

# PETボトル詰柑橘果汁の光劣化異臭

奈賀 俊人\*, 隅谷 栄伸\*

## Light-Induced Off-flavor of Citrus Juice Packed in PET Bottles

Toshihito Naka\* and Hidenobu Sumitani\*

Certain citrus juices have been found to develop off-flavor during storage in polyethylene terephthalate (PET) bottles under the daylight or the fluorescent light exposure.

The light-induced off-flavors of citrus juice were studied using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry. As terpenoid was oxidized by fluorescent light exposure, the featured citrus scent was disappeared, and various odor-active aliphatic carbonyl compounds which smell metallic or oily were observed. The major compound contributing to the light-induced off-flavor was identified as 1-octen-3-one. The light-induced off-flavor was rapidly developed by the fluorescent light irradiation 1 day. Under the fluorescent light irradiation test using commercial citrus juice products, the generation of aliphatic carbonyl compounds was observed in sudachi juice, but not in lemon juice.

Antioxidation techniques such as the addition of vitamin C and the use of oxygen barrier bottles are effective for control of the off-flavor development.

**Key words** : citrus juice, light, off-flavor, PET bottles, aliphatic carbonyl compounds

日本国内において、PETボトル販売が1996年以降大きく増加しており、他の容器からPETボトルへ代替が進んでいる。容器リサイクル法（容器包装に係る分別収集および再商品化の促進等に関する法律）が制定され、業界では500 mL容量以下の小型PETボトル販売を自主的に規制していたが、1996年に自主規制を撤廃した。現在小型PETボトルはその利便性が消費者に受け入れられたことが背景にあり急速に普及している。しかし透明容器を用いた飲料では、光劣化による異臭例が報告されている。食品から金属様臭が生成する例として乳製品で報告が見られるほか、リンゴおよびグレープフルーツ果汁飲料などでの報告がなされている<sup>(1-5)</sup>。一部のPETボトル詰柑橘果汁飲料において、日光または蛍光灯照射で金属様臭または油の酸化臭と表現できる異臭が生成する事例があった。柑橘類の光劣化異臭事例としてはシトラールやテルペン類の酸化劣化臭がよく知られているが<sup>(6-13)</sup>、香調は本異臭と異なる。柑橘飲料から金属様臭が生成する事例は生成機構に未解明な部分が多いため、その解明を試みて得られた結果を報告する。

### 実験方法

#### 1. 試料・試薬

有機溶剤、香料標品およびその他の試薬は、和光純薬工業株式会社製あるいは東京化成工業株式会社製を用いた。

試料として用いた飲料は市販品を購入後冷蔵保存し、使用前に室温に戻して用いた。超純水は超純水製造システム (Milli-Q gradient A-10, Millipore corp. 製) を用いて製造した。

#### 2. 揮発性成分の分析

##### i) 溶剤抽出分析

試料100 mLに内標準物質としてシクロヘキサノール50 µgを添加後、ジクロロメタン50 mLを加えて15分間振とうし、10℃冷却下6,000 gで10分間遠心分離を行って液相を分離し、有機相を回収した。水相に再度ジクロロメタン50 mLを加えて操作を繰り返し、有機相は合わせて無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。グデルナダニッシュの濃縮管を用いて抽出液を100 µLに濃縮し、1 µLをGC-MS (Agilent 6890-Agilent 5972N, Agilent Technologies Inc. 製) で分析した。カラムはJ&W DB-Wax (60 m×0.25 mm i. d., 膜厚0.25 µm, Agilent Technologies Inc. 製)、キャリアガスはヘリウム (毎分1.0 mL)。注入口温度は260℃、オープン昇温条件は初期温度40℃で5分間保持、毎分5℃で220℃まで昇温、5分間保持した。MSの測定条件はイオン化電圧70 eV (EI)、トランスファライン温度250℃、走査範囲 $m/z$  =33-400とした。同定は標準物質とのGCにおける相対保持指標 (RI) および質量スペクトルの比較により行った。成分濃度は添加した内標準物質

\* : 東洋食品研究所 食品科学研究室

のピーク面積値と各成分のピーク面積値の相対強度比を1として概算した。

## ii) ヘッドスペースガス分析と匂い嗅ぎ分析

揮発性成分のヘッドスペースガス分析には大容量静的ヘッドスペースガス分析法 (Large Volume Static Head Space法, LVSHS法) により行った。ヘッドスペースガス捕集瓶内に試料を封入して25℃に空調された室内にて15分間気液平衡時間を設け、ヘッドスペースガス100 mLをガス自動濃縮装置で冷却捕集し、匂い嗅ぎ装置を装備したGC-MSで揮発性成分を分析した。ガス自動濃縮装置はEntech 7100A (Entech Instruments Inc. 製)、匂い嗅ぎ装置はODP-2 (Gerstel Inc. 製)、GCにAgilent 6890およびMSにAgilent 5973 (共にAgilent Technologies Inc. 製) を使用した。自動濃縮装置のガス捕集モードはマイクロスケールパーミアンドトラップ (MPT) モードとした。カラムはJ&W DB-Wax (60 m×0.25 mm i. d., 膜厚0.25 μm, Agilent Technologies Inc. 製)、キャリアガスはヘリウム (毎分2.1 mL)。注入口温度は220℃、オープン昇温条件は初期温度40℃で4分間保持、毎分5℃で140℃まで昇温、続いて毎分15℃で220℃まで昇温、5分間保持した。MSの測定条件はイオン化電圧70 eV (EI)、トランスフェライン温度150℃、イオン源温度230℃、走査範囲 $m/z$  = 29-350に設定した。カラム出口でMSおよび匂い嗅ぎ装置に1:1の比率でスプリットした。同定は標準物質とのGCにおける相対保持指標 (RI) および質量スペクトルの比較により行った。

## 3. 光劣化異臭再現試験

試料として製造後室温暗所に保存していた、問題となった柑橘果汁飲料 (350 mL丸型単層高耐熱 PETボトル詰) を使用した。25℃の室温下で白色蛍光灯 (FL40SSW/37-B, 株式会社日立製作所製) を3,000ルクスの照度 (約0.96 mW/cm<sup>2</sup>の放射照度) で、直立させたボトル側面より1日および1週間照射し、それを明所試料とした。一方、比較対照として同室内でカートンボックス詰めにして光を遮断し、それを暗所試料とした。PETボトルは350 nm以上の波長の光は70%以上の透過率を有するが、317 nm以下の波長の光は1%以下の透過率のものであり、蛍光灯は主に350~700 nmの波長の光を発するものであった。なお、照度はデジタル照度計TMS-870H (タスコジャパン株式会社製) で測定し、蛍光灯の放射照度は太陽分光放射計SS-01 (株式会社マキ製作所製) で測定した。光透過率はUVスペクトロフォトメーターUV-1800 (株式会社島津製作所製) で200-1100 nmの波長の透過率を測定した。

光照射を行った飲料と同期間暗所にて保存した飲料を各々溶剤抽出法およびヘッドスペースガス分析法により分析を行った。

## 4. 市販柑橘飲料の光照射試験

以下の市販柑橘飲料3点に光照射を行った。

- A. 190 g金属缶詰10%スタチ果汁飲料
- B. 500 mL PETボトル詰3%レモン果汁飲料
- C. 着色ビン詰100%レモン果汁

A~Cの各飲料を55 mL容のネジ口試験管 (24口径, 平均外径23.0 mm, 平均肉厚1.5 mm, 平均フタ下高さ13.5 mm, イワキ株式会社製) に40 mLを充填・密封し、85℃の湯浴中で20分間加熱殺菌した後、試験管立てに直立させた状態で試験管側面より25℃の室温下6,000ルクスの照度 (約1.83 mW/cm<sup>2</sup>の放射照度) で白色蛍光灯を3日間照射した。光照射した試料および同期間室温暗所で保存した試料を溶剤抽出法によりGC-MS分析を行った。なお、このネジ口試験管は300 nm以上の波長の光は80%以上の透過率を有するが、270 nm以下の波長の光は1%以下の透過率のものであった。

## 5. 光劣化異臭対策と効果

問題となった製品の原料果汁 (搾汁後冷凍保存品) を入手し、クエン酸によりpH 3.00に調整した果汁10%飲料を調製した。インドフェノール滴定法<sup>(14)</sup> で原料果汁のビタミンCを測定したが、検出されなかった。容器には共にホットパック用500 mL角型単層高耐熱PETボトル (胴部平均肉厚0.380 mm, 酸素透過度0.043 mL/bottle/day) および同形状の500 mL角型酸素バリア性積層PETボトル (胴部平均肉厚0.359 mm, 酸素透過度0.001 mL/bottle/day) の2種類を用い、あらかじめビタミンCを秤量して入れておいた各ボトル内に果汁10%飲料を85~90℃で熱間充填する方法により、3種類のビタミンC濃度試料 (0, 40, 200 mg%) を調製した。各々のボトル詰試料に対して3,000ルクス (放射照度約0.96 mW/cm<sup>2</sup>の可視光) で2週間の白色蛍光灯照射試験を行った。光照射した試料を溶剤抽出法により揮発性成分のGC-MS分析を行った。なお、単層PETボトルは350 nm以上の波長の光は70%以上の透過率を有するが、317 nm以下の波長の光は1%以下の透過率のものであり、酸素バリア性ボトルは398 nm以上の波長の光は70%以上の透過率を有するが、317 nm以下の波長の光は1%以下の透過率のものであった。

## 実験結果および考察

### 1. 光劣化異臭再現試験

光照射により試料とした柑橘飲料は金属様臭を呈し、光劣化異臭を再現することができた。溶剤抽出法によるGC-MS分析結果より、暗所品と比較して明所試料ではテルペン類が減少し、酸化テルペン類と脂肪族カルボニル化合物が増加した。明所試料の主要な脂肪族カルボニル化合物とテルペン類の成分濃度について1週間の変化を図1に示した。光照射1日で急激に脂肪族カルボニル化合物が生成し、柑橘特有のテルペン類が減少することが確認された。またテルペン類の酸化成分として知られる $p$ -シメンやペリラルデヒドなど<sup>(15)</sup> 酸化テルペン類が増加した。

光照射により生成した脂肪族カルボニル化合物に関して、溶剤抽出分析の結果とヘッドスペースガスの匂い嗅ぎ分析結果を合わせて、明所試料で特徴的な成分名を以下に列挙した。

## i) 匂い嗅ぎ分析により検出された成分

n-ヘキサナール, 1-オクテン-3-オン, (E)-2-ヘプテナール, (E)-2-オクテナール,

## ii) 匂い嗅ぎ分析では検出されなかったがMS検出された成分

2-プロペナール, n-ブタナール, 2-メチル-2-プロペナール, 3-ブテン-2-オン, n-ペンタナール, 1-ペンテン-3-オン, n-ヘプタナール, 6-メチル-5-ヘプテン-2-オン, (E)-2-デセナール, (E,E)-2,4-デカジエナール,

このように匂い嗅ぎ分析により検出された成分は脂肪酸カルボニル化合物であり, 異臭の香調もこれらと一致した。さらに, 検出された1-オクテン-3-オンは水中閾値が0.005 ppb<sup>(16)</sup>と非常に低く, 匂い嗅ぎ測定において金属様臭を有することから, 異臭を特徴付けている成分と考えられる。テルペン類にも光照射により変化が見られたが金属様臭または油の酸化臭という香調に寄与していると考えられる成分は見当たらなかった。これらのことより, テルペン類の酸化により柑橘種特有の香りが失われると共に, 脂肪酸カルボニル化合物の増加による油臭い香調が付与されたものと考えられる。

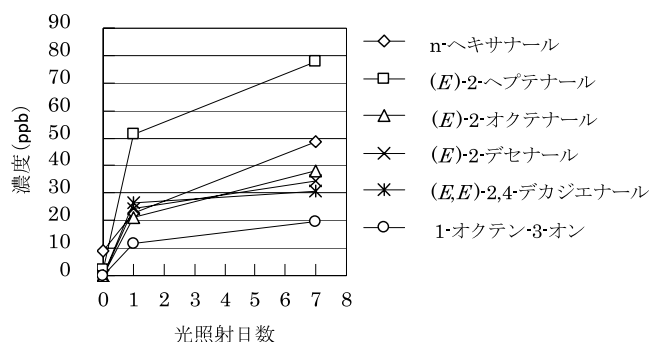
脂肪酸カルボニル化合物はテルペン類の酸化成分ではなく脂質の酸化劣化成分として知られる<sup>(16-18)</sup>。そのため, 果汁飲料中に存在する脂質成分が異臭成分の原因物質ではないかと推測される。また, これまでの報告では異臭を感知できるのに4,000ルクスの照度で1週間程度の照射が必要であり<sup>(5)</sup>, 本試料では3,000ルクスの光照射1日で明らかに感知でき, 分析結果からも1日の光照射により急激な変化が見られることから何らかの劣化促進因子の関与などが推察される。

## 2. 市販柑橘飲料の光照射試験

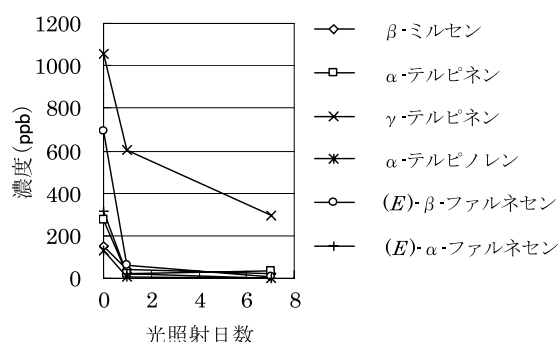
3種の市販柑橘果汁飲料A~Cの各明所試料を溶剤抽出法により揮発性成分の分析を行った結果から, 一部の脂肪酸カルボニル化合物とテルペン類の挙動を図2に示した。製品Aのスタチ果汁飲料においては始めに問題となった飲料と同様の劣化傾向を示し, 光照射により官能的にも油の酸化臭を呈するとともに脂肪酸カルボニル化合物が増加し, テルペン類の酸化による減少が確認された。一方製品BおよびCのレモン飲料は, 光照射により香気を変質したものの油の酸化臭とは異なる臭いであり, テルペン類の酸化による減少は確認されたが脂肪酸カルボニル化合物は生成しなかった。異臭成分の原因物質として推測される脂質成分はレモン果汁にもスタチ果汁同様含まれるが, レモン果汁では脂肪酸カルボニル化合物を生成しなかった。その理由として始めに問題となった製品とスタチ果汁飲料中には共通の劣化促進因子が関与しているものと推察される。

## 3. 光劣化異臭対策と効果

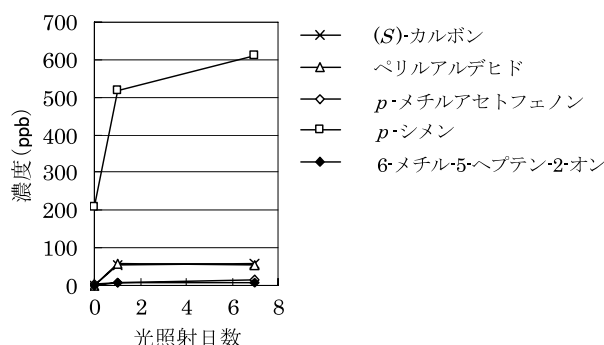
異臭を特徴付けている脂肪酸カルボニル化合物から不飽和ケトンとして1-オクテン-3-オン, また不飽和アルデヒドとして(E)-2-ヘプテナールの2成分を指標成分として図3(a)に挙動を示した。また, テルペン類の酸化劣化指



(a) 脂肪酸カルボニル化合物の増加



(b) テルペン類の減少



(c) 酸化テルペン類の増加

図1 1週間光照射試験の揮発性成分濃度変化

標として, d-リモネンの濃度を図3(b)に示した。

抗酸化剤であるビタミンCの添加量に応じて, 異臭成分である脂肪酸カルボニル化合物の生成およびd-リモネンの酸化による減少を抑制できた。なお, 他の成分についても劣化を同様に抑制できた。更に酸素バリア性ボトルの使用は単層PETボトルに比べて劣化防止効果が見られた。このことから, 柑橘飲料の光劣化異臭を抑制するためには, 酸化対策が有効であると認められた。ビタミンC200 mg%を加えた試料は単層PETボトルでも異臭生成を抑制できたが, 過剰量のビタミンCは風味や色調などに影響する。酸素バリア性ボトルを使用し, ビタミンCの適当な添加量(今回の試験では40 mg%)を選択することによって, 高品質な柑橘果汁飲料を提供でき, かつ光劣化異臭の生成を抑制できることが分かった。



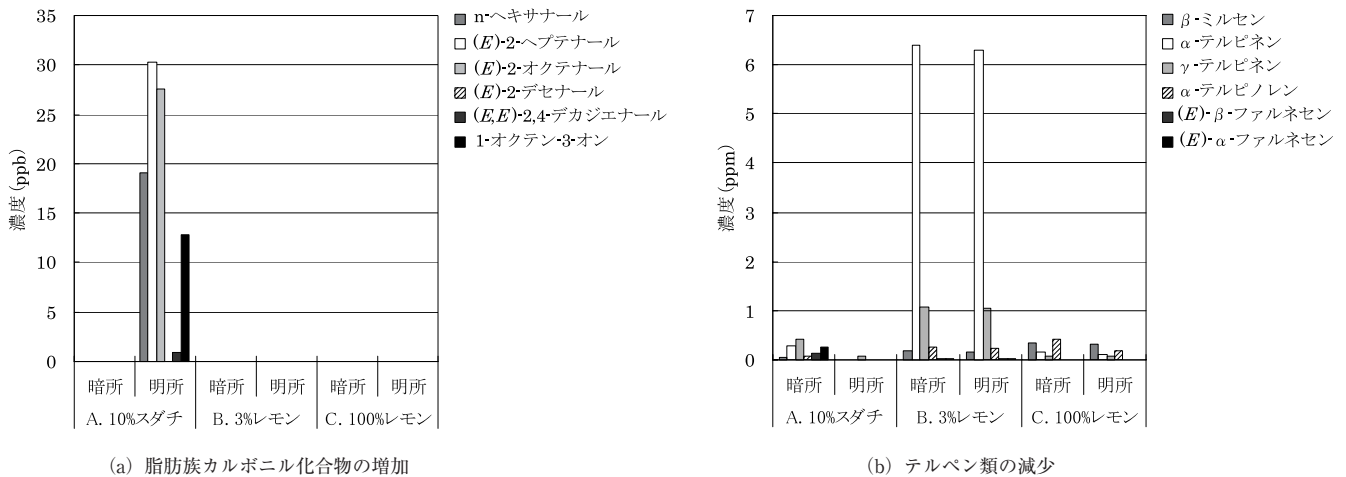


図2 市販柑橘飲料の光照射試験結果

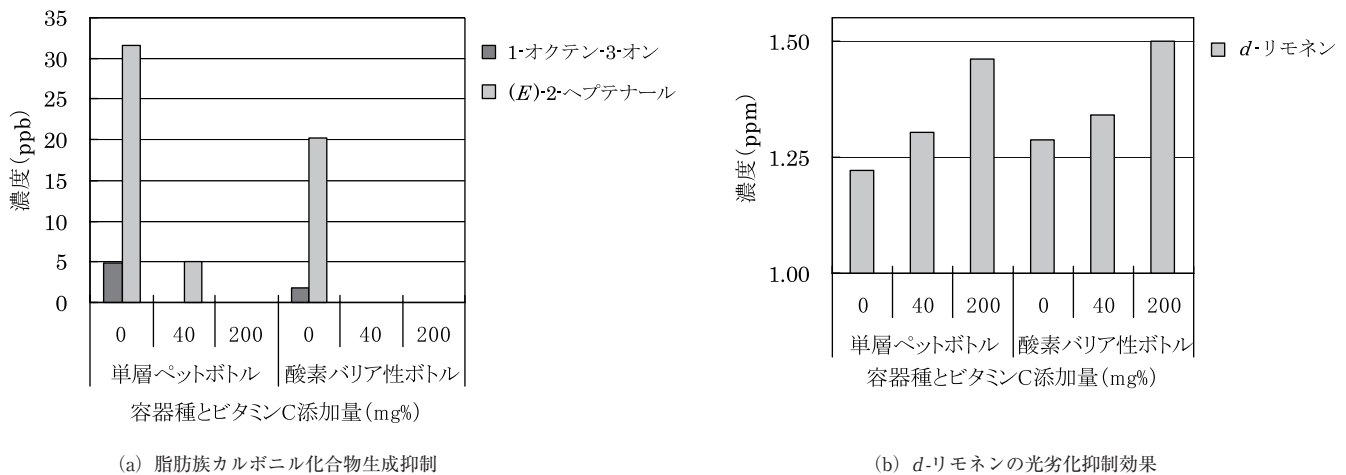


図3 酸素バリア性ボトルとビタミンC添加による光劣化抑制効果

## 要約

ある種のPETボトル詰柑橘果汁飲料において金属様臭または油の酸化臭と表現できる異臭事例が生じた。GC-MSにより揮発性成分分析を行ったところ、テルペン類が減少し柑橘特有の香気が減少すると共に、脂肪酸カルボニル化合物が生成して油臭い異臭が付与されたと考えられた。特に1-オクテン-3-オンは香調が異臭と類似しており水中閾値も非常に低いことから、異臭への寄与が最も高いと考えられた。異臭成分である脂肪酸カルボニル化合物は脂質の酸化劣化成分として知られる成分であるため、果汁飲料中に含まれる脂質が原因となっていることが推測される。また本異臭は光照射1日で製品価値が失われる程急速な光劣化異臭が生じることがわかり、何らかの劣化促進因子の関与が推測される。3種の市販製品をリパックして光照射したところ、スダチ果汁飲料において同様な異臭を生じたが、レモン果汁2種では認められなかった。スダチ果汁と始めに異臭が生じた製品とは共通の劣化促進因子関与が推察され、現在検討中である。光劣化異臭の対策として

ビタミンCの添加および酸素バリア性ボトルの使用効果について検証を行った。その結果酸化対策が有効であると認められ、酸素バリア性ボトルを併用することで適当量のビタミンCで光劣化異臭の生成が抑制し、かつ高品質な柑橘果汁飲料を提供できることが分かった。

## 文献

- 1) Kim, G.Y., Lee, J.H., and Min, D.B., Study of Light-Induced Volatile Compounds in Goat's Milk Cheese. *J. Agric. Food Chem.* 51, 1405-1409 (2003).
- 2) Chapman, K.W., Whited, L.J., and Boor, K.J., Sensory Threshold of Light-Oxidized Flavor Defects in Milk. *J. Food Sci.* 67(7), 2770-2773 (2002).
- 3) Shiota, M., Takahashi, N., Konishi, H., Yoshioka, T., Impact of Oxidized Off-flavor of Ice Cream Prepared from Milk Fat. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 81(5), 455-460 (2004).
- 4) Hashizume, M., Gordon, M.H., and Mottram, D.S.

- Light-Induced Off-flavor Development in Cloudy Apple Juice. *J. Agric. Food Chem.* **55**, 9177-9182 (2007).
- 5) 梅川知洋, 蛍光灯暴露下におけるグレープフルーツ果汁飲料の金属様異臭の物質特定および前駆物質の推定, ソフト・ドリンク技術資料, **3**, 257-262 (2000).
- 6) Pfannhauser, W., Rauscher, H. and Thaller, A., Untersuchungen über Veränderungen von Orangenlimonaden-Aromastoffen während der Lagerung. *Dtsch. Lebensm. Rundsch.* **83**, 307-314 (1987).
- 7) Iwanami, Y., Tateba, H., Kodama, N., and Kishino, K., Changes of Lemon Flavor Components in an Aqueous Solution during UV Irradiation. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 463-466 (1997).
- 8) Masuda, H., Ueno, T., Muranishi, S., Irisawa, S., Ho, C-T., Inhibition of Citral Deterioration. *ACS Symposium Series*, **807**, 176-187 (2002).
- 9) Kimura, K., Iwata, I., Relationship between acidcatalyzed cyclization of citral and deterioration of lemon flavor. *Agric. Biol. Chem.* **46**(5), 1387-1389 (1982).
- 10) Kimura, K., Nishimura, H., Iwata, I., Mizutani, J., Deterioration mechanism of lemon flavor. 2. Formation mechanism of off-odor substances arising from citral. *J. Agric. Food Chem.* **31**(4), 801-804 (1983).
- 11) Clark, Jr. B. C. and Chamblee, T. S., Acid-catalyzed reaction of citrus oils and other terpene-containing flavors, "Off-flavor in foods and beverages" Edited by Charalambous, G., (Elsevier, Amsterdam, Netherlands) pp. 229-285 (1992).
- 12) 薄木理一郎, 食品成分の光劣化メカニズム, 「食品の光劣化防止技術」, 第1版, 津志田藤二郎, 寺尾純二, 平田孝編, (Science Forum, 東京), pp. 29-35 (2001).
- 13) 熊沢賢二, 和田善行, 増田秀樹, カンキツ果汁の香氣成分と加熱による香氣変化, 食科工, **54**(6), 266-273 (2007).
- 14) 草野幸子, ビタミンの定量, 「食品化学実験ノート」, 第2刷 (建帛社, 東京) (1984).
- 15) 田島眞, 穀類・果実・香辛料, 「食品の光劣化防止技術」, 第1版, 津志田藤二郎, 寺尾純二, 平田孝編, (Science Forum, 東京), pp. 93-97 (2001).
- 16) Ron G. Buttery, Importance of Lipid Derived Volatiles to Vegetable and Fruit Flavor, "Flavor chemistry of lipid foods", Edited by Min, D.B., Smouse, T.H. (American Oil Chemists' Society, Illinois) pp. 156-165 (1989).
- 17) Lin, J. and Blank, I. , Odorants Generated by Thermally Induced Degradation of Phospholipids. *J. Agric. Food Chem.* **51**, 4364-4369 (2003).
- 18) 飯田悟, 一ノ瀬昇, 五味哲夫, 染矢慶太, 平野幸治, 小倉実治, 山崎定彦, 櫻井和俊, 体臭発生機構の解析とその対処 (1) - 腋臭に關与する鉄の影響と抗酸化剤の防臭効果 -, 日本化粧品技術者会誌, **37**(3), 195-201 (2003).