

柑橘果汁生産に関する研究(5)

誌名	佐賀県果樹試験場研究報告
ISSN	03852822
著者	柴田, 萬 長谷, 嘉臣 斉藤, 博 上野, 彰三
巻/号	9号
掲載ページ	p. 125-137
発行年月	1986年3月

柑橘果汁生産に関する研究

第5報 逆浸透法による温州みかん果汁の濃縮 (1)

柴田 萬 ・ 長谷 嘉臣*
斉藤 博** ・ 上野 彰三***

キーワード：逆浸透, 温州みかん果汁, 浸透圧, 果汁濃縮

Studies on production of citrus fruit juice

V. Concentration test of satsuma mandarin juice by reverse osmosis (1)

Yorozu SHIBATA, Yoshiomi HASE*
Hiroshi SAITO** and Shozo UENO***

ABSTRACT

The concentration test of satsuma mandarin juice was conducted by using an outer pressure tublar type reverse osmosis (RO) apparatus using a cellulose acetate membrane.

The osmotic pressure (π) of the satsuma mandarin juice was measured by Vapor Pressure Osmometer and the conversion of the unit mOs/kg of the measured value to kg/cm² was tried. This converted values were almost equal to values computed by the empirical formula by Nomura et al. ($\pi = 294Xc / (1 - 3.16Xc)$) estimating from the carbon weight fraction (Xc) of the juice in a range from 10°Bx to 25°Bx and it was confirmed that the conversion of the unit was right.

π of the satsuma mandarin juice was about 12.5kg/cm² at 10°Bx, about 19kg/cm² at 15°Bx, about 29.5kg/cm² at 20°Bx and about 38 kg/cm² at 25°Bx.

In this RO apparatus, the concentration of the juice was enabled up to about 31°Bx at 50kg/cm² and about 37°Bx at 70kg/cm² but, in a case put to practical use, the limit of concentration was thought to be respectively 25°Bx and 30°Bx.

In the concentration of the juice, a small amount of acids were contained in the permeation and the concentration of the acid in the permeation also became high as the concentration degree of the juices became high.

Key words : 1) reverse osmosis 2) satsuma mandarin juice 3) osmotic pressure of juice
4) concentration of juice

* 農林水産省果樹試験場安芸津支場

** 住友重機械工業株式会社

*** 佐賀県園芸農業協同組合連合会

緒 言

我が国における柑橘果実の加工は、従来の果肉缶詰に代って果汁加工が大部分を占めている(6)。温州みかんが最も多く搾汁されたのは1979年度であり、その年には100万tの果実が搾汁された(6)。

現在、搾汁された果汁はほとんどが濃縮されて冷凍貯蔵され製品化する時に解凍、稀釈されるのが一般的であり、果汁の濃縮は減圧・加熱による蒸発法が採用されている。1979年に搾汁された温州みかん果汁の全量が5分の1に濃縮されたとすれば、果実からの搾汁率を50%と見て約40万tの水が蒸発除去されたことになる。

しかしこの蒸発法はエネルギーを多量に消費する水分除去法(15)であり、果汁に熱が加わることによる果汁の品質劣化(10, 15)を招くことや減圧により芳香成分が揮散(10)することが大きな欠点であることから、果汁の品質を保持して果汁本来の芳香を保ち新鮮な風味を有する果汁濃縮法であり、しかもエネルギー消費の少ない方法の開発が望まれている。

このため、果汁中の水を氷結晶として分離除去して果汁を濃縮する凍結濃縮法と半透性膜を利用して水を除く逆浸透濃縮法の検討がなされており、凍結濃縮法については一部の工場で実用化された(3)。

逆浸透濃縮法(以下ROと略す)は1953年フロリダ大学Reid教授によって海水淡水化法の1つとして提案されたのははじまりであり(5)、その後装置や膜の開発が進み現在では海水の淡水化ばかりでなく食品工業の分野にも応用されており、果汁の濃縮についても試験されている(11)。

著者らもROによる温州みかん果汁の濃縮試験をする機会を得たのでその結果を報告する。

実 験 方 法

1. 実験装置

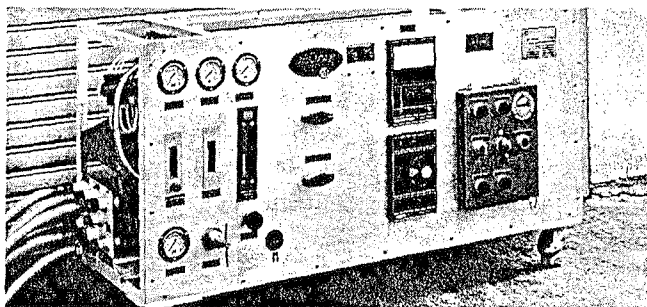


Fig. 1 Photograph of reverse osmosis test apparatus

Table 1 Specification of reverse osmosis test apparatus

Type of module	Outer pressure tubular Single-core shell × 8 shells
Membrane support	Tubular typed ceramic outer ϕ 16 mm inner ϕ 7.2 mm length 915 mm
Effective membrane area	0.046 m ² /shell × 8 shells
Type of pump	High pressure double-plunger Flow rate 960 l/hr Max. pressure 100 kg/cm ²
Type of moter	Power 2.2 kw AC 200 V

実験には住友・ローバック製ROテスト装置(Fig. 1)を使用した。

装置は外圧管状型であり、その仕様をTable 1に示し、Fig. 2の如く全循環法でテストした。

2. 供試膜

膜は住友重機械工業㈱製の酢酸セルローズ外圧管状膜CA-98(食塩阻止率98%)およびCA-80(同80%)を使用し、その仕様をTable 2に示した。

3. 供試果汁

実験には佐賀県園芸農業協同組合連合会小城工場製の冷凍貯蔵中の温州みかん1/6濃縮果汁(混濁果汁)を、10°Bxに還元して供試した。

ROによる果汁濃縮時の品質調査には同工場にてインライン搾汁後パルプ調整、殺菌、凍結した温州みかんストレート果汁(混濁果汁)を解凍して使用した。

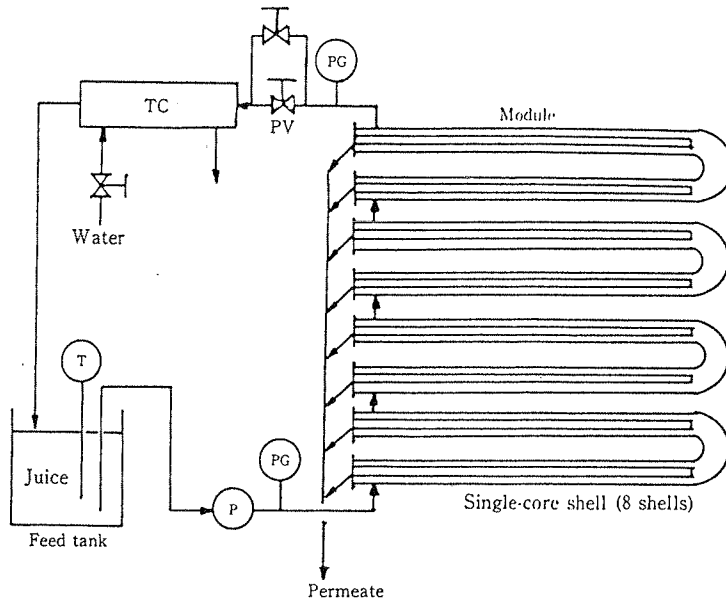


Fig. 2 Schematic diagram of reverse osmosis test apparatus

- P : High pressure pump PG : Pressure gauge
 PV : Pressure control valve TC : Temperature controller
 T : Thermometer

4. 果汁成分分析

糖度 (以下 Brix と略す)、酸度、ビタミンC、アミノ態チッソ (Amino N)、パルプ含量については J A S 分析法で行った。

可溶性固形物は果汁比重から算出し、糖は Somogyi 法で定量した。

果汁中のチッソ (N) の定量は全 N (T, N) とアルコール可溶性 N (A, S, N) (抽出時アルコール濃度 70%) を semi micro Kjeldahl 法で分析した。遊離アミノ酸は果汁のアルコール抽出液を使い、液体クロマトグラフによるワン・カラム、6 時間法で分析して全遊離アミノ酸濃度に対する組成比で表わした。

フラボノイドは果汁をメタノール熱抽出 (抽出時メタノール濃度 50%) し、Davis 変法で分析してヘスペリジン換算で表わした (9)。

カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg)、カリウム (K)、ナトリウム (Na) は果汁を湿式分解して、原子吸光法で定量した。

回収油は U S D A 法で定量した。

5. 果汁の浸透圧 (π) の測定

RO で濃縮した温州みかん果汁 (混濁果汁) を透過液で希釈し、Brix 30°、25°、20°、15°、10° の果汁を作り、以下の方法で π を算出した。

1) Merson らの実験式 (1) から算出 π_a 。

Merson らがオレンジ果汁を使って求めた実験式 $\pi_a = 132 \frac{C}{1-C}$ (atm) (C : 可溶性固形物濃度) を用いて、C に Brix を代用し、単位を atm から kg/cm² に換算して π_a を算出した。

2) 野村らの実験式 (7) から算出 π_a 。

各濃度の果汁を水で 10° Bx に希釈し、野村らの方法 (7) にもとづき果汁を 5,000 rpm、10 min 遠心分離した。この上

Table 2 Specification of membrane

Material	Cellulose acetate
Thickness	100 μ
Type	CA-98 Salt rejection 98%
	CA-80 Salt rejection 80%

澄液の全炭素を Tyurin の簡易滴定法 (反応条件 200°C, 5 min) で定量し、炭素重量分率 X_c (溶液中の炭素重量を溶液の全重量で除した値) を求めた。

この X_c を使って野村らの実験式 $\pi_o = 294 \frac{X_c}{1 - 3.16X_c}$ (kg/cm²) から π_o を算出した。

3) Vapor Pressure Osmometer による測定 π_c, π_d

試料を東洋ろ紙 No 1 によりろ過したあと、Vapor Pressure Osmometer (WESCOR 製) (以下 V P O と略す) による測定を行った (この測定値を π_d とし、比較のために行つたる過前の試料の測定値を π_c とする)。

この器械は試料に接し平衡状態にある空気中の水蒸気量を熱電対を用いて露点湿度計の原理によって測定することによって試料の水ポテンシャルをとらえようとしている。この器械の測定値の単位はオスモル濃度 (mOs/kg) になっているが、他の手法による測定値と比較のため次に示す方法により圧力単位 (kg/cm²) に換算を試みた。この換算法が正しいか否かを調べることもこの研究のひとつの課題であった。

- ① V P O の取り扱い説明書によれば、露点温度降下 (dew point depression) は熱電対に生じる電圧で計っており、使用している熱電対の起電力は $61\mu\text{V}/1\text{ deg C}$ であり、パネルメーターの 1 mOs/kg は熱電対の起電力 19 nV に相当するように製作されている。

従って、室温を t °C、V P O の読み値を V mOs/kg とすれば、露点温度 t_d °C は次の式で表わされる。

$$t_d = t - 0.00031 \times V$$

- ② 温度 t (°C) の時の飽和水蒸気圧 e_s (mb) を Goff Gratch の式 (改訂式) (1947年国際気象機関 I M O で採用) から計算する。

$$T = 273.15 + t$$

$$\log_{10} e_s = 10.79586 (1 - 273.16/T) - 5.02808 \log_{10} (T/273.16) + 1.50474 \times 10^{-4} \{1 - 10^{-8.29692(T/273.16-1)}\} + 0.42873 \times 10^{-3} \{10^{4.76955(1-273.16/T)} - 1\} + 0.7861183$$

- ③ 露点温度 t_d (°C) の時の飽和水蒸気圧 e_a (mb) について、上式を用いて同様に計算する。

- ④ 相対湿度 $e_a/e_s \times 100$ (%) の水蒸気の、自由水に比べてのポテンシャル低下 $\Delta\mu$ (erg/g) は次の式で表わされる (2)。

$$\Delta\mu = \frac{RT}{M} \ln (e_a/e_s) \text{ erg/g}$$

R : 気体の常数

M : 水の分子量

T : 絶対温度

e_a : 水蒸気圧

e_s : 温度 T の飽和水蒸気圧

- ⑤ 水柱高 h (cm) による水の吸引圧を受けている水の、自由水とのポテンシャル差 $\Delta\mu$ は次の式で表わされる。

$$\Delta\mu = -gh \quad g : \text{重力の加速度}$$

- ⑥ したがって、 $\Delta\mu$ を水柱高 h (cm) に換算すれば、 h は次の式で表わされる。

$$h = -\frac{RT}{Mg} \ln (e_a/e_s)$$

以上の式を使って果汁の浸透圧を測定した。

4) R O テスト装置による測定 π_o

C A - 98 膜を使用した本 R O 装置を使い、各 Brix の果汁について操作圧力 $80\text{kg}/\text{cm}^2$ で循環運転して膜の圧密化の影響を除き、その後順次操作圧力を $10\text{kg}/\text{cm}^2$ ずつ下げて運転して透過流束を測定した。

操作圧力と透過流束の関係を作図して透過流束が 0 となる操作圧力を読み、この圧力を果汁の浸透圧 π_o とした。

結果および考察

1. 果汁の浸透圧 (π) の測定

R O を使って溶液を濃縮する場合、被濃縮液の π を正確に知ることは操作圧力の設定、濃縮限界の把握、実験結果の解析や装置の設計上重要である。

しかし、食塩水の如く単純溶液と異なって果汁は複雑な組成を有しているため、溶質の濃度から π を正確に求めることは難かしく、種々の方法(3, 7, 12)で π を推定している。

果汁の可溶性固形物濃度は果汁の屈折率や比重を測定し、通常蔗糖換算で表わされる。

Mersonらの実験式はこの可溶性固形物濃度を指標としているため果汁の π を推定することが簡単であり、野村ら(8)もこの式がみかん果汁にも適用可能なことを示唆している。

この式を使って推定した π_a は、10°Bxで15.2kg/cm²、20°Bxで34.1kg/cm²、30°Bxで58.4kg/cm²となった。

これに対して、野村らの実験式は炭素重量分率を指標としているが、果汁の溶質濃度から π を推定することではMersonらと考えは同じである。

しかし、野村らは同じく果汁の炭素重量分率から π を推定したMatsuuraらの方法(12)の有効性を確認するとともに、膜の圧密化と特に膜面における濃度分極を考慮して実験がなされており(7)、このため野村らの実験式から推定した π_b は果汁の π に近い値であろうと思われる。

今回著者らが野村らの式から推定した π_b をTable 3に示したが、10.2°Bxで12.7kg/cm²、20.2°Bxで28.5kg/cm²、25.0°Bxで37.7kg/cm²であり、 π_a に比べて15~17%低かった(Fig. 4)。

π_a 、 π_b が果汁の間接的な溶質濃度を指標として実験式から推定した値であるのに対して、VPOで測定した π は果汁に接し平衡状態にある空気中の水蒸気量を測定し理論式から導き出した値である。

しかし、VPOの測定値の単位はオスモル濃度(mOs/kg)が使われ、食品工業で一般的に使われている圧力の単位(kg/cm²)への換算の例を見ない。

Table 3 Osmotic pressure of satsuma mandarin juice concentrated by reverse osmosis measured by Nomura's method

Sample of juice		Osmotic pressure ²⁾ (kg/cm ²)
Brix(°Bx)	Xc ¹⁾	
10.2	0.0380	12.7
14.7	0.0559	20.0
20.2	0.0743	28.5
25.0	0.0912	37.7
28.3	0.1009	43.5

1) Carbon weight fraction of juice centrifuged at 5,000 ppm, 10 min.

2) Calculated with Nomura's empirical equation

$$\pi = \frac{294 Xc}{1 - 3.16 Xc} \quad (\text{kg/cm}^2)$$

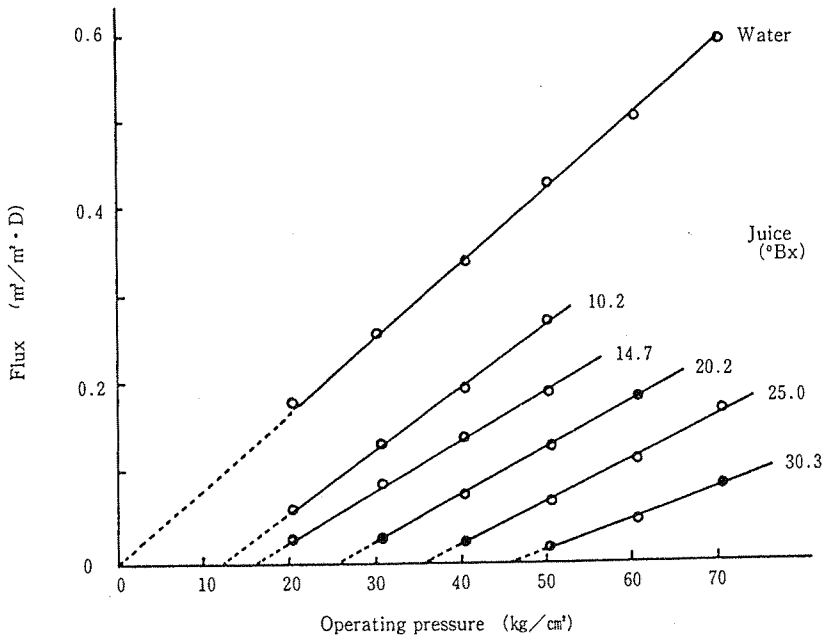


Fig. 3 Relation between operating pressure and flux of satsuma mandarin juice (at 20°C)

Table 4 Osmotic pressure of satsuma mandarin juice concentrated by reverse osmosis measured by Vapor Pressure Osmometer (VPO)

Sample	VPO		
	Brix (°Bx)	mOs/kg	kg/cm ²
Original juice	10.2	482	12.8
	14.7	718	19.1
	20.2	1,112	29.5
	25.0	1,433	38.1
	30.3	1,958	52.0
Filtrated juice ¹⁾	10.2	498	13.2
	14.7	747	19.8
	20.2	1,146	30.4
	25.0	1,544	41.0

Room temperature 19°C

1) Filtered with filter paper No.1, Toyo Roshi Co.

このため、他の方法で求めた π と比較検討するのに果汁の mOs/kg を kg/cm² に換算し、結果を Table 4 に示した。

そのままの果汁について測定した π_c は10.2°Bx で12.8kg/cm²、20.2°Bx で29.5kg/cm²、25.0°Bx で38.1kg/cm²であったのに対して、ろ過果汁を測定した π_d は10.2°Bx で13.2kg/cm²、20.2°Bx で30.4kg/cm²、25.0°Bx では41kg/cm²であり π_d が π_c に比べてやや高かった。

ROで果汁の π を直接測定する方法では、混濁果汁の π に比べて酵素で清澄化した果汁の π が少し高い(4)ことが報告されている。

VPOによる測定とROによる測定では理論・方法が異なるため同一視出来ないが、今回の π_d が π_c に比べて高いのは不溶性固形物であるパルプの影響であるのか、その他の原因によるのかは解らない。

しかし、 π_c と π_d はともに π_a よりも低く、また、特に π_c は果汁の π にほぼ近い値と考えられる π_b とは10°Bx から25°Bxの間で非常に良く一致した。

このことは、VPOによる π 測定値の単位換算法が正しいことを裏付けるとともに、野村らの実験式は果汁の π を推定する式として秀れていることを証明している。

また、果汁の如く複雑な組成を有する溶液の π 測定には溶質濃度が不明であっても簡便に π を測定しうることから、VPO法は秀れた方法と云える。

次に、間接的に π を求めるのではなくROを使って直接 π を測定する方法が従来から行われている(7)。

本RO装置を使つての果汁のBrixと操作圧力と透過流束の関係をFig. 3に示したが、この図から透過流束が0となる操作圧力をその果汁の π とみなして π_a を求めれば、10.2°Bx で12kg/cm²、20.2°Bx で26.5kg/cm²、30.3°Bx で46kg/cm²となり、他の方法で求めた π に比べてもっとも低い値であった(Fig. 4)。

π_a が π_b よりも低いことについては福谷ら(4)の結果と同じである。

野村ら(8)はROを使つて測定した蔗糖液の π が文献値よりも低いことを認め、透過流束におよぼす膜の圧密化と膜面における濃度分極の影響を無視しているのが原因としている。

今回の π_a がVPOで測定した π_c 、 π_d よりも低いのは、ROによる実験に当り高圧運転して膜の圧密化の影響を排除していることから膜面における濃度分極の影響と考えられる。

なお、それぞれの方法で求めた π をFig. 4に示した。

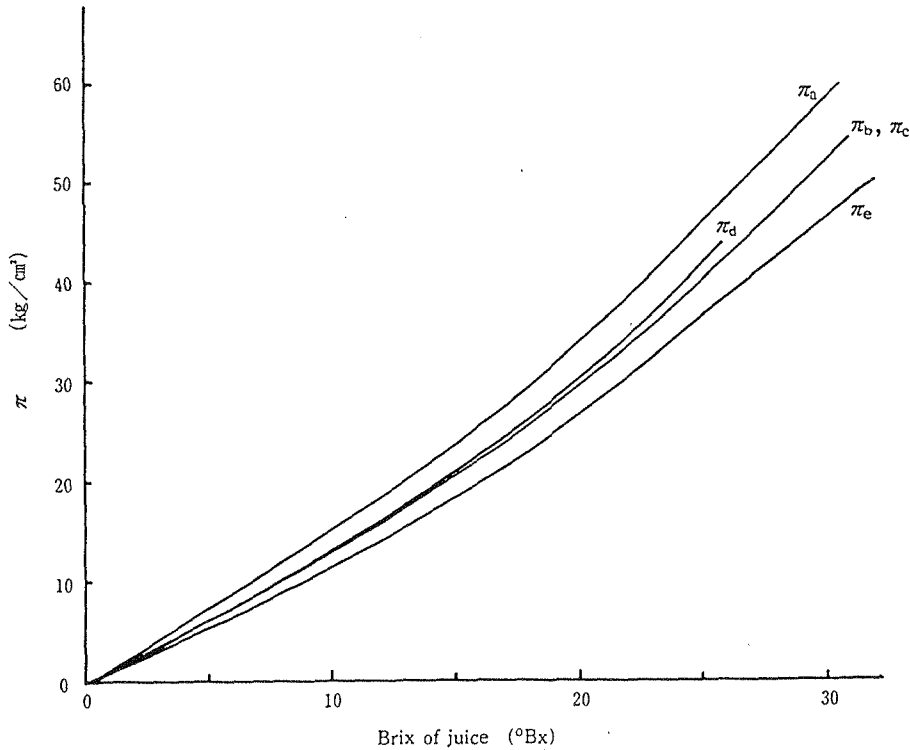


Fig. 4 Osmotic pressure (π) of satsuma mandarin juice

- π_a : Calculated with Merson's empirical equation
- π_b : Calculated with Nomura's empirical equation
- π_c, π_d : Measured by Vapor Pressure Osmometer (WESCOR). π_c is of original juice and π_d is of filtrated juice.
- π_e : Measured by reverse osmosis test apparatus

2. 操作圧力と濃縮倍率

ROによる果汁の濃縮では膜の純水透過速度を A ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{D}$)、フィード液と透過液の圧力差を ΔP (kg/cm^2)、同じく浸透圧差を $\Delta \pi$ (kg/cm^2)、膜面におけるフィード液濃度上昇比を ϕ とすれば、透過液の透過流束 J ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{D}$) は次の式で表わされる。

$$J = A (\Delta P - \Delta \pi \cdot \phi)$$

透過液の溶質濃度は僅かであり圧力も無視できることから、 ΔP は操作圧力と見なされ、 $\Delta \pi$ はフィード液の浸透圧と見なされる。

この式から果汁の濃縮を行う場合操作圧力は果汁の浸透圧以上の圧力が必要であり、果汁の浸透圧が高いほど J も小さくなり果汁の濃縮濃度に限界が生じてくる。

Fig. 5 には CA-98 膜を使った温州みかん混濁果汁の圧力特性を示した。

この結果から操作圧力 $50 \text{ kg}/\text{cm}^2$ では 31°Bx 、 $70 \text{ kg}/\text{cm}^2$ では 36.5°Bx 位まで濃縮可能と考えられるが、実際の場合は $50 \text{ kg}/\text{cm}^2$ では 25°Bx 、 $70 \text{ kg}/\text{cm}^2$ では 30°Bx が濃縮限界と思われる。

ROで経済的に果汁を濃縮するためには 25°Bx が限界 (4, 13) との報告もあり、今回の結果とも近い。

Fig. 5 から操作圧力をあげれば濃縮限界も上がり濃縮時間の短縮が可能であるが、操作圧力を上げることは装置の耐圧性のほかにエネルギー消費量の増加、膜の圧密化による透過流束の低下や膜寿命の短縮 (15) の問題が生じる。

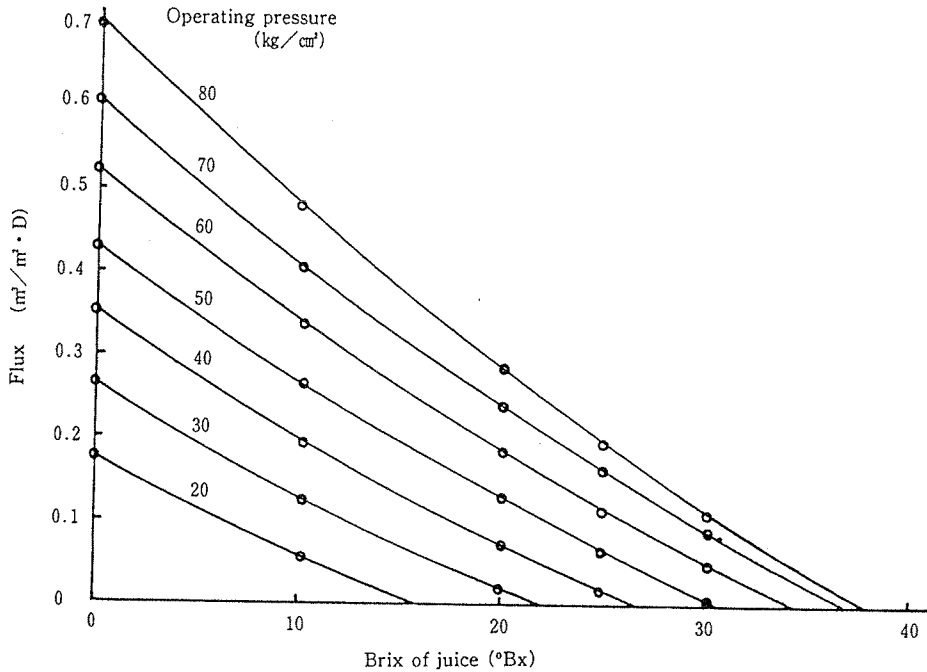


Fig. 5 Relation between flux and Brix of satsuma mandarin juice by several operating pressure (at 20 °C)

操作圧力をいくらにするかは膜の材質にも影響されるが、酢酸セルロース系の膜の場合では海水の淡水化が50kg/cm²位の圧力で運転されていることから、渡辺 (14) は果汁の場合も50kg/cm²位が望ましいと考えており、野村ら (8) も膜の圧密化が起こらない55kg/cm²以下が良いと述べている。

しかし、濃縮効率を上げるためには膜面積が広くなり装置も大型化することから、今後耐圧性の膜の開発が望まれる。

3. 温州みかん果汁濃縮試験

本RO装置は耐高圧型の外圧管状型モジュールであるため、平膜型に比べて操作圧力を高くすることが可能である。

このため、操作圧力を70kg/cm²と80kg/cm²の高圧で温州みかん果汁の濃縮試験をし、その結果を Fig. 6、Fig. 7 に示した。54lの果汁を循環式で濃縮し、操作圧力70kg/cm²では10°Bx から30°Bx にするのに9時間を要し、80kg/cm²では12°Bx から30°Bx にするのに7時間を要した。

果汁は濃縮されるにともない Brix、酸濃度は上昇し透過流束は減少した。膜透過液は無色透明で芳香を有し少量の酸が含まれており、果汁が濃縮されるとともにこの酸の濃度が高くなった (Fig. 7)。

なお、操作圧力80kg/cm²で運転中、開始後3時間8分に液もれのため30秒間ROの運転を停止したが、その後やや透過流束が回復し糖度の上昇もやや高くなった (Fig. 7)。

これは、運転中に膜面に生じた果汁中の水溶性ペクチンおよびセルロース様の不溶性固形物を主成分とする付着層 (14) のため透過流束が低下していたのが、運転停止で常圧に戻ったことから浸透現象がはたらき、透過液が果汁に逆流して膜面の付着層を剥すこととなり、いわゆる逆洗洗浄効果が現われて透過流束が回復したと考えられる。

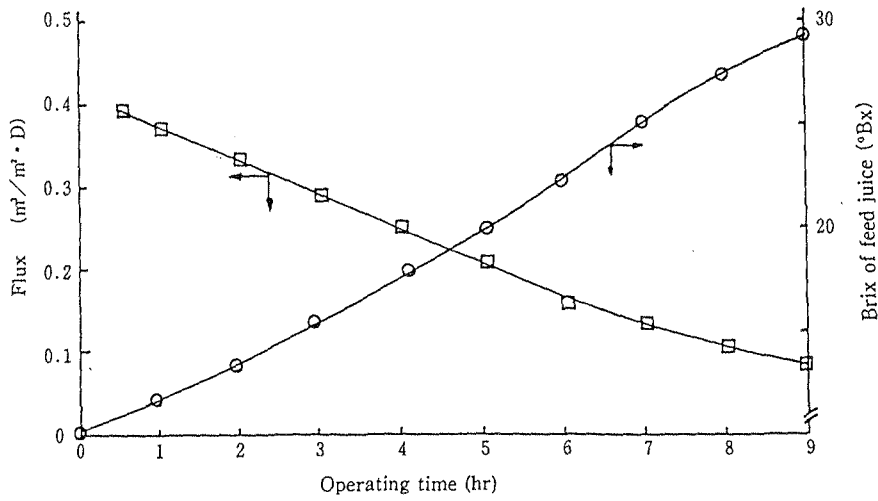


Fig. 6 Concentration of satsuma mandarin juice by revers osmosis

Membrane : CA-98 (Salt rejection 98 %)

Operating pressure : 70 kg/cm² Temperature of juice : 20 °C

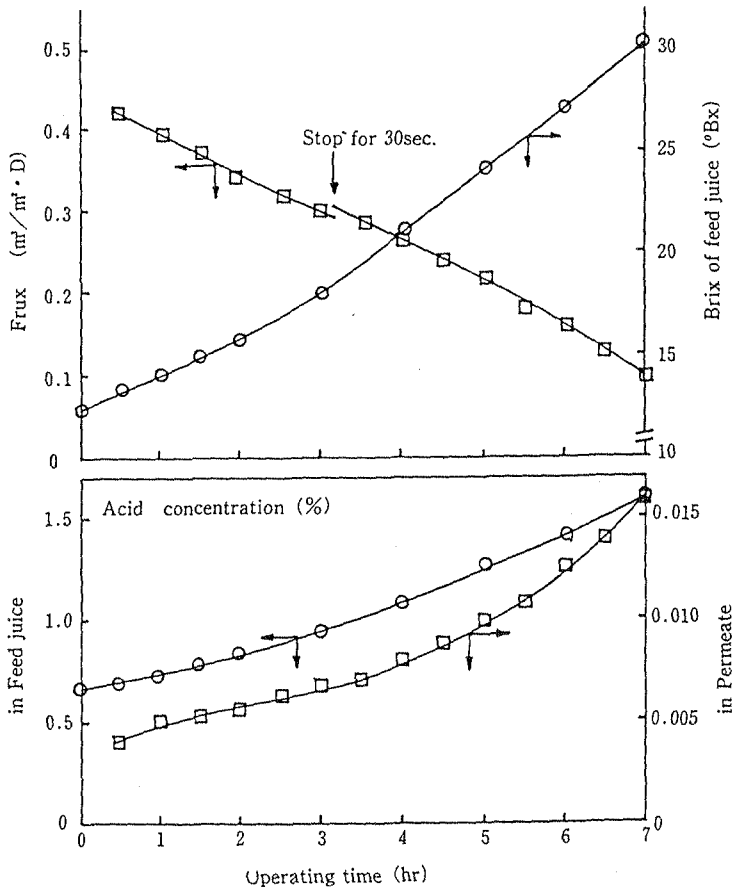


Fig. 7 Concentration of Satsuma mandarin juice by reverse osmosis

Membrane : CA-98 (Salt rejection 98 %)

Operating pressure : 80 kg/cm² Temperature of juice : 20 °C

4. 温州みかん果汁濃縮中における果汁成分の変化

CA-98膜を用い、操作圧力80kg/cm²で温州みかん果汁を30.4°Bxまで濃縮した時の果汁成分の動きをTable 5に示した。

濃縮後において成分の保持率が著しく低かったのはアルコール可溶性N、ビタミンC、Na、回収油であった。

ビタミンCの減少が大きいのは、膜を透過する(4)こと他に、濃縮が循環式であり時間も7時間を要しているためビタミンCの酸化が起り減少したものと思われる。

回収油が減少したのは、油性テルペン類は透過液中にほとんどは入って来ない(1)ことから果汁の循環中に揮散したためと思われる。

また、この揮散も濃縮率の変化から見て、濃縮開始後1時間30分までに起っていると思われる。

無機成分のNaの減少が著しく、Mg、Kもやや減少したのに対してCaは変化が見られず、金属イオンに対する膜の阻止率が異なることを示している。

少量の酸は透過液中に含まれて果汁から排除されるため酸の保持率がやや低くなり糖酸比が上昇したが、野村らが可能性を示したROによる減酸処理効果(8)は比較的小さいものと思われる。

糖については長時間の循環式濃縮のため非還元糖の還元糖化が見られ、濃縮果汁の還元糖率が高くなったが保持率は高かった。

全Nの保持率は低下しているがアルコール可溶性Nの保持率の低下が著しく、従って全Nに占めるアルコール可溶性Nの割合も減少している。

しかし、アミノ態Nの保持率の変化は少なく、Table 6に示した如く果汁中の遊離アミノ酸パターンの大きな変化が見られなかった。

フラボノイドの減少が見られるが、分析定量をDavis変法で行っているためフラボノイド以外のアルカリによって発色するものも含まれている(9)ことから、フラボノイドが減少したか否かははっきりしない。

官能的にはROによる濃縮果汁はなお十分本来の新鮮な香りを有しており、このことが従来の減圧加熱による濃縮果汁と大きな違いであった。

今回のROによる濃縮試験ではビタミンCや回収油の減少、糖の還元糖化、アルコール可溶性Nの全Nに占める割合の減少が見られたが、今後実用化されるにあたっては多段階のワン・パスで行われるものと考えられ(4)、以上のような品質の変化は小さくなると思われる。

だが酸や一部の成分は透過液中に溶出することや、Mersonらも指摘しているように低分子の水溶性芳香成分も一部溶出し(1)香りが弱くなることから、水の透過流速が大きく溶質の透過が少い膜の開発と、またこの逆に果汁品質改善を目的とした膜利用のためにもある溶質を選択的に溶出する膜の出現が望まれる。

摘 要

酢酸セルロース膜を使った外圧管状型逆浸透テスト装置(RO)で温州みかん混濁果汁の濃縮試験を行った。

1. 温州みかんの果汁の浸透圧を種々の方法で測定算出したが、可溶性固形物濃度を用いたMersonらの実験式から算出した浸透圧 π_a が最も高く、ROで測定した浸透圧 π_e が最も低かった。

2. Vapor Pressure Osmometer (VPO)を使って果汁の浸透圧を測定し、測定値の単位mOs/kgをkg/cm²に変換した。

これで求めた π_a 、 π_e は、ともに π_a と π_e の中間であり、果汁の炭素重量分率を用いた野村らの実験式から算出した浸透圧 π 、ともよく一致し、単位の換算が正しかったことを示すとともに、野村らの実験式が浸透圧推定に秀れていることが解った。

このことから温州みかん混濁果汁の浸透圧 π は、10°Bxでは12.5kg/cm²、15°Bxでは19kg/cm²、20°Bxでは29.5kg/cm²、25°Bxでは38kg/cm²位であった。

3. CA-98を使ったROによる果汁の濃縮は、操作圧力50kg/cm²では30°Bx、70kg/cm²では36.5°Bxまで濃縮可能と考えられるが、それぞれ25°Bx、30°Bx位が実用化の場合の限界と考えられた。

Table 5 Changes in general components of satsuma mandarin juice during concentration by reverse osmosis

Component	Sampling time(hr)	Contents				Concentration ratio			Retention ¹⁾ ratio
		0	1.5	4	7	1.5	4	7	
Pulp contents	%	4.9	—	—	—	—	—	—	—
Specific gravity		1.048	1.061	1.088	1.131	—	—	—	—
Brix	°Bx	11.8	15.0	21.4	30.4	1.27	1.81	2.57	100.0
Acidity as anhydro citric acid	%	0.66	0.81	1.14	1.63	1.23	1.73	2.47	96.1
Brix-acid ratio		17.9	18.5	18.8	18.7	—	—	—	—
Soluble solid	%	11.9	15.2	21.4	30.7	1.28	1.80	2.58	100.4
Total sugar (T.S)	%	8.73	11.05	15.50	21.94	1.27	1.78	2.51	97.7
Reducing sugar (R.S)	%	2.77	3.45	5.41	7.75	1.25	1.95	2.80	108.9
R. S/T. S ratio	%	31.7	31.2	34.9	35.3	—	—	—	—
Total N (T. N)	mg%	123	150	209	302	1.22	1.70	2.46	95.7
Alcohol soluble N (A. S. N)	mg%	94	109	140	173	1.16	1.49	1.84	71.6
Amino N	mg%	45.0	54.5	74.4	115.9	1.21	1.65	2.58	100.4
A. S. N/T. N ratio	%	76.2	72.8	67.1	57.5	—	—	—	—
Vitamin C	mg%	22.7	17.6	33.8	39.3	0.78	1.49	1.73	67.3
Flavonoids as hesperidin	mg%	214	224	314	503	1.05	1.47	2.35	91.4
Ca	mg%	11.2	13.4	19.9	30.3	1.20	1.78	2.71	105.4
Mg	mg%	13.5	16.8	23.7	33.1	1.24	1.76	2.45	95.3
Na	mg%	1.9	2.2	3.0	3.6	1.16	1.58	1.89	73.5
K	mg%	161	204	262	410	1.27	1.63	2.55	99.2
Recoverable oil	ml/100g	0.040	0.047	0.061	0.079	1.18	1.53	1.98	77.0
Conductivity	μV/cm	4510	5080	5820	5925	—	—	—	—

Operating pressure : 80 kg/cm²

Membrane : Cellulose acetate CA-98 (Salt rejection 98 %)

1) Retention ratio of component in concentrate to soluble solids (°Bx)

Table 6 Free amino acid composition¹⁾ of satsuma mandarin juice concentrated by reverse osmosis

	Original juice	Concentrated juice
Asparatic acid	1.9	2.0
Serine Fraction ²⁾	11.9	10.8
Glutamic acid	0.6	0.7
Proline	36.8	35.4
Glycine	0.4	0.4
Alanine	7.8	8.0
Valine	1.0	1.0
Methionine	+	+
Iso-Leucine	0.3	0.3
Leucine	0.4	0.4
Tyrosine	1.8	1.3
Phenylalanine	0.7	0.8
γ -Aminobutyric acid	24.1	27.7
Ornithine	0.5	0.6
Lysine	0.7	1.0
Histidine	+	+
Arginine	10.2	9.0
NH ₃	0.9	0.8

1) mg per 100mg total free amino acid

2) Asp-NH₂+Glu-NH₂+Ser+Thr calculated as Serine

4. CA-98膜、膜面積0.386m²の本テスト装置を使い、54lの温州みかん混濁果汁を循環式で濃縮した。操作圧力70kg/cm²では10°Bxを30°Bxに濃縮するのに9時間を要した。

操作圧力80kg/cm²では12°Bxを30°Bxに濃縮するのに7時間を要した。

5. 果汁の濃縮にとまなう糖度、酸度の上昇につれて透過流束が減少した。

透過液は無色透明であり芳香を有し少量の酸を含んでいた。この酸の濃度は果汁の濃縮にとまなうて大きくなった。

6. ROによる長時間の循環式濃縮のため、ビタミンCと回収油は果汁への保持率が低かった。

Naも保持率が低かった。

酸は一部透過液中に溶出するため、やや保持率が下がり糖酸比が高くなった。

7. 糖は非還元糖の還元糖化が起り、還元糖率が高くなった。全Nに占めるアルコール可溶性Nの割合は減少した。

8. ROによる濃縮では、果汁中の遊離アミノ酸パターンの大きな変化は見られなかった。

9. 濃縮果汁は本来の香りを有し、減圧加熱濃縮果汁と比べてもっと大きな違いであった。

なお、この稿については園芸学会昭和55年度秋季大会と昭和56年度果汁技術研究会（日本果汁協会）にて口頭発表を行った。

引用文献

1. Bomben, J. L., Bruin, S., Thijssen, H. A. C. and Merson, R. L; Aroma Recovery and Retention in Concentration and Drying of Foods, *Advances in Food Research*, vol. 20, 45-50 (1973).

2. 土壤物理性測定法委員会編；土壤水分，土壤物理性測定法（養賢堂），P154—155（1972）。
3. 福谷敬三；果汁の凍結濃縮，冷凍，58，1137—1143（1983）。
4. 福谷敬三・佐野和男・平尾 栄・越智佳直；逆浸透圧による果汁の濃縮ならびに果汁工場における用水処理への応用，食品産業センター技研報，1，11—19（1977）。
5. 萩原文二・橋本光一編；膜による分離法（講談社サイエンティフィック），P125（1974）。
6. 果汁協会報，316，42—43（1984）。
7. 野村男次・山本宗満；逆浸透法による果汁の浸透圧の測定法，果汁協会報，239，22—35（1977）。
8. 野村男次・早川 功；逆浸透圧法によるみかん果汁の濃縮，日食工誌，23，404—408（1979）。
9. 作物分析法委員会編；栄養診断のための栽培植物分析測定法（養賢堂），P395（1975）。
10. 柴田 萬・岩切 徹・中原美智男；カンキツ果汁生産に関する研究（第2報）温州ミカン果汁生産原料の実態と果汁製造工程中における果汁品質の変化，佐賀果試研報，7，63—80（1980）。
11. 食品産業センター技研報，4，77—82（1980）。
12. T. Matsuura, A. G. Baxter and S. Sourirajan；Studies on reverse osmosis for concentration of fruit juices. *J. Food Sci.*, 39, 704—711（1974）。
13. 谷口良雄・野田謙一郎；逆浸透法による果汁の濃縮試験，食品産業センター技研報，2，1—10（1978）。
14. 渡辺敦夫；食品工業への膜処理技術の応用に関する研究—膜機能の維持回復法を中心として—，学位論文，（1982）。
15. 渡辺敦夫；逆浸透法の食品工業への応用—果汁の濃縮を中心として—，*New Food Industry*, 23（3），22—31（1981）。