

冷凍「せとか」の苦味と果汁溶出の軽減

玉井敬久 福田直大 永田洋子

Development of Methods to Reduce the Bitterness and Drip of Frozen Setoka

TAMAI Takahisa, FUKUDA Naohiro and NAGATA Yoko

近年国産果実の生食需要が減退しており、その対策として品種改良や手軽に食べられる加工品の開発が行なわれている。愛媛県内で生産される「せとか」は豊富な果汁と独特の香りが好まれ、生産量は増加傾向にあるが、消費形態は生食用がほとんどであり、加工用途は少ない。このような状況に鑑み、「せとか」の果実特性及び近年人気が高まってきた冷凍加工技術について検討した。

「せとか」の果実を冷凍すると苦味が発生したが、じょうのう膜を除去し冷凍することで苦味を軽減した果肉を得ることができた。また、剥皮した果肉をショ糖溶液に浸漬することで解凍時に発生する果汁溶出(ドリップ)を軽減することができた。

キーワード：せとか、冷凍、リモニン、酵素剥皮

はじめに

冷凍温州ミカンは、これまで全果や果粒が生産されてきたが、近年6次産業の推進を背景に再び注目され高品質な果実を利用したものや、外皮を剥皮し食べやすくした商品が販売されている。その一方で中晩生カンキツは、冷凍加工によりリモノイドに由来する特有の苦味を生じること、また凍結解凍により細胞が破壊され著しく食味を損なうことが製造上の障壁となっており、生産は限られている。

緻密な肉質と豊富な果汁、独特の香りがある「せとか」は高級カンキツとして定着してきており、国内生産量は年間約4,303t（農林水産省、平成24年産特産果樹生産動態等調査）である。本県における生産量は3,010tで全国シェアの約7割を占めている。また、「せとか」以外にも、県農林水産研究所が育種した「紅まどんな」（愛媛果試第28号）や「甘平」なども市場での高評価を受け栽培面積が拡大している。これらの新品種が冷凍みかんと同様な形で利用できれば、喫食、デザート、その他の用途に展開できるものと思われる。

そこで、「せとか」の凍結による苦味増大やドリップの実態を調査し、剥皮や凍結方法等について検討したので報告する。

実験方法

1. 果実特性

「紅まどんな」は12月上旬、「甘平」と「せとか」は1月中旬に市内量販店で購入し5℃で貯蔵した果実を適宜用いた。

(1) 搾汁方法

分析用果汁は剥皮した2Lサイズ「紅まどんな」（JA えひめ中央産、秀品）、「甘平」及び「せとか」（JA にしうわ産、秀品）の各晩柑類果実5果をハンドジューサー（伊藤製作所製）で搾汁し、得られた果汁をガーゼ2枚でろ過した。

(2) 調査項目

果実について一果平均重、外皮厚、果汁について糖度、pH、酸度、リモニン、糖組成を調査した。また果肉のテクスチャーはレオ・メーター（株式会社パーカーコーポレーション製、PC-200N）を用いて、柴田ら¹⁾の測定法に準じて、果実赤道面に平行に厚さ2cmに輪切りして平板上に置き、円

この研究は、「平成24～26年かんきつニューフェイス安定供給技術開発事業」の予算で実施した。

柱状プランジャー（径 6mm）を用いて、切断面と垂直に深さ 4 mm まで圧縮速度 0.5mm/秒で、同一箇所を 2 回圧縮して測定を行なった。圧縮 1 回目のピーク高さ H からその時の外力 (N) を求め、これを硬さとし、1 回目のピーク面積 S1 と 2 回目のピーク面積 S2 の比 (S2/S1) を求めこれを凝集性とした。ガム性は硬さ×凝集性とした。

2. 凍結による苦味の発現

(1) 搾汁方法

市販の 2L サイズ「せとか」を供試した。全果あるいは外皮を手剥きしホロ割りしたまま、あるいはメスを用いてじょうのう膜を除いた果粒を、厚さ 0.05mm のポリエチレン製袋に密封したものを -20℃ の冷凍庫内に静置し 24 時間後に取り出し、5℃ で 20 時間解凍・保管した。苦味成分の測定法は、間苧谷ら²⁾の食味としての苦味に合致する苦味成分（ナリンギン）の測定法に準じて、ハンドジューサーで搾汁しその後リモニンの分析に供した。全果凍結果実は解凍後に外皮を除いたものを搾汁した。

(2) リモニンの測定

リモニンの抽出法は MAIER ら³⁾の方法に準じた。果汁 25ml に硫酸マグネシウム 2g と 2% Butylated Hydroxy anisole (BHA) エタノール液 0.5ml を添加後、10 分間蒸煮処理した果汁をクロロホルム抽出した。抽出液を減圧乾固後、アセトニトリルに転溶して同容のヘキサンと分配し、アセトニトリル層を分け取り減圧乾固した。これにアセトニトリル 2ml を加えて溶解し、検液とした。移動相は、蒸留水（超純水）：アセトニトリルを、50：50 の割合（容量）で混合調製した。高速液体クロマトグラフ（L-4200、HITACHI 製）の検出器、恒温槽、溶媒の流量等の条件は表 1 のとおりとした。

表 1 高速液体クロマトグラフの分析条件

カラム：C18 逆相カラム (Deverosil ODS-7 (7 μ m)、4.6×250mm、野村科学(株)製)
検出波長：210 nm
恒温槽：40℃
移動相流量：1.0ml/ min
試料注入量：10 μ l

3. 剥皮方法の検討

(1) 供試果実

市販の 2L サイズ「せとか」を 5℃ に貯蔵しながら、適宜使用した。

(2) 組織崩壊酵素

セルラーゼ：協和化成株式会社製造の酵素剤（アクレモセルラーゼ KM）を用いた。

剥皮には酵素剤を 0.5% になるように水に懸濁し用いた。

(3) 剥皮試験

剥皮試験は酸アルカリ法を対照として、本法（組織崩壊酵素を用いた剥皮法）について行った。前者は内果に 0.4% 塩酸を等量添加し、30℃ で 45 分間浸漬して水洗後、塩酸と同量の 0.4% 水酸化ナトリウムを添加して室温で 15 分間浸漬後、水洗して剥皮した果粒を得た。

本法は、外皮に傷付け処理した果実に対して 0.5% 酵素液を等量添加し、30℃ を保ちながら 50 hPa の減圧下で 10 分間の浸漬処理を 2 回行った後、外皮を手剥きしホロ割りした。次にじょうのうに 0.5% 酵素液を等量添加し、30℃ を保ち 80 分間浸漬後、水洗し剥皮した果粒を得た。

(4) 剥皮果粒の品質

それぞれの剥皮法で得た果粒を十分に磨砕し調製した液を分析試料とし、ナトリウム、リモニン、糖組成、色調を測定した。ナトリウムは 1% 塩酸で抽出後、原子吸光分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製、Z-2310）を用いて分析した。リモニンの抽出法は MAIER ら³⁾の方法に準じた。分析試料 10g に硫酸マグネシウム 2g と 2% Butylated Hydroxy anisole (BHA) エタノール液 1ml を添加後、10 分間蒸煮処理し、冷却後アセトン 30ml を加え、ゆるやかに沸騰程度に加熱してリモノイドを抽出した。冷却後、ガラスフィルターで吸引ろ過し、75% アセトンで残部を洗浄し、アセトン液を減圧乾固後、クロロホルムと水で分液ロートに移し、クロロホルム層に転溶した。クロロホルム

抽出液を減圧乾固後、アセトニトリルに転溶して同容のヘキサンと分配し、アセトニトリル層を分け取り減圧乾固した。これにアセトニトリル 2ml を加えて溶解し、検液とし高速液体クロマトグラフを用いて分析した。糖組成は試料 5 g に 30ml の水を加え、10% (W/V) 水酸化ナトリウムで中和後、30 分間超音波抽出し、50ml に定容後、ろ紙 (No. 5 B) でろ過しメンブランフィルター (0.45 μ m) でろ過したものを検液とし高速液体クロマトグラフを用いて分析した。移動相は、アセトニトリル：蒸留水 (超純水) を、75：25 の割合 (容量) で混合調製した。高速液体クロマトグラフ (L-3300、HITACHI 製) の検出器、恒温槽、溶媒の流量等の条件は表 2 のとおりとした。色調は測色計 (コニカミノルタ株式会社製、CM-5) を用いて測定した。

表 2 高速液体クロマトグラフの分析条件

カラム： Polyamine II (5 μ m)、4.6×250mm、YMC 製
恒温槽：30℃
移動相流量：1.0ml/ min
試料注入量：10 μ l

4. 凍結速度の違い

(1) 外皮剥皮果粒

手剥き又は酵素法により外皮剥皮し、ホロ割りしたじょうのう果粒をポリ袋に入れて-20℃の冷凍庫又は誘電フリーザー (株式会社菱豊フリーズシステム製、BU-30-特) を用いて-50℃で凍結し、-20℃の冷凍庫で貯蔵した。

(2) じょうのう膜剥皮果粒

酵素法によりじょうのう膜を剥皮した果粒も同様にポリ袋に入れて-20℃の冷凍庫及び誘電フリーザーを用いて-50℃で凍結した後、-20℃の冷凍庫で貯蔵した。

(3) 果汁溶出量測定による組織破壊程度の推定

凍結すると組織の細胞が破壊され解凍時に細胞液がドリップとして溶出するため、このドリップ量が凍結による細胞破壊程度の指標として利用されている。器内温度を 25℃に設定した恒温器 (日立アプライアンス製、CRB-14A) に 4 時間静置し解凍した果粒を袋から取り出し残った水分の重量を測定し果汁溶出量とした。

5. 糖液浸漬によるドリップの低減

試料は酵素法でじょうのう膜剥皮した「せとか」果粒 1 量に対し、倍量のショ糖溶液 (0、10%、20%、30%、40%、50%) を添加し、5℃で一晩浸漬後、重量を測定し浸漬前重量から差し引いて脱水量を求めた。また重量測定後の試料は厚さ 0.05mm のポリエチレン製袋に密封したものを-20℃の冷凍庫内に静置し 24 時間後に取り出し、25℃に設定した恒温器に 4 時間静置し解凍した果粒を袋から取り出し残った水分の重量を測定した。

6. 冷凍果実の香気改善

剥皮工程中の水晒しなどによって香気が乏しくなることを改善するため、ショ糖液中に酵素処理した外皮を添加し果皮由来の香気を添加し、Scott 法⁴⁾により精油量を測定した。

7. 冷凍果粒の試作

苦味とドリップを抑制した加工品として、冷凍果粒を試作した。

結果と考察

1. 果実特性

果実品質の測定結果を表 3 に示す。果汁については、糖度は「甘平」が特に高く、次いで「せとか」、「紅まどんな」の順であった。「せとか」は 3 品種のなかでは最も貯蔵性が高いとされるが、pH が低く、酸度が高いことも要因であると考えられた。リモノイドの苦味閾値は 7～12ppm といわ

れている。リモニンは「せとか」が 7.8ppm と最も高く苦味を感じる水準であった。果肉のテクスチャーについては、硬さ及びガム性は、品種間で差が認められた。「せとか」及び「甘平」は肉質が硬く、軟弱な肉質である「紅まどんな」と比較すると加工適性が高いと考えられた。

2. 凍結による苦味の発現

凍結・解凍後の果汁のリモニン測定結果を表4に示す。じょうのう膜を除いて凍結したものは、外皮やじょうのう膜付きで凍結した果粒に比べると明らかに苦味が少なくなった。「せとか」においてはじょうのう膜を除去した果粒にも苦味が認められたため、水晒や加糖等による更なる苦味の緩和措置が必要と考えられた。

表3 果実品質（せとか、紅まどんな、甘平）

	せとか	紅まどんな	甘平
糖度	12.1	11.2	16.0
pH	3.3	3.7	3.6
酸度(%)	1.4	0.6	1.0
リモニン(ppm)	7.8	2.3	2.4
硬さ(N)	2.4	1.5	2.2
ガム性(N)	0.7	0.6	0.9
凝集性(N)	0.3	0.4	0.4
果実重(g)	179	206	173
外皮厚			
果頂部(mm)	3.4	4.8	3.8
赤道部(mm)	1.4	2.2	2.3
果梗部(mm)	1.7	2.8	1.9

表4 凍結解凍後の果汁中のリモニン濃度 (単位:ppm)

	全果	外皮除去	じょうのう膜除去
せとか	38.8	35.6	21.4
紅まどんな	8.1	9.8	4.6
甘平	9.2	12.6	2.7

3. 剥皮方法の違いによる果粒品質

酵素法及び酸アルカリ法によりじょうのう膜を剥皮した果粒品質の測定結果を表5に示す。リモニンは酵素法が低かった。果実中のリモノイドは苦味のないリモネートA環ラクトンとして存在し、酸との接触によって苦味のあるリモニンになることが知られており⁵⁾、酸アルカリ法における塩酸浸漬処理中にリモニンが増加したものと考えられた。ナトリウムについては酵素法が低かった。酸アルカリ法が高かったのは水酸化ナトリウムの影響と考えられた。糖組成については、酸アルカリ法では塩酸により二糖類のスクロースが単糖のグルコースとフルクトースに分解したと考えられた。果汁色調は a*及び b*値が酸アルカリ法で高く、アルカリ処理中に果汁中のフラボノイドが橙色に着色したものと考えられた。以上のことから酵素法は酸アルカリ法に比べ品質を損なわずに苦味の少ない果粒を得られる方法であることが分かった。

表5 剥皮方法の違いによる果粒品質

	リモニン (ppm)	Na (mg/100g)	Glu (g/100g)	Fru (g/100g)	Suc (g/100g)	L*	a*	b*
酵素法	17.9	0.4	1.2	0.8	5.5	50.4	24.9	61.5
酸アルカリ法	26.4	1.9	1.4	1.1	5.1	50.6	26.6	62.0

4. 凍結速度の違い

凍結速度の違いによるドリップ割合の測定結果を表6に示す。急速凍結ではドリップが軽減する傾向にあった。しかし、じょうのう膜を剥皮した果粒においては凍結速度の違いに関わらず著しくドリ

ップが発生したため、他の方法によるドリップ軽減処理が必要と考えられた。

表6 凍結速度の違いによるドリップ割合 (単位:%)

	手剥き 外皮剥皮	酵素法	
		外皮剥皮	じょうのう膜剥皮
急速凍結	0.3	1.4	23.4
緩慢凍結	1.3	5.7	29.1

5. 糖液浸漬によるドリップの低減

糖液浸漬による脱水効果とドリップ軽減効果を期待してショ糖溶液浸漬処理を行なった。その結果を表7に示す。ショ糖溶液の濃度が濃くなるほど脱水が進み、ドリップは少なくなる傾向にあった。

表7 ショ糖浸漬による「せとか」の対重量変化

	対照	10%	20%	30%	40%	50%
脱水率	2.8	3.4	4.0	5.1	7.2	7.5
ドリップロス率	26	19	15	13	11	9

6. 冷凍果実の香気改善

糖液浸漬時に外皮も添加したときの精油量の測定結果を表8に示す。対照区では未検出であったが、外皮を添加したものは0.01%あった。酵素処理によって組織が軟化した外皮から溶出した精油が糖液浸漬中に果粒に付着したものと考えられた。ただし、精油の主成分であるD-リモネンはさじょう粒同士の結合を弱める効果があるため⁶⁾、過度の組織崩壊によって精油を溶出させると浸漬中にさじょうが分離することがあるので注意が必要であった。

表8 外皮添加の有無による精油量 (単位:%)

	外皮添加	対照
精油	0.01	N.D.

7. 冷凍果粒の試作

冷凍果粒の作製方法は次のとおりである。

- (1) 果実を洗浄する。
- (2) 外皮の軟化と減菌のため20倍容の沸騰水で1分間ブランチングし、流水で急冷する。
- (3) 酵素の導入を促すため、果実の果頂部と果梗部を取り除き、ナイフ等を用いて子午線方向に2周程度傷付け処理を行なう。
- (4) 果実を0.5%酵素液に浸漬し30℃を維持しながら50hPaで10分間の減圧処理を2回行い、アルベドに酵素を浸透させる。
- (5) 外皮を手剥きし、ホロ割りした果粒を、30℃を維持した新たな0.5%酵素液に80分程度浸漬する。同時に剥皮した外皮は元の酵素液に80分程度浸漬する。
- (6) 1L/分の流量で30分程度果粒を水洗し、残存する酵素やじょうのう膜等を洗い流す。同様に酵素処理した外皮も水洗する。
- (7) 果粒1に対して、2倍量のショ糖溶液及び酵素処理した外皮を添加し、5℃で16時間浸漬する。
- (8) 果粒を取り出し急速凍結を行なった後、密封し冷凍保存する。

ま と め

「せとか」の冷凍加工による苦味発現を確認し、酵素剥皮や急速凍結、ショ糖溶液浸漬等により苦味とドリップを軽減する加工方法について検討した。

1. 凍結により苦味が発生した。
2. じょうのう膜を除くことで苦味が軽減できた。
3. 酵素法による剥皮は、従来法より果肉の損傷を軽減できた。
4. 酵素剥皮した外皮を利用することで果肉の香気を改善できた。

5. ショ糖溶液浸漬により、ドリップを軽減できた。

謝 辞

本研究は、平成 24～26 年度愛媛県戦略プロジェクト「かんきつニューフェイス安定供給技術開発事業」の一環として行なわれた成果であり、本事業の関係者各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 柴田 萬：中晩生カンキツの原料特性に関する基礎的研究, 佐賀県果樹試験場研究報告第 11 号, 23-24, (1990).
- 2) 間 苧谷 徹, 長谷 嘉臣, 松本 亮司：カンキツの苦味に関する研究, 園芸学会雑誌, **47(4)**, 546-552, (1979).
- 3) MAIER, V. P. and GRANT, E. R. : J. Agr. Food Chem. , **18**, 250 (1970).
- 4) W. C. Scott and M. K. Veldhuis: Rapid Estimation of recoverable Oil in Citrus Juices by Bromate Titration, J. A. O. A. C, **40**, 628-633 (1966).
- 5) MAIER, V. O. and MARGILETH, D. A. ; Phytochemistry, **8**, 243 (1969).
- 6) 稲垣 長典, 三浦 洋, 小曾 戸和夫, 幸野 憲二, 服部 達彦: 果汁・果実飲料事典, 第 2 版, 朝倉書店, 341-342, (1979).