温州ミカン果汁の香気のプラスチックフィルム による吸着

下田 満 哉*・二反田貴浩*・門 田 直 明*・
太田 英 明**・末 綱 邦 男*・筈 島 豊*

Adsorption of Satsuma Mandarin Juice Aroma on Plastic Films

Mitsuya SHIMODA*, Takahiro NITANDA*, Naoaki KADOTA*
Hideaki OHTA**, Kunio SUETSUNA* and Yutaka OSAJIMA*

* *Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812*

** *Agricultural Technical Center, National Federation of Agricultural
Co-operative Associations, Hiratsuka-shi, Kanagawa, 254*

Satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Marc.) juice was packaged into the two kinds of pouchs (Polyethyleneterephthalate (PET)/Aluminum foil (Al)/High-density polyethylene (HDPE) and PET/Al/Polypropylene (CPP)) and the adsorption of volatiles on plastic films was investigated. Glass-bottled juice was used as control and following results were obtained: (1) After 7 days of packaging distribution ratios (film/juice) of the volatiles in the PET/Al/HDPE pouch were 1.2~1.7 for terpene hydrocarbons, 0.65 for terpene aldehydes, 0.19~0.24 for terpene alcohols, respectively. (2) While the recoveries of terpene hydrocarbons from the juice packaged in the PET/Al/HDPE pouchs decreased continuously for 14 days. As to the PET/Al/CPP pouchs, the minimum recovery was marked after 7 days storage. The recoveries of linalool and citronellal from the juice in the PET/Al/CPP pouch increased only after 7 days storage. (3) The pulp in the juice suppressed the adsorption of aroma by plastic films. It was especially so high in the PET/Al/HDPE pouchs than in the PET/Al/CPP. When the juice with 4.4% pulp content was packaged in the PET/Al/HDPE pouch, the recovery of linalool from the juice was one and a half times higher than that of the control after 7 days storage.

(Received Mar. 2, 1984)

1970年代に、紙、アルミ箔、ポリエチレンをラミネートして製造される紙容器が液体食品用容器として市場に現われて以来、その需要は着実に伸び続けている。加えて、清涼飲料水関連の一部法改正(昭和57年2月16日、厚生省告示第20号)により、種々のプラスチックフィルムをラミネートして製造されるパウチの需要が急激に増加してきた。これら新形態の容器は、いずれも内面材としてプラスチックフィルムを使用することにより省資源化・廃棄物公害の解消を特色とするものである。現在までに、これらのプラスチックフィルムの化学的安全

性^{1)~3)}および内容食品の保蔵性⁴⁾⁵⁾に関する研究は活発に行われてきたが、微量で食品の品質に重大な影響を与えるフレーバー、すなわち食品の香気に及ぼすプラスチックフィルムの影響は、今後解明すべき課題として取り残されている。従来の研究では、数種の揮発性成分蒸気のフィルム透過性に関する研究⁶⁾⁷⁾があるが、フィルムに吸着された香気成分の適切な回収方法が明らかでなかったことなどから、内容食品とフィルム間で起る香気成分の吸着平衡を定量的に取り扱った報告は見あたらない。

* 九州大学農学部食糧化学工学科 (〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1)

** 全国農業協同組合連合会農業技術センター (〒254 平塚市東八幡 5-5-1)

本報では、温州ミカン果汁を用いて、香氣成分の内面フィルムと果汁間における分配状態およびその経時的変化を明らかにするとともに、フィルムへの吸着に及ぼすパルプ（不溶物）の影響等について検討したので、その結果を報告する。

実験方法

1. 実験材料

(1) 果汁

和歌山県経済連海南食品工場で製造された温州ミカン (*Citrus unshiu* Marc.) の1/5濃縮果汁を水で5倍に希釈し試料果汁とした。本果汁中の果皮油量は約0.002%であり、パルプ含量は2.2%であった。実験に際しては、果皮油⁹⁾を適量ずつ添加して用いた。また、パルプ含量0~4.4%の果汁は、本果汁を遠心分離(10000 G, 20 min)しその上澄をパルプ含量0%とし、沈殿物をパルプ画分として遠心上澄に添加することによって調製した。なお、パルプ含量は湿潤重量をもって表示した。果汁の充填は、85~87°Cで3分間殺菌した後、各容器に熱間充填、密封することにより行った。

(2) 容器

本実験では、ポリエチレンテレフタレート (PET)/アルミ箔 (Al)/高密度ポリエチレン (HDPE) または PET/Al/未延伸ポリプロピレン (CPP) から成るラミネートフィルムで製造された2種類のパウチ (250 ml 容) を使用した。なお、内面フィルム (HDPE, CPP) はともに厚さ 70 μm 、面積 308 cm^2 であった。対照区には、300 ml 容のガラス瓶を使用した。

2. 方法

(1) 香氣濃縮物の調製

i) 果汁からの香氣成分の回収および濃縮

果汁 250 ml を用いて、前報⁹⁾と同様に減圧蒸留およびエーテル油出法により行った。

ii) 内面フィルムからの香氣成分の回収および濃縮

果汁を取り出したパウチ内面を水で洗浄後、エーテル 100 ml を充填し、一昼夜放置することにより、フィルムに吸着された香氣成分の抽出を行った。次いで、エーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、エーテル相を濃縮して香氣濃縮物を得た。本法によると1回の抽出操作で、99%以上の抽出率が得られた。

内部標準物質は種々検討した結果 i), ii) とともにシクロヘキサノールを最適とし、果汁に対して 10 ppm になるように添加し、果汁およびフィルムから回収された香氣成分量は果汁中の濃度として表示した。

(2) ガスクロマトグラフィー (GLC)

島津 GC-6 APTF 型 (FID 付) を使用した。カラムは熔融シリカキャピラリー、 $\phi 0.24 \text{ mm} \times 50 \text{ m}$ を PEG 20M でコーティング (WCOT) したものをを用いた。カラム温度は 50°C から 160°C まで 3°C/min の速度で昇温した。ピーク面積の算出には島津クロマトバック E-C1B を使用した。

結果および考察

1. 香氣成分の果汁とフィルム間における分配

各種香氣成分のプラスチック容器内における分布状態を明らかにするために、果皮油をそれぞれ 0.01~0.1% になるように果汁に添加して、HDPE フィルムを内面材とする容器に 250 ml ずつ充填し実験に供した。すなわち、40°C 定温下で7日間放置した後、果汁およびフィルムからそれぞれ香氣成分を回収し、GLC に供した。Fig. 1 に *d*-リモネンとシトロネラルの果汁およびフィルムからの回収量と果皮油添加量との関係を示した。Fig. 1 から明らかなように、果汁およびフィルムからの香氣成分の回収量は、いずれも果皮油の添加量と比例関係にあり、ほぼ原点を通る直線を与え、香氣成分は果汁とフィルムとの間で分配平衡下にあることが示された。なお、果汁とフィルムの間の存在比は、*d*-リモネンではほぼ4対6であったが、シトロネラルでは逆に6対4となり、香氣成分の物理化学的性質によって、分配比が大きく異なることが示唆された。Table 1 に、種々の果皮油含量の果汁を7日間放置したときの、主要香氣成分の分配比 (フィルム中の量/果汁中の量) を示した。

Fig. 1 Distribution of *d*-limonene (A) and citronellal (B) between juice and film

●; juice, ○; film

Table 1 Distribution ratios (film/juice) of volatile compounds between juice and high-density polyethylene film

Compounds	Essential oil content (%)			
	0.01	0.03	0.07	0.1
β -Pinene	1.5	1.7	1.5	1.5
Myrcene	1.4	1.3	1.2	1.6
<i>d</i> -Limonene	1.5	1.5	1.3	1.5
γ -Terpinene	1.7	1.6	1.3	1.6
Linalool	0.19	0.18	0.19	0.22
Citronellal	0.42	0.63	0.67	0.65
β -Terpineol	0.29	0.31	0.37	0.34
α -Terpineol	0.24	0.21	0.20	0.21

pulp content; 2.2%

Table 1 より明らかなように、テルペン炭化水素は分配比が 1.2~1.7 であり、大半がフィルムに吸着されていることが明らかとなった。一方、含酸素テルペンについてみると、リナロールや α -テルピネオールなどのテルペンアルコールは、分配比 0.19~0.24 とフィルムへの吸着が比較的小さく、果汁からの回収割合は 80~84% に達した。これに対し、テルペンアルデヒドであるシトロネラールは、分配比が約 0.65 とテルペン炭化水素とテルペンアルコールのほぼ中間の値を示した。

2. 果汁およびフィルムからの回収量の経時的変化

HDPE または CPP 内面フィルム材とするパウチに、果皮油を 0.05% になるように添加した果汁を充填し、40°C 定温下に放置し、果汁およびフィルムからの各香気成分の回収量を経時的に追跡した。Fig. 2 より明らかなように、*d*-リモネンのフィルムへの移行は充填後急激に進行し、3 日目で果汁およびフィルムからの回収量が等しくなった。7 日目を過ぎるとフィルムからの *d*-リモネンの回収量の増加は、両フィルムとも鈍くなった。一方、果汁中の *d*-リモネンは、HDPE では減少を続け、充填後 14 日目にはビン詰果汁（対照区）の 25% と大幅に低下したのに対し、CPP では充填後 7 日目に極小値を与え、それ以降増加に転じ 14 日目には対照区の約 50% に達した。これは HDPE では 7 日目の分配比が 1.5、14 日目が 2.6 と *d*-リモネンがフィルム側に分配される割合が増大するのに対し、CPP では 7 日目、14 日目とも分配比が約 1.5 であり、果汁とフィルム間の *d*-リモネンの分配比が 7 日目には既に平衡に達していることによると考えられる。

さらに果汁、フィルム両相からの *d*-リモネンの回収

Fig. 2 Recoveries of *d*-limonene from juice and packaged film

● ; juice, ○ ; film, ▲ ; control (glass bottle)
 ○ ; sum of recovery from juice and film

量の合計は、両者とも充填後の経過日数とともに増加しているが、これは前報¹⁰⁾において述べたように、果汁中の糖の加水分解が進むにつれて保香機構が崩壊するためと考えている。また、14 日目における *d*-リモネンの回収量の合計は、HDPE の方が CPP に比べて約 15% 低かった。これは HDPE フィルムに吸着された *d*-リモネンの一部が回収され難い形態（果汁との分配平衡にも関与しない形態）で保持されていることに起因すると推定される。

Fig. 3 にミルセンの結果を示した。果汁からの回収量は、HDPE ではほぼ直線的に減少し、その回収量は対照区の約 20% にまで低下しているのに対し、CPP ではなだらかに減少しその回収量は対照区の約 40% であった。一方、フィルムからの回収量は、CPP では充填後 14 日目まで徐々に増加しているのに対し、HDPE では充填後急激に増加し 1 日目には既に最大回収量のほぼ 70% 以上に達しており、7 日目以降の増加はわずかであった。以上のことは、*d*-リモネンの場合と同様に HDPE に吸着されたミルセンの一部分は、回収され難い形態に変化していることを示唆するものである。

Fig. 3 Recoveries of myrcene from juice and packaged film

●; juice, ○; film, ▲; control (glass bottle)

Fig. 4 Recoveries of citronellal from juice and packaged film

●; juice, ○; film, ▲; control (glass bottle)

Fig. 5 Recoveries of linalool from juice and packaged film

●; juice, ○; film, ▲; control (glass bottle)

シトロネラルについて経時的変化を Fig. 4 に示した。HDPE では果汁からの回収量は3日目以降急激に減少し、14日目には対照区の約50%となった。一方、CPP では対照区とはほぼ同じ傾向を示したが、7日目以降はわずかながら増大し、14日目には対照区の95%に達した。また、フィルムへの吸着(回収)量はCPPでは7日目までは徐々に、7日目以降は急激に増大した。これらCPPでの顕著な増加は、果汁のもつ保香作用の減少のみならずCPPフィルムに結合(溶解)することによるシトロネラルの安定化が重要な役割を果たしているものと考えられる。

リナロールの結果を Fig. 5 に示した。HDPE, CPPともにフィルムからの回収量はわずかで、経過日数が増してもその回収量に変化はみられなかった。一方、果汁からの回収量はHDPEではフィルムの影響はみられず対照区とはほぼ同様の傾向を示したのに対し、CPPではその回収量は7日目以降急激に増加し、14日目には充填直後の1.4倍、対照区の2.4倍と大きく増大した。なお、対照区において経過日数が進むにつれて、リナロールの回収量が大幅に減少しているのは、本物質が果汁中で不安定であることに起因する¹¹⁾。CPPでリナロールの回収量が大きく増大したのは、果汁の保香作用の減少ならびにフィルムによるリナロールの安定化のみならず

フィルム表面でミルセンへの水の付加反応¹²⁾が促進されることも考えられる。いずれの機作によるのかは今後解明すべき課題ではあるが、このことはフィルムによる香気改善として注目される。

3. 香気成分のフィルムへの吸着に及ぼすパルプ含量の影響

パルプ含量 0~4.4% の果汁を用いて 40℃ 定温下に 7 日間放置し、パルプ含量が香気成分のフィルムへの吸着に及ぼす影響を検討した。なお、本実験においては、含酸素成分の定量性を増すために、含酸素画分⁹⁾を強化した果皮油を 0.05% になるように添加した。*d*-リモネンの結果を Fig. 6 に示した。HDPE では果汁のパルプ含量が 0% のとき *d*-リモネンの約 95% がフィルムから回収され、その回収量はパルプ含量の増加とともにほぼ直線的に減少した。逆に、果汁からの *d*-リモネンの回収量はパルプ含量の増加に伴い直線的に増加し、パルプ含量が約 4% 付近でフィルムおよび果汁からの回収量が等しくなった。なお、このときの果汁からの回収量は対照区とはほぼ等しかった。同様の傾向が他のテルペン炭化水素に関しても認められ、テルペン炭化水素の分配に関してフィルムとパルプは互いに拮抗することが明示された。

一方、CPP ではこのような明瞭な拮抗性は認められ

なかった。すなわち、フィルムからの *d*-リモネンの回収量は、パルプ含量の増大に伴って逆にわずかながら増加し、2.2% で最大値に達した。しかし、2.2% 以上の領域ではパルプ含量の増大に伴って直線的に減少した。一方、果汁からの回収量はパルプ含量の増大に伴って増大し、3.3% で最大値を与えた。しかし回収量に基づく、パルプ量 4.4% においても、なお *d*-リモネンの 70% 以上がフィルムに吸着、保持されている。これらの結果から、内面フィルム、特に HDPE では果汁中のパルプ含量の影響が顕著であり、本フィルムを用いた場合、内容食品中のパルプをはじめとする各種成分によって、香気成分のフィルムへの吸着が大きく影響を受けることが推察される。

Fig. 7 にシトロネラルの結果を示した。HDPE では、パルプ含量の増加とともにフィルムからの回収量が急激に減少し、同時に果汁からの回収量も徐々に減少した。これは、シトロネラルはフィルム中では安定であるが、果汁中では不安定である¹⁾ためと考えられる。すなわち、パルプ含量が低い果汁ではシトロネラルの分配はフィルム側に片寄り、フィルム上では比較的安定なため 7 日後にも充分量が吸着保持され、従って果汁中にもその分配比に従って比較的多量のシトロネラルが

Fig. 6 Effect of pulp content on the distribution of *d*-limonene between juice and packaged film

●; juice, ○; film, ▲; control (glass bottle)

Fig. 7 Effect of pulp content on the distribution of citronellal between juice and packaged film*

●; juice, ○; film, ▲; control (glass bottle)

Fig. 8 Effect of pulp content on the distribution of linalool between juice and packaged film

● ; juice, ○ ; film, ▲ ; control (glass bottle)

分配供給され则认为られる。逆にパルプ含量が高い果汁では、果汁中に多量のシトロネラルが分配されるため、そのカルボニル基が水の攻撃を受け易く、速やかに減少するものと考えられる。

一方、CPP ではパルプの影響は HDPE ほど直線的ではなく、また小さかった。すなわち、フィルムからの回収量は 3.3% 以上でようやく減少傾向を示し、他方、果汁からの回収量はパルプ含量の増大に伴ってわずかながら増大した。これは、果汁中のシトロネラルは液汁部とパルプ部に分配されており、比較的安定なパルプ中のシトロネラルの割合が大きな果汁、すなわちパルプ含量の高い果汁の方が、シトロネラルの回収量が高いこと¹¹⁾により説明される。しかしながら果汁中のシトロネラル含量を対照区と比較すると、両フィルムともいずれのパルプ含量の果汁においても対照区より低いレベルにあった。

次に Fig. 8 にリナロールの結果を示した。果汁からのリナロールの回収量は、CPP では対照区とほぼ同様の傾向を示したのに対し、HDPE ではパルプ含量 1.1% 以上の果汁においてパルプ含量とその回収量の間には、

ほぼ直線関係がみられ、パルプ含量 4.4% の果汁では対照区の約 1.5 倍にも達した。リナロールのこの特異的な増加は、本実験に用いた果汁はすべて充填後 40°C で 7 日間経過したものであり、その保香作用の強さは同程度であることから、単にフィルムからの果汁中の移行だけでは説明できず、HDPE フィルムとパルプの両者によるミルセンへの水の付加反応の相乗的な促進作用が示唆される。すなわち、リナロールの果汁とフィルム間における分配の経時的変化 (Fig. 5) を考慮すると、リナロールの生成 (増加) は、フィルムの特性のみによるのではなく、フィルムの種類とそのフィルムに最適のパルプ含量の組合せによって促進されるものと考えられる。事実、このことは CPP ではパルプ含量 3.3% 以上の果汁でリナロールの急激な増加が始まり、4.4% 以上では対照区を大きく上回る傾向にあることから支持される。一方、フィルムからのリナロールの回収量は比較的少ないにもかかわらず、HDPE ではパルプ含量の増加とともにその回収量は直線的に減少しているのに対し、CPP ではパルプ含量 3.3% のところに最大値を与えた。

以上の実験結果より明らかなように、プラスチックフィルムを内面材とする容器を用いるとき、香気総量 (各香気成分の総和) のみならず各香気成分の量比が大きく変動することから、果汁の香りの強さ、性質ともにその影響は重大である。しかしながら、適切なフィルム材を選択するとともにパルプ含量との組合せを行うことによって香りの変質を低く押えることも可能であり、またフィルムによる積極的な香りの改善もある程度可能と考えられる。

要 約

香気成分の食品容器内面材プラスチックフィルムへの吸着挙動を検討するため温州ミカン果汁を 2 種類のパウチ (ポリエチレンテレフタレート (PET)/アルミ箔 (Al)/高密度ポリエチレン (HDPE), PET/Al/未延伸ポリプロピレン (CPP)) に充填した。なお、対照区としてビン詰め果汁を用い、試験区、対照区とも充填後 40°C 定温下に置いた。

(1) 充填後 7 日間経過したときの、各香気成分の HDPE パウチにおける分配比 (フィルム中の量/果汁中の量) は、テルペン炭化水素で 1.2~1.7, テルペンアルデヒドは 0.65, テルペンアルコールは 0.19~0.24 であった。

(2) 各香気成分の果汁およびフィルムからの回収量を充填後 14 日後まで追跡したところ、テルペン炭化水素

の果汁からの回収量は HDPE では減少し続けたが、CPP では 7 日目に極小値を与え、それ以降増加した。リナロール、シトロネラルの果汁からの回収量は、CPP で 7 日目で大きく増加した。

(3) パルプ含量 0~4.4% の果汁を用いて香気成分のフィルムへの吸着に及ぼすパルプの影響を明らかにした。すなわち、CPP より HDPE の方がパルプ含量の影響が顕著であり、パルプ含量が低いほどフィルムへの吸着が著しかった。また、パルプ含量 4.4% の果汁を HDPE バウチに充填した場合、リナロールの回収量は 7 日目には対照区の約 1.5 倍となり、香気改善効果が期待された。

本研究の一部は、昭和 58 年 10 月 15 日、日本農芸化学会西日本支部・関西支部合同大会（広島女子大学）において発表した。

文 献

- 1) 茂木幸夫：包装技術，**21**，130 (1983)。
- 2) KLAHN, J., FIGGE, K. and FREYTAG, W.: *Dtsch Lebensm Rundsch*, **78**, 215 (1982)。
- 3) 丹 茂・岡田太郎：食衛誌，**24**，213 (1983)。
- 4) 吉田企世子・太田英明・百留公明・青柳英夫・岡部光雄・薄田 亘：日食工誌，**30**，467 (1983)。
- 5) 石谷孝佑：日食工誌，**28**，221 (1981)。
- 6) 石谷孝佑：包装材料管理技術詳論（日本衛生技術研究会），p. 182 (1977)。
- 7) 木村 進・石谷孝佑：食品包装研究資料集（日本食品包装研究会），p. 96 (1968)。
- 8) 伊福 靖・前田久夫・沢村正義・箴島 豊・芥田三郎：日食工誌，**22**，217 (1975)。
- 9) 下田満哉・古川 太・三宅正起・箴島 豊：農化，**55**，23 (1981)。
- 10) 下田満哉・箴島 豊：農化，**55**，319 (1981)。
- 11) 下田満哉・中島理恵子・箴島 豊：農化，**55**，471 (1981)。
- 12) 下田満哉・箴島 豊：農化，**56**，27 (1982)。

(昭和 59 年 3 月 2 日受理)

新 刊 紹 介

ポストハーベストの科学と技術

一農・水・畜産物の収穫後ロスについて—

藤 巻 正 生 編

爆発的な人口増加の危機が叫ばれ食糧増産の必要が迫っている今日、バイオテクノロジーなど画期的技術の開発に期待が寄せられているが、発展途上国では収穫された食糧の 40% までがその後の流通、貯蔵中に損耗することはあまり知られていない。つまり、この損耗を防ぐだけでも実質的な食糧増産につながるわけで、ポストハーベストテクノロジーを見直すことの意義は大きい。本書は副題の示すように農産物のみならず畜・水産物の貯蔵技術についても記述している。本書は発展途上国における食糧保存技術の開発を念頭において、14 人の著者により編せられたもので、この点に本書の新しさ、特色がある。本書は又、食糧のポストハーベストテクノロジーの現状を知る上でのなじみやすい総説集と見ることもできよう、

145×210 mm, 178 頁, 2 500 円

(株) 光琳 (台東区入谷 1-27-4)

新 刊 紹 介

食物に含まれる有害物質の知識

慣用食品・新規食品

R. フェランドー 著

星 合 和 夫 訳

FAO(国際食糧農業機関)から出版された *Traditional and Non-traditional Foods* (1981) の和訳である。伝説的食品に含まれている各種の有害物質の総説と、大豆分離たん白、微生物たん白などの新開発食品の評価について述べている。とりあげている物質は、アレルギー物質、魚介毒、有害配糖体、毒性アミノ酸、アミン、ニトロソアミン、抗酵素、キレート物質、有害金属、抗ビタミン物質、発がん物質（典型的発がん物質）と、いわゆる自然毒が中心である。表が多く、判りやすいが、訳者が工学部門出身のせいか、専門用語に誤訳が少なからず目立つのが残念である。

A 5 版 176 頁 2 500 円

(株) 光琳

東京都台東区入谷 1-27-4