フィルム包装における光線の影響に関する研究—II.

桜でんぶの光線による変色について

渡辺 渉・小林 晃・久末寿昭・川北 紘

(1966 年 5 月 14 日受理)

STUDIES ON INFLUENCE OF RAYS UPON FILM-PACKING—II.
DISCOLORATION OF THE FILM-PACKED “SAKURA-
DEMBU” IRRADIATED WITH ULTRAVIOLET RAYWataru WATANABE, Akira KOBAYASHI, Toshiaki HISASUE,
and Hiroshi KAWAKITA*

The shelf-life of “sakura-dembu”, seasoned cod meals, is not long because of discoloration or browning.

The phenomena were considered to be caused partly by rays.

The authors prepared cod meals, each of which was colored with one ingredient of coloring substance and adjusted each of the water contents ranging from 5 to 30%.

Each of all the materials was divided into three groups and packed with three film materials having different permeability against rays and oxygen. All samples were irradiated with ultraviolet ray and then the differences of color were measured.

The results are as follows:

(1) The least discoloration was measured with the “sakura-dembu” samples packed with the film having the lowest permeability against ultraviolet ray.

(2) The strongest discoloration was found with the samples colored with Red 103 or Red 104. The discoloration of “sakura-dembu” products may be caused chiefly by that of these coloring substances.

(3) The higher the water content of the sample was, the stronger the discoloration by irradiation with ultraviolet ray was. However, the curves of the increase of discoloration versus water content were not exponential; but distinct increases were noticed with the samples with water contents between 10 and 20%.

桜でんぶは鱈肉繊維の調味加工品として、わが国では古くから需要の多い食品ではあるが、貯蔵中に鮮明な淡紅色が褪色、また褐変するために、品質保持期間は一カ月内外が普通である。この現象の一つの要因としては、水との共存下における光線の影響が考えられる。

筆者らは前報¹⁾において、油脂の光線による酸化現象を研究するために、日光、殺菌紫外線、fade-meterによる3,850 Åの紫外線の効果を比較し、フィルム包装食品の変質に対する光線の影響を研究するためには、fade-meterによる照射が最も効果的であることを指摘した。この結果に基づき、本実験でもfade-meterを使用して、フィルム包装でんぶの光線による変色に関する予備試験を行い、二三の知見を得たので、ここに報告する。

* 株式会社二幸・研究所 (Research Laboratory, Niko Co., Ltd.)

実験方法

でんぶの加工法 加工に使用したでんぶ原料は、北海道産塩蔵鱈そぼろで、食塩 10% を含有している。この塩蔵そぼろを一夜水中に浸漬、水切りしたものを加工原料として、調味および無調味着色でんぶの二種類に加工した。

調味製品の場合は、一般製法に準じ、混合色素で着色したそぼろの煮上り直前に、砂糖、食塩の混合物を乾燥粉末のまま添加し、攪拌混合したが、この方法では調味料は一部しか溶解、吸着されない状態（混合型 mixing type）であるため、測色実験には必ずしも適当でない。このため調味料も混合色素と同様に吸着せしめ得るように、水溶液として加えた後煮上げる加工法（溶解型 dissolving type）を用い、二群の調味試料を調製した。いずれの場合も最終水分含量は $10 \pm 1\%$ に調節したが、煮上りの終点は釜内のそぼろの脱水状態で容易に判定できた。配合は、両群とも、塩蔵そぼろ 500g の脱塩物に対し、砂糖 500g、食塩 1.5g、混合色素 0.16g である。混合色素の配合は赤色 103 号 56mg、赤色 104 号 4.8mg、赤色 106 号 96mg、黄色 4 号 3.2mg であつた。

無調味着色でんぶは、脱塩そぼろを脱水した後、水 2,000 ml に上記各色素 50 mg を加えた単独色素溶液に、1 時間浸漬して染色した後、蒸気二重釜で水分 $10 \pm 1\%$ になるまで煮上げて試料とした。

水分調節法 本実験では、水分共存の影響をみるため、使用するでんぶの水分含量を 5, 10, 15, 20, 30% に調節した。このため硝酸カリ飽和溶液の水蒸気と減圧とを併用して実施した。本塩類溶液は、 20°C 760 mmHg で、相対湿度 95% が得られることが知られており²¹⁾、これを減圧空間に収容することにより、定量のでんぶに定量の水分を吸収せしめ得ることを確認した。すなわち、デンケーター内に水 500 ml、硝酸カリ 200 g を加えて飽和溶液とし、内部に水分含量 10% のでんぶ 30 g を収容し、真空度 100 mmHg および 10 mmHg の減圧空間に 16~17 時間放置する場合、おのおの 5% および 10% の吸湿があり、おのおの 15%, 20% 水分含量となる。水分 30% の試料はこの操作の反復で得られ、含有誤差は 30% では $\pm 2\%$, 20, 15% で $\pm 1\%$ であつた。水分 5% 試料は、同量のでんぶを塩化カルシウム入りの乾燥用デンケーター中に 16~17 時間放置することにより得られた。その誤差は $\pm 1\%$ であつた。

包装材料 包装材料としては、前報に使用した材料の中の三種類を使用した。すなわち、酸素および紫外線の透過性大なる高圧法ポリエチレン、酸素透過性小で紫外線透過性大なる普通種ポリセロ、酸素透過性大で紫外線透過性小の紫外線阻止剤含有ポリプロピレン（以下 UVPP）である。

実験法 調味製品は二群とも 10% 水分試料を吸湿法によつて 20% 水分含量としてから、また、無調味着色でんぶは 10% 水分試料から、5, 10, 15, 20, 30% の水分含量に補正した後、各 1g を内径 40×50 mm の袋内に収容し、手で平になる程度に排気して加熱接着し、実験試料とした。

紫外線照射は前報同様、東洋理化工業製 fade-meter（主波長 $3,850 \text{ \AA}$ ）を使用し、照射距離 250 mm、温度 40°C の条件下で 1 時間の照射後、日本電色工業製 ND5 型測色色差計で L, a, b を測定し、照射前の測定結果との比較により色差 $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ を求めた。各試料は照射時の高温などにより、処理中に乾燥現象を認めたが、30% 水分試料で 2%, 20~10% 水分試料で 1%, 5% 水分試料で 0.2% の最高減量を示した。対照試料は紫外線照射を除いては同一の取扱いで、測色も同時に実施した。

結果および考察

調味でんぶの変色 一般的な製法による混合型製品は、白色調味料結晶中に着色でんぶが混在するため、測定値は極めて不安定であり、判定の主なる根拠は溶解型製品の結果によつた。すなわち、性状の異なる三種類の包装材料で含気包装し、紫外線照射を行つた両型でんぶについての測定の結果、得られた $L, a, b, \Delta E$ の値を Table 1 に示す。

表にみるごとく、色差 ΔE については、UVPP の場合が最低で紫外線阻止効果を示している。また、一般に、紫外線の照射により a 値の減少、すなわち赤の褪色が認められる。 L 値の結果から明度は多少上昇

Table 1. Discoloration of two types of film-packed "Sakura-dembu" by irradiation with ultraviolet ray.

Treatment	Film specimen		<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE
Mixing type	Low density Polyethylene	Control	47.3	34.2	9.7	5.5
		Irradiation	44.7	29.5	9.2	
	Polycello	Control	45.5	35.4	10.2	6.6
		Irradiation	44.5	28.9	10.1	
	UV-polypropylene	Control	47.1	35.7	10.2	4.8
		Irradiation	44.2	31.9	10.1	
Dissolving type	Low density Polyethylene	Control	50.3	34.1	9.4	7.4
		Irradiation	51.3	27.0	10.9	
	Polycello	Control	49.4	35.2	9.7	6.9
		Irradiation	51.4	28.8	10.2	
	UV-Polypropylene	Control	50.3	35.4	10.1	6.4
		Irradiation	50.5	29.1	11.1	

し、*b* 値からは黄色のわずかな増加が認められる。

一般的な市販でんぶ製品の配合は、そばろ原料1部に対し、1~3部の砂糖をほとんど溶解させない状態で混合しており、この状態での製品の水分含量は5~10%であることから、製品内におけるそばろ自身の水分含量は15~20%をこえるものと推定されるので、そばろの水分含量と変色との関係についても検討を要すると思われる。

無調味着色でんぶの変色 着色料単色の変化をみるために、前記調味試料実験に用いた混合色素の他に、その構成成分である赤色103号、104号、106号および黄色4号の各単独色素液で着色し、前記同様におの水分含量5、10、15、20、30%試料を調製し、最も変色しやすいとみられる高圧法ポリエチレンで包装し、紫外線照射1時間を実施した場合の色差 ΔE を、無着色でんぶの結果と併記すればTable 2に示す通りである。

この結果、一般に水分含量の増加と共に色差値は増加するが、赤色106号、黄色4号では色差値が低く、また不規則な上下がみられる。しかし、混合色素、赤色103号、104号では色差値が大きく、かつ水分含量の増加による色差値のいちじるしい増大がみられる。したがって、混合色素による着色でんぶの変色は、赤色103号、104号の紫外線による変色に起因するものと考えられる。

包装材料と着色でんぶの変色 着色でんぶの変色に対する包装材料の保護作用をみるため、変色しやすい赤色103号、104号で着色したでんぶを、高圧法ポリエチレン、普通種ポリセロ、UVPPの3種類のフィルムで包装実験した。すなわち、5~30%に水分調整を行つた包装着色でんぶを、同一条件下で紫外線照射

Table 2. Color differences of colored cod meals which contained various contents of water and irradiated with ultraviolet ray.

Water content %	5	10	15	20	30
Coloring substance mixture	1.1	1.4	2.0	3.6	5.0
Non color	1.0	1.9	1.3	2.1	2.0
Red 103	2.2	2.3	4.9	7.3	9.8
Red 104	2.4	4.4	6.4	9.6	11.1
Red 106	1.0	1.2	2.7	2.6	2.8
Yellow 4	0.6	1.5	1.2	1.5	2.5

Fig. 1. Relationship between water content and discoloration of "Sakura-dembu" colored with Red 104 by irradiation with ultraviolet ray.

Film: Low density polyethylene

Polycello —○—
UV-polypropylene —△—
UV-polypropylene —×—

Fig. 2. Relationship between water content and discoloration of "Sakura-dembu" colored with Red 103 by irradiation with ultraviolet ray.

Film: Low density polyethylene

Polycello —○—
UV-polypropylene —△—
UV-polypropylene —×—

し、測色の結果得られた色差 ΔE を水分含量と対比せしめて図示すれば、Fig. 1 および Fig. 2 である。両図にみるごとく、水分の増大と共に色差の増加が認められるが、上昇曲線は 10~20% の間で急激に上昇し、赤色 103 号においてはとくにこの傾向がいちじるしい。

包装材料での比較では、UVPP の結果が常に最低値を示し、紫外線短時間照射の結果では、他の 2 種類は近似した弱い保護効果しか示さないことが判明した。

前述の通り、市販着色でんぶ製品中のそばろの推定水分量は 15~20% をこえる場合が多いので、光線による変色を防止するためには、加工法によつて、より低水分含量とするような対策を考慮すると共に、UVPP のような光線の影響を阻止するフィルムの使用についても、一考の余地があるものと考えられる。

要 約

加工法の異なる調味でんぶ製品、すなわち、混合型と溶解型の二種類、および無調味の混合色素およびその構成単独色素による着色でんぶの水分含量を調整して、酸素および紫外線に対する透過性の異なる三種類の包装材料で含気包装し、紫外線照射を行つた場合の変色を、色差計で測定した結果、次のことが判明した。

1. 着色した調味でんぶ製品は、紫外線照射によつて変色する。
2. 混合色素の中、赤色 103 号、104 号での着色でんぶのみが大きな変色を示し、水分含量の増加につれてその色差は増大する。
3. 水分含量—色差の曲線は直線的ではなく、水分 10~20% の間で急激な上昇が認められる。
4. 包装材料に関しては、常に UVPP 包装によるものが変色の最低値を示し、含有する紫外線阻止剤の効果が明らかであつた。

この実験に当り、fade-meter の使用について便宜をはかれた(株)三越 商品試験室副部長 加茂定吉氏に厚く謝意を表する。

文 献

- 1) 渡辺 渉・小林 晃・久末寿昭・川北 紘: 本誌, **32**, 1~7 (1966).
- 2) 日本食品衛生学会編: 食品検査法, 462 pp., 金原出版 (1965).
- 3) O. KVALE and E. DALHOFF: *Food Technol.*, **17**, 151~153 (1963).