ガンマ線照射によるウィンナーソーセージの色の変化[†]

久米民和*・青木章平*・佐藤友太郎*

Color Changes of Vienna Sausage by Gamma Irradiation

TAMIKAZU KUME*, SHOHEI AOKI* and TOMOTARO SATO*

Color change of vienna sausage induced by gamma irradiation was investigated. Discoloration of irradiated vienna sausage was evaluated by use of the color difference meter and sensory test. The discoloration by irradiation was influenced by oxygen contents in packing pouches. In the case of commercial vienna sausage, significant difference from unirradiated control by 99% of probability was recognized at the doses of 1.0 Mrad in nitrogen, 0.5 Mrad in air and 0.3 Mrad in oxygen, respectively. The color change of the specially prepared vienna sausage (40% pork, 40% mutton, 20% beef, and no additional preservatives) was less than that of the commercial one. The absorbance at 540nm of extracts from vienna sausages with 80% acetone decreased with increasing irradiation dose and oxygen content. While, change in absorbance at 340nm was practically unaffected by the oxygen concentration. These results suggest that the degradation of nitroso-heme complex by irradiation causes mainly the discoloration of vienna sausage.

(Received Jun. 23, 1977)

ウィンナーソーセージ (以下 V.S と略す) は、わが国における肉製品の代表的なものの一つである。しかし、V.S は比較的腐敗し易いものであり、ネットの発生を防止し貯蔵期間の延長をはかる方法の確立が望まれている。

V.S のネットの発生防止を目的としたガンマ線照射処理が食品照射原子力特定総合研究に取上げられ、均一照射条件¹⁾やネット発生防止条件^{2,3)}等についての検討が行われており、0.5 Mrad までの線量で1週間以上ネットの発生を抑制できることが明らかにされている。

一方、肉や肉製品に高線量の放射線を照射すると、においや色などの官能的品質が劣化する^{4,5)}ことが知られている。食品のにおいや色は食品の商品的価値を支配する重要な要因であり、V.S の放射線処理を実用化するためには、照射による官能的品質の劣化を防止することが必要である。ここでは V.S の官能的品質のうち特に色について、照射による影響を検討した。

実験方法

1. 供試試料

試料としては高崎ハム (群馬畜産加工販売農業協同組合連合会高崎ハム工場) 製の無着色市販品の V.S および食品照射特定総合研究用に調製された合成保存料無添加の特製 V.S を用いた。この特製 V.S は豚肉 40%, 羊肉 40%, 牛肉 20% を主原料としている。これらの試料を 20.5×11.5 cm のセロポリ (セロハン-ポリエチレン) 袋に各々 6~10 本入れ、窒素置換、酸素置換あるいは空気中で包装した。窒素および酸素置換封入は常陸電気工業製の真空包装機を用いた。空気封入の場合には包装袋中に空気を入れたまま加熱シーラーで密封した。なお特製 V.S の一部は市販包装状態 (窒素気流中でセロポリ袋に封入) のまま実験に供した。

2. 照射条件

線源としては原研高崎研の 70,000 Ci ⁶⁰Co 板状線源を

† ウィンナーソーセージの放射線保蔵に関する研究 (第3報)
Radiation Preservation of Vienna Sausage (Part III.)

* 日本原子力研究所, 高崎研究所 (群馬県高崎市綿貫町 1233)
Japan Atomic Energy Research Institute, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment.
Takasaki, Gunma-ken.

用い、1.0 Mrad までのガンマ線を室温で照射した。線量の測定は鉄線量計を用いて行い、試料の吸収線量分布がなるべく均一になるように試料が重ならないようにして照射した。

3. 色の測定および官能検査

V.S の表面色および断面色は日本電色工業製の測色色差計 ND-A1 型を用いて測色し、L, a, b 値を求めた。個体間あるいは同一個体でも部位によって色のバラツキが認められるので、数本の試料を用いて6~10点測定した値の平均値を求めた。

また、V.S の色の官能検査は、10あるいは15名のパネルによって11点法⁶⁾で採点して行った。この場合、1回のテストに試料4~5点を使用し、非照射試料を対照として採点した。検査結果は分散分析法により有意差検定を行った。

4. 色素成分の抽出測定

V.S 中の色素成分の抽出は HORNSEY⁷⁾ の方法に従って行った。すなわち、細切した試料 10g に冷アセトン 40ml、蒸留水 3ml を加え、ときどき攪拌しながら約 20 分間放置した。この抽出液を東洋濾紙 No. 5C で濾過し、濾液の吸収スペクトルを日立 356 型分光光度計を用いて測定した。なお、抽出操作は暗所で行った。

実験結果

1. 市販 V.S の色の变化

V.S に 1.0 Mrad までの線量の放射線を照射すると退色することが肉眼的に認められた。そこで、照射直後の市販 V.S の色の变化を色差計で測定した。窒素置換および空気封入して V.S を照射したときの表面および断面の L, a, b 値を測定した結果を Table 1 に示した。また、製造日の異なる市販 V.S を窒素、酸素置換および空気封入して照射したときの照射直後における断面色の变化を Table 2 に示した。ここで、L は数値が大きいほど明度が高く、a は(+)側で数値が大きければ赤の度合が大きく、(-)側では緑の度合を示す。b は(+)側が黄、(-)側は青の度合を示している。測定値にかなりのバラツキが認められるが、全体として L および b には顕著な変化は認められなかった。しかし、a は照射線量の増大とともに減少する傾向が認められ、その変化は酸素、空気、窒素中の順に著しかった。

照射による V.S の退色がどの程度まで許容できるかを検討するため、官能検査を行った。Table 3 に窒素、酸素置換および空気封入して照射した場合の照射直後における市販 V.S の表面色および断面色についての10名のパネルによる検査結果を示した。表面色について非照射試料との間に 99% の信頼度で有意差の認められる線

Table 1. Effect of Irradiation on Color of Commercial Vienna Sausages

	Dose (Mrad)	N ₂			Air		
		L	a	b	L	a	b
Outer surface	0	66.6	6.7	14.3	66.6	6.2	14.5
	0.5	66.1	5.0	14.2	66.4	3.1	14.2
	1.0	66.2	4.7	14.1	65.9	3.0	13.8
Cut surface	0	63.5	6.7	11.4	63.7	6.5	11.6
	0.5	63.5	5.0	11.2	64.0	4.6	11.4
	1.0	63.1	5.3	11.2	62.8	4.9	11.5

Table 2. Effect of Irradiation on Cut Surface Color of Commercial Vienna Sausages

Dose (Mrad)	N ₂			Air			O ₂		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b
0	57.7	4.4	9.8	57.8	4.0	10.6	58.2	3.9	10.1
0.1	58.5	4.0	8.8	57.9	3.9	9.5	58.9	2.7	11.0
0.3	57.9	3.0	10.4	57.5	2.6	7.5	58.9	1.1	11.5
0.5	58.1	2.1	10.1	58.0	1.7	7.0	59.0	0.4	11.3
1.0	57.6	1.8	10.4	58.1	1.1	8.0	60.1	0.2	11.2

Table 3. Color Changes of Irradiated Commercial Vienna Sausages Judged by Sensory Evaluation Test

	Gas condition	Hedonic score (11-point scale)				
		Dose (Mrad)				
		0	0.3	0.5	0.7	1.0
Outer surface	N ₂	5.9	5.2	4.9*	4.8*	4.5**
	O ₂	6.0	4.2**	3.4**	3.5**	2.5**
	Air	5.9	5.1	4.1**	3.7**	3.0**
Cut surface	N ₂	5.8	5.8	5.3	5.2	5.3
	O ₂	6.3	4.3**	3.5**	3.5**	3.1**
	Air	5.9	5.2	4.7**	4.4**	4.1**

* Significance from unirradiated vienna sausage by 95% of probability

** Significance by 99% of probability

量は、窒素置換の場合 1.0 Mrad, 空気封入の場合 0.5 Mrad であり、酸素置換の場合は 0.3 Mrad ですすでに有意差が認められた。また、95%の信頼度では、窒素置換の場合にも 0.5 Mrad で有意差が認められた。一方、断面色の場合も表面色の場合とほぼ同様の結果が得られたが、窒素置換の場合 1.0 Mrad でも有意差が認められず、照射による変化は表面色ほど顕著でなかった。

2. 市販 V.S の色素成分の変化

V.S などの肉製品の熱に安定な赤色色素は、ニトロソミオグロビンのグロビン部分が熱変性した変性グロビンニトロソヘモクロームであることが知られている⁸⁾。そこで、この色素成分であるニトロソヘム化合物を、照射直後に最終濃度 80% となるようにしたアセトン溶液で抽出し、吸収スペクトルを測定した。Fig. 1 に非照射

Fig. 1. Visible Absorption Spectra of Acetone Extracts of Irradiated Commercial Vienna Sausages

および窒素、空気、酸素封入して 0.5 Mrad 照射したときの可視部吸収スペクトルを示した。非照射の場合には 478, 528, 540, 563 nm に極大吸収をもつスペクトルが得られた。照射により可視部における吸光度は減少し、特に酸素中で照射した場合に变化が著しい結果が得られた。このアセトン抽出液の 540 nm における吸光度変化を非照射試料に対する % として求め、Fig. 2 に示した。この 540 nm における吸光度はニトロソヘム化合物量に対応するものであり、照射によって V.S 中のニトロソヘム含量が減少しているものと考えられる。

Fig. 2. Changes in Absorbance at 540 nm of Acetone Extracts of Irradiated Commercial Vienna Sausages

また、このアセトン抽出液を 80% アセトンで 5 倍希釈し、近紫外部における吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 3 に示した。340 nm に極大吸収をもつスペクトルが得られ、照射線量の増大とともに吸光度が減少する傾向が認められた。この場合、窒素、酸素、空気封入に

Fig. 3. Changes in Absorption Spectra of Acetone Extracts of Irradiated Commercial Vienna Sausages

よる相違は認められず、いずれの場合も同様の変化を示した。このように 340 nm における吸収変化は、酸素の存在が関与しない点など 540 nm における変化とは著しく異なった結果が得られた。

3. 復色効果

照射した市販 V.S を 10°C の冷蔵庫に 7 日間貯蔵した場合に多少退色が回復することが観察されたので、照射後 10°C で 7 日間貯蔵した市販 V.S のアセトン抽出液の 540 nm における吸光度変化を測定し、その結果を Fig. 4 に示した。この結果、窒素、空気封入ともに照射区の非照射区に対する値が、貯蔵前の値に比べ多少増大し復色していることが認められた。

KELLEY と WATTS⁹⁾ は亜硝酸が十分に含まれている状態で還元剤を作用させると、光による肉製品の退色を復色させることができると報告している。そこで、この復色を調べるため、まず亜硝酸含量をグリスの試薬を用いて測定¹⁰⁾した。Fig. 5 に示したように照射直後における V.S 中の亜硝酸含量は照射線量が增大するにつれて、わずかではあるが増大する傾向が認められた。10°C で 7 日間貯蔵した場合には亜硝酸含量は減少し、特に非照射や低線量照射区で減少が著しかった。V.S 中の亜硝酸の存在が確認されたので、次に KELLEY と WATTS の用いた方法に従って還元剤処理による回復効果を調べた。

Fig. 4. Changes in Absorbance at 540nm of Acetone Extracts of Commercial Vienna Sausages Stored for 7 days at 10°C after Irradiation

Fig. 5. Changes in Nitrite Contents of Irradiated Commercial Vienna Sausages

○ 0 day after irradiation
● 7 days after irradiation

照射後の V.S を厚さ 3mm 程度に切断し、1% アスコルビン酸液に 30 秒間浸漬し、冷暗所に 3 日間貯蔵後に測定した結果を Table 4 に示した。アスコルビン酸処理した場合には処理しないものに比べ a 値が多少増大し復色することが認められたが、完全には復色しなかった。

4. 特製 V.S の色の变化

市販 V.S を用いて行った官能検査結果から、特に表面色の変化が著しいことが認められたので、特製 V.S の場合については照射直後の表面色について 15 名のパネルによる官能検査を行った。Table 5 に示したように窒素置換した場合には 1.0 Mrad までの線量では、非照射試料との間に有意差が認められなかった。一方、空気封入の場合には 0.3 Mrad 照射ですでに有意差が認めら

Table 4. Effect of Ascorbic Acid Treatment on Color of Irradiated Commercial Vienna Sausages

Dose (Mrad)	Ascorbic acid treatment	N ₂			Air		
		L	a	b	L	a	b
0	—	66.2	3.4	5.6	65.9	2.9	5.9
	+	65.7	3.4	5.4	65.9	3.1	5.7
0.5	—	65.8	2.1	5.6	65.8	1.6	5.9
	+	64.9	2.7	5.2	65.3	2.1	6.0
1.0	—	65.7	1.9	5.6	64.7	1.4	5.6
	+	65.3	2.5	5.0	65.7	2.0	5.0

Table 5. Changes on Color of Specially Made Vienna Sausages

Gas condition	Hedonic score (11-point scale)			
	Dose (Mrad)			
	0	0.3	0.5	1.0
N ₂		6.3	5.5	5.2
N ₂ *	5.9	5.3	5.3	4.6**
Air		4.6**	4.2**	3.8**

* Packed in N₂ gas stream (commercial condition)

** Significance from unirradiated vienna sausage by 99% of probability

れた。また、一般の市場流通に用いられている包装状態（窒素気流中で包装）のまま照射した場合には 0.5 Mrad で有意差が認められず、1.0 Mrad で有意差が認められた。したがって、特製 V.S の照射による退色は市販 V.S より少ないと考えられる。

照射直後の特製 V.S の 80% アセトン抽出液の可視部吸収スペクトルを測定したところ、市販 V.S の場合とほぼ同様のスペクトルが得られた。そこで、540 nm における吸光度を測定し、非照射試料の吸光度に対する % として Table 6 に示した。窒素置換の場合が最も変化が少なく、次いで市販包装状態、空気、酸素の順に変化が少なかった。また、Fig. 2 に示した市販 V.S の 540

Table 6. Effect of Irradiation on Absorbance at 540nm of Acetone Extracts of Specially Made Vienna Sausages

Gas condition	Relative absorbance at 540 nm (%)				
	Dose (Mrad)				
	0	0.1	0.3	0.5	1.0
N ₂		98	103	97	98
N ₂ *	100	—	99	88	75
Air		84	83	79	66
O ₂		76	68	50	41

* Packed in N₂ gas stream (commercial condition)

nm における変化に比較して、同じ条件下で照射した場合特製 V.S の方が 540 nm における変化が小さいという結果が得られた。

このアセトン抽出液の 340 nm における吸光度変化を測定し、非照射試料の吸光度に対する % として Fig. 6 に示した。市販 V.S の場合とほぼ同様の結果が得られ、用いたいずれのガス条件下でも変化は同じであった。

Fig. 6. Change in Absorbance at 340 nm of Acetone Extracts of Irradiated Specially Made Vienna Sausages

考 察

V.S に 1.0 Mrad までのガンマ線を照射すると V.S の赤味が減少し退色することが認められ、この退色には照射時の包装袋中の酸素濃度が関与しているという結果が得られた。したがって、照射による V.S の退色を防止するためにはできるだけ酸素を除いた状態で照射しなければならないと考えられる。1 週間以上ネットの発生を防止するために必要な線量を 0.5 Mrad とすると、市販 V.S の場合には窒素置換でも退色が認められることになる。窒素置換封入したセロポリ袋中の酸素濃度をモレ

キューラーシーブ5 Aカラムを用いて測定したところ、1%程度の酸素が含まれているという結果が得られている。したがって、市販 V.S を用いる場合には窒素置換条件をよくして酸素濃度をさらに下げて照射しなければならない。一方、特製 V.S の場合は窒素置換では退色は認められず、市販包装状態でも 0.5 Mrad では退色は問題にならなかった。この市販包装状態は、窒素置換した場合より酸素含量が高いと考えられることなどから、特製 V.S の場合酸素が1%程度以上存在しても退色の点からは問題ないと考えられる。このように特製 V.S は市販 V.S に比較して退色し難いことが認められたが、この原因としてはくん煙の程度や材料の相違等の関与が考えられるであろう。

また、セロポリ袋は特に湿潤状態で酸素透過性が高く、照射後 10°C で7日間貯蔵すると窒素置換包装中の酸素濃度が10%近くにまで増大するという結果が得られている。V.S を嫌気的条件下に保つことは、退色防止効果¹¹⁾ばかりでなくネットの防止にも効果がある¹²⁾と報告されている。したがって、V.S を照射処理する場合にも酸素透過度の低い包装材を用いて、できるだけ酸素含量の少ない状態で照射・貯蔵することが望ましいであろう。

V.S の呈色基であるニトロソヘム化合物を抽出測定した 540 nm における吸光度変化は、色差計あるいは官能検査結果による退色現象と対応していた。とくに特製 V.S の場合、官能検査により退色が認められた市販包装状態の 1.0 Mrad および空気封入の 0.3 Mrad での 540 nm における吸光度は各々非照射の場合の 75%、83% という結果が得られた。したがって、540 nm における吸光度が非照射の場合の 80% 程度以下になると退色が肉眼的に判別されるものと考えられる。一方、照射により退色した V.S をアスコルビン酸処理すると、一部ではあるが光による退色の場合と同様に復色することが認められた。肉製品の光による変色はすでによく知られており、その機構は色素成分であるニトロソミオグロビンの酸化窒素が光によってまず離れ、つづいてヘムの鉄が酸化されて褐色のメトヘム色素を生ずるとされている^{8,13)}。したがって、ガンマ線照射の場合も光による退色の場合と類似の機構での退色が一部おこっているものと考えられる。一方、CLARK と RICHARD¹⁴⁾ は牛肉のミオグロビンに対するガンマ線の影響を調べ、411 nm における Soret band が減少すること、および 450 nm における蛍光が増大することからヘム部分のポルフィリン核が開裂し、コールヘムタンパクを生じていると考えている。本実験では照射 V.S のアセトン抽出液の 340 nm

における吸収が照射により減少すること、およびこの溶液の蛍光スペクトルは 472 nm にピークを持ち、照射線量の増大とともに増大するという結果が得られている。これらの類似した結果から、照射により V.S 中のヘム部分のポルフィリン核の一部が開裂しているものと考えられる。しかし、340 nm における吸光度変化には酸素の存在量が関与していないことから、肉眼的に観察される退色現象とは一致しない。したがって、540 nm の吸光度変化にみられるニトロソヘム化合物の減少が、V.S の照射による退色の主原因であろう。

要 約

V.S に 1.0 Mrad までのガンマ線を照射したときの色の变化について検討し以下の結果を得た。

(1) V.S は照射により退色し、特に赤色色素成分が減少することが認められた。また、照射時に存在する酸素量が多い程退色が著しく、照射線量の増加とともに退色が著しくなる傾向が認められた。

(2) 市販 V.S の場合 99% の信頼度で退色に有意差が認められる線量は窒素置換で 1.0 Mrad (95% の信頼度では 0.5 Mrad)、空気封入で 0.5 Mrad であり、酸素置換の場合は 0.3 Mrad ですでに有意差が認められた。

(3) 特製 V.S の場合は市販 V.S より退色し難く、窒素置換では 1.0 Mrad まで有意差は認められず、市販包装状態(窒素気流中で包装)では 1.0 Mrad、空気封入では 0.3 Mrad で有意差が認められた。

(4) 照射 V.S の抽出色素成分の 540 nm および 340 nm における吸光度変化等から、ニトロソヘム化合物の減少およびヘム部分のポルフィリン核の開裂が生じていることが推定された。

終りに官能検査を行うにあたり御助言をいただいた当研究室の渡辺宏氏、ならびに検査に御協力いただいたパネル諸氏に感謝致します。

文 献

- 1) 久米民和・青木章平・伊藤 均・渡辺 宏・佐藤友太郎: 食品工誌, **22**, 577 (1975).
- 2) Ito, H. and Sato, T.: *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 233 (1973).
- 3) 高坂和久・堀田 武・矢野幸男・檀原 宏: 食品工誌, **15**, 507 (1968).
- 4) GRONINGER, H.S., TAPPEL, A.L. and KNAPP, F.W.: *Food Research*, **21**, 555 (1956).
- 5) COLEBY, B., INGRAM, M., RHODES, D.N. and SHEPHERD, H.J.: *J. Sci. Food Agric.*, **13**, 279 (1962).

-
- 6) 吉川誠次：食品の官能検査法，光琳書院，p. 105 (1965).
 - 7) HORNSEY, H.C.: *J. Sci. Food Agric.*, **7**, 534 (1956).
 - 8) 中林敏郎・木村 進・加藤博通共著：食品の変色とその化学，光琳書院，p. 291 (1967).
 - 9) KELLEY, G.G. and WATTS, B.M.: *Food Technol.*, **11**, 114 (1957).
 - 10) 日本食品衛生学会編：食品検査法，金原出版，p. 296 (1965).
 - 11) 西田 博・山口東十・奥山 喬・富士川明彦・岩井清江：*New Food Industry*, **16**, (10), 50 (1974).
 - 12) 小林吉彦：工業材料，**24**, (7), 30 (1976).
 - 13) 橋本吉雄・安井 勉：日畜会報，**27**, 211(1956).
 - 14) CLARKE, R. and RICHARDS, J.F.: *J. Agric. Food Chem.*, **19**, 170 (1971).
- (昭和52年6月23日受理)
-