

酵素を利用したクリ渋皮剥皮技術の開発

平田 達哉

Removal Method of Pellicles from Chestnuts after Immersion in Enzyme Solution

Tatsuya HIRATA

Abstract: Chestnut is the major fruit farmed in the Yamaguchi Prefecture, and the production area is formed in hilly and mountainous areas, mainly in the eastern and central parts of the prefecture. To promote and expand consumption of domestic chestnuts, it is necessary to utilize the peeled chestnut in addition to the raw fruit. In this study, we developed a peeling method for chestnuts that results in good shape retention and good yield. As a result, about 90% peeling was possible by immersing the chestnuts in a mixed solution (temperature: 40 °C) of 0.5% enzyme solution and 0.5% sodium bicarbonate for 120 minutes, which peeled off the outer skin. Also, by packing the chestnuts with 20% molasses liquid, it was possible to them store for 3 months.

Key Words: rotating peeling machine

キーワード: 回転剥皮機

緒言

クリは山口県の主要な果樹であり、県東部および中部を中心とした中山間地域に産地が形成され、収穫したクリは主に青果として販売されている。クリの収穫期は9月上旬から10月下旬の短期間に集中し、特に9月中旬から10月上旬には、市場への出荷量が最大となるため、この時期の市場価格は低下しやすい。一方、国内の菓子製造等で原料となる「剥きクリ」は、ほとんどが韓国・中国から輸入されており、県内の菓子製造業者等の実需者からは、県内あるいは国内産の剥きクリの供給が求められている。

また、一部の地域では、経営の安定や経営部門の多角化を目的として加工への取組も始まり、業務需用も増えつつある。しかし、加工または調理時の剥皮には多大な労力が必要となる。機械による剥皮も行われているが、不規則な切断面ができたり、丸くなるなど、仕上げの外観が不良となる。このためクリの形状の維持、さらにはしわを残した付加価値の高い剥皮クリを

一次加工品として出荷することが求められている。本研究では、酵素を利用することで、マロングラッセにも利用可能な剥皮クリや規格外のクリも歩留まりよく剥皮できる技術を開発したのでここに報告する。

材料および方法

1 供試クリ

供試材料としては、2014年および2015年9月下旬から10月上旬に山口県農林総合技術センターで収穫された晩生品種のクリ（「岸根」および「筑波」）の鬼皮を剥皮して用いた。

2 剥皮に適した使用酵素剤の選定

1) 供試酵素剤

酵素は全て市販の食品用酵素剤を用いた。ペクチン分解酵素はマセレイティングエンザイム Y（以下「マセレイティング」）、ペクチナーゼ SS（ヤクルト薬品工業(株)）、セルロシン PE60 及び可溶性ペクチナーゼ SS（エイチ・ビー・アイ(株)）、ペクチナーゼ XP-53NEO（ナガセテムテックス(株)）、スミチーム MC およびスミチーム SPG（新日本化学工業(株)）を用いた。また、

繊維質分解酵素はセルラーゼ「オノズカ」3S (ヤクルト薬品工業(株))、タンニン分解酵素はタンナーゼ-KTFH (キッコーマンバイオケミファ株式会社) を用いた。

2) 剥皮度

酵素処理クリを回転剥皮装置 (平田ら, 2012) に5~10分間処理してその時の剥皮度を調査した。剥皮度は剥皮した面積割合を目視による5%きざみの評価とし、3回実施した平均値とした。

3) 使用酵素剤の選定

各々の食品用酵素剤を水に溶かし、濃度0.5%に調製した処理液を準備した。なお、pHは各メーカーの推奨値とした。これらの処理液を温度40°Cに保ち、その中に渋皮付き生クリを180分間浸漬した。酵素で処理されたクリを回転剥皮装置で処理し、剥皮度を調査した。

3 pH及び温度が酵素活性に及ぼす影響

効果が認められたペクチン分解酵素のpH依存性及び温度依存性を検討した。pHの影響は各pH(3.0~10.0)に調整したMcIlvaine Bufferを用い、ペクチンを基質とし、遊離ガラクトースの増加量をカルバザール法で測定した。温度の影響は、各温度(10~80°C)に調整した同bufferを用い、同様にカルバザール法で測定した。

各試験の結果は、もっとも高い活性を示したpHまたは温度依存性の値を100とし、その相対値と比較した。

さらに、クリを用いてpH依存性(温度35°C、濃度0.5%、浸漬時間180分)および温度依存性(濃度0.5%、各最適pH、浸漬時間180分)の剥皮度を調査した。

4 酵素濃度及び浸漬時間が剥皮に及ぼす影響

酵素濃度及び浸漬時間を剥皮に及ぼす因子とし、2水準の解析実験とした。(第1表)その他の反応条件は温度40°C、pH5.0(スミチームSPG)または8.0(マセレイティング)とした。その後、回転剥皮装置に酵素処理クリを供与して剥皮度を調査した。

第1表 クリ剥皮に及ぼす要動因と水準

変動因	水準		
酵素液濃度(%)	0.5	1.0	2.0
酵素液浸漬時間(分)	120	180	240

5 酵素液浸漬前処理と酵素の組合せが剥皮に及ぼす影響

酵素の反応促進のため、第2表に基づき加熱処理、

表面穴あけ処理、減圧処理を酵素液浸漬前に実施した。加熱処理(蒸気、沸騰水)を1分、剣山により表面の穴あけ処理(有、無)、酵素液浸漬前のデシケータによる0.04Mpで5分の減圧処理(有、無)を行った。

第2表 酵素液浸漬開始前処理の組合せ
処理内容 処理条件

処理内容	処理条件	
加熱処理	蒸気	温湯
表面穴あけ処理	有	無
減圧処理	有	無

さらに処理時の酵素の組合せは、ペクチン分解酵素に、繊維質分解酵素及びタンニン分解酵素を組合せた。なお、酵素液は濃度各0.5%、pH7.0、温度40°Cとした。

6 重曹添加の影響

マセレイティング酵素液の浸漬前または後に濃度0.5%、温度20°Cの重曹液に180分浸漬した。また、マセレイティング酵素と重曹の同時処理の影響を検討するため、各々の濃度が0.1、0.5、1.0%になるようにマセレイティング酵素と重曹を調製し、クリを処理したあと剥皮度を調査した。

7 保存条件が保存期間に及ぼす影響

濃度が10、20、30%になるように糖蜜液を作製し80°Cに加熱した。ポリプロピレン袋(12cm×21cm)に剥皮したクリ約250gと加熱した各濃度の糖蜜液を充分量入れて手で空気を抜いたあと封をした。その後85°Cの温湯で30分加熱処理した後、5°Cの冷蔵庫で保存し、所定期間(1か月、2か月、3か月、5か月)ごとに一般生菌数、硬度を測定した。一般生菌数は標準寒天培地を用いた平板培養法で、37°C48時間培養後に生じたコロニー数をカウントした。硬度は卓上物性測定器(株式会社山電, RE2-3305S)を用いて測定した。測定条件はプランジャー接触面積直径3cm、測定速度1mm/sec、測定歪み率90%とした。

結果

1 剥皮に適した使用酵素剤の選定

可溶性ペクチナーゼSS、ペクチナーゼXP-53NEO及びペクチナーゼSSは渋皮に変化がみられなかった。セルロシンPE60及びスミチームMCはわずかに剥皮できた。スミチームSPG及びマセレイティングは表面に薄く残る状態まで渋皮を除去できた。結果、剥皮効果が大きかったスミチームSPG及びマセレイティングを処理酵素とした(第3表)。

第3表 ペクチン分解酵素の種類の違いがクリの剥皮に及ぼす影響

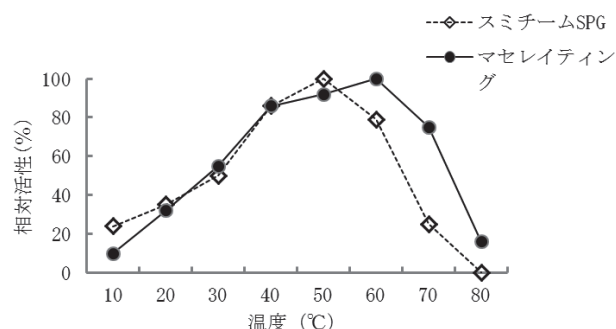
酵素商品名	剥皮の難易	評価
セルロシンPE60	表面上の渋皮は若干剥皮できる	×
可溶性ペクチナーゼSS	表面上の渋皮は剥皮しにくい	×
ペクチナーゼXP-53NEO	表面上の渋皮は剥皮しにくい	×
ペクチナーゼSS	表面上の渋皮は剥皮しにくい	×
スミチームMC	表面上の渋皮は若干剥皮できる	×
スミチームSPG	表面上の渋皮は剥皮。薄皮が残る。溝に残る	○
マセレイティングエンザイムY	表面上の渋皮は剥皮。薄皮が残る。溝に残る	○

注：pH 及び温度はメーカーの資料にもとづいた
 酵素液濃度：0.5% 酵素液浸漬時間：180分
 剥皮装置回転時間：10分

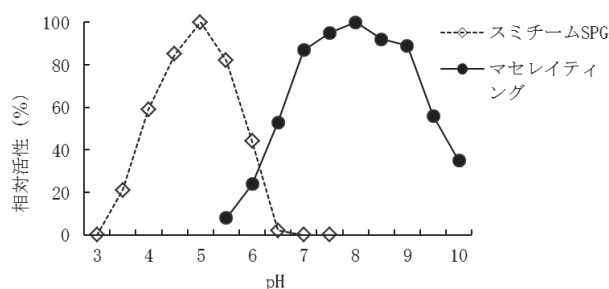
2 pH 及び温度が酵素活性に及ぼす影響

剥皮効果の高い酵素として認められたスミチームSPG及びマセレイティングのpH依存性及び温度依存性を調査した。ペクチンを基質とした試験では、スミチームSPGは、pH4.5～5.5で相対活性約80%以上を示し、pH5.0で最も高い活性であった。また、温度40～55℃の範囲で相対活性80%以上を示し、50℃で最も高い活性であった。マセレイティングは、pH7.0～9.0の範囲で相対活性約80%以上を示し、pH8.0で最も高かった。また、温度40～65℃で相対活性80%以上を示し、60℃で最も高かった（第1図、第2図）。

クリを使用した剥皮度試験では、スミチームSPGは、pH5.0及び温度50℃で剥皮度が高かった。マセレイティングは、pH7.5～9.0及び温度50～70℃で剥皮度が高かった（第4表、第5表）。



第2図 酵素の温度依存性



第1図 酵素のpH依存性

第4表 酵素液のpHによるクリの剥皮度

単位：%

酵素名	pH										
	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
スミチームSPG	27	38	52	37	28	-	-	-	-	-	-
マセレイティング	-	-	-	-	-	-	32	50	53	48	53

注：酵素液温度：35℃ 酵素液濃度：0.5% 酵素液浸漬時間：180分
 剥皮装置回転時間：10分
 剥皮度：目視による5%きざみの評価（3回実施の平均値）
 酵素液pH：スミチームSPG 5.0 マセレイティング 8.0

第5表 酵素液の温度によるクリの剥皮度

単位：%

酵素名	温度 (°C)				
	30	40	50	60	70
スミチームSPG	30	35	47	33	27
マセレイティング	32	42	48	47	52

注：酵素液pH：スミチームSPG 5.0 マセレイティング 8.0
 酵素液濃度：0.05% 酵素液浸漬時間：180分
 剥皮装置回転時間：10分
 剥皮度：目視による5%きざみの評価（3回実施の平均値）

3 酵素液濃度及び浸漬時間が剥皮に及ぼす影響

スミチームSPG及びマセレイティングでは、酵素活性に影響を与える要因は浸漬時間であり、酵素濃度は

要因ではなかった。また、浸漬時間と酵素濃度の間に交互作用は認められなかった。マセレイティングでは、浸漬時間120分で剥皮度が最も高く、それ以上では剥

皮度が低下する。スミチームでは、90分と120分に差がみられるが150分との差は見られなかった(第6表、第7表、第8表、第9表)。

第6表 スミチームSPG酵素液濃度及び浸漬時間がクリ剥皮に及ぼす影響の分散分析

変動因	平方和	自由度	平均平方	F0	判定
酵素液濃度 (A)	13.6	2	6.8	0.20	
酵素液浸漬時間 (B)	400.2	2	200.1	5.98	*
A × B	53.6	2	26.8	0.80	
誤差 (e)	13.6	2	6.8		
	480.9	8			

注：酵素濃度：0.5、1.0、2.0%の3水準
浸漬時間：120、180、240分の3水準
酵素液温度：40℃ 酵素液 pH：5.0
剥皮装置回転時間：10分 F (0.05) = 4.45

第7表 マセレイティング酵素液濃度及び浸漬時間がクリ剥皮に及ぼす影響の分散分析

変動因	平方和	自由度	平均平方	F0	判定
酵素液濃度 (A)	6.9	2	3.4	0.16	
酵素液浸漬時間 (B)	260.2	2	130.1	5.97	*
A × B	3.6	2	1.8	0.08	
誤差 (e)	6.9	2	3.4		
	277.6	8			

注：酵素濃度：0.5、1.0、2.0%の3水準
浸漬時間：120、180、240分の3水準
酵素液温度：40℃ 酵素液 pH：8.0
剥皮装置回転時間：10分 F (0.05) = 4.45

第8表 浸漬時間が剥皮度に及ぼす影響 単位：%

浸漬時間 (min)	スミチームSPG	マセレイティング
90	37 b	44 b
120	53 a	55 a
150	45 a b	42 b

注：酵素液温度：40℃ 酵素液濃度：0.5%
酵素液 pH：スミチームSPG 5.0 マセレイティングY 8.0
剥皮装置回転時間：10分
剥皮度：目視による5%きざみの評価(3回実施した平均値)
各分析項目内で小文字異符号間には、Turkeyの多重比較法により、それぞれ1%、5%水準で有意差有り (n=9)

第9表 酵素液濃度が剥皮度に及ぼす影響 単位：%

酵素液濃度 (%)	スミチームSPG	マセレイティング
0.1	47	47
0.5	45	49
1.0	44	45

注：酵素液温度：40℃ 酵素液浸漬時間：120分
酵素液 pH：スミチームSPG 5.0 マセレイティングY 8.0
剥皮装置回転時間：10分
剥皮度：目視による5%きざみの評価 (3回実施した平均値)

第10表 前処理と酵素の組合わせによる剥皮度

加熱	処理方法		剥皮度 (%)			
	表面穴あけ	減圧	A + B	A + C	A + B + C	A
蒸気	有	有	48	42	42	-
蒸気	有	無	53	43	37	-
蒸気	無	有	45	42	32	-
蒸気	無	無	43	40	33	-
温湯	有	有	45	38	37	-
温湯	有	無	48	43	42	-
温湯	無	有	47	40	38	-
温湯	無	無	47	43	40	52

注：酵素：A：マセレイティングY B：セルラーゼオノズカ C：タンナーゼ
(ペクチン分解酵素) (繊維質分解酵素) (タンニン分解酵素)
加熱：蒸気、沸騰水で1分 表面穴あけ：剣山処理
分減圧：酵素液浸漬直後デシカー減圧処理5分
酵素液濃度：各0.5% 酵素液 pH：7.0 酵素液温度：40℃
処理時間：2時間 剥皮装置回転時間：10分
剥皮度：目視による5%きざみの評価 (3回実施した平均値)

4 酵素液浸漬前処理と酵素の組合せが剥皮に及ぼす影響

酵素液浸漬前の加熱処理、剣山での表面処理および減圧処理では剥皮を促進する効果は認められなかった。また、酵素の組合せによるクリの剥皮では、ペクチン分解酵素と繊維質分解酵素の組合せが優れていたが、ペクチン分解酵素のみに比べると、組合せの効果は認められなかった(第10表)。

5 重曹添加の影響

0.5%重曹水 (20℃) に3時間浸漬した後、ペクチン

第11表 重曹処理の剥皮への影響 単位：%

処理手順	剥皮度
酵素液浸漬 → 重曹処理	77
重曹処理 → 酵素液浸漬	43

注：酵素：マセレイティングY
酵素液濃度：0.5% 酵素液 pH：8.0 酵素液温度：50℃ 浸漬時間：2時間
重曹濃度：0.5% 重曹液温度：20℃ 重曹液浸漬時間：3時間
剥皮装置回転時間：10分
剥皮度：目視による5%きざみの評価 (3回実施した平均値)

分解酵素処理すると、クリの剥皮度43%であったが、ペクチン分解酵素処理後、同様の重曹水に3時間浸漬すると、剥皮度が70~80%まで高まった(第11表)。

ペクチン分解酵素 (0.1~0.5%) に重曹 (0.1~1.0%) を加えた混合液で同時処理すると、クリの剥皮度は70~80%であった。重曹濃度が高いほど、剥皮度が高くなる傾向にあったが、酵素濃度が1.0%では重曹濃度にかかわらず72~73%の低い剥皮度であった。重曹濃度が1.0%になると苦みを感じられることから、0.5%となるように重曹を添加した混合液で処理する

第12表 マセレイティングY酵素と重曹同時処理が剥皮に及ぼす影響

酵素濃度 (%)	重曹濃度 (%)	剥皮度 (%)	備考
0.1	0.1	72	
0.1	0.5	75	
0.1	1.0	83	やや苦味有り
0.5	0.1	73	
0.5	0.5	88	最適条件
0.5	1.0	90	やや苦味有り
1.0	0.1	72	
1.0	0.5	73	
1.0	1.0	73	やや苦味有り

注：酵素液 pH：8.0 酵素液温度：50℃
剥皮装置回転時間：10分
剥皮度：目視による5%きざみの評価 (3回実施した平均値)

のが適していた(第12表)。酵素濃度0.5%で重曹濃度を1.0%にしても、溝や傷み等がある箇所は剥皮できなかった(第3図)。



第3 図 酵素処理後のクリ

6 保存条件が保存期間に及ぼす影響

クリと糖蜜液（10～30%）をポリ袋に入れ、可能な限り手で空気を抜きパックして冷蔵保存すると、10%糖蜜液では生菌数は1か月で10⁶以上となったが、20%糖蜜液では3か月まで10⁶以下を維持した。30%糖蜜液では5か月目でも生菌数が10⁶未満であったが、2か月以降クリがやや硬くなる傾向が見られた。このことから、クリの保存は20%糖蜜液で冷蔵することで、3か月の保存が可能であった。（第13表）。

考 察

筆者はこれまでクリ剥皮に関する先行技術（川本, 2001；森本, 1998；吉松, 2002）を参考して、水酸化ナトリウム及び回転剥皮装置を利用した剥皮方法（平田ら, 2010）を開発した。しかし、この剥皮方法は水酸化ナトリウムの作業上の安全性やイメージの悪さから普及に至っていない。

そこで、本研究では、水酸化ナトリウムにかわる方法として酵素を利用した剥皮方法を検討した。これまで、酵素を使用した果樹の剥皮研究では、カキの剥皮に効果が報告（野口, 2013；野口ら, 2016）されている。クリでは、恒松が「栗の座部に切り込みを入れ、

酵素剤を含む水溶液に浸漬する」内容で特許出願（恒松, 1998）を行っている。これらの文献で共通にみられる重要なポイントはペクチン分解酵素選定にあると考えられたことから、筆者は由来の異なるペクチン分解酵素から最適なものを選定することとした。さらに、その酵素の性質を把握することとした。その結果、マセレイティングとスミチームSPGに剥皮効果が認められた。他の酵素に比較してこの2つの酵素は渋皮の構成成分であるリグニンとポリフェノールを決着させているペクチン、特にプロトペクチンの溶解作用が大きいためと考えられ、それらの酵素は広いpH依存性（マセレイティング:7.0～9.0、スミチームSPG:4.5～5.5）と温度依存性（マセレイティング:40～65、スミチームSPG:40～55）を有していることからペクチンやプロトペクチンの溶解を助長したものと考えられる。剥皮に影響を及ぼす要因は浸漬時間であった。浸漬時間が長くなると酵素濃度に関係なく剥皮効果が低下した。その原因は、ペクチン分解酵素がアロステリック酵素の性質を持っていて、負のフィードバック調節機構が働いた可能性が考えられるが、詳細については明らかではない。

プロトペクチンとともにクリの渋皮にはフェノール系化合物であるタンニンが含まれており、果肉に結着させる働きをしていると考えられている（川本, 2001）。そこで、ペクチナーゼによる剥皮効果をさらに高めるため、筆者は浸漬前加熱処理、表面処理、減圧処理をおこなった。加熱処理は果実本体に含まれるペクチナーゼ分解酵素を失活するため、表面処理及び減圧処理は酵素の内部浸透を助けることを目的としたものであるが、いずれの処理にも効果を認めることができなかった。そこで、ペクチン分解酵素の補助とポリフェノール類の分解を促進するため、繊維質分解酵素及びタンニン分解酵素を添加した。これらの酵素の添加では、ペクチン分解酵素と繊維質分解酵素の組合

第13表 クリの糖蜜液濃度の違いが品質に及ぼす影響(冷蔵保存)

糖蜜液濃度 (%)	一般生菌数(cfu/g)					硬さ(N)				
	月					月				
	0	1	2	3	5	0	1	2	3	5
10	5.3×10 ³	1.8×10 ⁶	2.2×10 ⁷	-	-	11.2	11.5	11.3	12.4	11.6
20	5.3×10 ³	3.7×10 ⁴	4.5×10 ⁴	6.4×10 ⁵	2.5×10 ⁶	11.2	12.6	13.5	12.4	12.9
30	5.3×10 ³	8.5×10 ³	5.6×10 ⁴	6.1×10 ⁴	7.4×10 ⁵	11.2	13.7	15.4	16.6	16.4

注：評価は3回実施した平均
網掛は菌増殖による品質低下

せが優れていたが、ペクチン分解酵素と大差はなかった。これはリグニンが強固であるためと考えられるが、理由は明確ではない。渋皮煮を製造するとき、事前に重曹を入れて水炊きすることから、筆者は重曹処理工程を入れ、剥皮への影響を確認した。その結果、酵素処理後の重曹処理、さらには酵素及び重曹混合液中の同時処理で、剥皮しやすくなることが認められた。酵素によるペクチン分解作用後に重曹が何らかの働きで剥皮を助長している可能性が考えられるが、作用機構については明らかではない。一方、酵素を失活するために加熱する工程では、混液中で行うことが剥皮促進に優れていた。これは、加熱によって重曹が水酸化カルシウムに変化してpHが10.0~11.0になることから、アルカリ効果によるリグニン分解が生じたことで渋皮が軟化したと考えられる。

剥皮したクリは長期に保存できることが望ましいため、糖蜜と冷蔵を併用した方法を行った。濃い糖蜜ほど保存性に優れていると考えられるが、浸透圧の関係より果肉が固くなっていくことから、剥皮したクリの保存は、20%糖蜜液で冷蔵することが望ましい。これにより3か月の保存が可能である。

本研究より、製菓材料などに使用可能な付加価値の高い剥皮クリを生産することができるようになることから、食品産業への用途拡大が可能となった。

摘 要

県内の菓子製造業者等の実需者から、県内あるいは国内産の剥きクリの供給が求められていることから、酵素を利用した渋皮剥皮を実施し、以下の結果を得た。

1 鬼皮を剥いたクリをマセレイティングエンザイムY酵素液に重曹を加えた混合液(酵素濃度0.5%、重曹濃度0.5%)へ浸漬(温度50℃、時間120分)することで約90%の剥皮が可能であった。ただし、溝や傷み等がある箇所は剥皮しにくい。

2 クリは、ポリ袋に20%糖蜜液と共に入れたあと、できるだけ空気を抜き、パックして冷蔵保存すると3か月の保存が可能である。

引用文献

平田達哉・平田俊昭・鳥居俊夫. 2010. アルカリ溶液および試作機器を利用したクリの簡易渋皮剥皮技術. 近畿中国四国農業研究. 17:37-42.

平田俊昭・鳥居俊夫・平田達哉. 2012. 生栗渋皮剥皮装置. 特許4811886号.

川本裕巳. 2001. 栗の皮遊離方法. 特開2001-125832.

森本良一. 1998. 栗の剥皮方法. 特開平10-201458.

野口真己. 2013. カキの酵素剥皮. 果樹試験研究推進協議会報. 29(7):18~22

野口真己・尾崎嘉彦・東純一. 2016. カキ果実の剥皮方法及び剥皮カキ果実. 特許第5916116号.

恒松繁人. 1998. 栗の剥皮方法. 特開平10-084928.

吉松敬祐. 2002. 栗の鬼皮剥皮方法. およびその方法で得られた渋皮付きの栗. 特開2002-199868.