (□-□) and after (△-△) preservation. SO₂ in potato after preservation (○-○).

Table 4 Removal of starch in used syrup with α -amylase treatment*.

Treated with amylase		Reaction time (min)			
		0	15	30	60
Before removal of SO ₂	Starch remaining E ₆₈₀	.680	.118	.092	.090
	Remaining rate	100	17.4	13.5	13.2
After removal of SO ₂	Starch remaining E ₆₈₀	.564	.133	.124	.116
	Remaining rate	100	23.5	22.0	20.5

*...0.01% α -amylase at 65°C.

表4に示すようにでん粉はアミラーゼにより15分でも80%前後分解されており30分で十分と考えられた。

亜硫酸の除去は表5に示すように過酸化水素—カタラーゼ処理により90分で殆ど除去されて

Table 5 Removal of sulphur dioxide in used syrup with hydrogen peroxide-catalase treatment*.

Treated with	Before treatment		After treatment	
	SO ₂	pH	SO ₂	pH
After treated with α -amylase	ppm 322.0	5.37	ppm 1.8	5.13
Before treated with α -amylase	300.0	5.37	1.0	5.13

*...0.1% H₂O₂ at 40° C for 90 min.

いた。しかし過酸化水素により硫酸が生成するため若干 pH が低くなるので用途によっては中和する必要があると考えられた。

最初 A 法では残留亜硫酸によりアミラーゼ活性が阻害されるのではないかと考えていたが、表 4 にみられるようにむしろ B 法より除去効果は優れていた。一方 B 法ではカタラーゼ処理の際可溶性でん粉が混入していると泡立ちが激しくて作業性が悪く、生成した硫酸による pH の影響でアミラーゼ活性が少し弱くなるばかりでなく処理中に液がかなり褐変した。これらのことから廃糖蜜の処理には A 法の方が優れていることが認められた。

4. 要 約

栗甘露煮の製造で製品中の残存亜硫酸量をコントロールする方法として蜜煮蜜漬のシラップに亜硫酸を添加する方法を試み、次のような結果が認められた。

4・1 蜜煮液中に添加した亜硫酸は蜜漬一夜の間に液 2 に対して栗 1 の割合で常に一定に分配された。

4・2 製品中の亜硫酸含量を規定の 30ppm 以下に押えるためには亜硫酸として 100~150ppm を糖液に添加すればよい。

4・3 同一糖液で連続的に漬込む場合は毎回、最初ロスした量と同量の亜硫酸を添加すればよい。

4・4 廃糖蜜の更新法としてはアミラーゼで可溶性でん粉を除いた後、過酸化水素—カタラーゼ処理で亜硫酸を除去するのが効果的である。

文 献

- 1) 中林, 加藤, 木村: 食品の変色とその化学, P. 114, 280, 光琳書院, (1967).
- 2) 多智花, 大塚, 高橋: 缶詰時報, 44, (2), 37 (1965).
- 3) 大塚, 松本, 高橋: 缶詰時報, 41, (11), 19 (1926).
- 4) 久保, 別所, 真部, 兎玉: 缶詰時報, 46, 549 (1967).
- 5) 日本薬学会編: 衛生試験法注解, P. 192, 金原出版, (1967).
- 6) 赤堀四郎編: 酵素研究法第 2 巻, P. 576, 朝倉書店, (1956).
- 7) 日本国特許庁: 特許公報, 昭47-34137.
- 8) 別所, 久保, 真部, 兎玉: 缶詰時報, 46, 681 (1967).