

酸素吸収材含有の多層PETボトルに充填した‘清見’果実飲料の品質

隅谷 栄伸、末兼 幸子、中谷 文

Quality of “Kiyomi” tangor juice packed in multilayer PET bottles containing oxygen scavenging material

Hidenobu Sumitani, Sachiko Suekane and Aya Nakatani

The effectiveness of multilayer PET bottles for the preservation of “Kiyomi” tangor [“Miyagawa wase” (*Citrus unshiu* Marcovitch) × “Trobita” orange (*Citrus sinensis* Osbeck)] juice was investigated. These multilayer PET bottles include barrier layers that contain an oxygen scavenging material. Tangor juice was hot-packed in multilayer PET, monolayer PET, and glass bottles. The juice products were stored at 4°C, 25°C, and 35°C for 1 month, after which changes in the levels of L-ascorbic acid were measured by HPLC and several volatile compounds in the headspace gas were analyzed by capillary GC-MS.

L-Ascorbic acid retention was greater in multilayer PET bottles than in monolayer PET bottles, and the retention in multilayer PET bottles was the same as in glass bottles.

Sensory panels noted differences in aroma between the products packed in monolayer PET and multilayer PET bottles. Tangor juice in PET bottles stored at 35°C showed a gradual increase in furfural and α -terpineol, which are generally considered to negatively impact the orange flavor. However, levels of these compounds in multilayer PET bottles were lower.

Multilayer PET bottles containing oxygen scavenging material more effectively prevent the deterioration of citrus juice compared with monolayer PET bottles.

Key words : citrus juice, PET bottle, oxygen scavenging, ascorbic acid, headspace analysis, volatile compounds

消費者のニーズに応え、各種清涼飲料は瓶詰、缶詰、紙詰、PETボトル詰へと容器形態が広がり、コンビニエンスストア等を中心に販売されている。瓶詰や缶詰には酸素透過性がなく、更に缶詰では内面スズの還元力により、昔から柑橘系飲料の酸化防止に貢献し、品質保持上の利点があった。しかし、最近は透明性やリシール性を持つPETボトル詰飲料が増えており、瓶詰や缶詰と異なり、通常のPETボトルでは酸素バリア性が低いため、保存中に内容物の品質低下を招く不安に曝されている。また、充填技術の発展により低酸素条件で製造が可能となっているが、容器保存中の透過酸素の影響をPETボトルでは完全に防止できない。そのような状況で、酸素吸収能を有する耐熱PETボトルとして、オキシブロックと称する高機能性容器が登場している。本容器は酸素バリア性の要求を更に超える酸素吸収能を有し、酸素制御性能が非常に高い、多層のPETボトルである。現在、茶飲料などのホットウォーマによる加温販売用PET容器として、オキシブロックは利用されているが、従来の単層PETボトルでは実現できなかった保存中の酸素の影響をオキシブロックで大きく軽減でき、内容物の保存性の向上と新規用途への利用拡大が可能となった。このような高機能PETボトルの新規用

途として、果実飲料が挙げられる。果実飲料に対して、ビタミンC残存率や色調変化を指標として、単層PETボトルと多層PETボトルであるオキシブロックの比較により、オキシブロックの品質保持効果が確認されている¹⁾。今回、更に多層PETボトルであるオキシブロックに充填したオレンジ果実飲料を試作し、アスコルビン酸(ビタミンC)含有量の変化に加え、風味に影響を与えると思われる揮発性成分を分析し、若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 使用する容器とキャップ

- ①多層PETボトル(オキシブロック、東洋製罐(株)製、満注時の内容量は約325mL)と酸素吸収性能を有するスカベンジャーキャップ(日本クラウンコルク(株)製)の組み合わせ
- ②単層PETボトル(東洋製罐(株)製、満注時の内容量は約325mL)と通常のポリプロピレンキャップの組み合わせ
- ③ガラスビン(満注時の内容量は約200mL)とロールオンPP(ピルファーブルーフ)キャップ(日本クラウンコルク(株)製)の組み合わせ

2. 果実系飲料の試作

当研究所農場で収穫された清見果実（宮川早生温州みかん *Citrus unshiu* Marcovitch var. praecox Tanakaとトロビタオレンジ *Citrus sinensis* Osbeck forma Trovitaの交配種）を用いた。

果実を搾汁後、各ボトルにホットパック法（87℃、流速600mL/分で1.5分）で満注になるまで充填し、キャッピングをした。容器を転倒し3分間殺菌後、流水中で冷却した。

3. 保存条件および評価区

4℃、25℃および35℃の暗所に各容器詰試料を保存した。

経時的な評価は、充填直後、4日後、11日後、20日後、および33日後の計5回とした。

4. 評価項目

基本的には色調 (Lab)、アスコルビン酸、および官能試験を評価項目とした。更に35℃保存の各PETボトル詰試料については、ヘッドスペース揮発性成分を機器分析した。

5. アスコルビン酸の定量方法

試料に等量の4%メタリン酸溶液を加え混合し、メンブランフィルタで濾過後、LC分析した。装置は島津製作所製 LC-3Aシステムで、カラムオープンはCTO-2A（オープン温度40℃）、紫外可視検出器はSPD-2A（検出波長：242nm）、データ処理機はクロマトパック C-R1Bである。カラムはケムコ製 CHEMCOSORB 5-ODS-H（4.6mm-i.d.×250mm）、ガードカラムは同じくケムコ製 CHEMCOSORB 5-ODS-H（4.6mm-i.d.×30mm）を使用し、移動相は0.2%メタリン酸溶液を毎分1mLの流速とし、試料を5μL注入して測定した。

6. ヘッドスペース揮発性成分の分析方法

35℃保存のOB品およびPET品試料については、各評価区で果汁試料を含む容器そのままの状態を冷凍保存（-

20℃）した。後日、まとめて試料を解凍し、自動ヘッドスペースサンプラー（HSS）を用いたGC-MS分析法により、各試料中のヘッドスペース揮発性成分を一斉に分析した。

HSS装置はアジレントテクノロジー製Agilent 7694で、試料量を15mL（食塩3g添加）とし、80℃で15分間加温後、GC-MSにヘッドスペースガスを注入する。GC装置はアジレントテクノロジー製Agilent 6890、MS検出器はアジレントテクノロジー製Agilent 5972Aである。Heガス線速度毎分26cm、流量毎分1.0mL（コンスタントフローモード）に設定し、カラムはJ&W Scientific 製DB-Wax（60m×0.25mm-i.d., 0.25μm）を用いた。GCオープン温度を40℃で5分間保持し、毎分5℃で200℃までプログラム昇温して分析する。走査マスレンジはm/z=30~300である。

7. 官能試験

数名のパネルで意見交換をしながら、同温度保存の単層PETボトル品と多層PETボトル品の香りと味の優劣評価を行った。

結果および考察

1. オレンジ果実飲料の試作

今回試験に用いた清見オレンジは、宮川早生温州ミカンとトロビタオレンジの交配種である。当研究所農場にて収穫した新鮮なオレンジ果実から搾り取った果汁を各種容器にホットパック法で満注充填した。容器は通常の単層PETボトルと酸素吸収樹脂層を持つ多層PETボトルおよびガラスビンである。多層PETボトル用のキャップには酸素吸収能を持つスキヤベンジャーキャップを使用しており、保存中に外部から酸素が入ることはほぼないと考えている。充填前後の各種特性をTable 1に示す。なお、pHについて経時的に変動を調べたが、特に変化はなかった。果汁の緩衝能のためと思われる。

Table 1 Analytical results of orange juice before and after the sterilization

Treatment	Content of dissolved oxygen (mg / L)	pH	Titration acidity (citric acid, %)	Brix (°)	Vitamin C (mg / 100mL)
Fresh Juice	3.70	3.35	1.30	10.6	57.7
Sterilized juice	0.41	3.36	1.29	10.9	56.4

2. アスコルビン酸残存率

アスコルビン酸は柑橘類の褐変にも影響を与える成分である。経時的にHPLC法でアスコルビン酸を測定し、充填直後データを基準に残存率 (%) でFig. 1に示した。保存

温度に関係なく多層PETボトルはガラスビンに匹敵する高残存率であったが、単層PETボトルでは保存温度が上がるにつれてアスコルビン酸の減少量は大きかった。

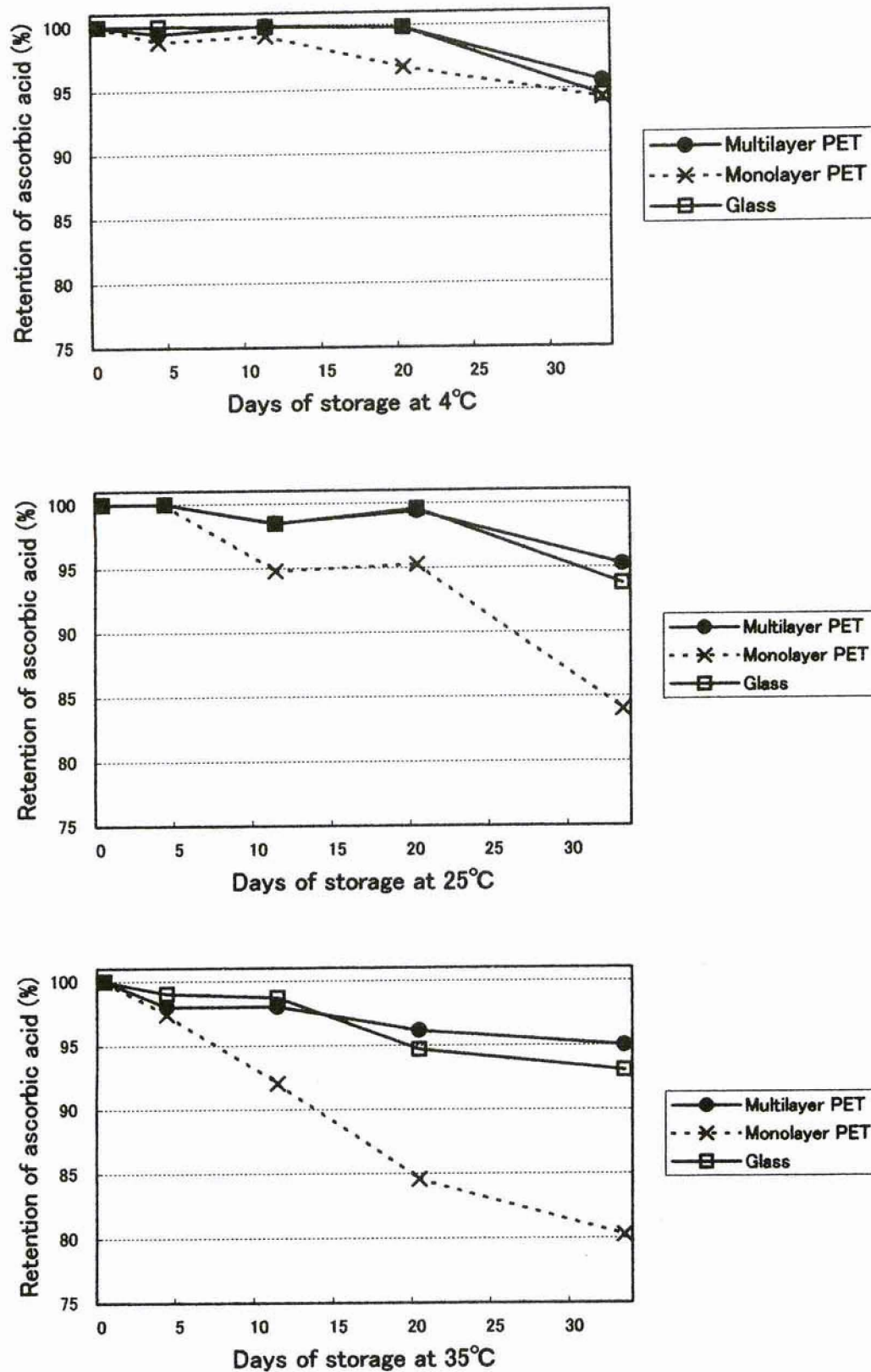


Fig.1 Retention of L-ascorbic acid in orange juice during storage at 4°C, 25°C and 35°C

3. 官能評価結果

保存温度の影響を見るのではなく、単層PETボトル品と多層PETボトル品との優劣比較することを目的に、単層PETボトル品を基準品として、同温度保存の多層PETボトル品の香りと味の評価を行った。

保存開始4日後では、全保存温度条件で差が認められなかった。11日後になると、4℃保存では、差が認められなかったが、25℃および35℃保存で、香りと味に微妙な差が認められた。更に、35℃保存の単層PETボトル品でイモ臭を感じるとの意見もあった。20日以降では、全温度条件で、香りにおいても、味においても、差が認められた。25℃、35℃保存の単層PETボトル品でイモ臭が強いとの意見があった。全般的に多層PETボトル品は単層PETボトル品よりも新鮮味と酸味が残り、官能的に優れているとの意見であった。

4. ヘッドスペース揮発性成分

官能評価結果等を裏付けるデータを得るため、35℃保存の多層PETボトル品および単層PETボトル品について、ヘッドスペース-GC-MS分析を行った。本方法は、全量分析ではないが、簡易的な方法であるため、評価法として採用した。柑橘類の主要な成分であるジメチルスルフィド(DMS)、リモネン、フルフラール、 α -テルピネオールの

ピーク面積値を基に、経時的な変化をそれぞれFig. 2～5に示した。

多層PETボトル品は単層PETボトル品と比較して、柑橘果汁の加熱臭として知られるジメチルスルフィド(DMS)や柑橘類の主成分であるリモネンの変動にほとんど容器差がなかった。わずかに単層PETボトル品の方がリモネンの減少が大きいように思われる。また、貯蔵臭であるフルフラールや α -テルピネオールの増加は多層PETボトル品で抑制されていた。フルフラールはアスコルビン酸の分解によって生成することが報告されており²⁾、本試験で保存中にアスコルビン酸が減少する点とフルフラールが増加する点は関連しているものと予想している。更にオレンジ果汁に関して、貯蔵臭の官能的な評価とフルフラール含量とが相関していることも報告されている^{3, 4)}。従って、多層PETボトルにより、アスコルビン酸の分解を抑制することで、結果的にフルフラールの生成が軽減され、官能的にも品質を向上させているものと考えられる。また α -テルピネオールはリモネンの水和物であり、単層PETボトル品でわずかにリモネンが減少していることと関連があるものと思われる。これらの成分の変動全てが、直接、酸素の影響とは言えないが、ヘッドスペース揮発性成分の組成に影響しているものと推測している。

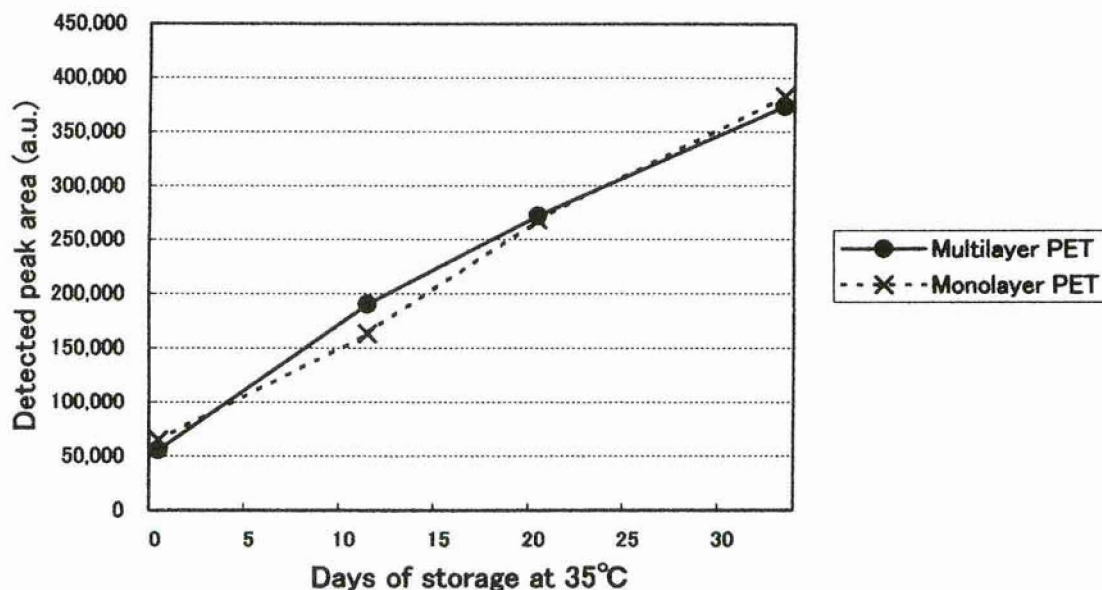


Fig. 2 Change in dimethylsulfide content of orange juice in PET bottle during storage at 35°C

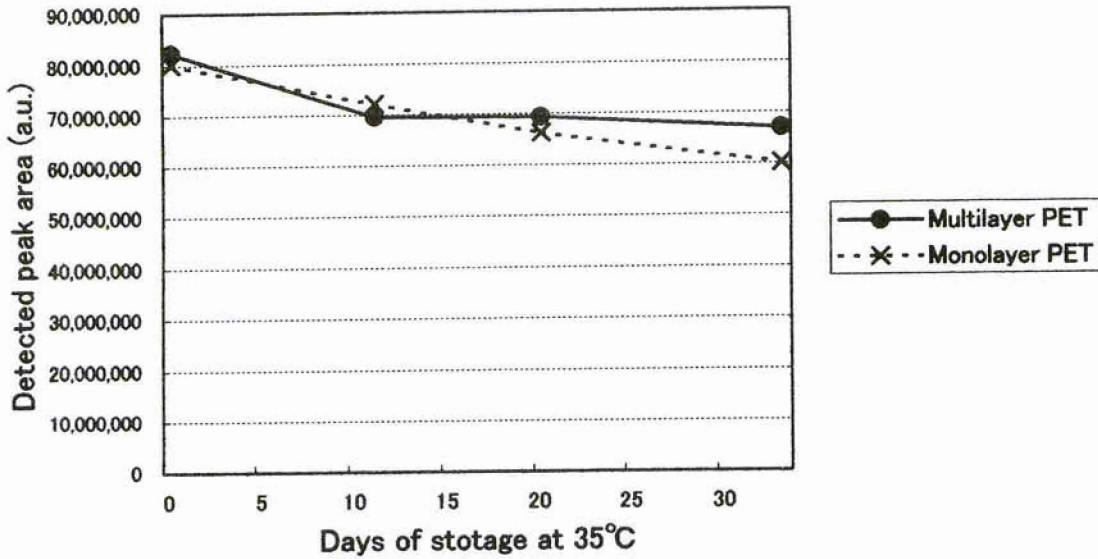


Fig. 3 Change in limonene content of orange juice in PET bottle during storage at 35°C

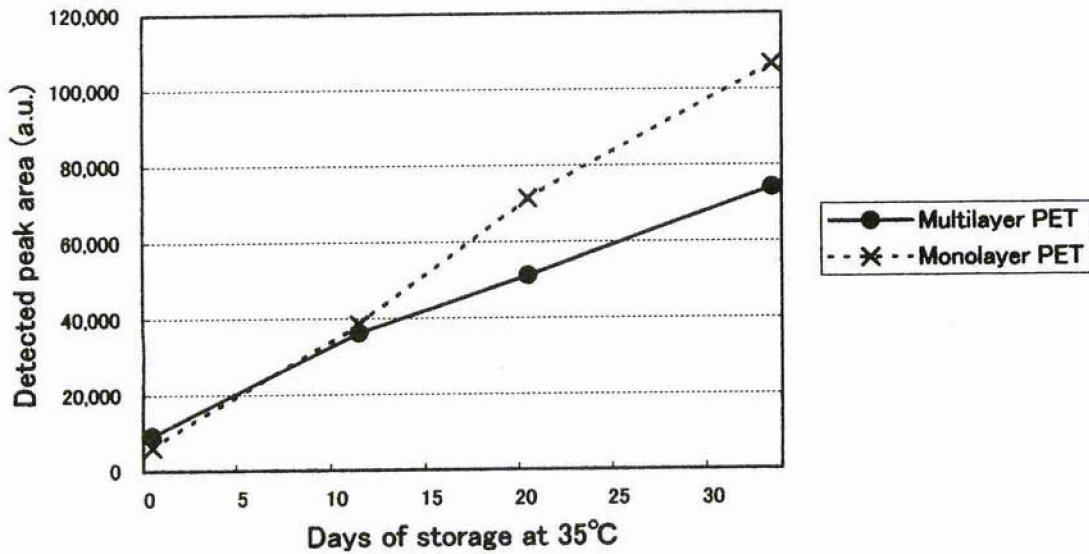


Fig. 4 Change in furfural content of orange juice in PET bottle during storage at 35°C

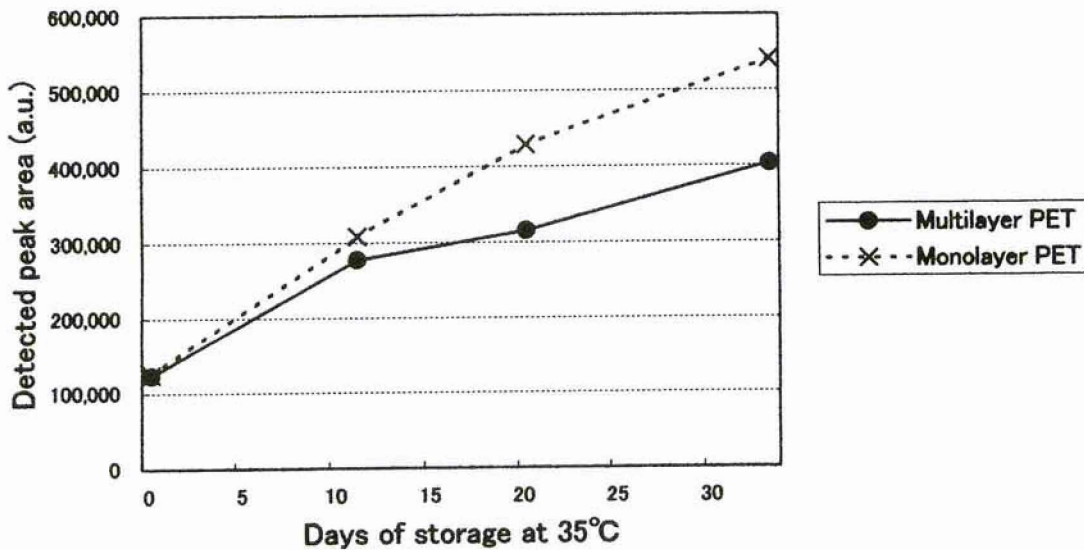


Fig. 5 Change in α -terpineol content of orange juice in PET bottle during storage at 35°C

要 約

宮川早生温州みかんとトロピタオレンジの交配種である‘清見’果汁の保存に及ぼす多層PETボトル（オキシブロック）の効果を調査した。この容器には酸素吸収材を含むバリアー層がある。‘清見’果汁を多層PETボトルと単層PETボトル、およびガラスビンに熱間充填した。これらの容器詰飲料を4℃、25℃、35℃に1ヶ月間保存し、HPLC法でL-アスコルビン酸を、キャピラリーGC-MS法でヘッドスペース揮発性成分の変化を測定した。

多層PETボトル中のアスコルビン酸の残存量は、単層PETボトルよりも高く、ガラスビンと同等であった。

官能パネルは多層PETボトルと単層PETボトル詰果汁の違いを識別できた。35℃保存PETボトル詰果汁中のフルフラールと α -テルピネオールは徐々に増加した。これらの成分は一般にオレンジフレーバーにとって好ましいものではない。しかし、多層PETボトルにおける、これらの成分のレベルは単層PETよりも更に低かった。

酸素吸収材を含む多層PETボトル（オキシブロック）は単層PETボトルと比較して、柑橘果汁の劣化防止に貢献している。

文 献

- 1) 大槻智香, 村山令一, 山口由紀子, 隅谷栄伸: 果汁協会報, No. 532, 27-35 (2002).
- 2) S. Nagy: *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 8-18 (1980).
- 3) H. L. Dinsmore and S. Nagy: *J. Food Sci.*, **37**, 768-770 (1972).
- 4) S. Nagy and V. Randall: *J. Agric. Food Chem.*, **21**, 272-275 (1973).