

茶類飲料缶詰の製造工程における成分変化†

末松 伸一, 久延 義弘, 西郷 英昭
松田 良子, 原 京子, 小松 美博

Changes of Some Constituents during Processing of Canned Tea Drinks

Shinichi Suematsu, Yoshihiro Hisanobu, Hideaki Saigo,
Ryoko Matsuda, Kyoko Hara and Yoshihiro Komatsu

Stability of green tea catechins during processing of canned green tea drink including sterilization by a retort or a heat exchanger was investigated.

From the simulation test on the process of canned green tea drink, it was found that, (1) catechins decreased in almost all of the process including holding in a filler bowl (95°C) or a reservoir (55°C), (2) the largest decrease of catechins occurred during retort sterilization, (3) an addition of small amount of L-ascorbic acid (AsA) was effective on stabilization of catechins in green tea drink. For example, in the case of retort sterilization at 121°C for 6 min. (lethality, $F_0=4$), the decrease of catechins in green tea drink was restrained 45% by an addition of AsA (20mg/100ml). Moreover, the decrease of catechins was negligible by an addition of AsA (20 mg/100ml) in the case of sterilization at 135°C for 32 sec. ($F_0=4$) by heat exchanger. Therefore, avoiding excess heating through the processing and adjusting pH of tea infusion slightly acidic by an addition of small amount of acid such as AsA are required to retain catechins in canned green tea drink.

Key words: canned tea drink, green tea, caffeine, catechins,
isomerization, retort, heat exchanger, sterilization,
L-ascorbic acid, pH.

茶類の機能性成分については近年多くの研究がなされ、中でもカテキン類は数多くの三次機能が示され注目を集めている¹⁻⁷⁾

これらの機能性成分を適正な条件で抽出し、缶詰製造および保存中の成分変化を防止することが茶類飲料缶詰における重要な課題である。

前報において、茶類飲料缶詰の製造工程、特に加熱殺菌中のカテキン類の変化について調べ、その主要な変化は異性化であり、弱酸性条件下で調製することにより、この反応は抑制されカテキン類の安定性に pH の影響が大きいことを明らかにした⁸⁾

本報では、茶類飲料缶詰の製造工程全般にわたる加熱履歴をシミュレートし、各工程でのカテ

† 容器詰茶類飲料に関する研究 (第 5 報)

注 本論文は日本食品工業学会誌、第 40 巻、第 3 号掲載論文を転載したものである。

キン類の変化を調べた。特に充填工程および2つの殺菌工程、すなわちレトルト殺菌と熱交換器による殺菌工程におけるカテキン類の変化について詳しく検討した。

実験方法

1. 試料

緑茶は市販の宇治やぶきた種中級煎茶を用いた。

2. 試薬

(1) カテキン類標品

(+)-カテキン (+C), (-)-エピカテキン (-EC),

(-)-エピガロカテキン (-EGC),

(-)-エピカテキンガレート (-ECg),

(-)-エピガロカテキンガレート (-EGCg)

: 栗田工業, 分析用標準試薬

(2) HPLC分析用試薬

アセトニトリル, N,N-ジメチルホルムアミド, 蒸留水: HPLC分析用

リン酸: 試薬特級

(3) その他

L-アスコルビン酸 (AsA): 食品添加物

3. 緑茶抽出液の調製法

茶葉 1 g に対して処理水 100 g を用いて 60°C にて抽出した。なお、使用水は共存イオンの影響を避けるため高純水のレベルまで処理を行った。

4. 緑茶飲料缶詰製造工程のシミュレーションによる各工程におけるカテキン類の変化の調査

Fig. 1 に示したレトルト殺菌仕様と熱交換器での殺菌仕様とによる緑茶飲料缶詰の製造プロセスをシミュレートすることにより、各工程における緑茶飲料中のカテキン類の変化を調べた。製造工程中 95°C 以下の加熱プロセスをシミュレートするために、Fig. 2 に示した装置を用いた。試料溶液をガラスボトル中で各温度、時間の条件で処理した後、冷却コイルを通して約 3 秒で 25°C まで急冷した。一方、熱交換器による 135°C での殺菌工程や 55°C から 95°C までの 1 分以内での急速昇温をシミュレートするために、Fig. 3 に示した装置を用いた。耐圧性のガラス管中の試料溶液を 30 秒で 55°C から 135°C まで昇温し、一定時間保持した後ガラス管をオイルバスから水流下へ

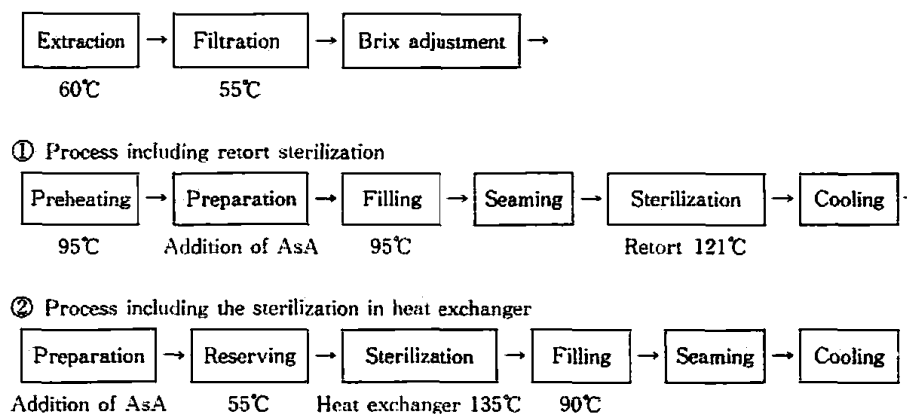


Fig. 1. Standard production process of canned green tea drink.

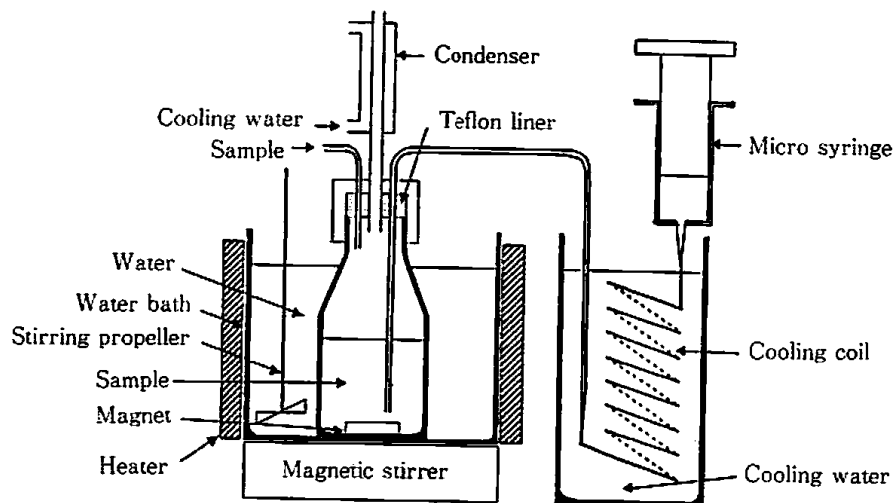


Fig. 2. Apparatus for heating below 95°C

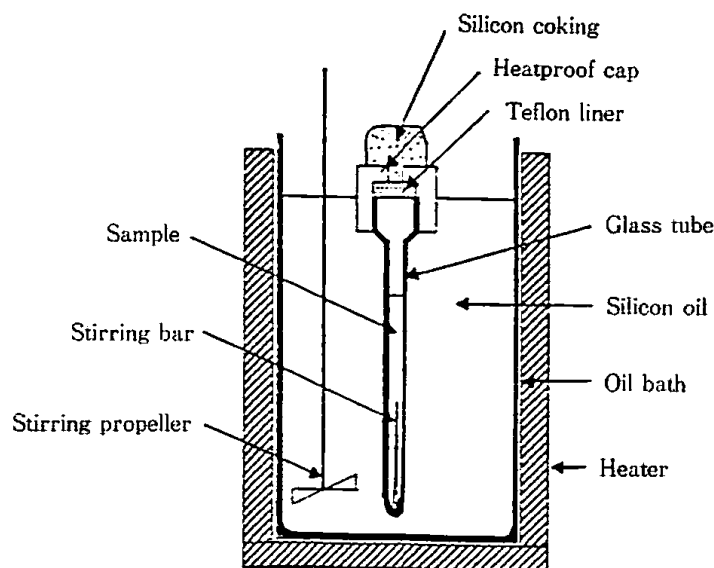


Fig. 3. Apparatus for heating at 135°C

移すことにより、約3秒で55°Cまで急冷した。レトルト殺菌工程のみは試作の緑茶飲料缶詰を用いて実験した。

全ての試料溶液は急冷後、HPLCによるカテキン類の分析に供された。

5. カテキン類の安定性に対する AsA の影響調査

緑茶抽出液中のカテキン類の変化に及ぼす AsA の影響を調べるために、Fig. 1 中の調合工程にて抽出液の一部に20mg/100mlの濃度で AsA を添加した。

6. カテキン類の HPLC 測定条件

カテキン類の分析は前報⁸⁾同様、寺田らの分析方法⁹⁾に準じて行った。

結果および考察

1. レトルト殺菌仕様の製造プロセスにおけるカテキン類の変化

レトルト殺菌仕様での緑茶飲料缶詰の各製造工程における緑茶飲料中の総カテキン量の変化を Fig. 4 に示した。縦軸に各工程における所定の温度での処理時間あるいは殺菌値を取り、横軸にカテキン類の変化率を取った。これらの変化率は60℃、3分間抽出した直後の総カテキン量を100として、これに対する相対比で表した。

ここで総カテキン量とは-EC, -EGC, -ECg, -EGCg および+Cのトータル量である。前報において、+Cを除く4種類のカテキン類は加熱により減少するが+Cのみは増加し、その増加は-ECの+Cへの異性体化によると推定した。⁸⁾一方、中川^{10),11)}はカテキン類を封管中120℃で1~8時間加熱した結果、-ECあるいは+Cの加熱生成物は、それぞれのエピメリ化による(-)-カテキン(-C), (+)-エピカテキン(+EC)であることをペーパークロマトグラフィーやNMR等にて明らかにしており、従来いわれていたラセミ化^{12),13)}は認められないと報告している。ところが、-ECあるいは+Cの加熱生成物のHPLCクロマトグラムでは+Cと-Cおよび-ECと+ECとは分離されず2つのピークのみ観察され、これらは標準試薬+Cおよび-ECの保持時間と一致した。従って、+Cと-Cあるいは-ECと+ECとを区別した正確な定量は行わず、それぞれの加熱生成物を標準試薬+Cあるいは-ECのピーク面積をもとに定量した。この点については今後、キラルカラム等の使用による分離法を検討する必要がある。

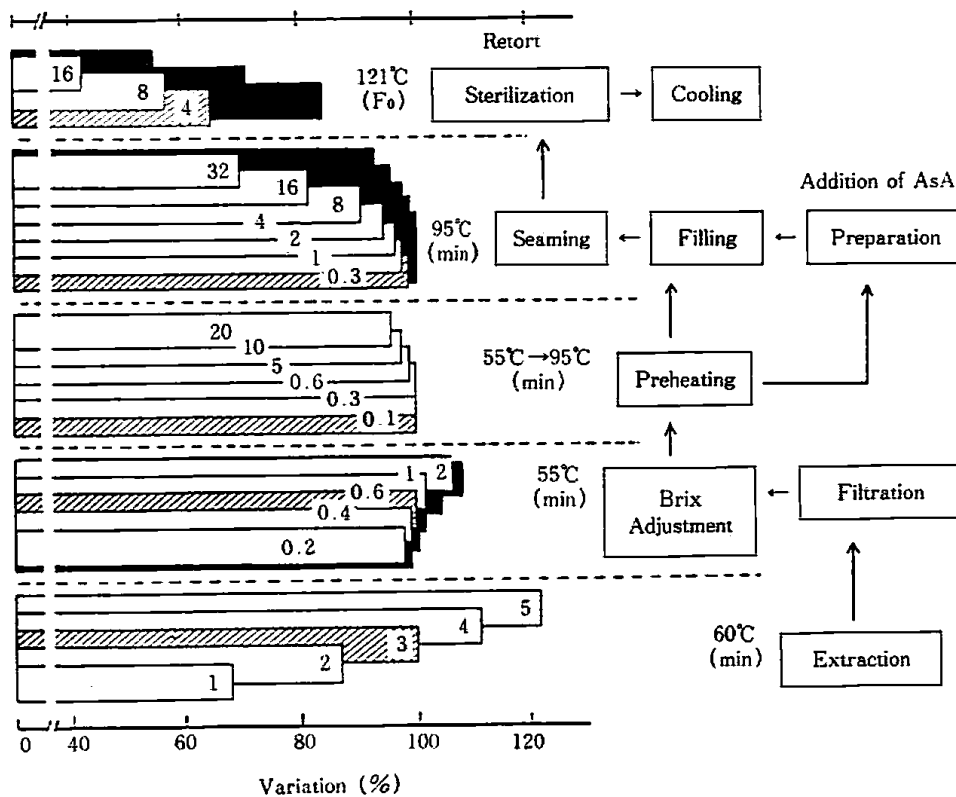


Fig. 4. Variation of catechins in producing process of canned green tea drink including retort sterilization.

- : Without an addition of L-ascorbic acid (AsA).
- : With an addition of AsA (20mg/100ml).
- ▨ : Standard condition for evaluating the next process.

(1) 抽出工程

茶葉を処理水で60℃、1分から5分間まで抽出した。得られた緑茶浸出液を直ちに冷却し、カテキン類の含有量を測定した。抽出時間が長くなるに従いカテキン類の含有量は多くなったが、風味、特に苦味、渋味の面から3分抽出の条件を選び以下これを基準にした。Fig. 4の各工程にて斜線を施した条件が次の工程を評価する際の基準の条件を示している。

(2) 濾過、濃度調整の工程

250メッシュのナイロン製濾布を濾材として、コック付きロートのコック操作によって0.2分から2分間で濾過した後、冷却コイルを介して急冷し25℃以下とした。別途、濾液に処理水を加えて濃度補正を行った後、急冷採取した試料も調製しカテキン量を測定した。Fig. 4にて黒く塗った部分が濾過直後のカテキン類の変化率で、その上に濃度補正後の変化率を示した。濾過時間が長くなるに従い抽出量は多くなるが、苦味、渋味も増すので濾過は短時間に行った方が良く、0.6分の条件を基準とした。

(3) 予備加熱の工程

充填工程にて熱時充填を行うためには、緑茶抽出液を55℃から95℃まで加熱しなければならない。緑茶抽出液中のカテキン類の保持に及ぼす95℃までの昇温時間の影響を0.1分から20分の間で調べた。0.6分以下の条件では熱交換器での加熱を想定して各種径のガラス管を使用し、95℃まで昇温し急冷したものと、ガラス容器中の試料の容量を調整して加熱することにより5～20分で95℃まで昇温した後、急冷採取した試料を調製しカテキン量を測定した。

その結果、加熱時間の経過にともないカテキン類の残存率は減少する傾向にあるが、熱交換器等によって約1分以内に昇温すればカテキン類は殆ど変化しないことが判った。以下の実験では0.1分の昇温を基準とした。

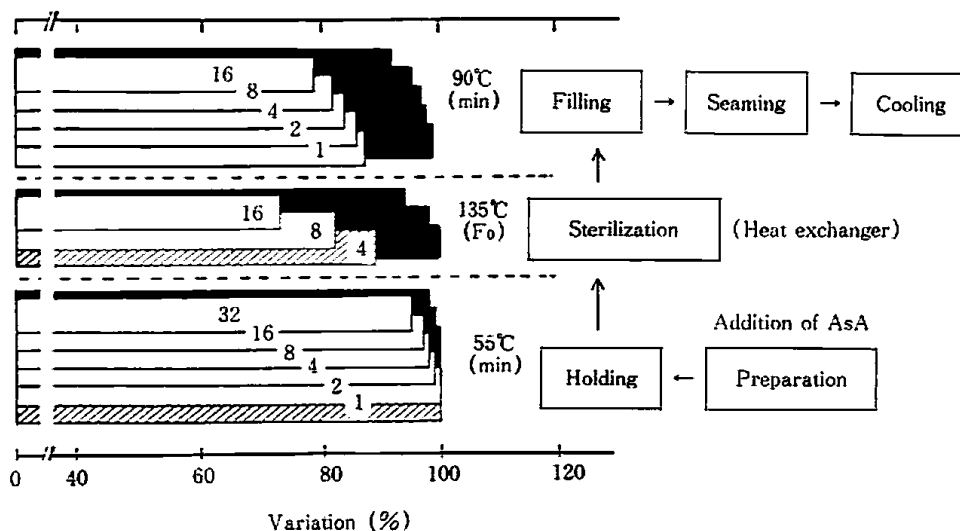


Fig. 5. Variation of catechins in producing process of canned green tea drink including sterilization in heat exchanger.

- ; Without an addition of L-ascorbic acid (AsA).
- ; With an addition of AsA (20mg/100ml).
- ▨; Standard condition for evaluating the next process.

(4) 調合、充填および密封工程

実際の工程でのフィルターボールにおける滞留を想定して、前工程までを基準の条件で処理した試料を95℃に保ったガラス容器に充填し0.3～32分間保持した後急冷採取した。また、95℃に到達直後AsAを20mg/100ml添加した試料についても同じ操作を実施しカテキン類を測定した。

その結果、時間の経過によってカテキン類は大きく減少し、32分間保持では残存率が70%まで低下し充填初期と後期とによりカテキン類の残存率に差が生じた。一方、Fig. 4中の黒く塗った部分がAsA添加区であり、32分間保持においても92%程度の残存率を示しており、AsA添加によりカテキン類の安定化が計れた。

(5) 殺菌、冷却工程

緑茶飲料缶詰は低酸性飲料であり120℃、4分間（致死値 $F_0=3.1$ ）以上の殺菌が必要である。そこで、 $F_0=4, 8, 16$ を目標に121℃でのレトルト殺菌を実際の缶詰にて実施した結果、この工程でのカテキン類の変化が最も著しく、 $F_0=4$ の殺菌においてもその残存率は約65%と低い値を示した。これに対しAsA添加区では $F_0=4$ での残存率が約85%まで抑制された。

2. 熱交換器殺菌仕様の製造プロセスにおけるカテキン類の変化

熱交換器による殺菌仕様での緑茶飲料缶詰の各製造工程における緑茶飲料中の総カテキン量の変化をFig. 5に示した。抽出、濾過および濃度補正の工程まではレトルト殺菌仕様と共通であるので省略した。

(1) 調合、保留工程

熱交換器に入る手前のリザーブタンクでの滞留を想定して、55℃に保ったガラス容器に充填し1～32分間保持した後急冷採取した。また、濃度補正直後にAsAを20mg/100ml添加した試料についても同様に調製しカテキン類を測定した。

その結果、55℃であっても時間の経過に伴いカテキン類は僅かずつ減少した。Fig. 5にて黒く塗った部分がAsA添加区であり、レトルト殺菌仕様と同様にカテキン類の減少に対する抑制効果が認められた。

(2) 殺菌工程

前工程で55℃、1分間保持した試料を加熱管に充填し密封後、昇温時間30秒で135℃にて $F_0=4, 8$ および16を目標にF値を実測しながら殺菌後直ちに冷却した。殺菌時間はそれぞれ32秒、43秒および63秒であった。また、AsA添加試料についても同様に調製し、カテキン類を測定した。

その結果、 $F_0=4$ の殺菌でカテキン類は約90%残存しており、同じF値であれば121℃のレトルト殺菌より135℃での高温短時間殺菌の方が有利であった。更に、AsA添加区では $F_0=4$ でカテキン類の減少は殆ど認められなくなった。

(3) 充填、密封および冷却工程

PETボトル詰等において、高温短時間殺菌後90℃程度に温度を下げて熱時充填するケースが多いので、90℃でのカテキン類の経時変化を検討するため、前工程で $F_0=4$ の殺菌を施した試料を90℃まで急冷し、90℃に保った加熱管に満注状態で充填し密封したものを1～16分間放置した後直ちに冷却した。また、AsA添加試料についても同様に調製しカテキン類を測定した。その結果、満注でヘッドスペースのない密封状態であっても、時間の経過によりカテキン類は減少した。このことより、密封後は直ちに冷却する必要がある。特に大型容器の場合は注意が必要である。また、この工程においてもAsAの添加によりカテキン類の減少が抑制された。このAsA添加によるカテキン類の減少抑制効果については、AsAの代わりにクエン酸を添加することによっても同様の効果が得られること、還元状態でもカテキン類は同様に減少すること等よりAsAの還元性に基

づくものではなく AsA の添加により液性がやや酸性側に傾くことにより、カテキン類の異性体化が抑制されるためと考える。^{8),14)}

要 約

茶類飲料の機能性成分のうち、特に重要なカテキン類に着目し、茶類飲料缶詰の製造工程全般にわたる加熱履歴をシミュレートし、各工程での緑茶飲料中のカテキン類の変化を調べた。

製造工程中で最もカテキン類の減少が大きいのは、加熱殺菌工程であった。また、レトルト殺菌仕様での熱時充填 (95℃) におけるフィルターおよび熱交換器による殺菌仕様でのリザーブタンク (55℃) における滞留によってもカテキン類は減少し、その時間により減少率に差が生じた。しかし、AsA を添加し茶類飲料の液性を弱酸性にすることによりカテキン類の減少は抑制され、121℃でのレトルト殺菌の場合、殺菌値 $F_0=4$ (加熱時間約 6 分) で AsA の添加 (20mg/100ml) により、無添加に較べてカテキン類の減少は約 45% 抑制された。一方、熱交換器による 135℃での殺菌の場合、同じ殺菌値 $F_0=4$ (加熱時間 32 秒) で AsA の添加 (20mg/100ml) により、カテキン類の減少はほとんど認められなくなった。なお、AsA の添加量は風味への影響を考慮した場合、20mg/100ml が上限であり、pH は 5.0~6.0 程度が好ましい。¹⁴⁾

以上の結果より、容器詰茶類飲料の製造に際しては、茶類飲料中の機能性成分を充分保持するために、製造工程全般を通じての余分な加熱を避けるよう温度と時間の管理を充分に行うことが重要であり、更に少量の AsA 等の酸を添加し緑茶抽出液の pH を弱酸性に調整することが有効であると言える。

文 献

- 1) 松崎妙子, 原征彦: 農化, 59, 129 (1985).
- 2) Muramatsu, K., Fukuyo, M. and Hara, Y.: *J.Nutr.Sci.Vitaminol.*, 32, 613 (1986).
- 3) 原征彦, 松崎妙子, 鈴木健夫: 農化, 61, 803 (1987).
- 4) 原征彦, 松崎敏, 中村耕三: 栄食誌, 42, 39 (1989).
- 5) 池ヶ谷賢次郎: 食衛誌, 30, 254 (1989).
- 6) 原征彦, 石上正: 日食工誌, 36, 996 (1989).
- 7) Sakanaka, S., Kim, M., Taniguchi, M. and Yamamoto, T.: *Agric. Biol. Chem.*, 55, 1895 (1989).
- 8) 末松伸一, 久延義弘, 西郷英昭, 松田良子, 原京子, 小松美博: 日食工誌, 39, 178 (1992).
- 9) 寺田志保子, 前田有美恵, 増井俊夫, 鈴木裕介, 伊奈和夫: 日食工誌, 34, 20 (1987).
- 10) Nakagawa, M.: *Agric. Biol. Chem.*, 31, 1283 (1967).
- 11) 中川致之: 茶業試験場研究報告, 6, 144 (1970).
- 12) Freudenberg, K. and Purrrman, L.: *Liebigs Ann.*, 437, 274 (1924).
- 13) Roberts, E.A.H. and Wood, D.J.: *Biochem. J.*, 53, 332 (1953).
- 14) Komatsu, Y., Hisanobu, Y., Suematsu, S., Matsuda, R., Saigo, H. and Hara, K.: Proceedings of the International Symposium on Tea Science (ISTS). (The Organizing Committee of ISTS), p.571 (1991).