

家庭用マーマレードの製法について

西 村 隆 子

マーマレードはジェリー中に果実、あるいは果皮の切片が入り、それらの固形物が果汁部分と明瞭に区別できる点でジャム類と異なり、欧米では柑きつ類の他にスモモ、モモ、リンゴなどからも造られているが、わが国ではその殆んどが夏みかんを原料としている。従来、夏みかんマーマレード（スウィート・マーマレード）の製造において、マーマレード中に浮遊している果片は、主としてナリンギンによる苦味および塩類などを除く目的で、つぎのような操作を行うべきことが大部分の成書で述べられている。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ すなわち、a) 1～3%食塩水に1晩浸漬するか、b) 0.5～1.0%塩酸液に4～15時間浸漬するなどの処理を行った整形果片を水煮、または蒸煮し、換水を行って苦味を除去する方法、あるいは、c) 煮沸、換水を2～3回くり返すことにより苦味の除去と果皮の軟化をはかる方法などである。しかしながら、これら、a)、b)の方法については、クエン酸によるペクチン溶出能力、塩酸によるペクチンの流失、果皮の軟化などの点から考えて適切な方法であるとは考えられない。また従来の一般的製造法による場合は必ず粗ペクチン液の調製を必要とするのであが、この場合ペクチン液の濃度はその都度異なるのが普通で、均一な製品を得るには相当の熟練を必要とするばかりでなく、時間的にも経済的にも一般家庭における適当な方法とはいえない。夏みかん果皮のペクチン含有量は12～5月を通して約4.5～6.0%であり⁵⁾、苦味除去の操作（水煮による）によって流失すると思われるペクチンの量は、塩入、POOREらの報告⁵⁾⁶⁾から考えて0.5～1.0%であろうと思われる。仮に1.5%の流失があるとしてもなお3%以上は残存していると考えることができ、マーマレードに必要な程度の軟弱な凝膠化に必要なペクチン質は十分この整形果皮に含まれているはずであって、このペクチン質を合理的に利用することができるならば、粗ペクチン液の調製も不必要であるばかりでなく、その製法が相当簡略化されることは明らかである。このような観点から、先ず従来の苦味除去の方法を検討するとともに、果皮に含まれる無機塩類がペクチンの抽出にどのような影響をもっているかを知ることによってその手段を見出すべくこの実験を行った。

実 験 材 料

1. 夏みかん 市販普通品。
2. 果片、いずれの実験の場合も 30×1mm の整形果皮（含水量：72.56%）として使用した。
3. 果汁 いずれも砂のうを分離し木綿布で搾汁したものを使用し、その平均組成はつぎの通りである。

酸（クエン酸として）	: 2.95%
還元糖（グルコースとして）	: 1.80%
ペクチン	: 0.09%

実験方法

1. 苦味除去処理：ペクチンの流失を防ぐ意味で塩化カルシウムを使用した時は、0.05%塩化カルシウム液を果片の5倍量添加し、10分間煮沸、換水して更に水を果皮の5倍量添加し、10分間煮沸し換水を5回くり返した。水処理の場合は果片の5倍量の水にて2回煮沸、換水し、前と同様に処理した。

2. 脱塩処理：苦味を除去した整形果片に、各種濃度の塩酸液、クエン酸液、酢酸液を一定量添加し、各温度下に一定時間放置後換水して塩類を除去し、果皮の軟化とペクチンの抽出を容易にした。

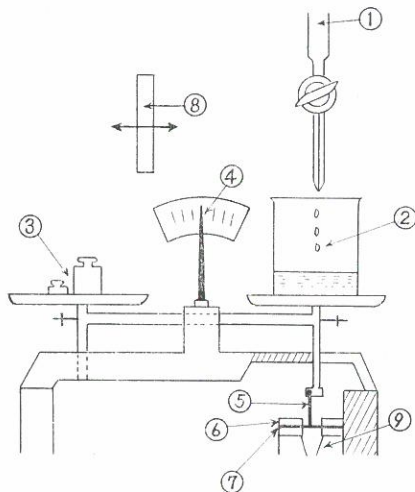
3. ペクチンの抽出：三角フラスコに整形処理果皮をとり、その3倍量のクエン酸または水を添加し、沸騰湯浴中に一定時間放置し抽出した。抽出後蒸発水は補添し、ブフネルロートで吸引濾過し抽出液を得た。

4. PH の測定：Thymol blue による比色法によった。

5. ペクチンの定量：1) オストワルドの粘度計を用いて水に対する相対粘度を求め、ペクチン量を推定比較した。2) 常法に従いペクチン酸カルシウムとして定量した。

6. 苦味除去処理の効果の判定：苦味除去処理の方法による効果は処理果片中の苦味物質残存量と苦味除去処理液中の苦味物質とを比較することにより判定した。苦味物質は Davis 変法⁷⁾に従ってナリンギンとして測定した。すなわち、果片残存量は整形果皮 10g を処理した後、1 規定の水酸化ナトリウム 10cc とともに磨碎し、5 分後塩酸で微酸性とし、つぎに炭酸ナトリウムで微アルカリ性とした後水を加えて正確に 100cc とし、ブフネルロートで吸引濾過して得た透明濾液のうち 1cc をとり、これにジエチレングライコール 10cc、1 規定の水酸化ナトリウム 1cc を加えてよく混和し、30°C に 30 分間保った後 420m μ における吸光度を測定し果片残存ナリンギン量を比較した。また苦味除去処理液中の苦味物質量は、整形果皮 5g を処理した後、処理液中

1. ビューレット
2. ビーカー
3. 分銅
4. 指針
5. 竹刀
6. 果片挾板
7. 果片
8. 切断方向
9. 固定台



A 図 果皮軟化度測定装置

から 1cc をとり、以下果片残存量測定の場合と同様の操作を行い抽出された苦味物質をナリンギンとして比較した。

7. 果片の硬度（軟化度）：永田、桑原らの鉄針穿孔法⁸⁾による計測方法を改良し、鉄針部を竹刀（10×1mm）にかえた A 図に示す装置を使用し、果皮が切断されるまでに要した水の cc 数で示した。また官能的な測定も加えた。

8. 製品の品質：標準試料（市販品）を用いる多重比較試験法による官能検査法によった。

実験および結果

1. 各種苦味除去の方法と効果について

苦味除去の方法として、a) 0.05%塩化カルシウム液を果皮の5倍量加え、10分間煮沸して換水した後再び果皮の5倍量の水を加えて10分間煮沸して4～5回換水を行う（苦味物質測定には「0.05%塩化カルシウム液+加熱抽出に用いた水」を用いる）方法と従来の方法を参考にして b) 果皮の5倍量の水を用いて2回煮沸、換水を行い、その後4～5回換水を行う方法、c) 1%食塩水 d) 3%食塩水 e) 0.5%塩酸を各々果皮の10倍量加えて1晩室温に放置した後各々4～5回換水する方法、以上5つの方法を選び、それぞれの方法による苦味除去の効果を比較した。その結果は第1表に示す通りであり、苦味除去の効果は、塩化カルシウム処理したもの、あるいは水処理したものの方が食塩水、塩酸処理したものよりすぐれている。なお塩酸で処理した後の果片は軟化の程度が著しくてマーマレードには使用不可能であった。

第1表 その1 苦味抜きの方法と果皮中のナリギン残存量との比較

	0.05%塩化カルシウム処理	水処理	1%食塩水処理	3%食塩水処理	0.5%塩酸処理	無処理
420 m μ における吸光度	0.080	0.075	0.130	0.153	0.133	0.380

その2 苦味抜き処理液中のナリギン抽出量の比較

	0.05%塩化カルシウム処理	水処理	1%食塩水処理	3%食塩水処理	0.5%塩酸処理
420 m μ における吸光度	0.437	0.444	0.397	0.392	0.406

2. マーマレードの凝膠化に必要なペクチンの添加量について

ジェリーの凝膠化に必要な夏みかんペクチンの量は、0.25～0.35%、あるいは0.5%とされている⁹⁾。しかしマーマレードの場合はジェリーの強度も相当軟弱でよく、果汁や果片などが存在するので添加するペクチン量は相当少なくてもよいと思われる。従って実際にマーマレードを造ってみて、ジェリーの状態からマーマレードに適したペクチン濃度を知らうとして、一般的な配合率に従いこの実験を行った。すなわち、果汁25ccに各濃度に調製したペクチン液（夏みかん果皮から苦味を除去し、酸により脱塩後、0.3%クエン酸で抽出して得られた粉末ペクチンを溶解したもの）25ccを添加し、更に果片（前記のペクチンを抽出した後の果片）20gを添加して煮沸しながらさとう70gを常法により添加、濃縮してマーマレード112g（仕上率：80%）を造り、室温に24時間放置後、ジェリーの状態を検討した。結果は第2表に示す通りであって、適当なペクチン添加量は、仕上品に対して0.2～0.3%であることを認めた。

3. 苦味除去の方法と脱塩処理の方法がペクチン抽出量と果片の軟化に及ぼす影響について

第2表 マーレーバ凝膠化に必要なペクチン添加量

	仕上品に対するペクチン添加量	24時間後の状態	備 考
a	0.1%	軟 い	仕 上 率 80 %
b	0.2	適当(直ちに食用するなら軟い)	糖 度 65 %
c	0.3	適 当	pH 3.4
d	0.4	硬 め	クエン酸量 0.66%
e	0.6	硬 い	
f	0.8	〃	

マーレーバの凝膠化に必要なペクチン量を整形果皮から抽出し、なお適当に軟らかい果片を得る為には、苦味除去処理の後、酸で脱塩処理を行うことが効果的と考えられる。そこで塩化カルシウムまたは水で苦味除去処理を行った後、0.1規定の塩酸、0.3%クエン酸、0.5%酢酸を用いて、第3表に示した条件の下で脱塩処理を行い、それがペクチン抽出量および軟化の程度にどのように影響するかを調べた結果は第3表に示す通りであって、塩化カルシウムを添加して苦味除去を行い、その後脱塩処理を完全に行う場合は最も多くのペクチンを抽出することができ少量の果皮を使用してマーレーバを製造する時は必要な操作であると考えられる。脱塩処理の効果は大きく、特に塩酸の効果が著しい。

第3表 苦味除去処理方法と各種脱塩処理方法とが、ペクチン抽出量、及び果皮の軟化に及ぼす影響

	区 分							結 果			
	果皮量	苦味除去処理 (100°C, 10分)		脱塩処理(室温で10分)			抽出 (100°C 30分)0.3 %クエン 酸液量	ペクチン抽出量		果皮の軟化度	
		0.05%塩化 カルシウム 添加量	水 液	煮 量	0.1 N 塩 酸浸漬液 量と回数	0.3 % クエ ン酸浸漬液 量と回数		0.5% 酢酸 液量	粘 度	ペクチン 酸石灰量	官能検査
a	10g	50 cc	50 cc	50 cc			30 cc	7.1	2.1%	軟い	13.2
a'	10	50	50	50(2回)			30	7.2		軟い	10.1
a''	10		50+50	50			30	5.8	1.56	軟い	10.2
b	10	50	50		50 u		30	2.3	0.77	やや硬い	50以上
b'	10	50	50		50 (2回)		30	2.9		適当	37.3
b''	10		50+50		50		30	2.7	0.80	適当	41.5
c	10	50	50				30	2.0	0.76	硬い	50以上
c'	10		50+50				30	1.9	0.60	硬い	50以上
d	10	50	50			50 cc	30	2.2	0.72	やや硬い	50以上

4. 塩酸による脱塩条件の選択

3.の結果から、0.1規定の塩酸による脱塩後の果皮は軟らかすぎて使用不可能であるので、脱塩処理に用いる塩酸濃度、処理時間などについて検討する。第3表の結果からみて一般的には塩化カルシウム処理は不必要と考えられるので、大部分は水のみで苦味を除去した果片を使用し、塩酸による各種の脱塩条件とペクチンの抽出量および果片の軟化の程度を測定した。結果は第4表に示す通りである。すなわち、塩酸濃度が0.05N以上では塩化カルシウムによる苦味除去処理したものを3分浸漬したもののみ使用可能であるが、その他は果片が軟弱すぎて使用不可能で

ある。この程度の使用量においては、脱塩の効果は主として pH に左右され、液量には比較的左右されないようである。0.02~0.03 規定の塩酸で 10 分室温に放置するのがよいことを認めた。

第 4 表 塩酸による脱塩条件とペクチン抽出量及び果皮の軟化との関係

	脱 塩 条 件					結 果		
	カルシウム 処 理	塩 酸 濃 度	液 量	PH	時 間	粘 度	軟化度	切断に要した cc 数
a		0.1 N	50 cc	2.2 以上	10分	5.0	使用不可能	10.2
b	○	"	"	"	"	5.5	"	11.0
c	○	"	"	"	3	5.0	"	11.2
d		0.05	"	"	10	5.5	"	10.2
e	○	"	"	"	"	6.2	"	11.0
f	○	"	"	"	3	5.5	軟 い	18.0
g		0.03	"	2.2	10	4.4	"	18.2
h		"	"	"	3	4.0	適 当	25.3
i		0.02	"	2.4	10	3.8	"	28.0
j		0.01	"	2.6	"	2.1	"	49.0
k		0.03	50	2.2	10	4.5	軟 い	22.0
l		"	150	"	"	4.6	"	21.3
m		0.02	75	2.4	"	3.8	適 当	28.0
n		0.01	150	2.6	"	2.2	"	36.3

5. 塩酸による脱塩後のペクチン抽出量および果片の軟化との関係について

脱塩後のペクチン抽出の最適条件を知る為以下の実験を行った。4. の結果より 0.03 規定の塩酸を用いて室温で10分間脱塩した果片を使用し、第 5 表に示す各種の抽出条件について検討した抽出処理液のうち、 $\frac{1}{25}$ 規定の塩酸は水律の報告¹²⁾した夏みかんからのペクチン抽出最適条件を参考にし、0.3~0.2%クエン酸は従来法を参考にした。結果は第 5 表に示す通りであって、いずれの場合も大差なく、一般的には 0.2%クエン酸かまたは水で 20~30 分抽出するのがよいと思われる。

第 5 表 塩酸脱塩後の抽出条件とペクチン抽出量及び果皮軟化との関係

	抽 出 条 件		結 果		
	抽 出 剤	抽出時間	粘 度	軟 化 度	切断に要した cc 数
a	$\frac{1}{25}$ -N 塩酸	30分	3.3	使用不可能	11.2
b	0.3% クエン酸	"	3.8	軟 い	18.3
c	"	20	3.6	適 当	25.2
d	0.2% クエン酸	30	4.0	"	24.0
e	"	20	3.7	"	29.0
f	水	30	3.4	"	29.0
g	水	20	3.0	"	30.0

6. クエン酸による脱塩条件とペクチン抽出量および果皮の軟化との関係について。

脱塩剤としてクエン酸を使用した場合の各種クエン酸濃度、処理温度とペクチンの抽出量およ

第6表 クエン酸による脱塩条件とペクチン抽出量
および果皮の軟化との関係

	脱塩条件		結 果	
	クエン酸濃度	温度	粘 度	軟化度
a	0.3%	70°C	1.8	適 当
b	"	60	1.9	"
c	"	50	2.0	"
d	"	室温 (21°C)	1.9	硬 め
e	0.5	70	2.1	適 当
f	"	60	2.2	"
g	"	50	2.2	"
h	"	室 温	7.4	"
i	0.6	"	2.4	"
j	0.8	"	2.4	"
k	1.0	"	3.0	軟 い
l	1.5	"	4.0	"
m	2.0	"	3.8	"

び果皮の軟化との関係を知る為第6表に示した条件の下で実験を行った。ペクチン抽出の方法は、5)の結果により0.2%クエン酸を用いて、100°Cで30分抽出する方法に従った。結果は第6表に示す通りで、0.3%クエン酸で、処理温度が室温のもの果皮が硬めで、またクエン酸濃度を1.0%以上使用したもの果皮が軟らかくて使用に適さない他は大差が見られない。従って、一般的には、処理温度が室温という得られやすい点から、0.5%クエン酸で室温に放置して脱塩するのが適当と考えられる。しかし、クエン酸を脱塩剤として用いた場合は、塩酸を用いた場合に比較して、ペクチン抽出量は少ない。

7. マーマレードの製造試験

以上の実験より得られた結果から、塩酸とクエン酸による最適脱塩条件を選び、各1区(a, c)は0.2%クエン酸で20分間ペクチンを抽出した後、果汁、さとうを添加して濃縮しマーマレードを製造した。他の1区(b, d)は果汁に水を添加して、0.2%クエン酸抽出区と同一液量にして、仕上率：80%、糖度：65%で比較検討した。結果は第7表に示す通りであり、いずれの区も市販品と大差ないが、c, d区はジェリーがやや軟弱であった。b区は最も良好であり、市販品に全く劣るところなく良好である。ただ試験製造品は市販品に比較して、多少味が淡白になる点はあるが、塩酸による脱塩区はむしろ市販品より香りのよいことを認めた。

第7表 マーマレード製造試験

	製 造 条 件				結 果			
	果 皮	脱 塩 条 件 (室温で10分)	抽 出 条 件 (100°C 20分)	さとう	ジェリーの強さ (24時間後)	果皮の軟化度	色	香
a	13g (20)	0.03N-塩酸	0.2%クエン酸 50 cc	70g	適 当	適当	良好	良好
b	"	"	果汁 25 cc 水 25 cc	"	"	"	"	"
c	"	0.5%クエン酸	0.2%クエン酸 500 cc	"	やや軟い	硬め	"	おおむね 良 好
d	"	"	果汁 25 cc 水 25 cc	"	"	"	"	"
e	市 販 品				適 当	"	おおむね 良 好	"

総 括

以上の実験結果から、苦味除去の方法としては、換水、煮沸をくり返すことが最も好ましく、0.5~1.0%塩酸に4~15時間浸漬する方法は、従来のマーマレード製造における粗ペクチン液

の調製の場合もまた整形果片の苦味を除去する場合においてもペクチンの流失が多く、従ってこれにもとづく離解現象を引き起こし、果皮は著しく軟化することなどから絶対になすべき操作ではない・脱塩処理は果皮のみからペクチンを得ようとする場合はもちろん絶対必要な条件であるが、別に粗ペクチン液を調製して加える場合も脱塩処理を行った後、ペクチンを抽出する方が効果的である。また夏みかん果汁が多量の有機酸を含有する場合、脱塩処理後水で煮沸抽出、または果汁でペクチンの抽出を行えば、製品の酸度もある程度調節し得る利点がある。塩酸の脱塩効果が特に著しく、塩化カルシウム、生石灰、水酸化カルシウムなどのカルシウム塩類を添加して苦味を除去し、0.02～0.03 規定の塩酸を使用し脱塩してペクチンの溶出を容易にするならば著者の方法によって、整形果皮の約6.3倍～9.5倍のマーマレードを製造することができる・カルシウム処理をしない場合でも約4.7～7.0倍のマーマレードを製造し得る・クエン酸による脱塩処理（水で苦味除去処理をした場合）の場合は、約2.6～3.5倍のマーマレードかできることになる・脱塩剤としてクエン酸を使用する場合は、塩化カルシウム処理は好ましい方法とはいえない・また塩酸により脱塩処理をし

第8表 マーマレード製造の原料配合例

	一般的な配合例	実験結果からの配合例
整形処理果皮(g)	4	120 (1コ分) (4)
果汁(g)	5	150 (5)
粗ペクチン液(g)	5	
水(g)		75 (2.5)
さとう(g)	14	420 (14)
仕上り品(g)	22	646 (22)
仕上り率(%)	78.6	84.4
仕上り品に対する果皮率(%)	18	18
“ 果汁率(%)	22.7	22.7
糖度(%)	65	65.

たものは、クエン酸による場合と比較して製品の香りがよい・数多いマーマレード製造の原料配合例の平均配合例¹³⁾¹⁴⁾は第8表の「一般的な配合例」に示す通りであり、この一般的な配合組成、仕上り品組成を基準に著者らの製造法の一例を示すと、第8表の「実験結果からの配合例」の

ようになる・すなわち、整形果皮は100g（夏みかん約1コ分）を5倍量の水（500cc）で10分あて2回換水煮沸する。その後換水を4～5回くり返して水切りした果片に0.03 規定の塩酸を果片の5倍量（500cc）添加し、室温に10分間放置する。つぎに4～5回換水して塩酸を除き、十分水切りをする・手でよく压榨するとこの処理果片は、120g程度となる。この果片は木綿布で搾汁した果汁を150cc（夏みかん約1コ分）と果汁の半量の水（75cc）を加えて、95～100°C に約20分間保ちペクチンを抽出する・抽出が終れば湿った果皮の3.5倍量のさとう420gを2～3回にわけて加え、糖度が65%になるまで濃縮すると646gの製品が得られる・この製法では粗ペクチン液の調製は全くなく、仕上り率も高く、時間的にも経済的にも、また初めての人でも常に安定した良品をつくることのできるなど多くの利点を有し、更に仕上り品の色採もさとう添加後の加熱時間の短いことから良好である。以上の結果からしてこの実験から得たマーマレードの製法は、一般家庭向きのよい製法と考えられる。

文 献

- 1) 桜井・斎藤・東；食料工業（厚生閣），P. 219（1962）
- 2) 食品製造ハンドブック刊行会編；食品製造ハンドブック（地球出版），P. 454（1960）
- 3) 緒方邦安；園芸食品の加工と利用（養賢堂），P. 313（1963）
- 4) 小原哲二郎；農産製造学各論（養賢堂），P. 269（1961）
- 5) 塩入・三浦・中山；食糧研，8，203（1953）
- 6) H. D. POORE；Ind. Eng. Chem., 26, 637. (1934)
- 7) 中林敏郎，食品工誌，9，24（1962）
- 8) 桑原，横沢，佐藤；農技研，1，143（1954）
- 9) 松本熊郎；園芸加工論（養賢堂）P. 141（1961）
- 10) 緒方邦安；園芸食品の加工と利用（養賢堂）P. 307（1963）
- 11) 小沢，岡本；特許公報，204344（1952）
- 12) 水律；農技研，1，141（1954）
- 13) 食品製造ハンドブック刊行会編；食品製造ハンドブック（地球出版）P. 453（1960）
- 14) 桜井・斎藤・東；食料工業（厚生閣）P. 219（1962）