

貯蔵中の温州ミカン果汁のジメチルスルフィド生成抑制に及ぼす 金属スズの影響

達家 清明, 末兼 幸子, 酒井 康江, 隅谷 栄伸

Inhibition of Dimethyl Sulfide Formation in Stored Satsuma Mandarin Juice by Metallic Tin

Kiyoaki Tatsuka, Sachiko Suekane
Yasue Sakai and Hidenobu Sumitani

Fresh Satsuma mandarin juice was packed at 95~96°C in brown glass bottles with or without tin plate. A capillary gas chromatograph with a flame photometric detector was used to monitor dimethyl sulfide (DMS) in the bottled juices during 16 weeks of storage at 0°C, 25°C, and 40°C. Considerable differences in DMS were observed between juices with and without tin plate. It is probable that tin plate inhibited DMS formation in the Satsuma mandarin juice.

Key words: dimethyl sulfide, Satsuma mandarin juice, tin, flame photometric detector, capillary gas chromatography.

温州ミカン果汁中に存在するS-メチルメチオニンスルホニウム (MMS) の分解によって生成するジメチルスルフィド (DMS) が、缶詰製造工程中の加熱処理および貯蔵によって増加し、いわゆる「いも臭」が発生して品質が劣化する。ミカン缶詰や桃缶詰のような果実シラップ漬け缶詰および100%果汁缶詰は一般に無塗装のスズメッキの缶 (白缶) が使用されている。その理由はブリキからのスズの溶出に伴う還元的雰囲気もしくは溶出したスズイオン自身の還元力が褐変を抑制するだけでなく、フレーバーの劣化抑制にも関係があるためといわれている。

今回筆者らは金属スズがDMSの生成抑制に関与しているのではないかと考え、搾汁直後の新鮮果汁をスズ板とともにホットパックし、0°C、25°Cおよび40°Cで貯蔵し、経時的にDMS生成量を測定した結果、金属スズの共存がDMSの生成を抑制したので報告する。

実験材料および試薬 試料：1987年11月初旬和歌山県海南市で収穫後すぐに直送された早生温州ミカン。充填容器：満注で75mlとなる硬質ガラス製褐色メジュームびん (岩城硝子) をキャップおよびスズ板とともに121°Cで20分湿熱滅菌後使用。スズ板：三津和化学薬品、純度99.9%以上、厚さ0.5mmのスズ板を幅20mm、長さ100mmに切断したもの。硫化ジメチル (DMS)：和光純薬特級。硫化エチルメチル (EMS)：Fluka Chemie AG, Switzerland。DL-methionine-S-methyl sulfonium chloride (DL-MMS)：Sigma, U.S.A. 水：超純水製造装置 (Elgastat UHQ; Elga Ltd., Lane End, U.K.) により製造。高純度窒素ガス (ZERO-A)：住友精化。

搾汁、殺菌、充填および貯蔵 搾汁：リーマー搾汁器を用いて搾汁後、20メッシュのフィル

ターを通し充填用果汁とした。殺菌・充填：95～96℃に温度制御したオイルバス中にコイル状に巻いたステンレス製パイプ（内径2mm、長さ10m）を入れ、そのパイプ中に定流量ローラーポンプ（東京理化学器械製）を用いてミカン果汁を1分間100mlの流速（パイプ内通過時間約20秒）で送液し殺菌した。パイプ出口にメジュームびんを受け満注状態になったとき空気をできるだけ封入しないよう注意をしてスクリュウキャップをし、ただちに流水中（約20℃）に入れ冷却した。貯蔵：0℃、25℃および40℃の各温度で行い、DMSの生成量を4週目までは各週ごとに、その後は8週目、12週目および16週目に測定した。

ガスクロマトグラフ測定条件 GC：島津製作所製GC-9A、データ処理：クロマトパックC-R4A、カラム：島津製作所製シリカキャピラリーカラムHiCap-CBP10（OV-1701相当）、内径0.2mm、長さ25m、キャリアガス：ヘリウム、線速度26cm/sec、スプリット比：1：9、注入口および検出器温度：120℃、カラム温度：30℃定温、検出器：FPDおよびモニター用FID。

検量線 検量線を作成するために、DMSの測定に用いる果汁と同じもの50mlを120ml容のヘッドスペース採取用スクリュウキャップボトル（ガスクロ工業）に入れ、25℃の定温水浴中に置き、溶存しているDMSを除去するために高純度窒素ガスを1分間30mlの流速で30分間バブリング後ただちに蓋をした。ついでマイクロシリンジを用いて内部標準溶液（1μl中に0.1μgのEMSを含む50%エタノール溶液）50μlとDMS溶液（1μl中に0.1μgのDMSを含む50%エタノール溶液）の10、20、30、40、50、60、70、80、90および100μlをそれぞれ添加（試料中の濃度は20～200μg/l）した。また別に、DMS溶液（1μl中に1μgのDMSを含む50%エタノール溶液）の10、20、40、60、80および100μlをそれぞれ添加（試料中の濃度は200～2000μg/l）した。各試料を25℃の定温水浴中で15分間振盪し、ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガス1mlをおのおの3回ガスクロマトグラフに注入し、検量線を作成した。回帰式は検量範囲200μg/lまでは、 $Y^{(11.5)} = 0.009627X + 0.001879$ ($r = 0.9991$)、200～2000μg/lの範囲では $Y^{(11.6)} = 0.009554X - 0.025732$ ($r = 0.9999$)となる良好な回帰直線が得られた。このべき値はDMSに対して従来報告されている値1.59あるいは1.70に近いものである^{2,3)}。

果汁の代わりに水を用いて作成したDMSの検量線は濃度範囲200～2000μg/lで $Y^{(11.6)} = 0.00946X + 0.0742$ ($r = 0.9996$)となり、果汁を用いたものとほぼ一致する。このことはDMSとEMSのヘッドスペースびん中での気液分配係数が果汁と水とではほとんど変わらず、かつ他の揮発性成分によるクエンチング効果がほとんどないことを意味する。したがってミカン果汁の場合水を用いて作成した検量線によって定量してもほとんど誤差はないと考えられる。

ミカン果汁中のDMSの貯蔵中の変化 ミカン果汁50mlを120ml容の褐色のヘッドスペース採取用スクリュウキャップボトルに入れ蓋をし、マイクロシリンジを用いて内部標準溶液50μlを添加後25℃の定温水浴中で15分間振盪した。ガスタイトシリンジを用いてヘッドスペースガス1mlを採取し、ガスクロマトグラフ分析試料とした。あらかじめ作成しておいた検量線から含有量を求めた。

搾汁直後およびホットパック直後に測定したガスクロマトグラムをFig. 1に示す。DMSは搾汁直後の新鮮果汁ではほとんどないが、加熱殺菌の間に18ppb程度生成した。16週までのDMSの変化をTable 1に示す。当然のことながら貯蔵温度が低いほどDMSの生成量は少なかった。スズ板の有無によるDMSの生成量には顕著な差が認められ、いずれの貯蔵温度においてもスズ板を入れたもののほうが生成量が少なかった。生成量の比は貯蔵温度が低くなるほど大きく、スズ板の効果は低温貯蔵ほど顕著であった。16週、0℃貯蔵の場合のDMSの増加量（16週目の測

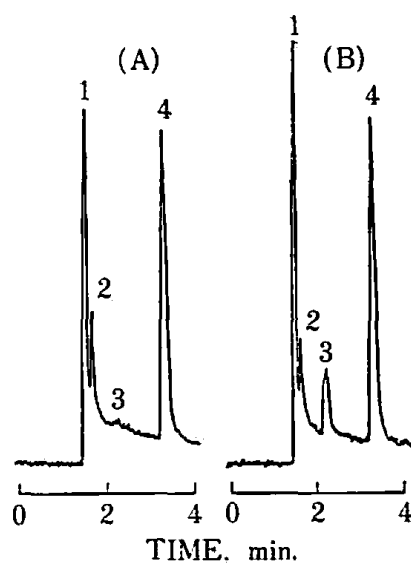


Fig.1. Chromatogram Using 1 ml of Satsuma Mandarin Juice Headspace by FPDGC. (A) Immediately after reaming; (B) Immediately after sterilization; peak 1, hydrogen sulfide; peak 2, methanethiol; peak 3, DMS; peak 4, EMS (IS).

Table 1. DMS in Satsuma Mandarin Juice during Storage at 0°C, 25°C and 40°C with or without Tin Plates

Storage weeks	DMS ($\mu\text{g}/\text{liter}$) ^{a)}					
	0°C		25°C		40°C	
	Sn (+)	Sn (-)	Sn (+)	Sn (-)	Sn (+)	Sn (-)
1	18	44	25	96	71	184
2	15	98	97	117	127	281
3	15	95	82	232	202	309
4	28	136	90	247	313	713
8	24	210	95	298	912	1249
12	35	444	117	601	1307	1557
16	64	573	637	1495	6867	7258

^{a)} DMS concentrations of juice in immediately after reaming and immediately after sterilization were nearly 0 and 180 ($\mu\text{g}/\text{liter}$), respectively.

定値からホットパック直後の測定値18ppbを減じた値)はスズ板を入れたもの46ppbに対し、入れないものは約12倍の555ppbに達した。低温保蔵においても、スズ板の共存は温州ミカン果汁におけるDMS生成抑制にきわめて効果的であることがわかった。

MMSの*in vitro*での分解についてはRamirezら⁴⁾の報告がある。沢村ら⁵⁾は酸性条件下でMMSの γ 炭素はOH⁻によって求核置換反応を受けホモセリンとDMSに分解するとしている。ミカン果汁と同程度(30 μ M)のDL-MMSを含むモデル溶液(ブドウ糖8%,クエン酸0.8%,水酸化カリウムでpH 3.5に調整)について、ミカン果汁の場合と同様にしてDMS生成に及ぼす金属スズの影響を調べたが、スズ板の有無による生成量の差は認められなかった。温州ミカン果汁の場合との顕著な差の要因については不明であり、検討中である。

文 献

- 1) 森 光國：缶詰時報, 57, 539 (1978).
- 2) R. K. Stevens, J. D. Mulik, A. E. O'Keeffe and K. J. Krost : *Anal. Chem.*, 43, 827 (1971).
- 3) C. H. Burnett, D. F. Adams and S. O. Farwell : *J. Chromatogr. Sci.*, 15, 230 (1977).
- 4) F. Ramirez, J. L. Finnan and M. Carlson : *J. Org. Chem.*, 38, 2597 (1973).
- 5) 沢村正義, 下田満哉, 箴島 豊 : 農化, 52, 281 (1978).