

# 透明パウチ詰パイナップルの保存性について

井上 竜一, 高橋 英史

## Study on the Shelf Life of the Transparent Pouched Pineapple

Ryuuichi Inoue and Hidehito Takahashi

The transparent pouch for fruit has an advantage that consumers are able to see the contents, but the oxygen barrier ability of the pouch is inferior to that of a can. Therefore the problem of transparent pouched fruit is browning and softening. The aim of this study makes clear these deterioration factors and shelf life in pouched pineapple.

During storage, the browning is due to the Maillard reaction and the softening is caused by the change to soluble pectin from protopectin. These deterioration reactions are independent. The browning is promoted by oxygen and temperature, and the softening is accelerated by temperature. The shelf life of transparent pouched pineapple depends on the material color more than the hardness. In low oxygen concentration conditions, the shelf life is 9 months when it is stored at 20°C, and it is longer than 12 months when it is stored at below 10°C. As 1 ml of oxygen permeates into the container, the shelf life is shortened by 1 month at 20°C (in the case of pouched pineapple containing 100 g fruit and 100 g syrup). For extending the shelf life of transparent pouched pineapple, it is important to minimize the volume of oxygen-exposure not only by removing the oxygen but also by using an oxygen scavenging container

**Key words:** pineapple, transparent pouch, shelf life, browning, softening, Maillard reaction, pectin, oxygen

中身が見える安心感から、果実の透明プラスチック容器詰化を求める声がある。高い保存性を持つ缶と比較して、透明プラスチック容器では褐変や軟化といった内容物の劣化が問題となる。本研究ではパイナップルを用いて、透明パウチ詰にした場合の保存限界と劣化に關与する因子を調査した。

### 実験材料と方法

#### 1. 実験材料

パイナップルはフィリピン産、スムースカイエン種（商品名スウィーティオ：Dole社）を用いた。葉を除く果実部の大きさは重量：1.3 ± 0.5 kg, 直径：8.8 ± 0.8 cm, 高さ：10.6 ± 1.5 cmである。パイナップルカッターで外皮と芯を落として円柱状とした可食部を、15 mmの厚みで輪切りにした後、扇形に8等分し、減圧容器の中に純水と共に入れ -98 kPa（容器内の減圧度）まで減圧後、解放してパイナップル内部の空気を除いた。

シラップは果糖ぶどう糖液糖（ハイフラクト M 75C：日本コーンスターチ製）9.2 kgに、クエン酸 24 g, アスコルビン酸 20 gを加え、イオン交換水で 40 kgに調整した。pHの影響の試験では、クエン酸 Naで pHを 3.1, 3.5, 4.0に調整したものを使用した。

使用した包材を表1に示す。これら包材から、目的に

合わせ適宜選択した。

#### 2. パイナップルパウチ詰の製法

パウチにパイナップル 100 ± 5gを詰めた後、シラップを 100 ± 5gで注入し、空気を押し出しながらヒートシールした。レトルト装置を用い、シャワー等圧殺菌・シャワー冷却式で、カムアップタイム 10分間、殺菌温度 85°Cでz値 8.0（基準温度 85°C）とし、F<sub>85</sub>が 60となるよう殺菌した。

低酸素条件区のサンプルは、酸素濃度を酸素濃度計（OM-14：HORIBA製）の検出限界（0.1%）以下としたグローブボックス内で充填、シールした。シラップはグローブボックス内で窒素パブリングにより溶存酸素を検出限界（0.01mg/L）以下としたものを利用した。パウチ内の酸素量を変えたサンプルは、窒素と酸素の混合により酸素濃度 0, 34, 50, 75%に調整したガスを作製し、シール後のサンプルにシリンジにてそれぞれを 20 ml注入し、再シールを行い、作製した（パウチ内の酸素量：それぞれ 0, 6.8, 10, 15ml）。

#### 3. 保存試験条件

pH影響試験では 30°C, 80% RHで保存した。光影響試験では蛍光灯により 1000 lxの照射下で、23°C, 80% RHで保存した。温度、酸素の影響試験では温度を 10, 30, 50°Cとし、それぞれ 80% RHで保存した。

表 1 使用包材

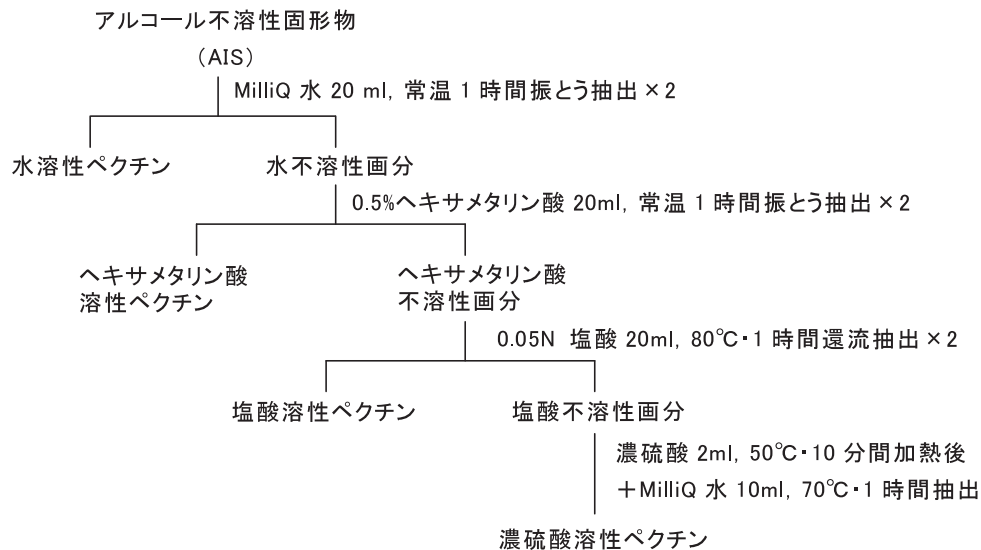
試験品目	包材構成
ノンバリアパウチ	110×160×31 mm スタンディングパウチ 25 $\mu$ m NY/60 $\mu$ m CPP
酸化アルミ蒸着パウチ	130×230×36 mm スタンディングパウチ 12 $\mu$ m 蒸着 PET/15 $\mu$ m NY/100 $\mu$ m CPP
片面透明バリア・ 片面酸素吸収パウチ	120×155×33 mm スタンディングパウチ (酸素吸収面) 12 $\mu$ m PET/15 $\mu$ m NY/7 $\mu$ m AL/ 85 $\mu$ m 酸素吸収フィルム (透明面) 13 $\mu$ m バリア PET/15 $\mu$ m NY/70 $\mu$ m CPP
アルミ積層パウチ	120×180×33 mm スタンディングパウチ 12 $\mu$ m PET/15 $\mu$ m NY/7 $\mu$ m AL/60 $\mu$ m CPP

#### 4. ペクチンの分画

50°Cで保存したアルミ積層パウチ詰パイナップルの凍結乾燥粉末1gに80%エタノール30mlを加え、30分間振とう後、12000 rpm、5分間遠心し残渣を回収した。残渣に同様の操作を行った後、アセトン30ml添加および濾過

を2回行った。残渣を一晩室温で乾燥させてアルコール不溶性固形物(AIS)を得た。

得られたAIS全量を用い、Scheme1に示すように、水、ヘキサメタリン酸、塩酸により各種ペクチンを順次分画した後、濃硫酸で残渣中のペクチン全量を抽出した。



Scheme 1 ペクチン分画スキーム

#### 5. ペクチン量測定

ペクチン量は、以下のように測定した。

サンプル0.15mlに2%塩化ナトリウム溶液0.15mlと濃硫酸2mlを加え、氷冷しながら混和した。70°C、10分間加熱後水中で冷却、0.1% 3,5-ジメチルフェノール酢酸溶液0.1mlを加え、室温で混和した。10～15分後の450nmと400nmの吸光度の差からガラクトキロン酸として定量した。検量線は無水ガラクトキロン酸を用いて作製した。

#### 6. パウチ詰パイナップルの評価

パイナップルの硬さは、直径10mmの円柱状プランジャーを取り付けたテクスチュロメーター(EZ Test: 島津製作所製)を用い、サンプル台に乗せた扇形サンプルの中心部を60mm/minの速度で歪率80%まで変位させた時の最大荷重を測定し、10サンプルの平均を測定値として示した。

パイナップル表面の色調は、色彩色差計CR200(MINOLTA製)で扇形サンプルの中心部を測定し、10サンプルの平均を測定値とした。L\*a\*b\*表色系のa\*値の変化量をパイナップルの色調評価とした。

## 7. フィルムの性能評価

光透過率は、分光光度計 (U-3210: 日立製) を用い、セルホルダー前面にフィルムを貼り付けて 850 ~ 190 nm の波長の光の透過率を測定した。

酸素透過速度は、Oxytran (Mocon 製) を用い、25°C、80% RH で測定した。

酸素吸収フィルムの酸素吸収速度は、以下の通り測定した。すなわち、105 ml 容アルミ積層カップの内面に酸素吸収フィルム (15 × 100 mm を 2 枚) を両面テープで貼り付け、水 1 ml を加えてアルミフィルムをヒートシールした。22°C で保存し、経時的に内部の酸素量を測定した。初期の傾きから酸素吸収速度を算出した。

## 8. 官能評価

色調の官能評価は、パネルに  $\Delta a^*$  順に並べた 8 種類の色見本を提示し、どの色調までが許容可能かを回答させた (n=21)。色見本は以下の通り作製したものをを用いた。すなわち、前述のパウチ製製造法を用いてノンバリアパウチ詰を製造し、50°C、80% RH の暗所で保存した。保存前の色調を基準として果肉の色調が 8 段階 ( $\Delta a^*=0 \sim 5.73$ ) となるよう、経時的に恒温庫から取り出し、官能評価用の色見本とした。この色見本は、官能評価に供するまで 4°C で冷蔵した。

硬さの官能評価は、硬さの異なるサンプル (それぞれ 4 つずつ) をパネルに提示し、許容限度を調べた。官能評価用のサンプルは、以下の通り作製したものをを用いた。すなわち、パイナップル輪切り 1 枚から得られた 8 個のピースを同じ酸化アルミ蒸着パウチに詰め、それらとは明らかに形の区別ができるパイナップルで  $100 \pm 3$  g に充填量を調整した。100 ± 3 g のシラップを詰め、空気をできる限り押し出してヒートシールした。シャワー等圧殺菌・シャワー冷却式で、カムアップタイム 10 分間、殺菌温度 121°C、7、15、21、32、43 分間殺菌 ( $F_0$  はそれぞれ 4.9、12.7、20.0、32.1、41.6) し、品温が 40°C となるまで冷却したものを評価サンプルとした。パウチ内の 8 つのピースのうち、4 つを官能評価用、4 つを機器測定用とした。

## 9. 賞味限界

低酸素条件での  $\Delta a^*$  値の傾きから 1 月あたりの褐変速度を算出した。色調の許容限界を褐変速度で除することで、許容限界に達するまでの期間を算出し、それを賞味限界とした。

## 結果と考察

### 1. 軟化原因

成熟に伴い軟化した野菜、果実において、水溶性ペクチンの増加が報告されている<sup>1)</sup>。

各経時におけるパイナップル中の 4 種類のペクチン量を測定したところ、ヘキサメタリン酸溶性および塩酸溶性ペクチンは保存期間中変化しなかった (データ未記載)。濃

硫酸溶性ペクチンは保存に伴い減少し (図 1)、その量と硬さには高い相関 ( $R^2=0.91$ ) が見られた。水溶性ペクチンは、濃硫酸溶性ペクチンの減少と反比例して増加した。一方、ゲル濾過カラムで水溶性ペクチンの分子量分布を調べたところ、保存前後で差が見られなかった (データ未記載)。これらのことから軟化は濃硫酸溶性ペクチンの多糖類との結合が、保存中に切断されることで起こると推測された。

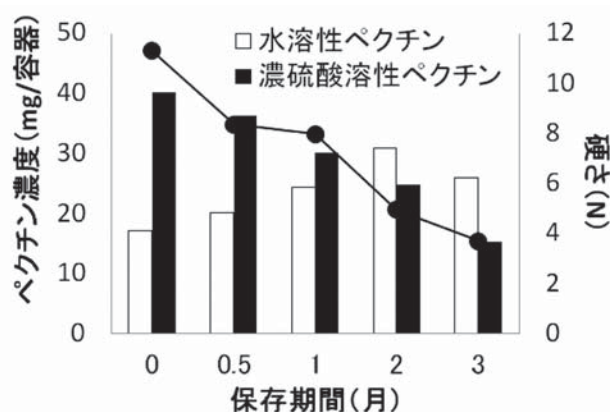


図 1 パイナップルパウチ詰におけるペクチン濃度の経時変化

保存温度: 50°C, 包材: アルミ積層パウチ

### 2. 劣化影響因子

保存中の褐変、軟化への影響因子として、pH、光、温度、酸素が考えられたが、pH は褐変、軟化に影響を与えなかった (図 2, 3)。光 (蛍光灯) は、12 ヶ月保存時に蛍光灯照射の有無で誤差程度の差しか見られず (図 4)、褐変への影響は無いと考えられた。一般的に紫外線は劣化因子であるが、使用したパウチが紫外線を吸収する (図 5) ため、この期間では影響が見られなかったと考えられた。光の軟化への影響も見られなかった (図 6)。

温度は軟化、褐変ともに影響を与え、温度上昇に伴い、その劣化の程度は増大した (図 7, 8)。

酸素は褐変に影響を与え、酸素量の増加に伴い褐変は進行した (図 9, 10)。容器からの酸素透過の無いアルミ積層パウチ詰において、容器内の酸素量と色調には高い相関が見られた (図 11)。

### 3. 賞味限界

劣化影響因子である温度、酸素を制御することで、品質は向上すると考えられた。これら因子の制御で達成可能な、賞味限界を調べた。

#### (1) 色調の許容限界

作製した官能評価用の色見本 (図 12) を用い、官能的に許容できない限界の色調を求めたところ、 $\Delta a^*=2$  が色調の限界値であるとわかった (図 13)。

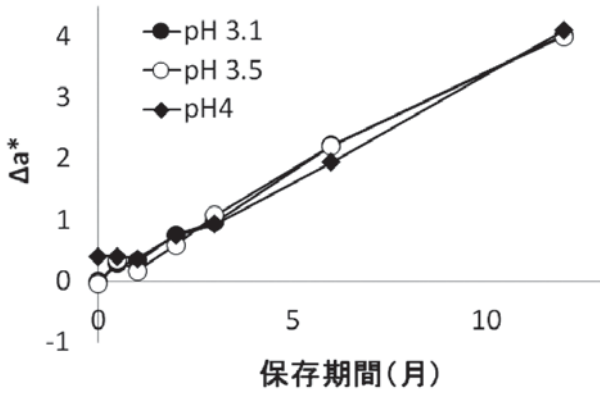


図2 pHがパイナップルパウチ詰の保存中の色調に及ぼす影響  
保存温度：30℃，包材：酸化アルミ蒸着パウチ

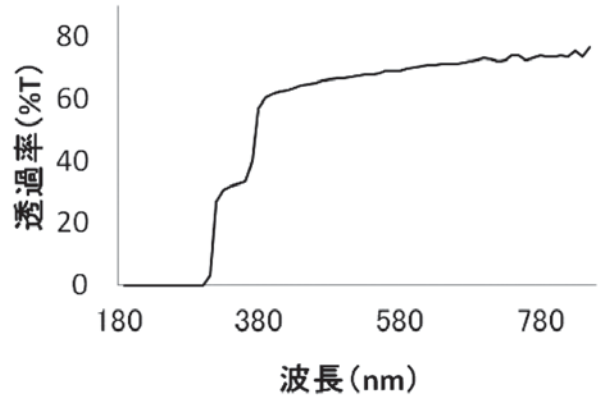


図5 片面透明バリア・片面酸素吸収パウチにおける透明バリアフィルムの光透過率  
保存温度：30℃，包材：片面透明バリア・片面酸素吸収パウチ

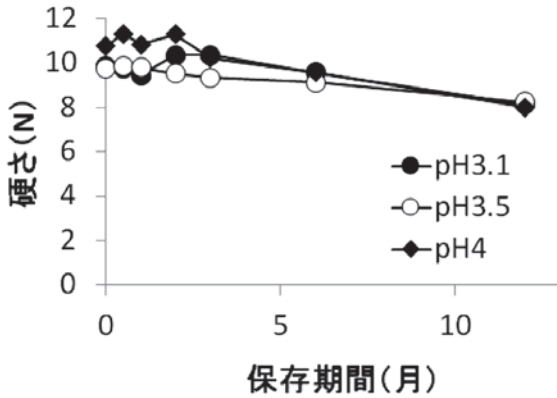


図3 pHがパイナップルパウチ詰の保存中の硬さに及ぼす影響  
保存温度：30℃，包材：酸化アルミ蒸着パウチ

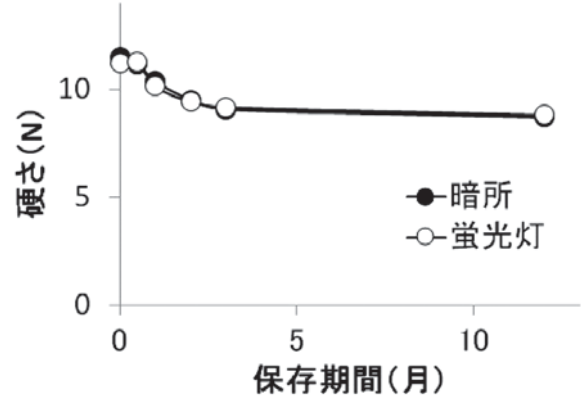


図6 光がパイナップルパウチ詰の保存中の硬さに及ぼす影響  
保存温度：23℃，包材：片面透明バリア・片面酸素吸収パウチ

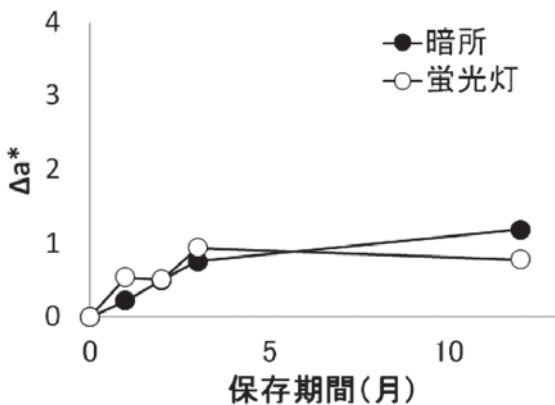


図4 光がパイナップルパウチ詰の保存中の色調に及ぼす影響  
保存温度：23℃，包材：片面透明バリア・片面酸素吸収パウチ

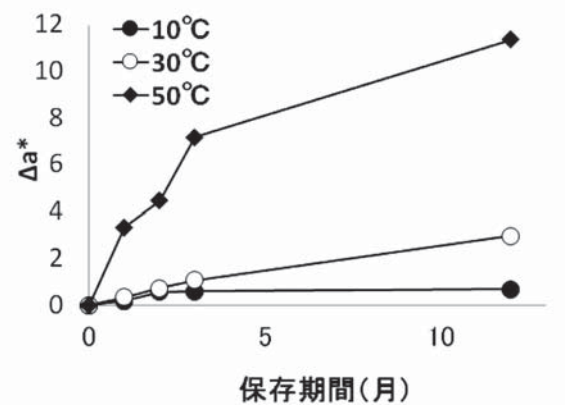


図7 温度がパイナップルパウチ詰の保存中の色調に及ぼす影響  
保存温度：30℃，包材：アルミ積層パウチ



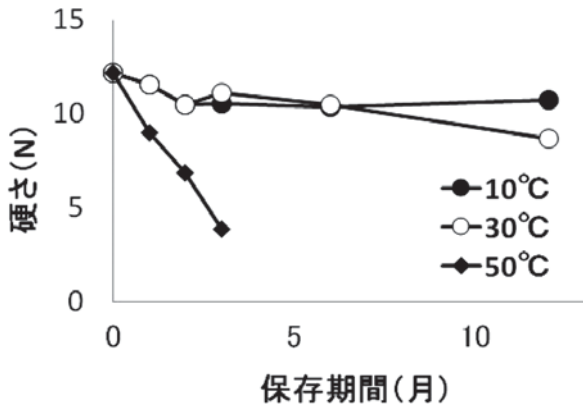


図8 温度がパイナップルパウチ詰の保存中の硬さに及ぼす影響  
保存温度：30℃，包材：アルミ積層パウチ

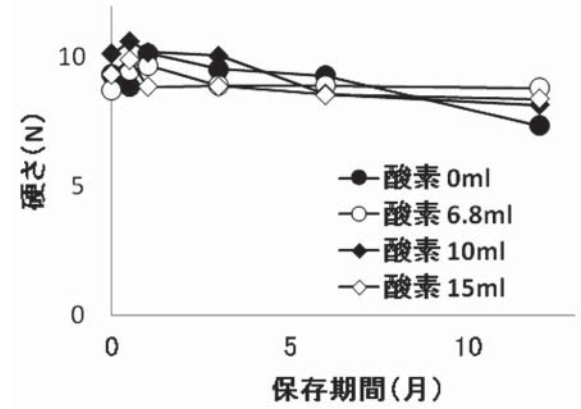


図10 酸素がパイナップルパウチ詰の保存中の硬さに及ぼす影響  
保存温度：30℃，包材：アルミ積層パウチ

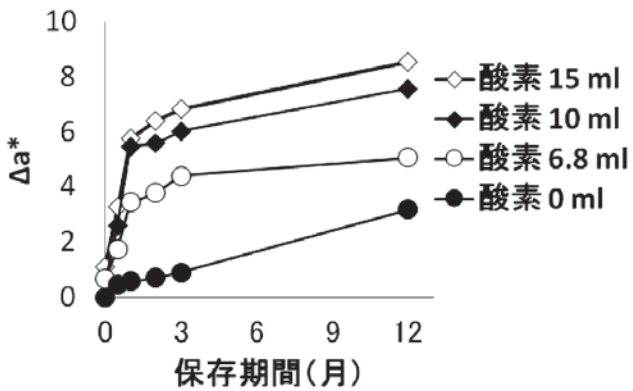


図9 酸素がパイナップルパウチ詰の保存中の色調に及ぼす影響  
保存温度：30℃，包材：アルミ積層パウチ

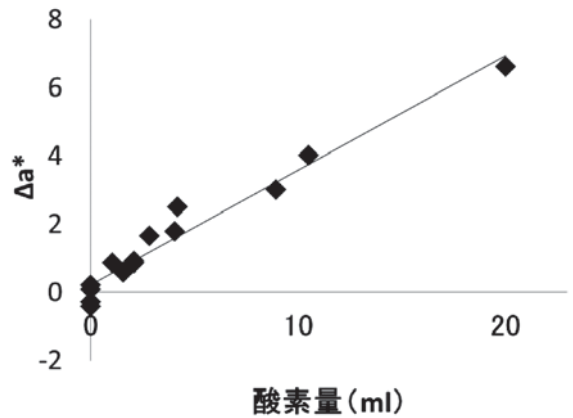


図11 30℃，2ヶ月保存時の酸素量とパイナップルの色調の関係  
包材：アルミ積層パウチ

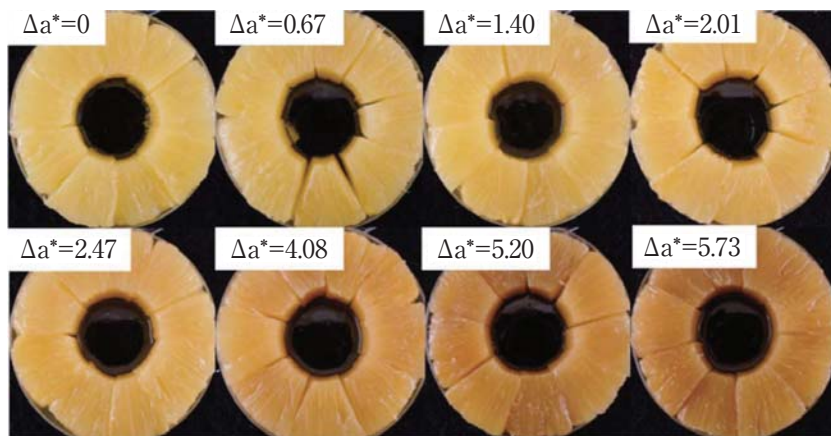


図12 官能評価用色見本の外観

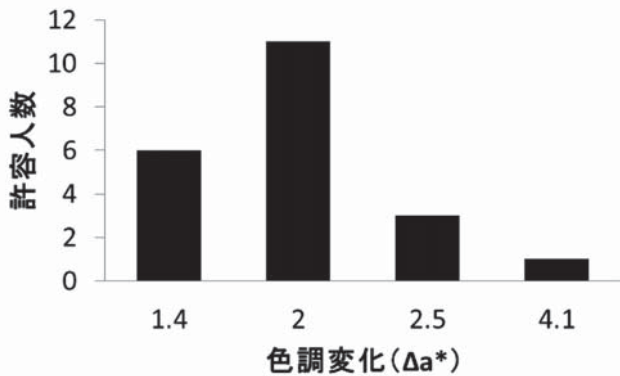


図13 官能評価によるパイナップル果肉の許容色調

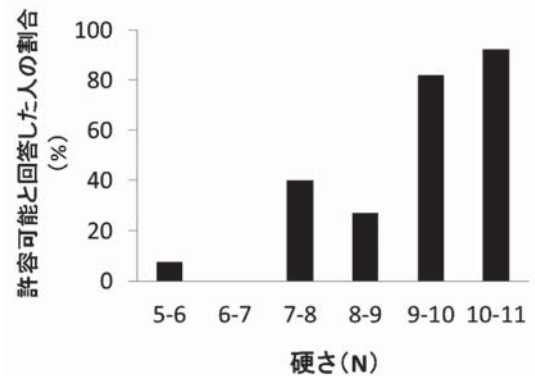


図14 官能評価による許容可能なパイナップル果肉の硬さ

## (2) 硬さの許容限界

色調と同様に硬さの許容限界を調べた結果、9 N 以上では8割以上のパネルが許容可能と回答したが、9 N 以下では4割以下であった(図14)。よって許容できる硬さは9N 以上とした。30℃、1年間の保存では、許容限界以下の8N 程度まで軟化するが、硬さは色調と比べ問題は小さいと考えられた。

## (3) 脱酸素と賞味限界

容器内酸素を限界まで低減した状態では、時間と共に直線的に褐変が進行する。この傾きから算出した10、30、50℃における1月あたりの褐変速度(Δa\*/月)はそれぞれ

0.17、0.29、1.8であった(表2)。この結果より、保存試験を実施していない温度における褐変速度を算出したところ、20℃で0.22、40℃で0.5であった。

これら数値から、各温度におけるΔa\*=2到達迄の時間を算出したところ、容器内酸素を限界まで低減したとしても20℃保存における賞味限界は約9ヶ月間であった(表3)。色調と酸素量の関係より、200g 容パウチ詰(果肉100g、シラップ100g)では、20℃保存時酸素1ml あたりΔa\*=0.34 褐変することから、容器内に酸素が1ml 混入する毎に賞味限界は約1ヶ月間ずつ短縮されると予想される。

表2 低酸素条件における透明パウチ詰パイナップルの褐変速度

	保存温度				
	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
褐変速度(Δa*/月)	0.17	0.22	0.29	0.51	1.80

表3 低酸素条件における透明パウチ詰パイナップルの賞味限界

	保存温度				
	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
賞味限界(月)	11.7	9.3	7.0	4.0	1.1

## (4) 透明パウチにおける保存性

上市されている透明パウチの中でも高い酸素バリア性を示す酸化アルミ蒸着フィルムの25℃、80% RHにおける酸素透過量は、1月あたり0.08 ml(年間0.92 ml)であった。このフィルムの酸素透過量に対する温度依存性は低いことから、この値を用いて透明パウチにおける賞味限界を

調べたところ、20℃保存でアルミパウチに比べ、約1ヶ月間賞味期間が短くなることがわかった(表4)。

片面が酸素吸収フィルム、片面が上記とは異なる透明バリアフィルムで作製されたパウチでは、アルミパウチと同等の保存性があった。

表4 パイナップルパウチ詰の賞味限界

パウチ	賞味限界 (月)				
	保存温度				
	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
アルミ積層	11.7	9.3	7.0	4.0	1.1
酸化アルミ 蒸着パウチ	10.0	8.1	6.3	3.7	1.1

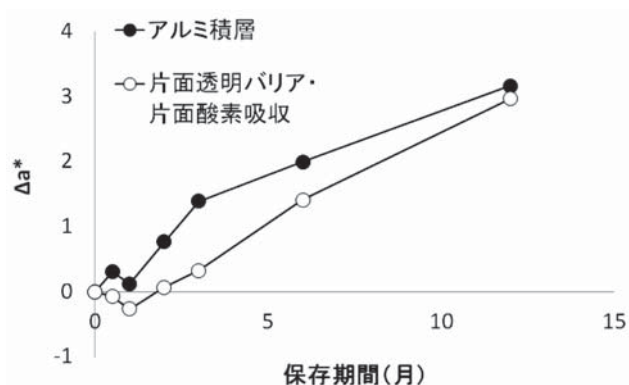


図15 アルミ積層パウチと片面透明バリア・片面酸素吸収パウチを用いたパイナップルパウチ詰の経時的色調変化

## まとめ

### 1. 硬さ

軟化はセルロース・ヘミセルロースと結合したペクチンの水溶化によるものと推測され、この反応は温度により促進された。硬さの許容限界値は9Nであったが、殺菌後12N程度であったパイナップルは、30℃、12ヶ月間保存後でも8N程度であるため、色調と比べ問題は小さいと考えられた。

### 2. 色調

メイラード反応の中間産物であるヒドロキシメチルフルフラールの量と色調に高い相関が見られるため、保存中のパイナップルの褐変はメイラード反応が原因と考えられている<sup>2)</sup>。この反応は、温度、酸素で促進され、酸素量と色調には高い相関が見られた。色調の許容限界値は $\Delta a^*=2$ であった。許容限界値到達迄の期間を賞味限界とし、保存温度、初期封入酸素量との関係を算出したところ、初期封入酸素量を機器の測定限界値以下に抑えても、20℃保存での賞味限界は約9ヶ月間、10℃保存で約12ヶ月間であった。20℃での保存時、200g容パウチ詰（果肉100g、シラップ100g）では、混入する酸素1ml毎に賞味限界が約1ヶ月短くなる。酸素バリア性の高いパウチであっても透過酸素により賞味期限が約1ヶ月短くなるが、透過酸素との反応が果実よりも速い酸素吸収機能付きパウチを使用することで、透明であっても、アルミパウチと同程度の品質を保持できる。

## 参考文献

- 1) 真部正敏ら：園芸学会雑誌 45(1) 97-102 (1976)
- 2) 井上竜一ら：東洋食品研究所 研究報告書 29 135-140 (2012)