

## 光がPET容器詰飲料の品質に及ぼす影響

### アントシアニン色素の安定性に及ぼすアスコルビン酸添加効果

後藤 隆子, 奥 正和, 高橋 徹, 森 大蔵\*

## Influence of light on quality of beverages packed in PET bottles

### Effects of ascorbic acid (ASA) on the stability of anthocyanin

Takako Goto, Masakazu Oku, Toru Takahashi, Daizo Mori

The stability of anthocyanin pigments under light was evaluated for several commercial anthocyanin pigments that were contained in beverages packed in PET bottles. Also, the effects on color deterioration of anthocyanin were studied with addition of ascorbic acid. The test beverages, containing anthocyanin from various sources (elderberry, red cabbage, elderberry and grape, purple sweet potato, red radish), were packed in PET bottles and stored under artificial light or darkness at 30°C, or under darkness at 5°C. The red cabbage pigment and purple potato pigment were recognized as stable pigments under light, and were increasingly stable with addition of ascorbic acid. The effects of ascorbic acid varied depending on the light. Ascorbic acid stabilized the anthocyanin pigments under light, but promoted color deterioration under darkness.

**Key words :** light, storage, PET bottle, anthocyanin pigment, color deterioration, ascorbic acid

近年飲料は缶容器に代わってPET容器の割合が増加しており、缶では問題にならなかった光による変色および退色による品質劣化がPET容器詰飲料の保存性を低下させる要因の一つになっている。そのため、PET容器を用いた食品を開発する場合も、光の影響を考慮し、原料や色素および香料などの添加物、加工法などを検討する必要がある。特に色はヒトの視覚を刺激することで購買欲や食欲を高めるとともに、品質や鮮度の評価にも重要な要素である。しかしながら、大部分の色素は加工、調理、殺菌工程での加熱や保存、流通、陳列段階における光や温度によって変色や退色し、品質劣化を引き起こす。光が食品の色に及ぼす影響については各種色素<sup>1) - 5)</sup>、洋酒系飲料<sup>6)</sup>、果汁飲料<sup>7)</sup>、炭酸飲料<sup>8)</sup>など幾つかの報告があるが、試験管レベルの研究が大部分で、実際容器に充填したものは少ない。

本報では、市販されているアントシアニン系色素を用いた飲料の耐光性を調査するとともに、酸化防止剤として食品に添加されるアスコルビン酸が色素の退色に及ぼす影響について実験を行った。

#### 材料および方法

##### 1. 供試市販色素

原料の異なる5種類のアントシアニン系色素、エルダー

ベリー由来エルダーベリー-T60 (ヤエガキ発酵技研株式会社製)、アカキャベツ由来アカキャベツFA (ヤエガキ発酵技研株式会社製)、エルダーベリーおよびアメリカブドウ混合物のブルーベリーカラーBSY (ヤエガキ発酵技研株式会社製)、ムラサキイモ由来ムラサキイモR-K835A (日農化学工業株式会社製)、アカダイコン由来レッドカラーTH-DA (長谷川香料株式会社製)を供試した。

##### 2. 色素添加飲料の製造および保存条件

8% (w/w) グラニュー糖、0.25% (w/w) クエン酸、0.1% (w/w) クエン酸ナトリウム混合液に上記アントシアニン色素0.05% (v/w) を添加し、角形350ml容量の耐熱性単層PETボトルに満注状態で熱時充填 (85°C) した。アスコルビン酸添加区には、0.05% (w/w) L-アスコルビン酸 (太陽エフティ株式会社製) を加えた。

5°C 暗所、30°C (一年中で最も過酷な条件と思われる夏季の保存を想定) 暗所または蛍光灯による人工照明下 (平均照度12,000ルクス連続照射, FL40SSW/57白色灯使用) で各製品を保存した。

##### 3. 測定方法

糖度は屈折糖度計で、pHはpHメーターを用いて測定し

\* : 元 東洋食品工業短期大学教授

た。色調は測色色差計（日本電色工業製Z-1001DP）を用い、ハンター表色系の3刺激値を求め、L, a, bで表した。アントシアニンは吸光分光光度計を用い、520nmにおける吸光度を測定した。アスコルビン酸含量は試料に等量の4%メタリン酸を加え、ろ過後、HPLC（島津製作所製SCL-10A）で分析した。測定条件はカラム:CHEM-COSORB 5-ODS-H, ガードカラム:CHEMCOSORB 5-ODS, カラム温度:40℃, 流量:1 ml/min., 検出波長:242nm, 注入量:5  $\mu$ l, 移動相:0.2%メタリン酸で行った。

## 結果および考察

### 1. 外観変化

保存1週間から4週間の外観変化をFig.1-Aおよび1-Bに示した。保存1週間では、いずれの色素も5℃暗所では製造直後と差がなかった。30℃暗所保存ではブルーベリーカラーBSYを除いて5℃暗所保存とほとんど差がなく、色素の退色は認められなかった。ブルーベリーカラーBSYは5℃暗所保存と比較して若干退色が進んでいた。30℃明所保存では全ての色素で明らかな退色が観察された。特にブルーベリーカラーBSYとレッドカラーTH-DAは光の影響を強く受け、退色が著しかった。それに比べて、アカキャベツFAおよびムラサキモR-K835Aは耐光性が高く、比較的色彩が保持されていた。アスコルビン酸は30℃明所における退色を顕著に抑制した。肉眼によって退色の程度を観察し、退色の程度によって商品性を判定したところ、アスコルビン酸無添加区は、いずれの色素においても著しい退色によって商品性がほとんどなかったのに対し、アカキャベツFAおよびムラサキモR-K835Aのアスコルビン酸添加区は色素の安定性が高く、十分な商品性を保持していた。5℃暗所および30℃暗所保存では、アスコルビン酸添加による差は認められなかった。

保存2週間になると、30℃明所における退色がさらに進み、エルダーベリーT-60、ブルーベリーカラーBSYおよびレッドビートTH-DAはかすかに赤色が認められる程度まで色が薄くなった。アスコルビン酸添加区は無添加区に比べると退色は抑制されていたが、保存1週間で商品性があつたアカキャベツFAおよびムラサキモR-K835Aの商品性もなくなった。5℃暗所および30℃暗所では色素の種類による明確な差が認められず、アスコルビン酸の影響も認められなかった。

保存3週間になると、いずれの色素も30℃明所では色素がほとんど分解され、肉眼で観察した限りブルーベリーカラーBSY、レッドカラーTH-DAは無色透明になった。30℃明所のエルダーベリーT-60はアスコルビン酸添加区および無添加区とも、すでに商品性はなかったが、アスコルビン酸添加区の退色がより早く、保存2週間までの変化と異なった傾向を示した。5℃暗所保存と比較すると、30℃暗所保存はアカキャベツFA、ムラサキモR-K835AおよびレッドカラーTH-DAでやや色が薄くなっており、ブルーベリーカラーBSYやエルダーベリーT-60では明らかな退色が認められた。30℃暗所アスコルビン酸添加区

は無添加区よりやや退色が進んでおり、明所でみられた変化と逆の傾向を示した。

保存4週間になると30℃明所区はアスコルビン酸添加の有無に関係なく透明に近い状態まで色素が消失した。30℃暗所保存の退色も進み、ブルーベリーカラーBSYおよびエルダーベリーT-60のアスコルビン酸添加区は商品性がほとんどなかった。

### 2. 色調変化

Fig.2にエルダーベリーT-60添加飲料の色調変化を示した。5℃暗所保存では、Lおよびa値とも保存中ほとんど変わらず、アスコルビン酸添加による影響はなかった。30℃暗所では、アスコルビン酸の有無にかかわらず保存に伴ってL値は漸増した。a値は反対に減少する傾向が見られ、アスコルビン酸添加区の方が減少は早かった。30℃明所のL値はアスコルビン酸の有無に関係なく、保存1週間から明らかに高くなり、その後も最も高い値を示した。a値は保存1週間で急激に低下し、アスコルビン酸無添加区で3.6、添加区では5.5と、アスコルビン酸添加の方がやや低下が抑制されていた。

Fig.3にアカキャベツFA添加飲料の色調変化を示した。L値は5℃暗所および30℃暗所保存とも保存中ほとんど変わらず、アスコルビン酸添加による影響もなかった。5℃暗所保存のa値は保存に伴う大きな変化がなかったが、30℃暗所では保存に伴ってアスコルビン酸添加区のa値が早く低下する傾向を示した。30℃明所では、保存1週間でL値の上昇およびa値の低下がみられ、特にアスコルビン酸無添加区で著しかった。

Fig.4にブルーベリーカラーBSY添加飲料の色調変化を示した。5℃暗所および30℃暗所保存では、Lおよびa値とも保存中ほとんど変わらず、アスコルビン酸添加による影響はなかった。30℃明所では、保存1週間でa値が激減し、アスコルビン酸無添加区で0.7、添加区では3.0と、今回供試した色素の中で最も変化が急速で大きかった。

Fig.5にムラサキモR-K835A添加飲料の色調変化を示した。5℃暗所保存では保存中ほとんど変化がなかった。30℃暗所保存のL値は保存中も大きな変化がみられなかったが、a値はアスコルビン酸無添加区および添加区とも徐々に低下した。アスコルビン酸添加区の方が無添加区に比べてa値は常に低い値を示していた。30℃明所では、保存1週間でL値の上昇およびa値の低下がみられたが、アスコルビン酸添加区では保存期間を通してa値の低下が抑制されていた。

Fig.6にレッドカラーTH-DA添加飲料の色調変化を示した。他の色素と同様、5℃暗所保存ではLおよびa値に大きな変化はみられなかった。30℃暗所保存のL値はほとんど変化しなかったが、a値は保存に伴って徐々に低下した。30℃明所では、保存に伴うL値の漸増が観察された。a値は保存1週間で激減し、特にアスコルビン酸無添加区の低下が著しかった。

各試験区においてb値の測定も同様に行ったが、保存条件による一定の傾向は得られなかった。

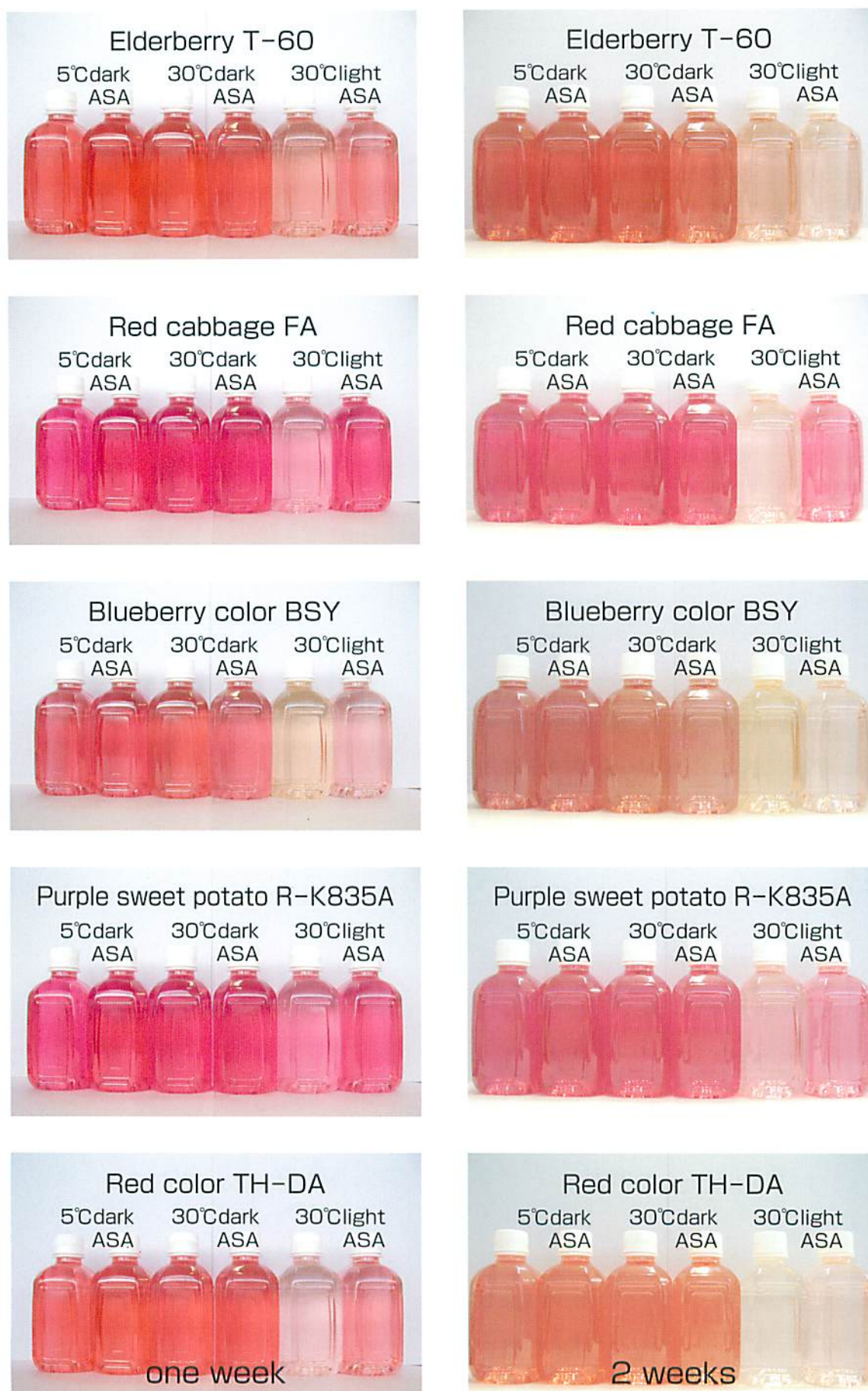


Fig. 1 -A The beverages containing anthocyanin stored at 5°C and 30°C

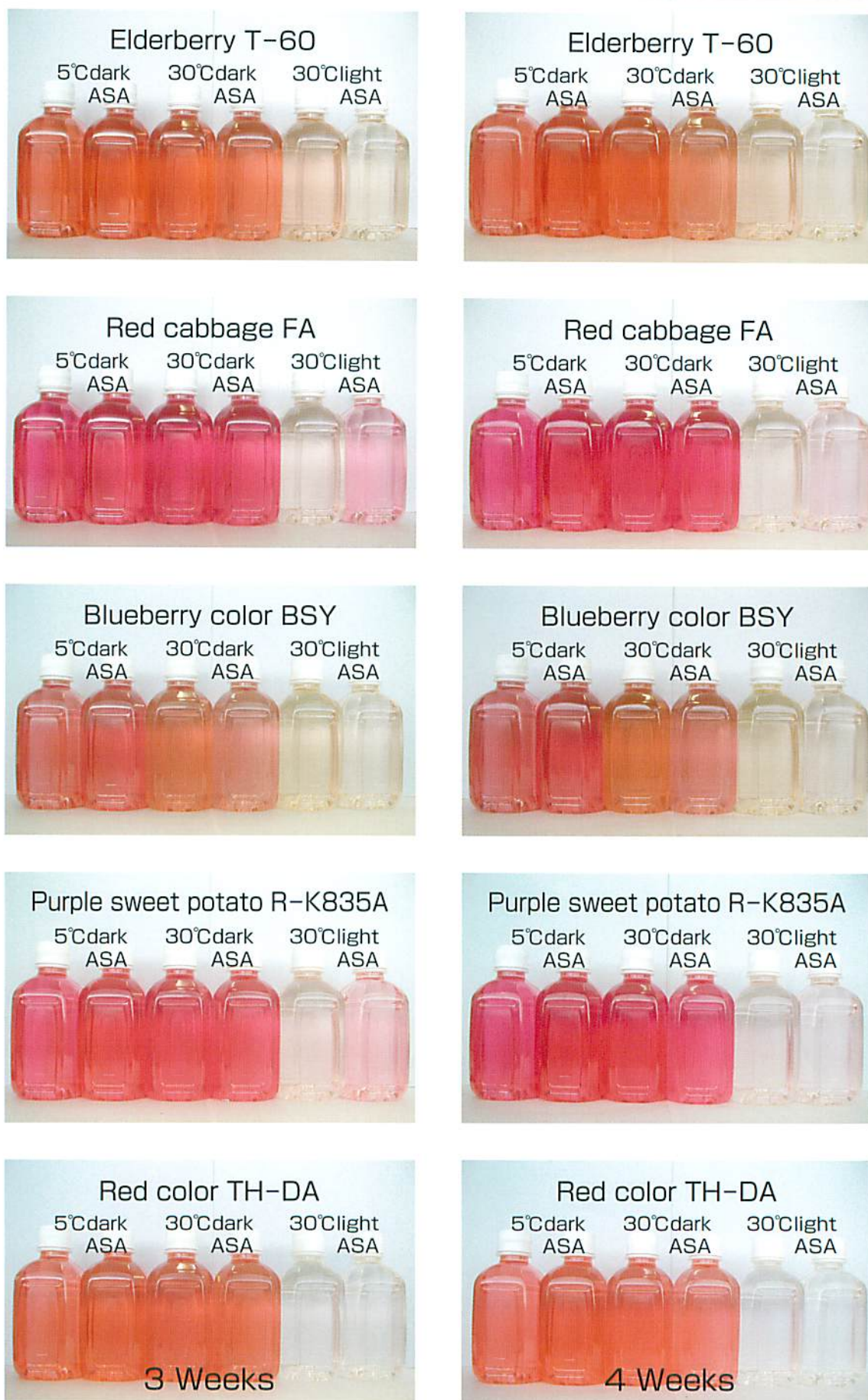


Fig. 1 -B The beverages containing anthocyanin stored at 5°C and 30°C

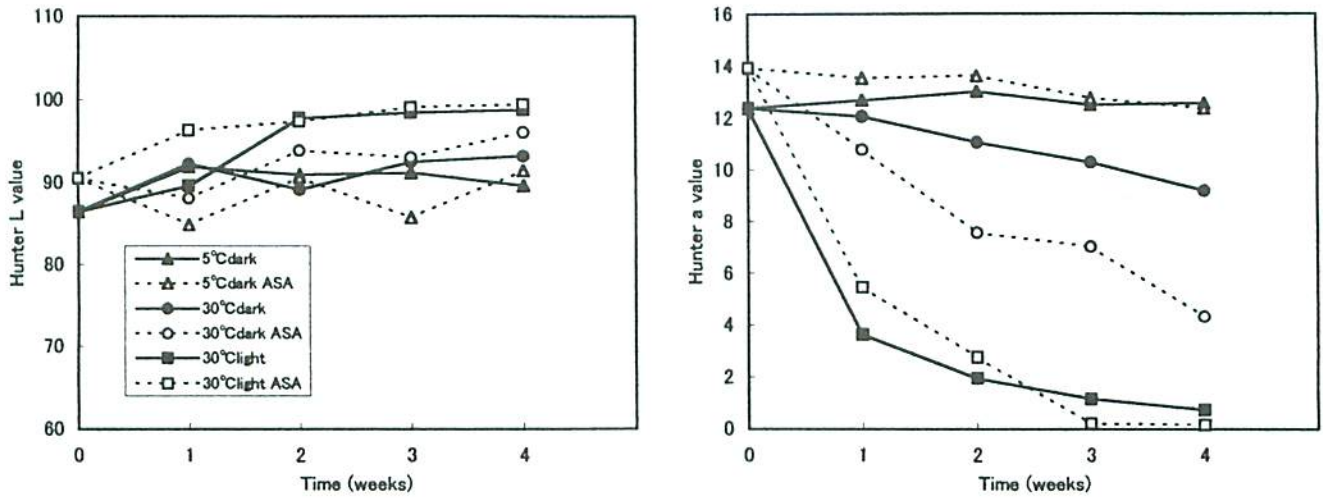


Fig. 2 Change of Hunter L and a value in the beverages containing Elderberry T - 60 during storage

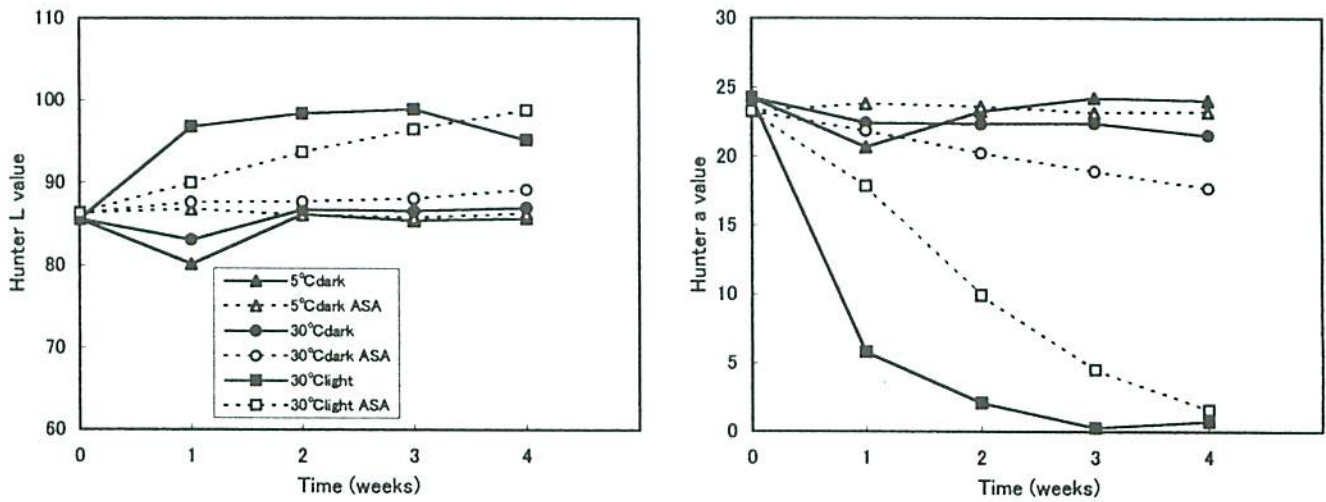


Fig. 3 Change of Hunter L and a value in the beverages containing Red cabbage FA during storage

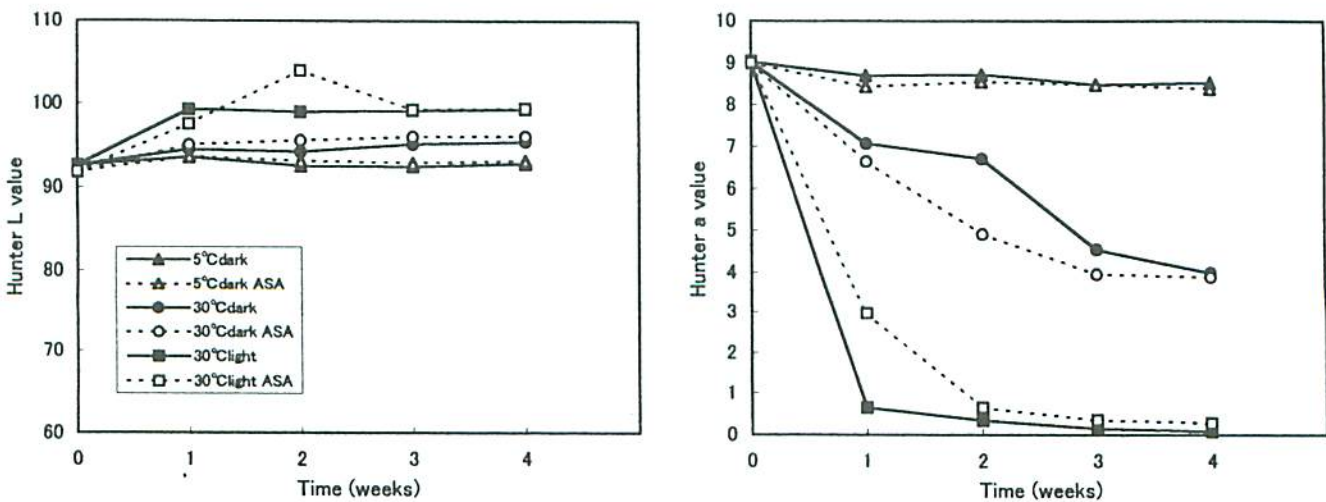


Fig. 4 Change of Hunter L and a value in the beverages containing Blueberry color BSY during storage

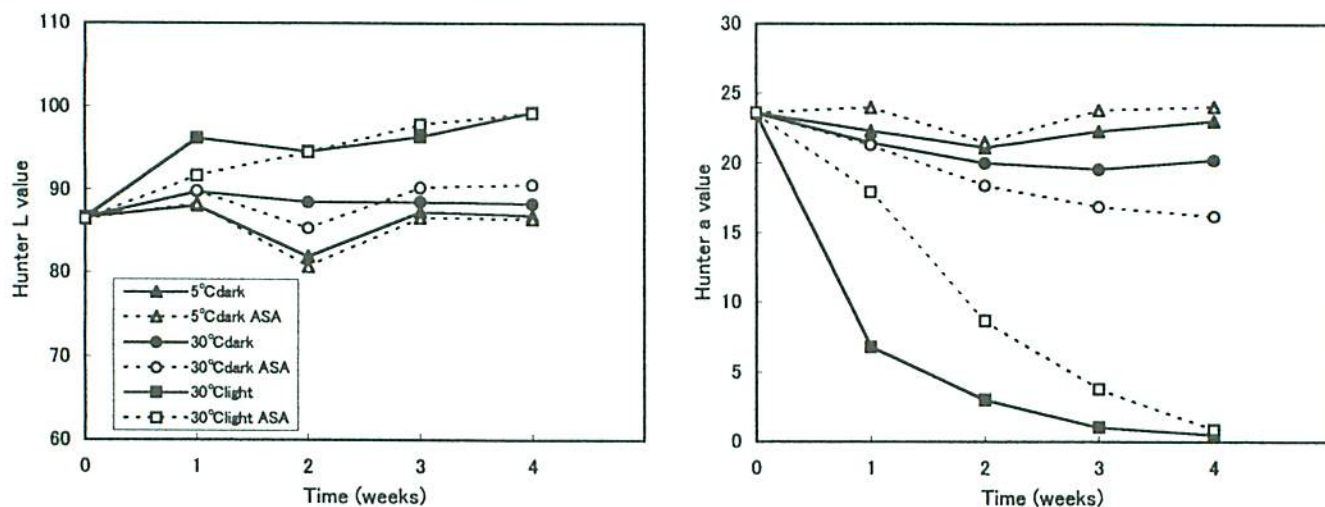


Fig. 5 Change of Hunter L and a value in the beverages containing Purple sweet potato R - K835A during storage

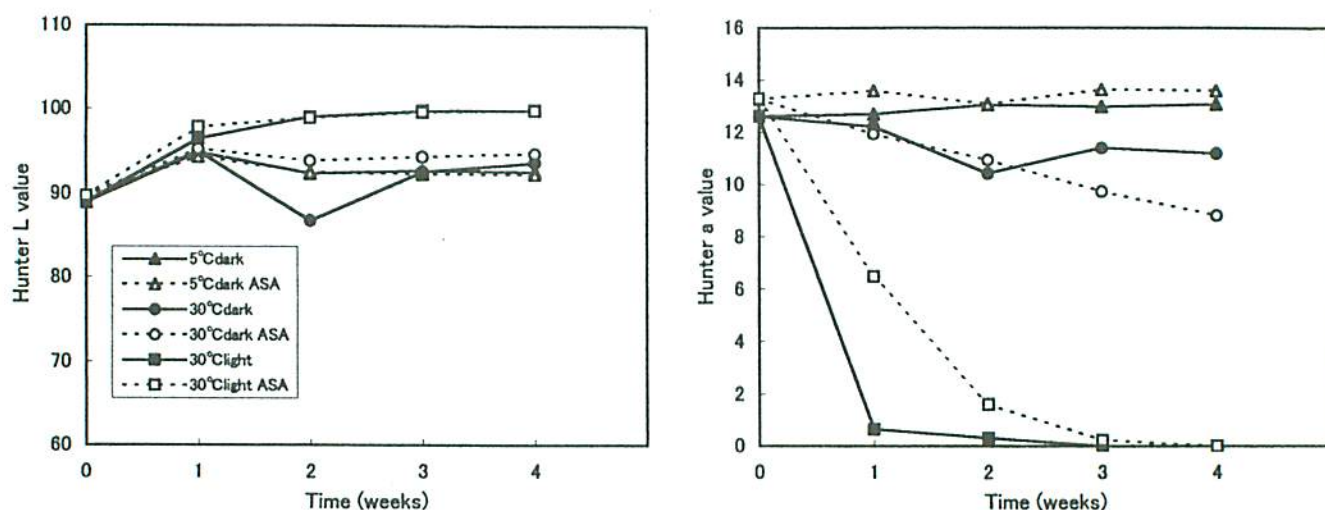


Fig. 6 Change of Hunter L and a value in the beverages containing Red color TH - DA during storage

### 3. アントシアニン色素

520nmにおける吸光度の減少率を、製造当日における吸光度を100として表し、色素残存率とした (Fig. 7). いずれの色素も、5℃暗所保存ではアスコルビン酸の有無に関係なく、製造当日とほとんど変化がなかった。エルダーベリーT-60およびブルーベリーカラーBSYは30℃暗所で保存1週間頃から色素残存率が低下し、保存4週間で商品性がなくなった。これらの色素のアスコルビン酸添加区は特に退色が早く、他の色素もアスコルビン酸によって退色が促進される傾向を示した。アカキャベツFAおよびムラサキイモR-K835Aは、30℃暗所4週間保存でも比較的退色が少なく、色素残存率も高かった。30℃明所保存では、全ての色素で急激な退色が観察され、色素残存率は保存1週間で20%以下に急減したため、商品性がなくなった。しかし、アカキャベツFAおよびムラサキイモR-K835Aでは、アスコルビン酸添加によって色素の退色は顕著に抑制され、保存1週間でも色素残存率は80%近い値を保っていた。

アントシアニン色素に影響を与えると思われるため、pHやBrixについても保存に伴う変化を調べたが、製品のpHは3.3前後で、保存に伴う変化はほとんどなかった。また、Brixは製造直後で7.6から7.9を示し、添加色素の種類や保存条件の違いによる一定の傾向はなかった。このように、アントシアニン色素は光によって容易に退色する色素であり、PET容器など光透過性容器を用いる場合は保存条件に注意するとともに、耐光性の高い原料の選択や原料の耐光性を高める方法を考慮する必要があることが示唆された。今回供試した色素の中では、アカキャベツ色素およびムラサキイモ色素が耐光性の高い色素と認められたが、この結果は七里<sup>1)</sup>、稲葉<sup>2)</sup>、西山<sup>3)</sup> および青木ら<sup>4)</sup>の報告と一致する。アントシアニンの光に対する安定性はアントシアニンの構造により異なっており、アシル化物やグルコシル化物は光に対して安定である。アカキャベツ色素やムラサキイモ色素の主成分はアシル化アントシアニンで、このことが耐光性を高めたと推測される。

一般に、アントシアニン色素はアスコルビン酸によって

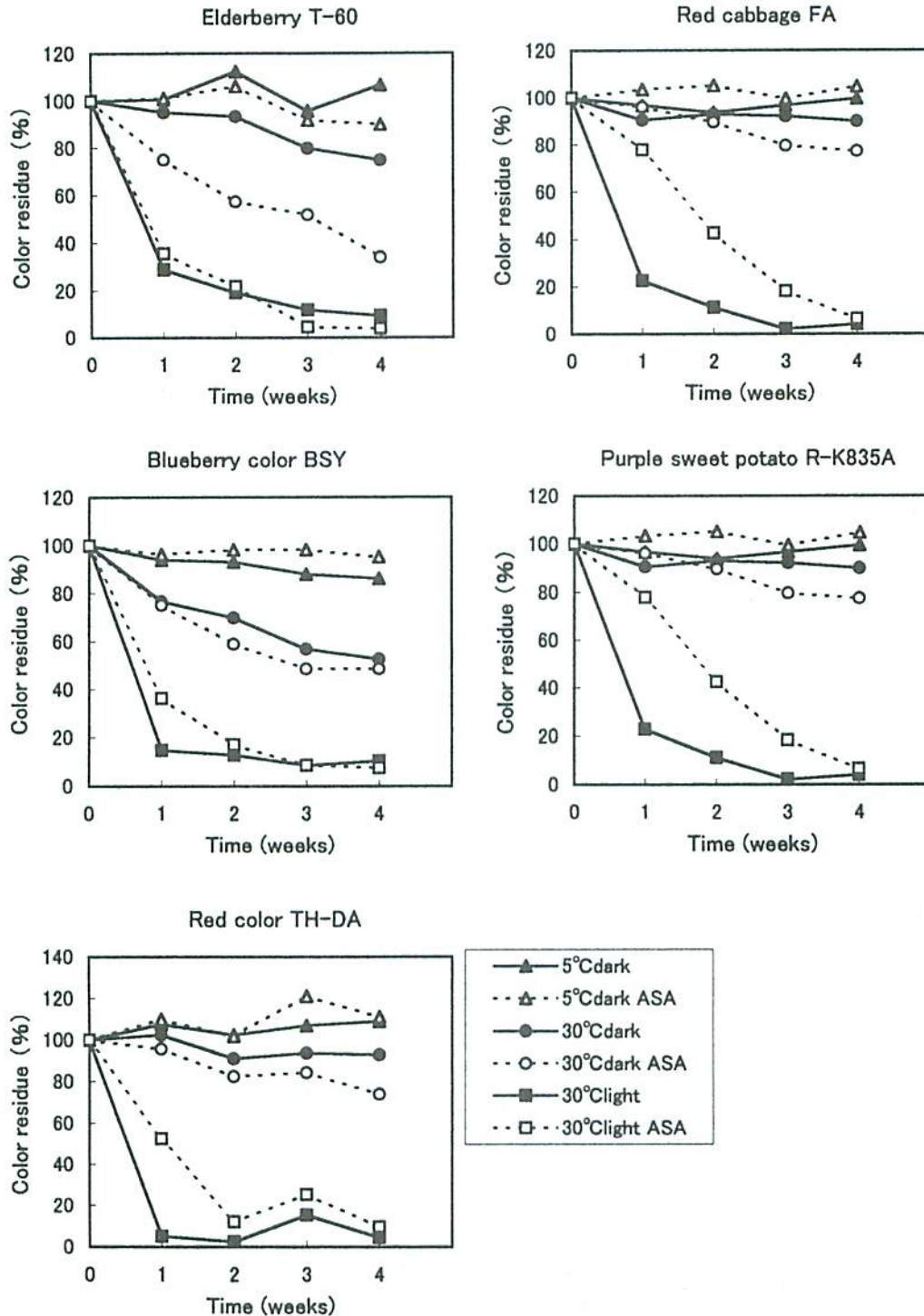


Fig. 7 Color residue of anthocyanin in the beverages during storage

退色が促進される<sup>9)~11)</sup>。本報でも、30℃暗所保存においては、アスコルビン酸がアントシアニン色素の退色を促進した。しかし、30℃明所保存では、全く反対の結果を示し、アスコルビン酸はアントシアニン色素の退色を著しく抑制した。七里<sup>1)</sup>や青木ら<sup>4)</sup>はアスコルビン酸がアントシアニン色素の耐光性を低下させることを示唆して

いるが、キセノンランプを用いた促進試験であるため、実際の容器詰飲料の形態で蛍光灯を用いて行った本報の結果と異なったのかもしれない。アスコルビン酸のこのような作用は光の強さによって影響されることが考えられるが、安定した品質の製品を開発するためにも、さらに詳しく研究する必要がある。

#### 4. アスコルビン酸含量

アスコルビン酸添加区の保存に伴うアスコルビン酸含量を測定し、Fig. 8 に示した。5℃暗所保存ではアスコルビン酸含量に変化はみられなかったが、30℃暗所および30℃明所保存ではアスコルビン酸含量が漸減した。30℃

明所の減少が最も大きかったが、アスコルビン酸残存率は保存4週間でも80%程度であった。色素の顕著な変化に比べてアスコルビン酸含量の変化が少なく、相関が明らかではないが、アスコルビン酸に由来する生成物が、微量で色素に影響を与えている可能性が示唆された。

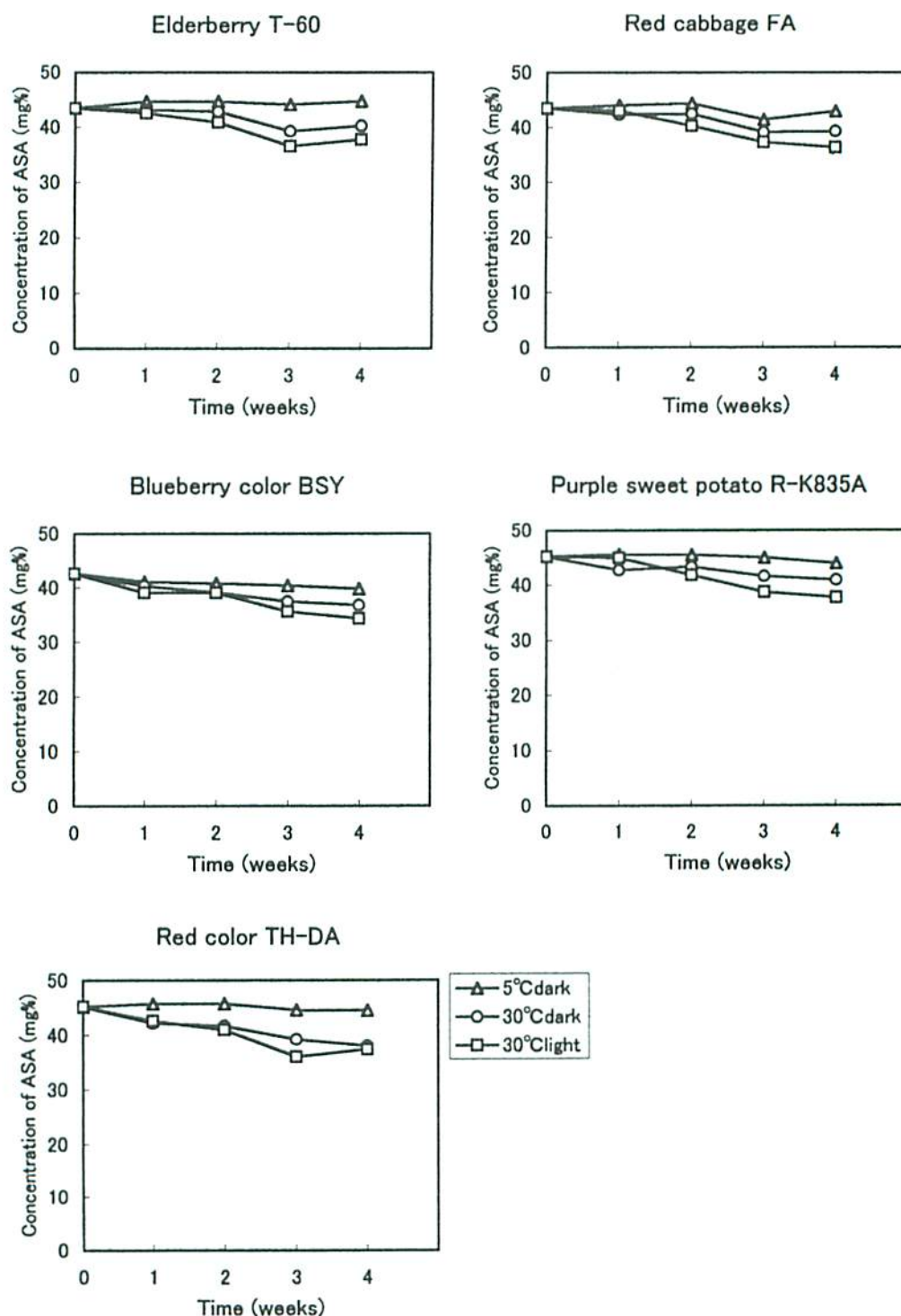


Fig. 8 Changes of concentration of ascorbic acid in the beverages containing anthocyanin during storage

## 要 約

PET容器詰飲料の光による品質劣化を防止し、品質の高い容器詰食品の開発を行うため、数種アントシアニン系色素の耐光性を調査するとともに、色素の退色にアスコルビン酸が及ぼす影響について研究を行った。

原料の異なる市販色素5種類を用いてPET容器詰飲料を製造し、5℃暗所、30℃暗所または30℃明所（平均照度12,000ルクス）に保存して品質の変化を調査した。耐光性は色素の種類によって大きく異なった。供試した色素の中では、アカキャベツ色素およびムラサキイモ色素が耐光性の高い色素と認められ、アスコルビン酸を添加することでさらに耐光性が増すものと考えられた。しかし、アスコルビン酸のこの効果は、光条件の違いによって全く逆に作用し、暗所では退色を促進した。

## 文 献

- 1) 七里健一：月刊フードケミカル, 12, 19-23 (1996)
- 2) 稲葉 治：月刊フードケミカル, 14, 35-39 (1998)
- 3) 西山浩司：月刊フードケミカル, 14, 19-25 (1998)
- 4) 青木宏光, 西山浩司：食品と科学, 43, 86-92 (2001)
- 5) 稲葉 治：月刊フードケミカル, 17, 27-31 (2001)
- 6) 遠藤泰志：食品の光劣化防止技術, 津志田藤治郎, 寺尾純二, 平田孝 編, サイエンスフォーラム, 37-44 (2001)
- 7) 宮村茜, 宮森清勝, 沼田邦夫：東京都立食品技術センター研究報告, 4, 20-24 (1995)
- 8) Palamidis, N. and Markakis, P. : *J. Food Science*, 40, 1047-1049 (1975)
- 9) 中林敏郎：日本食品工業学会誌, 11, 469-478 (1964)
- 10) Poei-langston, M.S. and Wrolstad, R. E. : *J. Food Science*, 46, 1218-1222 (1981)
- 11) Martí, N., Pérez-Vicente, A. and García-Viguera, C. : *J. Sci. Food Agric.*, 82, 217-221 (2001)