

廃棄果実の有効利用に関する研究

都築正男、清水浩美、松澤一幸^{*1)}

The Research on the Effective Utilization of the Damaged Fruit

TSUDUKI Masao, SHIMIZU Hiromi, MATSUZAWA Kazuyuki^{*1)}

The saving of the fruit progresses browning and softening, and quality of the processed food deteriorates. The cause of browning and softening is guessed with multiple factors. It is considered that the browning mainly occurs by oxidation of the polyphenol by polyphenol oxidase, and that the softening mainly occurs by the hydrolysis of polysaccharide in the cell wall by cellulose, polygalacturonase and pectinesterase. We researched the saving technology for the effective utilization of damaged and overripened banana that is abandoned. In this study, the condition for inhibiting the activity of polyphenol oxidase which is a factor of the browning was found. The result showed that the ascorbate, the cysteine hydrochloride, the phytate, the chlorogenate esterase and the heating over 85 °C effectively inhibited banana polyphenol oxidase activity. In addition, browning and softening were able to be repressed in the whole banana pulp as sugar solution soak which added the phytate.

1. 緒言

果実等の保存中に生じる褐変や軟化は二次加工品の品質に大きな影響を与える。しかしその原因の詳細は明らかではなく、未解決の問題として残っている。複数の要因が相乗的に作用した結果であると推察され、褐変にはポリフェノールオキシダーゼによるポリフェノール類の酵素的酸化、軟化にはセルラーゼやポリガラクトナーゼ、ペクチンエステラーゼ等による細胞壁多糖の酵素的加水分解などが要因とされている。我々は、現在廃棄している傷んだり、過熟になったバナナの有効利用法について相談を受けている。その利用には、保存時の規模や、需要に対応した商品生産を行う必要がある。さらに加工原料を長期間、品質保持しながら、加工原料として利用しやすい形態で保存・貯蔵する必要があり、それらの技術開発が要望されている。そこで本研究では、バナナ等果実の収穫後の褐変に関する酵素に着目して、その特性を把握するとともに、酵素活性を調節することで褐変並びに軟化を防止し、長期間保存する技術の検討を行った。

2. 実験方法

2.1 粗ポリフェノールオキシダーゼの調製

市販のバナナの果肉を用い、5%アスコルビン酸、1% Triton X-100 を加えた 0.1 M リン酸緩衝液(pH7.0)で磨砕、抽出したものを遠心分離し、上清を粗酵素液とした^{1),2)}。

2.2 ポリフェノールオキシダーゼ活性

0.2 ml の粗酵素液に、基質として 10 mM カテコールまたはクロロゲン酸を加えた 0.1 M リン酸緩衝液(pH 7.0) 2.8 ml を添加し、25 °C、10 分間の 420 nm における吸光度変化を測定し、1 分当たりの吸光度変化を酵素活性とした³⁾。対照として、加熱失活させた粗酵素液を用いた。

2.3 ポリフェノールオキシダーゼ活性阻害物質の影響

食品添加物として使用が認められている既知のポリフェノールオキシダーゼ活性阻害物質^{4),5)}(アスコルビン酸、クエン酸、塩化ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸・2 ナトリウム(EDTA・2Na)、システイン塩酸塩、フィチン酸、ポリビニルポリピリドン(ISP社製 Polyclar10))を 0~2% の濃度で、反応液に添加し、カテコールを基質としてポリフェノールオキシダーゼ活性を測定した。また、0~10 U のクロロゲン酸エステラーゼ(キッコーマン(株)製)を反応液に添加し、クロロゲン酸を基質として、ポリフェノールオキシダーゼ活性を測定した。

2.4 ポリフェノールオキシダーゼの熱安定性

粗酵素液を 5~100 °C に 10 分間保ち、直ちに氷水で冷却し、その残存活性を、カテコールを基質としてポリフェノールオキシダーゼ活性の測定を行った。

2.5 バナナの保存条件および加工法の検討

2.5.1 ドラムドライヤーによる乾燥粉末化

バナナの果肉、ミキシングした果肉、果皮を材料としてドラムドライヤー(ジョンソンボイラー社製 ジョンソンミルダージMT型)を用い、138 °C で乾燥粉末の試作を行った。

^{*1)}食品・毛皮革技術チーム

2.5.2 褐変防止剤添加による糖液漬けの保存効果と保存後のバナナジャムの試作

水飴で糖度を Brix25 に調製した水溶液に、ポリフェノールオキシダーゼ活性抑制効果が認められた物質を添加し、密封できる容器に糖液とバナナ果肉を加え、4 で1ヶ月間保存し、その保存状態を調査した。対照として糖液のみにバナナ果肉を加えたものを用いた。1ヶ月間の保存後、状態が良好であったバナナを用いて、バナナジャムの試作を行った。バナナ果肉を約 1cm の輪切りにしたもの 200g に対し、砂糖 150g、水 50ml、クエン酸 1.5g(レモン 0.5 個分)を加え、木べらで混ぜながら強火で約 6 分間加熱した。

3. 結果及び考察

3.1 バナナポリフェノールオキシダーゼ活性阻害物質の影響

食品添加物として使用が認められている様々なポリフェノールオキシダーゼの活性阻害物質による影響を、阻害物質添加前の活性値に対する相対活性で示した (Fig.1, Fig.2)。

アスコルビン酸および、システイン塩酸塩は 250 ppm の反応液への添加でポリフェノールオキシダーゼ活性をほぼ完全に抑え、フィチン酸では 1%の添加で活性をほぼ完全に抑えた。一方、クエン酸は、反応液への 2%の添加で、元の活性の 21%が残存した。塩化ナトリウム、EDTA・2Na、Polyclar10 では反応液に 2%添加しても活性が 50%以上残存した (Fig.1)。低濃度でもポリフェノールオキシダーゼの活性が抑制可能であった、アスコルビン酸、システイン塩酸塩、フィチン酸はそれぞれ、還元剤、キノンカップラー、配位金属のキレート剤として働くだけでなく、反応系の pH を低下させて、ポリフェノールオキシダーゼ活性を抑える働きも併せ持つ^{4),5)}ことから、他の阻害物質よりも効果的にポリフェノールオキシダーゼ活性を抑制できるものと考えられる。一方、アスコルビン酸はそれ自身が酸化されて、さらにアミノ酸と反応後、酸化縮合して赤色素を作り、紅変の原因となることが知られており、褐変防止剤として用いるには注意が必要であると考えられる⁶⁾。

クロロゲン酸エステラーゼは、反応系中に含まれるクロロゲン酸 28 nmol に対し、5 U (酵素剤として約 11%、エステラーゼの正味量として約 0.6%) を添加することで、ほぼ完全にポリフェノールオキシダーゼ活性を抑制することができた (Fig.2)。クロロゲン酸エステラーゼはバナナのポリフェノールオキシダーゼの本来の基質であるクロロゲン酸をコーヒー酸とキナ酸に分解し、この反応がポリフェノールオキシダーゼよりも早く進むことで褐変を抑える。一方で、この酵素剤には夾雑物としてポリガラクトナーゼが含まれており、果肉の褐変防止に使用する場合には、酵素剤を約 60 で加熱して使用する必要があると考えられる。

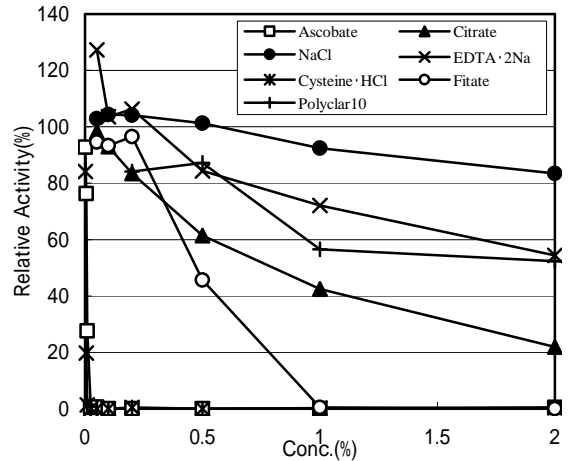


Fig.1 The inhibition by the polyphenol oxidase inhibitor of the banana polyphenol oxidase.

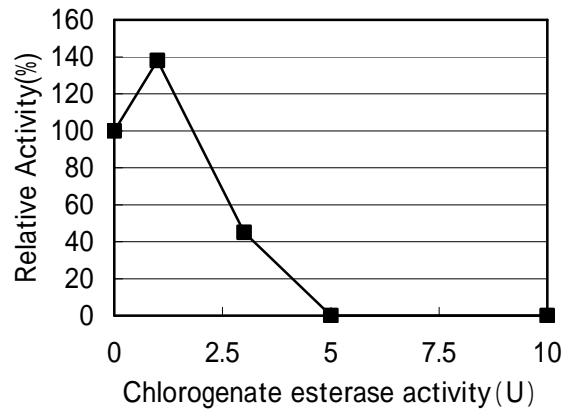


Fig.2 The inhibition by the chlorogenate esterase of the banana polyphenol oxidase.

3.2 バナナポリフェノールオキシダーゼの熱安定性

バナナポリフェノールオキシダーゼの 10 分間加熱処理時の熱安定性を、5 処理時の活性値に対する相対活性で示した (Fig.3)。40 までは安定であるが、65 で活性は半減し、85 でほぼ失活した。

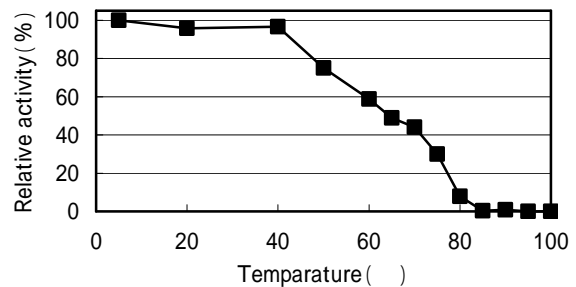


Fig.3 The heat-resistance of the banana polyphenol oxidase.

3.3 バナナの保存条件およびその加工

138 でドラムドライヤーを用いた乾燥粉末の試作を行ったところ、果肉、果皮共に試料が機械中にある段階で褐変が進行した。高温に曝すことで、酵素的褐変は起こらなくなるが、加熱により、バナナ自身の糖分のためにアミノカルボニル反応が生じ、非酵素的な褐変が起こったものと考えられる。

酵素レベルでポリフェノールオキシダーゼ活性を効果的に抑制した阻害剤の中からシステイン塩酸塩、フィチン酸、クロロゲン酸エステラーゼを糖度 Brix 25 の糖液に、それぞれ、500 ppm、1%、30 U 添加し、4 で1ヶ月保存すると、対照も含めて全てで褐変が抑えられた (Fig.4)。これは阻害剤の影響よりも、密封したことでオキシダーゼ反応が起こらなかったことが大きく影響しているものと考えられる。一方、バナナの軟化の進行は差が見られ、対照である程度の軟化が進行したものの、1%フィチン酸を添加したもので軟化が抑えられた (Fig.4a)。500 ppm システイン塩酸塩を添加したものでは対照と同程度に軟化が進み (Fig.4b)、30 U クロロゲン酸エステラーゼを添加したものでは、夾雑物のポリガラクトナーゼのために非常に軟化が進んだ (Fig.4c)。

フィチン酸が軟化を抑制する例はこれまで知られていないが、軟化関連の酵素に対してもキレート作用、pH 低下作用⁵⁾により軟化が抑えられたものと考えられる。システイン塩酸塩は、ポリガラクトナーゼに対しては活性を抑制するが、ペクチンエステラーゼに対しては活性化させるため⁷⁾、果実全体として、軟化の進行を抑える働きをあまり示さなかったと考えられる。

フィチン酸を含む糖液漬けで保存したバナナでジャムを試作した。新鮮なバナナを用いて作ったジャムと比べ、風味・色とも遜色なかった。

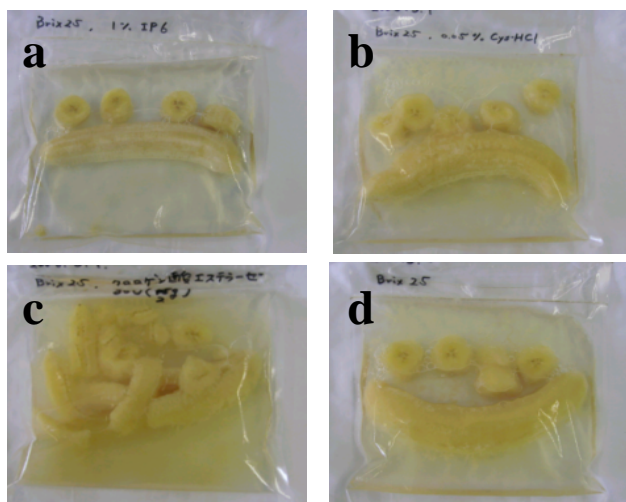


Fig.4 Saving test for 1 month the sugar solution soak of the banana.

a: add 1% phytate, b: add 500 ppm cysteine hydrochloride, c: 30 U chlorogenate esterase, d: control

大規模に保存する場合、作業性や密封状態を如何にするか等の課題が残るが、この保存法が有望であることが示唆された。

4. 結言

本研究により、バナナ果実のポリフェノールオキシダーゼ活性を抑制する物質を特定できた。酵素レベルでは、低濃度のアスコルビン酸、システイン塩酸塩、フィチン酸、クロロゲン酸エステラーゼの添加および 85 以上で 10 分間加熱することで活性が抑えられた。果実全体を用いると、フィチン酸を含む糖液漬けで 4 において、1ヶ月間に渡って褐変・軟化を抑えることができ、このバナナを用いたジャムは新鮮な果実で作ったジャムと遜色なく、実用化が期待できる。

参考文献

- 1)橋本俊郎：茨城県工業技術センター報告 No.19, 94-96 (1991)
- 2)大崎規矩夫、村上恭子：平安女学院短期大学紀要 Vol. 3, 147-154 (1972)
- 3)若山忠明、関根由喜夫：日本調理学会誌 Vol. 36, No. 3, 45-50 (2003)
- 4)村田容常、本間清一：日本食品科学会誌 Vol. 45, No. 3, 177-785 (1998)
- 5)食品新素材有効利用技術シリーズ No. 10 フィチン及びフィチン酸 pp. 6-15 (社) 菓子総合技術センター(2002)
- 6)伊吹文夫：食物・栄養科学シリーズ7 食品学1 (総論) pp.152-153 培風館 (1987)
- 7)稲荷妙子、竹内徳男、森本仁美：岐阜女子大学紀要 Vol. 33, 83-91 (2004)