

スダチ果汁の品質保持技術(1)

| | |
|-------|---------------------------|
| 誌名 | 研究報告 |
| ISSN | 03889181 |
| 著者 | 林, 捷夫 大村, 芳正 武知, 博憲 |
| 巻/号 | 37号 |
| 掲載ページ | p. 13-21 |
| 発行年月 | 1989年 |

スダチ果汁の品質保持技術

(第1報) 包装フィルムへの香気成分の収着

林 捷夫・大村 芳正・武知 博憲

Technic of Quality Control for Sudachi (*Citrus Sudachi Hort. ex SHIRAI*) Juice

(Part 1) Sorption of Aroma Compounds by Plastic Films for Food Packaging

Katuo HAYASHI, Yosimasa OHMURA and Hironori TAKECHI

現在、いろいろな加工食品に適合した機能性包装フィルムが開発され、食品に利用されている。食品は包装フィルムに袋詰すると酸素、光等によって短期間で色、味、香りが変わり、風味を損なう場合がある。袋詰食品の品質評価の一つである香気については、フィルムのガスバリアー性の面から香気成分の逸散性、酸素透過による酸化分解および包装フィルムの異臭成分移行等の面から研究が進められ数多くの報告がみられる。¹⁾

今回対象としたスダチは香りを生命とする果実であり、青果として和風料理に直接利用する。果汁はびん詰のほか包装フィルムで袋詰して市販し、果実酢として利用されている。その香気はd-リモネンを主成分とする炭化水素化合物類と含酸素化合物類からなり爽やかな香りを醸し出している。包装フィルムに袋詰したスダチ果汁はびん詰したものにくらべて香気の劣化が速いため、その改善が望まれている。

島本ら²⁾はスダチ果汁を対象に香気と包装フィルムのガスバリアー性の関係について検討し、ガスバリアー性の小さい包装フィルムに袋詰すると香気成分の逸散、酸化等によって風味が損なわれることを指摘してアルミニウム箔をラミネートしたガスバリアー性の大きい包装フィルムが有効であることを報告している。しかし、アルミニウム箔をラミネートしたフィルムで包装しても、びん詰したスダチ果汁に比べると流通中にスダチ特有の香気がしだいに乏しくなる現象がみられる。

池上ら³⁾、下田ら⁴⁾、IMAI⁵⁾は温州ミカン果汁を対象に包装フィルムと香気成分の関係について検討し、果汁の香気成分が接触するフィルムに収着され品質の劣化を引き起こすことを報告している。また、山田ら⁶⁾、⁷⁾も温州ミカン果汁を用いてフィルムへの香気成分の収着挙動の把握および果汁成分、包装材料の両面から果実飲料に適した保存、包装方法の検討を行い、内面フィルム

であるポリオレフィン系樹脂の香気成分収着が果汁の風味の低下に大きな影響を与えることを指摘している。近年、食品に用いられる包装材料は多様化、機能化し、多くの資材が開発され、香りを大切にす食品を対象に保香に優れた揮発性物質の非収着性フィルムが開発され実用化され始めている。

そこで、著者らはこのことに着目し、スタチ果汁の高品質な商品を開発するため、包装フィルムに袋詰されたスタチ果汁の香りの減少要因を究明し、さらに、揮発性物質の非収着性フィルムのスタチ果汁への利用について検討した。その結果、揮発性物質非収着性フィルムがスタチの香気成分の保持に有効であることが明らかになったので報告する。

実 験 方 法

1 試料の調整

包装フィルムは凸版印刷製を使用した。内面フィルムにポリエチレンを用いたフィルムとして“無延伸ナイロン(ON)/アルミ箔(AL)/ポリエチレン(PE)[15:9:60 μ m]”、(以後PE)およびPETシーラントを用いたフィルムとして“ポリエチレンテレフタレート(PET)/アルミ箔(AL)/PETシーラント(PET)[9:12:50 μ m]”、(以後PET-S)を使用した。

試験に供した試料は1989年度に搾汁し、冷凍したスタチ果汁を用い、解凍したのち、上記の2種類のフィルムに5ml充填した。

2 貯蔵方法

袋詰したスタチ果汁を-20℃(冷凍)、2℃および20℃の条件で保存した。

3 香気成分の分析

香気成分は果汁および使用後のフィルムについて測定した。果汁中の香気成分は果汁25mlを果汁飲料一般分析試験法によるフロム-フロム酸法による回収油の分析法に従って測定し、果汁100mlあたりのd-リモネン量(ml)として算出した。また、フィルムに収着された香気成分は前述と同様な方法およびキャピラリーガスクロマトグラフで検討した。前者はフィルムの内面を洗浄後、細片し、水を30ml、イソプロピルアルコール25mlを加えて100 cm^2 あたりのd-リモネン量として算出した。後者は5袋のフィルムを細片し、イソプロピルアルコール100mlを加え3時間放置後、下記の条件で測定した。

ガスクロマトグラフの分析条件

Column: 30m \times 0.53mm OV-1701

1.0 Micron Film BONDED

Temp: 40℃(2min hold) \rightarrow 200℃(6/min) \rightarrow 200℃(5min hold)

inj. Temp, 200℃

Det. Temp, 250℃

結果および考察

1 PE・フィルムの検討

(1) 香気成分の減衰要因

現在、スタチ果汁の包装にはON/A1/PE(PE)を構成とするラミネートフィルムが使われている。

官能結果では、PEのフィルムで包装したスタチ果汁は、数日後より香気の変化が認められ、1カ月後にはスタチ本来の香気が弱くなり、風味の低下が認められた。図1に袋詰後の果汁中およびPEから抽出した香気分量を示した。果汁の香気成分は袋詰直後から急速に減少し、袋詰3日後には原料果汁の約80%が収着された。その後、果汁の香気分量はほとんど変わらず一定で推移した。

一方、袋詰に使用したPEについて香気成分の収着量を測定した結果、フィルムから溶出してきた香気分量は、ほぼ果汁から消失した香気分量に相当した。また、図2にフィルムに収着した香気成分をガスクロマトグラフで測定した結果を示した。香気成分と考えられるピークが約20数種認められた。標準試薬を用いて定性した結果、d-リモネン、 α -ピネン、ミルセン、P-シメン等が認められ、小川ら⁸⁾が報告したスタチの香気成分にはほぼ一致した。

これらから、PEに収着された成分は果汁中の香気成分と推定された。この収着現象は急速に進み、これが袋詰・スタチ果汁の香気減衰する一つの要因と考えられた。

(2) フィルムへの香気成分の収着量

果汁とPEの接触面積と香気成分の収着量を把握するため、フィルム面積をかえてスタチ果汁30mlと細片した包装フィルムをびんに入れ室温に一夜放置し、収着試験を行い、香気分量を測定した。その結果を表1に示した。

香気成分のフィルムへの収着量は果汁が接触するフィルム面積にはほぼ比例して多くなる傾向が認められた。

また、香気分量の異なったスタチ果汁についてPEに収着する量を検討した。その結果を図4に示した。PEに収着する香気成分は果汁中の香気分量によって差は認められず、ほぼ一

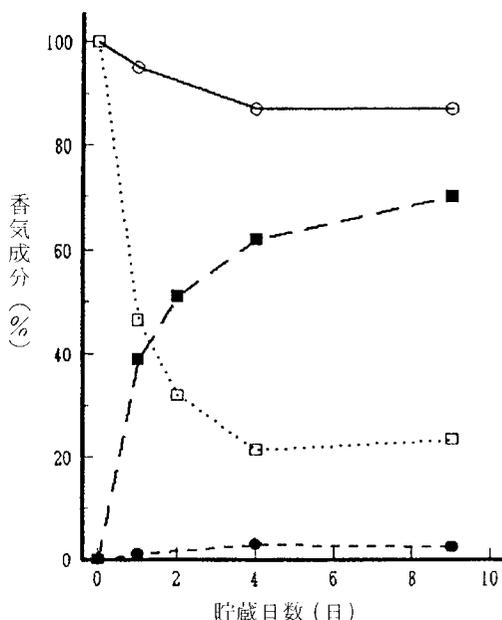


図1 果汁およびフィルムに収着する香気成分
PET-S:果汁○, フィルム●, PE:果汁□, フィルム■, 香気成分(%):原料果汁の香気成分との割合

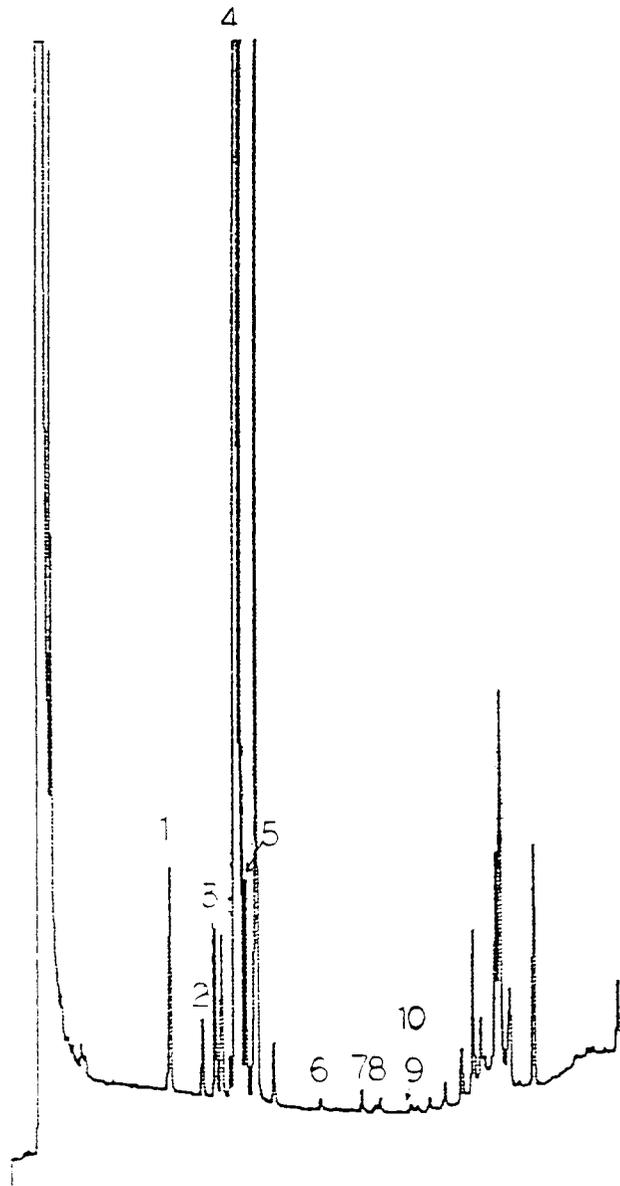


図2 包装フィルムに吸着した香気成分のガスクロマトグラフ

(PE)

分析条件は分析方法に示した。

- 1 α -ピネン, 2 β -ピネン, 3 ミルセン, 4 D-リ
モネン, 5 p-シメン, 6 リナロール, 7 テルピネン
- 4 オール, 8 α -テルピネノール, 9 シトロネノール
- 10 カルボン, クミンアルデヒド

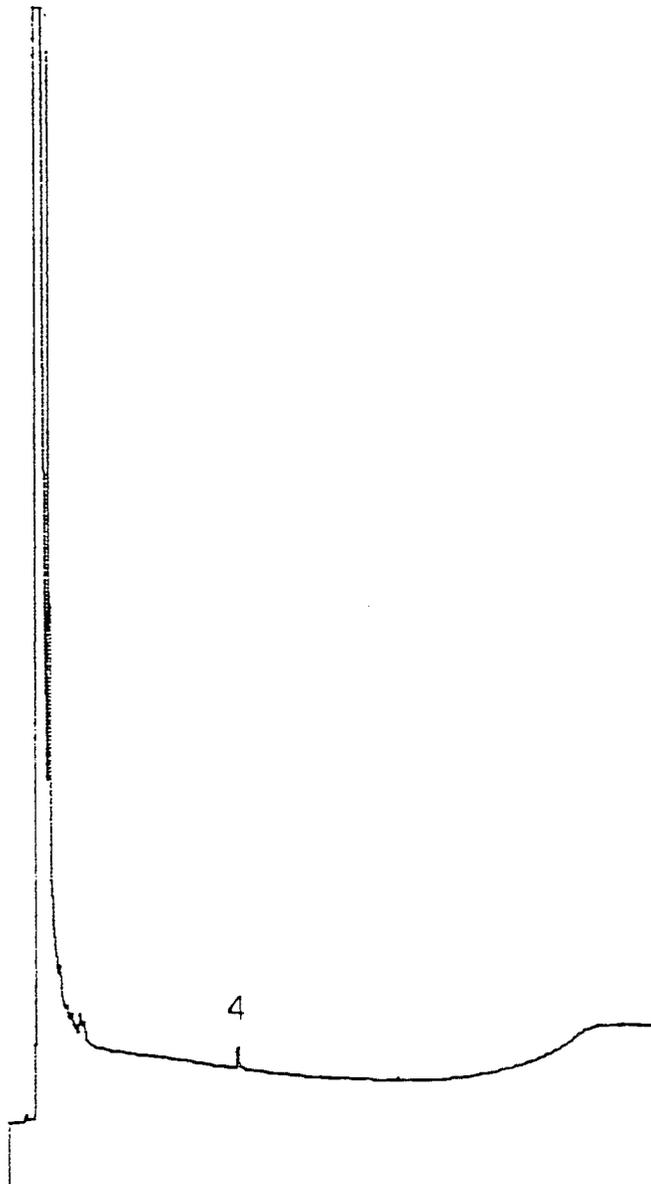


図3 包装フィルムに吸着した香気成分のガスクロマトグラフ

(PET-S)

分析条件は分析方法に示した。

- 1 α -ピネン, 2 β -ピネン, 3 ミルセン, 4 D-リ
モネン, 5 p-シメン, 6 リナロール, 7 テルピネン
- 4 オール, 8 α -テルピネノール, 9 シトロネノール
- 10 カルボン, クミンアルデヒド

定の値を示した。PEによって収着された香気成分量はフィルム100cm²あたり0.23~0.30 mlであった。下田ら⁴⁾は温州ミカン果汁を用いて香気成分の内面フィルムへの収着について検討し、香気成分が内面フィルム(PE)に対して親和性が強いこと、香気成分および内面フィルムの種類によって異なることなどを認めている。また、山田ら⁶⁾は内面フィルムの厚みを薄くすれば、香気成分の収着がかなり抑えることができることを報告している。従って、内面フィルムには固有の収着量があることが考えられ、袋詰・スダチ果汁の包装フィルムの開発にあたっては非収着性フィルムの選定、内面フィルムの厚み等を検討することによって袋詰・スダチ果汁の風味保持を図る必要があると考えられた。

表1 包装フィルムへの香気成分の収着量

| 包装フィルム 面積 (cm ²) | d-リモネン量* | | |
|---------------------------------|----------|-------|------|
| | 果汁 | フィルム | 収着割合 |
| 0 | 0.108 | 0.000 | 0.0 |
| 80 | 0.086 | 0.015 | 14.7 |
| 160 | 0.077 | 0.029 | 27.3 |
| 320 | 0.047 | 0.048 | 50.3 |

* 果汁 ml/100ml, フィルム ml/100cm²

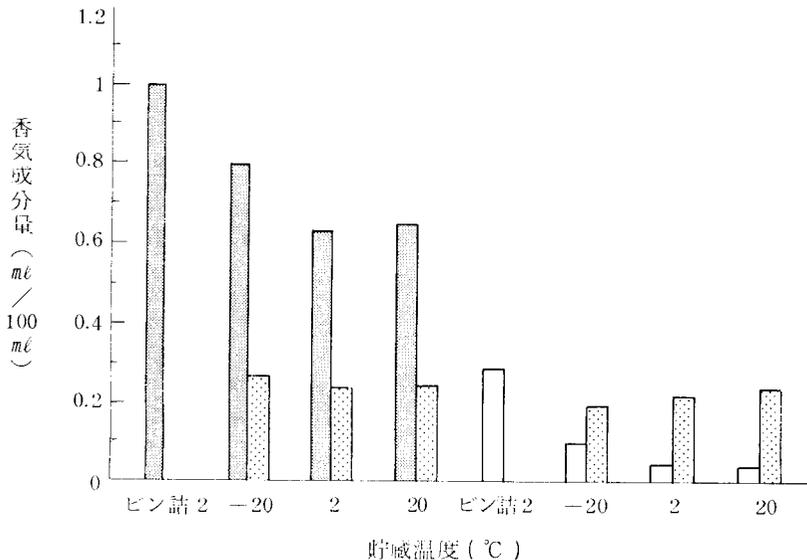


図4 果汁の香気成分量とフィルムへの収着量

果汁中のd-リモネン量: \blacksquare : 1.000, \square : 0.286

フィルムのd-リモネン収着量: \square , 単位: (ml/100ml)

(3) 貯蔵温度の影響

包装した食品は貯蔵温度によって風味の変わり方が異なる。このため、PEへの香気成分の収着に対する貯蔵温度の影響を検討するため、 -20°C 、 2°C および 20°C 貯蔵の試験区を設定した。表2に香気成分のPEへの収着に対する貯蔵温度の影響について検討した結果を示した。スタチ果汁は 2°C 、 20°C でも貯蔵すると、香気成分は3日後にはほぼ80%がPEに収着され、官能検査の結果でも香りの低下が認められた。特に、 20°C では90日貯蔵した果汁は褐変が著しく、スタチ本来の香りも失われた。一方、冷凍貯蔵では他の試験区にくらべ果汁中の香気成分のPEへの収着がやや緩やかであり、香気成分の残存量も多い傾向が認められた。また、褐変もなく、 2°C 貯蔵、 20°C 貯蔵の果汁にくらべ風味が良好であった。

表2 スタチ果汁の香気成分*と包装フィルムへの収着量

| 貯蔵条件 | 3日 | | 10日 | | 90日 | |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 果汁 | フィルム | 果汁 | フィルム | 果汁 | フィルム |
| 原料果汁 | 0.286 | | | | | |
| 2 $^{\circ}\text{C}$ | 0.056 | 0.240 | 0.047 | 0.260 | 0.035 | 0.156 |
| 20 $^{\circ}\text{C}$ | 0.056 | 0.240 | 0.044 | 0.252 | 0.026 | 0.097 |
| -20 $^{\circ}\text{C}$ | 0.108 | 0.200 | — | — | 0.118 | 0.202 |

袋詰2日後に冷凍、

* 香気成分 d-リモネンとして 果汁 $\text{ml}/100\text{ml}$ 、フィルム $\text{ml}/100\text{cm}^2$

表3 PETシーラントへの香気成分の収着量

| 貯蔵条件 | PET/AI/PETシーラント | | | | | |
|------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 2日 | 4日 | 6日 | 8日 | 10日 | 20日 |
| 2 $^{\circ}\text{C}$ | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.003 | 0.009 | 0.003 |
| 20 $^{\circ}\text{C}$ | 0.003 | 0.003 | 0.006 | 0.006 | 0.003 | 0.003 |
| -20 $^{\circ}\text{C}$ | 0.003 | 0.009 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.009 |

d-リモネンとして $\text{ml}/100\text{cm}^2$

このような結果から、PEを用いた袋詰・スタチ果汁は常温の状態では“拡散性があること”、“香気成分がフィルムに親和性が強いこと”などから、貯蔵温度に関係なく、香気成分は液体とPEとの接触によって固有の収着量に達するまで急速に収着が進むものと考えられた。また、貯蔵温度が高くなると、褐変臭が生じるため、なお一層風味の低下が速まるものと思われた。一方、冷凍した果汁は“拡散性”がないため、香気成分は果汁とフィルムの接触面のみに収着され、果汁中の香気成分が減衰しにくいと考えられた。

以上のことから、現在使われているフィルムではスタチ果汁の香り成分は内面フィルムのポリエチレンによって急速に収着されることが判明した。従って、内面フィルムにポリエチレンを使ったフィルムでスタチ果汁の袋詰製品を製造する場合は香り成分の保持(香り減衰防止)を考慮し、果汁充填後はできるだけ素早く急速冷凍し貯蔵することが望ましいと考えられた。

2 PET-S・フィルムの検討

従来から用いられたPEはスタチの香り成分の収着が速く風味を低下させる大きな要因であることが判明した。

また、山田⁶⁾、IMAI⁵⁾は温州ミカン果汁を対象にポリエチレンテレフタレート(PETシーラント)を素材とした内面フィルムを使用したフィルムと香り成分の関係について検討し、PETシーラントは非収着性が大きいことを報告している。そこで、袋詰・スタチ果汁の品質保持の高いフィルムを開発するため、内面フィルムに“ポリエチレンを使用したフィルム(PE)”, 対照に“PETシーラントを使用したフィルム(PET-S)”, の香り成分の収着性について比較検討した。その結果を図1, 図3, 表3に示した。

PEを使用した場合は香り成分は収着が急速に起こり、スタチ本来のさわやかな香気が弱くなる。これに比べ、PET-Sを使用した場合は香り成分の収着は貯蔵温度に影響されず、きわめて遅かった。20日後においても約3%の香り成分が収着されたにすぎず、果汁中にはほぼ90%以上の香り成分が残存した。香り、色調の点では貯蔵20日後に20℃貯蔵の果汁は褐変臭が認められたが、2℃および冷凍貯蔵した果汁は香り、色調ともほとんど変化なく品質は良好であった。このことから、PETシーラントは袋詰・スタチ果汁のフィルムの内面材として期待できるものと考えられた。しかし、今回使用したPET-Sは、インパルスシール機では十分なシール強度が得られたが、自動包装機ではシール適性範囲がせまく、現場の普及が困難であり、シール面でPET-Sの改良が望まれる。

要 約

袋詰・スタチ果汁の風味保持のため、香り成分の減衰原因および現在使用している無延伸ナイロン(ON)/アルミ箔(AI)/ポリエチレン(PE)[15:9:60 μ m]“(PE)と、ポリエチレンテレフタレート(PET)/アルミ箔(AI)/PETシーラント(PET)[9:12:50 μ m]“(PET-S)を用いて内面フィルム, ポリエチレン, と“PETシーラント, の特性を比較して検討した。

- (1) 内面フィルムがポリエチレンのフィルムでは香り成分の収着が速く、3日後に約80%が収着されスタチの香りの減退につながった。
- (2) 今回試験に使ったポリエチレンの香り成分着量はd-リモネンとして100 cm^2 あたりの0.20~0.30 ml であった。
- (3) 内面フィルムがPETシーラントのフィルムは香り成分をほとんど収着しなかった。

(4) 内面フィルムにポリエチレンを使用したフィルムの果汁は低温貯蔵(2℃)でも色調、香りの変化が速いので冷凍貯蔵が必要であった。

一方、内面フィルムにPET-シーラントを使用したフィルムの果汁は2℃貯蔵、冷凍貯蔵とも香りが良好で、色調の変化も少なかった。

(5) 内面フィルムがPET-シーラントのフィルムは自動包装機によるシールが不十分であり、シール温度幅の改良が必要であった。

終わりに、この研究に行うにあたりご協力、ご指導いただいた凸版印刷(株)前田道廣氏、影山久士氏、大崎食品工業(株)大崎吉康氏に感謝します。

文 献

- 1) 食品の包装と材料：食品工業別冊(1980)
- 2) 島本富明，大村芳正，佐々木詔哉：徳島食品試報，**32**，1(1984)。
- 3) 池上徹，下田満哉，小山正泰，箴島豊：日食工誌，**34**，267(1987)。
- 4) 下田満哉，二反田貴浩，門田直明，太田英明，末綱邦男，箴島豊：日食工誌**31**，697(1984)。
- 5) T. IMAI, B. R. HARTE, and J. R. GIAICIN: J. Food. Sci, **55**, 158(1990)。
- 6) 山田一樹，三田浩三，吉田企世子，石谷考祐：包装研究，**10**，11(1990)。
- 7) 山田一樹，三田浩三，吉田企世子，石谷考祐：包装研究，**10**，21(1990)。
- 8) 柑橘類廃棄物の有効利用の研究：(財)徳島県地域産業技術開発研究機構 高度利用研究開発事業 研究報告書 昭和63年12月。