温州ミカン果汁の品質改善と果皮利用に関する研究

(第6報) 果汁のカロチノイドおよび香気におよぼす精油添加の効果

伊 福 靖*・前田久夫*・甲 木 功**

Studies on Improvement of Satsuma mandarin Juice Quality and Utilization of Peels

Part VI. Effects of essential oil on the carotenoids content and flavor of Satsuma mandarin juice

YASUSHI IFUKU,* HISAO MAEDA* and ISAO KATSUKI**

In order to improve juice quality, the effects of essential oil and d-limonene on color and flavor intensity of Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* MARC.) juice during storage were studied.

1) By virtue of addition of essential oil into juice, pulp precipitation speed was slow down and the turbidity of the juice became more cloudy.

2) During storage at the room temperature for 6 months, the total carotenoid content in the juice was depressed by the essential oil.

3) Decrease of L and b values and increase of +a value of the color difference meter of the juice were depressed by addition of essential oil during storage for 6 months. Addition of the essential oil to the juice with concentration of 0.025~0.05% were evaluated to be better by color sensory test.

4) Sensory test after storage for 6 months, addition of the essential oil with concentration of 0.05% to Satsuma mandarin juice showed the highest value from the viewpoint of flavor.

(Received Aug. 11, 1976)

著者ら^{1,2)}は前報においてインライン搾汁方式による果汁の色調が、チョッパーバルバー方式による果汁に比べ黄色味が強いのは、搾汁時に機械的に混入される微量の精油に起因するとし、色調変化の度合は形成されるエマルジョンの粒子径と密接な関連があることを指摘した。また著者らは風味にとぼしいチョッパーバルバーによる果汁に、インライン搾汁時に採取した精油³⁾を添加してその効果を調べた結果、製造時の殺菌果汁においては、0.05%の添加が最良であるとの成績¹⁾を得ているが、常温流通の缶、びん詰への利用では貯蔵中の香気および色調の変化を併せて考慮せねばならない。果汁中に含まれるカロチノイドは脂溶性であるため、精油の添加

はカロチノイドに影響を与えることは充分推測される。温州ミカン果汁の製造工程中におけるカロチノイドについては多田ら⁴⁾の報告があり、工程中の損失はごくわずかで、むしろパルプの含有量による増減が大きいとしている。一方、果汁製品の貯蔵中におけるカロチノイドの消長についてはMYLNE⁵⁾が缶詰果汁について調べた報告および温州ミカン果汁について調べた中林ら⁶⁾の報告以外には見当たらない。製造工程および製品貯蔵中の香気についてはバレンシヤ果汁についてBOMBENら⁷⁾、TATUMら⁸⁾およびRYMALら⁹⁾の報告がみられるが温州ミカン果汁についてはほとんど報告がない。著者らはチョッパーバルバー方式による果汁に精油を添加し、カロチ

* 和歌山県経済農業協同組合連合会海南食品工場 (海南市日方新浜 1294)

Kainan Food Factory of Agricultural Economic Federation of Wakayama Prefecture. Kainan-shi, Wakaya-ken.

** 九州大学農学部食糧化学工学科 (福岡市東区箱崎町 6-10-1)

Faculty of Agriculture, Kyushu University. Hakozaki-cho, Fukuoka-shi, Fukuoka-ken.

ノイドに関連の深いパルプの沈降速度とカロチノイドの吸収スペクトルを調べ、さらにびん詰果汁の貯蔵中におけるカロチノイドの消長と香気の変化をみたが、適量の精油滴加は、パルプ中のカロチノイドを抽出分散し、果汁の濁度を保持し、チョッパーバルバー方式による果汁の色調保持と香気の増強に好ましい効果を与えることを認めたので、その結果につき報告する。

実験材料および方法

1. 実験材料

(1) 供試果汁：1974年12月中旬に当工場に入荷した温州ミカンをチョッパーバルバー方式で搾汁し、APV濃縮機により50°Bxに濃縮し、-20°Cの冷凍庫に貯蔵したものを10°Bx、パルプ含有量5%になるよう脱イオン水で希釈して供試果汁とした。

(2) 精油：前報¹⁾と同じ精油を用いた。

(3) *d*-Limonene：前報¹⁾と同じものを用いた。

2. 実験方法

(1) 精油および *d*-limonene 添加果汁の調整：前述の果汁に0.025~0.1%の精油および0.1%の *d*-limonene を添加し、ホモミキサーに30秒間かけて分散せしめたものを、95°Cに加熱して、1リットル容びんに注入、打栓後冷却し試料とした。

(2) 濁度の測定：濁度は静置沈降した果汁の上澄液を、脱イオン水で5倍に希釈した液について、前報¹⁾と同じ方法で測定して表わした。

(3) 沈降速度の測定：1リットルびんに注入した果汁を室内(20°C前後)に静置し、各時間ごとのパルプ沈降割合を測定し、全量に対する比率を百分率で表わした。

(4) 全カロチノイドの定量：果汁中のカロチノイドの定量は、CURL¹⁰⁾の方法を基本とした小林ら¹¹⁾の方法に準じて行った。すなわち、果汁20gに、50%メタノールと少量の炭酸カルシウムを加え、攪拌後30分間放置した。ハイフろスーパーセルを1cm厚に敷いたブフナーロートでろ過し、50%メタノールでろ液が透明になるまで洗浄した。残渣を呈色しなくなるまでアセトンで抽出し、抽出液を窒素ガス下で減圧濃縮した。濃縮物を分液ロートに移し、少量の水を加えて *n*-ヘキサンで抽出し最後にエーテルで完全に抽出した。両抽出液を併わせ無水硫酸ナトリウムを加えて脱水後、窒素ガス下で減圧蒸発乾固し、少量の *n*-ヘキサンに溶解した。これにほぼ等量の5%苛性カリ・エタノール液を加え、空間を窒素ガスで満たし、一夜冷所でケン化した。ケン化後水で洗浄し、さらに50%メタノールで4~5回洗浄した。こ

の液を無水硫酸ナトリウムで脱水後窒素ガス下で減圧蒸発乾固させ、*n*-ヘキサン液に溶かし、一定容として吸収スペクトルを測定した。全カロチノイドは451nmでの吸光度を測定し、全カロチノイド量を cryptoxanthin 相当量として算出した。cryptoxanthin は *n*-ヘキサン中で $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 2460$ として計算した¹²⁾。

(5) 色調の測定：前報¹⁾と同じ方法で測定した。

(6) 官能検査：精油を添加した果汁を6カ月貯蔵したものを用い、熟練したパネラー10人で香気および色調の官能検査を行った。試料を比較し、最もすぐれているものを1とし、その次を2とする順位法を用いて結果を検定する *t*-検定法によった。4つの試料のうち、上位と最下位の比を計算し、*t*-分布表で有意差を判定した。

実験結果および考察

1. パルプの沈降速度および濁度に対する精油添加の効果

0.5 m/m 目を通過したチョッパーバルバー果汁に精油および *d*-limonene をそれぞれ0.1% あて添加し、殺菌した製品を常温に静置して数時間毎にパルプの沈降速度を測定した。さらに同様にして製造した果汁製品の上澄部の濁度を測定し、相互の関連について検討した。パルプの沈降速度を測定した結果を Fig. 1 に示す。

すなわち、製造直後は無添加区、精油、*d*-limonene 添加の3区とも、全体に混濁していたが、1時間経過後より分離の傾向がみられ、2時間目の調査では各区間の差があらわれた。精油および *d*-limonene 添加区は遅く、無添加区は最も早かった。その後、10時間迄は時間とともに沈降が進み、20時間以降は緩慢な沈降速度

Fig. 1. Effect of essential oil and *d*-limonene on precipitation ratio of pulp in Satsuma mandarin juice

○—○: none
●---●: *d*-limonene, 0.1% added
△---△: essential oil, 0.1% added

Fig. 2. Changes of turbidity in Satsuma mandarin juice by addition of essential oil and *d*-limonene

○—○: none
●—●: *d*-limonene, 0.1% added
△—△: essential oil, 0.1% added

に変わり、60 時間目ではほとんど安定した。その間の差異は明確にあらわれ、精油および *d*-limonene 添加区は無添加区に比し、パルプの分離と沈降が遅く、果汁の懸濁保持に効果を示した。

次に、精油添加果汁のびん詰製品をつくり常温に静置し、その上澄部の濁度を経時的に調べた結果を Fig. 2 に示す。図に示すように精油および *d*-limonene 添加区は無添加区に比べ、濁度が大きであった。この現象は前報¹⁾で報告したとおり、精油および精油構成成分により形成されるエマルジョンによるものと考えられる。貯蔵日数の経過とともに濁度が低下したが、3 区間の順位は不変で、精油および *d*-limonene 添加区は明らかに濁度保持効果を維持した。無添加区の濁度は規則的な濁度低下をみたが、これは一般の果汁に共通した現象である。精油および *d*-limonene 添加区は、120 日付近から濁度低下が緩慢となり、無添加区との間に顕著な差が認められた。

以上の成績に示すように、著者らは果汁に対する精油および *d*-limonene の添加は、それらが果汁中の微細パルプに付着して全体に分散し、パルプの沈降速度を遅延せしめることと、果汁の品位決定の重要因子とされる上澄部の濁度を付与し、かつ、その保持に顕著な効果を有することを明らかにした。

2. 果汁の全カロチノイドにおよぼす精油添加の効果

前報¹⁾において精油および精油構成成分の添加が果汁の黄色を強める傾向を認め、その要因がエマルジョン粒子の反射光による変化であろうと推論したが、果汁中に精油を添加し、攪拌することによるパルプ中のカロチノ

イドの抽出とその分散についても考慮されねばならない。そこで実験方法(1)の果汁のびん詰製品を6か月間常温で貯蔵し、その上澄部とパルプ沈降部のカロチノイドの吸収スペクトルを測定し、精油および *d*-limonene が果汁のカロチノイドに及ぼす効果をみた。その結果を Fig. 3 に示す。

すなわち、カロチノイド含量は3区間とも、大部分がパルプ沈降部に存在し、上澄部にはきわめて少なかった。なかでも上澄部のカロチノイドは精油添加区が多く、パルプ沈降部は逆に少ない吸収曲線を描いた。*d*-limonene 添加区は無添加区と精油添加区の中間を示す曲線であった。同様に調製した果汁のびん詰製品を6か月間常温におき、2か月毎にその全カロチノイド含量に対する精油および *d*-limonene 添加の影響を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。

すなわち、製造直後は 1.54 mg% であったが、60 日後の測定では精油、*d*-limonene、無添加区の間にわずかな差がみられ、120 日後、180 日後と次第にその差が広がった。180 日後の残存率は精油添加区が 92.2% であったのに対し、*d*-limonene 添加区は 79.2%，無添加区は 71.4% であった。精油添加区に比べ *d*-limonene 添加区の効力が弱かったのは、精油に比べ、*d*-limonene

Fig. 3. Influence of essential oil and *d*-limonene on absorption spectra of carotenoids in Satsuma mandarin juice and its sediment after 6 months storage

—: none
---: *d*-limonene, 0.1% added
...: essential oil, 0.1% added

Fig. 4. Effect of essential oil and *d*-limonene on carotenoids content of Satsuma mandarin juice during storage

○—○: none
●---●: *d*-limonene, 0.1% added
△---△: essential oil, 0.1% added

の酸化が早いことに起因すると考えるが、さらに検討を要する問題である。

以上の成績にみられるように、果汁に対する精油および *d*-limonene の添加は、パルプ層のカロチノイドを抽出し、油滴がカロチノイドを包含し、浮遊して上澄部の濃度を高めるのに役立ち、なかでも精油は貯蔵中のカロチノイドの減少防止に効果を示した。

3. 果汁の色調に対する精油添加の効果

果汁に精油を添加すると *L*, *b* 値が上昇し, *a* 値が減少して黄色味を強めることはすでに報告¹⁾したが, 前述のように貯蔵中の全カロチノイド含量に対する精油添加の効果が認められたことから, 1ℓ 入りの果汁びん詰の製造直後と 6 カ月貯蔵後の色調を調べ, 比較した。その

結果を Table 1 に示す。

すなわち, 製造直後の精油添加区は 0.025% から 0.10% と添加量が増すにつれて, *L*, *b* 値が上昇し, *a* 値が減少し, 濁度が増えたが, この果汁を 6 カ月後に測定した結果では, いずれの区も *L*, *b* 値が減少し, *a* 値が上昇して褐変の傾向を示し, 濁度も低下したが, なかでも精油添加区は無添加区に比べて明らかに変動が少なかった。

次に工業生産における果汁びん詰での精油添加量と色調の関係をみるため, 製造直後と 6 カ月貯蔵後の製品を試料とし, 熟練したパネラー 10 人で好ましい色を順位法で官能検査した。その結果は Table 2 のとおりである。

すなわち, 製造直後の果汁ではむしろ無添加区の果汁の色が好ましいという結果であったが, 6 カ月後の果汁の好ましい色調は 0.025%, 0.05%, 0.1% 添加区の順となり, 微量の精油が混入されているものの方が好ましいという結果であった。チョッパーパルパー方式の果汁は当初, 赤味のある橙色を示し, 貯蔵により褐変が進むと次第に暗赤橙色となるが, 精油添加区は当初から明るい黄橙色で, 貯蔵後も新鮮な色調を残すため, 製造直後とは逆の結果が出たものと思われる。

以上のように微量の精油の添加は果汁の色調を明るくし, 貯蔵後の変化が少ない。貯蔵後の果汁の官能検査でも 0.025% と 0.05% の添加区に好ましい色としての高い評価をえたが, インライン搾汁方式による果汁では自然に混入される精油の量が 0.02~0.025%¹⁸⁾のため, こ

Table 1. Improvement of color and turbidity of Satsuma mandarin juice by addition of essential oil

Addition ratio of essential oil (%)	Immediately after pasteurization					After 6 months storage				
	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b/a</i>	T%	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>b/a</i>	T%
0	46.3	1.7	28.0	16.5	35.3	43.8	3.9	26.2	6.7	53.5
0.025	48.7	1.5	29.4	19.6	32.2	47.5	2.5	28.1	11.2	45.2
0.05	50.7	1.3	30.7	23.6	29.6	49.8	2.2	28.6	13.0	40.7
0.10	52.3	0.9	31.9	35.4	27.1	51.4	1.8	29.2	16.2	38.1

Table 2. Sensory evaluation of color of Satsuma mandarin juice by addition of essential oil

	Mean values of color evaluation				<i>t</i> -value
	Addition ratio of essential oil (%)				
	0	0.025	0.05	0.10	
Immediately after Pasteurization	1.6	1.8	2.9	3.7	34.3
After 6 months	3.9	1.4	1.8	2.9	19.4

From *t*-distribution, *t* (3, 0.01)=5.841

Table 3. Sensory evaluation of flavor of Satsuma mandarin juice by addition of essential oil

	Mean values of flavor evaluation				t-value
	Addition ratio of essential oil (%)				
	0	0.025	0.05	0.10	
Immediately after pasteurization	3.8	1.8	1.3	3.1	33.4
After 6 months	3.9	2.0	1.2	2.5	30.8

From *t*-distribution, *t* (3, 0.01)=5.841

の場合の添加量は僅少で足りることになる。

4. 貯蔵果汁の香気に対する精油添加の効果

加熱充填方式の常温貯蔵果汁における香気成分の分解と香気の劣化に関する報告^{8,9)}はあるが、温州ミカンから採取した精油について調べた成績は見当らない。そこで精油を0.025%~0.1%添加した試験区の果汁びん詰をつくり、製造直後と6カ月貯蔵後の香気につき官能検査を行った。その結果をTable 3に示す。

すなわち、製造直後の成績では0.05%, 0.025%添加区が好ましいとされ、6カ月後の評価でも同様に0.05%が最も好ましく、0.025%添加区がこれに次いだ。無添加区の評価は最も低く、0.1%添加区は香気が強すぎるという理由で低い評価であった。

一般に精油を含有した果汁を常温に貯蔵するとテルペン臭が発生し、香気が悪化するとされているが、工業的に採取した温州ミカンの精油の0.05%添加区は6カ月貯蔵後のびん詰製品でテルペン臭が感じられず、無添加のチョッパーバルパー方式の果汁に比べ、はるかに好ましい香気を保有することがわかり、また色調においても無添加のチョッパーバルパー方式の果汁が貯蔵後、劣化の傾向を示したにもかかわらず、精油添加区が新鮮な明るい黄橙色を維持したことは、わが国の温州ミカン果汁の品質改善の手法としてその可能性を示したことになる。

要 約

温州ミカン果汁に精油が添加された場合における色調の変化と全カロチノイド含量への影響および果汁製品の貯蔵後における香気の変化を調査し、インライン搾汁時に工業的に採取しうる精油を利用した温州ミカン果汁の品質改善の可能性について実験を行った。

(1) 果汁に精油を添加し、殺菌および冷却の工程を経た製品のバルブ沈降速度は無添加区に比べて遅く、より長い懸濁時間を保持し、上澄部の濁度も強化された。*d*-limonene添加区にもその現象がみられた。

(2) 果汁中の精油は、バルブ層のカロチノイドを抽出

し、上澄部のカロチノイド濃度を強める効果を示した。さらに、6カ月間常温に貯蔵したびん詰果汁製品においては、全カロチノイド含量の減少を抑制する効果もみられた。

(3) 果汁に精油が含有されると色調は明るい黄橙色となるが、6カ月の貯蔵においても、無添加区に比べて色調の変化が少なく、官能検査によると果汁に好ましい色調を与える精油の添加量は0.025~0.05%と評価された。

(4) 6カ月間貯蔵したびん詰果汁製品の香気の官能検査で、最も好ましい香気と評価されたのは0.05%の精油添加区であった。

終りに臨み、本研究に際し終始御助言、御指導、御校閲を賜った九州大学芥田教授、篠島助教授ならびに発表を許可していただいた横矢乾会長に深謝いたします。また実験に協力された清水文子氏にお礼申し上げます。

文 献

- 1) 伊福 靖・前田久夫・小倉一彦: 食品工誌, 23, 84 (1976).
- 2) 伊福 靖・前田久夫: 食品工誌 23, 531 (1976).
- 3) 伊福 靖・前田久夫・沢村正義・篠島 豊・芥田 三郎: 食品工誌, 22, 217 (1975).
- 4) 多田幹郎・梅田圭司・平野裕二・白石正英: 食品工誌, 21, 25 (1974).
- 5) MYLNE, A.M.: *Western Utilization Research Branch*, U.S. Dept. Agr., unpublished data.
- 6) 中林敏郎・鶴飼暢雄: 食品工誌, 10, 224 (1963).
- 7) BOMBEN, J.L., GUADAGNI, D.G. and HARRIS, J.G.: *Food Technol.*, 22, 230 (1968).
- 8) TATUM, J.H., NAGY, S. and BERRY, R.E.: *J. Food Sci.*, 40, 707 (1975).
- 9) RYMAL, K.S., WOLFORD, R.W., AHMED, E.M. and DENNISON, R.A.: *Food Technol.*, 22, 1592 (1968).
- 10) CURL, A.L.: *Food Res.*, 24, 413 (1959).
- 11) 小林邦彦・阿武尚彦・芥田三郎: 山口大学農学部学術報告, 20, 1347 (1969).
- 12) DAVIES, B.H.: *Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, (Academic Press, New York), p. 529 (1965).
- 13) 伊福 靖・前田久夫: 食品工誌, 22, 211 (1975).

(昭和51年8月11日受理)