フィルム包装における光線の影響に関する研究—III.

桜でんぶの室温貯蔵における変色について

渡辺 渉・小林 晃・久末寿昭・川北 紘*

(1966 年 9 月 22 日受理)

Studies on Influence of Rays upon Film-packing—III.

Discoloration of the Film-packed "Sakura-dembu"
Stored at Room TemperatureWataru WATANABE, Akira KOBAYASHI, Toshiaki HISASUE,
and Hiroshi KAWAKITA*

In the preceding report, the authors described the discoloration of the film-packed "sakura-dembu" by irradiation with ultraviolet ray for one hour, and discussed the possible main causes of the phenomenon.

In this report, the authors observed the discoloration of the film-packed "sakura-dembu" which have been stored at room temperature under natural conditions for one month and compared it with that irradiated with ultraviolet ray using a fade-meter. The discoloration caused under the natural conditions was similar to that caused by irradiation.

However, the discoloration of the samples packed with three kinds of packing films, having different permeabilities against oxygen and ultraviolet rays was nearly similar to one another after storage for one month. No protective effect was found with the films treated to prevent solar ultraviolet ray.

The strongest discoloration was found with the samples colored with Red 104 and the next those with Red 103. Only a slight discoloration was observed with those colored with Red 106 or with Yellow 4.

The samples colored with a single dye underwent discoloration only when stored under natural conditions. Only a slight discoloration was observed when stored at either room temperature or at refrigeration temperature and protected from light.

Less discoloration was observed with the samples containing 10% moisture than those with 15%, after storage under the same natural conditions for one month.

前報¹⁾において、筆者らはフィルム包装した桜でんぶに fade meter による紫外線 (主波長 3,850 Å) 照射を行なった結果、フィルムの種類に関しては、紫外線阻止剤を含むポリプロピレンフィルムのみが、でんぶの変色に対して比較的保護効果があり、着色料については、混合色素の構成色素 4 種の中、赤色 103 号、赤色 104 号による単独着色でんぶの褪色が著しく、混合色素による着色でんぶ製品の褪色は、この両色素の褪色によるところが大であることを認めた。

また、でんぶの水分含量の大なるほど、変色速度も大となり、水分含量 10~20% を界にして、急激に褪色が進行することを指摘した。

しかし、これらの変化は fade meter での 1 時間の紫外線照射による結果であり、市販でんぶ製品が受ける一般的な条件とは異なるため、本実験では、前報と同様な試料に対して、室内での直射をさけた自然光による長期間にわたる変色傾向について実験し、紫外線照射による結果との類似性を調べ、同時に、褪色試験への fade meter の使用に対する妥当性について検討を加えた。

* 株式会社ニ幸・研究所 (Research Laboratory, Niko Co., Ltd. 7-4 Ginza Higashi Chuo, Tokyo)

実験方法

着色そばろの加工法 前報と同様に、食塩含量 10% の塩蔵鱈そばろを脱塩し、無着色の対照試料はそのまま、着色試料は塩蔵そばろ 500 g の脱塩物に対して、赤色 103 号, 104 号, 106 号, 黄色 4 号の 4 種の混合色素 50 mg を添加したものと、上記 4 種の色素をおのおの単独に 50 mg 添加したものと 5 種類とした。混合色素の配合比は、赤色 103 号 35%, 赤色 104 号 3%, 赤色 106 号 60%, 黄色 4 号 2% であった。

各色素は、そばろに均一に吸着させるために、水溶液として加熱前にそばろに混合し、蒸気二重釜で攪拌加熱して水分を蒸発せしめ、最終水分含量を $10 \pm 1\%$ となるように調整した。

水分 15% 試料の調整法 前報同様、デシケーター内に水 500 mL, 硝酸カリ 200 g を加えて飽和溶液とし、内部に水分 10% のそばろ 30 g を収容して、真空度 100 mmHg の減圧下に 16 時間放置して吸湿せしめ、水分含量 15% の試料を得た。

この方法によつて得られた水分含量誤差は $\pm 1\%$ であった。

包装材料 本実験では、そばろの褪色に及ぼす包装材料の影響および色素の種類、光線と温度、水分含量の影響をみたが、包装材料に関する実験では、前報と同じく酸素および紫外線透過率の異なる 3 種類のフィルム、すなわち、ポリエチレン、普通種ポリセロ、紫外線阻止剤入りポリプロピレン (以下 UVPP) を使用し、以下の影響についての実験では普通種ポリセロのみを使用した。

結果および考察

包装材料の種類と褪色 室内における自然光に長期間さらされたそばろの褪色傾向と、包装材料の種類との関係をみるため、混合色素による着色そばろを水分 15% に補正し、内径 40×50 mm の 3 種類のフィルム袋に、おのおの 1 g のそばろを充填し、含気密封して実験試料とした。

試料は、直射日光をさけた西北西の窓際に、塵埃の付着をさけるためにセロハンで覆った浅箱に収容して放置した。

放置期間は昭和 41 年 5 月 15 日より同年 6 月 15 日までの 30 日間とし、その間、各試料を 3 日ごとに日本電色工業 ND-5 型測色計を用いて、 L, a, b の値を測定し、色差 ΔE を算出した。放置期間中の平均室温は 26°C であった。

また、同一試料による対照試験として、ポリセロ包装試料に対して、東京理化工業の fade meter (主波長 $3,850 \text{ \AA}$) を用いて、照射距離 250 mm, 温度 40°C の条件下で、30, 60, 90 分の紫外線照射を行ない、同様に ΔE を求めて比較を行なった。得られた ΔE の結果を図示すれば Fig. 1 の通りである。

Fig. 1. Colordifference of the film-packed "Sakura-dembu" by the storage under natural condition in comparison with that by irradiation with ultraviolet-ray.

図にみるごとく、fade meter による紫外線照射による結果も、褪色進行に著しい遅速はあるが、自然光の場合とほぼ同様の傾向を示すことが認められた。

図にみるごとく、fade meter による紫外線照射による結果も、褪色進行に著しい遅速はあるが、自然光の場合とほぼ同様の傾向を示すことが認められた。

自然光によるそばろの褪色は、包装材料の種類による差をほとんど認めず、ほぼ同様の傾向を示した。前報における紫外線照射の場合には、UVPP の保護効果が認められたのに反し、自然

光の場合にはその効果が現われない。その理由は、前者では UVPP は $3,800\text{\AA}$ 近辺の紫外線阻止剤を含んでいるので、fade meter からでる主波長 $3,850\text{\AA}$ の紫外線の一部を吸収阻止する。これに対し、自然光の場合には当然その近辺の紫外線の阻止効果はあるが、この場合には可視部の光線の影響も考えられる。その上、含気包装であるため包装内部の酸素による相乗作用も、1時間の紫外線照射処理時間に比して、30日間の常温放置期間には無視できないものがあると思われ、これらの影響が紫外線阻止剤による保護効果を上回つたためと考えられる。

なお、ポリセロ試料について、自然光 30 日間、紫外線照射 90 分処理における a , b 両値の経時的な動行は、Fig. 2 のごとく b 値の変化はほとんどないが、 a 値が経時的に小さくなることが認められ、この図からも自然光による褪色と紫外線による褪色は、時間的に著しい遅延はあるがほぼ近似した傾向を示すことが明らかである。

以上のごとく自然光の場合には、フィルムの種類による結果の差異が認められないので、以下の実験においては、この種の食品包装材として最も一般的なポリセロフィルムのみを用いて実験を行なつた。

色素の種類と褪色 着色そぼろの自然光による褪色現象に対する、色素の種類による影響をみるため、対照品としての無着色そぼろの他、混合色素およびその構成単独色素で個々に着色したそぼろを、おのおの水分 15% に調節し、フィルム包装して自然光の下で同様に 1 カ月間の放置試験を行なつた。期間は昭和 41 年 6 月 23 日より同年 7 月 23 日までとし、3 日ごとに各試料の L , a , b 値を測定し ΔE を求めた。期間中の平均室温は 28°C であつた。得られた結果を図示すれば Fig. 3 の通りである。

図にみるごとく、構成色素別には、赤色 104 号の褪色がとくに著しく、次いで 103 号がやや大きく、赤色 106 号および黄色 4 号の褪色度は比較的小さい。

前報の紫外線照射結果においても赤色 103 号、104 号の 2 種類の変化が認められており、自然光下における 1 カ月貯蔵においても、同様にこの 2 種類の色素が、混合色素の褪色の原因となつてゐることは明らかである。また、赤色 104 号のごとく褪色度の極めて高い色素を含有しながら、混合色素による着色そぼろの褪色度が第 3 位にあるのは、混合色素中の 104 号の配合比が 3% という低率であるためであり、褪

Fig. 2. "a" and "b" values of the film-packed "Sakura-dembu" by the storage under natural condition in comparison with that by irradiation with ultraviolet-ray.

Fig. 3. Colordifference of the film-packed "Sakura-dembu" colored with various dyes by the storage under natural condition.

Fig. 4. Colordifference of the "Sakura-dembu" colored with a single dye by the storage under natural conditions in comparison with that under a condition being protected from exposure to light.

Fig. 5. "a" and "b" values of "Sakura-dembu" with 10% water content in comparison with that with 15% in case of coloring with Red 104.

色度が2位であつても35%の配合比を占る赤色103号によつて、混合色素の褪色度が支配されるものと考えられる。

なお、無着色そぼろの変色は極めて少なく、そぼろ自身は、着色そぼろ製品の褪色にはほとんど影響を及ぼさないと考えてよい。

光線と温度の影響 先の実験によつて、混合色素による着色そぼろの褪色的原因は、構成色素中の赤色103号および104号の褪色によることが判明したので、この両色素による着色そぼろのポリセロ包装試料について、光線の影響を受けない暗所、および冷暗所での褪色度を求め、光線と温度との影響をみた。

室温暗所での試料は金属箱に収容して、先の実験の際に同期間、同位置に放置したものであり、また、同様な金属箱を冷蔵庫中に同期間保管したものを冷蔵暗所の試料とした。放置期間中の平均室温は28°C、冷蔵庫内の温度は5~8°Cであつた。この場合も各試料について3日ごとにL, a, bの値を測定してΔEを算出した。得られた2条件でのΔEと、先に示した室温明所でのΔEの値を比較すればFig. 4の通りである。

図にみるごとく、両色素とも光線を遮断することによつてΔEの値は大きく減少し、光線の影響が大であることを示す。

一方、暗所における保管温度の高低によつてはΔEの数値に明瞭な変化が認められないことから、褪色に及ぼす温度の影響は、室温-冷蔵温度の範囲内にあつては微弱であると考えられる。

水分含量の影響 前報の紫外線照射では、そぼろの水分含量の増加に伴

つてその褪色度も増大したが、本実験でも自然光下での長期間貯蔵時の水分含量差による褪色への影響をみた。

試料は、混合色素およびその構成単独色素による着色そぼろを、水分10%に調整してポリセロ包装し、

Fig. 6. Lightness values of "Sakura-dembu" with 10% water content in comparison with that with 15% in case of coloring with Red 104.

先に述べた水分 15% 試料による実験の際に、同位置に同期間放置したものである。この場合も各試料について3日ごとに L, a, b の値を測定したが、中でも最も変化の大きい赤色 104 号による着色試料について、先の水分 15% 試料での結果と水分 10% 試料での測定値とから、色相 a, b の値および明度 L の値の比較を示せば、おのの Fig. 5 および Fig. 6 の通りである。

両図にみるごとく、両試料とも時間経過と共に a 値が低下することは赤色の褪色を意味し、それにつれて原料そぼろ自身の色調が強く現われて b 値および L 値が増加している。しかし、いずれの数値をみても、水分 10% 試料よりも 15% 試料の変化が大きいこ

とは、紫外線照射の場合と同様であり、自然光の場合においても、水分含量が大であれば褪色度も大であることが推測される。

以上のごとく自然光下で長期間放置した場合の、着色そぼろの褪色実験結果は、UVPP のごとき特殊なフィルムを除けば、前報での紫外線照射による結果と極めて類似しており、そぼろの褪色に関しては、常温による長期試験に代つて、fade meter による短時間での判定試験が有効であると認められる。

要 約

フィルム包装した着色そぼろの褪色に関して、自然光および温度の影響、包装材料の種類による保護効果、水分含量の差による影響などを調べた結果、次のことが判明した。

1. 着色そぼろは自然光によつて褪色し、その傾向は紫外線照射による場合の傾向と類似する。
2. 包装材料の種類は褪色度にはほとんど影響なく、UVPP のごとく紫外線阻止剤を含有するものも、その効果を示さない。
3. 混合色素による着色そぼろの褪色は、構成色素中の赤色 103 号、104 号の褪色によつて生じたものである。
4. 褪色に及ぼす温度の影響は、この実験での室温および冷蔵温度の範囲では極めて少ない。
5. 水分含量 15% の着色そぼろの褪色度は、水分 10% のそぼろよりも大きい。

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**，723~726 (1966)。