ソフトドリンクス（オレンジジュース）の色について

中 林 敏 郎*・鵜 飼 暢 雄*

市販のいわゆるオレンジジュースには罐詰ジュースのように天然果汁を多量に含むものと、罐詰ジュースや粉末ジュースのように天然果汁を少量かあるいは全く含まないものがある。前者の色調はもっぱら原料柑橘果肉に含まれるカロチノイド色素の含量と組成に支配され、この関係についてはすでにいくつかの報告¹⁾がある。これに対して後者ではもっぱら食用色素を用いて人為的に着色しているが、この場合一応柑橘やその果汁の色を標準としているものと推定されるにもかかわらず、銘柄によってその色調はかなり相違しており、したがって消費者の受ける印象もまた異なる。このことはオレンジジュースの商品的価値を高める点からも興味ある問題と思われるが、従来この点についての報告をみない。

そこで色彩計を用いて着色ジュースの色と天然の柑橘やその果汁の色との間の関係を確かめ、色調に及ぼす食用色素の効果および柑橘や果汁の色調とカロチノイドとの関係について検討を行なった。

実験および結果

1. 着色ジュースの色

(1) 測 色 法²⁾

日本電色工業(株)のPII型色彩計を使用、反射光での X_1 , X_2 , Y , Z の刺激値を測定して x および y を計算、C.I.E.色度図に合わせてそれぞれ明度、純度および主波長を求めた。

(2) ジュース中の食用色素の分離定量

ジュースを減圧濃縮しペーパークロマトグラフ法(展開溶媒: ブタノール6, エタノール2, 1%アンモニア水3)で食用色素を検出する。

色素が単一の場合はジュース 10 cc に 15% 塩酸 5 cc を加え、水飽和ブタノール 10 cc で振盪抽出し、抽出液の吸光度をそれぞれの色素の最大吸収波長に近いフィルターを用い光電比色計で測定し、別に同じ条件で操作して作製した各色素の検量曲線(たとえば第1図)から色素の含量を求める。

第1図 黄色4号(フィルター#42)および黄色5号(フィルター#47)の検量曲線

2種以上の色素(たとえば色素A, B, ……)を含む場合は、そのブタノール抽出液の示す最大吸収波長に近いフィルターで抽出液の吸光度(E)を測定しておき、別に濃縮したジュースを 10×40 cmの濾紙に带状に塗布、展開、クロマトグラムの色素帯を切り取って水10ccで抽出したのち、前述の方法でブタノールに転溶、前と同じフィルターでそれぞれの抽出液の吸光度(a , b , …)を測定すれば、ジュース中の各色素の吸光度は $E \times a/a+b+\dots = E_A$, $E \times b/a+b+\dots = E_B$, ……で求められるから、別に同じフィルターを用いて作製した検量曲線から各色素の含量を求める。

なおこの場合色素の吸光度が検量曲線の直線の範囲内にあるようにジュースを希釈することが必要である。

(3) 測定結果

上述の方法で市販の13種の罐入り着色オレンジジュース

* 静岡大学農学部(静岡県磐田市見付 4300)

Studies on the Colour of Soft Drinks (Orange Juice). By TOSHIO NAKABAYASHI and NOBUO UKAI.

第1表 市販着色オレンジジュースの色調と食用色素
(Y: 黄色, O: 橙色, R: 赤色)

試料	糖 度 (Bx)	酸 度 (%)	色	明 度 (%)	純 度 (%)	主波長 (m μ)	使用色素 (mg/100cc)	
							主 要	微 量
A	11.8	0.32	橙黄色	23.7	88.0	583.5	Y5(4.4) Y4(2.6)	O1
B	11.8	0.37	"	23.3	87.0	583.5	Y5(5.0)	R102 O1
C	5.8	0.23	"	25.6	84.0	582.5	Y5(3.4)	R102, 103 O1
D	2.2	0.38	"	23.7	87.0	582.4	Y5(3.8)	R102 O1
E	0.1	0.23	"	28.0	77.0	582.3	Y5(1.9)	R102 O1
F	12.2	0.32	"	27.4	84.0	582.0	Y5(3.4)	O1
G	0.1	0.21	"	30.6	74.0	581.8	Y5(2.2)	R103 O1
H	0	0.15	"	25.8	87.2	581.6	Y5(3.5)	R102
I	2.8	0.29	"	27.0	84.5	581.5	Y5(3.1)	R102, 103 O1
J	0	0.23	"	26.7	84.5	580.8	Y5(2.9)	R103 O1
K	12.0	0.32	黄 色	28.7	87.0	579.8	Y4(2.3) Y5(2.6)	
L	5.0	0.37	"	30.0	64.2	578.8	β -カロチン	
M	7.5	0.29	"	31.6	89.5	577.3	Y4(6.2) Y5(3.0)	
平 均				27.1	82.9	581.4		

ースの色調と使用色素とを分析した結果を第1表に掲げた。この表が示すように着色ジュースの色調は主波長が580 m μ を境として、それより長波長のものは橙赤色が強く主に黄色5号を使用しているのに対して、580 m μ 以下のものは黄色が強く主に黄色4号を用いている。ただし β -カロチンを使用する場合はその色調がかなり異なっている。

(4) 食用色素の色調

このようにジュースの着色には主に黄色4および5号が用いられ、その割合によって色調が異なるので両色素の濃度をかえた場合およびクラウドイーを添加した場合の色調について検討した。

i) 黄色5号

pH 3.2 の McILVAIN 緩衝液に溶解、色素濃度をかえた場合の色調の変化は第2図に示すとおりで、濃度の増加に伴って明度は低下し、とくに主波長が長波長に移って赤色を増してくる。クラウドイー量を一定にして色素濃度をかえると第3図にみられるように純度が若干低下し、色素濃度を一定にしてクラウドイー量を増すと第4

図に示したように明度が若干低下するが、いずれも主波長には影響しない。

ii) 黄色4号

5号の場合と同様に行なった結果、第5図にみられる

第2図 黄色5号の色調

第3図 黄色5号の色調におよぼすクラウディーの影響Ⅰ (クラウディー量 20 mg/100 cc)

第6図 黄色4号の色調におよぼすクラウディーの影響Ⅰ (クラウディー量 20 mg/100 cc)

第4図 黄色5号の色調におよぼすクラウディーの影響Ⅱ (色素量 5 mg/100 cc)

第7図 黄色4号の色調におよぼすクラウディーの影響Ⅱ (色素量 5 mg/100 cc)

第5図 黄色4号の色調

ように5号と異なって濃度を変えても主波長と明度とはほとんど変化せずに黄色を保ち、クラウディーを添加してもほとんど影響されない(第6, 7図)。

以上の事実は使用色素の種類と濃度によってジュースの色調が異なる第1表の結果とよく一致している。

(5) β -カロチンの色調

第1表で β -カロチンを使用したジュースの色が他のものとかかなり異なっていたのでその色調を検討した。

β -カロチンとしては水乳化性顆粒(純度2.4%)をpH 3.2のMcILVAIN緩衝液によく乳化させて用いた。 β -カロチンの濃度を変えた場合の色調の変化は、第8図に示したように明度と純度はかなり変化するが主波長はあまりかわらない。

なお第1表の β -カロチンを使用したジュースの主波長と第8図のそれとが異なっているが、これは水溶性の

第8図 β -カロチンの色調

食用色素と異なり β -カロチンの場合は微粒子が分散した状態で測色されるために、その分散状態の相違によって色調が変化するためと推定される。

2. 柑橘の果皮と果汁の色

(1) 測色法

果皮の表面色は1個の果実の全果皮を縦に4等分してそれぞれ色彩計で測定、平均値を出した。果汁の色は手で脱皮した果肉をワーリングブレンダーで十分磨碎、ガーゼでこして得た果汁について測定した。

(2) カロチノイドの分離定量

藤田³⁾の報告に従い、果汁はそのまま、果皮は表面の色素層のみをけずりとって用い、それぞれメタノール、石油エーテルで抽出、けん化後、活性アルミナのカラムを

第2表 柑橘類の果皮および果汁の色調とカロチノイド

品 種	部 位	明 度 (%)	純 度 (%)	主波長 (m μ)	総カロチ ノ イ ド (r/g)	カロチノイド組成 (総量に対する%)		
						キサント フィル	クリプト キサント	カロチン
大 紅 ミ カ ン	皮	21.1	67.0	596.8	135.58	61	34	5
	汁	23.5	67.0	586.0	9.84	21	73	6
ネーブルオレンジ	皮	28.8	71.9	590.3	152.78	75	24	1
	汁	27.0	62.7	578.3	2.40	82	14	4
ダ イ ダ イ	皮	23.7	64.5	590.2	143.31	60	35	5
	汁	23.3	55.0	579.7	1.09	43	50	7
柑 子	皮	27.2	70.5	589.5	121.92	70	25	5
	汁	24.3	64.8	582.0	5.74	33	60	7
ボ (ン カ ン ン 橘)	皮	27.4	70.6	589.1	197.07	66	33	1
	汁	23.9	65.7	583.2	7.84	35	52	13
溫 州 ミ カ ン	皮	28.6	69.9	588.6	191.49	48	50	2
	汁	23.3	66.7	583.3	8.83	14	78	8
早 生 溫 州	皮	32.0	72.8	586.8	191.23	53	43	4
	汁	23.6	69.0	584.5	13.77	13	81	6
ハ ッ サ ク	皮	32.3	74.3	585.9	153.57	66	29	5
	汁	24.1	59.5	577.5	0.92	71	24	5
夏 ミ カ ン	皮	33.2	73.5	584.6	62.67	75	20	5
	汁	26.9	49.7	576.9	0.52	63	27	10
キ ン カ ン	皮	19.4	63.2	584.6	120.76	80	15	5
	汁	31.7	73.8	582.7	61.44	83	16	1
三 宝 柑	皮	25.8	54.4	578.1	1.10	63	36	1
	汁	35.5	71.5	581.6	42.96	85	7	8
ユ ズ	皮	31.4	31.0	579.0	0.33	12	39	49
	汁	36.6	68.5	579.9	11.61	27	42	31
レ モ ン	皮	29.6	40.6	575.8	0.32	16	50	34
	汁	29.0	70.2	587.0				
平 均	汁	25.6	57.2	580.2				

用いてカロチン、クリプトキサンチンおよびキサントフィルを分離、溶出し各フラクションについて分光光度計で定量した。なおキサントフィルはビオラキサンチン、フラボキサンチン、ルテインなどの混合物と推定されるが、一応 β -カロチンとして計算した。

(3) 測定結果

13種の完熟した柑橘果実の果皮と果汁の色調およびカロチノイド組成の分析結果を第2表に掲げた。この値は3個以上の測定値の平均値である。

この表にみられるように、品種によってかなり異なるがすべて果皮は果汁よりも色が明るく濃厚で赤味が強く、橙や温州のように果皮の赤味の強いものはその主波長が587 m μ より長波長にあり、夏柑やレモンのように黄色のものはそれよりも短波長にある。

果汁の色は必ずしも果皮のそれとは比例しないが、一般に果皮の赤味の強い柑橘の果汁の主波長は、580 m μ より長波長にあって橙色が強く、黄色果皮の果汁はそれよりも短波長で色がうすい。

色調とカロチノイドとの関係は第9図に示したように果皮、果汁ともに全カロチノイド含量の多いものほど、また第10図にみられるようにクリプトキサンチンの多いものほど、その主波長は長波長に移って赤味が強くなり、キサントフィルは逆の関係となる。

着色ジュースの色(第1表)と柑橘の色(第2表)とを比較してみると、あるものは温州の、あるものは夏柑の果汁の色に近いといえるが、一般にその明度と純度は果皮に、主波長は果汁に近く、したがって着色ジュース

の色は、温州を中心とする果実の明るさを連想せしめるような鮮やかさをもった天然果汁の印象を与えるものと考えられる。

3. 柑橘果汁のカロチノイドの変化

(1) かっ変に伴う色調の変化

第10図 柑橘の主波長とカロチノイド組成との関係

第11図 かっ変に伴う温州果汁の色調の変化

第9図 柑橘の主波長とカロチノイド含量との関係

第12図 かっ変に伴う夏柑果汁の色調の変化

第3表 加熱による果汁の色調の変化

試料	明 度 (%)	純 度 (%)	主 波 長 (m μ)	吸 光 度	
				446~447m μ	469~471m μ
原 果 汁	20.1	66.2	584.8	1.050	0.882
90°C 30 秒 処 理	21.6	68.2	584.0	0.955	0.783
29°C 2 分 処 理	21.8	69.2	583.3	0.955	0.770

温州および夏柑の5倍濃縮果汁(0.005% デヒドロ酢酸添加)を40°Cの定温器に入れて色調の変化を色彩計で測定した。初め橙黄色の果汁は日数の経過につれていずれも次第にかっ変して2ヵ月後には黒かっ色となり、とくに夏柑果汁の変色が著しい。

このことは第11, 12図の測定結果にも現われており、温州、夏柑ともにかっ変の進行に伴って明度と純度は低下し、主波長は長波長に移り、とくに夏柑ではげしい。

この両濃縮果汁を5倍に希釈したものを40°Cに保った場合も、その色調は濃縮果汁とほとんど同じ変化をたどった。

(2) カロチノイドの変化

i) カロチノイドの測定

果汁 10 cc に石油エーテルとメタノールとを 30cc ずつ添加して振とう、静置後分離した石油エーテル層 5 cc をとり、さらに石油エーテル 5 cc を加えて分光光度計でその吸収スペクトルを測定した。

ii) 加熱殺菌の影響

YOUNG ら⁴⁾はパインアップル果汁のカロチノイドは製造時に酸によって接触的に異性化されて 470 m μ のピークが著しく低下すると報告している。

このような異性化が柑橘果汁でも起こるか否かを確かめるために、脱皮した新鮮な温州果肉の圧搾果汁を 90°C に加熱し、この間の色調とカロチノイドとを測定した。

その結果は第3表と第13図に示すとおりで、90°C, 2分間の処理ではカロチノイドにわずかな変化が認められるが、通常の殺菌処理では色調もカロチノイドもほとんど変化しないと考えられる。

iii) かっ変に伴う変化

新鮮な温州果肉の圧搾果汁を 40°C に 40 日間保ってその間の色調とカロチノイドの変化を測定した。

色調は第14図にみられるように明度と純度とは一様に減少するが、主波長は一たん低下して約2週間後に次第に長波長に戻ってゆく。

この間カロチノイドは第15図に示したように、異性化のような特定のピークが減少することなしに、ほぼ原

第13図 加熱による果汁カロチノイドの変化

第14図 貯蔵中の温州果汁の色調の変化

型を保ったままスペクトル全体が低下する。したがってカロチノイドが全体として分解退色してゆくものと推定され、その分解の速度は第16図にみられるように全期間を通じてほぼ同じ速さであった。

従来果汁のかっ変はアスコルビン酸の分解やアミノカルボニル反応によって起こることが知られており⁵⁾, こ

第15図 かつ変に伴う温州果汁カロチノイドの変化

第16図 貯蔵中のカロチノイドの分解曲線

これらの反応ではつねに始めにかつ変を伴わない一定の誘導期間がある。したがって第14図において始めの2週間に主波長が低下したのは、この誘導期間中にカロチノイドの分解退色によって果汁の橙色がうすくなったためであり、誘導期間が過ぎるとかつ変化がカロチノイドの退色よりも強くなるために主波長が上昇し始めたものと考えられ、同じ現象は第3表でも認められる。

なお前述の濃縮果汁では主波長にこのような変化が認められなかったのは、工場で製造後1カ月以上経過した試料を使用したためである。

iv) β-カロチンの変化

上述の結果をさらに確かめるために既述のβ-カロチン 200 mg を pH 3.2 の McILVAIN 緩衝液 200 cc に

第17図 貯蔵中のβ-カロチンの変化

溶解、40°C に 40 日保つと初め鮮かな橙色が次第に退色して遂には淡橙色となり、その吸収スペクトルは第17図のように変化する、分解の速度は第16図のように全期間を通じてほぼ同じ速さであった。

(3) 抗酸化剤の効果

このように果汁の変色の一部がカロチノイドの分解退色に起因することがわかったので、カロチノイドの分解防止剤として従来使用されている各種の抗酸化剤の影響を検討した。

反応はすべて 40°C で行ない、色調およびカロチノイドの測定は前述のとおりである。

i) β-カロチンの場合

β-カロチン 100 mg を pH 3.2 の McILVAIN 緩衝液

第18図 β-カロチンの分解に対する抗酸化剤(0.1%)の効果 (446 mμ)

100 cc に溶解，これに抗酸化剤として NDGA, BHT および亜硫酸ナトリウムをそれぞれ 0.1% 添加して 40°C に 20 日間保ち，その間の吸収スペクトルの変化を測定したところ，第 18 図にみられるようにいずれも対照に比べて若干有効であった。

ii) 果汁の場合

新鮮な温州果肉の圧搾果汁に NDGA, BHT, 亜硫酸ナトリウムをそれぞれ 0.1% 添加，40°C に 45 日間保ったときの果汁の色調とカロチノイドの吸光度の変化を測定した。その結果は第 19 図にみられるようにカロチノイドの分解防止に抗酸化剤の添加は β -カロチンの場合と同様にいずれも多少は有効であったが，果汁の変色に対しては第 20 図にみられるように従来用いられている亜硫酸ナトリウム以外はみるべき効果は認められなかった。

第 19 図 果汁カロチノイドの分解に対する抗酸化剤 (0.1%) の効果 (446~448 m μ)

第 20 図 温州果汁のかっ変に対する抗酸化剤 (0.1%) の効果

要 約

天然柑橘果汁および市販の着色オレンジジュースの色調とカロチノイド色素および食用色素との関係を検討した結果

(1) 着色ジュースの主波長は 580 m μ を境としてそれより長波長のものは橙色が強く主に黄色 5 号を，短波長のものは黄色が強く主に黄色 4 号を使用している。

(2) 黄色 5 号の主波長は濃度の増加に伴って 580 m μ から長波長に移るが黄色 4 号はあまり変化せず 573~575 m μ の間にある，クラウディーの添加は色調にほとんど影響しない。

(3) β -カロチンの主波長は濃度によってあまり変動しないが，明度と純度はかなり変化する。

(4) 13 種の柑橘の主波長の平均は果皮では 587，果汁では 580 m μ で，着色ジュースの明度と純度は果皮の，主波長は果汁のそれに近い。

(5) カロチノイドの含量が多いほど，またクリプトキサンチンの割合が大で，キサントフィルの割合の少ないほど柑橘の色は赤く主波長は長波長に移る。

(6) 果汁のかっ変に伴って明度と純度は低下し，主波長は長波長に移り，とくに夏柑で著しい。

(7) 果汁の製造および貯蔵中にカロチノイドは分解退色してゆき，その分解速度は貯蔵の全期間を通じてほぼ同じである。

(8) 抗酸化剤の添加はカロチノイドの分解を多少防止するが，亜硫酸ガス以外は果汁の変色防止に有効ではなかった。

この実験は日本果汁協会の奨励研究費によって行なったもので，同協会に深く感謝する。なお本実験は 1962 年 6 月第 6 回果汁技術研究発表会にて講演した。

文 献

- 1) HUGGART, R.L. and WENZEL, F.W.: *Food Technol.*, **9**, 27 (1955); BAUERNFEIND, J.C., OSADCA, M. and BUNNELL, R.H.: *Food Technol.*, **16**, 101 (1962); 岩崎康男: 果研月報, No. 61, 8 (1962); 塩入英次・木村 進: 食糧研, **10**, 167 (1957).
- 2) 海老根英雄: 農産技研誌, **1**, 30 (1953).
- 3) 藤田秋治: ビタミン学, 第 1 版, (金原出版) p. 141 (1956).
- 4) SINGLETON, V.L., GORTENER, W.A. and YOUNG, H.Y.: *Food Research*, **26**, 49 (1961).
- 5) 野崎 博・浜田 寛: 農産技研誌, **1**, 103 (1954); 今井 寛・酒井宏美・藤谷 健・大西隆三: 農化, **31**, 161, 165 (1957).

(1963 年 2 月 14 日受理)