脱酸素剤添加 PVC コーティングキャップによる 食品容器内酸素の除去

松井利郎*・中尾聡明*・下田満哉*・箴島 豊*・森 文雄**

Removal of Oxygen in Food Packaging by Disodium Ascorbic Acid / PVC Coated Cap

Toshiro MATSUI*, Toshiaki NAKAO*, Mitsuya SHIMODA*,
Yutaka OSAJIMA* and Fumio MORI**

* *Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Kyusyu
University, 6-10-1, Hakozaki, Higasi-ku, Fukuoka-shi 812*

** *Japan Crown Cork Co., Ltd, 2-12, Nagatoro, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254*

In order to remove oxygen from food packaging, disodium ascorbic acid/polyvinyl chloride (AsN/PVC) was coated onto its cap. When a container with a AsN/PVC cap containing 100 mg of AsN was used for a storage experiment, the oxygen in it was effectively removed more than 50% from the headspace during 30 days' storage at 35°C. The consumption behavior of oxygen was found to depend on the headspace volume of the container; for the container with 31 ml of headspace volume the O₂ consumption ratio per volume was 1.4-fold higher than that for the container with 77.5 ml of the volume. Also, the O₂ consumption lowered with lower storage temperature. By using the AsN/PVC cap, flavors in the container were successfully preserved from the oxidative deterioration; the residual ratios for *n*-hexanal, *n*-heptanal, *d*-limonene, and α -pinene with the AsN/PVC cap were 65.0%, 48.9%, 39.1% and 41.0%, respectively after 42 days' storage. In addition, when the cap was used for a liquid food container with 46.5 ml of headspace volume, more than 85% of dissolved oxygen was found to be removed from 0.1% arabic gum solution within 25 days' storage.

(Received Sep. 5, 1996; Accepted Jan. 27, 1997)

高品質食品の提供、あるいは食品のシェルフライフ延長を図るには、食品品質を担う成分をいかに維持するかが重要となる。周知のとおり、食品の香りは食品選択、嗜好性を決定付ける重要な品質因子であるにもかかわらず、貯蔵中、及びその加工段階において容易に損失、劣化する。香りの劣化は主として酸素による酸化的変敗であるとされ、相補的に逸散、内面フィルムへの吸着による物理化学的減少を伴う¹⁾。特に、酸素による酸化反応は香気成分²⁾のみならず油脂類の酸化³⁾、アスコルビン酸の酸化による褐変⁴⁾等を惹き起こし、食品品質の急激な低下を招く。食品品質を長期間維持するための方策と

しては袋内空気を真空あるいは窒素ガスでパージすることが通例であるが、これらガス置換包装では開封後の品質維持が不可能なこと、また未開封時においてもビンホール等の物理的障害に対してなお問題を残している。

すでに、著者らは袋内酸素の迅速除去を目的として、液状食品中の溶存酸素の効率的除去方法を提案し、いわゆる機能性フィルムの作製⁵⁾を試みてきた。すなわち、食品と直接的に接触するプラスチック内面材表面に対して酸化酵素であるアスコルビン酸オキシダーゼを共有結合的に固定化し、その酸化的触媒作用を利用することによって溶存酸素の迅速除去を可能とした。本消費系は低

* 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)

** (株)日本クラウンコルク (〒254 神奈川県平塚市長瀬 2-12)

pH域においても十分な活性を保持しており、柑橘系飲料に相当する試料溶液(2.5 mM L-アスコルビン酸, pH 4.0)中の溶存酸素を4時間以内で85%以上除去することができた。しかしながら、本法による食品中からの酸素除去は液状食品、特に柑橘系飲料が対象となるため、より広範な適用には限界があった。

そこで、本研究では各種形態の食品に対応可能な新規機能性膜の作製を試みるため、食品容器キャップ内面に対して自己酸素消費系を構築した。すなわち、酸素消費剤としてアスコルビン酸ナトリウム(AsN)を用い、空気酸化反応⁶⁾を利用して容器内酸素の効率的除去を試みたので報告する。

実験方法

1. 脱酸素剤添加コーティングキャップ(AsN/PVC-cap)の作製

予備実験の結果、アスコルビン酸のナトリウム塩がステンレス板への焼付乾燥時の耐熱性に優れていたこと、さらにはPVCゾル中での分散状態が良好であったことから、アスコルビン酸2ナトリウム(AsN)を酸素消費剤として用い、Table 1に示した組成比で脱酸素剤添加コーティングシートを作製した。すなわち、重合度1300のPVC(ポリ塩化ビニル)39 wt%に対して、可塑剤(アセチル化モノグリセリド)29 wt%、添加剤(安定剤)2 wt%、AsN 30 wt%を均一分散することによりゾル状PVC混合物を作製した。次に、100 mg-AsN/キャップとなるようにこのゾル状PVC混合物をステンレス板に均一塗布し、オーブンで焼き付け乾燥したのちに、円形キャップ(i.d. 4.5 cm)状に打ち抜いた。なお、コントロールキャップとしては収着による香気の損失を相殺するため、AsN無添加のコーティングシートを同様に作製した。

Table 1 Composition of AsN/PVC-cap

	Composition	Content (wt%)
Control cap	PVC (n=1 300)	56
	Plasticizer	42
	Additives (colorant, stabilizer)	2
AsN/PVC-cap	PVC (n=1 300)	39
	Plasticizer	29
	Additives (colorant, stabilizer)	2
	AsN	30

2. 試薬

香気成分(*n*-ヘキサナール, *n*-ヘプタナール, *d*-リモネン, α -ピネン), L-アスコルビン酸2ナトリウムはナカライテスク社製特級試薬をそのまま使用した。他は全て市販の特級試薬を使用した。

3. ヘッドスペース部体積の制御と酸素濃度の測定

ヘッドスペースガス測定用枝付ガラス容器(155 ml容)を用いて容器内の酸素濃度を測定した。まず、0.1 wt%アラビアガム溶液を充填することによりヘッドスペース部の体積を所定量(ml)に制御し、AsN/PVC-capで密閉したのち、所定温度、暗所で所定期間貯蔵した。ヘッドスペース部の酸素量の測定はヘッドスペースガス0.5 mlを直接GC分析に供することにより行った。

ガスクロマトグラフ: 島津製作所製GC-4B(熱伝導度検出器(TCD)付), カラム: ジェールサイエンス社製Molecular Sieve-5A(30/60 mesh, 3 mm i.d.×4.2 m), カラム温度: 50°C, 検出器温度: 100°C, キャリヤガス: ヘリウム(40 ml/min)。

また、所定期間貯蔵後の溶存酸素量は、ヘッドスペース部の体積比が30%(46.5 ml)となるように0.1%アラビアガム水溶液を充填した上記枝付き容器を35°Cで所定期間充填したのち、隔膜型ガルバニ電池式酸素計(TOA Electronics社製DO-11P)を用いて直接測定した。

4. AsN/PVC-capにおける香気成分の酸化的劣化挙動の把握

前節と同様の枝付ガラス容器に対してガラスビーズ(i.d. 1.8 mm)を充填し、Fig. 1で示したようにヘッド

Fig. 1 Schematic representation of AsN/PVC coated container

The ratio of headspace volume was set at 55.4% by packing glass beads.

ベース部の体積を全容 (155 ml) の 55.4% に制御した容器を用いて香氣成分の貯蔵を行った。すなわち、容器内での香氣成分 (*n*-ヘキサナール, *n*-ヘプタナール, *d*-リモネン, α -ピネン) 濃度が飽和蒸気圧⁷⁾ となるように容器内の試験管に各種香氣成分を添加 (各々 5, 2, 2, 3 μ l) したのち, AsN/PVC-cap で密閉し, 35°C, 暗所で所定期間貯蔵した。香氣成分の測定はヘッドスペースガス 0.5 ml を直接 GC 分析することにより行った。なお, AsN 無添加のコントロールキャップを用いて同様に密閉充填したものをコントロールとした。

ガスクロマトグラフ 島津製作所製 GC-14 A (水素炎イオン化検出器(FID)付), カラム: 島津製作所製 CBP-10 (化学結合型溶融シリカキャピラリー, 10% シアノプロピル, 0.32 mm i.d. $\times$ 50 m), カラム温度: 60°C $\rightarrow$ 240°C (2°C/min), キャリヤガス: ヘリウム (0.82 ml/min)。

5. 気相中での香氣成分の酸化的劣化挙動の把握

飽和 (21%) 及び低酸素濃度 (1%) 下での香氣成分の酸化的劣化挙動を以下の実験条件で検討した。すなわち, 前述の枝付ガラス容器内へ香氣成分 (*n*-ヘプタナール, *d*-リモネン, α -ピネン) を添加し, 液体窒素で冷却, 真空にしたのちヘリウムでパージすることにより容器内の酸素濃度を約 1% まで低下させた。本条件で調整した低酸素濃度の容器を用いて, 酸素飽和時 (21%) との香氣残量の比較を 35°C で経日的に行った。なお, 所定期間貯蔵後の残存香氣成分量は香氣成分の気液平衡到達時間⁹⁾ を考慮して, 貯蔵 1 日目の香氣成分量に対する残存率 (%) として示した。

実験結果及び考察

本研究において脱酸素剤として用いた AsN の固体状

態での酸素酸化反応は未だ十分解明されておらず, 予備実験の結果, 酸化型アスコルビン酸への酸化反応の際に消費される予測酸素量 127 ml O₂/g-AsN に対して実際の酸素消費量は 200 ml O₂/g-AsN であったことから, 本 AsN/PVC-cap 中においては過度の酸化反応によって酸素消費が進行しているものと推察された。

1. 香氣成分の劣化に及ぼす容器内酸素の影響

まず, 気相中での香氣成分の酸化的劣化挙動を把握するため, 飽和 (21%) 及び低酸素濃度 (1%) 下での香氣成分の残存率を検討した (Fig. 2)。その結果, いずれの香氣成分も低酸素濃度下で香氣劣化は顕著に抑制され, 貯蔵 42 日目において *n*-ヘプタナールで約 7 倍, *d*-リモネン, α -ピネンでそれぞれ約 3 倍, 2 倍の香氣保持効果が認められた。従って, 香氣成分の劣化に対して気相中の酸素の影響は極めて大きいことが改めて明らかとなり, 食品容器からの酸素除去が高品質食品を提供する上で重要な解決策となることが示された。

2. AsN/PVC-cap による酸素除去に及ぼすヘッドスペース部体積の影響

AsN/PVC-cap 及びコントロールキャップを用いて, その酸素除去効果に及ぼす容器ヘッドスペース部の体積 (容器容量 155 ml に対する体積比; 20, 30, 50%) の影響について検討した。Fig. 3 から明らかなように, 本 AsN/PVC-cap を用いることによって確実にヘッドスペース部の酸素を経日的に除去することが可能であることが判明し, 35°C の貯蔵条件では 30 日目まで酸素除去反応が持続的に進行した。しかしながら, その酸素減少挙動はヘッドスペース部体積依存的であり, ヘッドスペース部の体積の減少とともに残存 O₂ 量も顕著に減少した。

そこで, 本 AsN/PVC-cap の酸素除去特性を明らか

Fig. 2 Time-course of flavor deterioration in headspace of packaging at 35°C

O₂ concentration ; ○, 21% ; ●, 1%.

Fig. 3 Effect of headspace volume on O₂ consumption by AsN/PVC cap at 35°C
Headspace volume ; ○, 31 ml ; △, 46.5 ml ; □, 77.5 ml.

Table 2 Consumption of O₂ in headspace of packaging by AsN/PVC-cap

Volume of headspace (ml)	Amount of O ₂ in headspace (ml)	Temperature (°C)	Consumed O ₂	
			(ml-O ₂)	(ml-O ₂ /ml-headspace)×10 ⁻¹
31.0 (20%)	6.8	35	5.5	1.8
46.5 (30%)	10.2	35	7.9	1.7
77.5 (50%)	17.1	35	10.0	1.3
46.5 (30%)	9.3	5	1.1	0.2
46.5 (30%)	9.8	20	4.7	1.0
46.5 (30%)	10.2	35	7.9	1.7

にするため、添加 AsN 重量 (100 mg) 当たりの O₂ 消費力 (1) 並びに単位ヘッドスペース部体積 (ml) 当たりの O₂ 消費力を求めた (2) (Table 2). すなわち、

AsN(100 mg)/PVC-cap 当たりの酸素消費力 (ml-O₂) = ヘッドスペース部体積 (ml) × 飽和酸素濃度 (%) × 酸素消費率 (%) (1)

単位ヘッドスペース部体積当たりの酸素消費力 (ml-O₂/ml-headspace volume) = ヘッドスペース部体積 (ml) × 飽和酸素濃度 (%) × 酸素消費率 (%) / ヘッドスペース部体積 (ml) = 飽和酸素濃度 (%) × 酸素消費率 (%) (2)

ここで、酸素消費率は GC により得られた酸素飽和時 (21%) のピーク面積に対する残存酸素のピーク面積比 (Pr) から算出した ((1-Pr)×100). なお、各温度での酸素消費力は 20°C に対する補正值として表記した。そ

の結果、AsN/PVC-cap 当たりの酸素消費力はヘッドスペース部の体積の増大とともに増加し、基質となる酸素量が多いほど酸素消費量が增大することが判明した。しかしながら、単位ヘッドスペース部体積当たりの酸素消費力は全く逆の結果となり、体積比 20% では 50% と比べて約 1.4 倍の酸素除去効果を示した。このことは、容器からの迅速かつ効率的な酸素除去を行うには、よりヘッドスペース部体積の縮小が望ましいことを示唆している。なお、AsN の空気中での酸化速度が一定であると仮定すると、ヘッドスペース部体積の異なる場合での単位体積当たりの酸素消費力の相違は単位ヘッドスペース部体積当たりの酸素濃度が一律に変化していないことを示唆しており、本実験系においてはヘッドスペース部体積を制御するために用いた 0.1% アラビアガム水溶液からの酸素流入を考慮に入れる必要があると考えられた。

なお、後節においてこの点をさらに検討した。

3. 貯蔵温度の影響

次に、本 AsN/PVC-cap の酸素消費挙動に及ぼす貯蔵温度の影響について検討した。貯蔵温度 5, 20, 35℃ での酸素消費力を求めたところ (Table 2), 温度の低下に伴い酸素消費力は明かに低下し、5℃ での酸素消費力は 35℃ の約 12% であった。従って、低温下での本キャップの使用にあたっては添加 AsN 量の増加等の対処が必要であると考えられた。

4. AsN/PVC-cap による香気成分の酸化的劣化の抑制

AsN/PVC-cap 及びコントロールキャップを用いて香気成分の酸化的劣化挙動を経目的に比較した (Fig. 4)。なお、所定期間貯蔵後の残存香気成分量は貯蔵 1 日目の香気成分量に対する残存率として示した。Fig. 4 か

ら明らかなように、アルデヒド類 (*n*-ヘキサナール, *n*-ヘプタナール) 及びテルペン系炭化水素類 (*d*-リモネン, α -ピネン) とともに本 AsN/PVC-cap を用いると、空气中酸素量の減少とともに酸化的劣化は顕著に抑制され、貯蔵開始 10 日目以降その減少は緩慢となった。また、いずれの化合物も貯蔵 42 日目においてなお残存率が 40% 以上とコントロールの 2 倍以上であり、長期貯蔵における香気保持効果に極めて優れていることが判明した。従って、AsN/PVC-cap の固体系食品への使用により、内容香気成分の酸化的変質を抑えた高品質食品の提供が可能になるものと推察された。

5. AsN/PVC-cap による溶存酸素消費

第 2 節で明らかとなったように、本 AsN/PVC-cap による酸素除去が空气中酸素のみならず溶存酸素の除去に対しても有効であることが示唆された。そこで、

Fig. 4 Depression behavior of flavor deterioration in headspace of packaging by AsN/PVC cap at 35℃
Symbols; ○, control cap; ●, AsN/PVC cap; □, residual ratio of O₂ in the container with AsN/PVC cap (%).

Fig. 5 Time-course of dissolved O_2 consumption in 0.1% arabic gum solution by AsN/PVC cap at 35°C

Headspace volume; 46.5 ml

Symbols; ○, control cap; ●, AsN/PVC cap.

AsN/PVC-capを用いた場合の試料溶液中での溶存酸素の減少挙動をさらに詳細に検討した (Fig. 5). 図から明らかなように、本 AsN/PVC-cap を用いた場合、溶存酸素は確実に減少し、貯蔵 25 日目では約 16% まで低下した。このことは、Fig. 3 あるいは Table 2 で明らかとなったヘッドスペース部の酸素消費が溶液からの溶存酸素の揮散のもとに進行していたことを示唆するものであった。

以上の結果、酸素消費系として構築した AsN/PVC-cap は固体系食品のみならず液状食品にも適用可能な新規機能性包材であることが明示された。なお、本キャップの酸素消費は 35°C 貯蔵において 30 日目まで進行することを確認したが、その長期持続性についてはさらなる検討が必要である。

要 約

食品容器のキャップ内面に着目し、アスコルビン酸 2 ナトリウムを PVC コーティングした酸素消費キャップを新たに作製することによって食品容器内酸素の迅速除去を試みた。

1) 本 AsN/PVC-cap を用いることにより容器内ヘッドスペース部の酸素の除去が可能となったが、その酸素消費力はヘッドスペース部体積に依存的であり、ヘッドスペース部の体積の減少とともに残存 O_2 量も顕著に減少した。

2) 単位ヘッドスペース部体積当たりの酸素消費力は、体積比 20% では 50% と比べて約 1.4 倍となり、実試料の充填にはヘッドスペース体積の縮小化が望ましいと判断された。

3) 貯蔵温度の低下に伴い酸素消費力は明らかに低下し、5°C での酸素消費力は 35°C の約 12% であった。

4) アルデヒド類及びテルペン系炭化水素類ともに本 AsN/PVC-cap を用いると、酸化的劣化は顕著に抑制され、貯蔵 42 日目においてなお残存率が 40% 以上とコントロールの 2 倍以上を示した。

5) 本 AsN/PVC-cap を用いて所定期間貯蔵後の溶存酸素量を測定したところ、貯蔵日数の増加とともに溶存酸素量は顕著に減少し、貯蔵 25 日目では約 16% まで低下した。

文 献

- 1) OSAJIMA, Y. and T. MATSUI: *Anal. Sci.*, **9**, 753 (1993).
- 2) 伊奈和夫・平野貴治: 日食工誌, **20**, 567 (1973).
- 3) KISHIDA, E., TOKUMARU, S., ISHITANI, Y., YAMAMOTO, M., ORIBE, M., IGUCHI, H. and KOJO, S.: *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1598 (1993).
- 4) SAWAMURA, M., TAKEMOTO, K., MATSUZAKI, Y., UKEDA, H. and KUSUNOSE, H.: *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 1200 (1994).
- 5) 松井利郎・中尾聡明・深町征臣・鹿田憲子・下田満哉・篠島 豊: 食科工, **43**, 362 (1996).
- 6) CORT, W.M.: *Ascorbic Acid: Chemistry, Metabolism, and Uses* (P.A. SEIB and B.M. TOLBERT, eds.), p. 543, ACS, Washington, D.C. (1982).
- 7) 日本化学会: 化学便覧 基礎編 II (丸善, 東京), p. 708 (1975).
- 8) PAIK, J. and A. VENABLES: *J. Chromatogr.*, **540**, 456 (1991).

(平成 8 年 9 月 5 日受付, 平成 9 年 1 月 27 日受理)