ヘッドスペース, 殺菌条件および貯蔵条件が 温州ミカン缶詰果汁の品質に及ぼす影響†

太田 英明* ・ 吉田 企世子** ・ 百 留 公 明***
青柳 英夫*** ・ 岡 部 光 雄*** ・ 薄 田 亘***

Effects of Headspace, Pasteurization Condition and Storage Temperature on Quality of Canned Satsuma Mandarin Juice during Storage

(The Effect of Package on Quality of Fruit Juice Part I)

Hideaki OHTA*, Kiyoko YOSHIDA**, Kimiaki HYAKUDOME***
Hideo AOYAGI***, Mitsuo OKABE*** and Wataru SUSUKIDA***

* Agricultural Technical Center, National Federation of Agricultural Co-operative Associations, 5-5-1, Higashiyawata, Hiratuka-shi, Kanagawa, 254

** Kagawa Nutrition College, 3-24-3, Komagome, Toshima-ku, Tokyo, 170

*** Packaging Research Institute, Dai Nippon Printing Co. Ltd., 591-10, Kamihirose, sayama-shi, Saitama, 350-13

The influences of headspace volume, pasteurization temperature, pasteurization time and storage temperature on the quality of Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) juice were investigated. The reconstituted juices (12°Brix) were packed into Tin Free Steel cans (250 ml) under the following conditions: headspace volume, 0~20 ml; pasteurization temperature, 60~93°C; pasteurization holding time, 0.5~10 min. The final juice products were stored at 20°C or 37°C during 6 months, and tested periodically for the changes of browning, ascorbic acid, 5-(hydroxymethyl)-2-furfural (HMF) and sensory evaluation. Headspace and storage temperature rather than pasteurization temperature and time affected the juice quality. With the rises of headspace volume and storage temperature, ascorbic acid and sensory score rapidly decreased while browning (O. D. 430 nm) and HMF gradually increased. From these results, it was demonstrated that headspace and storage temperature play an important role in keeping the quality of canned Satsuma mandarin juice.

(Received Aug. 16, 1982)

果実飲料の包装形態はガラスびんおよび金属缶が主体であるが、近年の環境汚染問題ならびに取り扱いの容易さなどから、プラスチック容器および紙容器が急速に伸長している。また、果実飲料の充填方式も従来の93°C以上加熱殺菌、熱間充填(ホットバック)から瞬間殺菌、急速冷却法によるチルド充填、さらに最近ではアセプティック(無菌化)充填へと高度化かつ多様化の方向にあ

る。本傾向は食品衛生法の改正¹⁾と相まって今後ますます強まるものと予想される。

一方、わが国の代表的果実飲料である温州ミカン果汁の貯蔵中における品質変化および果汁成分の変化に関する研究は数多く見られ、色については褐変およびカロチノイド色素の退色、味についてはショ糖の転化、香りについては加熱臭および貯蔵臭の発生などが詳細に報告さ

† 包装が果実飲料の品質に及ぼす影響(第1報)

* 全国農業協同組合連合会 農業技術センター(〒254 平塚市東八幡 5-5-1)

** 女子栄養大学(〒170 東京都豊島区駒込 3-24-3)

*** 大日本印刷(株)包装研究所(〒350-13 狭山市上広瀬 591-10)

れている²⁾⁻⁶⁾。このうち、果汁品質の劣化指標因子としてはアスコルビン酸の減少、褐変の進行（褐変度の増加）、フルフラールおよびヒドロキシメチルフルフラール（HMF）の増大などが挙げられている。

著者らは、各種容器、主にプラスチック容器と果実飲料の品質との関連を明らかにする一環として、殺菌温度、殺菌時間およびヘッドスペース量ならびに貯蔵条件などが温州ミカン果汁の品質に与える影響について調査したので報告する。

実験材料および方法

1. 材料

試料：大分県果実連梓築工場で1980年冬期に製造された50°Brix濃縮温州ミカン（*Citrus unshiu* Marc.）果汁の凍結品を解凍し、蒸留水で12°Brixに希釈、還元した果汁を実験に供した。酸含量は0.95%（クエン酸換算）だった。

容器：250 ml 容の TFS (Tin Free Steel, 金属クロム層と酸化クロム層を有するスズなし鋼板) 缶を使用した。

2. 方法

(1) 殺菌条件および貯蔵条件

殺菌条件：ステンレス製パイプ（5 mm i. d. × 8 m）2本でコイル式の簡易殺菌器（Fig. 1）を製作し、水流ポンプ（FURU 科学社製ローラーポンプ RP-LVS）の流速により殺菌時間を、またオイルバスにより殺菌温度を調節した。

試験区：本実験で設定した試験区は Table 1 の通りである。ヘッドスペース量は室温（20°C）下で、計算上 0, 10, 20 ml になるように、250 ml 容 TFS 缶に充填した。

貯蔵条件：上記の条件で供試果汁を殺菌し、TFS 缶に熱間充填、密封後、水冷した試料を 20°C ならびに 37°C で 6 カ月間貯蔵し、経時的な品質変化を調査した。

(2) 測定方法

アスコルビン酸：日本農林規格検査法⁷⁾に準じ、イン

Fig. 1 Pasteurizer for Satsuma mandarin juice

Table 1 Experimental conditions for pasteurization

Sample (No.)	Pasteurizing temp. (°C)	Pasteurizing time (min)	Headspace volume (ml)
A-1	93	0.5	0
A-2	93	0.5	10
A-3	93	0.5	20
B-1	93	0.5	10
B-2	93	5	10
B-3	93	10	10
C-1	60	5	10
C-2	80	5	10
C-3	93	5	10

ドフェノール滴定法によって測定した。

褐変度：伊福ら⁸⁾の方法に準拠し、果汁10 ml にエチルアルコール10 ml を添加、混合、濾過（東洋濾紙No. 5）後、日立分光光度計101にて430 nm の吸光度を測定し、その値で表示した。

ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）：KEENEY ら⁹⁾の方法を改良した加藤¹⁰⁾の2-チオバルビツール酸を用いる方法に準じた。すなわち、10 倍希釈果汁の試料5 ml に40%トリクロール酢酸5 ml、0.05 Mチオバルビツール酸2 ml を添加、混合後、38°C に40 分間放置し、その430 nm の吸光度を測定することによって求めた。

測色：日本電色工業製色差計 ND-101D型を用いて、反射光で果汁7 ml の L, a, b 値を求めた。

官能検査：対照試料として果汁を充填後、-18°C で冷凍貯蔵したものを解凍して用いた。対照区を基準（0 点）に5段階の嗜好尺度法（±2 点）により、色、香り、総合評価の3項目について、パネラー10人で審査した。

(3) モデル溶液試験

溶存酸素試験：煮沸した熱水（蒸留水、80°C）を TFS 缶に充填、密封後、貯蔵中の溶存酸素量をウインクラー・アジ化ナトリウム法¹¹⁾によって測定した。

アントラキノン-β-スルホン酸ナトリウム（ASS）試験：KWOH¹²⁾、島本ら¹³⁾の方法を1部修正し、ASS 5 g、亜鉛粉末5 g、水酸化ナトリウム5 g を1 l の蒸留水に溶解し、濾過後、濾液を TFS 缶に充填、密封し、貯蔵中の退色度合を可視的に観察した。

(4) 微生物試験

常法に従い、一般生菌数、カビ・酵母について検査した。

実験結果

供試したすべての試料に微生物は検出されなかった。

1. ヘッドスペース量の影響

貯蔵中における温州ミカン果汁の品質変化に及ぼすヘッドスペース量の影響を明らかにすることを目的に、93°C、30秒間殺菌したヘッドスペース量0~20 mlの試

Fig. 2 Effect of headspace volume on retention of ascorbic acid in Satsuma mandarin juice

Condition of pasteurization, 93°C, 0.5 min
20°C: headspace volume,
0 ml —○—, 10 ml —△—, 20 ml —□—
37°C: headspace volume,
0 ml —●—, 10 ml —▲—, 20 ml —■—

Fig. 3 Effect of headspace volume on browning (O.D. 430 nm) of Satsuma mandarin juice

condition of pasteurization, 93°C, 0.5 min
20°C: headspace volume,
0 ml —○—, 10 ml —△—, 20 ml —□—
37°C: headspace volume,
0 ml —●—, 10 ml —▲—, 20 ml —■—

料 (Table 1 の A-1~A-3) の貯蔵中におけるアスコルビン酸、褐変度および HMF の変化を調査し、結果を Fig. 2, 3, 4 に示した。また、37°C 貯蔵区における色調の変動を Fig. 5 に合せて示した。

Fig. 2 において、充填後のアスコルビン酸含量 32.5

Fig. 4 Effect of headspace volume on hydroxy methyl furfural (HMF) content in Satsuma mandarin juice

Condition of pasteurization, 93°C, 0.5 min
20°C: headspace volume,
0 ml —○—, 10 ml —△—, 20 ml —□—
37°C: headspace volume,
0 ml —●—, 10 ml —▲—, 20 ml —■—

Fig. 5 Effect of headspace volume on color of Satsuma mandarin juice

Condition of pasteurization, 93°C, 0.5 min
37°C: headspace volume,
0 ml —●—, 10 ml —▲—, 20 ml —■—

mg/100 g を 100% として貯蔵中の変化を残存率で表示した。ヘッドスペース量はアスコルビン酸の残存率に著しい影響を与えた。すなわち、20°C、6 カ月後でアスコルビン酸の残存率はヘッドスペース量 0 ml (満量) が 85%、10 ml が 74%、20 ml が 60%、また、37°C、6 カ月後では 0 ml が 51%、10 ml が 42%、20 ml が 32% となり、アスコルビン酸の減少はヘッドスペース量が大いほど増大した。その減少割合は貯蔵初期で甚しい。

Fig. 3 に見られるように、褐変度は 20°C 貯蔵区ではそれほど大きな差は認められない。これに対して、37°C 区では貯蔵に伴い、ヘッドスペース量が大いほど褐変度が増加し、6 カ月後でヘッドスペース量 0 ml (満量) が 0.37、10 ml が 0.45、20 ml が 0.49 となった。

HMF の増加も (Fig. 4)、20°C 貯蔵区より 37°C 貯蔵区でヘッドスペースの影響がより顕著に現れた。すなわち、37°C、6 カ月後でヘッドスペース 0 ml (満量) が 5.4 mg%、10 ml が 6.5 mg% および 20 ml が 6.9 mg% と貯蔵開始時の 0.6 mg% に比較して、それぞれ 9 倍、10.8 倍となり、ヘッドスペース量が大いほど、HMF の生成が大であった。また、HMF の生成速度は 2 カ月経過後から急速に増大していた。

Fig. 5 に示したように、37°C 貯蔵区における L, a, b 値の変動では貯蔵に伴い L 値が直線的に減少し、その減少速度はヘッドスペース量が大いほど早い。これに対して、a 値 (赤) および b 値 (黄) は全体的に減少する方向にあるにもかかわらず、一定の傾向を与えなかった。

2. 殺菌時間の影響

殺菌温度 93°C、ヘッドスペース量 10 ml の条件下で、30 秒～10 分間の殺菌時間 (Table 1 の B-1～B-3) が果汁の品質に与える影響について調査し、結果を Fig. 6, 7, 8, 9 に記載した。

Fig. 6 および Fig. 7 に見られるように、アスコルビン酸の減少および褐変度の増加とともに、殺菌時間の長短による一定の傾向は認められなかった。アスコルビン酸の残存率は 6 カ月間 20°C 貯蔵区が 70～76%、37°C 貯蔵区が 30～36% であった。褐変度も殺菌時間の影響より貯蔵温度の影響の方がより大きく現れた。

Fig. 8 から、HMF の生成は貯蔵温度の影響が強い。20°C 貯蔵区で HMF は 1 カ月目から徐々に増加した。これに対して、37°C 貯蔵区では HMF は 1 カ月後から急激に増加し始め、増加速度は 2 カ月目から大となった。37°C、6 カ月貯蔵後の HMF 含量は殺菌時間 10 分が 7.2 mg%、30 秒が 6.9 mg%、5 分が 6.5 mg% となり、ア

Fig. 6 Effect of pasteurizing time on retention of ascorbic acid in Satsuma mandarin juice

Headspace volume, 10 ml, Pasteurizing temp, 93°C

20°C: pasteurizing time,

0.5 min —○—, 5 min —△—, 10 min —□—

37°C: pasteurizing time,

0.5 min —●—, 5 min —▲—, 10 min —■—

Fig. 7 Effect of pasteurizing time on browning (O.D. 430 nm) of Satsuma mandarin juice

Headspace volume, 10 ml, Pasteurizing temp, 93°C

20°C: pasteurizing time,

0.5 min —○—, 5 min —△—, 10 min —□—

37°C: pasteurizing time,

0.5 min —●—, 5 min —▲—, 10 min —■—

スコルビン酸の減少および褐変度の増加と同様に、殺菌時間との間には一定の傾向を示さなかった。

色調の変化でも (Fig. 9)、貯蔵に伴い L 値が急激に減少するが殺菌時間の差は認められなかった。また、a 値および b 値の変動も前項のヘッドスペース量の影響同

Fig. 8 Effect of pasteurizing time on hydroxy methyl furfural (HMF) content in Satsuma mandarin juice

Headspace volume, 10 ml, Pasteurizing temp, 93°C

20°C: pasteurizing time,
0.5 min —○—, 5 min —△—, 10 min —□—
37°C: pasteurizing time,
0.5 min —●—, 5 min —▲—, 10 min —■—

Fig. 9 Effect of pasteurizing time on color of Satsuma mandarin juice

Headspace volume, 10 ml, Pasteurizing temp, 93°C

37°C: pasteurizing time,
0.5 min —○—, 5 min —△—, 10 min —□—

様に一定の傾向を与えなかった。

3. 殺菌温度の影響

果汁品質に及ぼす殺菌温度の効果を明らかにするため、ヘッドスペース量を10 ml、殺菌時間を5分に設定

Fig. 10 Effect of pasteurizing temperature on retention of ascorbic acid in Satsuma mandarin juice

Headspace volume, 10 ml, Pasteurizing time, 5 min

20°C: pasteurizing temp,
93°C —○—, 80°C —△—, 60°C —□—
37°C: pasteurizing temp,
93°C —●—, 80°C —▲—, 60°C —■—

Fig. 11 Effect of pasteurizing temperature on browning (O.D. 430 nm) of Satsuma mandarin juice

Headspace volume, 10 ml, pasteurizing time, 5 min

20°C: pasteurizing temp,
93°C —○—, 80°C —△—, 60°C —□—
37°C: pasteurizing temp,
93°C —●—, 80°C —▲—, 60°C —■—

して、60°C、80°Cおよび93°Cで殺菌を行った (Table 1のC-1~C-3)。貯蔵中におけるアスコルビン酸、褐変度、HMFならびに色調の変化を Fig. 10, 11, 12, 13に示した。

Fig. 10 から 明らかなように、20°Cおよび37°C貯蔵区ともにアスコルビン酸の残存率は93°Cで最も高く、6ヵ月後の20°C貯蔵区で69%、37°C貯蔵区で37%を示した。

Fig. 12 Effect of pasteurizing temperature on hydroxymethyl furfural (HMF) content in Satsuma mandarin juice
Headspace volume, 10 ml, Pasteurizing time, 5 min

20°C: pasteurizing temp,
93°C —○—, 80°C —△—, 60°C —□—
37°C: pasteurizing temp,
93°C —●—, 80°C —▲—, 60°C —■—

Fig. 13 Effect of pasteurizing temperature on color of Satsuma mandarin juice
Headspace volume, 10 ml, Pasteurizing time, 5 min

37°C: pasteurizing temp,
93°C —●—, 80°C —▲—, 60°C —■—

次に、殺菌温度 60°C で、6 カ月 20°C 貯蔵区が 61%, 37°C 貯蔵区で 53%, 37°C 貯蔵区で 26% と最も低い残存率を示した。

褐変度の影響を示した Fig. 11 において、20°C 貯蔵区ではほとんど差が見られない。これに対して、37°C 貯蔵区では 6 カ月後の殺菌温度 60°C が 0.48, 80°C が 0.45, 93°C が 0.38 と、殺菌温度が低いほど高い褐変度を示していた。

Fig. 12 に見られるように、HMF の増加でも殺菌温度の影響は 20°C および 37°C 貯蔵区とも一定の傾向を示さなかった。37°C 貯蔵区における HMF の増加は貯蔵 2 カ月目から直線的に増大していた。

色調変化を示した Fig. 13 から、37°C 貯蔵区における L 値の減少は大きく、その減少割合は褐変度の場合と同様に、殺菌温度 93°C に比較して 80°C および 60°C がより低い値を持つことが認められた。a 値および b 値の挙動は殺菌時間およびヘッドスペース量の影響と同じように明瞭な傾向を与えなかった。

4. 官能評価

−18°C で冷凍貯蔵した果汁を対照に、パネラー 10 人で実施した官能検査で総合評価のうち、ヘッドスペース量 10 ml と 20 ml, 殺菌温度 80°C と 93°C, ならびに殺菌時間 30 秒, 5 分および 10 分の各区について評価した結果を Fig. 14 に要約した。

貯蔵温度が官能評価に与える影響が最も大きく、37°C 貯蔵区の評点は直線的に減少した。37°C 区で 93°C, 30 秒殺菌のヘッドスペース量 10 ml と 20 ml とを比較すると、統計的有意差が見られないものの、貯蔵 1 カ月以降

Fig. 14 Change of sensory score of Satsuma mandarin juice at 37°C, A (—) and 20°C, B (-----)

Condition of pasteurization:

93°C, 0.5 min, 20 ml —●—, ---●---
80°C, 5 min, 10 ml —▲—, ---▲---
93°C, 0.5 min, 10 ml —○—, ---○---
93°C, 10 min, 10 ml —△—, ---△---

Score: 10, good; 0, common; -10, bad; -20, very bad

Table 2 Changes of dissolved oxygen content (ppm) in the distilled water of TFS cans

Headspace vol. (ml)	Storage temp. (°C)	Storage days					
		0	7	30	40	70	120
<1	20	2.0	2.2	2.5	2.1	2.4	2.0
	37	—	2.0	2.0	2.0	1.9	1.8
7	20	2.0	5.6	5.3	5.5	5.4	5.5
	37	—	4.6	4.5	4.4	4.6	4.6

Table 3 Changes of color in the ASS* test solution of TFS cans

Headspace vol. (ml)	Storage temp. (°C)	Storage days			
		0	30	70	120
<1	20	Brown	Brown	Brown	Brown
	37	Brown	Brown	Brown	Brown
7	20	Brown	Colorless	Colorless	Colorless
	37	Brown	Colorless	Colorless	Colorless

* Sodium salt of anthraquinone β -sulfonate

からはどの時点においてもヘッドスペース量の小さい試験区 (10 ml) がヘッドスペース量の大きい試験区 (20 ml) よりも高く評価されていた。また、殺菌時間30秒と10分では、30秒のものの方がより高い点数を示していた。

5. モデル溶液試験

現在市販されている金属缶 (250 ml) 入り果汁のヘッドスペース量を調査した結果、6~8 ml であった。そこで熱水 (80°C) をヘッドスペース量が<1 ml と7 ml になるように充填、巻締した試料の溶存酸素量の経時変化を測定し、結果を Table 2 に示した。また、合せて ASS 溶液の色調変化を Table 3 に記載した。

Table 2 に見られるように、充填7日目で溶存酸素はほぼ平衡状態にあった。すなわち、ヘッドスペース量<1 ml のものが2.0 ppm、7 ml が4.5 ppm を示した。また、20°C貯蔵区と37°C貯蔵区とでは、20°Cよりも37°Cの方が低い値を有した。

概略の酸素量を知るために用いたASS試験では (Table 3)、赤褐色の ASS 溶液が無色に変化したのはヘッドスペース量7 ml の1カ月目のものであった。ヘッドスペース量<1 ml の試料は100日間の調査期間を通して何ら変化が認められなかった。

考 察

殺菌温度、殺菌時間、ヘッドスペース量ならびに貯蔵温度が温州ミカン缶果汁の品質に及ぼす影響について調査した。品質劣化の指標因子としては、アスコルビン酸、HMF、褐変度、色調ならびに官能評価を用いた。

本実験で設定した殺菌時の諸条件のうち、果汁品質に最も大きな影響を与えた因子はヘッドスペース量であった。アスコルビン酸の減少 (Fig. 2)、褐変度の増加 (Fig. 3)、HMF の生成 (Fig. 4)、L 値の減少 (Fig. 5) ならびに官能検査の総合評価 (Fig. 14) から明瞭のように、ヘッドスペース量が大きいほど貯蔵中における果汁品質の劣化は著しい。37°C、6カ月貯蔵区のアスコルビン酸の減少割合から (Fig. 2)、ヘッドスペース量0 ml と10 ml をヘッドスペース量10 ml の貯蔵期間に外挿するとヘッドスペース量0 ml (満量) が2.2カ月、10 ml が3.7カ月に対応した。換言すれば、37°C貯蔵区におけるヘッドスペース20 ml 容をもつ TFS 缶の果汁品質保持率は、ヘッドスペース量0 ml (満量) 缶の37%、ヘッドスペース量10 ml 缶の61% にしか過ぎない。

このヘッドスペースの有無によるアスコルビン酸の減少、褐変度および HMF 増加等の悪影響は、ヘッドスペース中の酸素に起因すると推定される。そこで、現在流通している金属缶入り果汁のヘッドスペース量の平均

7 ml とほぼヘッドスペースを含有しない 1 ml 以下のモデル溶液（一旦煮沸後、80°C で充填、巻締した蒸留水）中の溶存酸素量を測定した結果、ほぼ満量（<1 ml）で 37°C 貯蔵区が 1.8~2.0 ppm および 20°C 区が 2.1~2.4 ppm を示した。これに対して、ヘッドスペース量 7 ml で 37°C 区が 4.4~4.6 ppm および 20°C 区が 5.3~5.6 ppm（Table 2 参照）と、前者より約 2.4 倍ほど高い溶存酸素量を有した。ちなみに、20°C における水中の飽和溶存酸素量は 8.84 ppm、37°C のそれは 6.86 ppm である¹¹⁾。この場合、ASS 溶液もほぼ満量（<1 ml）のモデル溶液は何ら変色が見られないものの、ヘッドスペース量 7 ml では無色に変化しており（Table 3）、ヘッドスペース中の酸素によって色素が変化していることを示した。

殺菌時間の長短による影響をヘッドスペース量 10 ml で検討した（Fig. 6~9）。93°C で 30 秒、5 分および 10 分処理した果汁の間には、アスコルビン酸の減少、HMF の増加、褐変度の増大ともに有意な差、ならびに傾向は認められなかった。果汁充填工場のトラブルでしばしばラインが停止し、フィルター部に残存する果汁は 90°C 以上の高温下で滞留することがあるが、本実験で調査した 10 分以内の滞留では果汁品質に及ぼす影響は僅少と推測される。

次に、殺菌温度による影響について検討を加えた。前項同様に、ヘッドスペース量 10 ml で殺菌時間 5 分間の条件下、60°C、80°C および 93°C と約 20°C 間隔で熱間充填した果汁について調査した（Fig. 10~13）。37°C 貯蔵区の官能評価では、殺菌温度が低いほど高い評価が得られたものの、予想に反してアスコルビン酸の減少（Fig. 10）、褐変度および HMF の増加（Fig. 11, 12）とともに一定の傾向が見られなかった。このこともヘッドスペース中の酸素に起因するのではないかと推定される。すなわち、殺菌温度が低いと水蒸気圧が低下するため、充填時にヘッドスペース中の酸素量が増加する。したがって、この酸素が上述のヘッドスペースの効果と同じ役割を演じ、殺菌温度が低いほど褐変度や HMF の生成量が大きくなったと考えられる。ちなみに、酸素分圧は 93°C で 34 mmHg、80°C で 81 mmHg、60°C で 122 mmHg と低温ほど大きい¹⁴⁾。

本実験で用いた品質劣化因子のうち、最も鋭敏な挙動を示したのはアスコルビン酸と褐変度、ならびに L 値であった。果汁中のアスコルビン酸は貯蔵とともに無酸素下でも酸素共存下でも速やかに分解し、フルフラール¹⁵⁾や 5-メチル-3,4-ジヒドロキシテロン¹⁶⁾などを生成することが知られている。このため、フルフラールがし

ばしば果汁の劣化指標に使用されるが¹⁷⁾、本研究ではアスコルビン酸の減少のみにとどめた。また、褐変の進行に伴い褐変度は増加し、L 値（明度）は減少する。パレンシアオレンジ果汁の場合、L 値の減少値（-ΔL）で褐変度合を表示している報告¹⁸⁾もあるように、褐変度（430m の吸光度）の増大と L 値の減少は極めて良く相関しており、両者ともに褐変の指標として使用可能と判断される。

本研究で品質劣化指標として用いたもう一つの因子、褐変中間体すなわち HMF 生成は 20°C より 37°C 貯蔵区でより顕著に現われた。すなわち、37°C 区で HMF の生成量は 2 カ月目から急増した（Fig. 4, 7, 11）。HMF は果汁中に含まれる可溶性単糖、フラクトースあるいはグルコースから生じ、pH 3 以上の弱酸性条件下ではグルコースより先にフラクトースの褐変が始まることが知られている¹⁹⁾。さらに、40°C 以下、pH 3.0 以下のより強酸性下ではフラクトースのみが 1,2-エンジオールおよび 3-デオキシグルコソンを経て HMF になることが報告されている²⁰⁾。したがって、37°C 区で HMF の顕著な増加が 2 カ月後より見られることは、果汁中のシロ糖がグルコースおよびフラクトースに転化する一定時間が必要なることを示唆していると思われる。事実、高速液体クロマトグラフィーを用いた別の試験では、貯蔵初期の果汁中のシロ糖、グルコースおよびフラクトースを 100% とした場合、90 日貯蔵後の 20°C でそれぞれ 93%、104% および 105%、37°C でそれぞれ 8%、221% および 203% となり、シロ糖の減少ならびにグルコースとフラクトースの増加は 37°C 区でより大であることを確認している²¹⁾。

本実験結果から明かなように、殺菌温度および殺菌時間よりもヘッドスペースの有無およびその量、ならびに貯蔵温度が果汁品質に多大な影響を与えると見なされる。したがって、長期間の果汁の貯蔵に際しては、容器中にヘッドスペースがない状態で低温下に保管することが何よりも肝要と考えられる。

要 約

殺菌温度、殺菌時間、ヘッドスペース量ならびに貯蔵温度が温州ミカン缶詰果汁の品質に及ぼす影響について調査した。12° Brix の温州ミカン果汁を 250 ml 容 TFS 缶に、殺菌温度 60~93°C、殺菌時間 30 秒~10 分、ヘッドスペース量 0~20 ml の条件で充填、巻締し、水冷後、20°C と 37°C で 6 カ月間貯蔵した。アスコルビン酸、ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）、褐変度（O. D. 430 mm）、色調および官能検査を経時的に分析、調査した。

ヘッドスペース量および貯蔵温度が果汁品質に最も大きな影響を与えた。ヘッドスペース量が大きく、貯蔵温度が高いほど、アスコルビン酸およびL値は減少し、褐変度およびHMF含量が増加した。また、官能評価もヘッドスペース量が大きいほど悪い評点が得られた。

殺菌時間および殺菌温度は、本実験条件下で一定の傾向を与えなかった。以上から、ヘッドスペースおよび貯蔵温度が温州ミカン果汁の品質を保持する上で重要な役割を演ずることが明らかとなった。

文 献

- 1) 厚生省告示第20号：官報，号外第8号，（大蔵省印刷局，p. 19~36 (1982)）。
- 2) 中林敏郎・鶴飼暢雄：日食工誌，**10**，224 (1963)。
- 3) 鎌田栄基：農化，**35**，285 (1961)。
- 4) 垣内典夫・荒木忠治：果樹試験場興津支場試験研究年報，No. **3**，83 (1976)。
- 5) 沢村正義・下田満哉・米沢崇夫・箴島 豊：農化，**51**，7 (1977)；沢村正義・下田満哉・箴島 豊：52，281 (1978)。
- 6) 下田満哉・山崎一矢・箴島 豊：農化，**54**，271 (1980)；下田満哉・古川 太・三宅正起・箴島 豊：農化，**55**，23 (1981)；下田満哉・箴島 豊：農化，**55**，319 (1981)。
- 7) 農林水産省消費経済課：日本農林規格品質表示基準（食品編），p. 1121~1155 (1971)。
- 8) 伊福 靖・前田久夫・小倉一彦：果汁協会報，No. 248，17 (1978)。
- 9) KEENEY, M. and BASSETTE, B.: *J. Dairy Sci.*, **42**，945 (1959)。
- 10) 加藤博通・桜井芳人：農化，**38**，536 (1964)。
- 11) 日本分析化学北海道支部編：新版 水の分析，（化学同人，京都），p. 241~246 (1971)。
- 12) KWONG, H. HU: *Food Technol.*, **26**(8)，56 (1972)。
- 13) 島本富明・高橋一郎・松本輝夫・大塚正存：徳島県食品加工試験場研究報告，No. **25**，1 (1977)。
- 14) 日本化学会編：“化学便覧”，（丸善，東京）p. 512 (1966)。
- 15) HUELIN, F. E.: *Food Research*, **18**，633 (1953)。
- 16) 神谷真太郎：農化，**33**，398，402 (1959)；**34**，8 (1960)。
- 17) たとえば DINSMORE, H. L. and NAGY, S.: *J. Associ. Off. Anal. Chem.*, **57**，772 (1973)；NAGY, S. and RANDALL, V.: *J. Agric. Food Chem.*, **21**，272 (1973) など。
- 18) KENNER, J., FISHBEIN, J., SHALOM, P., HAREL, S. and BEN-GERA, I.: *J. Food Sci.*, **47**，429 (1982)。
- 19) BURTON, H. S., McWEENEY, D. J. and BILTCLIFFE, D. O.: *Chem. and Ind.*, **1963**，693 (1963)。
- 20) 加藤博通・市畑 均・藤巻正生：農化，**37**，220 (1963)；加藤博通・桜井芳人：日食工誌，**11**，313 (1964)。
- 21) 太田英明・殿原慶三：未発表
(昭和57年8月16日受理)