トマト製品の褐変機構に関する研究

(第1報) トマト製品の色調劣化

足立由郎*・鷗飼暢雄*・小菅貞良**

Studies on Browning of Tomato Products

Part I. On color deterioration of tomato products

YOSHIRO ADACHI, NOBUO UKAI and SADAYOSHI KOSUGE

The tomato purees were stored at 37° for 3 to 6 months to observe the chemical changes as well as surface color of the puree. The results of the analysis on the pigments showed no significant decrease in the amount of lycopene and carotene, although the amount of water soluble pigment increased during storage. The contents of reducing sugar and vitamin c were decreased whereas the amounts of titrable acidity as well as HMF which has absorption peak in ultraviolet region increased. The tomato purees prepared in model system were also stored at 37° in order to find the causes of the color deterioration. Tomato purees which include tomato serum part showed color change remarkably in proportion to the amount of the serum included, indicating that the serum part is the principal causes of color change from the viewpoint of constituents of tomato puree.

(Received Mar. 16, 1970)

トマト製品の品質には色調が占める比率が高く、米国の規格による品質判定規準¹⁾によると、100点中、トマトケチャップ、トマトソースは25点、缶詰トマト、トマトジュースは30点、トマトピューレー、トマトペーストは50点となっている。したがって色に対しては関心が深く、トマト製品の表面色の測定法、カロチノイド色素定量法、カロチノイド色素の変化による色調劣化現象に関する調査研究は多くなされている。OGLE²⁾、BHATIA³⁾、DAVIS⁴⁾はトマトケチャップやトマトソースの、Black-Neck⁵⁾に関して、またLUH⁶⁾はトマト製品の貯蔵中の色調の変化について報告している。本邦でもトマトのカロチノイド色素について、木村⁷⁾、竹花⁷⁾、山田⁸⁾らの研究がある。なお高橋⁹⁾はトマト品種と色調の関係の検討を行なっている。いっぽう、柑橘果汁の褐変機構に関しては、野村¹⁰⁾、今井¹¹⁾、鎌田¹²⁾、加藤¹³⁾らの多数の報告がある。トマト製品は加工中、あるいは貯

蔵中に色調が暗色化し商品価値が低下するが、その褐変の機構に関してはほとんど調査研究がなされていないのでこの点について検討した結果を報告する。

試料および実験方法

1. 試料

長野県伊那市で契約栽培したトマトで品種はH-1370を原料とした。洗浄、破碎、屈折計示度11まで濃縮後裏ごしした、トマトピューレーを95°Cに加熱し、熱時満量充填密封したびん詰品である。試料を常法に従って分析した結果は第1表のとおりである。

2. 保存方法

びん詰後すみやかに0°Cに冷蔵したものを対照試料とした。また37°Cの恒温器内に3カ月、6カ月保存したものを褐変試料とした。

3. 色素の測定法

* カゴメ株式会社 (愛知県名古屋市中区錦三丁目 14-15)
Kagome Co. Ltd. Naka-ku, Nagoya.

** 岐阜大学農学部農芸化学科 (岐阜県各務原市那加町)

Department of Agricultural Chemistry, Gifu University. Kagamigahara, Gifu.

Table 1. Chemical composition of sample

Ingredients	Percentage
moisture	87.1%
crude protein	2.5
crude fat	0.2
crude ash	1.0
crude fiber	0.5
total sugar	8.7
reducing sugar (as glucose)	6.23
total acid (as citric)	0.91
vitamin C	25.4mg%

共栓エルレンマイヤーフラスコに試料 10 g, ペクチナーゼ液 (三共スクラーゼ 2% 濾過液) 1 ml, および水を加えて 25 g とし, 35°C の恒温水槽に 2 時間保持後冷却する。

(1) 漿液部

スパーセル 0.2 g の入った 3G-4, ガラスフィルターに上記試料 5 g をとり濾過する。温湯でよく洗浄し濾液約 20 ml とし, ついで 25 ml にメスアップする。濾液が混濁している場合は東洋濾紙 No. 5 A で濾過する。濾液の着色度は日本精密光学 KK, SEP-H 型の光電光度計で B フィルター (最大吸収波長 445 mμ) を用い蒸溜水に対する吸光度を測定し希釈倍率を乗ずる。

(2) カロチン部

上記残渣について, 竹花⁷⁾の方法でメタノール可溶性

色素を抽出し, 濾液を一定量とし, 上記光電光度計で 460 mμ のフィルターで使用したメタノールに対する吸光度を測定し, カロチン mg% で表示した。その算出には β カロチンの標品のメタノール溶液の検量線を使用した。

(3) リコピン部

上記残渣をベンゾールで抽出し, 濾液を一定量とし, 490 mμ のフィルターで使用したベンゾールに対する吸光度を測定し, リコピンを mg% で表示した。リコピンの検量線は京大実験書¹⁴⁾の方法により精製した結晶リコピンをベンゾールに溶解して作製した。

4. 色素液の分光光度計による吸光度曲線

前記漿液部, カロチン部, リコピン部の各抽出液を, 各溶媒を対照として日立分光光度計 E PS-2U で 340 ~ 1,300 mμ の吸光度を測定した。

5. 漿液の紫外外部吸光度

漿液部をさらに 20 倍に希釈し前記分光光度計で 210 ~ 360 mμ における水に対する吸光度を測定した。

6. 表面色

日本電色 K.K. の ND-4 型色差計で表面反射の Lab 値を測定し, 明るさを L, 赤さを a/b, 色差を $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ で表示した。

7. 直接還元糖

試料を温湯で 20 倍に希釈し, 冷却後定容にし, 東洋濾紙 No. 5 A での濾液をベルトラン法で直接還元糖を測定し, ブドー糖として算出した。

Fig. 1. Determination of pigments

8. 酸 度

7 の汁液の一定量を、 $N/10$ 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、クエン酸として算出した。

9. 総ビタミン C

榛葉ら¹⁵⁾の方法を改良したポーログラフ法によって測定した。すなわち、トマトピューレー 15 g に同量の水を加え 30 g となし、東洋濾紙 No. 5 A で濾過し、その汁液 10 ml をとり、200 mg% のインドフェノール液を、溶液が赤色に着色するまで滴下を続け、アスコルビン酸を酸化型アスコルビン酸に酸化後、pH 3.6 の Buffer を加え 50 ml とした。その液 5 ml に $10^{-2}M$ α -フェニレンジアミン 5 ml を加え 50 分間放置後、10 分間 H_2 ガス通気し直流ポーログラムを記録しその還元第三波を用いて総ビタミン C を定量した。

実験結果および考察

実験 1. トマトピューレーの貯蔵結果

(1) 分析成績について

試料ピューレーを一定期間恒温保存したのちの分析結果は第 2 表のごとくであった。

(2) 漿液色素

Table 2. Analytical data of stored tomato puree

content	sample No. period (month)	A 0(fresh)	B 3	C 6
pigment	serum	0.516	0.738	1.615
	carotene (mg%)	4.26	4.08	3.95
	lycopene (mg%)	14.59	14.50	14.15
	U. V. absorbance (HMF mg%)	0	4.25	9.87
surface color	L	21.8	21.1	20.3
	a/b	1.85	1.83	1.79
	ΔE	0	1.21	3.20
reducing sugar (as glucose)		6.23	6.18	6.16
acids (as citric)		0.910	0.924	0.939
total vitamin C (mg%)		18.0	11.4	9.0

Fig. 2. Absorption spectrum of serum pigment

Fig. 3. Absorption spectrum of carotene pigment

Fig. 4. Absorption spectrum of lycopene pigment

Fig. 5. Absorption spectrum in U.V. region

漿液部の保存中の着色は顕著に増加していた。その液の吸光度曲線は第 2 図のごとくである。

(3) カロチノイド色素

リコピン、カロチンの保存中の減少はわずかであった。その色素抽出液の吸光度曲線は第 3 図、第 4 図である。

(4) 紫外部吸光度曲線

トマトピューレーには糖と有機酸が存在する関係上、ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) が生成することが推定される。その概算方法¹⁰⁾は、一応 284 mμ と 245 mμ の吸光度の差より求めた。本実験では夾雑物の影響で、極大、極小の位置がずれており、かつ、245 mμ より 284 mμ の吸光度が低くなっているが、284 mμ ~ 245 mμ の貯蔵中の増加量から HMF の量を算出した。

(5) 表面色

褐変が進行しているので、反射光の L, a, b 値とも、減少している。特に L, a 値の減少が大きいの、赤味をあらわす a/b が減少する。色差 (ΔE) の 1 はわずかな差であるが、3 の場合は色調の差が判然としている。カロチノイド色素の減退は少ないのに色差が生じる

のは、漿液部に褐色色素が生成されたためと考えられる。

(6) 直接還元糖および酸分

直接還元糖は、わずかであるが減少し、反対に酸は増加している。L_{UH}⁵⁾ も同様な結果を認めている。

(7) 総ビタミン C

ビタミン C といわゆる レダクトン類の還元力を混同しない為に分離定量出来るポーラログラフ法を撰択したため、ビタミン C は減少している。

実験 2. トマトピューレーの変色に及ぼす漿液の影響

(1) 試料の調製

トマトピューレーを漿液部とパルプ部に分離し、パルプ部については温水で2回洗浄後凍結乾燥して実験の試料とした。漿液部は、ガラスフィルターで濾過し、濾液を 40°C で真空濃縮後凍結乾燥した。

Table 3. Analytical data of Serum powder and pulp powder

content	sample	serum powder	pulp powder
moisture		5.31%	1.91%
crude protein		12.40	30.08
crude fat		0.86	6.07
crude ash		9.94	3.08
crude fiber		0	36.64
total sugar		71.49	4.13
reducing sugar (as glucose)		60.30	2.13
acids (as citric)		8.80	0.21

Table 4. Preparation of sample
(added water until finishing weight 100 g)

	pulp powder	serum powder	glucose	vitamin C
A	1 g	0 g	0 g	0 mg
B	1	0	10	0
C	1	0	10	20
D	1	10	0	0
E	1	20	0	0

次に、上記漿液部およびパルプ部から得たトマト粉末とブドウ糖、ビタミン C を使用して合成トマトピューレーを第4表のごとき組成で試作し、前記実験1と同様な条件で保存試験を行ない色調の経日的変化を検討した。

(2) 分析成績について

一定期間恒温保存した合成ピューレーの分析結果は第5表の如くである。

(3) 水溶液の着色度

恒温 37°C, 3 カ月, 6 カ月貯蔵した場合の水溶液の着色度の増加は、トマト漿液区は顕著でとくに漿液濃度が2倍になった場合、数倍の着色度となる。ビタミン C 添加区の着色度がもっとも少ない。

(4) カロチノイド色素

カロチンとリコピンは大体同じ傾向で減少しているが、カロチンの減退率がやや大きい。トマト漿液区やビタミン C 添加区のようにビタミン C のある区のカロチノイド色素の減退は少ない。

Fig. 6. Preparation of sample

Table 5. Analytical data of synthetic tomato puree

sample	content period	filtrate color (coeff)	carotene (mg %)	lycopene (mg %)	surface color			reducing sugar (%)	acids (%)	vitamin C (mg %)
					L	a/b	ΔE			
A	0 Mo.	0.136	5.56	24.73	23.4	2.17	0	0.02	0.021	0
	3	0.256	4.68	23.76	22.8	2.14	1.40	0.02	0.037	0
	6	0.314	4.54	22.45	22.3	2.10	2.44	0.02	0.036	0
B	0	0.156	5.46	25.00	23.2	2.21	0	11.31	0.025	0
	3	0.244	4.83	24.51	22.8	2.20	1.62	11.07	0.031	0
	6	0.272	4.61	23.25	22.4	2.19	2.29	11.06	0.038	0
C	0	0.122	6.11	25.23	23.6	2.24	0	11.06	0.061	87.8
	3	0.128	5.90	25.00	23.3	2.24	0.44	10.49	0.058	64.8
	6	0.190	5.63	24.15	22.8	2.22	1.49	9.67	0.048	38.8
D	0	0.850	5.93	25.24	21.9	2.01	0	6.13	0.986	3.6
	3	1.065	5.83	25.12	20.1	1.91	2.43	6.05	0.998	1.8
	6	1.460	5.67	24.85	19.8	1.73	5.55	6.61	1.018	trace
E	0	1.750	5.92	25.87	20.1	1.96	0	12.25	1.866	3.0
	3	3.090	5.90	24.88	18.4	1.75	5.10	12.07	1.957	2.8
	6	5.740	5.42	25.05	15.9	1.59	9.35	12.00	1.985	2.6

(5) 表面色

トマト漿液区で特に濃度 2 倍区の明るさ L, 赤さの a/b の減少が大きい。したがって総合的な色差 (ΔE) も大きくなっている。色差と水溶液の着色度との間には高度の相関性がある。したがって色調劣化の原因は漿液にあると考えられる。

(6) 直接還元糖および酸度

トマトピューレー貯蔵と同じように、保存中に直接還元糖は減少し、酸度は増加する。

(7) ビタミン C

ビタミン C は保存中に減少するが、漿液区はやや減少率が少ない。

OGLE ら, LUH らはトマトソース又はトマトケチャップを調味する甘味料につき検討をした。BHATIA ら, DAVIS らは、トマトケチャップのブラックネックの原因として、鉄-タンニン-酸素の反応が色調劣化の機構としており、酸素を除去することが大切であると結論している。いずれの報告も、調味料と漿液の着色に関して検討されており、カロチノイド色素との関連にはふれていない。

吾々はモデルのトマトピューレーで、貯蔵中の色調劣化にはカロチノイド色素の減少による影響力より、漿液部の着色によることを明かにした。従ってトマトケチャップについて LUH らの見解と一致した。漿液の着色の機構は、フルフラールや、レダクトンが関与していると考えられる。漿液の褐変速度に関する要因や、その機構に関しては今後検討する。

要 約

トマトピューレーの貯蔵中の成分変化と表面色の劣化の原因につき検討を行ない、次の結果を得た。

(1) トマトピューレーを 37°C で、3 カ月、6 カ月間保存すると表面色が褐変して商品価値が劣る。この製品の色素の分析をした結果、リコピン、カロチンの減少は僅少であったが、水溶性色素の増加が認められた。

(2) ピューレー保存中直接還元糖とビタミン C は減少し、滴定酸度は増加した。紫外部に吸収をもつ HMF も増加した。

(2) モデルのトマトピューレーを調製し、37°C で保存した結果、トマト漿液を使用したピューレー区の変色が大きく、とくに漿液濃度を高くすると、比例して色差も大きくなることから、トマトピューレーの表面色の劣化の主原因は漿液部の褐変にあることが証明できた。

本研究にあたり御懇篤な御指導を賜りました鳥取大学学長井上吉之博士に感謝致します。また本研究の発表の許可をいただきましたカゴメ株式会社社長 蟹江 一忠氏、並びに終始激励をいただきました生産部長蟹江英吉氏、前研究所長大内一三氏に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) *The Almanac.* (1969)
- 2) OGLE, W.L. and KRAMER, A.: *Food Engineering*, 26, (9), 67 (1954).
- 3) BHATIA, B.S.: *Central food Tech in research*

- institute, (India) 5, (12), 285 (1956).*
- 4) DAVIS, E.G. and KEFFORD, J.F.: *Food Preservation Quart*, **15**, (1), 15 (1955).
- 5) LUH B.S, LEONALD, S.J. and MARSH, G.L.: *Food Technol.*, **12**, (7), 380 (1958).
- 6) 木村 進・紫田富雄: 食糧研究所報告, **7**, 125, (1952).
木村 進・川島浩二・大和一宇: 農芸化学会講演 (1967).
- 7) 竹花秀太郎・小倉長雄・島村誠一: 千葉大園芸, **9**, 111 (1961). 食品工誌, **9** (9), 373 (1962).
- 8) 山田耕二: 缶詰時報, **38** (9), 36 (1959).
農産加工技術誌, **6**, 266 (1959).
7, 70 (1960).
- 9) 高橋和彦・角田喜代・鉄崎弥生・杉山直儀: 食品工誌, **11**, (1), 19 (1964). **11**, (7), 285 (1964).
- 10) 野村男次: 農化, **28**, 923 (1954).
醗酵工誌, **31**, 398, 429 (1953).
32, 442 (1954). **33**, 212, 247, 279, 494 (1955). **34**, 317, 466 (1956).
- 11) 今井 寛・酒井広美・藤谷 健・大西隆三: 農化, **31**, 161 (1957).
- 12) 鍵田米基: 農化, **35**, (3), 285 (1961).
- 13) 加藤博道・市畑 均・藤巻正生: 農化, **37**, (4), 220 (1963).
同上, **38**, 11, 536 (1964).
- 14) 京都大学農学部農芸化学教室編, 農芸化学実験書, 第2巻, 778 (1965).
- 15) 榛葉良之助・八渡 慧: 果汁協会報, No. 105, 9月号 (1966).

(1970年3月16日受理)