窒素ガス加圧によるスダチ果汁中溶存酸素の除去

村本桂久^{*,**}, 田村勝弘^{*§}, 谷脇孝典^{*}, 高井信吾^{*}, 鈴木良尚^{*}

^{*} 徳島大学工学部化学応用工学科

^{**} 四国化工機株式会社

Removal of Dissolved Oxygen in Sudachi Juice by Nitrogen Gas Pressurization

Yoshihisa Muramoto^{*,**}, Katsuhiro Tamura^{*§}, Takanori Taniwaki^{*},
Shingo Takai^{*} and Yoshihisa Suzuki^{*}

^{*} Department of Chemical Science and Technology, Faculty of Engineering,

The University of Tokushima, 2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima, Tokushima 770-8506

^{**} Shikoku Kakoki Co., Ltd., 63 Aza-Rokunokoshi, Yagura, Otsu-cho, Naruto, Tokushima 772-0035

The removal of dissolved oxygen in sudachi juice was examined by nitrogen gas pressurization. The direct pressurization of sudachi juice with nitrogen gas decreased the amount of dissolved oxygen in it. When sudachi juice was compressed directly with nitrogen gas, more oxygen could be eliminated by applying higher nitrogen gas pressure and by taking more time. Repetition of pressurization and depressurization with nitrogen gas could shorten the time to remove oxygen : when the compression of 10 MPa at 30°C for 30 s was repeated 3 times, the dissolved oxygen reduced to less than 1 mg/l. Furthermore, the amount of dissolved oxygen could be decreased to 0.02 mg/l by the continuous repetition of pressurization and depressurization treatment : 7 times × 20 s. From the facts described above, we may conclude that the repetition of pressurization and depressurization of liquid food with nitrogen gas is very effective to remove the dissolved oxygen in it. On the basis of an organoleptic test, it was found that the flavor of sudachi juice could be retained even if the compression and decompression was repeated under the following conditions ; pressure : 10 MPa, temperature : 30°C, time : 1 min (20 s × 3, 30 s × 2, 1 min × 1). Since the compression treatment of sudachi juice with nitrogen gas can get rid of the dissolved oxygen with holding its flavor, this method can be applied to the long-term preservation of sudachi juice without deterioration of its quality.

(Received Sep. 22, 2004 ; Accepted Jan. 13, 2005)

徳島県の特産であるスダチを搾った果汁は、酸味のある良好な香りと鮮やかな色に特徴を有し、スダチ酢として焼き魚などの香り付けに使われる他、ポン酢や清涼飲料水の原料としても利用されている。露地栽培したスダチの収穫時期は8~10月ごろで、それを搾ったスダチ果汁は長期間冷凍保存することができるが、香りや色の品質は、時間の経過により徐々に低下する¹⁾。スダチ果汁の香りや色は酸素の影響を受けやすく²⁾、スダチを搾った後、果汁中に残存している酸素を除去することは、長期間スダチ果汁の品質を保持するために重要である。

食品中成分の酸化は、微生物による食中毒のような人体への危害は少ないが、食品の嗜好性に大きな影響を与え、食品が本来所持している香り、色、味や食感を著しく変化

させて、食品に対する満足度を低下させてしまう。

食品の酸化の原因は、食品中に残存した酸素によるものと、食品を包む容器を通過して外部から取り込まれた酸素によるものがある。近年は素材などの改良により³⁾、容器を通して外部から酸素が侵入することは少なく、食品中に残存する酸素を減少させることが酸化防止の対策として重要である。

液状食品中の溶存酸素の除去は、加熱によるもの、減圧によるもの、加熱と減圧を併用したものが用いられてきた。さらに、食品の加熱処理による品質の劣化を防止するために、吸着剤を用いて溶存酸素を除去する方法⁴⁾⁵⁾や、液体中に窒素ガスの気泡を通過させ溶存酸素を窒素置換する方法⁶⁾⁷⁾が調べられている。また、固形食品では、容器内空気の窒素置換や、酸素を吸収する脱酸素剤が利用され、液状食品でも、容器内のヘッドスペース(残存した空気部分)に対して、窒素置換や脱酸素剤による酸素除去が行われて

^{*} 〒770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1

^{**} 〒772-0035 徳島県鳴門市大津町矢倉字六の越 63

[§] 連絡先 (Corresponding author), tamura@chem.tokushima-u.ac.jp

いる⁸⁾。スダチ果汁中の溶存酸素の除去も、品質の劣化を考慮して、窒素置換による方法が検討されたが、窒素ガスの通気はスダチ果汁の香りも同時に失うことから、十分な効果は得られていない。

そこで本研究では、香酸柑橘果汁中の香り成分を失うことなく、溶存酸素を除去する技術を開発するために、スダチ果汁を 10 MPa までの窒素ガスで直接加圧した後、除圧（加圧後、常圧まで戻す処理）することにより、スダチ果汁中の溶存酸素を除去する方法について検討した。

実験方法

1. スダチ果汁

スダチ果汁は野田ハニー食品工業(株) (〒776-8582 徳島県麻植郡鴨島町内原 144) より提供されたバググインボックス (181) 入り冷凍果汁を使用した。

品質保持のため、提供されたスダチ果汁は冷蔵庫内で解凍した後、500 ml のプラスチック容器に分別したものを再度冷凍保管した。スダチ果汁を実験に使用する際は、小分

けた冷凍果汁を冷蔵庫内で解凍して使用した。

2. 加圧装置と高压容器

加圧装置と高压容器の概略を Fig. 1 に示した。加圧装置は窒素の高压ガスボンベ、圧力調整弁、圧力計、圧力表示部、圧抜きバルブ、遮断バルブ、そして高压容器からなり、それぞれを接続する配管は、外径が 1/16 インチのステンレス製パイプを使用し、高压に耐えられるようにした。高压ガスボンベと高压容器を繋ぐ配管は、途中から分岐して圧力計と圧抜きバルブにそれぞれ接続した。高压容器はステンレス製の容器部（容量約 17 ml）と蓋からなり、O リングを蓋で締め付けて圧力の漏れを防いだ。また、実験の効率を高めるため、条件を変えた実験が並行してできるように、途中から配管を分岐し、遮断バルブを通して 5 個の高压容器に接続した。

3. スダチ果汁の加圧と除圧

スダチ果汁 10 ml を入れた各高压容器は、蓋を軽く閉め、加圧装置の配管に接続した。圧力調整弁を開いて窒素ガスを少しずつ流しながら、高压容器内の空気を窒素置換した後、圧力調整弁を閉じ、蓋を閉めて高压容器を密閉した。加圧の際は、圧力調整弁を開いて所定の圧力まで加圧した。除圧は圧抜きバルブを開いてガスを抜き、常圧になった後、高压容器を取り外した。

試験液を所定の温度まで加温するため、加圧前に高压容器を 5 分間恒温槽内に静置した。その後、恒温槽内で一定温度を保ちながら所定の圧力まで加圧し、果汁中への窒素ガスの溶解を容易にするために、60 回/分で振とうした。

4. 溶存酸素量の測定

溶存酸素量の測定は、(株)堀場製作所製の溶存酸素計 (OM-14 型) を用いて行った。高压容器またはビーカーに入れたスダチ果汁に電極を差し込み、果汁中の溶存酸素濃度を均質にするため、電極でスダチ果汁を攪拌しながら測定した。

5. 窒素ガス通気による溶存酸素の窒素置換

窒素ガス加圧による溶存酸素の除去能力と比較するため、大気圧下 (0.1 MPa) でスダチ果汁中に窒素ガスの気泡を通過させ、溶存酸素の窒素置換を行った。

窒素ガスの通気装置は、加圧装置の圧抜きバルブに内径が 3 mm のナイロンチューブ（約 50 cm）の片端を接続し、チューブの反対の端を塞いだ後、端から 5 cm の間に直径 1 mm 程度の穴を 20 箇所開けたものを使用した。通気は 100 ml のビーカーにスダチ果汁 50 ml を入れ、底面にチューブの穴を開けた部分を横たえた後、穴から窒素ガスの気泡を発生させた。窒素ガスは高压ガスボンベから直接供給し、圧抜きバルブでガスの流量を 500 ml/min になるように調節した。スダチ果汁中の溶存酸素量は、通気開始から、1、2.5、5、7.5 および 10 分後に測定した。

6. スダチ果汁の香りの評価

窒素ガス加圧処理で、スダチ果汁中の溶存酸素を除去す

Fig. 1 Schematic diagram of pressurization device and high-pressure vessel

1, Nitrogen gas cylinder ; 2, Pressure control valve ; 3, Pressure sensor ; 4, Pressure display ; 5, Decompression valve ; 6, Stop valve ; 7, High pressure vessel ; 8, Thermostat.

Fig. 2 Effect of nitrogen gas blow on the amount of dissolved oxygen in sudachi juice

Sudachi juice was blown with nitrogen gas at various temperatures (20°C(○), 30°C(△) and 40°C(□)) and atmospheric pressure at the flow rate of 500 ml/min.

Fig. 3 Effect of nitrogen gas pressurization on the amount of dissolved oxygen in sudachi juice

Sudachi juice was pressurized up to 5.0 MPa (○) and 10.0 MPa (△) at 20°C, 5.0 MPa (□) and 10.0 MPa (◇) at 30°C with nitrogen gas.

る際、スダチ果汁の香りも減少することが考えられる。そこで、窒素ガス加圧処理によるスダチ果汁の香りの変化を調べるために、事前に嗅覚試験⁹⁾を行って基準を満たした試験員5名で、所定の条件で加圧処理したスダチ果汁の香りを評価し、比較を行った。

香りの評価は、スダチ果汁原液の香りと全く同じ（評価5）、違いを感じるがスダチ果汁の香りを保持している（評価4）、スダチ果汁の香りはあるが品質を保持しているとはいえない（評価3）、スダチ果汁本来の香りとは異なる（評価2）、香りを感じない（評価1）、の5段階評価で採点し、試験員5名の平均値で表した。

実験結果および考察

1. スダチ果汁中の溶存酸素量

溶液中の溶存酸素量は、温度によって変化する。一般に温度が高くなると溶存酸素量は減少するが、脱イオン水では、30°C、0.1 MPa（大気圧下）における飽和溶存酸素量の文献値は7.53 mg/lである。実際に、100 mlのフラスコ（5本）に脱イオン水を50 mlずつ入れ、30°C、0.1 MPaで、スターラーを用いて1時間攪拌した後、脱イオン水中の溶存酸素量を測定したところ、それらの平均は7.91 mg/lであった。スダチ果汁はクエン酸など様々な成分を含んでいるため、果汁中に溶解込む酸素の量も脱イオン水とは異なると推測される。脱イオン水と同じ方法でスダチ果汁中の溶存酸素量を測定したところ、6.06～7.12 mg/lであり、平均すると6.75 mg/lであった。

2. 窒素ガス通気によるスダチ果汁中溶存酸素の窒素置換

液体中に大気圧下（0.1 MPa）で窒素ガスの気泡を通過させることで、酸素と窒素が置換され、溶存酸素量が減少する。Fig. 2は、20、30および40°Cのスダチ果汁50 mlに、底面から窒素ガスの気泡を500 ml/minの流量で通過させたときの、スダチ果汁中の溶存酸素量の変化を示してい

る。スダチ果汁中の溶存酸素量は、窒素ガスの通気を始めた直後から約5分間で2.0 mg/lまで減少し、その後、ゆっくりと1.6 mg/lまで減少して安定した。今回調べた温度範囲では、溶存酸素量の減少の傾向に、温度による違いは見られなかった。

3. 窒素ガス加圧によるスダチ果汁中溶存酸素の除去

Fig. 3は、20°Cおよび30°Cで、5 MPaまたは10 MPaの窒素ガス圧力をスダチ果汁に加えたときの、スダチ果汁中の溶存酸素量の変化を示している。加圧時間を長くすることで、スダチ果汁中の溶存酸素量はより減少し、30°C、10 MPaでは10分後に1 mg/l以下まで減少した。窒素ガス加圧による溶存酸素量の変化は、圧力が同じならば、温度による違いは少なく、同じ温度ならば圧力が高い方が減少することが分かった。

4. 窒素ガス加圧と除圧の繰り返しの効果

スダチ果汁に30°C、10 MPaの窒素ガス加圧を行うと、約10分間で溶存酸素量が1 mg/l以下まで減少し、その後はほとんど変化しなかった。この結果から、スダチ果汁中の溶存酸素量を1 mg/l以下まで減少させることを酸素除去の目標とし、さらに短時間で処理するため、窒素ガスの加圧と除圧を繰り返したときの効果を調べた。

Fig. 4は30°C、10 MPaで20秒間、30秒間、1分間、2.5分間、5分間、10分間および15分間の加圧後、大気圧（0.1 MPa）まで圧力を戻す操作を1回の処理とし、それを1～3回繰り返したときの、スダチ果汁中の溶存酸素量の変化を示している（図中のプロットの数処理の回数を示す）。加圧と除圧の繰り返しのに従い、スダチ果汁中の溶存酸素量は減少し、20秒間を3回（計1分間）の処理では1.07 mg/l、30秒間を3回（計1分30秒間）の処理では0.84 mg/lとなり、1 mg/l以下まで減少させることができた。さらに、処理回数を増やすごとに溶存酸素量は減少し、図中に示していないが、20秒間を7回（計2分20秒間）繰り返す処理で

Fig. 4 Effect of the repetition of pressurization and depressurization on the amount of dissolved oxygen in sudachi juice

Each sudachi juice was pressurized up to 10.0 MPa at 30°C with nitrogen gas and then depressurized to atmospheric pressure. The pressurization for 20 s (●), 30 s (▲), 1 min (■), 2.5 min (○), 5 min (△), 10 min (□) and 15 min (◇) was repeated 1 to 3 times.

は 0.02 mg/l となり、非常に低い濃度まで溶存酸素を除去することができた。

1 回のみの窒素ガス加压では、スダチ果汁中の溶存酸素量を 1 mg/l 以下まで減少させるために、10 分間以上の時間が必要であったことから、窒素ガスの加压と除圧の繰り返しは、処理時間と溶存酸素の除去量に関して、効果的であることが分かった。

参考のために、30°C の脱イオン水について、5, 10 および 13 MPa の各圧力下で、20 秒間加压した後、除圧する操作を複数回繰り返したときの、脱イオン水中の溶存酸素量の変化を Fig. 5 に示した。実験はスダチ果汁の場合と同じ方法で行った。30°C で 10 MPa の圧力を利用し、加压と除圧を繰り返すことで、脱イオン水中の溶存酸素量を 0.01 mg/l まで減少させることができた。

5. スダチ果汁の香りへの影響

スダチ果汁中に大気圧下 (0.1 MPa) で窒素ガスを通気すると、溶存酸素の窒素置換と同時に、スダチ果汁の香りも失われる。そこで、加压窒素ガスを利用してスダチ果汁中の溶存酸素を除去したときの、香りへの影響を調べた。

スダチ果汁を 30°C、10 MPa で 20 秒間×3 (各 20 秒間加压、3 回の加压と除圧の繰り返し、以下同じ)、30 秒間×2、1 分間×1、2.5 分間×2、5 分間×1、×2、×3、10 分間×1 および 15 分間×1、加压と除圧を繰り返した場合の香りの変化と、比較のためにスダチ果汁に窒素ガスの気泡を大気圧下 (0.1 MPa)、30°C で 1, 2, 5 および 10 分間通過させたときの香りの変化を Table 1 に示す。香りの点数の平均が 4 以上のとき、スダチ果汁本来の香りを保持していると評価でき、30°C、10 MPa で 20 秒間×3、30 秒間×2 および 1 分間×1 の加压と除圧を繰り返したスダチ果汁では、香りを保持することができたと言える。5 分間以上の窒素ガス

Fig. 5 Effect of the repetition of pressurization and depressurization on the amount of dissolved oxygen in water

Water was pressurized up to 5.0 MPa (○), 10.0 MPa (△), and 13.0 MPa (□) at 30°C for 20 s with nitrogen gas and then depressurized to atmospheric pressure. These treatments were repeated for the numbers of plots.

Table 1 Effect of nitrogen gas pressurization on the flavor of sudachi juice

	Treatment time	Dissolved oxygen (mg/l)	Grade
Pressurization (30°C, 10 MPa)	20 s×3	1.07	4.2
	30 s×2	1.33	4.0
	1 min×1	2.26	4.2
	2.5 min×2	0.85	3.8
	5 min×1	1.62	3.2
	5 min×2	0.93	3.2
	5 min×3	0.69	3.2
	10 min×1	0.97	3.4
	15 min×1	0.89	3.4
Blowing (30°C, 0.1 MPa)	1 min	4.56	4.2
	2 min	3.52	3.8
	5 min	2.13	3.2
	10 min	1.61	2.6

加压は香りの低下を引き起こすため、加压処理条件としては不適切である。また、大気圧下で窒素ガスを通気したスダチ果汁は、1 分間の処理では香りを保持していたが、通気後の溶存酸素量は 4.5 mg/l であり、酸素除去効果を示さなかった。5 分間以上窒素ガスで通気処理したスダチ果汁は、香りの評価が 3 以下であり、スダチ果汁本来の香りを全く保持していなかった。今回行った大気圧下での窒素ガス通気処理において、溶存酸素の除去と香りの保持の両方を満たす条件は得られなかった。

今回の研究から、スダチ果汁を窒素ガスで直接加压すると、スダチ果汁中の溶存酸素が除去でき、さらに、窒素ガスの加压と除圧の繰り返しは、スダチ果汁中の溶存酸素を短時間で除去する上で、効果的であることが分かった。一

方、官能検査の結果から、1 分間程度の窒素ガスの加圧は、スタチ果汁中の溶存酸素を除去するとともに、スタチ果汁の品質にとって重要な香りも保持すると言える。本研究を活用し、スタチ果汁中の溶存酸素を除去することで、スタチ果汁保存中の酸化を防止でき、長期保存による香りや色の品質低下が抑制できる可能性がある。今後、窒素ガス加圧を食品中溶存酸素の除去技術として広く実用化するために、さらに温度や圧力、加圧と除圧の繰り返しの条件を変えて検討する必要がある。

我々は最近本誌において、加圧酸素ガスを用いて、スタチ果汁中の酵母を不活化させる技術を報告した¹⁰⁾。本稿で示した窒素ガス加圧による溶存酸素の除去技術は、酸素加圧殺菌処理した果汁の後処理として不可欠である。酸素加圧による殺菌と窒素加圧による溶存酸素の除去は、一連の処理として組み合わせることができ、それぞれに使用する装置は同じ構造のものが利用できる。また、これらの処理は、10 MPa 程度の比較的低い圧力と簡単な気液混合装置を使って短時間でいえることから、設備や製造にかかる費用も低減できる可能性がある。

食品の品質に影響を及ぼす要因の中で、微生物による腐敗（醗酵を含む）と酸素による酸化は重要課題である。これらを防止するために、酸素や窒素ガスで直接食品を加圧する方法は全く新しい技術と考えられる¹¹⁾¹²⁾。さらに基礎研究を進め、近い将来、ガス加圧法の食品プラントへの応用が実現できることを目指している。

要 約

窒素ガス加圧によるスタチ果汁中の溶存酸素の除去について検討を行い、以下の結果を得た。

(1) スタチ果汁を窒素ガスで直接加圧すると、加圧時間を長くすることで、スタチ果汁中の溶存酸素はより減少し、圧力を上げることで、より多くの溶存酸素が除去できた。

(2) スタチ果汁に対して、窒素ガス加圧と除圧を繰り返すと、スタチ果汁中の溶存酸素は短時間で減少し、30℃、10 MPa で 30 秒間加圧した後、常圧に戻す処理を、3 回繰り返したところ、溶存酸素量は 1 mg/l 以下まで減少した。さらに、処理回数を増やすごとに溶存酸素量は減少し、20 秒間を 7 回（計 2 分 20 秒間）の処理では 0.02 mg/l と、非

常に低い濃度まで溶存酸素を除去することができた。

(3) スタチ果汁の香りに及ぼす窒素ガス加圧の影響を官能検査で調べた結果、30℃、10 MPa で 1 分間以下の条件（20 秒間×3、30 秒間×2、1 分間×1）では、香りを保持したままスタチ果汁中の溶存酸素を除去することができた。

(4) スタチ果汁の窒素ガス加圧処理は、スタチ果汁保存中の酸化を防止し、長期保存による香りや色の品質低下を抑制する可能性がある。

本研究を行うにあたり、協力を賜りました徳島県工業技術センター主任研究員、市川亮一氏に感謝いたします。本研究で使用したスタチ果汁は野田ハニー食品工業株式会社の提供によるものです。記して謝意を表します。また、研究に対して理解と支援を頂きました四国化工機株式会社に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) 林 捷夫, 武知博憲, スタチ果汁の品質保持技術（第 3 報）加熱および貯蔵中の香気成分変化, 徳島県立工業技術センター研究報告, **1**, 187-189 (1989).
- 2) 島本富明, 大村芳正, 佐々木詰哉, 香酸カンキツ搾汁の包装と品質保持, 徳島県食品加工試験場研究報告, **32**, 1-21 (1984).
- 3) 石谷孝佑 他, 「機能性・食品包装技術ハンドブック」, 近藤浩司, 横山理雄監修, (サイエンスフォーラム, 東京), pp. 38-48 (1993).
- 4) 川瀬三雄, 吉田安子, 岡田明夫, 飲料又は食品製造用水中の溶存酸素除去方法及び装置, 特開平 6-98737 (1994.4.12).
- 5) 浅井純子, 川瀬三雄, 青木伸浩, ビール中の溶存酸素除去方法及びその装置, 特開平 7-222581 (1995.8.22).
- 6) 田中創一郎, 嗜好飲料の製造方法, 特開平 6-105654 (1994.4.19).
- 7) 井上孝司, 茶飲料の製造方法, 特開 2003-284494 (2003.10.7).
- 8) 山崎博恭, 尾崎 清, 液体食品の保存方法, 特開平 5-305960 (1993.11.19).
- 9) 古川秀子, パネルの選定と管理・運営, 「おいしさを測る」, (幸書房, 東京), pp. 5-18 (1994).
- 10) 村本桂久, 田村勝弘, 荒尾俊明, 谷脇孝典, 鈴木良尚, スタチ果汁の酸素ガス加圧殺菌, 食科工, **51**, 604-612 (2004).
- 11) 田村勝弘, 村本桂久, 果汁の殺菌方法, 特願 2004-246344 (2004.8.26).
- 12) 田村勝弘, 村本桂久, 低圧ガス加圧法による液体中の溶存酸素除去方法, 特願 2004-337942 (2004.11.22).

(平成 16 年 9 月 22 日受付, 平成 17 年 1 月 13 日受理)