

# パウチ充填和風だしの風味劣化に及ぼす 酸素透過の影響

下田満哉\* 中島正利\* 箆島豊\*

Influence of oxygen permeation on flavor deterioration  
of packaged Japanese soup

Mituya SHIMODA\*, Masatoshi NAKASHIMA\*, Yutaka OSAJIMA\*

On the flavor deterioration of Japanese soup packaged into a pouch, a proper selection of laminated film for food packaging was proposed by showing the influences of oxygen permeability ( $a$ :  $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ), storage period ( $T$ ; day), the ratio of surface area ( $S$ ;  $\text{cm}^2$ ) to volume ( $V$ ;  $\text{cm}^3$ ) of pouch. Samples were stored for 4 weeks at  $25^\circ\text{C}$ , which had been packaged into 6 kinds of pouches ( $9\text{cm} \times 15\text{cm}$ ; 200ml) made of the following laminated films; PET/LLDPE ( $a = 98 \times 10^{-4}$ ), PA/LLDPE ( $a = 28 \times 10^{-4}$ ), PVDC-coated PA/LLDPE ( $a = 4.5 \times 10^{-4}$ ), \*PVDC-coated PA/LLDPE ( $a = 1.5 \times 10^{-4}$ ), EVOH/LLDPE ( $a = 0.3 \times 10^{-4}$ ), PA/AL/LLDPE ( $a = 0$ ). The flavor of stored sample was sensory-evaluated with 8 panelists, while the changes in the gas chromatograms were traced throughout the storage.

In order to correlate the flavor deterioration to the amount of oxygen permeated, the following equation was introduced;

$\alpha = p \cdot a \cdot T \cdot S / V$ , where  $p$  is a partial pressure of oxygen in atmosphere and  $\alpha$ , dimensionless number was defined as a specific volume of oxygen permeated. As the result, the flavor of packaged soup significantly deteriorated above  $\alpha = 34 \times 10^{-4}$

Keywords: Food Packaging, Oxygen permeation, Flavor Deterioration

酸素透過率が異なる6種類のパウチ: ①PET/LLDPE > ②PA/LLDPE > ③PVDC-coated PA (一般タイプ)/LLDPE > ④PVDC-coated PA (バリヤータイプ)/LLDPE > ⑤EVOH/LLDPE > ⑥PA/AL/LLDPE,  $9\text{cm} \times 15\text{cm}$ を作製し、和風だし200mlを充填・加熱殺菌した。25 $^\circ\text{C}$ で4週間貯蔵し、GC分析および官能検査を行った。貯蔵前後のGCデータの類似率は、酸素透過率が④以下のパウチにおいては明瞭な低下を示さなかったが、③以上のパウチでは貯蔵期間と酸素透過率に比例して低下した。官能検査の結果からも風味の劣化度合いを明らかにし得た。比酸素透過量 ( $\alpha$ ; 無次元数, 酸素透過量 ( $\text{cm}^3$ ) / 内容量 ( $\text{cm}^3$ )) を下記のように定義すると、風味の劣化が認められるときの限界比酸素透過量は、和風だしでは0.001~0.0034であることが明らかとなった。

ここで  $\alpha = p \cdot a \cdot T \cdot S / V$  ( $p$ ; 酸素分圧 (0.2),  $a$ ; 酸素透過率 [ $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ],  $T$ ; 貯蔵日数 [day],  $S$ ; パウチ表面積 [ $\text{cm}^2$ ],  $V$ ; 内容量 [ $\text{cm}^3$ ])。

キーワード: 食品包装、酸素透過、風味劣化

\*九州大学農学部食糧化学工学科(〒812 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1): Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 812

## 1. 緒言

軟包装容器に充填された食品の風味（風味とは味と香りの両方を意味する言葉であるが、本論文では香りの意味に限定した上で用いる）は、内面プラスチックフィルムへの揮発性成分の収着、あるいはフィルムを透過・侵入した酸素による揮発性成分のみならず不揮発性成分の酸化により、経時的に劣化することが知られている。前者については、ポリオレフィンフィルムに関する多くの研究報告がある<sup>1)~6)</sup>。さらには収着抑制プラスチックフィルムが備えるべき物理・化学的特性を明らかにするために、各種フィルムを用いた収着挙動の解明に関する研究も活発に行われている<sup>8) 7)</sup>。一方、酸素による品質劣化の問題は、食品包装分野では当初から最重要課題の一つとして取り扱われ、ハイガスバリアフィルムの開発ならびにガスバリア性の評価に関する研究などフィルム方面からの研究<sup>8) 9)</sup>、ならびにプラスチック容器中での酸素による醤油の褐変<sup>10)</sup>、アスコルビン酸の損失<sup>11)</sup>、ガラスビンとPETボトル中でのリンゴ果汁のシェルフライフの比較<sup>12)</sup> など多くの研究例がある。近年急激に普及したPETボトルに関しては、酸素の透過侵入による揮発性カルボニル化合物の酸化に関しモデル系での研究報告<sup>13)</sup>がある。この分野における先駆的な研究としては、プラスチックパウチに入れられたポテトチップのシェルフライフと酸素及び水分の透過量の関係を解析したものがある<sup>14) 15)</sup>。

醤油、鰹節、昆布等から“だし”をとった和風だしのパウチ充填物においては、風味成分の内面フィルムとして用いられた直鎖状低密度ポリエチレンフィルム (LLDPE) への収

着はほとんど認められなかったが、アルミ箔をラミネートしていないナイロン (15  $\mu\text{m}$ ) / LLDPE (60  $\mu\text{m}$ ) で構成されたパウチにおいては風味の劣化が貯蔵期間に比例して増大することが官能的に認められた。

本報では、和風だしの風味劣化が酸素の透過により引き起こされるものと考え、酸素透過率が異なる種々のラミネートフィルムを用いて製袋した各種パウチを用いて、和風だしの風味劣化に及ぼす酸素透過の影響を定量的に解明することにより、内容食品の風味の保持を目的とする最適ラミネートフィルムの選択方法を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試ラミネートフィルム

Table 1 に示した通り、酸素透過率が  $98 \times 10^{-4}$  から  $0.3 \times 10^{-4}$  [ $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ] のフィルム、およびアルミ箔をラミネートすることにより酸素を完全に遮断したフィルムの計6種類のラミネートフィルムを作製した。なお、最内層にはいずれも直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを用いた。

### 2.2 パウチおよび充填

パウチサイズはいずれも  $9\text{cm} \times 15\text{cm}$  とし、和風だし200mlを充填した。90℃、20分間加熱殺菌し、冷水シャワー処理後25℃定温、遮光下で貯蔵した。

### 2.3 供試和風だし

醤油、鰹節、昆布を主原料とする5倍濃縮タイプの和風だしを用いた。

Table1 Laminated films and oxygen permeabilities

film construction <sup>a)</sup>	oxygen permeability <sup>b)</sup>
① PET <sup>12</sup> /LLDPE <sup>60</sup>	$98 \times 10^{-4}$
② NY <sup>15</sup> /LLDPE <sup>60</sup>	$28 \times 10^{-4}$
③ KNY <sup>15</sup> /LLDPE <sup>60</sup>	$4.5 \times 10^{-4}$
④ *KNY <sup>15</sup> /LLDPE <sup>60</sup>	$1.5 \times 10^{-4}$
⑤ EVAL <sup>15</sup> /LLDPE <sup>60</sup>	$0.3 \times 10^{-4}$
⑥ NY <sup>15</sup> /AL <sup>7</sup> /LLDPE <sup>60</sup>	0

<sup>a)</sup> PET; polyethylene terephthalate (thickness, 12  $\mu$  m), NY; nylon, KNY; nylon coated with vinylidene chloride, \*KNY; nylon coated with high barrier vinylidene chloride, EVAL; ethylene vinylalcohol copolymer, AL; alminum foil, LLDPE; linear low density polyethylene.

<sup>b)</sup>; [cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> · day]

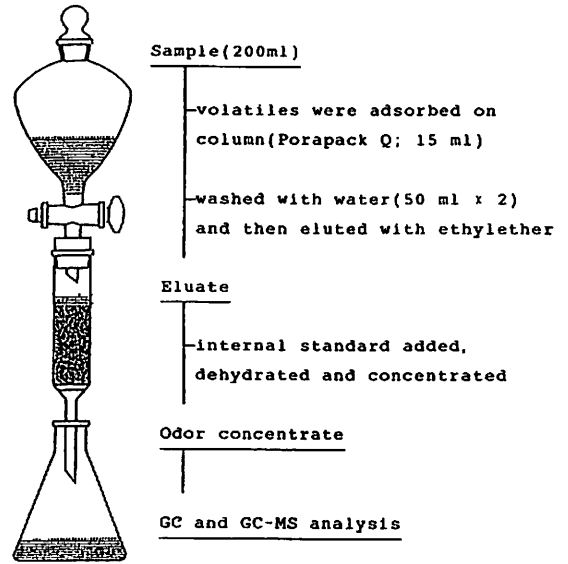


Fig. 1 Procedure of separation and concentration of volatile compounds from Japanese style soup

## 2.4 におい濃縮物の調製

和風だしからの風味成分の濃縮は、ポラパック Q (Waters社製) を充填したカラム法<sup>16)</sup>により行った。Fig. 1 に示した通り試料 200ml をカラム (2cm × 10cm) に流し風味成分を吸着させた後、脱イオン水 50ml でカラムを洗浄し、エーテル 50ml で風味成分を溶出した。このエーテル溶出物に内標準としてシクロヘキサノール (1ppm) を添加し、常法により GC 分析用におい濃縮物を調製した。

## 2.5 GC および GC - MS 分析

島津 GC - 9A (FID) を使用した。カラムは DB - WAX、0.25mm i.d. × 60m を用いた。カラム温度は 60℃ から 230℃ まで 3℃/min の速度で昇温した。GC - MS 分析は島津 GC - MS 9020DF により行った。イオン源温度は 200℃、GC 条件は上記と同様であった。化合物の同定は NBS ライブラリサーチにより行った。

## 2.6 GC データのパターン類似率

貯蔵前の各揮発性成分の定量値を Y<sub>i</sub>、貯蔵後の定量値を X<sub>i</sub> とするとき、この 2 つの GC データのパターン類似率 (SI) を次のように定義した。

$$SI = \sigma_{XY} / \sigma_X \sigma_Y$$

ここで、 $\sigma_{XY}$  は X と Y の共分散、 $\sigma_X$ 、 $\sigma_Y$  はそれぞれ X と Y の標準偏差である。

## 2.7 官能評価

貯蔵による風味の変化を官能的に明らかにするために、25℃ で 3 週間貯蔵した試料を用いて官能評価を行った。風味の劣化が最も進行した試料 1 (①のフィルムの試料) と劣化が最も少なかった試料 6 (⑥のフィルムの試料) を予め 8 人の検査員に教え、それらと風味が似た順に試料 2 から 5 を配列させる方法をと

った。なお、試料1と6の風味についてコメントを求めた。

### 3. 結果

#### 3.1 GCおよびGC-MS分析

カラム濃縮法により醤油と鰹節の典型的な風味を有するにおい濃縮物を得ることができたので、GCおよびGC-MS分析を行った。得られたガスクロマトグラムをFig. 2に示した。ピーク No.9が内標準ピーク (1ppm) である。中高沸点画分に量的に主要なピークが多数認められた。Table 2に示したとおり、同定された化合物はすべて含酸素化合物であり、カルボニル13種、カルボン酸6種、アルコール8種、フェノール7種であった。このようにフェノール化合物が多数検出されたのは、風味の付与を目的として添加された少量の薫液に由来すると考えられた<sup>11)</sup>。Table 2の47成分中、ピーク6、7、16、19、33の5

成分は貯蔵中に増大したが、これらの成分だけでは貯蔵中の和風だしの風味の質的变化を明らかにすることはできなかった。

#### 3.2 パターン類似率によるGCパターンの経時変化

貯蔵中のGCパターンの変化を明らかにするために、貯蔵前のGCパターンに対するパターン類似率を、主要30成分を用いて算出した。すなわち、GCパターンの変化が少ないほどSI値は大きく、まったく変化がない場合SI = 1.0となる。Fig. 3に各試験区毎のパターン類似率の経時変化を示した。Fig. 3から明らかなように、アルミ箔がラミネートされた酸素透過率が0の試験区では、貯蔵4週間目においてもSI値は0.98以上を維持しており、風味の劣化は僅かであると考えられた。一方、酸素透過率が最も高い試験区1においては、貯蔵1週間目からSI値が著しく低下し、風味の顕著な劣化が示唆された。試験区2~5

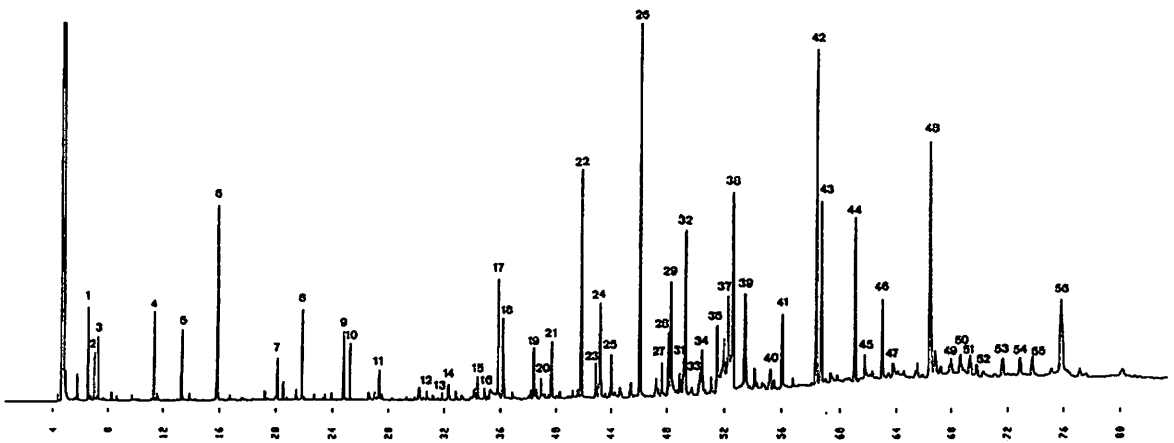


Fig. 2 Gas chromatogram of volatile components in Japanese style soup

Capillary column ; DB - WAX, 0.25mm i. d. × 60m,  
column temp. ; 50 → 230 °C (3 °C/min)

Table 2 Volatile components identified

Peak No.	Peak No.
1 Ethyl acetate	25 3,4,5- Trimethyl-2- cyclopenten- 1- one
2 3-Methyl butanal	26 2-Phenylethanol
3 Methyl hydrazine	27 1,4- Dimethoxy benzen
4 2-Methyl- 1- propanol	28 2,4- Dihydro- 2,4,4,5- tetramethyl- 3H- pyrazole- 3- one
5 2-Butanol	29
6 3-Methyl- 1- butanol	30 trans- p- Metha- 2,5- dien- 7- ol
7	31 2-Methylphenol
8	32 Phenol
9 I. S	33 4- Ethyl- 2- methoxyphenol
10	34 3- Methoxy- 5- methyl- 2 (5H) - furanone
11 2-Furancarboxaldehyde	35
12 2,3-Butanediol	36
13 2-Methyl propanoic acid	37 1- Phenol- 1,2- butanediol
14 5-Methyl- 2- furancarboxaldehyde	38 4- Hydroxy- 2- ethyl 5- methyl- 3 (2H) - furanone
15 Butanoic acid	39 1- Methyl- 2,4- imidazolidinedione
16	40 2,4- Dimethylphenol
17 2-Furanmethanol	41 1- (2- Hydroxy- 5- methylphenyl) - ethanone
18 3-Methyl butanoic acid	42 2,6- Dimethoxyphenol
19	43 5- Hydroxy- 2- (hydroxymethyl) 4H- pyran- 4- one
20	44 1,2,3- Trimethoxybenzen
21	45 Diethyl butandionate
22 Tetrahydro- 3- methylthiophene	46 1- (2,6- Dihydroxy- 4- methoxyphenol) - ethanone
23 1- (3,4- dimethylphenyl) - ethanone	47 Benzoic acid
24 Hexanoic acid	

I. S ; Internal Standard (cyclohexanal)

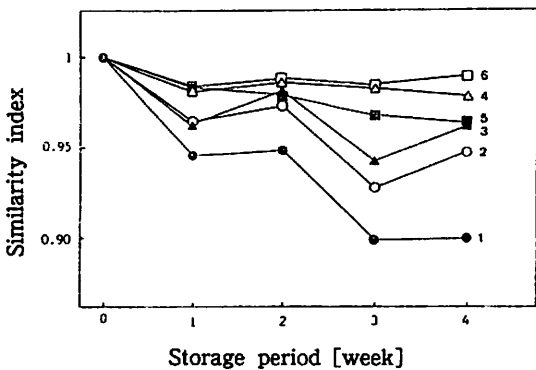


Fig. 3 Change in the similarity index of gas chromatogram during storage

1 (●), 2 (○), 3 (▲), 4 (△), 5 (■), 6 (□); these symbols refer to the samples packaged into the pouch (1~6) in Table 1.

についても、貯蔵中のSI値の減少率と各パウチの酸素透過率の間には密接な関係が認められた。

### 3.3 風味劣化の官能的評価

ガスクロマトグラムのパターン変化から風味の劣化が酸素透過率に比例することが示唆されたので、貯蔵中の風味の劣化を官能的に明らかにするために、25℃で3週間貯蔵した試料を用いて官能評価を行った。既知試料1 (劣化度：最大) と6 (劣化度：最小) の間に試料2~5を配列させた結果、Table 3から明らかのように試料2と3については8人の官能検査員の配列がほぼ完全に一致したことは、

Table 3 Result of sensory evaluation

Panelist	Sample <sup>a)</sup>					
P1	1	2	3	5	4	6
P2	1	2	3	5	4	6
P3	1	2	3	4	5	6
P4	1	2	3	4	5	6
P5	1	2	3	4	5	6
P6	1	2	5	3	4	6
P7	1	2	3	5	4	6
P8	1	2	4	5	3	6

<sup>a)</sup> Sample 1 and 6 were presented as a pouch of maximum or minimum oxygen permeability and sample 2~5 were placed between 1 and 6.

これらの試料は明らかに風味が劣化しており、しかも劣化の度合いはフィルムの酸素透過率に依存することを明示するものである。一方、試料4と5については配列に明確な差はなく両者の風味の違いを官能的に認めることはできなかった。試料4、5、6のパターン類似率は貯蔵中高い値を維持していた (Fig. 3) ことから示唆されるように、試料4と5においては風味の劣化はほとんどないものと考えられた。なお、すべての検査員により試料1は‘古くなった臭いがする’、‘風味の劣化が顕著に進行している’と評価された一方、試料6は‘風味がよく旨みを強く感じる’と評価されたことから、パウチ3より酸素透過率が大きなパウチを用いて和風だしを3週間以上貯蔵する場合、酸素による風味の劣化が問題となることが明らかとなった。

#### 4. 考 察

パウチ充填和風だしの風味の保持を目的としてラミネートフィルムの合理的な選択を可

能にするために、フィルムの酸素透過率、貯蔵期間、パウチサイズを変数として次のような考察を行った。すなわち、内容物の単位容積当たりの酸素透過量 (比酸素透過量) を  $\alpha$  [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ : 無次元]、ラミネートフィルムの酸素透過率を  $a$  [ $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{day}$ ]、大気中の酸素分圧を  $p$ 、貯蔵期間を  $T$  [day]、パウチ表面積を  $S$  [ $\text{cm}^2$ ]、内容量を  $V$  [ $\text{cm}^3$ ] とすると、次式を導くことができる。

$$\alpha = p \cdot a \cdot T \cdot S / V$$

ここで、限界比酸素透過量を内容食品の風味が劣化し始めるときの比酸素透過量として定義し導入すると、その食品の商品設計にかなったラミネートフィルムの選択に極めて有効なパラメーターとなるであろう。Fig. 4は  $TS/V$  に対して酸素透過量をプロットしたものである。3週間貯蔵後パウチ4では風味の劣化はほとんど認められなかったのに対して

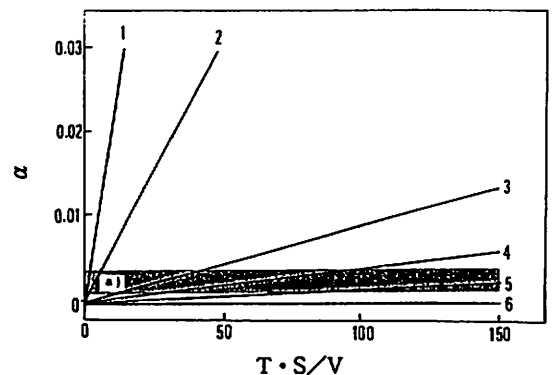


Fig. 4 Relationship between flavor deterioration and a specific volume of oxygen permeation

$\alpha = p \cdot a \cdot T \cdot S / V$  where  $\alpha$  is a specific volume of oxygen permeation [dimensionless],  $p$ ; mole fraction of oxygen in atmosphere,  $a$ ; oxygen permeability [ $\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ],  $T$ ; storage period [day],  $S$ ; surface area of pouch [ $\text{cm}^2$ ],  $V$ ; volume of pouch [ $\text{cm}^3$ ].

<sup>a)</sup> Limiting specific volume of oxygen permeated.

パウチ3では明らかに劣化が認められたことから、この和風だしの限界比酸素透過量は0.001から0.0034の間となる。Fig. 4にその領域をバンドとして示した。この図からパウチ2では4日間で風味が劣化すること、パウチ5では100日以上風味の劣化を防止し得ることが推察される。一方、内容量:5ml、パウチ表面積:40cm<sup>2</sup>のときは3のラミネートフィルムで4日目、4でも7日目には風味の劣化が生じると考えられる。ただし、以上の考察は次の2つの仮定の下で行われた。①風味の劣化が酸素によって引き起こされること、②酸素の透過速度に比べて酸素酸化反応の速度がはるかに大きいこと。この2つの条件は、ガスクロマトグラムのパターン類似率がフィルムの酸素透過率に比例しながら経時的に減少したこと (Fig. 3)、25℃、3週間貯蔵後のパウチ充填和風だしの官能評価において風味の劣化度合いがラミネートフィルムの酸素透過率に直接比例したこと (Table 3) から、本実験系においてはほぼ満足されていると考えられた。

以上のように、本研究は対象とする食品の限界比酸素透過量を官能検査等の手法により求めることによって、商品形態及び流通期間に合ったラミネートフィルムの選択を可能にしようとするものである。

#### <文 献>

- 1) M. Shimoda, T. Ikegami and Y. Osajima, J. Sci. Food Agric., 42, 157 (1988)
- 2) 池上徹、下田満哉、小山正泰、箴島豊、日食工誌、34, 267 (1987)
- 3) 池上徹、下田満哉、箴島豊、日食工誌、35, 457 (1988)
- 4) 松井利郎、下田満哉、箴島豊、日食工誌、36, 39 (1989)
- 5) G. D. Sadler and R. L. Braddock, J. Food Sci., 56, 35 (1991)
- 6) T. Ikegami, K. Nagashima, M. Shimoda, Y. Tanaka and Y. Osajima, J. Food Sci., 56, 500 (1991)
- 7) T. Matsui, A. Ono, M. Shimoda and Y. Osajima, J. Agric. Food Chem., 40, 479 (1992)
- 8) 吉井詢二、食品と科学、1990 (9), 93 (1990)
- 9) 吉井詢二、食品と科学、1986 (8), 89 (1986)
- 10) 加藤博通、橋場弘長、日本醸造協会誌、301 (1988)
- 11) J. Miltz, C. H. Mannheim and B. R. Harte, ACS Symp. Ser., 423, 295 (1990)
- 12) M. R. McLellan, L. R. Lind and R. W. Kime, J. Food Sci., 52, 365 (1987)
- 13) D. G. Quast and M. Karel, J. Food Sci., 37, 584 (1972)
- 14) D. G. Quast and M. Karel, J. Food Sci., 37, 679 (1972)
- 15) 池上徹、永嶋一史、下田満哉、箴島豊、日食工誌、37, 793 (1990).
- 16) 下田満哉、平野好司、箴島豊、分析化学、36, 792 (1987).

(原稿受付 1992年7月 3日)

(審査受理 1992年8月 21日)