

温州ミカン果汁中のヘスペリジンの挙動に関する研究—Ⅱ

果汁中のヘスペリジンの溶解及び結晶化におよぼす諸因子について

森 大蔵・岩本 喜伴

Behavior of Hesperidin Content in Mandarin Orange (Citrus unshiu Marc.) Juice-Ⅱ

Some Factors Affecting Solubility and Crystallization of Hesperidin in Mandarin Orange Juice

Daizo Mori and Yoshitomo Iwamoto

Effects of heating temperature, Brix and acidity on the solubility of hesperidin in mandarin orange juice, and effects of Brix, acidity, inorganic ions and pulp content on the crystallization of that in its juice were investigated.

The solubility of hesperidin was affected the most by heating temperature. When the mandarin orange juice containing hesperidin (7-71 mg/100 g) was heated at 90-116 °C for 3 minutes, the hesperidin in its juice was entirely dissolved. And the crystallization of hesperidin was affected the most by the pulp content in mandarin orange juice. When the large amounts of pulp were contained in mandarin orange juice, the hesperidin in its juice crystallized rapidly.

In mandarin orange juice packed in a test tube, the soluble hesperidin was contained mostly in the supernatant and contained a very little in the precipitate.

前報¹⁾に於て、ミカン果実の部位別及び搾汁した果汁中のヘスペリジン含量について報告した。また、著者らは、Bx. 54°の濃縮果汁を水で希釈した還元果汁中の溶解ヘスペリジン含量は数%しかないが、その果汁を加熱した場合、加熱直後の果汁中には多量のヘスペリジンが溶解し、貯蔵中に急速に減少することを認め²⁾た。

本報では、この原因を究明するため果汁中のヘスペリジンの溶解に関与すると考えられる加熱温度、糖度及び酸度並びに結晶化に関与すると考えられる糖度、酸度、貯蔵温度、無機成分及びパルプ（不溶性固形物）含量の影響について検討したので報告する。

実 験 方 法

1. ヘスペリジンの定量法

前報¹⁾と同じ方法で行った。

2. 果汁の加熱方法

ヘスペリジンの溶解に及ぼす糖度、酸度及び加熱温度の影響を見るための果汁の加熱方法は内径6 mm、外径7 mmの試験管に果汁1 mlを入れ、熔封後各温度のオイルバスに浸漬、ラゲタイムを30秒とし、その後3分間加熱、加熱後直ちに溶解ヘスペリジン含量を測定した。

3. ヘスペリジン結晶化に及ぼす糖度、酸度及び貯蔵温度の影響

各糖度及び酸度に調製した30%果汁を93°Cまで加熱し、18×180mmの試験管に熱時充填し、室温に

置いて経時的に溶解ヘスペリジン含量を測定した。

4. 無機成分の影響

ヘスペリジン50mg%、糖度10%及び酸度(クエン酸)0.5%のモデル溶液をクエン酸ナトリウムでpH3.5に調製、それにカリウム、マグネシウム、カルシウム、リン及びナトリウムを各濃度に添加、室温に置いて経時的に溶解ヘスペリジン含量を測定した。

5. パルプの影響

Bx. 54°の濃縮果汁を水で希釈して50%果汁とし、それを遠心分離して上澄をA果汁(ヘスペリジン6mg%含有)とする。一方、50%果汁を100°Cで加熱、直ちに遠心分離した上澄をB果汁(ヘスペリジン30mg%含有)と沈殿(ヘスペリジン3mg%含有)に分け、A果汁とB果汁を混合して所定のヘスペリジン濃度にし、それぞれに沈殿物(パルプ)を所定量加えて各パルプ量及びヘスペリジン量の50%果汁を作り、93°Cに加熱、試験管に熱時充填して室温に置いて経時的に溶解ヘスペリジン含量を測定した。

6. パルプの沈降によるヘスペリジンの挙動

Bx. 54°の濃縮果汁を水で希釈して100%果汁とし、それを93°Cに加熱後、50ml容のメスシリンダーに熱時充填して室温に置きパルプの沈降が完了する4日後³⁾に各箇所での溶解及び総ヘスペリジン含量を測定した。

結果と考察

1. 果汁中のヘスペリジンの溶解に及ぼす因子

1-1 糖度及び酸度の影響

糖度10、15及び20%、酸度0.5%に調製した30%果汁と酸度0.35%、0.5%及び1.0%、糖度15%に調製した30%果汁を70、80及び90°Cで加熱しヘスペリジンの溶解を見た。

糖度の影響は、70及び80°Cに加熱した場合は3者間にほとんど差が認められないが、90°Cで加熱した場合糖度20%区が僅かに多く溶解した。(Fig. 1)

酸度の影響は、いずれの温度で加熱しても酸度の違いによるヘスペリジンの溶解への差はほとんど認められなかった。(Fig. 1)

これらのことより、ヘスペリジン溶解への糖度及び酸度の濃度による影響は糖度が高い場合僅かにあるが、大きな差はないことが明らかになった。

1-2 加熱温度の影響

糖度10.5%及び酸度1.0%に調製した10、30、50及び100%果汁を60、70、80、90、93、95、100及び105°Cで加熱してヘスペリジンの溶解を見

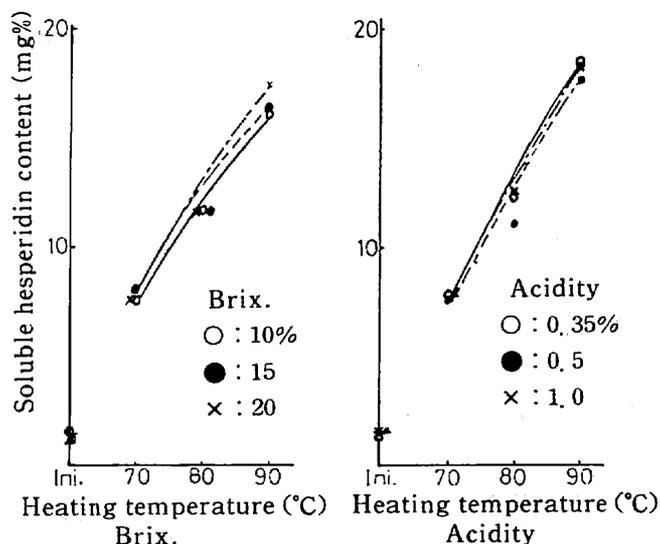


Fig.1 Effects of Brix, acidity and temperature on solubility of hesperidin in 30% mandarin juice

た。

これら各試料（10、30、50及び100%果汁）の総ヘスペリジン含量はそれぞれ7.1、21.6、35.9及び71.1mg%であった。

加熱温度によるヘスペリジンの溶解は果汁含有量（果汁中の総ヘスペリジン含量）の少ない10%果汁の場合、90°Cの加熱で総ヘスペリジンの100%が溶解するが、果汁含有量30、50及び100%の場合、95°Cの加熱によっても90.3、61.3及び51.3%しか溶解しないことが認められた。（Fig. 2 - 1）

また、果汁含有量の多い場合、80°C以上の加熱により急激にヘスペリジンが溶解した。

（Fig. 2 - 1）

Fig. 2 - 1 の測定値を、縦軸に加熱温度、横軸に不溶解率

$$\left(\frac{I H}{T H} : \frac{\text{総ヘスペリジン含量} - \text{溶解ヘスペリジン含量}}{\text{総ヘスペリジン含量}}\right)$$

を取り、果汁含有量 100、50、30及び10%の果汁の不溶解率の値をプロットすると不溶解率が約 0.7 までいずれの果汁含有量の果汁も勾配が一定の直線が得られた。（Fig. 2-2）

この Figure から不溶解率ゼロ（含有している全てのヘスペリジンが溶解する点）の加熱温度は果汁含有量 100、50、30及び10%の場合、それぞれ116、107、98及び83°Cであることが認められた。

また、縦軸に果汁含有量（CJ）、横軸に加熱温度を取り、Fig. 2 - 2 の上図の不溶解率 0、0.3及び0.5の値を反対数グラフにプロットすると勾配が32°Cと一定の直線関係が得られた。（Fig. 2 - 2）

これらの直線の式より

$$T = 51.6 - 46 \times \frac{I H}{T H} + 32 \log C J$$

$$C J = 0.025 \times 10 \left(\frac{T}{32} + 1.438 \frac{I H}{T H} \right)$$

（T：加熱温度、 $\frac{I H}{T H}$ ：不溶解率、C J：果汁含有量）

が得られ、加熱温度と果汁含有量（総ヘスペリジン量）が既知の場合、果汁中に溶解したヘスペリジン量が推定出来た。

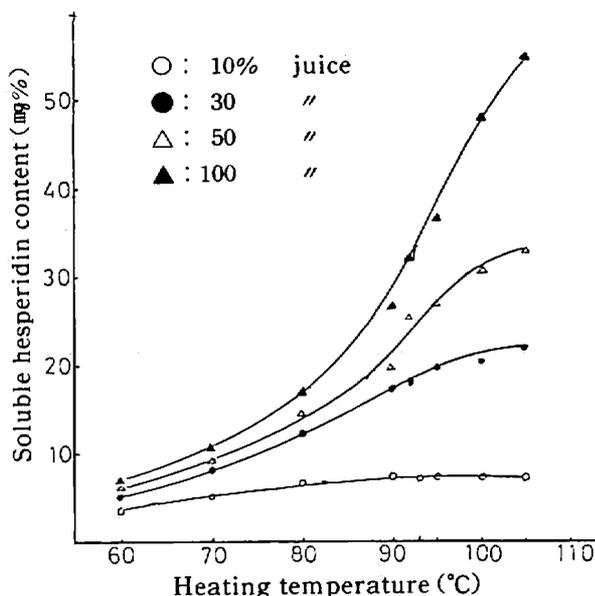
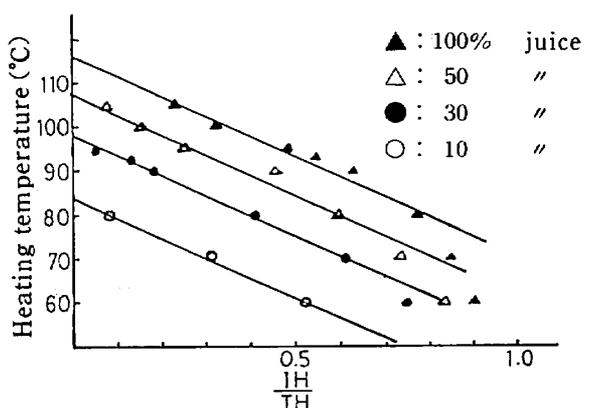


Fig.2-1 Effects of heating temperature on solubility of hesperidin in mandarin juice of various concentration



$$C J = 0.025 \times 10 \left(\frac{T}{32} + 1.438 \frac{I H}{T H} \right) \quad T = 51.6 - 46 \frac{I H}{T H} + 32 \log C J$$

(CJ: Content of juice T: Heating temperature
 $\frac{I H}{T H}$: Soluble hesperidin/total hesperidin)

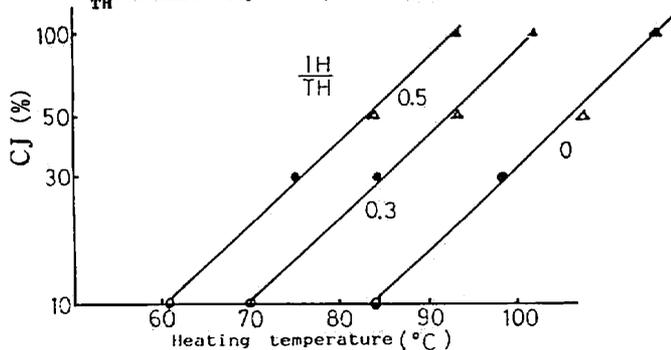


Fig.2-2 Effects of heating temperature on solubility of hesperidin in mandarin juice

2. 果汁中のヘスペリジンの結晶化に及ぼす因子

2-1 酸度と糖度の影響

酸度0.35、0.5及び1.0%、糖度15%に調製した30%果汁と糖度10、15及び20%、酸度0.5%に調製した30%果汁を93°Cで加熱して室温に置いて経時的に溶解ヘスペリジンの割合を測定した。

酸度の影響は、酸度0.35%の果汁が24時間後に76%、96時間後に55%となり、酸度0.5%の果汁及び1.0%の果汁の95.5及び90.5%、並びに67及び74%より結晶化が速いことが認められた。しかし、酸度0.5%と1.0%の果汁においてはほとんど差は認められなかった。(Fig. 3)

糖度の影響は、96時間後において糖度10、15及び20%の果汁のヘスペリジンの結晶化がそれぞれ30、25及び15%と糖度の高い方が結晶化がやや遅い傾向を示した。これは中林ら⁴⁾のモデル溶液での結果と同様であった。(Fig. 3)

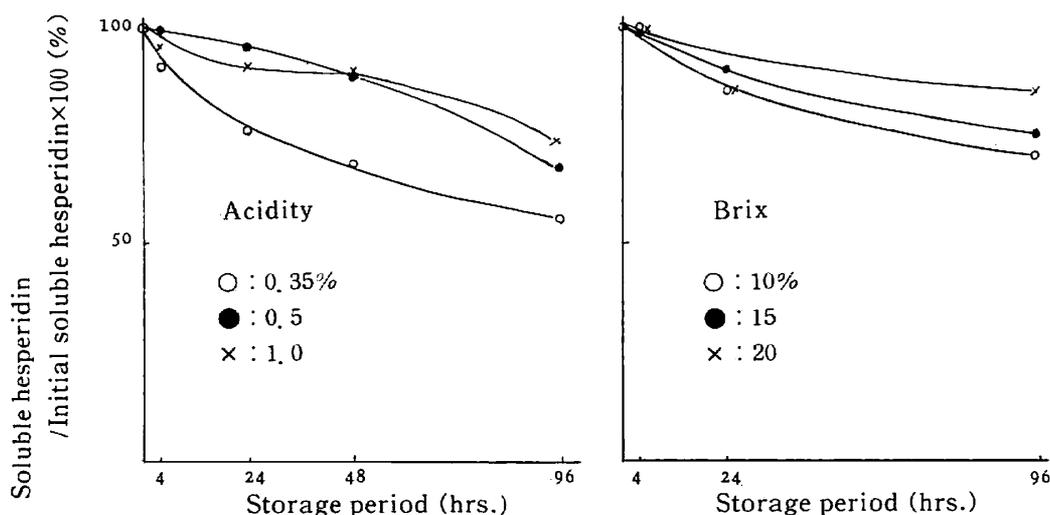


Fig.3 Effects of acidity and Brix on crystallization of hesperidin in 30% mandarin juice

2-2 貯蔵温度の影響

糖度15%、酸度0.5%に調製した30%果汁を加熱し、試験管に熱時充填して、5、20及び40°Cに貯蔵、経時的に溶解ヘスペリジンの割合を測定した。

5及び20°Cで貯蔵した場合、結晶化に96時間後まで差は認められなかった。しかし、40°Cで貯蔵した場合、24時間後から遅い傾向が認められた。(Fig. 4)

2-3 無機成分の影響

ミカン果汁に多く含まれている無機成分⁵⁾のうちカリウム、マグネシウム、カルシウム、リン及びナトリウムをカリウム1000及び5000ppm、その他は100及び500ppmになるようにヘスペリジン含量50mg%のモデル溶液に添加して室温に置いて経時的に溶解ヘスペリジンの割合を測定した。

貯蔵24時間後までは、無機成分を含まない対照に比べ各無機成分を加えた方がやや速くヘスペリジンが結晶化した。48時間以後は差は認められなかった。また、各無機成分の間にはほとんど差はなかった。(Fig. 5)

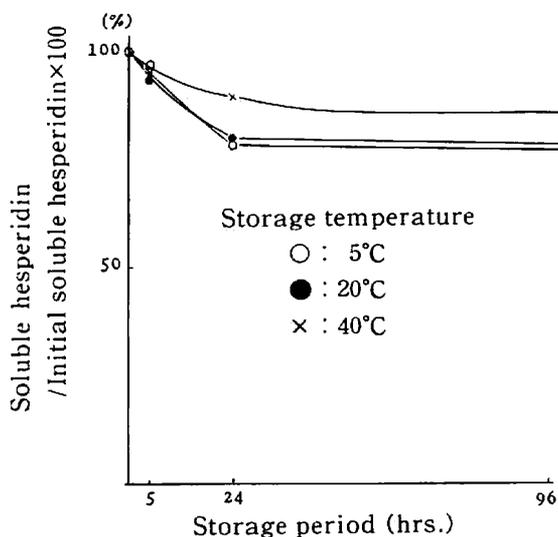


Fig. 4 Effects of storage temperature on crystallization of hesperidin in 30% mandarin juice

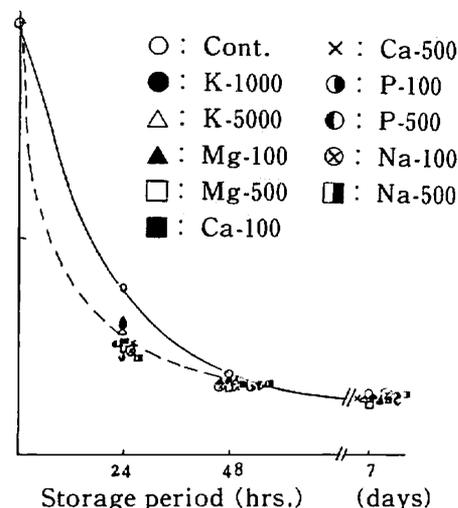


Fig. 5 Effects of inorganic ions on crystallization of hesperidin in model solution

2 - 4 パルプ含量の影響

ヘスペリジン含量15mg%でパルプ含量0、1.5及び4%とヘスペリジン含量25mg%でパルプ含量0、1.5及び4%の50%果汁を調製し室温に置いて経時的に溶解ヘスペリジンの割合を測定した。

ヘスペリジン含量15mg%でパルプ含量0、1.5及び4%の果汁は貯蔵6時間後にそれぞれ8.5、34.5及び36%、24時間後にそれぞれ12、40及び51%が結晶化した。また、ヘスペリジン含量25mg%でパルプ含量0、1.5及び4%の果汁は貯蔵6時間後にそれぞれ26、31及び49.5%、24時間後にそれぞれ46.5、54.5及び68.5%が結晶化し、パルプ含量が多いほど、また、同じパルプ含量の場合、ヘスペリジン含量が多いほど結晶化の速いことが認められた。(Fig. 6)

2 - 5 パルプ沈降の影響

2 - 4 でパルプ含量の多い果汁の溶解ヘスペリジンは貯蔵中に急速に減少することが明らかになったので

パルプが沈降するときのヘスペリジンの挙動について検討した。

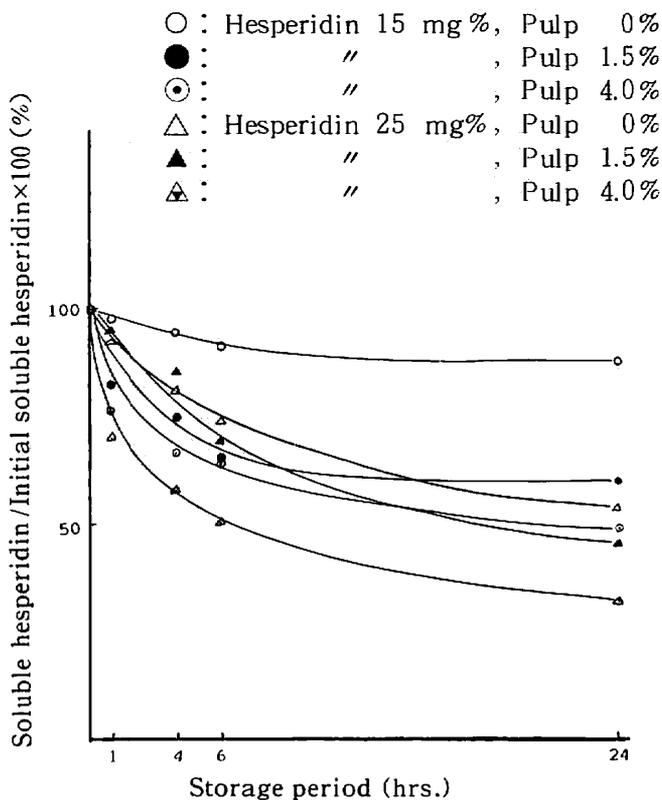


Fig. 6 Effects of pulp content on crystallization of hesperidin in 30% mandarin juice

Fig. 7のように1～8区の試料を採取し、その溶解ヘスペリジン及び総ヘスペリジン含量を測定した。

上澄部の1～3区は溶解ヘスペリジン量と総ヘスペリジン量はほぼ同量であり、この部分のヘスペリジンはほとんどが溶解した状態で存在していることが認められた。

4区は僅かに沈殿部が混ざったため溶解ヘスペリジンが1～3区に比べ減少し、総ヘスペリジンが約3倍に増加した。この傾向は沈殿の下層になるに従って顕著になり、加熱によって溶解したヘスペリジンはパルプの沈降によって急速に結晶化し、果汁中のヘスペリジンの分布は上澄部では溶解ヘスペリジンが多く、パルプ部では少なくなっていることが明らかになった。(Fig. 7)

	Hesperidin content (mg %)	
	Soluble	Total
1	12.7	13.8
2	13.5	13.7
3	13.4	13.8
4	11.5	37.6
5	8.9	110.7
6	5.4	178.8
7	3.9	217.1
8	3.2	232.9

Fig. 7 Effects of sedimentation of pulp on crystallization of hesperidin in mandarin juice

要 約

ヘスペリジンの溶解は糖度の影響も若干あるが、加熱温度の影響が顕著であることが認められた。また、総ヘスペリジン含量が少ない果汁中のヘスペリジンは加熱によりすみやかに果汁中へ溶解するが、多い場合は加熱温度が高くなると全量が溶解しなかった。

ヘスペリジンの結晶化には、糖度、酸度及び貯蔵温度も若干関与するがパルプの影響が顕著でパルプ含量が多いほど速く結晶化することが認められた。また、加熱充填された果汁中の溶解ヘスペリジンはパルプの沈降に従って減少し、沈殿部では微量になっていることが明らかになった。

文 献

- 1) 森大蔵、岩本喜伴：本誌，15，68 (1983)。
- 2) 森大蔵：未発表。
- 3) 三宅正紀、小倉一彦、伊福靖：日本缶詰協会技術大会発表要旨，P. 16 (1983)。
- 4) 中林敏郎、鷹野正、本山敬三：農産技研誌，7，213 (1960)。
- 5) 別所康守、児玉雅信、久保進：愛媛工試報告，12，41 (1974)。