

博 士 論 文

高圧力を利用した柑橘マーマレードに関する研究

2014 年

栗 田 寛 子



# 目 次

序 論	1
<b>第 1 章 ユズ外果皮の軟化に及ぼすクエン酸処理、高圧処理、加熱処理の影響</b>	
緒 言	7
実験 1 ユズ外果皮のクエン酸処理による軟化とペクチン、カルシウムの溶出量との関係	8
実験方法	8
結果および考察	12
実験 2 ユズ外果皮を高圧処理・加熱処理したときのペクチン質、組織の変化	17
実験方法	17
結果および考察	20
要 約	31
文 献	31
<b>第 2 章 高圧力を利用したユズマーマレード製造法とその品質評価</b>	
緒 言	35
実験方法	38
結果および考察	43
要 約	63
文 献	63
<b>第 3 章 高圧力を利用したレモンマーマレード製造法に関する研究</b>	
緒 言	67
実験方法	67
結果および考察	70
要 約	79
文 献	80

#### 第4章 高圧力を利用した日向夏マーマレード製造法に関する研究

緒言	82
実験方法	82
結果および考察	87
文献	95
謝辞	96
本論文に直接関係する発表論文	97

## 序 論

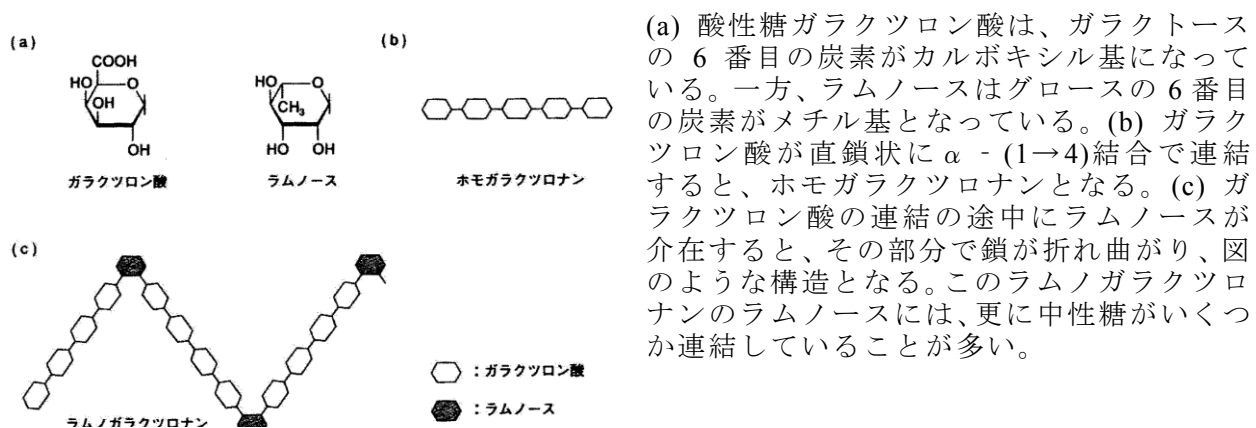
ペクチン質は野菜や果実などのすべての高等植物に存在しており、ガラクトuron酸を構成単位とする複合多糖類である<sup>1)-10)</sup>。(Fig. 1<sup>11)</sup>、Fig. 2<sup>12)</sup>、Fig. 3<sup>13)</sup>、Fig. 4)。

ペクチン質は細

胞壁の最外層の中葉の主成分として存在し、細胞壁を接着する役割を持っており、接着によって柔組織が組み立てられ、組織に適当な硬さ、弾力性、可塑性を与えている。ペクチン質は細胞一次壁にも多く存在し、他の多糖類やタンパク質などとともに細胞壁の機能を分担している。また、ペクチン質は陰電荷をもつ主要な壁成分として、細胞壁の透過性の調整や保水の役割も果たしている<sup>1)</sup>。

1825年、Braconnotは果実やてん菜などの温水抽出液にエタノールを加えて生成する沈殿がゼリーを作る性質をもつことを見つけ、ギリシャ語“πηκτοζ”（凝固する）の名前をとってペクチンと命名した<sup>1)</sup>。1917年 Ehrlichはペクチンの構成糖がガラクトuron酸であることを確定した。その後、DEAE-セルロースカラムクロマトグラフィーなどの方法により中性糖のみからなる多糖類と酸性多糖類との分別ができるようになり、中性多糖類区分を除いた酸性糖区分にも中性多糖類が存在することが明らかになった<sup>14)15)</sup>。1961年 Aspinallらによって、中性多糖類が共有結合によるペクチン質の構成単位であることが確定した<sup>16)</sup>。ペクチン質はガラクトuron酸が $\alpha$ -1,4結合した主鎖中にラムノースを含み、側鎖にアラビノース、ガラクトース、キシロースなどの中性多糖類を含む複合多糖類であることが判明した。植物の種類や生育条件、成熟度などの違いにより、ペクチン質の分子量、中性糖の種類や含量、分布のしかたが異なっている<sup>1)</sup>。

ペクチン質のうち、ガラクトuron酸のカルボキシル基がメチル基により部分的にエステル化しているものをペクチン（ペクチニン酸）、メチルエステルになっていないものをペクチン酸と呼んでいる。ペクチン酸は、ペクチンをアルカリや酵素で完全にけん化して作られるもので、植物中には存在しない<sup>1)</sup> (Fig. 5<sup>17)</sup>)。



(a) 酸性糖ガラクトツロン酸は、ガラクトースの6番目の炭素がカルボキシル基になっている。一方、ラムノースはグルコースの6番目の炭素がメチル基となっている。(b) ガラクツロン酸が直鎖状に $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)結合で連結すると、ホモガラクトツロナンとなる。(c) ガラクツロン酸の連結の途中にラムノースが介在すると、その部分で鎖が折れ曲がり、図のような構造となる。このラムノガラクトツロナンのラムノースには、更に中性糖がいくつか連結していることが多い。

Fig. 1. Structure of pectin and constituent sugar<sup>11)</sup>.

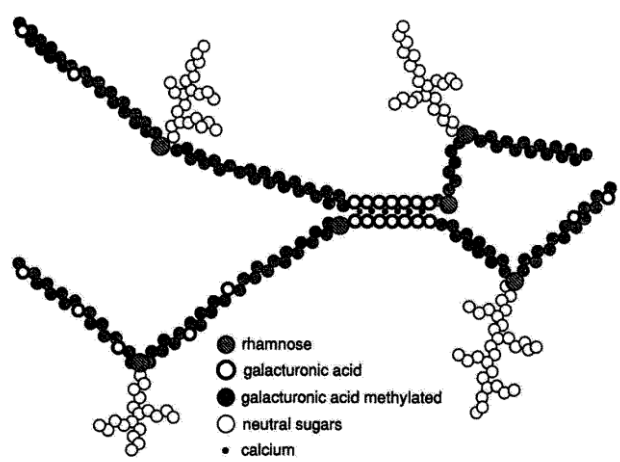


Fig. 2. Structure of pectin (by Dr. Roger Prat)<sup>12)</sup>.

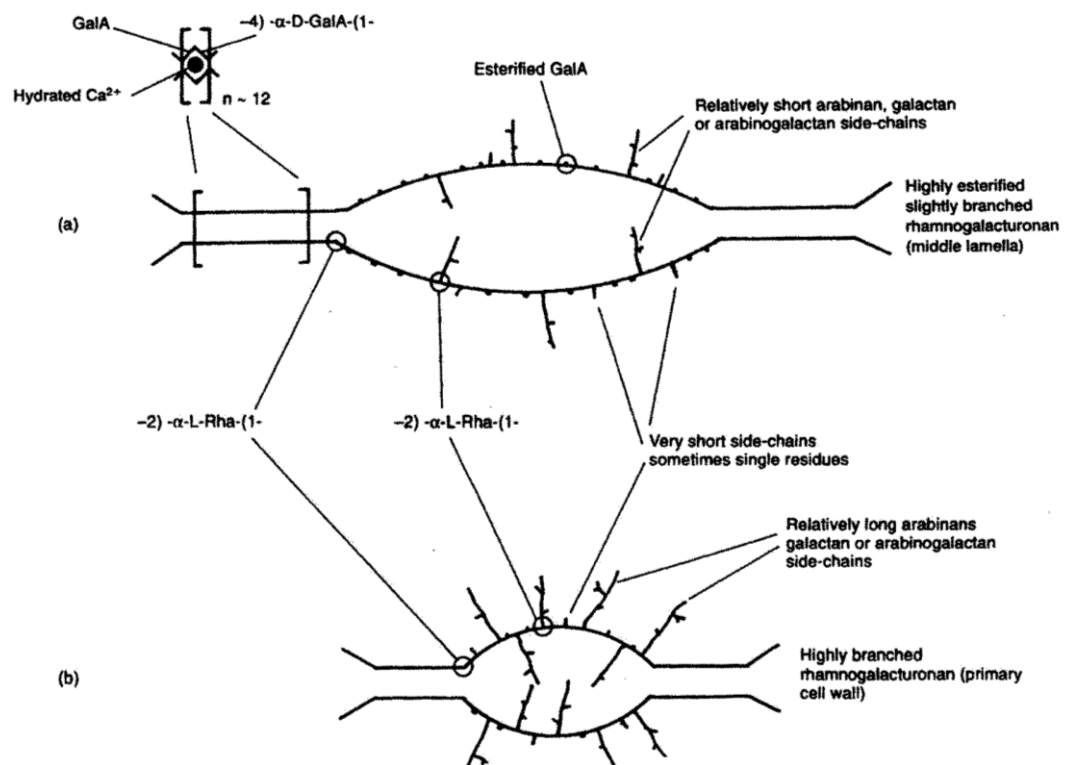
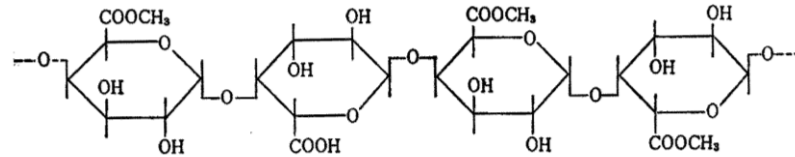


Fig. 3. Outline of structure of pectin of middle lamella (a) and primary cell wall (b)<sup>13)</sup>.



ペクチン分子の構造\*

\* ペクチン酸では $-\text{COOCH}_3$ がすべて $-\text{COOH}$ になっている。  
結合は $\alpha$ -1,4結合である。

Fig. 4. Chemical structure of pectin.

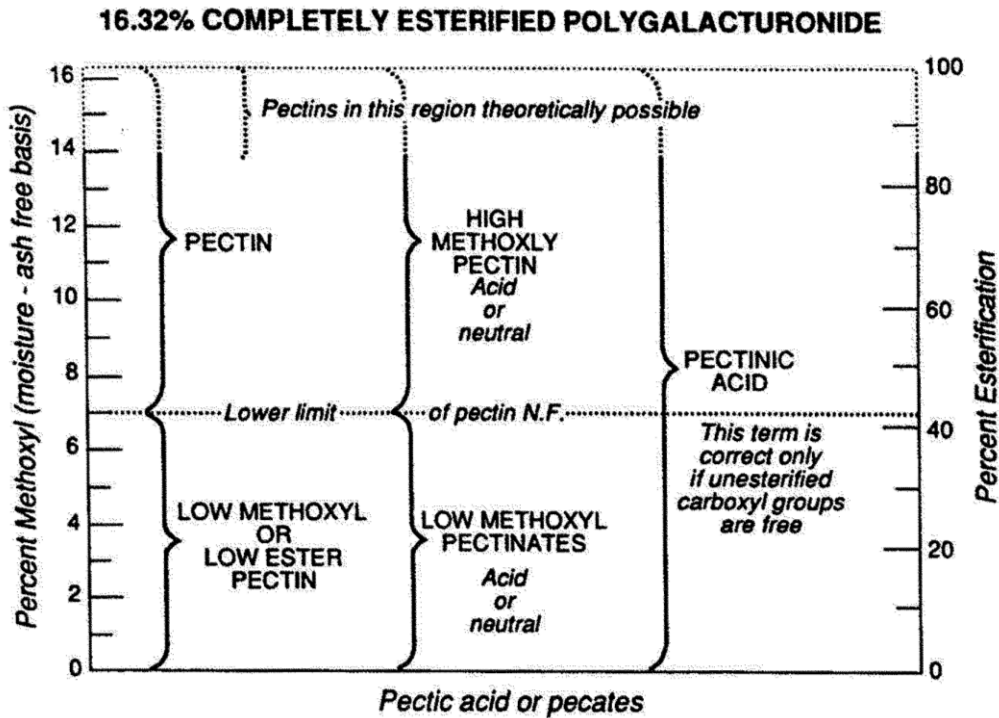
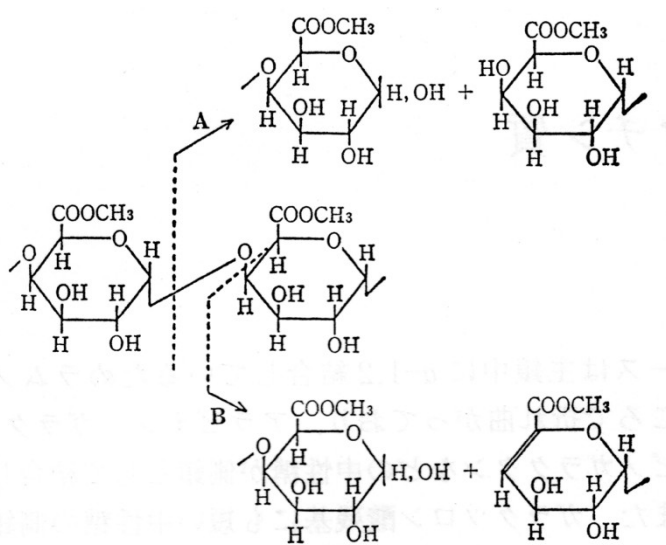


Fig. 5. Classification of pectin base on content of methoxyl.<sup>17)</sup>

ペクチンが完全にエステル化された場合、16.32%のメトキシル基を含む。一般に、メトキシル基が7%以上のものを高メトキシルペクチン、7%以下のものを低メトキシルペクチンと呼んでいる。高メトキシルペクチンは適当な条件で糖と酸によってゼリーを作製でき、古くからジャム、マーマレード等に利用されている<sup>1)-3)</sup>。

多糖類の多くは酸性下で加熱すると加水分解する<sup>18)</sup>。Albersheim<sup>19)</sup>らや Neukom<sup>20)</sup>らは、ペクチン溶液を加熱したとき、酸性と中性ないしアルカリ性ではグリコシドの開裂の仕方が異なり (Fig. 6)、中性<sup>19)</sup>またはアルカリ性<sup>20)</sup>ではトランスエリミネーション ( $\beta$ -脱離) によってグリコシドが開裂することを明らかにした。すなわち、ペク

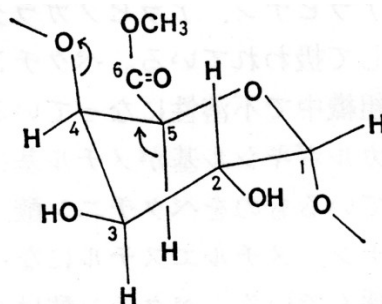
チンのメチルエステルのカルボニル基の電子吸引効果が大きいため、C-5の水素が活性化され、 $\beta$ -位にあるグリコシドが切れ、グリコシルアニオンを生じ、C-4とC-5の間に二重結合が生成する (Fig. 7<sup>16)</sup>)。C-4のORとC-5のHはトランスの位置にあり、これらはR-OHとして脱離される。 $\beta$ -脱離による分解で生成する4,5不飽和ガラクトン酸単位をチオバルビツール酸反応 (TBA反応<sup>21)</sup>) による定量により、中性溶液中で加熱したとき、エステル化度が高くなるに従って $\beta$ -脱離による分解率の上昇が認められた<sup>22)</sup>。また、加熱温度が高くなるに従って分解が促進されるため、ペクチン溶液の粘度は低下する<sup>19)</sup>。



**Fig. 6.** Splitting of glycosidic bond during heating.

A : Hydrolysis...at acidic pH.

B : Trans elimination ( $\beta$ -elimination) ...at neutral or alkaline pH.



**Fig. 7.** Trans elimination in uronic acid unit in pectin<sup>16)</sup>.



ペクチンを各種 pH 溶液中で加熱すると、pH 4 で最も分解しにくく、pH 5 以上になると急速に分解し、pH 3 以下でも分解率が增加する<sup>23)24)</sup>。pH 4 においても 5 時間加熱すると、分解率の増大が認められる。pH 5 以上では急速に TBA 反応が顕著になり、pH の上昇に伴い  $\beta$ -脱離が促進する<sup>24)</sup>。pH 4 以下では 5 時間加熱しても  $\beta$ -脱離しないことから、pH 4 以下でペクチンがわずかに分解するのは、加水分解によると考えられている<sup>24)</sup>。ペクチン溶液を加熱しても、pH 2~5 ではほとんどけん化が起きないが、pH 5.5 以上および pH 1.2 では急速にメチル基の脱離が起こる。pH 5 以上で加熱するとグリコシド結合の分解と、メチルエステルの分解が互いに関連して起こると考えられている<sup>24)</sup>。

実際の事例として、野菜を円盤状（直径 10 mm、厚さ 5 mm）にカットしたものを各種 pH 緩衝液で煮ると、どの野菜も pH 4 で煮たときが最も軟化しにくく、pH 5 以上および pH 3 以下で急速に軟化する。煮汁中へのペクチンの溶出率は pH 4 で最も低く、pH 5 以上および pH 3 以下で増加する。煮汁は  $\beta$ -脱離によるペクチン質の分解のために pH 6 以上で顕著な TBA 反応を示す<sup>25)</sup>。

煮汁中へのペクチン溶出パターンが、ペクチン溶液の分解の仕方と似ているため、野菜を中性やアルカリ性で煮るとき軟化するのには、ペクチン質が  $\beta$ -脱離によって分解し、煮汁中に溶出することによって細胞間の結合力が失われることが主な原因であると推察されている<sup>25)</sup>。

また、試料を pH 2.0 の希塩酸溶液に浸すと軟化することが報告されている<sup>26)</sup>。ペクチン質がカルシウムなどの多価陽イオンにより不溶性になり、野菜はそのために硬さが保たれているが、pH 2.5 以下の酸性溶液に野菜を浸すとカルシウム、マグネシウムなどが除かれるためにペクチン質が溶出し、加熱しなくても野菜は軟化する。そのため、弱酸性、特に pH 2.5 以下での加熱による野菜の軟化は、ペクチン質が加水分解および脱塩等により溶出するためと考えられている<sup>24)25)27)28)</sup>。

食品への高圧利用を林力丸氏が提唱されて以来、主として食品加工、殺菌効果など多岐にわたる高圧力の食品利用に関する研究が行われた<sup>29)- 33)</sup>。この内、国内の食品加工分野ではジャム（㈱明治屋、1990）を皮切りに、蓬餅（越後製菓㈱、1993）、ハチミツ（タカノ、2009）、低アレルギー小麦（越後製菓㈱、2009）、モツ煮込み（㈱クリタミートパーベイヤーズ、2012）などが市販されるに至った<sup>34)</sup>。国内では食品衛生法

で加熱殺菌が義務づけられている食品が多く、装置コストが高価で普及率が低いため、量産化される食品が少ない。むしろ装置が安価な 100~200 MPa の中高压処理が盛んである。中高压処理では、牡蠣の開脱殻、減塩醤油 (株ナリスウイングス、2009)<sup>35)36)</sup>、プラセンタエキス (東洋高压) など様々な技術、商品が実用化に至っている<sup>34)</sup>。

一方、海外では日本以上に高压力の研究開発が進んでいる。世界で稼働している食品高压加工装置は 2012 年には 200 台を越えていて、このほとんどが 400 MPa 以上の圧力をかけられる<sup>37)</sup>。特に北アメリカ、アジアやオーストラリア、ヨーロッパで増加している<sup>37)</sup>。また、世界の高压加工食品は 35 万 t にものぼる。内訳としてはサラダ、惣菜弁当類、果実ピューレなどの野菜果実加工品、ハム、ソーセージなどの肉加工品、ジュースなどの飲料などが多数を占めている。この内、野菜果実加工品が 3 割を占めるが、中でも特に多いのがアボガドペーストである<sup>34)</sup>。野菜果実加工品では、生鮮品のテクスチャーが維持できないことから、野菜果実に対する高压処理には、ペースト状の加工品が向いているようである。

このように、食品への高压利用は日本発祥の技術でありながら、現在は海外の方が主流である。以上のことから、日本発の技術である高压処理を活用して、ジャパンプランド品を作るため、新たな高压食品を開発していくことは意義がある。

そこで本研究では、果実をペースト状に加工する商品であるジャムやマーマレードに着目した。高压処理を行い、従来の加熱処理したジャムにない特性をもたらすことが可能かどうかを検討する。実験 1 で行った酸性溶液への浸漬による組織の軟化を併用することでマーマレードを作製できると考える。

高压処理下のペクチンの挙動については、ニンジンに同処理を行うとペクチンの  $\beta$ -脱離が起きないため軟化せず、ペクチンメチルエステラーゼが活性化し、ペクチンのエステル化度の低下がみられる<sup>38)</sup>。また 700 MPa、1 時間高压処理してもペクチンは分解しないとの報告がある<sup>38)</sup>。

本研究では、マーマレードに使われる柑橘類のうち、高压処理の利点を活かしやすいことから、特に芳香の良いユズ (第 1 章、第 2 章)、レモン (第 3 章)、日向夏 (第 4 章) を使用した。これらの柑橘類を用いて、ペクチンを添加せず、高品質の高压マーマレードを作製することが本研究の目的である。

# 第 1 章

## ユズ外果皮の軟化に及ぼすクエン酸処理、高圧処理、 加熱処理の影響

### 緒 言

ユズは中国揚子江上流が原産のミカン科に所属する柑橘類である。果重 130 g 内外で果面はいわゆるユズ肌といわれ凹凸が激しい<sup>39)</sup>。約半数は生果として 11 月～2 月にかけて出荷され、残りは加工原料として利用されている。果実を利用するが、甘味が少なく酸味が強いため、そのまま食べることはほとんどなく、果皮や果汁の香りを利用する。ユズの果皮はビタミン C が非常に多い。果汁の有機酸はクエン酸が主体である。栄養成分はミカンとほぼ同じで、ビタミン C がやや多く、糖質は少ない。油胞部分に芳香性の精油を含むため特有の香りがあり、果皮が料理の風味づけに用いられることが多い。

果汁は果実酢として主に日本料理の調味料として用途が広く、醸造酢やしょうゆを加えたぼん酢の需要は多い。果実は、ユズみそやジャム・マーマレードの原料にもなる。果皮についても幅広く用いられ、未成熟の青い状態（青ユズ）から熟れた黄色い状態（黄ユズ）のどちらも使用される。果皮からしぼったユズオイルはチューインガムやあめ、そうめんやうどん等のめん類、パンなどの香りづけに用いられる<sup>40)</sup>。また日本だけでなく、海外でも広く利用される果物であり、例えば、韓国伝統茶の一つに柚子茶があるが、これはマーマレード状に煮込んだユズを湯か水で薄めた飲み物である。

柑橘類の果実は外果皮（フラベド、Flavedo）、皮の内側にある白い部分の中果皮（アルベド、Albedo）、内果皮であるじょうのう膜（さのうを包む袋）、さのう（砂じょう）、種子で構成されている。

実験 1 では、酸性溶液への浸漬によるユズ組織の軟化について検討した結果を、実験 2 ではユズマーマレードに加工するために、組織、特に非加熱では硬く食用に適さない果皮が、高圧処理により軟化するかについて検討した結果を報告する。

## 実験 1 ユズ外果皮のクエン酸処理による軟化とペクチン、 カルシウムの溶出量との関係

実験 1 では、高圧力を用いて、加熱処理しないでマーマレードを作製するための基礎的研究についてまとめた。

加熱しないでマーマレードを作製するためには外果皮を軟化させる必要がある。試料を pH 2.0 の希塩酸溶液に浸すと軟化することが報告されているため<sup>26)</sup>、この方法を用いて予め果皮を軟化させる方法について検討した。すなわち、ペクチン質はカルシウムなどの多価陽イオンにより不溶性になり、野菜や果実はそのために硬さが保たれているが、pH 2.5 以下の酸性溶液に植物性食品を浸すとカルシウム、マグネシウムなどが除かれるためにペクチン質が溶出し、加熱しなくても野菜は軟化する。そのため、弱酸性、特に pH 2.5 以下での加熱による野菜の軟化は、ペクチン質が加水分解および脱塩等により溶出するためと考えられている<sup>24)25)27)28)</sup>。高圧マーマレードを作るために、この方法を利用して、果皮を軟化させることを試みた。すなわち、pH 2.0～2.7 のクエン酸溶液にユズの果皮を浸漬すると、高メトキシルペクチンが溶出するため軟化すると考えられる。クエン酸溶液の pH および浸漬時間が果皮の軟化にどう影響するか、クエン酸処理によりペクチンがどの程度溶出するか検討した。

### 実験方法

#### 1. 実験材料

市販のユズ (*Citrus junos Tanaka*) (1 個 94.25±12.04 g) を水洗いし、果皮を剥いて外果皮 (黄色い部分) を中果皮 (白い部分) より削ぎ取り、外果皮、中果皮、内果皮、果肉、種子に分け、計量した。Fig. I-1、I-2 に示すように、最外層の黄色い部分を外果皮 (Flavedo)、その内側の白いスポンジ状の部分を中果皮 (Albedo)、じょうのう膜 (砂のうを含む内袋) を内果皮 (Segment wall)、砂のうに包まれた部分を果肉 (砂じょう : Juice sacs) と呼ぶ。なお、本報では外果皮と中果皮が合わさったものを果皮と呼ぶ。

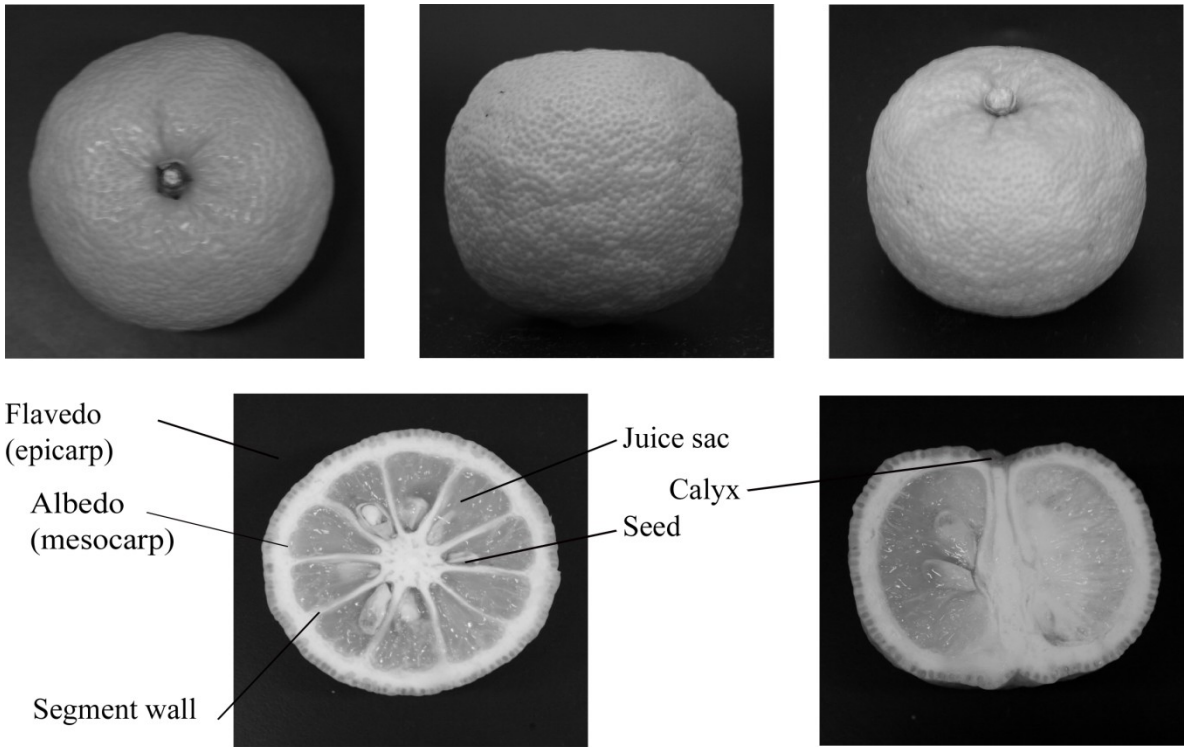


Fig. I-1. Appearance of yuzu.

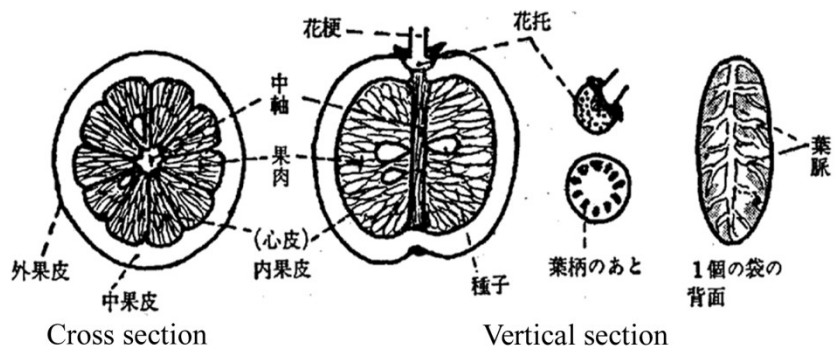


Fig. I-2. Structure of yuzu.

## 2. ユズの水分量、果汁の糖度、pH、食物繊維の測定方法

ユズの水分量、果汁の糖度、pH、食物繊維を以下の方法で測定した。

### 1) 水分量測定

外果皮、中果皮、内果皮、果肉それぞれ 1 g 測り取り、秤量法を用いて水分量を測定した。

### 2) 糖度測定

果汁の糖度を DIGITAL REFRACTOMETER (PR-100、アタゴ製) (測定範囲 0~32 %) で測定した。

### 3) pH 測定

果汁の pH を pH METER (F-12、HORIBA 製) で測定した。外果皮、中果皮、内果皮の pH は同重量の蒸留水を加えて、エクセルオートホモジナイザー (ED-9、日本精機製) で磨砕して測定した。

### 4) 食物繊維 (セルロース、ヘミセルロース、リグニン) の定量

ユズ外果皮、中果皮、内果皮、果肉中のセルロース、ヘミセルロース、リグニンを Van Soest の detergent fiber 法<sup>6)</sup>を用いて定量した。

## 3. ユズ果皮のクエン酸溶液への浸漬方法

ユズの外果皮を約 3 mm 幅にスライスして、10 倍量の 2%クエン酸 (特級クエン酸一水和物、和光純薬工業製) 溶液 (pH 2.0)、0.3%クエン酸溶液 (pH 2.5)、0.06%クエン酸溶液 (pH 2.7) を加えて浸漬し、35°Cのインキュベーター (低温恒温器/低温恒温試験器 LTI-600SD、東京理化学器械製) 中に静置し、0.5、1、2、3、4、5、6、24 時間後に 10 片ずつ取り出した。

## 4. 破断強度解析方法

ユズ外果皮の物性をクリープメータ (Rheoner RE-33005、山電製) を用いて測定し、破断強度解析を行った。試料厚さを予め測定し (HC-3305、山電製)、直径 2 mm の円柱型アクリル製プランジャーを使用し、2 kg ロードセル、圧縮速度 1 mm/秒で 99%まで圧縮したときの物性変化を測定した。応力-歪曲線 (ユズの外果皮を噛みはじめてから噛み終わるまでの物性変化)、破断応力 (破断点の応力)、破断歪率 (厚さに対して

何%の圧縮をしたときに破断するか)を求めた。なお、果皮は中果皮側が下になるように試料台に置き、外果皮の表皮の側より油胞のない部分をプランジャーで圧縮し、測定した。各々10片について測定し、平均値を求めた。

## 5. カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムの定量方法

### 1) 外果皮に残存した無機質定量用の試料の調製方法<sup>41)</sup>

生の外果皮、および pH 2.0、pH 2.5、pH 2.7 のクエン酸溶液に 6 時間、24 時間浸漬した外果皮約 5 g を刻み、るつぼに各々入れた。これを 150℃のインキュベーター (ER-60、島津製作所製) で蒸発乾固するまで予備灰化し、電気炉 (FP22、ヤマト科学製) に入れ 550℃で 5 時間灰化した。その後、デシケーターで放冷し、重量を測定した。

灰に数滴の超純水を加え、その中に 20%塩酸 5 ml を加えて灰を溶解し、ホットプレートで蒸発乾固するまで加熱した。この作業を再度繰り返した後、1%塩酸溶液を約 20 ml 加え、ホットプレートで灰化物が溶けるまで加熱した。この上澄を濾紙で 50 ml メスフラスコに濾過し、残渣についてはこの作業を繰り返した後 50 ml の定容とした。これをメンブレンフィルター(0.45 μm) (17574K SRP15、sartorius stedim biotech 製) で濾過した。

### 2) クエン酸溶液へ溶出した無機質の定量用試料の調製方法

生の外果皮を pH 2.0、pH 2.5 および pH 2.7 のクエン酸溶液に 6 時間あるいは 24 時間浸漬した。この浸漬液を濾紙とメンブレンフィルターで濾過した。

### 3) 多元素同時分析システム (ICP) による無機質定量方法

外果皮に残存している無機質、およびクエン酸溶液へ溶出した無機質を、アキシヤル型 ICP 発光分光分析装置 (SPS-5100、エスアイアイ・ナノテクノロジー製) を用いて定量した。標準液として SPEX CertiPrep®の XSTC-622 (10 ppm、西進商事) を用いて定量モードで行った。

## 6. クエン酸溶液へ溶出したペクチンの定量方法

ユズ外果皮をクエン酸溶液に浸漬した際の抽出液をガラスフィルター (3G2) でろ過した。ろ液 2 ml を pH 4.5~5 に調節し、これを予め pH 5 の 0.02 M 酢酸緩衝液で緩

衝化した DEAE セルロース (0.9 meq/1g、Brown 社製) のカラム (2×3 cm) に加え、同じ緩衝液で糖類の存在がフェノール・硫酸法<sup>42)</sup>で検出されなくなるまで洗い、続いて 0.2 N 水酸化ナトリウム溶液を流してペクチン質を溶出し、溶出液に含まれているウロン酸 (無水ウロン酸として) を、カルバゾール法<sup>43)</sup>で定量した。

## 7. 有意差検定の方法

pH 2.0、2.5、2.7 のクエン酸溶液に浸漬したユズ外果皮の破断応力の経時変化について、Stat View software (HULINKS 製) の Dunnett の方法を用いて有意差検定を行った。

## 結果および考察

### 1. 本実験で用いたユズの重量、水分量、pH、食物繊維量

Table I-1 に本研究で使用したユズ 20 個の外果皮、中果皮、内果皮、果肉、種子、へたの重量、水分、pH、食物繊維量を示した。ユズ 1 個の部位別の構成割合は、外果皮 30% > 内果皮 24% > 果肉 21% > 中果皮 15% で、ザボン類、オレンジ類や同じ香酸柑橘であるキンカンと比べ、中果皮、内果皮の割合が多く、果肉が少なかった<sup>44)45)</sup>。

水分量は、果肉 91.9% > 内果皮 87.7% > 外果皮 85.8% > 中果皮 79.2% であった。pH は果肉 2.83 < 内果皮 2.99 < 外果皮 3.78 < 中果皮 4.12 の順に高くなった。ゆでこぼした際のゆで汁の pH は  $4.02 \pm 0.19$ 、果汁の平均糖度は  $7.70 \pm 0.96\%$  であった。

食物繊維の総量は中果皮が最も多かった。また、どの部位でもペクチン質が最も多く、次いでセルロースであった。ペクチン以外の食物繊維量は、セルロース > リグニン > ヘミセルロースの順に少なかった。特にヘミセルロースの含量は少なく、外果皮にはほとんど含まれていなかった。



**Table I-1.** Weight, amounts of moisture and dietary fiber, and the pH values of each part of *yuzu* ( $94.25 \pm 12.04$  g).

Parts of <i>yuzu</i>	Weight (%)		Moisture (%)		pH		Dietary fiber (%)			
	Mean	± S.D.	Mean	± S.D.	Mean	± S.D.	Pectin <sup>b</sup>	Hemi-cellulose	Cellulose	Lignin
Flavedo	29.73	± 5.01	85.81	± 1.08	3.78 <sup>d</sup>	± 0.18	2.58	0.03	2.20	0.41
Albedo	15.29	± 1.65	79.17	± 1.17	4.12	± 0.19	6.89	0.59	4.49	0.75
Segment walls	24.08	± 4.71	87.72	± 0.49	2.99	± 0.10				
Juice sacs <sup>c</sup>	20.83	± 5.40	91.91	± 0.69	2.83	± 0.09	2.67 <sup>a</sup>	0.7 <sup>a</sup>	1.05 <sup>a</sup>	0.18 <sup>a</sup>
Seeds	9.83	± 3.06								
Calyx	0.24	± 0.12								

<sup>a</sup> dietary fiber in endocarp (segment walls + juice sacs).

<sup>b</sup> pectin was determined by the carbazole method.

<sup>c</sup> sugar content was  $7.70 \pm 0.96\%$ .

<sup>d</sup> boiled water in flavedo (10 min) was  $4.02 \pm 0.19$ .

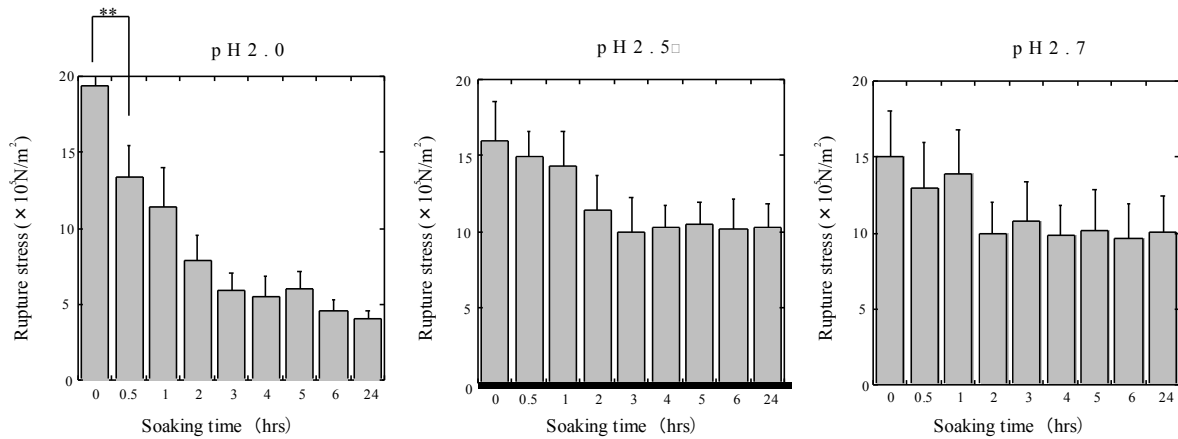
## 2. ユズ外果皮の軟化に及ぼす浸漬液の pH および浸漬時間の影響

pH 2.0、pH 2.5、pH 2.7 のクエン酸溶液に浸漬したときの外果皮の破断応力の経時変化の平均値を Fig. I-3 に示した。

破断応力は生で最も高く、浸漬時間が長くなるにしたがって低下した。pH 2.0 のクエン酸溶液に浸漬時が最も軟化しやすく、浸漬後 30 分ですでに軟化し、3 時間浸漬で元の 1/3 の硬さまで急速に軟化し、それ以降 24 時間まで徐々に軟化した。浸漬時間が長いほど、外果皮は軟化した。pH 2.5 では浸漬して 3 時間まで徐々に軟化し、それ以後 24 時間浸漬しても軟化は促進されず、24 時間浸漬後の硬さは pH 2.0 に浸漬したものよりも硬かった。pH 2.7 に浸漬すると、2 時間以後 24 時間まで pH 2.5 に浸漬した時と同程度の硬さであった。pH 2.0 に浸漬すると、クエン酸のキレート作用により、ペクチンが溶出し、外果皮が軟化したものと思われる。pH 2.0 の方がキレート作用が大きいいため、より軟化したと思われる。

## 3. ユズ外果皮をクエン酸溶液に浸漬したときのカルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムの溶出量：6 時間処理と 24 時間処理の比較

ユズの外果皮を pH 2.0、pH 2.5 および pH 2.7 のクエン酸溶液にそれぞれ 6 時間と 24 時間浸漬した後の組織を灰化したときの無機質量と、クエン酸溶液へ溶出した無機質量を Fig. I-4 に示した。

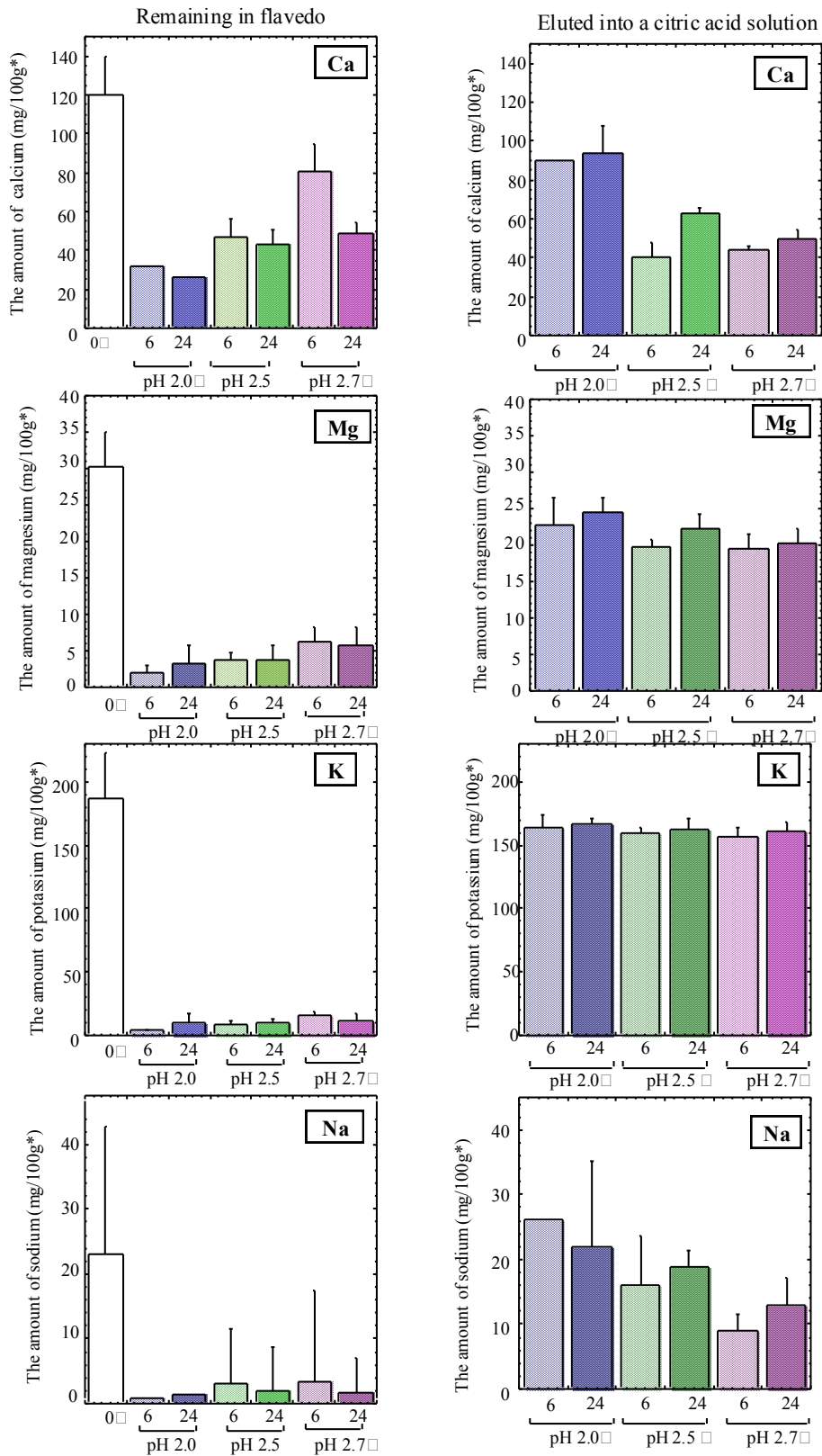


**Fig. I-3.** Changes in rupture stress of flavedo during soaking in citric acid solutions. (pH 2.0, pH 2.5 and pH 2.7). \*:  $p < 0.05$

生の外果皮 100 g 中に約 120 mg のカルシウムが存在しており、6 時間 > 24 時間、pH 2.7 > pH 2.5 > pH 2.0 の順に外果皮中に多く残存していた。クエン酸溶液に溶出したカルシウム量はその逆であった。pH 2.0 に 6 時間浸漬すると、相当カルシウムが溶出し、24 時間浸漬すると約 75%溶出した。

カルシウムのほか、ペクチン質の溶出と関連のあるマグネシウム、カリウム、ナトリウムの定量も行い、比較した。1 価の  $K^+$ 、 $Na^+$  を含む溶液中で煮ると、生の細胞壁の接着に係わるペクチンと結合している  $Ca^{2+}$  が  $K^+$ 、 $Na^+$  と置換してペクチンが溶出し、組織が軟化する。カルシウムと同様の 2 価陽イオンの  $Mg^{2+}$  は溶液中で煮た場合  $Ca^{2+}$  とは異なる挙動を示し、軟化を促すとされている<sup>47)</sup>。

マグネシウムは生組織 100 g 中に約 30 mg あったが、クエン酸処理により 20~24 mg が溶出した。pH 2.0、24 時間浸漬時に最も多く溶出した。カリウムは生 100 g 中に 190 mg 存在していたが、クエン酸処理により約 170 mg が溶出した。pH により溶出量に差がなく、非常に溶出しやすいことがわかった。ナトリウムは生 100 g 中に 23 mg 存在していたが、pH 2.0 のクエン酸溶液に 24 時間浸漬するとほとんど溶出し、pH 2.5 クエン酸溶液に 24 時間浸漬すると約 19 mg が溶出した。



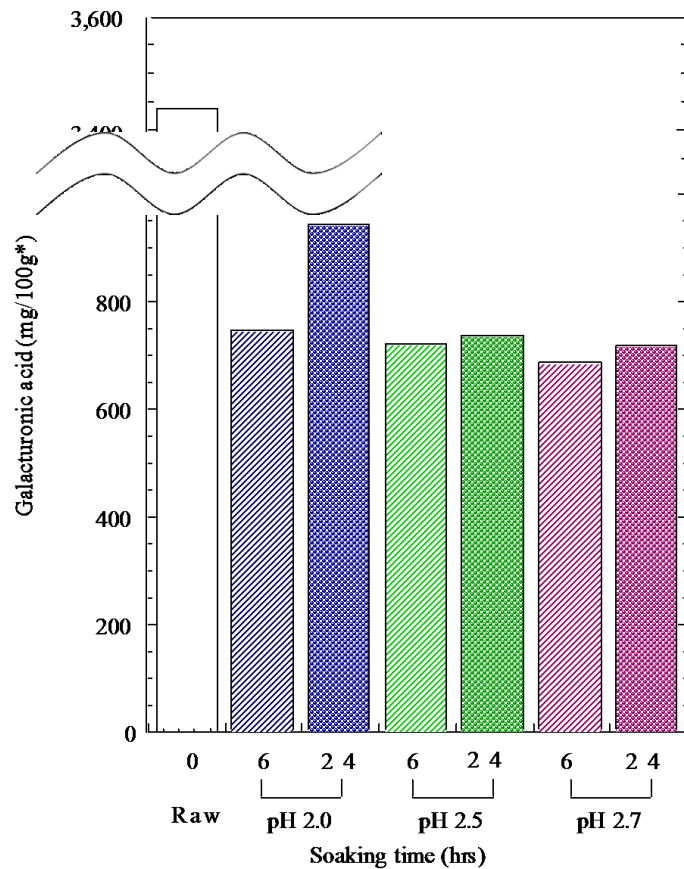
**Fig. I-4.** The amounts of Ca, Mg, Na and K remaining in flavedo and eluted into citric acid solutions (pH 2.0, pH2.5 and pH 2.7) when soaked for 6 hrs or 24 hrs.

\*: Fresh weight basis.

#### 4. ユズ外果皮をクエン酸溶液に浸漬したときのペクチン質の溶出

ユズの外果皮を pH 2.0、pH 2.5 および pH 2.7 のクエン酸溶液にそれぞれ 6 時間と 24 時間浸漬したとき、組織から溶出したペクチン質量の変化を Fig. I-5、Table I-2 に示した。

生の外果皮 100 g 中のペクチン質は約 3,400 mg であった。pH 2.0 のクエン酸溶液に浸漬すると 6 時間で 730 mg (21.2%)、24 時間で約 940 mg (27.3 %) のペクチンが溶出した。pH 2.5 に浸漬すると、pH 2.0 より溶出量が少なく約 21%のペクチンが溶出した。最もペクチン溶出量が少なかったのは pH 2.7 に浸漬時で約 20%溶出した。



**Fig. I-5.** The amount of pectin extracted from flavedo when soaked in citric acid solutions.

\*: fresh weight basis.

**Table I-2.** The amount of pectin extracted from flavedo when soaked in citric acid solutions.

	Raw	Citric acid solution					
		pH 2.0		pH 2.5		pH 2.7	
Soaking time (hrs)	0	6	24	6	24	6	24
Amount of pectin (mg/100g)	3442.84	730.43	940.86	718.36	733.24	684.81	716.04
Extracted pectin (%)		21.22	27.33	20.87	21.30	19.89	20.80

## 実験 2 ユズ外果皮を高圧処理・加熱処理したときのペクチン質、組織の変化

実験 1 で外果皮を pH 2.0 のクエン酸溶液に浸漬したとき、カルシウム、ペクチン質の溶出が最も多く、軟化との関連があることを明らかにした。しかし、マーマレードにする際、pH 2.0 では酸味が強すぎる。pH 2.5 と pH 2.7 のクエン酸溶液に浸漬したときの外果皮の硬さとペクチン溶出量との間に大差はなかったため、実験 2 では、ペクチンがゼリー化しやすい pH である pH 2.7 に外果皮を浸漬したときのペクチン質や、組織の変化を調べ、高圧、加熱処理したものと比較した。また生の外果皮、中果皮、内果皮、果肉中のペクチン質の量と組成、高圧、加熱処理したときの組織の変化についても検討を行った。

### 実験方法

実験材料、果皮のクエン酸溶液への浸漬方法、破断強度解析方法については実験 1 と同様に行った。

#### 1. 高圧処理、加熱処理、ゆでこぼし方法

##### 1) 高圧処理方法

3 mm 幅にスライスした外果皮を真空包装して食品高圧処理装置の圧力容器内に入れ、容器内を蒸留水で満たして 500 MPa で 30 分間、室温で高圧処理した。

〈食品高圧処理装置〉

高圧処理には食品高圧処理装置 (Dr. Chef、神戸製鋼所製) を用いた。本装置の処理能力は最高圧力 686 MPa、処理温度  $-20^{\circ}\text{C}$  ~  $60^{\circ}\text{C}$  である。圧力容器 (直径 6 cm × 20 cm) 内に試料を入れ、蒸留水で満たした後、ピストンを下降することにより圧力をかける。加圧中の圧力調節は自動的に行われ、圧力保持時間はタイマーにより設定できる。また、容器内の温度は循環式冷却機 (循環式スーパー低温高温水槽 TRL 1500L、トーマス科学器械製) と加温器 (COOLING PUMP CH-151BF、タイテック製、 $-10^{\circ}\text{C}$  ~  $80^{\circ}\text{C}$ ) で調整できるが、本実験は室温で高圧処理を行った。

##### 2) 加熱処理方法

3 mm 幅にスライスした果皮を真空包装して、約 850 ml の水を沸騰させた鍋に投入

し、10 分間加熱した。加熱後、試料を流水に取り常温まで冷却した。

### 3) ゆでこぼし処理方法

ペクチン定量用の試料として、スライスした外果皮 5 g を真空包装しないで直接沸騰蒸留水 200 ml 中 (300 ml ビーカーを使用) へ投入し、10 分加熱したものを「ゆで」試料とした。

## 2. ペクチンの分別抽出方法、定量方法

ユズの外果皮、pH 2.7 のクエン酸処理 (ユズの 2~3 倍量に 35°C 24 時間浸漬) した外果皮、および中果皮、内果皮、果肉の各部位 5 g を、生試料 (R)、クエン酸処理試料 (S) とした。またこれらを真空パックして 100°C 10 分加熱処理、または 500 MPa 30 分高圧処理を行い高圧試料 (HP)、加熱試料 (H) とした。その他にも、生の外果皮 5 g をゆでこぼし処理したものをゆで試料 (B) とした。なお、4 個のユズより 1.25 g ずつ採取し、それらを合わせて最終 5 g の試料とした。

外果皮、中果皮、内果皮、果肉の各部位ごとに分けた 4 個のユズから、均等に採取した試料 5 g をそれぞれの処理を行った後、みじん切りにし、特級エタノール (99.5% エタノール) 20 g を加え、エクセルオートホモジナイザーで 2 分間磨砕した。合計 3 回程度ホモジナイザーにかけた (a)。吸引びんに予め重量を量ったガラスフィルター (3G2) を設置し、(a) を流し入れ、フェノール・硫酸法で糖の発色反応がなくなるまで、80% エタノールで洗浄した。次に一級エタノール (99% エタノール) で約 10 ml ずつ 10 回程度洗浄し、最後にアセトンで約 10 ml ずつ 10 回程度洗浄した。乾燥させた後ガラスフィルターの重量を測定し、乾物量を算出した。これをアルコール不溶性固形物 (AIS) とした。

AIS から三浦らの方法<sup>46)</sup>によりペクチンを分別抽出した。すなわち、AIS 0.06~0.4 g (得られた AIS 量により使用重量は異なる) を共栓付き三角フラスコに入れ、蒸留水 50 ml を加え、室温で 5 時間放置した。次に遠心分離器 (Himac CR20, 日立製) で 14,000 回転、15°C、10 分間遠沈し、上清を採取した。更に蒸留水を用いて、一晚室温で放置し、再び遠沈し、上清を採取し、2 回分を合わせて水抽出区分 WSP (Water Soluble Pectin) とした。

更に、蒸留水では抽出できないペクチンを 0.4% ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液

で抽出した。すなわち、WSP を採取した残渣にヘキサメタリン酸ナトリウム溶液 50 ml を加え、室温で 2 時間放置した。これを WSP と同様の条件で、遠心分離した。上清を採取し、再びヘキサメタリン酸ナトリウム溶液 50 ml を残渣に加え、室温で 2 時間放置した後、遠沈し、2 回目の上清を採取し、2 回分あわせてヘキサメタリン酸ナトリウム溶液抽出区分とした。

最後に、ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液でも抽出できないペクチンを塩酸で抽出した。ヘキサメタリン酸ナトリウム溶液抽出の残渣に 0.05N 塩酸 50 ml を加え、85°C のインキュベーター中で 1 時間抽出した。この後遠沈し、上清を採取し、塩酸抽出区分とした。

ペクチン質の定量は Galambos のカルバゾール法<sup>43)</sup>で行った。40 µg/ml のガラクトン酸を標準液として、WSP 抽出区分、ヘキサメタリン酸ナトリウム抽出区分、塩酸抽出区分中のガラクトン酸量を算出した。

### 3. L 値、a 値、b 値の測定方法

測色色差計 (ZE6000、日本電色工業製) を用いて、各処理した外果皮の L 値、a 値、b 値を測定した。丸ガラス板をセットした試料台に上記の試料を置き、6Φ 投光レンズを使用して L 値、a 値、b 値を測定した。直径 6 mm のレンズを使用した。

### 4. 外観の写真撮影

生、高圧処理、加熱処理、クエン酸処理した外果皮および果皮の外観をデジタルカメラ (EOS Kiss Digital X、Canon 製) で撮影した。

### 5. ペクチンの分解の仕方 (トランスエリミネーション) の測定方法

ペクチンは、加熱すると加水分解またはトランスエリミネーション ( $\beta$ -脱離) により分解する。ユズ外果皮のペクチンが、トランスエリミネーションにより分解されているかを判断するためにチオバルビツール酸 (TBA) 反応で 4,5 不飽和ガラクトン酸の二重結合の測定を行った。

ペクチン抽出を行った試料 (ヘキサメタリン酸ナトリウム抽出区分に溶出したペクチン) の溶液をエバポレーターで濃縮した。この pH を測定し、pH を「pH 7」と「pH

4」に調整した。各溶液の内、2 ml 程度を採取し、真空包装し、各々、500 MPa 30 分 高压処理、沸騰水中で 10 分加熱処理を行った。この試料を用いてチオバルビツール 酸反応を行った<sup>21)</sup>。

## 6. 微細構造の観察方法

生、およびクエン酸処理、高压処理、加熱処理した外果皮、中果皮を 1 mm×1 mm×10 mm に切断し、20%エタノールに保存した。観察時に 40%、50%エタノールで各 30 分脱水した。

専用試料台に蒸留水を 5  $\mu$ l 滴下して試料を乗せ、試料ホルダーにセットし液体窒素 に 30 秒間浸漬して急速凍結し、直ちに高分解能クライオ SEM（電界放射型走査型電 子顕微鏡 S-4500、日立製作所製）の冷却されたステージにセットした。次に試料を 45 度に傾斜した後、冷却ナイフで試料上部を切断した。切断面の凍結した水分を昇華 するためにヒーターで約-80  $^{\circ}$ Cまで加温した。表層の氷が昇華し、組織が現れたとこ ろで金蒸着を行った。1 kV の加速電圧、約-120 $^{\circ}$ Cで、外果皮と中果皮の微細構造を 200 倍、1,000 倍、20,000 倍で観察した。

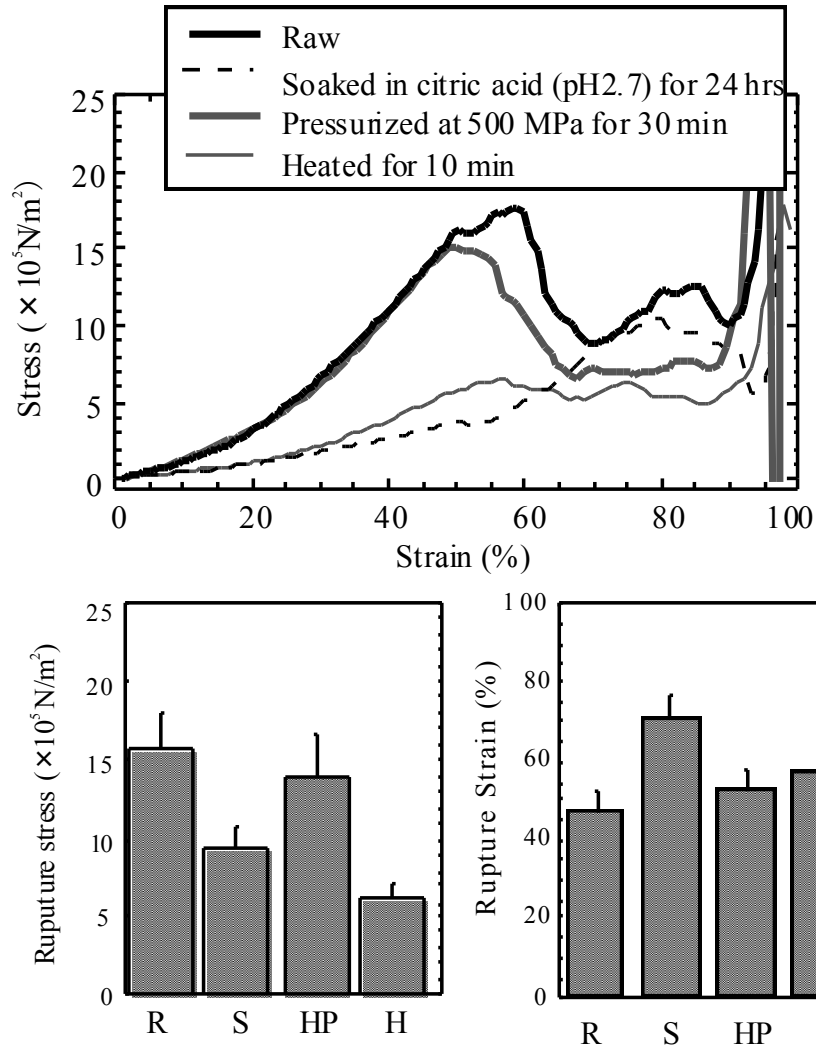
## 結果および考察

### 1. ユズ外果皮の軟化に及ぼすクエン酸処理、高压処理、加熱処理の影響

生の外果皮、および外果皮を pH 2.7 でクエン酸処理、高压処理、加熱処理したとき の、応力-歪曲線、破断応力、破断歪率を Fig. I-6 に示した。

破断応力の値は、生>高压処理>クエン酸処理>加熱処理の順であった。加熱処理 が最も軟化し、次いでクエン酸処理が軟化し、高压処理したものが最も硬かった。破 断歪率は約 50%程度で、クエン酸処理のみ約 80%であった。





**Fig. I-6.** Typical stress-strain curves, rupture stress and strain of *yuzu* peel (flavedo) after soaking, pressurizing and heating.

R: raw.

S: soaked in citric acid at pH 2.7 for 24 hrs.

HP: vacuum packed then pressurized at 500 MPa for 30 min.

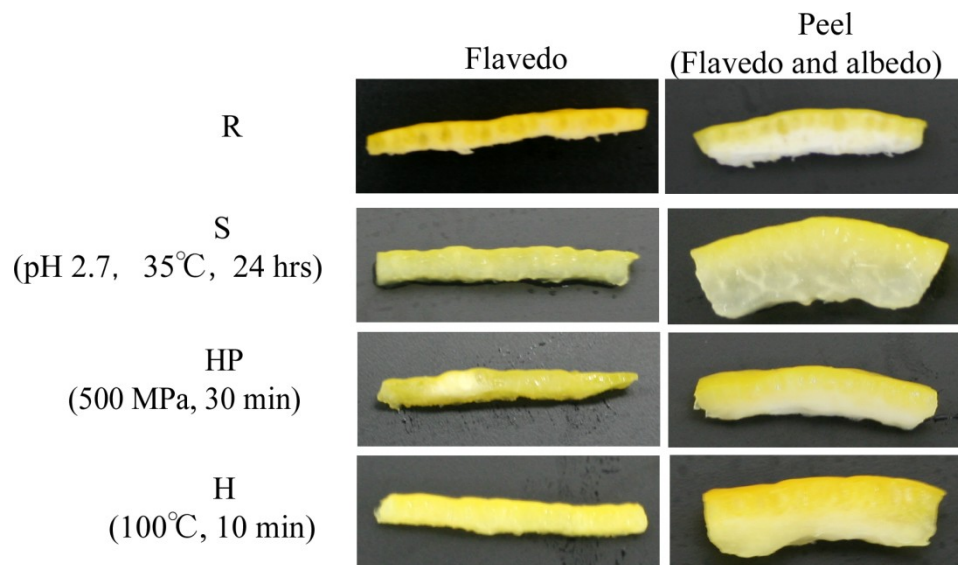
H: vacuum packed then heated in boiling water for 10 min.

## 2. クエン酸処理、高圧処理、加熱処理による外観およびL値、a値、b値の変化

各処理を行った外果皮および果皮（外果皮+中果皮）の外観写真を Fig. I-7、L 値、a 値、b 値を Fig. I-8 に示した。

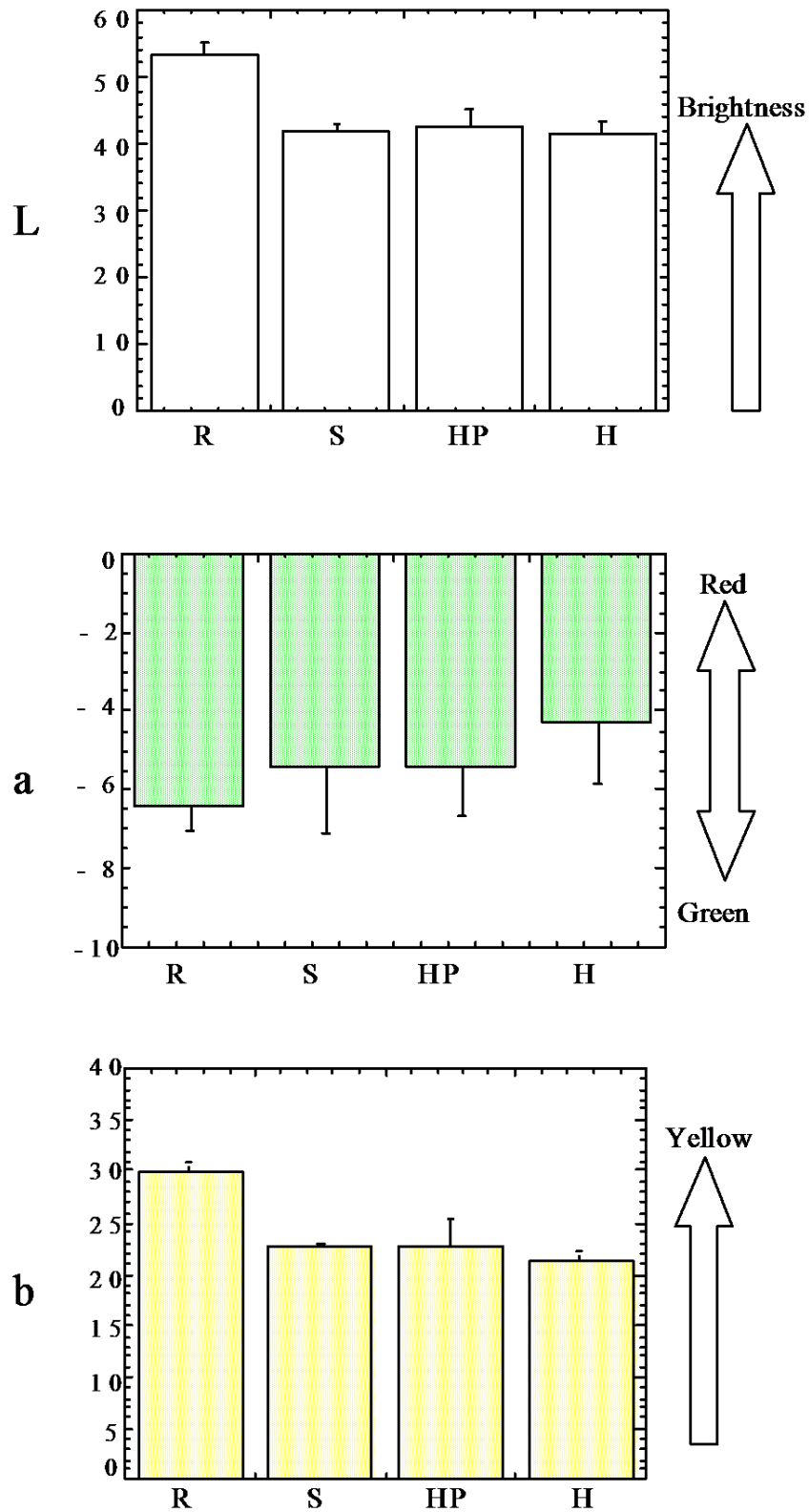
クエン酸処理した外果皮は透明感が出ていた。加熱処理より高圧処理した中果皮が生に近い白さを保っていた。

色差計で測定される L 値は値が大きくなるほど、明るさが増し、a 値は値が大きくなるほど赤色度が増し、小さくなるほど緑色度が増す。b 値は値が大きくなるほど黄色度が増し、小さくなるほど青色度が増す。各種処理における色の変化をみると、クエン酸処理、高圧処理、加熱処理した外果皮は、いずれも生の外果皮と比較して L 値は小さく、a 値は大きくなり、b 値が小さくなり、明るさと緑色度、黄色度が減少した。つまり、各種処理によって生本来の外果皮の色は少し失われた。大差はないが、加熱処理 > クエン酸処理 > 高圧処理の順に変化が大きかった。



**Fig. I-7.** Visual appearance of peel during soaking, pressuring or heating.

R, S, HP and H: see Fig. I-6.



**Fig. I-8.** Changes in *L*-, *a*- and *b*-values of peel during soaking, pressuring or heating.

R, S, HP and H : see Fig. I-6.

### 3. クエン酸処理、高圧処理、加熱処理したときのユズの部位別ペクチン質の変化

部位別にクエン酸処理や高圧処理、加熱処理し、三浦らの方法<sup>46)</sup>で AIS より水、ヘキサメタリン酸ナトリウム、塩酸による分別抽出方法によりペクチンを分別抽出した結果を Fig. I-9 に示した。またペクチンの各区分の割合を Table I-3 に示した。

水抽出区分 (WSP: 水溶性ペクチン) には主に可溶性の高メトキシルペクチンおよびペクチン酸塩が含まれ、ヘキサメタリン酸ナトリウム可溶性区分には水に不溶性のペクチン、低メトキシルペクチン、およびペクチン酸塩が含まれ、最後の塩酸で分解抽出する塩酸抽出区分には主にプロトペクチンが含まれていると考えられている<sup>46)</sup>。

部位別にペクチン量を比較すると、中果皮のペクチンが多く、外果皮と内果皮は同程度、果肉が最も少なかった。

生の外果皮、中果皮、内果皮では、水抽出区分 (WSP) のペクチンの割合が少なかった。モモ<sup>48)</sup>やリンゴ<sup>49)</sup>は WSP の割合が多かったが、ユズは低分子のペクチンが少ないと思われる。ユズのどの部位も塩酸抽出区分の割合が最も多く、その次にヘキサメタリン酸ナトリウム溶液抽出区分であった。

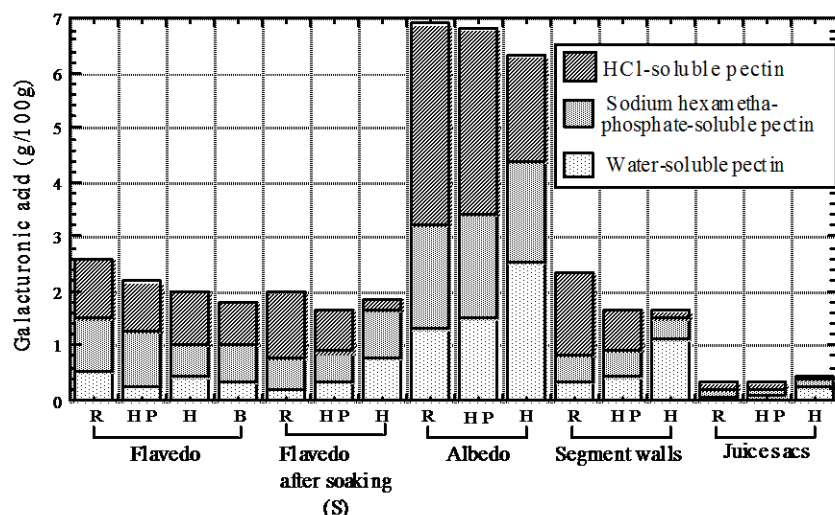
また、ユズ各部位における生を 100%とした各処理後のペクチンの増減量を Table I-4 に示した。処理別のペクチン量は、外果皮では生 > 高圧処理 > 加熱処理 > ゆでこぼしという順番に、組成中へのペクチン残存量が多かった。外果皮を高圧処理しても $\beta$ -脱離は起きないので、高圧処理による組織の損傷によりペクチン分解酵素が活性化され、ペクチン量がわずかに減少したかもしれない。また、ユズのペクチンは、加熱処理により、22.2%減少した。ユズの外果皮の pH は、Table I-1 に示すように約 3.78 であり、真空パックで加熱したため加水分解により、ペクチンが分解したと考えられる。また、加熱処理よりゆでこぼしのペクチン残存量が 7.5%少ないのは、直接沸騰水中でゆでたので、加水分解して低分子となったペクチンが、ゆで汁中に流出したためと考えられる。しかし、ゆでこぼし後の煮汁は pH 4.02 であり、pH 4 付近で加熱処理が行われたため、 $\beta$ -脱離や加水分解が起こりにくい条件下であった。

生の外果皮を pH 2.7 のクエン酸溶液に 24 時間浸漬すると、ペクチン量が 23.81%減少した。また、組織中の WSP の減少が著しかった。外果皮をクエン酸処理することにより、組織内のカルシウムがクエン酸カルシウムとして溶出し、それに伴い高メトキシルペクチンが溶出したものと考えられる。クエン酸処理を行った外果皮を、高圧

処理、加熱処理すると、ペクチン量が更に低下した。真空パック内で加熱処理後の外果皮の pH は 3.63 であったため、加水分解が起こり、ペクチン量がわずかに減ったと考えられる。加熱処理すると、組成中の WSP の割合が著しく増加したため、低分子に分解したことが伺える。しかし、高圧処理が加熱処理よりペクチン残存量がわずかに少なかった。酵素作用により分解したのかもしれない。

中果皮の pH は 4.12 であったため、 $\beta$ -脱離や加水分解が起きにくく、中果皮の高圧処理後のペクチン残存率は 98.73%、加熱処理後は 91.68%であった。しかし、加熱処理は WSP の割合が増加し、組織中へのペクチン残存量が少なかったため、高圧処理したものより、加水分解の程度が大きかったと思われる。

内果皮は加熱処理により組織中のペクチンが 29.37%減少した。内果皮の pH は 2.99 であったため、中果皮より加水分解速度が速かったため、より多くペクチンが減少したと思われる。これは WSP の割合が著しく増大したことからも伺える。



**Fig. I-9.** Changes in pectic compositions during soaking, pressurizing and heating.

R, S, HP and H : see Fig. I-6.

B: Boiled in boiling water for 10 min.

**Table I-3.** Changes in pectic compositions during soaking, pressurizing and heating.

		Amount of pectin, g/100g				Rate of pectin, %		
		WSP	Sodium hexamethaphosphate-soluble pectin	HCl-soluble pectin	Total	WSP	Sodium hexamethaphosphate-soluble pectin	HCl-soluble pectin
Flavedo	R	0.52	1.00	1.06	2.58	20.13	38.81	41.06
	HP	0.25	1.03	0.90	2.18	11.35	47.47	41.18
	H	0.43	0.60	0.98	2.01	21.55	29.71	48.74
	B	0.34	0.69	0.78	1.81	18.60	38.12	43.27
Flavedo after soaking (S)	R	0.17	0.61	1.18	1.97	8.88	31.21	59.91
	HP	0.32	0.59	0.75	1.66	19.31	35.47	45.22
	H	0.79	0.89	0.16	1.85	42.81	48.29	8.89
Albedo	R	1.31	1.92	3.67	6.89	18.98	27.80	53.22
	HP	1.50	1.91	3.39	6.81	22.04	28.11	49.84
	H	2.55	1.85	1.91	6.32	40.37	29.34	30.29
Segment walls	R	0.33	0.51	1.52	2.35	13.87	21.52	64.61
	HP	0.46	0.46	0.74	1.66	27.67	27.43	44.90
	H	1.14	0.38	0.13	1.65	68.94	23.28	7.78
Juice sacs	R	0.06	0.13	0.14	0.32	17.47	39.54	42.99
	HP	0.07	0.12	0.13	0.32	22.36	36.94	40.70
	H	0.22	0.16	0.07	0.46	48.71	35.96	15.33

R, HP, H and B : see Fig. I-6 and Fig. I-9.

**Table I-4.** Changes in the amount of pectin in each part of *yuzu* after treatments.

Part of <i>yuzu</i>	Treatments	Amount of pectin, g/100g	Pectin remaining in tissue after treatments (%)	Increase /decrease (%)
Flavedo	R	2.58	100.00	
	HP	2.18	84.46	-15.54
	H	2.01	77.80	-22.20
	B	1.81	70.30	-29.70
Flavedo after soaking (S)	R	1.97	76.19	-23.81
	HP	1.66	64.35	-35.65
	H	1.85	71.58	-28.42
Albedo	R	6.89	100.00	
	HP	6.81	98.73	-1.27
	H	6.32	91.68	-8.32
Segment walls	R	2.35	100.00	
	HP	1.66	70.63	-29.37
	H	1.65	70.27	-29.73
Juice sacs	R	0.32	100.00	
	HP	0.32	101.47	1.47
	H	0.46	143.09	43.09

R, HP, H and B : see Fig. I-6 and Fig. I-9.

#### 4. チオバルビツール酸反応によるペクチン質の挙動の判定

ペクチンの加熱分解は  $\beta$ -脱離または加水分解によるが、pH 4 付近では  $\beta$ -脱離も加水分解も起こりにくく、pH 5 以上で加熱すると  $\beta$ -脱離により分離し、pH 3 以下で加熱すると加水分解が起こる。そのため本反応でピンクに発色するとペクチンの  $\beta$ -脱離が起こり、反応が出ないと  $\beta$ -脱離が起きていないため加水分解が起こっている可能性があることを示している。

Table I-5 に本反応の吸光度の結果を示した。pH 7 に調節した試料の加熱処理を行ったもののみで、チオバルビツール酸反応が陽性となった。pH 7 の加熱処理のみ  $\beta$ -脱離が起こり、その他の pH 4 の高圧、加熱処理、pH 7 の高圧処理では  $\beta$ -脱離していないことが分かった。そのため、pH 7 で加熱処理を行った外果皮は  $\beta$ -脱離によりペクチンが分解されるため軟化すると考えられる。実際のユズの pH は 4 付近であるため、外果皮を高圧処理、および加熱処理すると、加水分解によってペクチンが分解して軟化すると考えられる。

**Table I-5.** Absorbance of thiobarbituric acid test.

Extractant	pH	Treatment	Absorbance
HCl- soluble pectin	pH 4	R	0.040
		HP	0.040
		H	0.040
	pH 7	R	0.045
		HP	0.045
		H	0.480

R, HP, H and B : see Fig. I-6 and Fig. I-9.

## 5. 微細構造の変化

外果皮、中果皮の組織構造をクライオ走査電子顕微鏡で観察した。

### 1) 外果皮の微細構造

外果皮のクライオ走査電子顕微鏡写真を Fig. I-10 に示した。生の外果皮の細胞は内側になるにしたがって、より大きくなった。生の外果皮の外側の細胞壁を 20,000 倍で観察すると、しっかりと細胞間を接着していて、細胞壁に緩みが見られなかった。

クエン酸処理を行うと、不溶化しているペクチンのカルシウムが取り除かれるため、軟らかくなる。外果皮の細胞壁は生るときしっかりと接着していたが、pH 2.0 のクエン酸溶液に 3 時間浸漬すると、膨潤して幅が広がっていた。しかし緩みはなく、接着していた。24 時間浸漬すると、外果皮の細胞の一次壁に緩みが生じ、中層 (middle lamella) が分離して、細胞の形も崩れていた。pH 2.0 のクエン酸溶液に 3 時間浸漬したものより、24 時間浸漬したほうがより軟化したのは、ペクチンが溶出し、細胞壁が緩んだためと思われる。

pH 2.7 のクエン酸溶液に 24 時間浸漬した外果皮は、pH 2.0 に 3 時間浸漬したものほどではないが、pH 2.0 に 24 時間浸漬したものより細胞壁の緩みが少なかった。これは、クエン酸溶液の pH が低いほど、キレート作用が大きくなり、細胞壁からペクチンがより多く抽出されるためと考えられる。

高压処理しても、細胞壁に緩みは見られなかったが、加熱処理すると外果皮の細胞壁はわずかに緩んでいた。細胞の形も崩れている部分が多くみられた。真空パック中で加熱したときの外果皮の pH が 3.78 であったので、どちらもペクチンの  $\beta$ -脱離は起きない pH であった。そのため、ペクチンが加水分解して細胞壁に緩みが生じたと思



われる。

## 2) 中果皮の微細構造

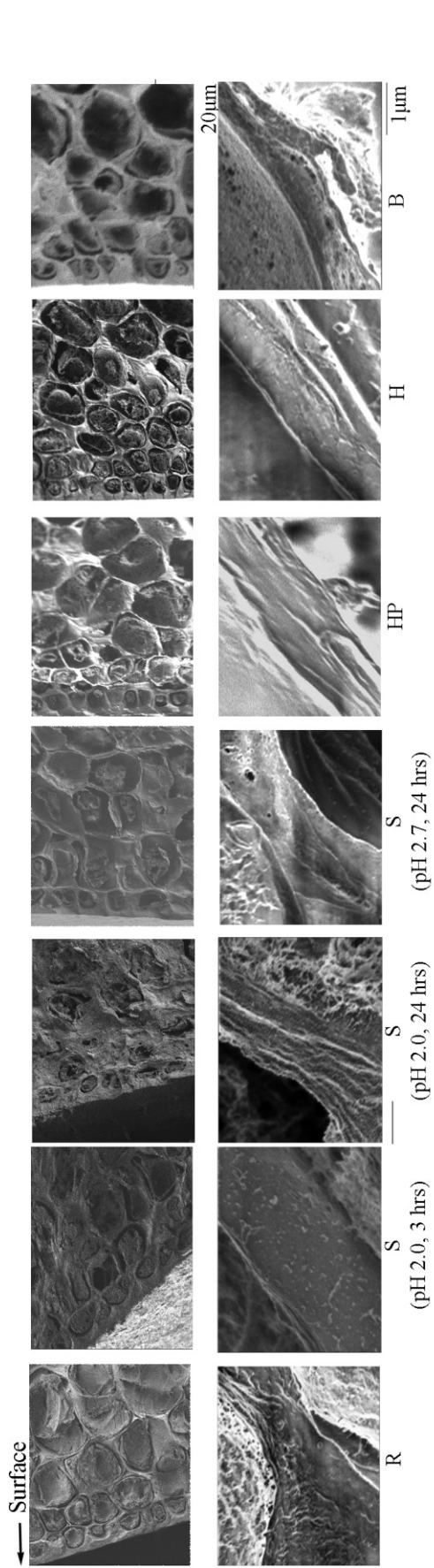
白いスポンジ状の中果皮の中間部を 1,000 倍で観察すると、外果皮に比べて形の整っていない細胞が観察された。間隙も多数見られた。1 つずつの細胞がはっきり見られる部分の細胞壁はしっかりしていたが、判別のつかない細胞壁は緩んでいた。中果皮の更に内側を観察すると、1 つずつの細胞単位に観察されず、細胞はスポンジ状になっており空胞がたくさん存在している様子が観察された。細胞壁はしっかりしていた。

pH 2.0 のクエン酸溶液に中果皮を 24 時間浸漬したものについては、溶けてしまい原形を留めていなかったため観察ができなかった。

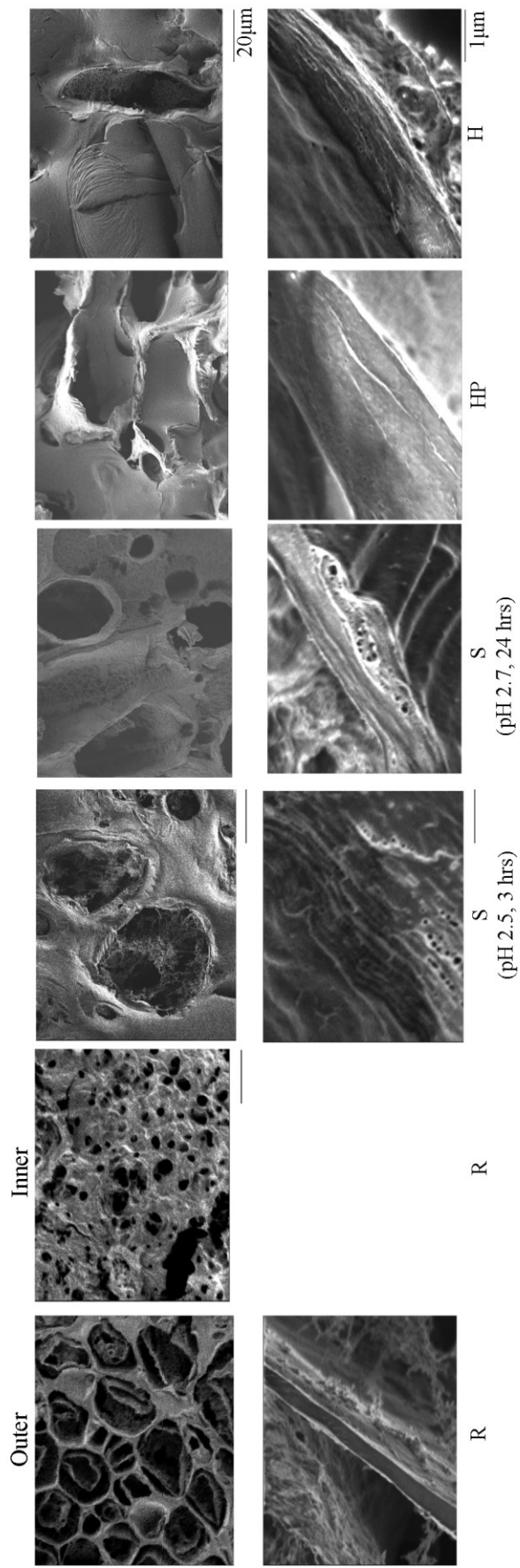
また、pH 2.7 のクエン酸溶液に 24 時間浸漬すると、細胞壁の緩みが見られた。しかし、pH 2.5 に 3 時間浸漬したものより緩みが少なかった。これは外果皮と同様に、クエン酸溶液の pH が低いほど、細胞壁からペクチンがより多く抽出されるためと考えられる。

高圧処理すると細胞壁の緩みはずかにみられた。高圧処理ではペクチンの  $\beta$ -脱離が起きないため、高圧処理により組織が損傷されたことにより、ペクチン分解酵素が活性化し、ペクチンがわずかに分解したかもしれない。

加熱処理すると中果皮は広範囲にわたって、細胞壁が緩んでいた。真空パック中で加熱したときの中果皮の pH が 4.12 であったので、ペクチンの  $\beta$ -脱離は起きない pH であった。そのため、ペクチンが加水分解して細胞壁に緩みが生じたものと思われる。外果皮は中果皮より pH が低かったが、元の細胞壁が強固であるため、緩みにくかったと思われる。



**Fig. I-10.** Changes in cryo-scanning electron micrographs of flavedo during soaking, pressurizing, heating and boiling. R, S, HP, H and B: see Fig. I-6, Fig. I-9.



**Fig. I-11.** Changes in cryo-scanning electron micrographs of albedo during soaking, pressurizing and heating. R, S, HP and H : see Fig. I-6.

## 要 約

異なる pH のクエン酸溶液に外果皮を浸漬すると、pH が低いほど、また浸漬時間が長いほど軟化した。浸漬液に溶出したカルシウム量、および細胞壁のゆるみ具合は、軟化度に比例しており、外果皮に残存したカルシウム量が多いほど組織が硬かった。これは、クエン酸のキレート作用によってペクチンが溶出し、外果皮が軟化したためと思われる。細胞壁のペクチンは、カルシウムの存在下では不溶性となっているが、果皮をクエン酸溶液に浸漬すると、クエン酸カルシウムとなり、そのペクチンが可溶化して浸漬液中に溶出するため、果皮が軟化すると考えられる。

ユズに高圧処理を行うと、わずかに軟化してペクチン量が減少した。高圧処理を行っても  $\beta$ -脱離は起きないので、高圧処理による組織の損傷によりペクチン分解酵素が活性化され、ペクチン量がわずかに減少したのかもしれない。加熱処理を行った場合、加水分解により、ペクチンが分解したと考えられる。ゆでこぼし処理は、直接沸騰水中でゆでたので加水分解して低分子となったペクチンが、ゆで汁中に流出し、加熱処理よりもペクチンが減少したと考えられる。しかし、ゆでこぼし後の煮汁は pH 4 付近で加熱処理が行われたため、 $\beta$ -脱離や加水分解が起こりにくい条件下であった。

マーマレードに加工する場合、クエン酸処理後に各処理を行う。クエン酸処理によって、24%ペクチンが溶出し、更に加熱処理すると 28%、高圧処理すると 36%減少した。加熱処理すると加水分解によって、組成中の WSP の割合が著しく増加したため、ペクチンが低分子に分解したことが伺える。しかし、高圧処理が加熱処理よりペクチン残存量がわずかに少ないのは酵素作用により分解したのかもしれない。マーマレードを作製する場合、第 2 章の結果を踏まえて換算すると、外果皮から溶出したペクチン 0.08%および、中果皮の 0.44%、内果皮の 0.02%、果肉の 0.03%、計 0.77%のペクチンによってゲル化すると考えられる。ゲル化に必要なペクチンは 0.5~1%程度のため<sup>50)</sup>、果実に含まれるペクチンのみでマーマレードを作製できることが示唆された。

## 文 献

- 1) 渕上倫子 (1988), 野菜のペクチンとかたさ (1), *New Food Industry*, **30**, 68-80
- 2) 渕上倫子 (1988), 野菜のペクチンとかたさ (2), *New Food Industry*, **30**, 60-72
- 3) 渕上倫子 (1988), 野菜のペクチンとかたさ (3), *New Food Industry*, **30**, 74-80
- 4) 渕上倫子 (2007), 野菜の加熱とペクチン質, *日調理誌*, **40**, 1-9
- 5) 渕上倫子 (2013), 調理・加工による食品物性の挙動と組織に関する総合的研究, *日調科誌*, **46**, 65-74
- 6) 印南敏 (1982), 食物繊維 Dietary Fiber, 桐山修八編, 第一出版, 東京, pp. 38-46
- 7) 五十嵐脩 (1980), 食品化学, 弘学出版, 神奈川, pp. 22-23
- 8) 松下雪郎 (1968), 食品生化学, 共立出版, 東京
- 9) 川端晶子 (1982), ペクチン, *日調科誌*, **15**, 71-78
- 10) 川端晶子 (1985), ペクチンに関する調理科学的研究-果実ペクチンの化学的性状ならびに物性-, *家政誌*, **36**, 561-576
- 11) 桜井直樹, 山本良一, 加藤陽治 (1991), 植物細胞壁と多糖類, 培風館, 東京, pp. 34-35
- 12) Linskens, H. F., Jackson, J. F. (1996), *Plant Cell Wall Analysis*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, p. 166
- 13) Brett, C., Waldron, K. (1996), *Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls Second Edition*, Great Britain at the University Press, Cambridge, p. 31
- 14) Heri, W., Neukom, H., Deuel, H. (1961), *Helv. Chem. Acta.*, **44**, 1945
- 15) 畑中千歳, 小沢潤二郎 (1968), 酵素によるペクチン酸の分解(第6報), *農化誌*, **42**, 645-650
- 16) Aspinall, G. O., Fanshaw, R.S. (1961), *J. Chem. Soc.*, 4215.
- 17) Walter, R. H. (1991), *The Chemistry and Technology of Pectin*, Academic Press, p. 26
- 18) Smidsrod, O., Haug, A. and Laksen, B. (1965), The Influence of pH on the rate of hydrolysis of acidic polysaccharides, *Acta Chemica Scandinavica*, **20**, 1026-1034
- 19) Albersheim, P., Neukom, H. and Deuel, H. (1960), Splitting of pectic chain molecules in neutral solutions, *Arch. Biochem. Biophys.*, **90**, 46-51
- 20) Neukom, H. and Deuel, H. (1960). Uber den abbau von pektinstoffen bei alkalischer reaktion. *Beiheft Zeitschr. Schweiz. Forstv.* **30**, 223-235

- 21) 岡本賢一, 畑中千歳, 小沢潤二郎 (1964), 4,5-不飽和デガラクチュロン酸のチオバルビツール酸反応, 農学研究, **50**, 61-65
- 22) 小西英子, 淵上倫子, 河上敦子 (1974), 野菜の加熱調理に関する研究 (第1報) ペクチン質のエステル化度とトランスエリミネーションの関係について, 岡山県立短大研究紀要, **18**, 1-4
- 23) 後藤重芳, 河上敦子, 高祖美紀子 (1969), 調理による蔬菜のペクチン質の変化 (第1報) 中性または酸性で蔬菜を調理した時のペクチン質の変化, 家政誌, **20**, 235-238
- 24) 淵上倫子 (1983), ペクチン質の加熱分解に及ぼす pH の影響, 栄食誌, **36**, 294-298
- 25) 淵上倫子 (1983), 野菜の軟化に及ぼす加熱時の pH の影響, 栄食誌, **36**, 219-224
- 26) Fuchigami, M. (1990), Difference between bamboo shoots and vegetables in thermal disintegration of tissues and polysaccharides fractionated by successive extraction. *J. Food Sci.*, **55**, 739-745
- 27) Fuchigami, M. (1987), Relationship between pectic compositions and the softening of the texture of Japanese radish roots during cooking. *J. Food Sci.*, **52**, 1317-1320
- 28) 淵上倫子, 岡本賢一 (1984), 希塩酸および酢酸塩緩衝液による二, 三の野菜のペクチン質の分別抽出方法について, 栄食誌, **37**, 57-64
- 29) 山崎彬 (2002), 超高压処理による食品物性の改質と圧力殺菌の展望, 日調科誌, **35**, 209-216
- 30) 山本和貴 (2005), シリーズ解説: 食品加工における高压利用の新展開 (第1回) 基礎総論: 国内外の食品関連高压研究の進展, 食品と容器, **46**, 614-619
- 31) 山本和貴 (2006), 高圧力と澱粉, 高圧力の科学と技術, **16**, 31-36
- 32) 笹川秋彦 (2007), 食品と高压科学, 高圧力の科学と技術, **17**, 230-237
- 33) 淵上倫子, 寺本あい, 治部祐里 (2008), 圧力移動凍結した食品の物性と微細構造, 高圧力の科学と技術, **18**, 133-138
- 34) 重松亨, 西海理之監修 (2013), 進化する食品高压加工技術—基礎から最新の応用事例まで—, エヌティーエス, 東京, pp. 3-7, 283-288
- 35) 岡崎尚, 重田有仁, 青山康司 (2007), シリーズ解説: 食品加工における高压利用の新展開 (第20回) 静水圧を利用した食品の加工技術 (3), 食品と容器, **48**, 436-440
- 36) 岡崎尚, 重田有仁, 青山康司 (2007), シリーズ解説: 食品加工における高压利用

- の新展開(第21回) 静水圧を利用した食品の加工技術(4), 食品と容器, **48**, 508-516
- 37) Tonello, C. (2012), Book of Abstracts, 7th International Conference on High Pressure Bioscience and Biotechnology, p.85
- 38) Kato, N., Teramoto, A., Fuchigami, M. (1997), Pectic substance degradation and texture of carrots as affected by pressurization. *J. Food Sci.*, **62**, 359-362, 398
- 39) 秋庭隆 (1995), 食材事典, 小学館, 東京, pp. 256-257
- 40) 河野友美 (1991), 果物・種実 新食品辞典, 真珠書院, 東京, pp.306-307
- 41) 日本食品衛生協会 (2005), 食品衛生検査指針 理化学編, 日本食品衛生協会, 東京, pp.164-189
- 42) Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J. K., Rebers, P.A. and Smith, F. (1956), Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.*, **28**, 350-356
- 43) Galumbos, J.T. (1969), The reaction of carbazole with carbohydrate, I. Effect of borate and sulfamate on the carbazole color of sugars, *Anal. Chem.*, **19**, 119-132
- 44) 岡本麻衣子 (2007), 高圧力を利用した3種類のザボンマーマレードに関する研究, 卒業論文, 9
- 45) 岡田つばさ (2007), 高圧力を利用した3種類の柑橘マーマレードに関する研究, 卒業論文, 9
- 46) 三浦洋, 水田昂 (1962),  $\gamma$ 線照射の温州ミカンのペクチン質におよぼす影響について, 園芸誌, **31**, 17-22
- 47) 田村咲江 (2012), 野菜をミクロの眼で見る, 建帛社, 東京, p.95
- 48) Kuwada, H., Jibu, Y., Nakamura K., Tabuchi, M., Teramoto, A., Ishii, K., Kimura, Y., Fuchigami, M. (2013), Changes in Texture, Structure and Pectin of Peach during Pressurization, Heating or Processing of High-pressure-induced and Heat-induced Jam, *Journal of Food Science and Engineering*, **3**, 1-8
- 49) 藤本直子 (2007), 高圧力を利用したリンゴジャムに関する研究, 卒業論文, 7
- 50) 真部孝明 (2001), ペクチン, 幸書房, 東京, pp.94-122

## 第 2 章

### 高圧力を利用したユズマーマレード製造法とその品質評価

#### 緒 言

マーマレードとは、「ジャム類のうち、柑橘類の果実を原料とし、柑橘類の果皮が認められるもの」と、ジャム類の日本農林規格 (JAS) により定義づけられている<sup>1)</sup>。マーマレードやジャムのゲル化は高メトキシルペクチン (HMP) の作用によるものであり、この高メトキシルペクチンは糖と酸の存在下で水素結合型のゲルを形成する。ペクチンのゲル特性はこれまで幅広く研究されている<sup>2)~4)</sup>。糖は主として脱水剤として作用し、酸はペクチンの遊離カルボキシル基の解離を抑えて負電荷を減少させ、これによって電氣的に中和されたペクチンは溶解度が減少して析出し、その際、溶液中の残りのペクチンと強く結合してゲル化すると考えられている<sup>2)~5)</sup>。また、ペクチンのゲル化には糖度 55% 以上、pH 2.7~3.4 の範囲が良いとされている<sup>6)</sup>。

ジャムやマーマレードは本来保存食品のため、糖度が一定以上のものをジャムと定義づけており、昭和 43 年(1968 年)に改正された日本農林規格では可溶性固形分 (糖度) 65% 以上と決められていた<sup>1)</sup>。しかし 1988 年の改正により、可溶性固形分 (糖度) が 40% 以上とされた。これにより、品質の基準は砂糖の量ではなく、フルーツの量となり、人々の健康志向も相まって、現在では市場の半数は低糖度ジャム (糖度 45~55%) が占めている<sup>1)</sup>。ただし糖度が低いため、保存性は劣る。

市販のマーマレードはオレンジ、夏ミカン、グレープフルーツなど様々な果皮を混合して作られている。柑橘類特有の香りは果肉ではなく果皮に多く含まれているにも関わらず、マーマレードに含まれる果皮の総量は少ない<sup>7)</sup>。また、ジャムやマーマレードを製造する場合であっても、苦味抜きの観点から果皮を水につけ、しばらくたったら搾るという工程を浸漬水に苦味を感じなくなるまで行っている<sup>8)</sup>。栄養面においても、柑橘類の果皮はカルシウム、カリウムの含量が高く、ビタミンではアスコルビン酸、 $\beta$ -カロテンを果肉の数倍、 $\alpha$ -トコフェロール、ヘスペリジンを 10 倍程度含有している<sup>9)</sup>。更に、ユズの香気成分である 7 成分 (Linalool、d-Limonene、Thymol、 $\alpha$ -Pinene

$\beta$ -Pinene、 $\beta$ -Mycene、 $\gamma$ -Teripinene)のうち、d-Limoneneが最も多いが、ユズに特徴的な成分である Linalool 及び Thymol は果汁ではなく圧搾残渣の果皮により多く検出されることが判っている。他の成分についても、果皮に多く検出されている<sup>10)</sup>。

また、柑橘類はジュースなどの果汁を製造する際、圧搾の工程で果皮や種子は廃棄されることが多い。例えば、徳島県では香酸柑橘であるスダチ、ユズ、ユコウ果実を原料にした柑橘果汁を生産しており、栽培面積は約 2,500 ha であるが、その過程で排出される搾りかすが年間推定 7,000 t に上っている。これは産業廃棄物になることから適切な処理をしなければならない。しかし、この廃棄物は多量の水分と有機酸を含んでいるため、そのままでは分解が困難であり、処理が大きな問題となっている<sup>11)</sup>。アメリカでは精油やナリンジン、ペクチンなどの成分を抽出することで、オレンジ類の加工廃棄物はほぼ完全利用に近い処理が行われている。しかし日本では、一部で香辛料や漢方薬としての利用、医薬用としてヘスペリジンやナリンジンの抽出、果皮から新しい甘味料を製造する方法の開発などが行われているが、大部分のものは乾燥して家畜の飼料や肥料として利用されているのみである<sup>12)</sup>。

このことから、圧搾残渣を有用に利用するため、果皮が多く含まれるマーマレードを作製することを考案した。また、糖度は現在の主流である低糖度のマーマレードにした。

また、ジャム類は通常加熱により作製するが、高圧力を使用すると、加熱しなくてもジャム類を作製できる<sup>13)-15)</sup>。高圧処理を利用した食品のうち、ジャム類については、1990年明治屋が加圧加工ジャムの特許を取得し<sup>13)</sup>、イチゴ、キウイフルーツ、リンゴジャムを販売した。従来のジャム類は、加熱に伴う化学的な変化によって調理、加工上好ましい一方で、褐変や加熱臭の生成、また栄養素の破壊等、食品の品質が低下する場合がある。加圧法によるジャムの特徴は、原料果実の色・香り・ビタミンCを始めとする熱分解を受けやすい食品成分の損失が少なく、しかも商業的殺菌を達成している点にある<sup>16)</sup>。

特に加熱による香気変化はどの柑橘類も共通して、加熱によって増加する成分、特に 2-methyl-3-furanthiol が原因であり<sup>17)</sup>、ユズのような香酸柑橘においては、ゼリーなどを作製する際、果皮から水蒸気蒸留法で得た香り（ユズオイル）を、加熱後に添加する方法がとられている<sup>18)</sup>。そもそも加熱しなければ、このような手間を省略でき



る。

高圧力を利用してマーマレードを作るためには、まず前処理として果皮を軟化させる必要がある。野菜を pH 2.0 の希塩酸溶液に浸すと、カルシウムが組織から除去されるため高メトキシルペクチンが溶出し、軟化する<sup>19)-21)</sup>。この方法をマーマレード作製に利用し、果皮を軟化させることを試みる。すなわち、pH 2.0~2.7 のクエン酸溶液にユズ果皮を浸漬すると高メトキシルペクチンが溶出するため軟化することを第1章で明らかにした。これに砂糖を添加して高圧処理すると、ペクチンの水素結合が促進されて<sup>22)</sup>ゲル化し、マーマレードができることが予想される。

これまで本研究室において、イチゴ、モモ<sup>23)</sup>を用いて高圧ジャムの作製を検討したが、これらの試料は高圧処理することにより水素結合によるゲル化を惹起するだけのペクチン含量を含まないため、加熱処理したものより粘度が低いジャムとなった。しかし、柑橘類の果皮にはペクチン質が多く、1.84~4.55 %含まれている<sup>24)</sup>。ゲル化に必要なペクチン濃度は1 %程度であるため、果皮からペクチンを溶出させ、それを利用して加熱処理と同程度の硬さのマーマレードを作ることができると思われる。前述の明治屋のジャムには、全てペクチンが添加されている。そこで果実に含まれるペクチンのみでマーマレードを作製することを試みた。

また、マーマレードの重要な成分として、果皮に含まれる苦味成分と香り成分がある。苦味成分はフラボノイド系のナリンギンと、リモノイド系のリモニン、ノミリンである<sup>25)26)</sup>。柑橘類に主として含まれる黄色、または無色の成分であるフラボノイドは、一般には糖と結合した配糖体として存在することが多い。フラボノイドは化学構造の違いによりフラボン、フラボノール、フラバノン、フラバノールに分けられ、水溶液で苦味の強いナリンギンは、フラバノンに含まれる。この苦味は20~50 mg/100 ml以上の時に強く感じられる<sup>25)27) -29)</sup>。またごくわずかに不溶性ナリンギンも存在するが<sup>30)</sup>、ほぼ水溶性であるので、果実を凍結したりミキサーにかけたりすると細胞が破壊されて溶出しやすくなり、一段と苦味が強くなるといわれている。

ナリンギンの苦味抜きの方法としては、水さらしや、食塩水、塩酸浸漬、加熱処理などがある<sup>31)</sup>。夏みかんの外果皮では、水さらし3時間で80%、中果皮と内果皮は60~70%のナリンギンが除去される。また、2%食塩水で30分加熱して1時間水さらし、45~60分加熱でも苦味が除去される<sup>32)</sup>。ユズの果皮(外果皮と中果皮)は、18mg%

のナリンギンが水さらしを2時間行うと14mg%に減少、15分加熱で4mg%に減少する報告がある。しかし、ナリンギンは少量であれば、むしろ柑橘類特有の苦味が効いて風味の良い優秀な製品になること、水さらしや加熱処理などを行うことで果実本来の風味が抜ける可能性があること<sup>33)</sup>から、苦味抜きは行わなかった。

リモニンは少量でも苦く、後味に残る不快な苦さがある。果汁を搾汁後、数時間で苦味が発生するため、苦味が強くなるが、高压殺菌処理をすることによってリモニンの生成が抑制されることが報告されている<sup>34)</sup>。果汁の場合の保存条件は、5℃より30℃、好氣的より嫌氣的環境下の方がリモニンの増加が顕著である<sup>35)</sup>。苦味を抜くためには果皮を軟化させて水さらしすることでペクチンを可溶化させ、苦味物質の溶出を容易にでき、軟化によりリモニンの苦味がより効果的に溶出される<sup>25)</sup>。しかし、これもナリンギンと同様の理由から苦味抜きは行わなかった。

以上のことより、高压処理と加熱処理によるマーマレードの物性に大きな違いがないならば、加熱処理より高压処理のほうが、苦味が少なく生の風味を保持する爽やかなマーマレードを作製できると期待される。

第1章において、加熱しないで外果皮を軟化する方法について検討し、pH 2.0~2.7のクエン酸溶液に浸漬することで外果皮が軟化することを明らかにした。第2章では、ユズマーマレードを高压処理、加熱処理により作製し、その品質やナリンギン、リモニン等の苦味物質の比較を行った。また、0.5%、0.77%、1%ペクチン溶液を最終50%糖度、pH 2.7とし、高压処理、加熱処理によりペクチンゼリーを作製し、ユズマーマレードとレオロジーの比較を行った。

## 実験方法

### 1. 実験材料

市販のユズ (*Citrus junos Tanaka*) を用いた。

### 2. 果汁およびマーマレードの糖度、pHの測定

果汁の糖度は、第1章と同様の方法で測定した。マーマレードの糖度は、DIGITAL REFRACTOMETER (PR-200、アタゴ製) (測定範囲 28~62%) で測定した。

### 3. マーマレード、ペクチンゼリーの作製方法

#### 1) 高压法、加熱法によるマーマレード

ユズを水洗いし、果皮を剥いて外果皮を中果皮より削ぎ取り、外果皮は約 3 mm 幅、官能評価用、破断強度解析用は 1 mm にスライスした (a)。果肉と中果皮、内果皮は種を除いて適当な大きさに刻んで pH 2.7 のクエン酸溶液 (ユズ重量の 2~3 倍・適度なとろみがつく程度) を加えた後、エクセルオートホモジナイザーで磨砕した (b)。

(官能評価用はミキサーを使用した) (a) と (b) を 1/2 量ずつ混合し、2 つの試料に各々全体が pH 2.7 になるようにクエン酸粉末を加えた。これらを 35°C のインキュベーターに 24 時間放置してペクチンを抽出した。試料にそれぞれ糖度 50 % となるようにグラニュー糖を加えた後、真空包装し、第 1 章と同様の方法で、500 MPa 30 分高压処理、沸騰水中で 10 分加熱処理を行った。各々、高压法、加熱法と称す。

#### 2) 市販のユズマーマレード

比較のために、市販のユズマーマレード 2 種類を用いた (Fig. II-1)。1 種目の材料はユズ、グラニュー糖であった。これを市販 1 (M1) とした。もう一方の材料は、はちみつ、砂糖、ユズ (果皮、果汁)、酸味料 (クエン酸)、増粘剤 (ペクチン) であった。これを市販 2 (M2) とした。

#### 3) 高压法、加熱法によるペクチンゼリー

最終 0.5%、0.77%、1%ペクチン濃度、最終 50%グラニュー糖濃度、pH 2.7 の試料 (ペクチンゼリー) を作製した。すなわち、0.5%ペクチンの場合は 0.1 M クエン酸緩衝液 (pH 2.7) 49.5g、グラニュー糖 50g、ペクチン 0.5g、0.77%ペクチンの場合はクエン酸緩衝液 49.23g、グラニュー糖 50g、ペクチン 0.77g、1%ペクチンの場合はクエン酸緩衝液 49g、グラニュー糖 50g、ペクチン 1g 混合して全量を 100g にした。ビーカーにクエン酸緩衝液を入れ、スターラーで攪拌しながら 1 時間かけてペクチンを振り入れた。そのまま攪拌しながら 1 時間放置し、ペクチンを膨潤させた。グラニュー糖を加えて溶かした後、2 等分して真空包装をした。一方は 500 MPa で 30 分間高压処理、一方は 100°C で 10 分間加熱処理を行った。

### 4. 外観の写真撮影

高圧法および加熱法で調製したマーマレード（直径 3.0 cm のシャーレに入れた）の外観を、第 1 章と同様デジタルカメラで撮影した。

## 5. L 値、a 値、b 値の測定方法

ユズの外果皮とマーマレードの L 値、a 値、b 値を第 1 章と同様の方法で測定した。外果皮は生、クエン酸処理（pH 2.7 のクエン酸溶液に 24 時間浸漬）、高圧処理、加熱処理したものを用いた。また、高圧法および加熱法で調製したマーマレードの外果皮も同様に測定した。マーマレードの外果皮を除いたゾル/ゲル状の部分（本文中ではゼリー部分と表記する）は、直径 3.0 cm のシャーレに入れて 30Φ 投光レンズを使用して測定した。

## 6. 破断強度解析方法

第 1 章と同様の方法で行った。ただし、マーマレードの外果皮が 1 mm 幅の場合は、カッター型（幅 0.3 mm）のプランジャーを用いてサンプルごとにノギス（CD-S15、ミットヨ製）を用いて幅を測定し、接触面面積を求めた。圧縮速度 0.5 mm/秒で 50 % まで圧縮した時の応力-歪曲線を求め、破断強度解析を行った。

## 7. 定常流粘性、チクソトロピー性、動的粘弾性の測定

ユズマーマレードの外果皮を除いたゼリー部分の物性を動的粘弾性測定装置（Rheosol-G3000、ユービーエム製）を用いて測定した。25℃で治具にコーンプレートを用い、定常流粘性、チクソトロピー性、動的粘弾性を測定した。

## 8. ナリンギンの定量方法

生、および高圧処理、加熱処理したユズ、およびマーマレード中のナリンギン量を定量した。試料を磨砕して沸騰水中で加熱抽出することで得られる全ナリンギン量（可溶性と不溶性（結合型））、完全磨砕法による可溶性ナリンギン量は実際の食味と一致せず、短時間で水抽出した、非常に溶出しやすい状態のナリンギン量と一致するという報告がある<sup>37)38)</sup>。これは、破砕によって組織の損傷するために溶出したナリンギンが、食べた時口の中で溶出するナリンギン量が関係している。また、局所的に高

濃度になっている所が当たると苦く感じるが、マーマレードをほとんど噛まずに食べるため、ナリンギン量の多少ではなく、溶出しやすい状態のナリンギン量と一致すると考えられる。そのため本報では、この溶出型ナリンギンを測定することとした。

#### 1) Davis 変法を用いたナリンギンの定量方法

高圧処理、加熱処理によるナリンギン量の差の有無をみるために、操作上簡便である Davis 変法を用いてナリンギンの測定を行った<sup>35)-37)</sup>。すなわち、ユズの外果皮、中果皮、内果皮、果肉より 2 g を試料として採取し、細かく刻み、それぞれ高圧処理、加熱処理を行った。上記試料に蒸留水 10 g を加え、3 分間浸漬した後、ガラスフィルター (3G2) でろ過した。この抽出液 0.5 ml にジエチレングリコール 5 ml を加えタッチミキサーで攪拌し、1N NaOH 0.5 ml を加え更に攪拌し、混液を 30 °C の低温恒温 (LTI-600SD、東京理化機械製) 中に 30 分静置した後、420 nm での吸光度を測定した。

0.1 mg/ml ナリンギン (SIGMA 製) を標準液として用いた。

#### 2) HPLC を用いたナリンギンの定量方法

高圧法、加熱法で調製したマーマレード、および市販マーマレードについて、皮とゼリー部分に分け、それぞれ 2 g ずつ試料として採取した。Davis 変法と同様、上記試料に蒸留水 10 g を加え、3 分間浸漬した後、ガラスフィルター (3G2) でろ過し、更にミリポアフィルター (0.45 μm) でろ過した。

この抽出液について、Mono spin (GL サイエンス製) を用いて固相抽出を行った。すなわち、アセトニトリル、超純水 300 μl を通液し、5,600 rpm で 30 秒遠心した。これを 2 回行った。抽出液を 200 μl ずつ計 1 ml 通液して 5,600 rpm で 2 分間ずつ遠心した。300 μl の超純水で洗浄して廃液とし、最後にアセトニトリル 200 μl で溶出して高速液体クロマトグラフィー (HPLC、L-7420、日立製) の分析試料とした。カラムは Inert Sustain® C18/C8 (GL サイエンス製)、移動相溶媒はアセトニトリル : 0.2% リン酸水溶液 (1 : 1) を用い、検出波長 283 nm、流速 1 ml/分、流量 20 μl として測定を行った<sup>35)</sup>。

### 9. リモニンの定量方法

高圧処理、加熱処理を行ったマーマレード、および市販のマーマレードについて、皮とゼリー部分に分け、それぞれ 2 g ずつ試料として採取した上記試料に蒸留水 5 g

を加え、エクセルオートホモジナイザーで 7,000 rpm で 5 分間混合した後、アセトニトリル 5 g を加えて混和して 3 分間混和した。グラスフィルター (3G2) でろ過し、更にミリポアフィルター (0.45  $\mu\text{m}$ ) でろ過した。

この抽出液について、ナリンギンと同様の方法を用いて固相抽出を行い、HPLC の分析試料を得た。HPLC の分析条件は、カラムはナリンギンと同じものを用いた。移動相溶媒は超純水 : メタノール : アセトニトリル (49 : 41 : 10)、検出波長 210 nm、流速 0.7 ml/分、流量 20  $\mu\text{l}$  として測定を行った<sup>39)-41)</sup>。測定結果について、Stat View software (HULINKS 製) の t-検定を用いて統計解析を行った。

## 10. ペクチン質の分別抽出<sup>42)</sup>、定量方法

第 1 章と同様の方法を用いて測定した。

## 11. 官能評価

マーマレード A (糖度 50% 高圧処理)、B (糖度 50% 加熱処理) について、Table II-1 の官能評価表を用い官能評価を行った。パネラーは本学の学生と教員 27 名で、色、透明感、果実の香り、ジャムの硬さ、硬さの好み、皮の硬さ、甘味、甘味の好み、酸味、酸味の好み、苦味、苦味の好み、舌触り、総合評価の 14 項目について 5 点評価法で評価を行った。Stat View software (HULINKS 製) を用いて、各項目間での有意差検定、および A と B 間における t 検定 (対応なし) を行った。

Table II-1. A questionnaire for sensory evaluation of marmalade.

月 日 学籍番号

マーマレードについてどのように感じるかを各項目ごとに番号を○で囲んでください。

**A (High-pressure-induced marmalade)**

●色	悪い	1	2	3	4	5	良い
●透明感	不透明	1	2	3	4	5	透明
●生の果実の香り	弱い	1	2	3	4	5	強い
●舌ざわり	ざらざら	1	2	3	4	5	なめらか
●マーマレードの硬さ	軟らかい	1	2	3	4	5	硬い
マーマレードの硬さの好み	嫌い	1	2	3	4	5	好き
●皮の硬さ	軟らかい	1	2	3	4	5	硬い
●甘味	弱い	1	2	3	4	5	強い
甘味の好み	嫌い	1	2	3	4	5	好き
●酸味	弱い	1	2	3	4	5	強い
酸味の好み	嫌い	1	2	3	4	5	好き
●苦味	弱い	1	2	3	4	5	強い
苦味の好み	嫌い	1	2	3	4	5	好き
◎総合評価	悪い	1	2	3	4	5	良い

**B (Heat-induced marmalade)**

●色	悪い	1	2	3	4	5	良い
●透明感	不透明	1	2	3	4	5	透明
●生の果実の香り	弱い	1	2	3	4	5	強い
●舌ざわり	ざらざら	1	2	3	4	5	なめらか
●マーマレードの硬さ	軟らかい	1	2	3	4	5	硬い
マーマレードの硬さの好み	嫌い	1	2	3	4	5	好き
●皮の硬さ	軟らかい	1	2	3	4	5	硬い
●甘味	弱い	1	2	3	4	5	強い
甘味の好み	嫌い	1	2	3	4	5	好き
●酸味	弱い	1	2	3	4	5	強い
酸味の好み	嫌い	1	2	3	4	5	好き
●苦味	弱い	1	2	3	4	5	強い
苦味の好み	嫌い	1	2	3	4	5	好き
◎総合評価	悪い	1	2	3	4	5	良い

感想などあればお書きください。

( )

ご協力ありがとうございました。 測上研究室

## 結果および考察

### 1. 果汁、マーマレード、ペクチン溶液の糖度、pH

ユズ果汁の pH、糖度とマーマレードの作製条件、マーマレード、ペクチン溶液の最終糖度と pH の測定結果の平均値を Table II-2 に示した。

ユズの果汁の糖度は 6.60%、pH は 2.95 であった。高圧マーマレードは最終 pH が 2.90、最終糖度は 50.83%、加熱マーマレードは、最終 pH が 2.90、最終糖度は 51.37% であった。市販 1 のマーマレードは最終 pH が 2.84、最終糖度は 53.06%、市販 2 のマーマレードは最終 pH が 2.67、最終糖度は 65.70% であった。作製したマーマレードは市販 1 に近く、マーマレード間で pH と糖度に大差はなかった。

ペクチン溶液より作製したゼリーの最終 pH は 2.75~2.88、最終糖度が 52.83~54.43%であり、処理方法やペクチン濃度による差はなかった。

**Table II-2.** The condition for processing marmalade.

Table II-2-1. The weight percent of each part of *yuzu*.

Parts of <i>yuzu</i>	Weight (%)	
	Mean	± S.D.
Flavedo	30.35	± 6.51
Albedo	14.99	± 4.47
Segment walls	23.01	± 8.68
Juice sacs <sup>a</sup>	22.46	± 7.62
Seeds and Calyx	9.19	± 0.98

<sup>a</sup> Sugar content was 6.60 ± 0.57%. The pH value was 2.95 ± 0.19.

Table II-2-2. Final sugar content and final pH value of four kinds of marmalade.

Kinds of marmalade	Final sugar content (%)		Final pH	
	Mean	± S.D.	Mean	± S.D.
High pressure-induced	50.83	± 1.92	2.90	± 0.07
Heat-induced	51.37	± 0.71	2.90	± 0.08
Marketed 1	53.06	± 1.62	2.84	± 0.04
Marketed 2	65.70	± 0.28	2.67	±

Table II-2-3. Final pectin and sugar contents and pH value of high pressure-induced or heat-induced pectin jelly.

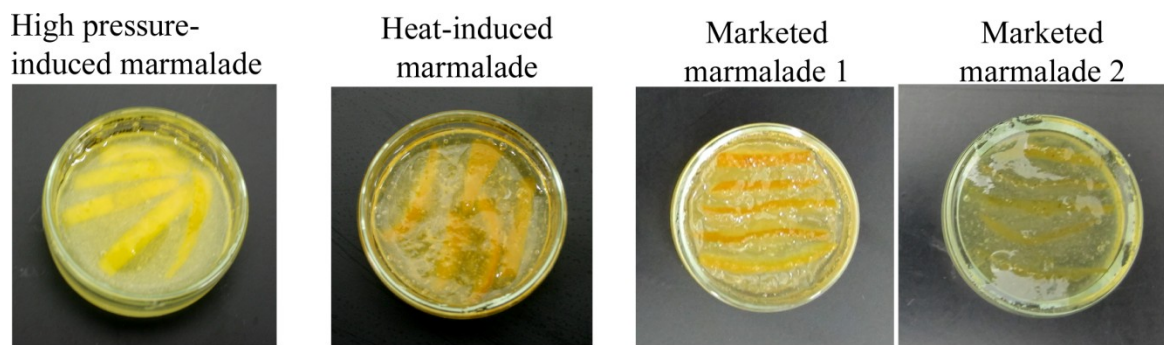
Final pectin content(%)	Methods of processing pectin jelly	Final sugar content (%)		Final pH	
		Mean	± S.D.	Mean	± S.D.
0.50	High pressure-induced	54.10	± 0.00	2.81	±
	Heat-induced	54.43	± 0.06	2.79	±
0.77	High pressure-induced	53.20	± 0.17	2.87	±
	Heat-induced	53.60	± 0.00	2.88	±
1.00	High pressure-induced	52.83	± 0.12	2.76	±
	Heat-induced	53.60	± 0.00	2.75	±



## 2. マーマレードの外観

作製したマーマレード、および市販マーマレードの写真を Fig. II-1 に示した。高圧法のマーマレードでは加熱法に比べ、気泡が入り白く濁り、加熱法では全て透明感があった。高圧法が、加熱法より生に近い色をしており、若干赤味が抑えられていた。市販 1 のマーマレードは加熱法に近い外観であった。市販 2 のマーマレードは更に透明感があった。はちみつが添加されているためと思われる。

Fig. II-1. Visual appearance of four kinds of marmalade.

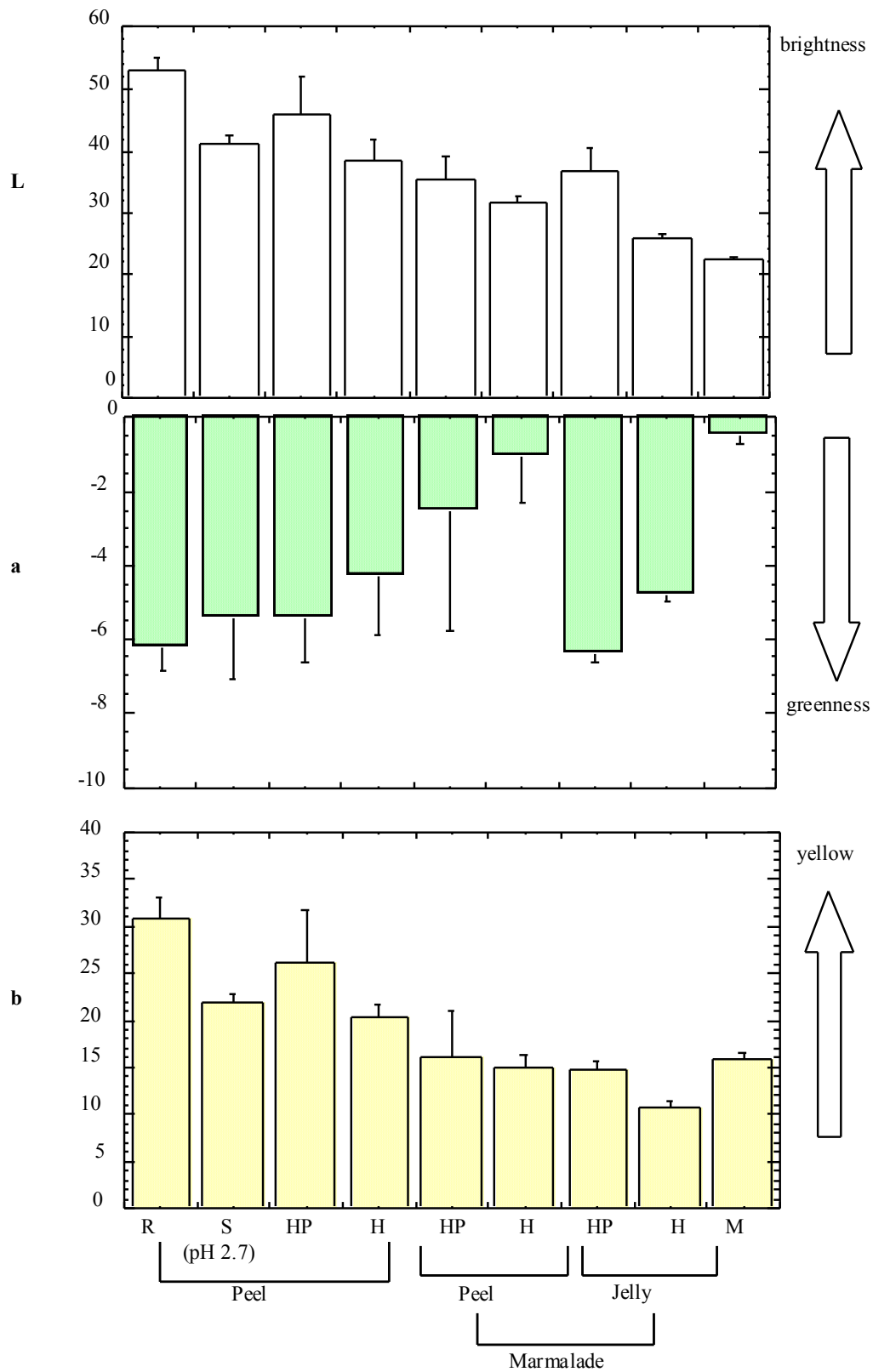


## 3. 各種処理したユズの外果皮およびマーマレードの外果皮、ゼリー部分の L 値、a 値、b 値

高圧処理と加熱処理した外果皮を比較すると、L 値、a 値、b 値全て高圧処理が生に近い値を示していた。

同じユズから作製したマーマレード中の外果皮を比較すると、L 値、a 値は高圧法が生に近い値を示した。b 値のみが高圧法が低かった。ゼリー部分においても、加熱法より高圧法が生に近い値を示していた。b 値が小さいことは黄色度が低いことを表すが、マーマレードの外観写真 (Fig. II-1) を見ると、加熱法が高圧法よりも透明感があり、オレンジ色で、高圧法が黄色であった。加熱法が高圧法より L 値が小さく、a 値と b 値が大きかったため、透明感がありオレンジ系の色に見えたと思われる。

また、市販ジャムのゼリー部分は L 値が小さく、a 値がやや大きい値を示した。市販のジャムは本研究で使用したユズから作製されたものではないため、このような値になったものと思われるが、生の果実の色は保っておらず、加熱によって色が退色する傾向にあったと言える。



**Fig. II-2.** *L*-, *a*- and *b*-values of raw, soaked, pressurized or heated peel and (peel and jelly) high pressure-induced, heat-induced and marketed marmalade.

R: raw. S: soaked in citric acid at pH 2.7 for 24 hrs.

HP: vacuum packed then pressurized at 500 MPa for 30 min.

H: vacuum packed then heated in boiling water for 10 min. M: Marketed marmalade.

#### 4. 各種処理したユズの外果皮および、高圧法、加熱法で調製したマーマレードの破断応力・破断歪率

Fig. II-3 にユズの外果皮の応力-歪曲線を示した。生のユズの曲線の立ち上がり角度が小さいため、噛み始めは柔らかい。厚さの 55% 圧縮したとき破断した。高圧処理すると、生と同じ立ち上がり角度であるが、破断点は低く、軟化していた。pH 2.7 のクエン酸溶液に 24 時間浸漬すると、高圧処理より噛み始めも噛み切るときの硬さ（破断応力）も減少し、一層柔らかくなった。高圧マーマレードは立ち上がりが更に緩やかになったが、破断応力、破断歪率とも生より大となった。加熱処理すると、立ち上がり角度が更に緩やかとなり、破断応力が低下し軟化した。

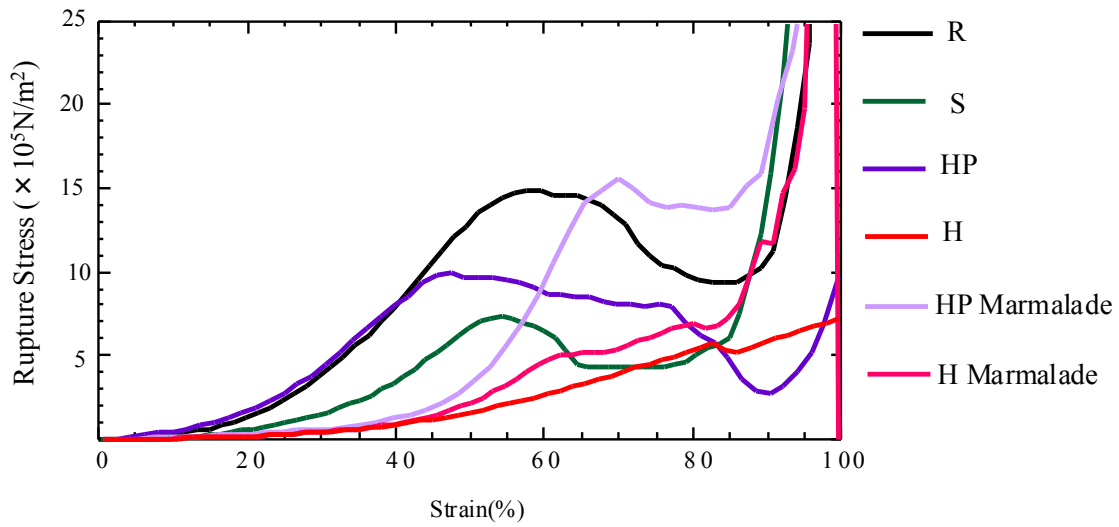
ユズの外果皮を各種処理したときの破断応力と破断歪率の平均値を Fig. II-4 に示した。クエン酸処理した外果皮の破断応力は、生と比べると軟化した。クエン酸処理により、組織内のカルシウムが溶出し、それに伴い、高メトキシルペクチンが溶出して軟化したものと考えられる。

外果皮を高圧処理することにより、破断応力が減少した。高圧処理ではペクチンの  $\beta$ -脱離が起きないため、この軟化は高圧処理による組織の損傷によると考えられる。

各種処理をした外果皮の中で、加熱処理が最も低い破断応力を示した。第 1 章でユズから抽出したペクチンを加熱し、チオバルビツール反応を試したが、赤く発色しなかったため、ペクチンは  $\beta$ -脱離していないことがわかった。そのため、加熱による軟化は加水分解によるものと思われる。

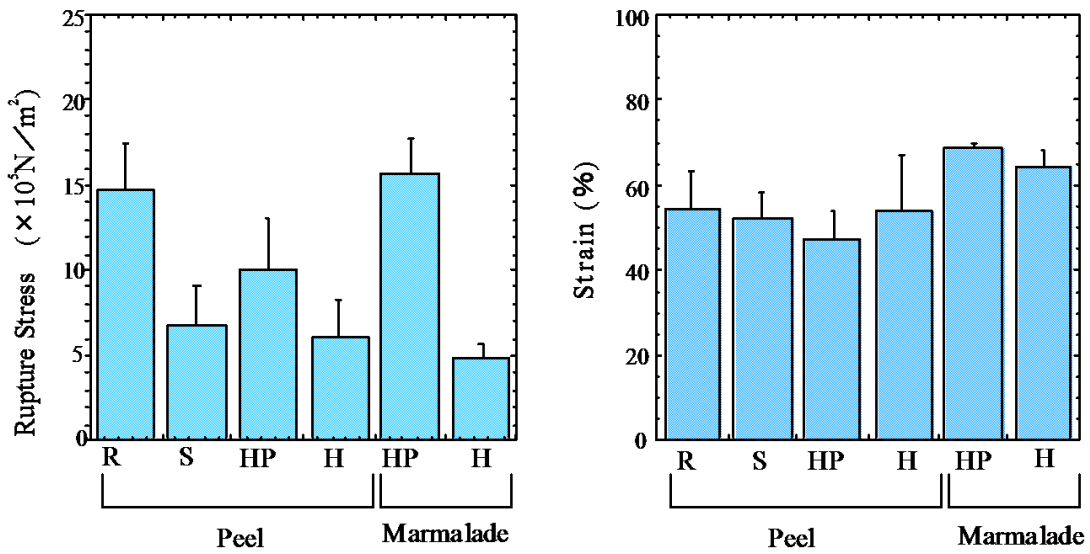
マーマレード中の外果皮は高圧法が加熱法より高い破断応力であった。これは高圧処理ではペクチンの  $\beta$ -脱離が起らず、またマーマレードにする際に加えたグラニュー糖によって外果皮が脱水し硬くなったためと考えられる。加熱マーマレード中の外果皮の破断応力が小さいのは、pH 2.7 で加熱したため、ペクチンが加水分解により分解したためと思われる。

破断歪率については、生の外果皮と各処理をした外果皮では大きな差はみられなかったが、マーマレードにすると若干高くなった。



**Fig. II-3.** Stress-strain curves of *yuzu* peel (flavedo).

R, S, HP, and H: see Fig. II-2.



**Fig. II-4.** Changes in rupture stress and strain of *yuzu* peel (flavedo) during soaking in citric acid, pressurizing at 500 MPa for 30 min or heating for 10 min and high-pressure induced or heat-induced marmalade. (3 mm width)

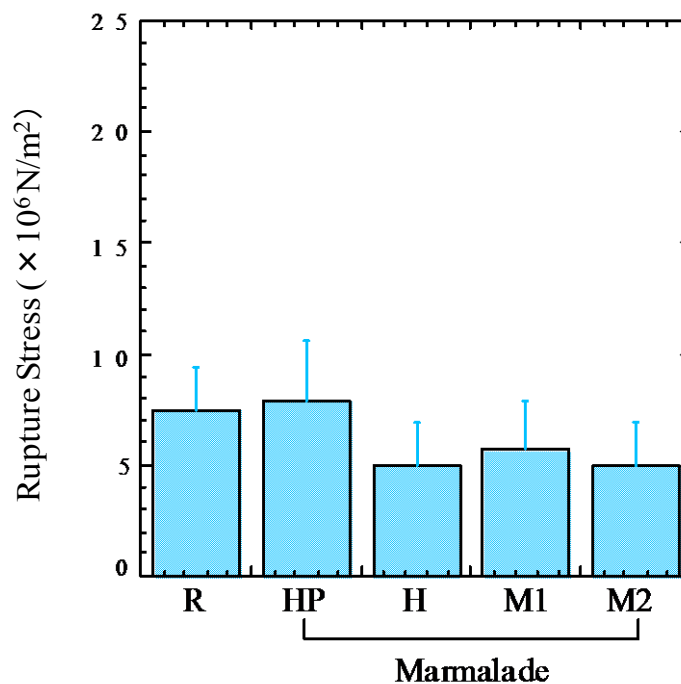
R, S, HP, and H : see Fig. II-2.

## 5. 高圧、加熱法によるマーマレードおよび市販マーマレードの果皮（1 mm 幅）の破断応力

市販のマーマレードは 3 mm 以下の幅しかないため、前述の条件では破断強度解析ができない。そこで、市販マーマレードと同様 1 mm 幅にスライスした外果皮をマーマレードにしたときの 50% 圧縮時の破断強度を Fig. II-5 に示した。

生と比較すると、Fig. II-4 と同様、加熱法によるものは破断応力がやや低下し、高圧処理を行ったものは生と同程度の硬さであった。市販のマーマレードはどちらも高圧法より柔らかく、加熱法よりやや硬い値であった。しかし、それぞれ破断応力に大きな差はなかった。

Fig. II-4~5 より、高圧マーマレードは、クエン酸浸漬によって軟化するものの、その後のグラニュー糖添加で生と同程度まで硬化するが、外果皮を薄く切断することで加熱法や市販マーマレードと差がない噛みごたえにできることが判った。



**Fig. II-5.** Rupture stress of *yuzu* peel (1 mm width) in marmalade.

R, HP, H and M : see Fig. II-2.

Peel was compressed stopping at 50% of thickness.

## 6. マーマレード（ゼリー部分）中のペクチン質量

前章で定量したペクチンより計算し、作製したマーマレードのゼリー部分 100 g 中のペクチン量を Table II-3 に示した。計算上、約 0.77 % のペクチンをマーマレードのゼリー部分に含んでいた。他の柑橘類のブンタン、日向夏、グレープフルーツ、イヨカン、キンカン、ミカンなどのマーマレードのペクチン量は 0.143 % ~ 2.094 % であり、ユズマーマレードはペクチンが多い部類に属する<sup>43)44)</sup>。

**Table II-3.** The amount of pectin in fresh yuzu and yuzu marmalade.

	1/2 fruit (g)		Jelly 100 g	
	Weight (g)	Amount of pectin (g)	Weight (g)	Amount of pectin (g)
Flavedo	16.09 ± 3.45	peel *(0.32 ± 0.13)	12.97 ± 1.17	*(0.25 ± 0.02)
		jelly 0.10 ± 0.27		0.08 ± 0.01
Albedo	7.95 ± 2.37	0.55 ± 0.19	6.36 ± 0.95	0.44 ± 0.07
Segment walls	12.20 ± 4.60	0.29 ± 0.15	9.56 ± 2.10	0.22 ± 0.05
Juice sacs	11.91 ± 4.04	0.04 ± 0.01	9.40 ± 1.68	0.03 ± 0.01
Citric acid solution	22.73 ± 2.92	jelly	18.67 ± 3.14	
Citric acid powder	1.13 ± 0.13		0.93 ± 0.18	
Sugar	52.30 ± 10.69		42.11 ± 0.71	
Total	124.32 ± 26.02	0.97 ± 0.28	100.00 ± 0.00	0.77 ± 0.07

\* contain none of amount of pectin.

## 7. ペクチンゼリーの定常流粘性、動的粘弾性、チクソトロピー性

0.5%、0.77%、0.1% のペクチン溶液（pH 2.7、50% グラニュー糖含有）を高圧処理、加熱処理してペクチンゼリーを作製し、レオロジーを測定した結果を、Fig. II-6~7 に示した。

### 1) 定常流粘性

定常流粘性は、ずり速度（回転数）を増したときの粘性率（流れにくさ）を示している。

1% ペクチン溶液が最も硬く、濃度が低くなるに従って軟らかくなった。同じ濃度で比較すると、高圧処理がやや硬い傾向を示した。

### 2) 動的粘弾性

粘弾性体に振動を与えて、歪みや応力を時間とともに周期的（正弦的）に変化させた

場合に見られる粘弾性挙動を動的粘弾性といい、その挙動を測定する方法を動的法という。 $\eta'$ は動的粘性率を示している。貯蔵粘弾性  $G'$ は弾性的要素を示し、損失弾性率  $G''$ は粘性的要素を示している。損失正接  $\tan-\delta$  は  $G''\div G'$ で求められる。すなわち、 $\tan-\delta$ の値が大きいと粘性的で、小さいと弾性的である。

$G'$ と  $G''$ については処理方法によって一定の傾向は見られなかった。中でも、 $G'$ と  $G''$ 共に 1%ペクチン溶液を高圧処理したものが最も高値を示し、0.5%ペクチン溶液を加熱処理したものが低値であった。

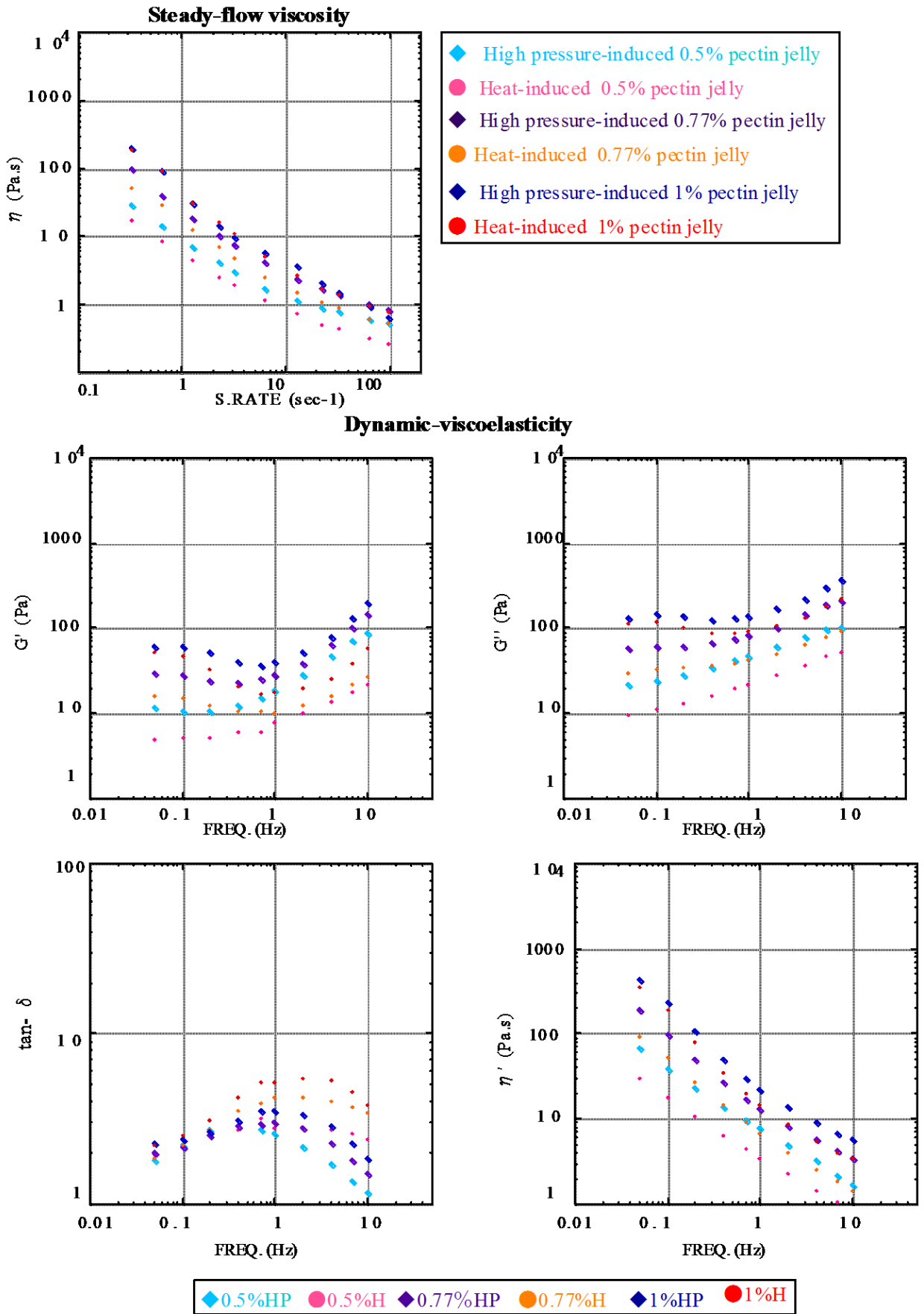
$\tan-\delta$ についてはいずれの処理方法でも 1 以上であり、すべて弾性より粘性的な性質が強いことがわかった。

以上のことより、全ての処理方法を比較すると、1%ペクチン溶液の粘性が高い傾向がみられた。

### 3) チクソトロピー性

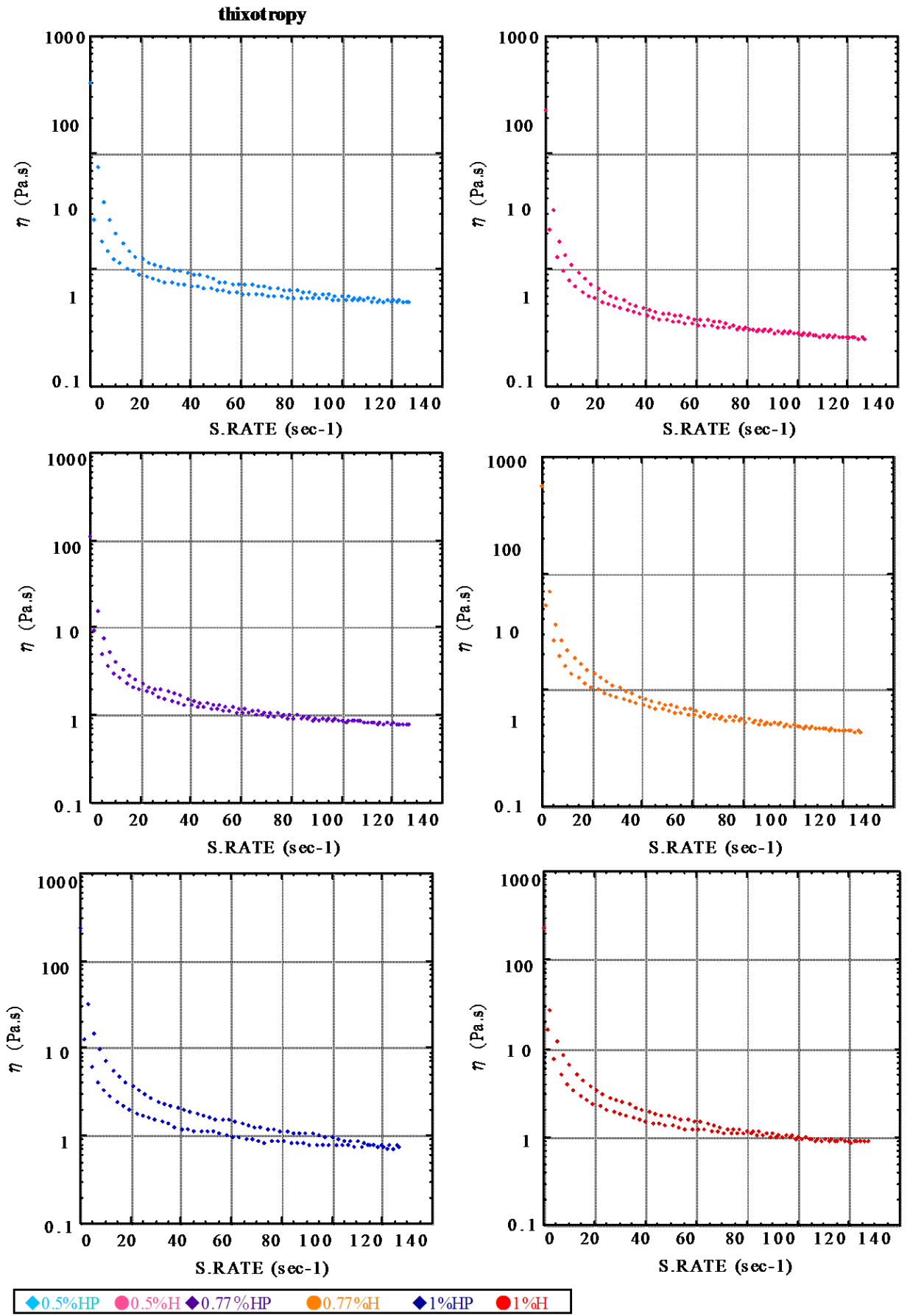
トマトケチャップやマヨネーズは、瓶に長く静置すると瓶を傾けても流れにくくなるが、瓶を激しく動かして傾けると容易に流れる。また長く静置すると構造の回復が見られ、元の流れにくい状態に戻る。このような現象をチクソトロピー (thixotropy) といい、振とう・静置による等温可逆的なゾル - ゲルの変換をいう。

全ての処理方法についてチクソトロピー性が見られた。処理方法によりチクソトロピー性の大きな違いは見られなかったが、高圧処理の方がより構造回復がしにくいようであった。



**Fig. II-6.** Steady-flow viscosity and dynamic-viscoelasticity of high pressure-induced or heat-induced jelly with 0.5%, 0.77% and 1% pectin.





**Fig. II-7.** Thixotropy of high pressure-induced or heat-induced jelly with 0.5%, 0.77% and 1% pectin. Symbols: see Fig. II-6.

## 7. マーマレードのゼリー部分の定常流粘性、チクソトロピー性、動的粘弾性

Table II-3 より、計算上は 0.77%のペクチンを含んでいたが、Fig. II-6 の結果より、1%ペクチン溶液で作ったゼリーが最も作製したマーマレードに近いレオロジー特性を示すと思われた。そこで、1%ペクチンゼリー、作製したマーマレードおよび市販のマーマレードのレオロジーを比較し、Fig. II-8、9 に示した。

### 1) 定常流粘性

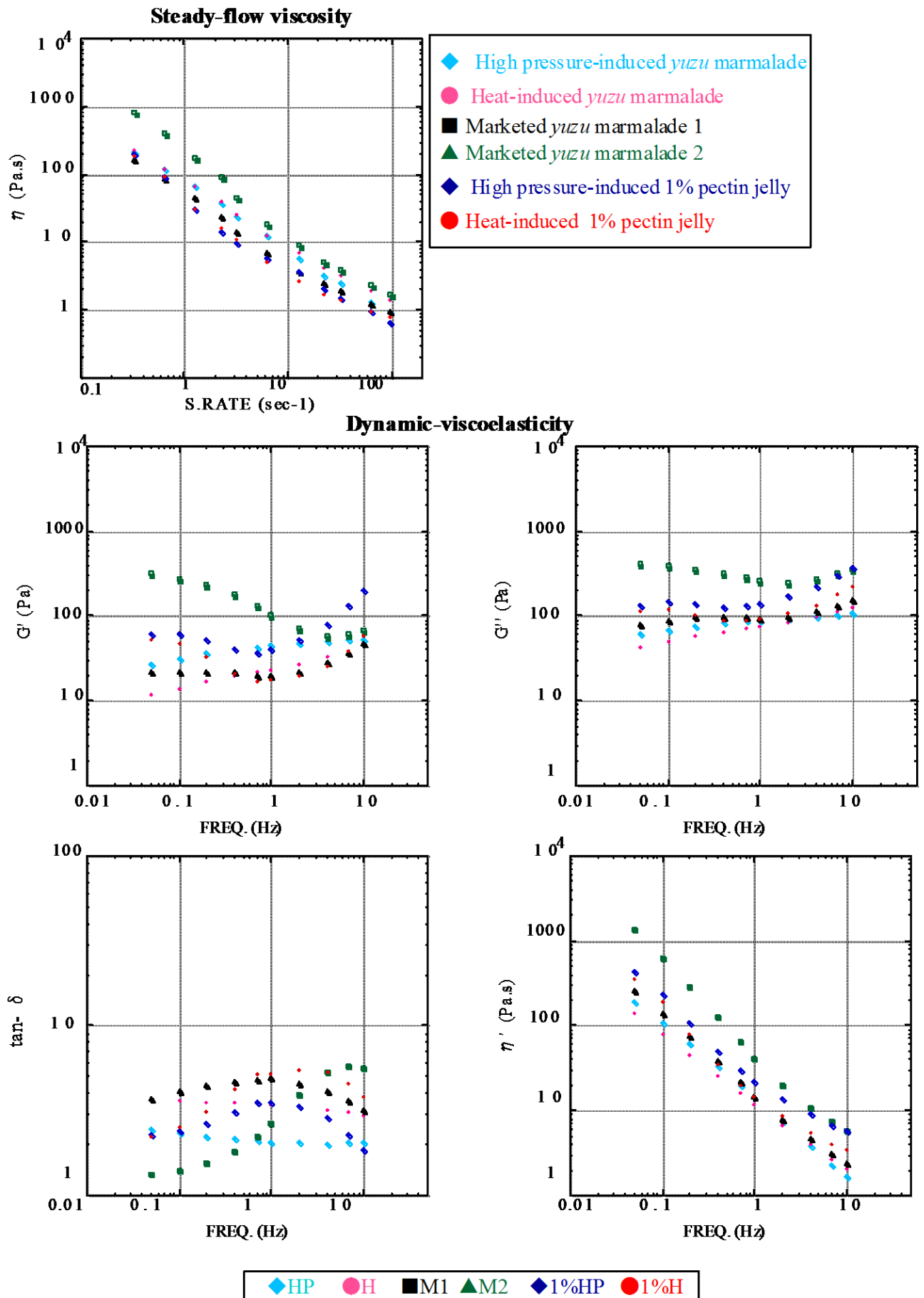
処理方法の異なるすべてのマーマレードにおいて、ずり速度が上がるに従って粘度が低下した。市販マーマレード 1 はやや粘度低下が緩やかであり、市販マーマレード 2 が最も硬かった。市販マーマレード 2 はペクチンが添加されていること、糖度が高いことから硬いマーマレードであったためだと考えられる。作製したマーマレードは 1%ペクチンゼリー、市販マーマレード 1 との間に大差は見られなかった。

### 2) 動的粘弾性

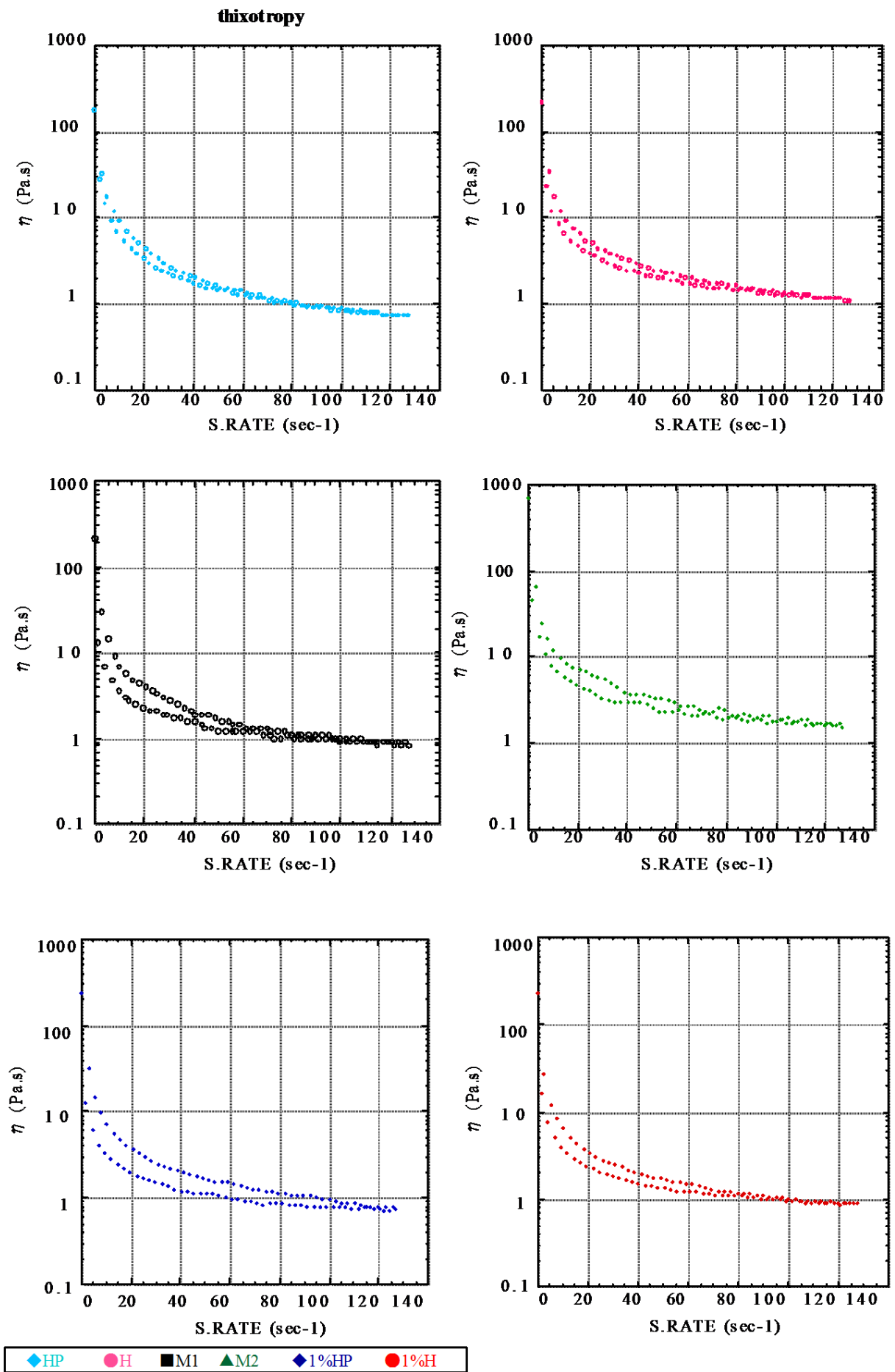
$\eta'$ についてはどの処理方法を用いてもずり速度が上がるに従って動的粘性率は低下した。どの処理方法のものも大きな違いは見られなかった。ただし市販 2 については、ペクチンの添加や糖度が高いことから他と異なる傾向であった。 $G'$ と  $G''$ については処理方法によって一定の傾向は見られなかった。中でも、 $G'$ と  $G''$ 共に市販マーマレード 2 が最も高値を示し、 $G'$ は市販マーマレード 1、 $G''$ は高圧処理マーマレード、市販マーマレード 1 が低値であった。ペクチンゼリーとマーマレードは、 $G'$ の振動数が高くなると異なる傾向を示した。 $\tan-\delta$ についてはいずれの処理方法でも 1 以上であり、すべて弾性より粘性的な性質が強いことがわかった。

### 3) チクソトロピー性

全ての処理方法についてチクソトロピー性が見られた。その中で、高圧処理が最も回復が良く、次いで加熱処理したものであった。しかし、処理方法によるチクソトロピー性の大きな違いは見られなかったが、1%ペクチンゼリー、市販品の方が構造回復がしにくいようであった。以上のことより、全ての処理方法を比較すると、市販マーマレード 2 の粘性が明らかに高く、次いで加熱マーマレードで粘性が高くなる傾向がみられた。市販 2 ははちみつやペクチンが添加されているために粘性が高かったと思われる。作製したマーマレードに含まれるペクチン濃度は 1%程度であり、ユズとグラニュー糖のみで作った市販 1 と同程度で、マーマレードに適した硬さであると思われる。



**Fig. II-8.** Steady-flow viscosity and dynamic-viscoelasticity of high pressure-induced or heat-induced *yuzu* marmalade and high pressure-induced or heat-induced 1% pectin jelly.

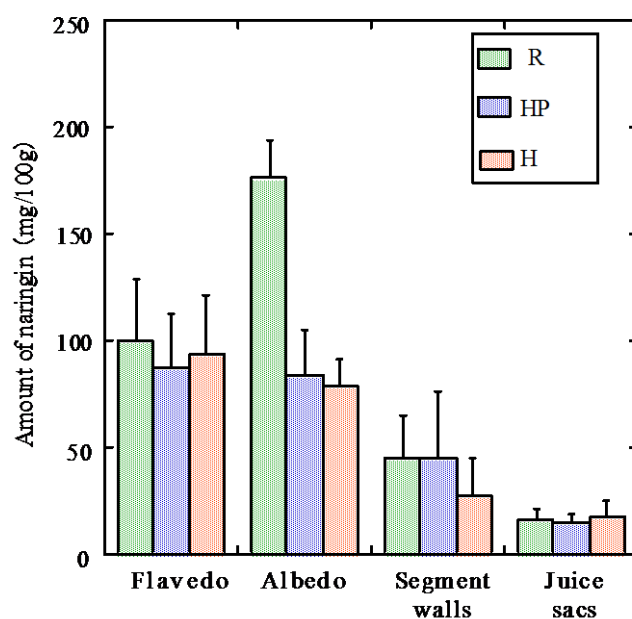


**Fig II-9.** Thixotropy of high pressure-induced or heat-induced *yuzu* marmalade and high pressure-induced or heat-induced 1% pectin jelly.

Symbols: see Fig. II-8.

## 8. 高圧処理、加熱処理によるナリンギン量の変化

ユズ果実中に含まれるナリンギン量および 500 MPa 30 分高圧処理、10 分加熱処理後のナリンギン量を Fig. II-10 に示した。生の外果皮、中果皮、内果皮、果肉のうち、最もナリンギンの多い部位は中果皮であった。続いて外果皮>内果皮>果肉の順にナリンギン量が多かった。高圧処理、加熱処理すると中果皮のナリンギン量が約半分に減少した。外果皮はわずかに減少した。内果皮、果肉は高圧処理によるナリンギン量に違いがみられなかった。加熱処理すると、内果皮のナリンギンは生より減少し、果肉のナリンギンは増加した。処理方法の違いによる有意な差はみられなかった。



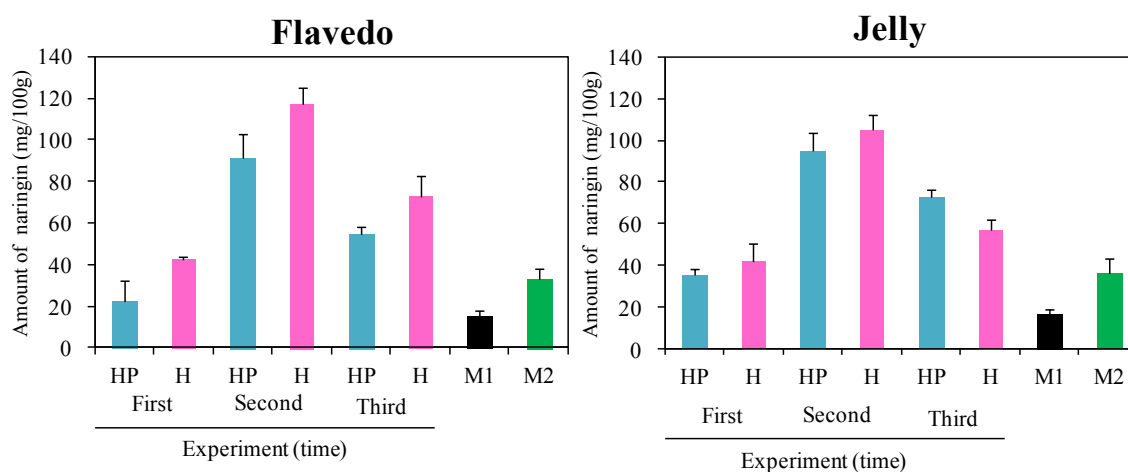
**Fig. II-10.** Change in the amount of naringin in *yuzu* by pressurizing or heating. R, HP, and H : see Fig. II-2.

マーマレード中のナリンギン量を Fig. II-11 に示した。高圧法、加熱法のマーマレードでは、ユズによるナリンギン量の個体差が非常に大きかったため、マーマレードを3回作製し、それぞれ定量を行った。

高圧法、加熱法のマーマレードについて、30 mg/100g 前後のナリンギンが含まれるものもあれば、90 mg/ 100 g 前後のものもあり、使用したユズの個体差によって含量が大きく異なった。しかし、いずれのマーマレードも外果皮部分については高圧法が、ナリンギンが少なかった。ゼリー部分も高圧法が少ない傾向を示した。

ナリンギン量自体は生の外果皮よりマーマレード内の外果皮が少なかった。ゼリー部分のナリンギン量は生の中果皮とほぼ同じで、生の内果皮、果肉より多かった。外果皮、ゼリー部分には 30 mg/100 ml 以上のナリンギンがあったが、糖度が約 50%あるため、食べやすかったと思われる。

作製したマーマレードと比較して、市販品のナリンギン量は低値であったのは、水さらしなどの苦味抜きを行っているためと考えられる。



**Fig. II-11.** The amount of naringin in yuzu marmalade.

R, HP, H and M : see Fig. II-2.

## 9. 高圧処理、加熱処理によるリモニン量の変化

マーマレードのリモニン量を Fig. II-12 に示した。外果皮、ゼリー部分ともに高圧法が加熱法よりもリモニン量が少なかった。

市販品のリモニン量は作製したマーマレードと比較して、かなり低値であった。これは、果皮を水につけ、しばらくたったら搾るという工程を浸漬水に苦味を感じなくなるまで行っているためと考えられる。また、リモニンは青果中には殆ど含まれないが、搾汁で組織を破砕すると、リモニンの前駆物質である limonate-A-ring-lacton が、果汁中の酸 ( $H^+$ ) と接触してリモニンになり、加熱するとこれが一層促進される<sup>34)</sup>。マーマレードを作る際、クエン酸溶液に浸漬する過程でリモニンが増加したと考えられる。加熱処理ではこれが更に促進されるが、高圧処理では起こらないため、高圧法のリモニン量が少なかったと推察された。

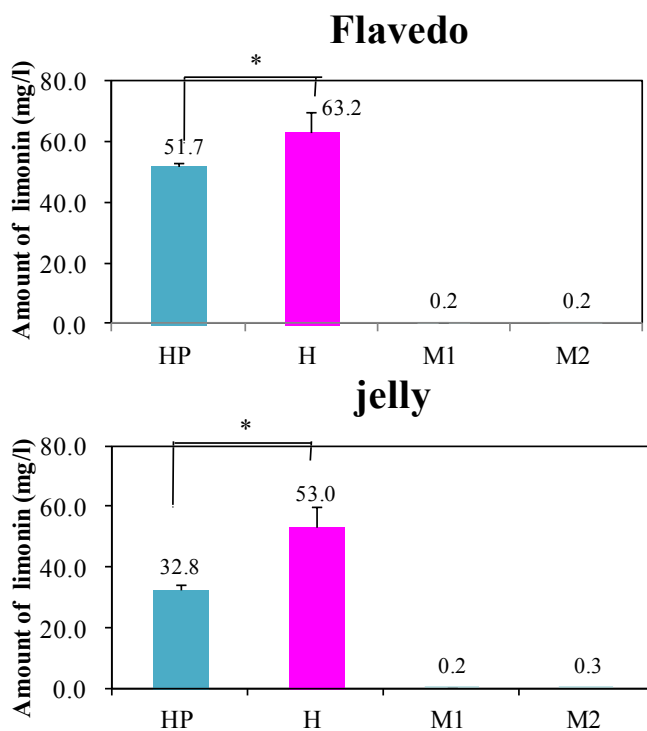


Fig. II-12. The amount of limonin in yuzu marmalade.

HP, H and M: see Fig. II-2.

\*  $p < 0.05$

## 10. 官能評価

ユズマーマレードの官能評価の結果を Fig. II-13 に示した。また、有意差検定の結果を Table II-4 に示した。

高圧法と加熱法で調製したユズマーマレードの有意差検定 (Table II-4-1) を行うと、色は高圧法が有意に良く、透明度はほとんど差がなかった。色差測定 (Fig. II-2) から、高圧法が生果実の色に近かった。果実の香りは高圧法が有意に強いと評価され、高圧法が「生の果実の色・香りを残す」という点において好ましい結果となった。

ゼリーの硬さは、高圧法が有意に軟らかかったが、「硬さの好み」は高圧法が高く、マーマレードとして好まれる軟らかさであったと言える。皮の硬さは有意差はないが、高圧法が加熱法よりも硬いと評価される傾向にあり、Fig. II-4 の破断応力の結果と関連していた。

マーマレードの味に関しては、高圧法が加熱法よりも甘味、酸味が強く、苦味は弱いと評価された。総合評価は高圧法が良かった。特に苦味の好み、舌ざわり、総合評価は、有意に高圧法の評価が良く、苦味は弱いと評価された。

総合評価と他の項目との相関を Table II-4-2 に示した。高圧法は香り、テクスチャー、甘味の好みは総合評価に影響を与えていた。加熱法は、色、甘味の好み、酸味、酸味の好み、苦味の好み、舌触りが総合評価に関連していた。

総合評価以外の各々の項目間の相関を Table II-4-3 に示した。高圧法、加熱法ともに苦味と舌ざわりの相関が逆相関しており、舌ざわりが少ない方が好まれていた。

この官能評価ではマーマレードのみを口に入れ、官能評価を行うという方法であったので甘味、酸味、苦味などが強く感じられたということも考えられる。しかし、パンと共に官能評価を行った場合でも、高圧法が加熱法より好ましい傾向であった<sup>45)</sup>。



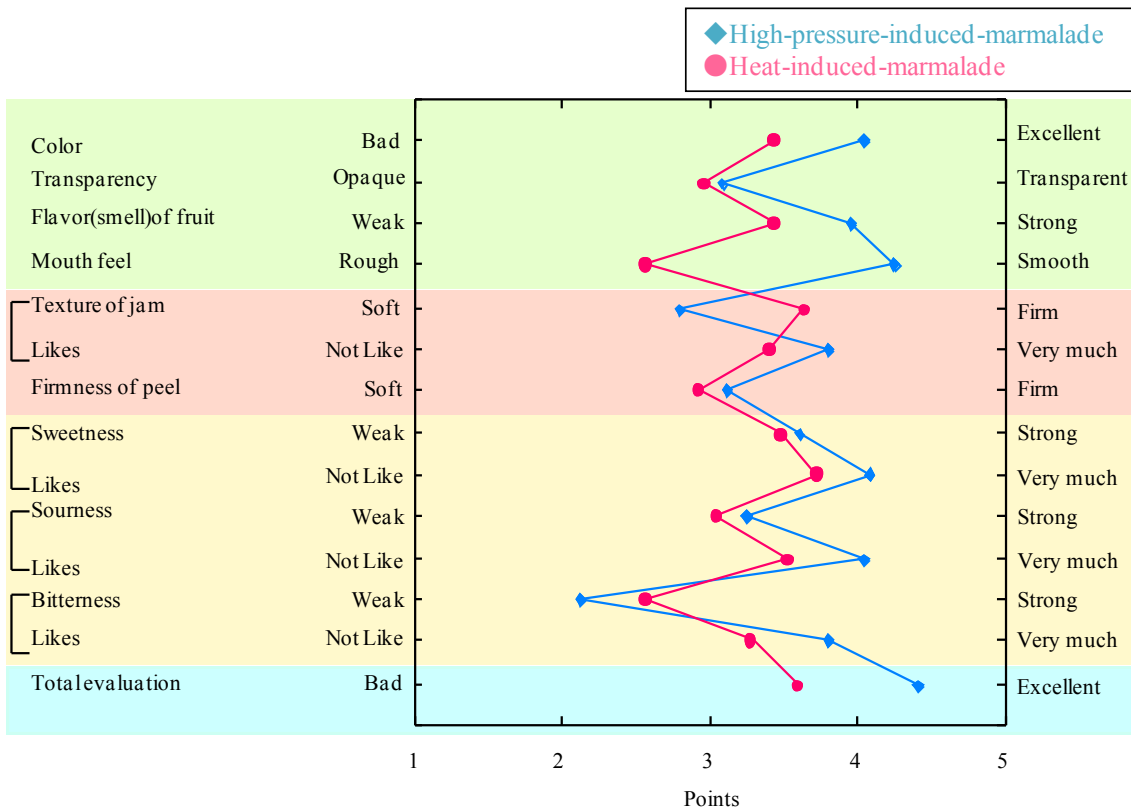


Fig. II-13. Sensory evaluation of yuzu marmalade.

**Table II-4.** Statistical analysis of sensory evaluation of marmalade. (Stat View)

Table II-4-1. A significant difference between HP-marmalade and H-marmalade.

		<i>p</i> -value
Color	**	0.0069
Transparency		0.6758
Flavor(smell)of fruit	*	0.0269
Texture of jam	**	0.0003
Likes		0.0897
Firmness of peel		0.3775
Sweetness		0.5827
Likes		0.1307
Sourness		0.5352
Likes		0.0529
Bitterness		0.1060
Likes	**	0.0470
Mouth feel	***	<0.0001
Total evaluation	**	0.0011

Table II-4-2. A correlation between total evaluation and other term.

● HP-marmalade

		correlation	<i>p</i> -value
Color		0.276	0.1831
Transparency		0.012	0.9552
Flavor(smell)of fruit	**	0.516	0.0074
Texture of jam	**	0.469	0.0198
Likes		0.276	0.1874
Firmness of peel		0.065	0.7642
Sweetness		0	>0.9999
Likes	**	0.493	0.0114
Sourness		0.255	0.2215
Likes		0.111	0.6027
Bitterness		0.071	0.7381
Likes		0.224	0.2860
Mouth feel		0.156	0.4616

● H-marmalade

		correlation	<i>p</i> -value
Color	*	0.428	0.0319
Transparency		-0.065	0.7594
Flavor(smell)of fruit		0.209	0.3199
Texture of jam		-0.086	0.6862
Likes		0.286	0.1675
Firmness of peel		0.012	0.9536
Sweetness		0.19	0.3678
Likes	**	0.527	0.0060
Sourness	*	-0.341	0.0960
Likes	*	0.436	0.0284
Bitterness		-0.365	0.0728
Likes	***	0.734	<0.0001
Mouth feel	**	0.53	0.0056

Table II-4-3. A correlation between each term.

● HP-marmalade

		correlation	<i>p</i> -value
Color / Bitter likes	**	0.584	0.0017
Flavor(smell)of fruit / Bitter likes	*	0.413	0.0394
Firmness of peel / Sweet likes	**	0.532	0.0066
Firmness of peel / Sourness	*	0.406	0.0481
Sweet likes / Sourness	*	0.419	0.0361
Bitterness / Bitter likes	*	-0.424	0.0336

● H-marmalade

		correlation	<i>p</i> -value
Color / Sweet likes	**	0.614	0.0008
Color / Bitterness	*	-0.409	0.0416
Color / Bitter likes	*	0.405	0.044
Transparency / Sourness	*	0.448	0.0237
Bitterness / Bitter likes	**	-0.632	0.0005

<i>p</i> -value	
*	= < 0.05
**	= < 0.01
***	= < 0.001

## 要 約

本研究の目的は、ユズを用いて従来の加熱マーマレードではなく、高圧処理によりマーマレードを作ることである。第2章では高圧法を利用したユズマーマレードの調製法とその品質評価について検討した。

ユズをクエン酸溶液に浸漬して外果皮を軟化させ、マーマレード 100 g 中に溶出した 0.08 g のペクチンおよび、中果皮、内果皮、果肉の 0.68 g のペクチンを用いてゲル化させることで、マーマレードを作製できた。ユズマーマレードの色（L 値、a 値、b 値）は外果皮、ゼリー部分とも、高圧法した方が生の本来の色に近かった。加熱法すると退色するが、高圧法は非加熱法であるため、本来の色が維持できたと思われる。しかし、加熱法の方が透明感があった。高圧法では真空パック内に入っている空気が法によって白く泡立ったためと思われる。外果皮の破断強度解析、ゼリーのレオロジー評価では高圧法と加熱法との間で大差はなかった。苦味成分のナリンギンやリモニンは高圧法がやや少ない傾向であったが、市販品と比較すると、かなり多かった。市販品は水さらしなどの苦味抜きを行うためと考えられる。しかし、市販品は同時に加熱法によってユズ本来の香りや風味が飛んでいる、もしくは生の香りを加熱後に添加するなど手間が加わっていると思われる。苦味成分以外の性質は、ユズとグラニュー糖のみで作製した市販品のマーマレードと比較して遜色ないマーマレードが作製できた。

官能評価では、高圧法マーマレードが色、香りの評価が高かった。味に関しては、高圧法が加熱法よりも甘味、酸味が強く、苦味は弱いと評価された。官能評価では、高圧法の利点である色、香り、苦味の緩和に対して好ましい評価がなされていた。総合的に見て、高圧法が色、香りの良いマーマレードが作製できた。

## 文 献

- 1) ジャム類の日本農林規格・農林水産省告示（2008）
- 2) J.P. Van Buren (1970), The chemistry of texture in fruits and vegetables, J. Texture Studies, 10. pp.1-23
- 3) J.J. Doesburg (1965), Pectic substances in fresh and preserved fruits and vegetables, I.B.

V.T. Wargeningen

- 4) D.A. Rees (1969), Structure, conformation and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks, *Adv. Carbohydr. Chem.* **24**, 267-332
- 5) 真部孝明 (2001), ペクチン, 幸書房, 東京, pp.86-90, 94-122
- 6) Kertesz, Z. I. (1951), *The Pectic Substances*, Interscience Publishers, Inc., New York, p. 525
- 7) 竹井よう子, 徳毛尚子, 山本三恵 (1984), 柑橘類のママレード加工適性について, *日調科誌*, **17**, 44-48
- 8) 坂井祥平, 中川力夫 (2011), 県産農産品の機能性成分に関する試験研究, 茨城県工業技術センター研究報告 第40号
- 9) 日本果汁協会 (1978), 果汁・果実飲料辞典, 朝倉書店, pp.166-167, 397-398, 418, 463-464
- 10) 里岡嘉宏, 上原剛, 森下敏朗 (2002), 柑橘搾汁残渣を利用した機能性食品の開発, 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告 (47), 宮崎県工業技術センター, 89-91
- 11) 森聡 (2007), ユズ搾りかすの堆肥化と施用効果, 徳島県立農林水産総合技術支援センター果樹研究所研究報告 (4), 徳島県立農林水産総合技術支援センター果樹研究所, pp. 17-28
- 12) 広島県立総合技術研究所 食品工業技術センター (2009), 柑橘類の果皮の利用, <http://www.pref.hiroshima.lg.jp/site/syokuhinfaq/faq11.html>
- 13) 堀江雄, 木村邦男, 井田雅夫 (1991), 公開特許公報 平 3-219844
- 14) 堀江雄, 木村邦男, 井田雅夫, 吉田泰博, 大亀邦仁 (1991), 加圧法によるジャム製造に関する研究, *農化誌*, **65**, 975-980
- 15) 木村邦男 (2000), 高圧を利用したジャムの製造, *農化誌*, **74**, 616-618
- 16) 堀江雄, 木村邦男, 井田雅夫, 吉田泰博, 大亀邦仁 (1996), 加圧処理ジャムにおける二、三の知見, 「高圧科学と加圧食品」, さんえい出版, 京都, pp. 336-342
- 17) 熊沢賢二, 和田善行, 増田秀樹 (2007), カンキツ果汁の香気成分と加熱による香気変化, *日食工誌*, **54**, 266-273
- 18) 藤本紀和, 安東宜英 (2010), ユズについて, *FFI Reports*, **215**, 497-499
- 19) 澁上倫子, 岡本賢一 (1984), 希塩酸および酢酸塩緩衝液による二、三の野菜のペ

- クチン質の分別抽出方法について, 栄食誌, **37**, 57-64
- 20) Fuchigami, M. (1987), Relationship between pectic compositions and the softening of the texture of Japanese radish roots during cooking. *J. Food Sci.*, **52**, 1317-1320
- 21) Fuchigami, M. (1990), Difference between bamboo shoots and vegetables in thermal disintegration of tissues and polysaccharides fractionated by successive extraction. *J. Food Sci.*, **55**, 739-745
- 22) 林力丸 (1989), 高圧力下現象の食品分野への利用, 「食品への高圧利用」, 林力丸編, さんえい出版, 京都, pp. 1-30
- 23) Kuwada, H., Jibu, Y, Nakamura K., Tabuchi, M., Teramoto, A., Ishii, K., Kimura, Y., Fuchigami. M. (2013), Changes in Texture, Structure and Pectin of Peach during Pressurization, Heating or Processing of High-pressure-induced and Heat-induced Jam *Journal of Food Science and Engineering*, **3**, 1-8
- 24) 川端晶子 (1985), ペクチンに関する調理科学的研究-果実ペクチンの化学的性状ならびに物性-, 家政学雑誌, **36**, 561-576
- 25) 杉田浩一, 平宏和, 田島眞 (2003), 日本食品大事典, 安井明美編, 医歯薬出版, 東京
- 26) Toshiko Morishita (1994), Effect on The Taste and Flavor of Marmalade by Combining Citrus Fruits, *J. Home Econ. jpn.*, **45**, 709-712
- 27) 伊庭慶昭, 福田博之, 垣内典夫, 荒木忠治 (1985), 果実の成熟と貯蔵, 養賢堂, 東京, pp.159
- 28) Drewnoski, A., S. A. Henderson, A. B. Shore (1997), Taste responses to naringin, a flavonoid, and the acceptance of grapefruit juice are related to genetic sensitivity to 6- $\eta$ -propylthioracil. *Am. J. Clin. Nutri.*, **66**, 391-397
- 29) 三浦洋, 荒木忠治 (1988), 果実とその加工, 建帛社, 東京, pp.64-69
- 30) 間苧谷徹, 長谷嘉臣, 松本亮司 (1979), カンキツの苦味に関する研究 (第1報), 園芸誌, **47**, 546-552
- 31) 森下敏子, 和田令子 (1986), マーマレード加工における果皮の脱苦味の検討, 日調科誌, **19**, 330-334
- 32) 諸星俊雄, 菅原龍幸 (1971), マーマレード作製中のナリンギン量の変化について, 調理科学会誌, **4**, 116-118

- 33) N. A. Michael Eskin (1983), 植物性食品の色素・香味・組織-その化学と生化学-, 医歯薬出版, 東京, p.77
- 34) 弓削典子, 三枝裕昭, 六鹿靖務, 玉置洋司 (1993), 高压処理によるグレープフルーツ果汁の苦み発生の抑制, 「生物と食品の高压科学」, 林力丸編, さんえい出版, 京都, pp. 350-353, 401-403
- 35) 森下敏子 (1994), バンペイユ果汁の保存中の苦味成分の変化, 日調科誌, **27**, 111-114
- 36) 間苧谷徹, 長谷嘉臣 (1980), カンキツの苦味に関する研究 II 苦味発生の限界温度, 果樹試験場報告 E 第 3 号, 67-74
- 37) 岩田隆, 緒方邦安 (1976), ナツミカン果実の凍結による苦味の増大について, 園芸誌, **45**, 187-191
- 38) 間苧谷徹, 奥代直己, 松本亮司 (1983), ナツミカンの凍害果実中のナリンジン含量の経時変化について, 園芸誌, **52**, 1-6
- 39) Ohta, H. (1993), Thin-layer and high-performance liquid chromatographic analyses of limonoids and limonoid glucosides in *Citrus* seeds, *J.Chem*, **639**, 295-302
- 40) 坂井祥平, 武田文宣, 中川力夫 (2009), 県産農産品の機能性成分に関する試験研究, 茨城県工業技術センター研究報告 第 38 号
- 41) Hazrat Bilal, Waseem Akram, Soaib Ali-Hassan (2012), Larvicidal Activity of Citrus Limonoids against *Aedes albopictus* Larvae, *J.Arthropod-Borne Dis*, **6**, 104-111
- 42) 三浦洋, 水田昂 (1962),  $\gamma$  線照射の温州ミカンのペクチン質におよぼす影響について, 園芸誌, **31**, 17-22
- 43) 岡本麻衣子 (2007), 高圧力を利用した 3 種類のザボンマーマレードに関する研究, 卒業論文, 15
- 44) 岡田つばさ (2007), 高圧力を利用した 3 種マーマレードに関する研究, 卒業論文, 16
- 45) 塚元沙季 (2012), 高圧力を利用したユズマーマレードに関する研究, 卒業論文, 11

## 第3章

### 高圧力を利用したレモンマーマレード製造法に関する研究

#### 緒言

レモンは柑橘類の中でもクエン酸含有量が多く、さわやかな酸味と香りをもつ<sup>1)2)</sup>。このレモンの特性を活かしたマーマレードを作るには、高圧力を利用する方法が最適と考えた。これにより、加熱法で作製した従来のジャムにはないフレッシュな香りをもつレモンマーマレードができることが期待できる。

以上のことより、高圧法によるレモンマーマレード製造法を確立することを目的として本研究を行った。レモンはユズより組織が硬いため、ユズと同じ条件では皮が硬いマーマレードになることが予想される。そこで、最初に外果皮を pH の異なるクエン酸溶液に浸漬および、高圧処理、加熱処理したとき、果皮が軟化するかについて検討した。その後、pH 2.0 でクエン酸処理した外果皮と、pH 2.5 のクエン酸処理したその他の部分（中果皮、内果皮、果肉）を混合し、高圧処理してペクチンをゲル化させ、風味を保ったマーマレードを作製することを試みた。

すなわち、ゲル化に適した pH は pH 2.7~3.4 の範囲であるが<sup>3)</sup>、pH が低いクエン酸溶液に浸漬することで果皮を軟化させ、より多くのペクチン質を溶出させ、これを高圧処理してゲル化させた。この高圧法によるマーマレードの品質を加熱法により作製したマーマレードの品質と比較し、高圧力を利用したレモンマーマレードの製造法を確立することが本研究の目的である。

#### 実験方法

##### 1. 実験材料

広島県産の市販のレモン (*Citrus limon*) (1 個約  $100.67 \pm 9.33$  g) を用いた。外果皮、中果皮、内果皮、果肉、種子、へたに分け、各部位の重量を測定した。

##### 2. クエン酸溶液への浸漬方法

クエン酸溶液に果皮，または外果皮を浸漬したときの軟化の状態をみるために，特級クエン酸一水和物を蒸留水に溶解し，pH 2.0，2.2，2.5，2.7のクエン酸溶液を作製した。果皮または外果皮重量の約5倍量のクエン酸溶液に浸漬した。

#### 1) 果皮（外果皮＋中果皮）の浸漬方法

果皮を5 mm幅にスライスし，pH 2.0，2.2，2.5，2.7に調製したクエン酸溶液に浸漬した。35℃のインキュベーター中に24時間静置した。

#### 2) 外果皮の浸漬方法

外果皮を3 mm幅（官能評価は1 mm幅）にスライスし，pH 2.0のクエン酸溶液に浸漬した。35℃のインキュベーターで24時間静置した。

### 3. 高圧処理および加熱処理方法

レモンの果皮、外果皮およびマーマレードの高圧処理、加熱処理方法は第1章と同様の方法で行った。

### 4. マーマレードの製造方法

レモンの外果皮は3 mm幅（官能評価用は1 mm幅）にスライスし、クエン酸溶液（外果皮重量の約5倍）に浸漬し、pH 2.0になるようにクエン酸粉末を加え調整した (a)。

中果皮と内果皮は粗みじんに切り、果肉は細かく裂いた。pH 2.5のクエン酸溶液を適量加えた後、中果皮、内果皮、果肉を全てエクセルオートホモジナイザーにかけ、適当なとろみがつくまで残りのクエン酸溶液を加え、攪拌した。このペーストに全体がpH 2.5になるようにクエン酸粉末を加えた (b)。

(a) と (b) を別々の容器に入れて 35℃のインキュベーター中に 24 時間静置してペクチン質を抽出した。(a) をインキュベーターから取り出した後、蒸留水で 10 分間洗い流した（これを「水さらし」とした：pH 2.0 で処理すると酸味が強すぎるため、水さらしを行った）。(a) と (b) をそれぞれ 2 等分して半量ずつ混合し、糖度 55% となるようにグラニュー糖を加えた。

これらを真空包装し、高圧処理および加熱処理を行った。各々、高圧法、加熱法と称す。

果汁の糖度は糖度計、水分は常圧加熱乾燥法を用いて測定した。



## 5. L 値、a 値、b 値の測定方法

pH 2.0 のクエン酸溶液に浸漬、および高压処理、加熱処理した（以下、各種処理と称す）レモンの外果皮とマーマレードの外果皮、ゼリー部分の L 値、a 値、b 値について、第 1 章と同様の方法で測定を行った。

## 6. 物性測定方法

### 1) 破断強度解析方法

果皮（外果皮＋中果皮）および外果皮の物性は第 1 章と同様に、クリープメータを用いて測定し、破断強度解析を行った。

### 2) 定常流粘性、チクソトロピー性の測定方法

マーマレードのゼリー部分の物性は、第 2 章と同様の方法で測定した。

## 7. ナリンギン測定方法

### 1) 抽出方法

第 2 章と同様に、高压法、加熱法で作製したマーマレードから外果皮、およびゼリー部分を 2 g ずつ採取した。外果皮はみじん切りにして 2 g ずつ採取し、10 ml の蒸留水に 3 分間浸漬して抽出液を得た。

### 2) 定量方法

ナリンギンの抽出液を用い、ナリンギン量について、Davis 変法を用いて定量した。

## 8. 官能評価方法

学生と教員 25 名で、色、透明感、果実の香り、舌ざわり、マーマレードのゼリー部分の硬さ、ゼリー部分の硬さの好み、外果皮の硬さ、甘味、甘味の好み、酸味、酸味の好み、苦味、苦味の好み、総合評価の 14 項目について 5 点評価法で評価を行った。対象者に調査の目的および結果の取り扱いについて説明し、同意を得て行った。

## 9. 微細構造の観察方法

生および、各種処理した外果皮、中果皮の組織を第 1 章と同様の方法で観察した。

## 10. ペクチン質の測定方法

### 1) 分別抽出方法

各種処理した試料 5 g に約 20 g の 99.5%エタノールを加えホモジナイズ後、2G のガラスフィルターに入れ、80%エタノールで糖が検出されなくなるまで洗浄した。次に90%エタノール、さらにアセトンで洗浄して室温で乾燥させた。これをアルコール不溶性固形物 (AIS) とした。

AIS から三浦らの方法<sup>4)</sup>により、第1章と同様の方法を用いてペクチン質を分別抽出した。

### 2) ペクチン質の定量

ペクチン質の定量は Galambos のカルバズール法で行った<sup>5)</sup>。水抽出区分 (水可溶性ペクチン)、ヘキサメタリン酸ナトリウム抽出区分、塩酸抽出区分中のガラクトuron酸量を算出した。

## 11. 統計処理方法

マーマレードの糖度、pH、色差、官能検査における群間の比較は Stat View software を用いて、t 検定を行った。破断応力については分散分析と多重比較を行った。

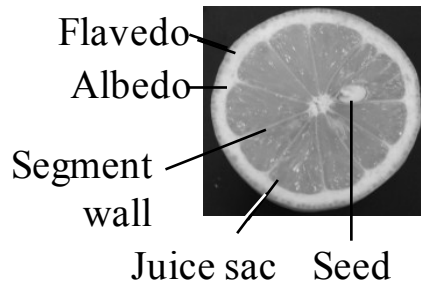
## 実験結果および考察

### 1. レモン果実の重量構成およびマーマレードの最終糖度、pH

Fig. III-1 に本研究で使用したレモンの外観および各部位の名称、重量、水分量、ペクチン質量、果汁の糖度と pH の測定結果を示した。

重量構成は、果肉 42.40%、中果皮 20.06%、内果皮 17.90%、外果皮 16.60%で、水分量は果肉 91.07%、内果皮 80.46%、外果皮 76.72%、中果皮 74.87%、ペクチン質量は中果皮 4.46%、外果皮 3.84%、内果皮 2.95%、果肉 0.57%の順であった。レモン果汁の pH は  $2.42 \pm 0.06$  で、マーマレードの pH (高圧法 2.56、加熱法 2.52) よりも低く、グラニュー糖の添加により酸味が緩和されていた。

Table III-2 より、マーマレードの最終糖度は高圧法 56.33%、加熱法 55.83%で、設定した糖度の 55%より若干高かった。また、最終 pH は高圧法の方が加熱法のものよりやや高かった。



**Fig. III-1.** The structure of *lemon*.

**Table III-1.** Weight, amounts of moisture and dietary fiber and the pH values of each part of *lemon*.

Parts of <i>lemon</i>	Weight (%)		Moisture (%)		Pectin (%) <sup>a</sup>
	Mean	± S.D.	Mean	± S.D.	
Flavedo	16.60	± 1.30	76.72	± 0.01	3.84
Albedo	20.06	± 4.31	74.87	± 0.17	4.46
Segment walls	17.90	± 3.43	80.46	± 0.38	2.95
Juice sacs <sup>b</sup>	42.40	± 8.67	91.07	± 0.04	0.57
Seeds	2.92	± 0.75			
Calyx	0.13	± 0.05			

<sup>a</sup>Pectin was determined by the carbazole method.

<sup>b</sup>Sugar content of juice was  $11.13 \pm 0.42\%$  and the pH value of juice was  $2.42 \pm 0.06$ , respectively.

**Table III-2.** Final sugar content and final pH value of marmalade.

Methods of marmalade	Sugar content (%)		pH		n.s.
	Mean	± S.D.	Mean	± S.D.	
High pressure-induced	56.33	± 1.32	2.56	± 0.10	n.s.
Heat-induced	55.83	± 0.80	2.52	± 0.04	

n.s.: not significant

## 2. 各種処理による L 値、a 値、b 値の変化

Fig. III-2 にレモン外果皮の各種処理における L 値、a 値、b 値の変化と、マーマレードの外果皮とゼリー部分の L 値、a 値、b 値を示した。外果皮の L 値と b 値は、高圧処理した方が加熱処理をしたものより値が高かった。クエン酸溶液に浸漬すると、L 値、a 値、b 値が相当減少した。クエン酸処理後水さらしたものは、高圧処理の方が変化が少なかった。

△E の結果より、マーマレードの色調は高圧法、加熱法ともに生と比べると色が変わったが、高圧法の△E は外果皮、ゼリー部のいずれも加熱法より低かった。このことから、高圧法は加熱法より色の変化を抑制できることが示唆された。

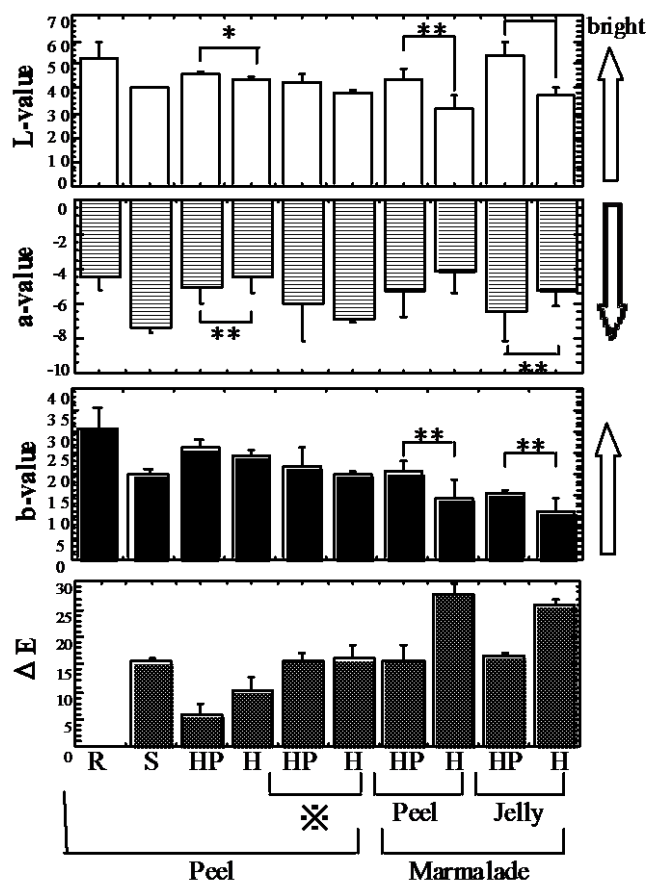


Fig. III-2. *L*-, *a*- and *b*-values of lemon peel (flavedo) after soaking, pressuring, heating and peel and jelly of lemon marmalade.

R: raw.

S: soaked in citric acid (pH 2.0) for 24 hrs.

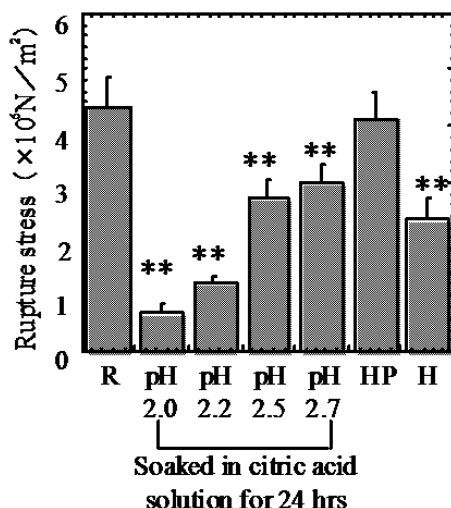
HP: vacuum packed then pressurized at 500 MPa for 30 min

H: vacuum packed then heated in boiling water for 10 min.

\*: soaked in water for 10 min after soaking in citric acid solution (pH 2.0).

### 3. pH 2.0~2.7 のクエン酸溶液に浸漬したときの果皮（外果皮+中果皮）の破断応力の変化

レモンの果皮(外果皮+中果皮)の各処理後の破断応力の変化を Fig. III-3 に示した。高圧処理では生に近い硬さを維持していたが、クエン酸処理、および加熱処理すると軟化し、pH が低くなるほど軟化が著しかった。ユズの場合と同様、外果皮をクエン酸処理により、組織内のカルシウムがクエン酸カルシウムとして溶出し、それに伴い高メトキシルペクチンが溶出して軟化したものと思われる。



**Fig. III-3.** Rupture stress of *lemon* peel (flavedo and albedo) after soaking (pH 2.0~2.7), pressuring and heating.

R, HP and H : see Fig. III-2.

#### 4. 各種処理による外果皮の破断応力の変化

レモンの外果皮を各種処理したときの破断応力を Fig. III-4 に示した。高圧処理では生に近い硬さを維持していたが、加熱処理すると軟化した。クエン酸処理すると pH が低くなるほど軟化が著しかった。第 1 章のユズの場合と同様、外果皮をクエン酸処理することにより、組織内のカルシウムがクエン酸カルシウムとして溶出し、それに伴い高メトキシルペクチンが溶出して軟化したものと思われる。pH 2.5~2.7 のクエン酸処理では加熱したものより軟化しにくかったため、マーマレード製造のためには外果皮を pH 2.0 に浸漬して軟化させた後水洗し、酸味を除去して用いることにした。

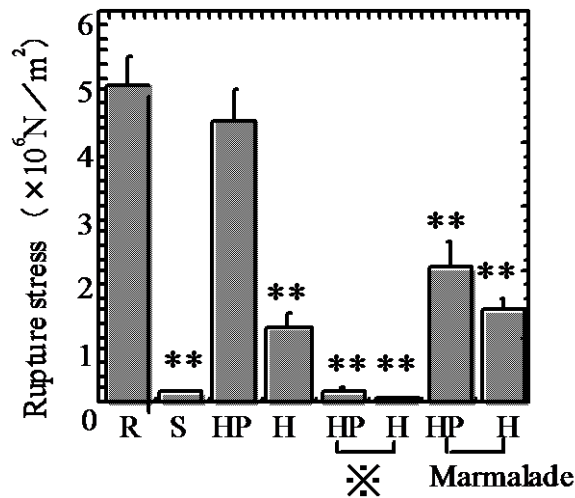


Fig. III-4. Rupture stress of lemon peel (flavedo) after soaking, pressuring and heating.

R, HP, H and \*: see Fig. III-2.

#### 5. マーマレード（ゼリー部分）の定常流粘性、チクソトロピー性

高压法、および加熱法で作製したマーマレードのゼリー部分の物性を Fig. III-5 に示した。定常流粘性は、ずり速度が上がるに従って粘度が低下した。また加熱法の方が、高压法よりごくわずかに粘性が高かった。

高压法、加熱法ともにチクソトロピー性がみられた。回転数が 0 の時、高压法は 1,830 Pa・s、加熱法は 2,100 Pa・s であり、やや加熱法が高いものの、その後回転数を増減した場合の流動履歴曲線の形状は近似しており、処理方法による大きな違いはみられなかった。

以上の結果より、加熱法で製造したマーマレードの方がやや粘性が高いが、高压法とほとんど差はなく、同程度の物性であることが明らかとなった。

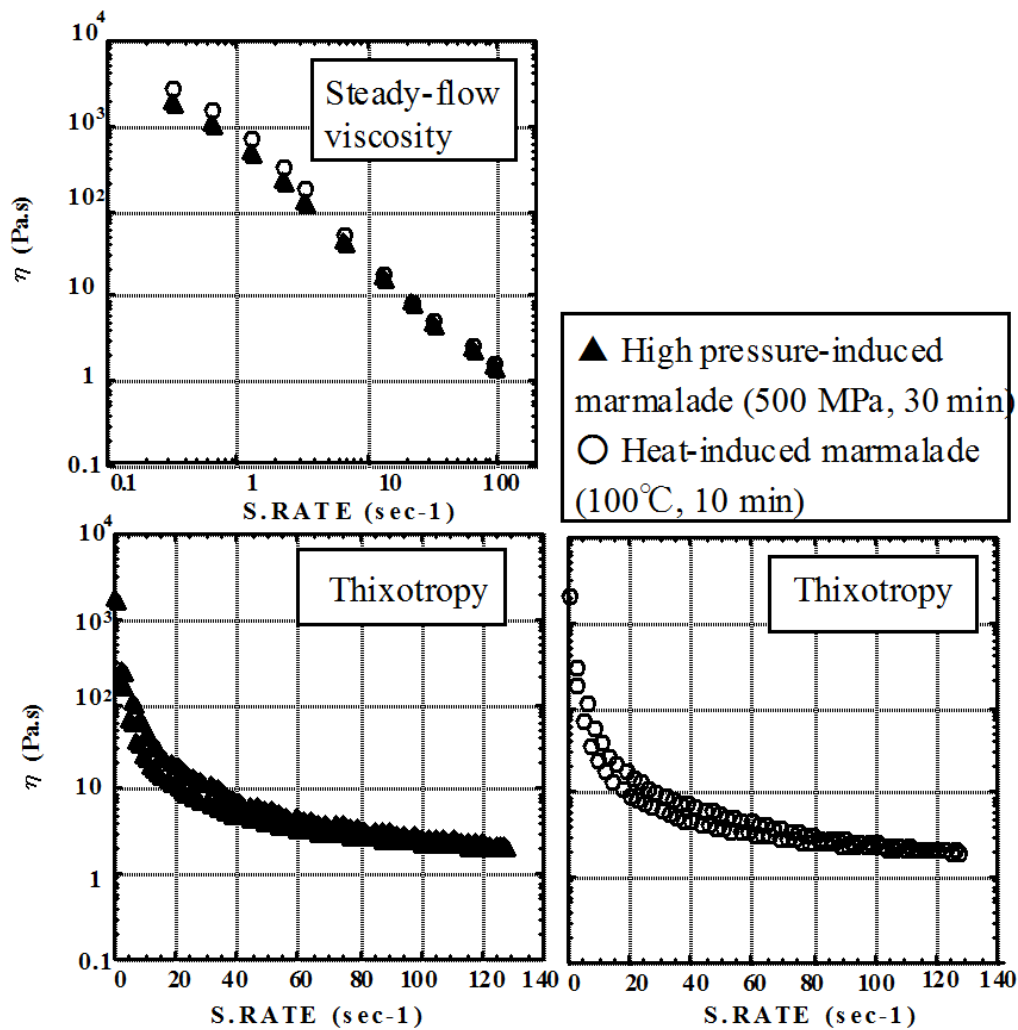


Fig. III-5. Rheology of jelly in high pressure- and heat-induced *lemon* marmalade.

## 6. マーマレード中のナリンギン量

高圧法の方が加熱法よりナリンギン量が少なかったが、検定の結果、有意差はなかった。柑橘果汁のナリンギンは高圧法によって変化しないとの報告があるが<sup>34)</sup>、果汁だけでなく、果皮も変化しないこと、また、マーマレードに加工しても変化しないことが明らかとなった。

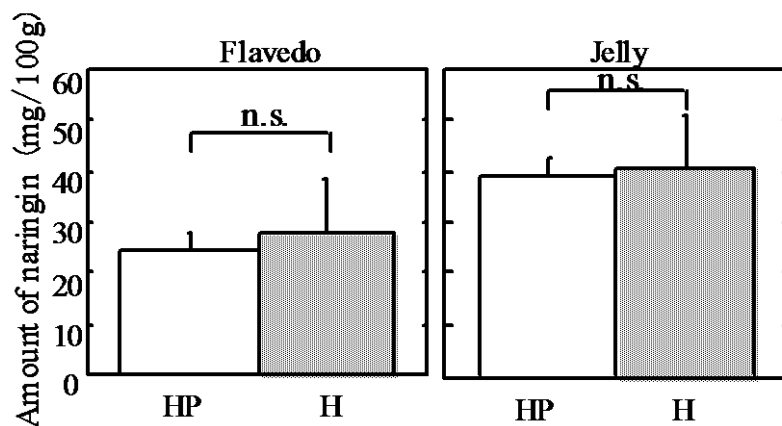


Fig. III-6. The amount of naringin in *lemon* marmalade.

HP and H: see Fig. III-2.

## 7. 官能評価

レモンマーマレードの官能評価の結果を Fig. III-7 に示した。色は高圧法の方が加熱法より有意に良い( $p < 0.01$ )と評価された。香りは高圧法が加熱法より 5%の危険率で有意に強いと評価され、高圧力を利用する目的の一つである「生の果実の香りを残す」という点において好ましい結果となった。

ゼリー部の硬さは加熱法の方がやや粘性が高いため (Fig. III-5)、高圧法よりわずかに硬いと評価された。

外果皮の硬さは高圧法の方が加熱法より 1%の危険率で有意に硬いと評価され、破断応力の結果と一致していた。高圧法のマーマレードは、加熱法と比べてペクチンが外果皮に多く残り、ゼリー中への溶出が少ないため、外果皮が硬く、ゼリー部が柔らかかったものと思われる。果実の香りは高圧法の方が加熱法より強いと評価され、高圧力を利用する目的の一つである「生の果実の香りを残す」という点において好ましい結果となった。甘味は高圧法、加熱法により大きな違いはみられなかったが、酸味は高圧法、苦味は加熱法の方が有意差はないものの、強いと評価された。

ゼリー部のテクスチャーは高圧法、加熱法ともに柔らかいが、両方とも好きと評価された。味については、高圧法の方が加熱法より甘味がやや強く、酸味も強いが好きとの評価が得られた。苦味については高圧法の方が、苦味が弱く好きと評価され、高圧法の大きな目的である「苦味を減らす」という点において好ましい結果となった。また、この結果はナリンギン量の結果と一致していた。



総合評価では高圧法のマーマレードの方が加熱法より 5%の危険率で有意に良いと評価された。加熱法のマーマレードは、特有の加熱臭がしたため、高圧法のマーマレードの方が好まれたと考えられる。

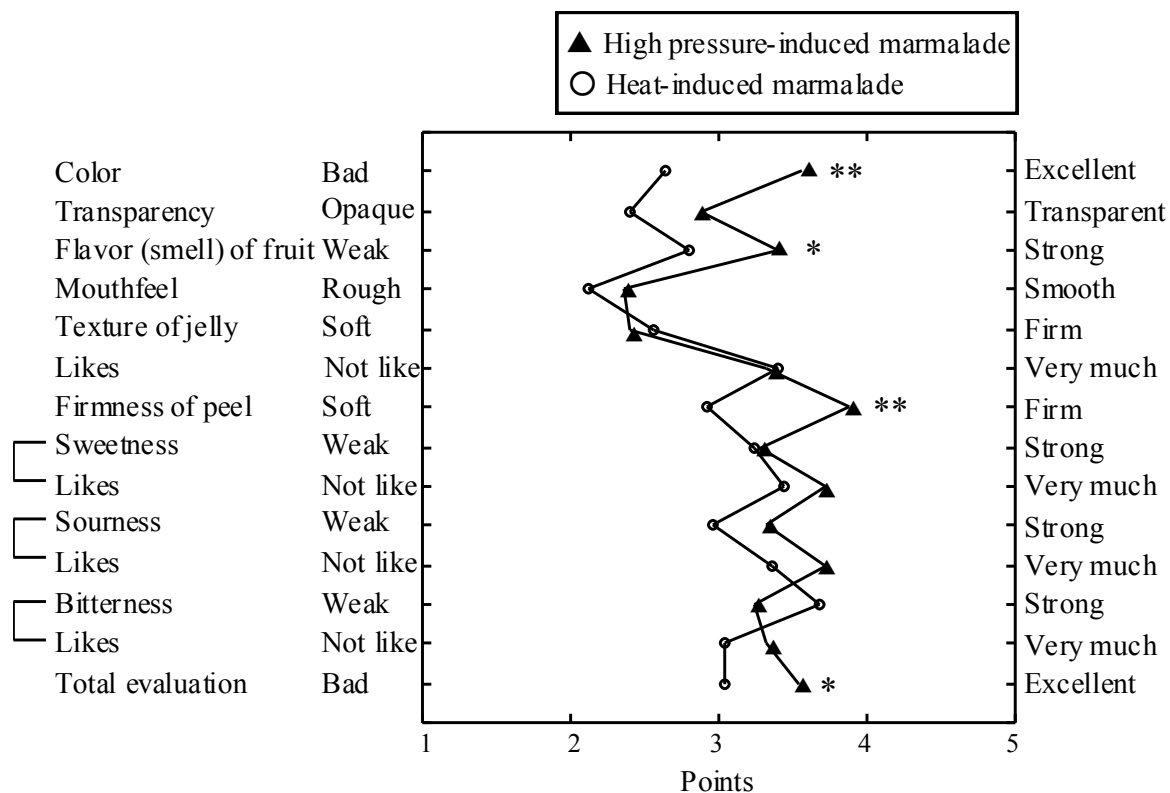


Fig. III-7. Sensory evaluation of *lemon* marmalade.

### 8. レモン中の部位別ペクチン質量の比較

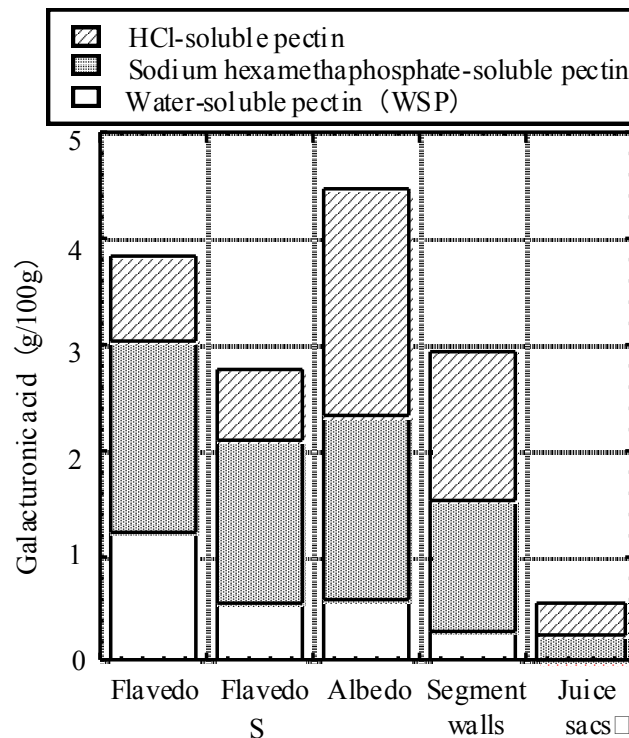
生のレモンの外果皮、中果皮、内果皮、果肉、およびクエン酸処理をした外果皮のペクチン質を分別抽出した結果を Fig. III-8 に示した。

レモンの生果実中のペクチン質は中果皮 4.46%、外果皮 3.84%、内果皮 2.95%、果肉 0.57%の順であった。中果皮に最も多く含まれており、次いで外果皮、内果皮の順に多かった。果肉には少量しか含まれていなかった。果肉は水分が多いためと考えられる。

外果皮は、ヘキサメタリン酸ナトリウム抽出区分 (PSP: 1,833mg/100g) が最も多く、次いで水可溶性ペクチン (WSP:1,216mg/100g), 塩酸抽出区分(HSP: 787mg/100g)の順であった。クエン酸処理すると WSP が 568mg/100g になり約 50%減少した。WSP は比較的分子量のため、クエン酸処理により浸漬液中に溶出し、減少したものと思われる。

る。そのため、浸漬後の外果皮中の全ペクチン質量は減少した。

中果皮には HSP(2,199mg/100g), PSP (1,753mg/100g) が多く、WSP(587mg/100g)は比較的少量であった。内果皮は HSP(1,419mg/100g)、PSP(1,244mg/100g)、WSP(287mg/100g)の順であった。PSP は外果皮、中果皮にほぼ同じ量、内果皮はこれよりやや少なめに存在していた。HSP は中果皮、内果皮に比較的多かった。



**Fig. III-8.** Pectic composition of raw flavedo, albedo, segment walls and juice sacs of *lemon* and changes in pectin composition of flavedo by soaking in citric acid solution. (pH 2.0).

S: see: Fig. III-2.

### 9. 各種処理による微細構造の変化

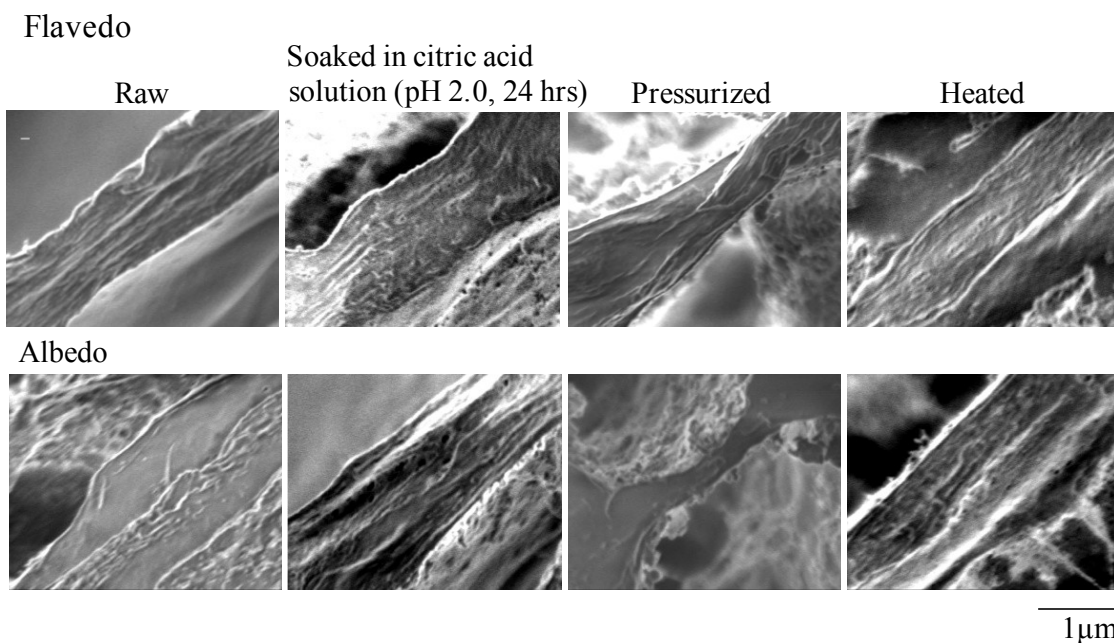
pH 2.0 のクエン酸溶液に 24 時間浸漬、500 MPa で 30 分高圧処理、100°C 10 分加熱処理を行った外果皮、中果皮の細胞壁をクライオ走査電子顕微鏡で観察した結果を Fig. III-9 に示した。

生の外果皮の細胞壁は、しっかりと細胞間を接着していて、細胞壁にゆるみが見られなかった。

高圧処理した外果皮の細胞壁は生と大差なかった。高圧処理ではペクチン質の $\beta$ -脱離が起きないため、細胞壁はゆるまず、外果皮が軟化しなかったと推察する。

加熱処理をした外果皮の細胞壁は生と比較すると、ゆるみが生じていた。これは、加熱によってペクチンが加水分解して低分子化し、細胞壁間の接着性が低下して分離が起きたため、細胞壁にゆるみが生じたと考えられる。

pH 2.0 でクエン酸処理した外果皮の細胞壁は生より膨潤して幅が広がっていた。中果皮は、生の細胞壁はしっかり接着していた。高圧処理してもゆるみは見られず、生と同様であった。加熱処理、クエン酸処理後の細胞一次壁にゆるみが生じ、中層 (middle lamella) が分離した。これは、クエン酸処理によって組織内のカルシウムがクエン酸カルシウムとして溶出し、また、加熱処理では、ペクチンが加水分解して低分子となって溶出し、細胞間の接着性が低下したためと考えられる。



**Fig. III-9.** Changes in cryo-scanning electron micrographs of *lemon* peel (flavedo and albedo) during soaking, pressurizing and heating. ( $\times 20,000$ )

## 要 約

レモンの果皮をクエン酸浸漬、加熱処理、高圧処理したときの軟化度について検討した。また、外果皮を pH 2.0 のクエン酸に浸漬して軟化させ、中果皮、内果皮、果肉

を磨碎し pH 2.5 の同溶液に 1 日浸漬し、ペクチンを溶出させた後、真空包装し、500 MPa 30 分間高圧処理してペクチンをゲル化させ、レモンマーマレードを作製した。10 分間加熱により調製したマーマレードと品質の比較を行い、以下の結果を得た。

1. レモンの果皮を高圧処理すると、生に近い硬さを維持していた。加熱処理すると著しく軟化した。pH 2.0~2.7 のクエン酸溶液に浸漬すると、pH が低くなるほど軟化が著しかった。
2. 外果皮を pH 2.0 のクエン酸溶液に浸漬すると、組織内のカルシウムがクエン酸カルシウムとして溶出し、それに伴い、細胞間の接着性が低下したため、ペクチンが溶出し、軟化した。しかし、その後マーマレードに加工すると、グラニュー糖によって外果皮が脱水して硬くなった。
3. 外果皮を加熱するとペクチンが加水分解して軟化するが、高圧法では分解が起きないため、高圧法のマーマレードの外果皮の方が硬かった。
4. マーマレードのゼリー部分の物性は、加熱法の方がやや粘性が高いが、高圧法とほとんど差はなく、同程度であった。
5. マーマレードの外果皮、ゼリー部分ともに、高圧法の方が加熱法よりナリンギン量がわずかに少なかった。
6. 高圧法で調製したマーマレードの方が加熱法よりも L 値、b 値が生の色に近かった。
7. マーマレードの官能評価において、高圧法の方が色、香り、総合評価の項目で評価が高く、生の果実の色や香りを残す点で好ましい評価であった。

## 文 献

- 1) 秋庭隆 (1995), 食材事典, 小学館, 東京, pp.256
- 2) 平宏和 (2006), 五訂増補日本食品標準成分表準拠 食品図鑑, 女子栄養大学出版部, 東京, pp.288-289
- 3) Kertesz, Z. I. (1951), "The Pectic Substances", Interscience Publishers, Inc., New York, p.525
- 4) 三浦洋, 水田昂(1962),  $\gamma$  線照射の温州ミカンのペクチン質におよぼす影響について, 園芸誌, **31**, 17-22
- 5) Galumbos, J.T. (1969), The reaction of carbazole with carbohydrate, I. Effect of borate

and sulfamate on the carbazole color of sugars, *Anal. Chem.*, 19, 119-132

- 6) 杉田浩一, 平宏和, 安井明美 (2003), 日本食品大事典, 医歯薬出版, 東京, p.219
- 7) 弓削典子, 三枝裕昭, 六鹿靖務, 玉置洋司 (1993), 高压処理によるグレープフルーツ果汁の苦みの抑制, 「生物と食品の高压科学」, 林力丸編, さんえい出版, 京都, pp.350-353

## 第4章

### 高圧力を利用した日向夏マーマレード製造法に関する研究

#### 緒言

日向夏、ブンタン、グレープフルーツをザボン類と称す<sup>1)-4)</sup>。ザボン類の最大の特徴として果肉に苦味があることが挙げられ、ザボン類はジャムに加工しにくいとされる<sup>5)</sup>。しかし、日向夏は比較的苦味が少なく、ユズに似た香りのあるさわやかな風味の柑橘である。果肉はやわらかく果汁は多い。リンゴのように薄く皮を剥き、アルベド（果皮の内側の白色部）を含めてスライスして食されることが多い。ブンタンはザボンともいわれ、柑橘類のなかでもっとも果実の大きいグループで、2 kgを超える品種もある。果肉はやや粗く、果汁がやや少ないが実離れはよい。グレープフルーツの紅肉種であるグレープフルーツは苦味物質のナリンギンを含み少し苦いが、かえって爽快感のある味である。果肉はやわらかく果汁は多い<sup>2)-5)</sup>。

以上より、日向夏マーマレードを作製するにはユズ、レモン同様に、高圧力を利用する方法が最適と考えた。これにより、加熱法で作製した従来のジャムにはないフレッシュな香りをもつ日向夏マーマレードができることが期待できる。

そこでユズと同様に、pH 2.7のクエン酸溶液に浸漬した後、高圧処理、加熱処理を行ってマーマレードを作製した。この高圧法によるマーマレードの品質を加熱法と比較した。更に、ブンタン、グレープフルーツを用いて作製したマーマレードの品質と比較し、高圧力を利用した日向夏マーマレードの製造法を確立することが本研究の目的である。

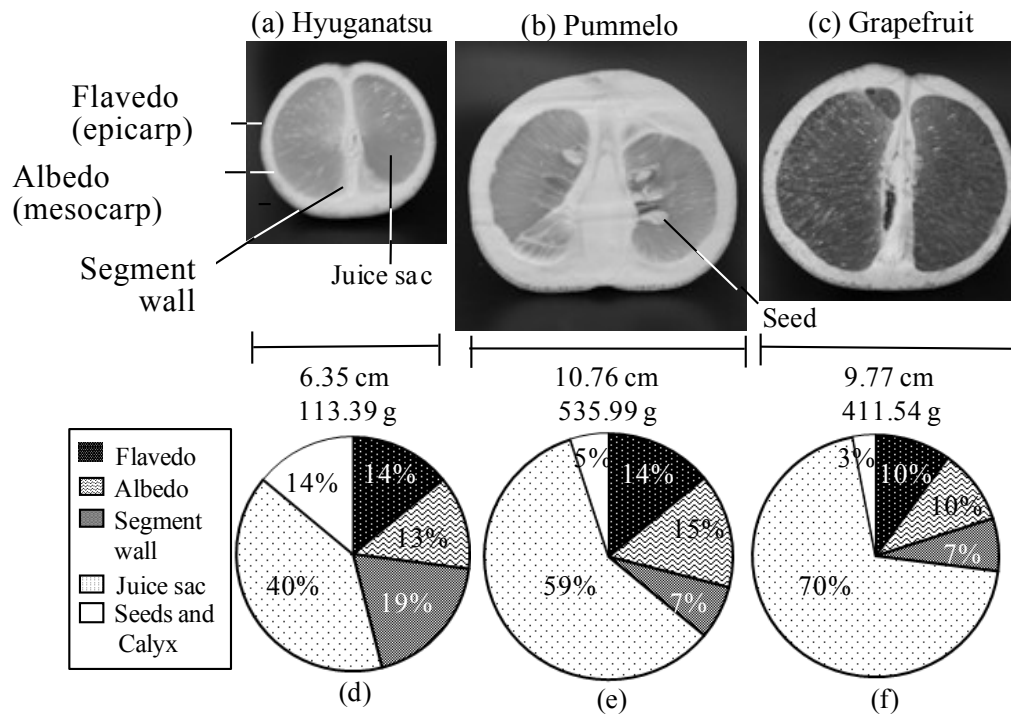
#### 実験方法

##### 1. 実験材料

実験には市販の日向夏 (*Citrus tamurana hort. ex TAKAHASHI*)、ブンタン (*Citrus maxima*)、グレープフルーツのルビー種 (*Citrus paradisi*) を用いた。

Fig. IV-1 に本研究で使用した日向夏、ブンタン、グレープフルーツの外観および各

部位の名称を示した。果皮を剥いで外果皮を中果皮より削ぎ取り、外果皮、中果皮、内果皮、果肉、種子、へたに分け、各部位の重量を測定した。



**Fig. IV-1.** The structure and weight percentage of flavedo, albedo, segment walls and juice sacs of hyuganatsu, pummelo and grapefruit.

## 2. マーマレード、ジャムの作製方法

Fig. IV-2 にマーマレードおよびジャムの作製方法について示した。

### [日向夏マーマレード]

日向夏の外果皮を約 3mm 幅にスライスし、pH2.7 のクエン酸溶液に浸漬後、全体が pH 2.7 になるようにクエン酸粉末を加えて調整した (a)。日向夏の果肉はホモジナイズし、ブンタンと同様に刻んだ中果皮、内果皮を加えて再度ホモジナイズした。その後全体が pH 2.7 になるようにクエン酸粉末を加えて調整した (b)。a と b を 35°C のインキュベーターで 24 時間浸漬してペクチンを抽出した後、それぞれ 2 等分して半量ずつ混合し、第 2 章と同様の方法を用いて、高压処理、加熱処理を行った。各々、高压法、加熱法と称す。

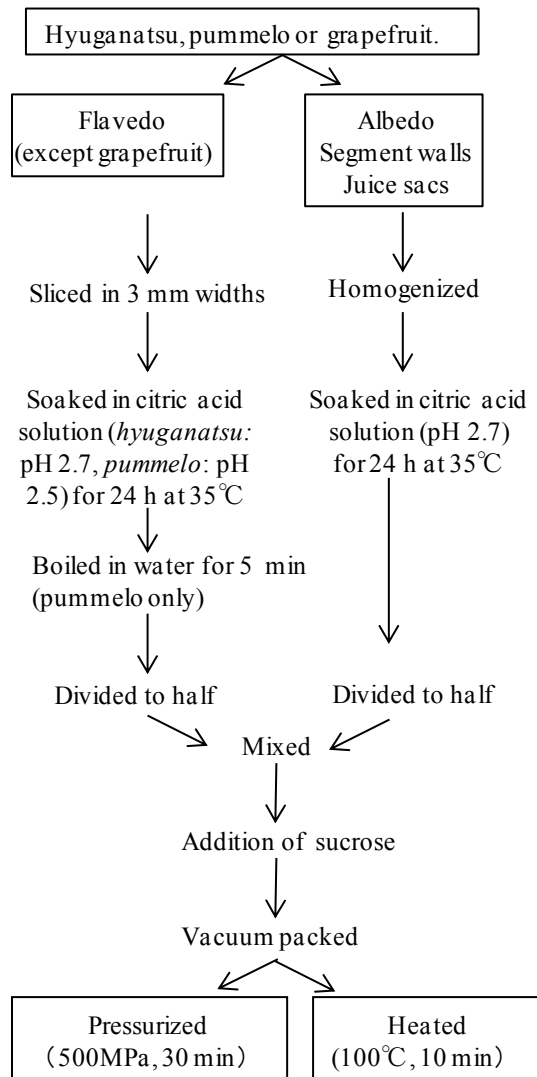
### [ブンタンマーマレード]

ブンタンの外果皮をスライスして pH2.5 のクエン酸溶液 (外果皮の 2 倍量) に浸漬した。その後、全体が pH 2.5 になるようにクエン酸粉末を加えて調整した (c)。ブンタンの果肉はエクセルオートホモジナイザーにかけ (官能評価用はミキサー)、種を除いて適当な大きさに刻んだ中果皮、内果皮、pH2.7 のクエン酸溶液 (果実重量の 0.5 倍) を加えて再度ホモジナイズした。その後全体が pH2.7 になるようにクエン酸粉末を加えて調整した (d)。c と d を 35°C のインキュベーターで 24 時間浸漬してペクチンを抽出した。ブンタンの外果皮は苦味が強く硬かったため、その後 5 分間茹でた。茹でた外果皮と d をそれぞれ 2 等分して半量ずつ混合し、日向夏マーマレードと同様の方法を用いて、高压処理、加熱処理を行った。

### [グレープフルーツジャム]

グレープフルーツの外果皮は苦味が強く硬かったため、ジャムには加えなかった。グレープフルーツの果肉はホモジナイズし、ブンタンや日向夏と同様に刻んだ中果皮、内果皮を加えて再度ホモジナイズした。その後全体が pH2.7 になるようにクエン酸粉末を加えて調整し、35°C のインキュベーターで 24 時間浸漬してペクチンを抽出した。これを 2 等分し、日向夏マーマレードと同様の方法を用いて、高压処理、加熱処理を行った。





**Fig. IV-2.** The schematic flowchart for the processing of marmalade.

### 3. 破断強度解析方法

日向夏の外果皮の物性は、第 1 章と同様にクリープメータを用いて測定し、破断強度解析を行った。

### 4. 微細構造の観察方法

生および、各種処理した日向夏の外果皮、中果皮の組織を第 1 章と同様の方法を用いて観察した。

### 5. ペクチン質の測定方法

第 1 章と同様の方法を用いた。

### 6. L 値、a 値、b 値の測定方法

pH 2.7 のクエン酸溶液に浸漬、および高圧処理、加熱処理した（以下、各種処理と称す）日向夏の外果皮とマーマレードの外果皮、ゼリー部分の L 値、a 値、b 値について、第 1 章と同様の方法で測定した。

### 7. 定常流粘性、チクソトロピー性の測定方法

日向夏、ブントマーマレード、グレープフルーツジャムのゼリー部分の物性は、第 2 章と同様の方法で測定した。

### 8. ナリンギン測定方法

第 2 章と同様の方法を用いた。定量は Davis 変法で行った。

### 9. 官能評価方法

学生と教員 25 名で、日向夏マーマレードの色、透明感、果実の香り、舌ざわり、ゼリーの硬さ、ゼリーの硬さの好み、皮の硬さ、甘味、甘味の好み、酸味、酸味の好み、苦味、苦味の好み、総合評価の 14 項目について 5 点評価法で評価を行った。

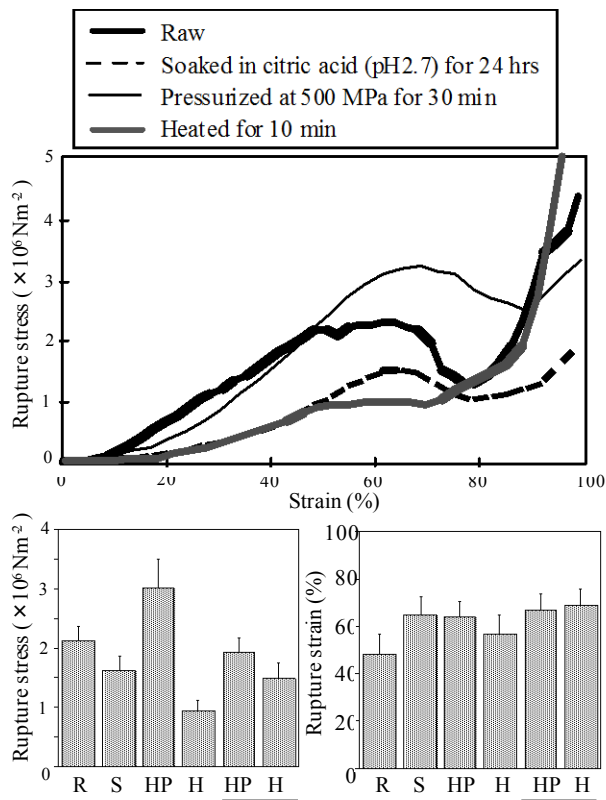
## 実験結果および考察

### 1. 日向夏、ブント、グレープフルーツ果実の重量構成

Fig. IV-1 に本研究で使用した日向夏、ブント、グレープフルーツの外観および各部位の名称を示した。日向夏の重量は  $113 \pm 4$  g、糖度は  $14.7 \pm 0.4\%$ 、pH は  $3.33 \pm 0.25$ 、ブントの重量は  $536 \pm 43$ g、糖度は  $11.5 \pm 0.4\%$ 、pH は  $3.37 \pm 0.13$ 、グレープフルーツの重量は  $412 \pm 66$ g、糖度は  $10.4\%$ 、pH は  $3.22$  であった。重量はブント > グレープフルーツ > 日向夏の順に大きかった。果肉の割合は、グレープフルーツ > ブント > 日向夏の順に多く、中果皮と内果皮の割合は、日向夏 > ブント > グレープフルーツの順に多かった。

### 2. 各種処理による外果皮の破断応力の変化

日向夏の外果皮を各種処理したときの応力-歪曲線と破断応力を Fig. IV-3 に示した。生の外果皮と比較してクエン酸処理や加熱処理によって破断応力は低下した。高圧処理すると生の外果皮より破断応力が増加し、硬くなった。高圧法、および加熱法で調製したマーマレードの外果皮の破断応力は生と比較してそれほど低下しなかった。破断歪率はクエン酸処理、高圧処理、加熱処理の全て増加した。また、高圧処理および加熱処理したマーマレードの外果皮も同様に増加した。



**Fig. IV-3.** Typical stress-strain curves, rupture stress and strain of flavedo of hyuganatsu after soaking pressurizing or heating and high-pressure-induced or heat-induced marmalade.

R: raw.

S: soaked in citric acid for 24 hrs at pH 2.7.

HP: pressurized at 500 MPa for 30 min.

H: heated for 10 min in boiling water.

HP-marmalade : high-pressure-induced marmalade.

H-marmalade : heat-induced marmalade.

### 3. 各種処理による微細構造の変化

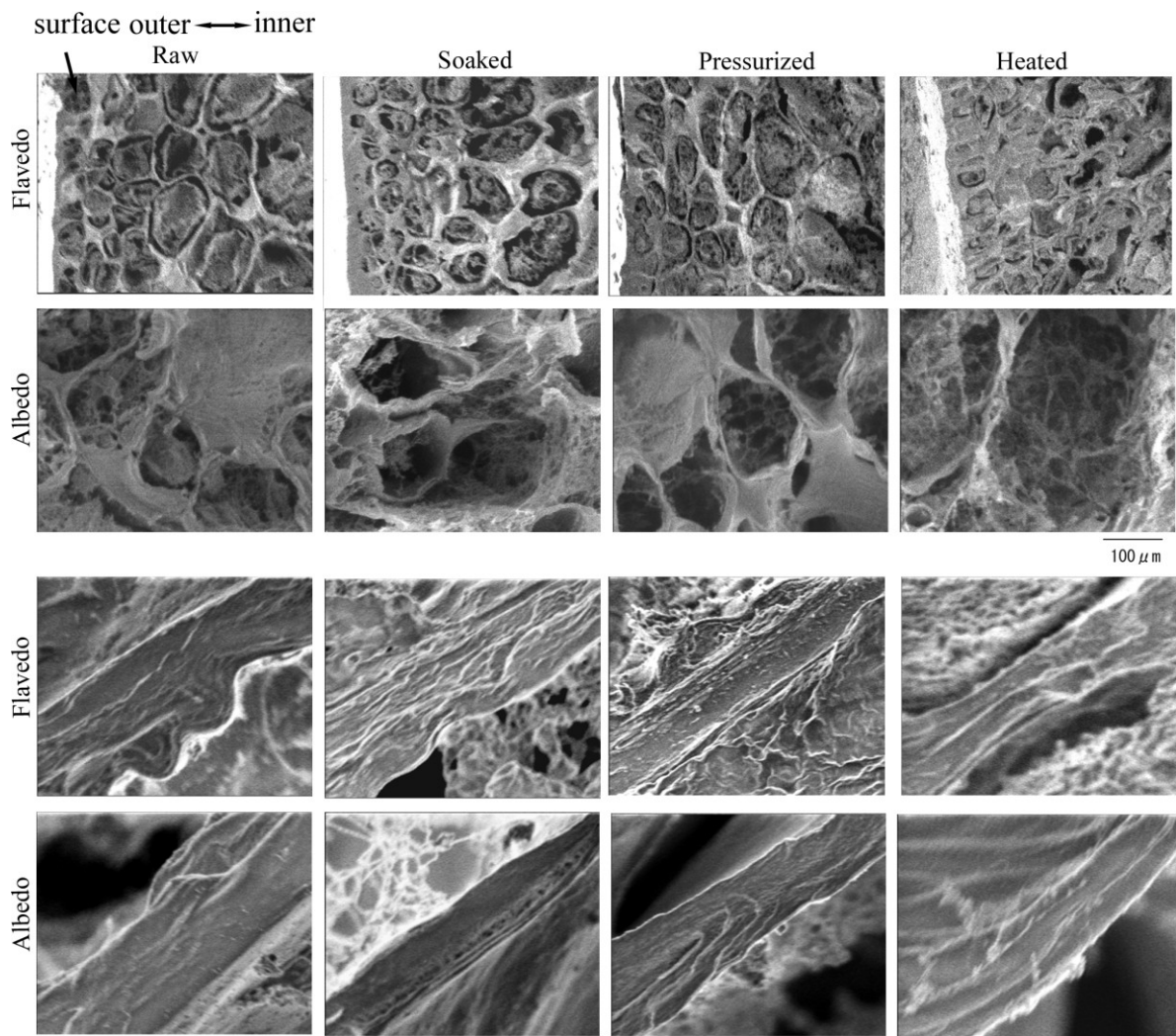
各種処理を行った日向夏外果皮、中果皮の細胞壁をクライオ走査電子顕微鏡で観察した結果を Fig. IV-4 に示した。

生の外果皮の細胞壁はしっかりと細胞間を接着していて、細胞壁に緩みが見られなかった。クエン酸処理をした外果皮の細胞壁は生と比較すると、膨潤して幅が広くなった。

高圧処理をした外果皮の細胞壁は生と大差なかった。高圧処理ではペクチン質の  $\beta$ -脱離が起きないため、細胞壁は緩まず、外果皮が軟化しなかった。

加熱処理をした外果皮の細胞壁は生と比較すると、緩みが生じた。これは、加熱によってペクチンが加水分解して低分子化し、細胞壁間の接着性が低下して分離が起きたため、細胞壁に緩みが生じたと考えられる。

白いスポンジ状の中果皮を 20,000 倍で観察すると、生の細胞一次壁はしっかりと接着していたが、クエン酸処理、加熱処理すると、細胞の一次壁に緩みが生じ、中層 (middle lamella) が分離していた。これは、クエン酸処理によって組織内のカルシウムがクエン酸カルシウムとして溶出し、加熱処理ではペクチンが加水分解して低分子となり、それに伴いペクチンが溶出したため細胞と細胞の接着性が低下したためと考えられる。高圧処理しても緩みは見られず、生と同様であった。



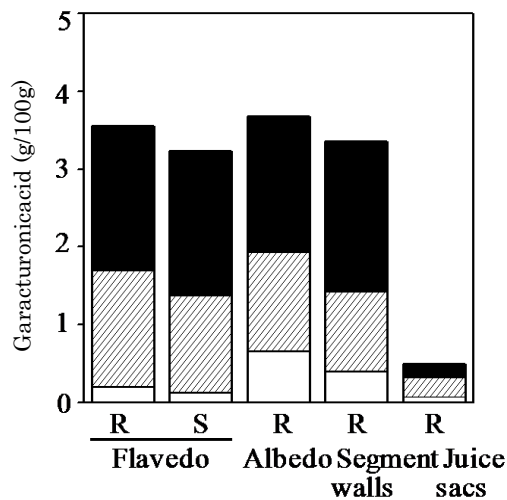
**Fig. IV-4.** Changes in cryo-scanning electron micrographs of flavedo and albedo of hyganatsu during soaking, pressurizing and heating.

Soaked, Pressurized and Heated: see Fig. IV-3.

#### 4. 日向夏中の部位別ペクチン質量の比較

生の日向夏の外果皮、中果皮、内果皮、果肉、およびクエン酸処理をした外果皮のペクチン質を分別抽出した結果を Fig. IV-5 に示した。

日向夏は外果皮、中果皮、内果皮の量はほぼ同量であったが、果肉のペクチンは少量であった。外果皮をクエン酸処理すると、生のものと比較して組織内の残存ペクチン量が減少した。



□ Water-soluble pectin (WSP), ▨ Sodium hexa metaphosphate-soluble pectin (PSP), ■ HCl-soluble pectin (HSP).

Fig. IV-5. Pectin composition of raw flavedo, albedo, segment walls and juice sacs of

hyuganatsu and changes in pectin composition of flavedo by soaking in citric acid solution.

R and S: see Fig. IV-3.

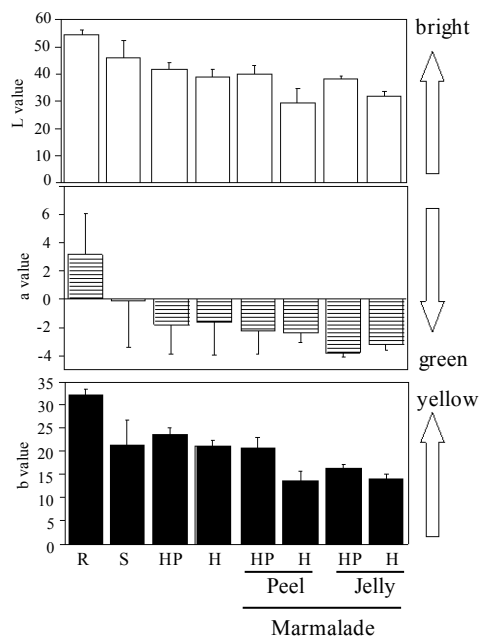
#### 5. 各種処理による L 値、a 値、b 値の変化

Fig. IV-6 に日向夏外果皮の各種処理における L 値、a 値、b 値の変化と、マーマレードの外果皮とゼリー部分の L 値、a 値、b 値を示した。

pH 2.7 のクエン酸溶液に浸漬すると、L 値、a 値、b 値が相当減少した。高压処理と加熱処理を比較すると、L 値と b 値では、高压処理の外果皮が加熱処理よりも値が高く生に近かった。

マーマレードの L 値と b 値は、外果皮、ゼリー部分とも高压法が加熱法より生の値に近かった。全体的に見て、加熱処理すると退色が起きるため、高压処理の方が生の

色を維持できていた。



**Fig. IV-6.** Changes in L-, a- and b-values of flavedo of hyuganatsu during soaking, pressurizing or heating and marmalades.

R, S, HP and H: see Fig. IV-3.

### 6. マーマレード（ゼリー部分）の定常流粘性

高圧法、および加熱法で作製した日向夏、ブンターマーマレード、およびグレープフルーツジャムのゼリー部分の物性を Fig. IV-7 に示した。

定常流粘性は、ブント>日向夏>グレープフルーツの順にわずかに高かったが、加熱法と高圧法でほとんど差はなく、同程度の物性であることが明らかとなった。



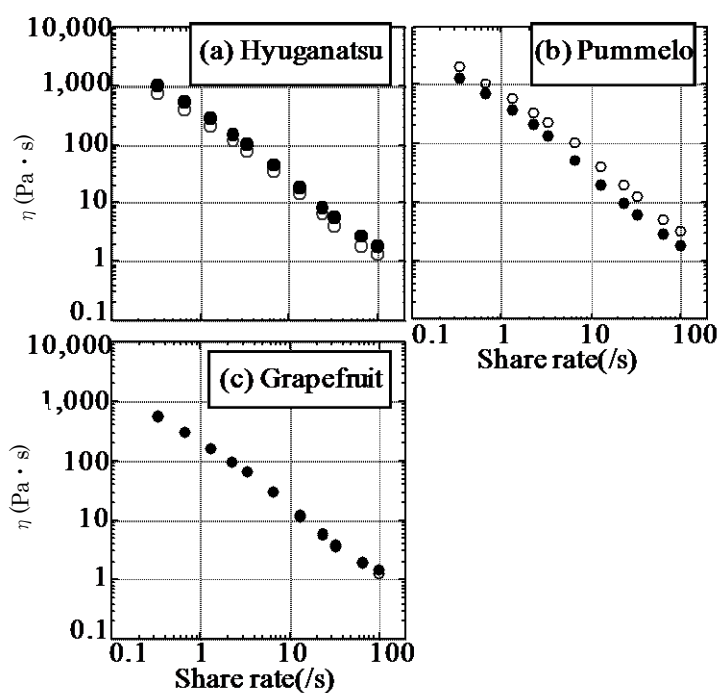


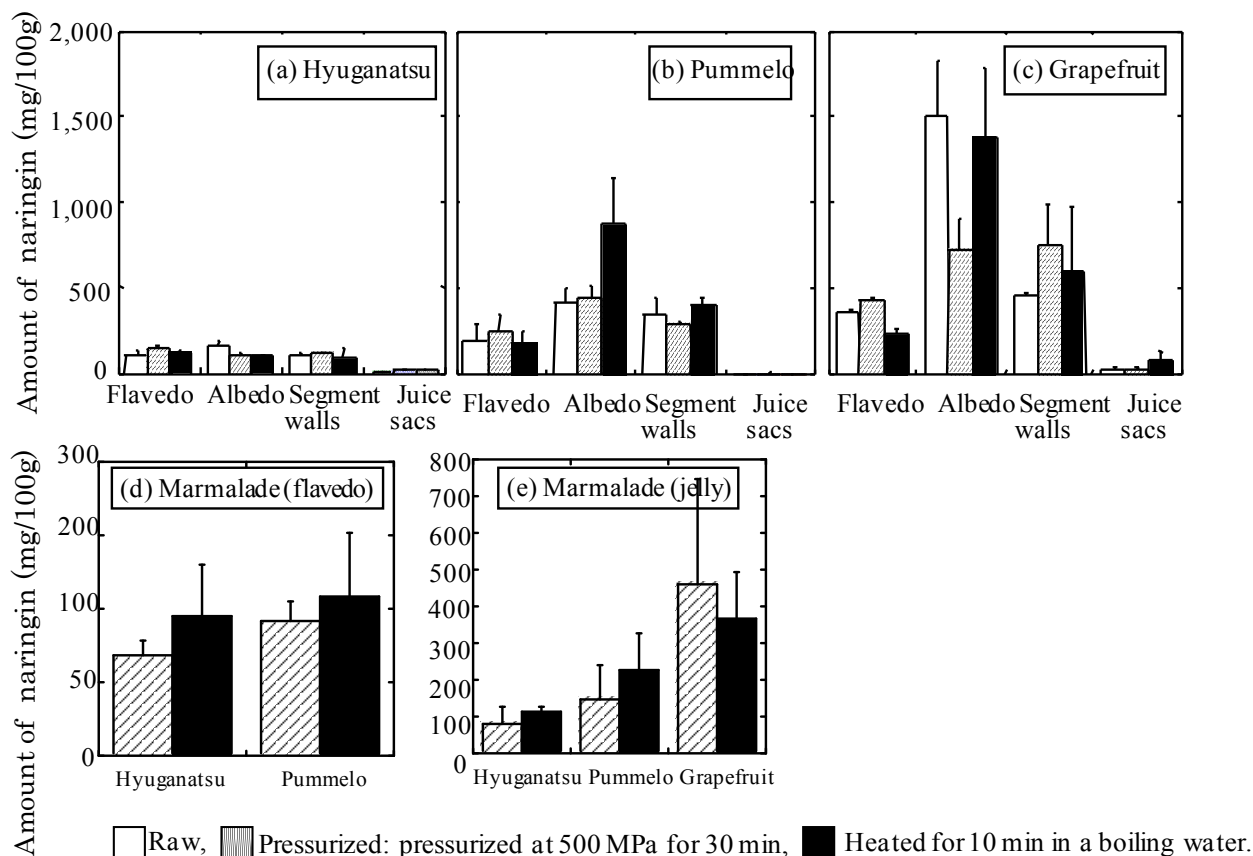
Fig. IV-7. Steady-flow viscosity of high-pressure-induced and heat-induced marmalade.

○High-pressure-induced marmalade, ●Heat-induced marmalade.

## 7. マーマレード中のナリンギン量

高圧法、および加熱法で作ったマーマレードの外果皮、およびゼリー部分に含まれるナリンギン量を Fig. IV-8 に示した。外果皮、中果皮、内果皮、果肉のうち、最もナリンギンの多い部位は中果皮であった。また、グレープフルーツが最もナリンギン量が多く、続いてブタン>日向夏の順にナリンギン量が多かった。

マーマレードの場合、日向夏が最もナリンギン量が少なかった。日向夏は他のザボン類と比較して苦味が少ないため、マーマレードに向いていると推察された。



**Fig. IV-8.** The amount of naringin in hyuganatsu, pummelo, grapefruit and their marmalade. Pressurized and Heated: see Fig. IV-3.

## 8. 官能評価

日向夏マーマレードの官能評価の結果を Fig. IV-9 に示した。高圧法と加熱法との間に大差はなかった。しかし、色、透明感、総合評価は高圧法でが良いと評価された。色差測定も、高圧法の L 値（明度）、b 値（黄色度）が高いという結果であった。苦味は高圧法がより少ないと評価された。

果実の香りは高圧法が加熱法より強いと評価され、高圧力を利用する目的の一つである「生の果実の香りを残す」という点において好ましい結果となった。

ゼリーの硬さは高圧法、加熱法ともに柔らかいが、硬さの好みは両方とも好きと評価された。総合評価では高圧法のマーマレードが加熱法より良いと評価された。加熱法のマーマレードは、特有の加熱臭がしたため、高圧法のマーマレードが好まれたと考えられる。

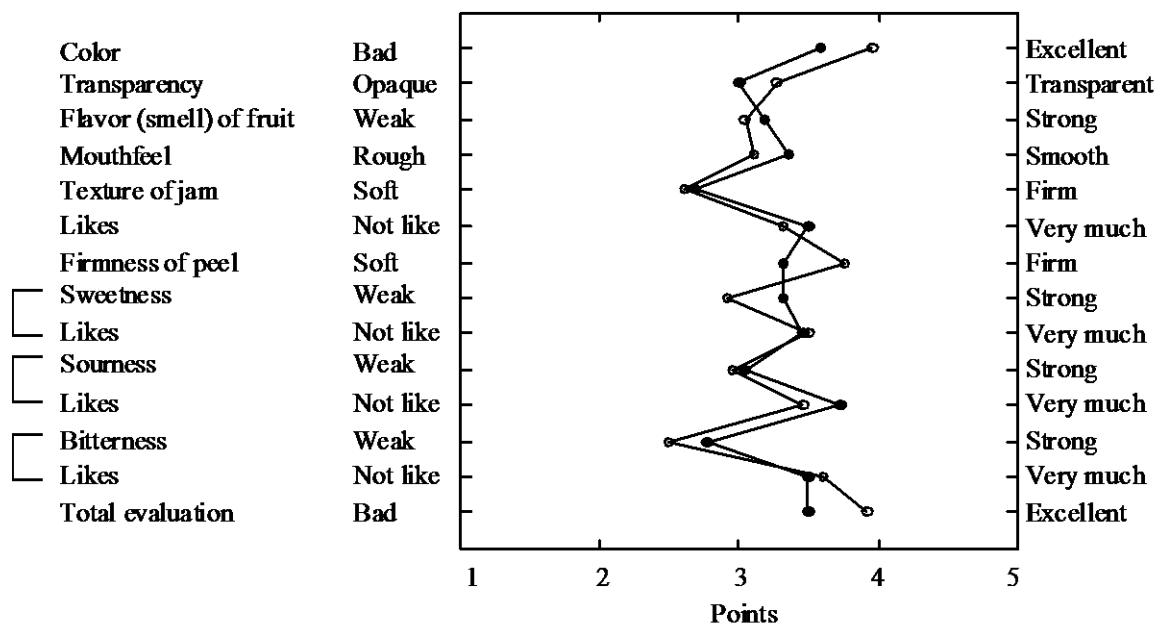


Fig. IV-9. Sensory evaluation of hyuganatsu marmalade.

○High-pressure-induced marmalade, ●Heat-induced marmalade.

## 文 献

- 1) H.S. Choi, M. Sawamura (2001) Volatile Flavor Components of Ripe and Overripe Ki-mikans (*Citrus flaviculpus* Hort. ex Tanaka) in Composition with *Hyuganatsu* (*Citrus tamurana* Hort. ex Tanaka), Biosci. Biotechnol. Biochem., **65**, 48-55.
- 2) 秋庭隆 (1995), 食材事典, 小学館, 東京, pp.254-255
- 3) 菅原龍幸, 井上四郎 (1992), 新訂原色食品図鑑[第2版], 建帛社, 東京, pp. 145-151
- 4) 杉浦明, 宇都宮直樹ほか (2008), 果実の事典, 朝倉書店, 東京, pp. 221-225, 231-232
- 5) 農山漁村文化協会 (2010), 地域食材大百科, 農山漁村文化協会, pp.143-145, 309-312

## 謝 辞

稿を終わるに臨み、研究全般にわたり終始、ご指導を賜りました福山大学 生命工学部 生命栄養科学科 淵上 倫子教授に心より感謝の意を表します。

同時に論文をまとめるにあたり、貴重な御助言を賜りました、生物工学科 秦野 琢之教授、御査読、御助言を頂きました、生命栄養科学科 井ノ内 直良教授、木村 安美教授、海洋生物科学科 三輪 泰彦教授に感謝致します。

ICP 発光分光分析装置の使用に際し、御便宜を御計り下さいました生物工学科 岩本 博行教授、HPLC 装置の使用に際し御便宜をお計り下さいました生命栄養科学科 山本 英二教授、中崎 千尋助手に心より深謝致します。また、研究を進める上で貴重な御助言を賜りました、福山大学 生命栄養科学科の諸先生方に御礼申し上げます。

さらに、岡山県立大学在学中に親切に御指導頂きました、岡山県立大学 保健福祉学部 栄養学科 治部 祐里非常勤講師をはじめ、実験に御協力いただいた、淵上研究室ゼミ生(11期生の花谷 愛華さん、12期生の岡本 麻衣子さん、13期生の浅尾 晴香さん、今津 奈都子さん、畑野 加奈子さん)、福山大学 生命工学部 生命栄養科学科 調理学研究室ゼミ生(1期生の山下 麻衣さん、2期生の塚元 沙季さん)に心より感謝の意を表します。

## 本論文に直接関係する発表論文

1. The Quality of High Pressure-Induced and Heat-Induced Hyuganatsu Marmalade, Hiroko Kuwada, Yuri Jibu, Mayumi Tabuchi, Ai Teramoto, Kayoko Ishii, Michiko Fuchigami, *Journal of Food Science and Engineering*, **3**, 668-677 (2013) 査読有
2. Changes in Pectin, Texture and Structure of Citrus Yuzu during Soaking in Citric Acid, Heating or Pressurization, H. Kuwada, Y. Jibu, A. Teramoto, M. Fuchigami, *Journal of Cookery Science of Japan*, **45**, 181-188 (2012) 査読有
3. The quality of high pressure-induced and heat-induced yuzu marmalade, H. Kuwada, Y. Jibu, A. Teramoto, M. Fuchigami, *High pressure Research*, **30**, 547-554 (2010) 査読有