

# 各種プラスチック・フィルムに包装された シラップ漬ミカンの退色について

松井悦造・清水義弘

## On the Fading of Mandarin Orange, Packed in Plastic Films.

Etsuzo Matsui and Yoshihiro Shimizu

### Abstract

The authors studied on the effect of light upon the color and carotenoid content of yellow Mandarin orange with sirup, packed in plastic films ; and found that not only light but also oxygen, permeated through film, contributed to the fading of orange.

The films of polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride and polyamide are less permeable to gases than those of polyethylene, polypropylene and the likes.

The colors of oranges, which packed in polyethylene and polypropylene films, quickly grew dull when they were stored in the bright for 30 days.

### 1. 緒 言

著者らはプラスチック・フィルムで密封包装された食品類、特に果実蔬菜などの光による退色、熱による変色などの一連の実験を行なっている。ここではシラップ漬ミカンの光による退色について報告する。

志賀ら<sup>1)</sup>は温州ミカンのシラップ漬をガラスびんに詰め、密封、加熱殺菌して、びん詰ミカンを造り、これを (i) 直射日光にさらしたのち、(ii) 室内の明所または暗所に貯蔵したのち、1カ月後および3カ月後のミカンの色の変化を検らべ、その結果、(a) 日光に暴露すると、びん詰ミカンは白っぽくなり、びんの中に残存空気があると退色が促進される。そしてそののちさらに褐変化に進む。(b) 室内の明所または暗所に置いたびん詰ミカンは白化することなく、長期間後に褐変化する。特に室温よりも 37°C で保存したものは褐変が甚だしい。この場合も残存空気がやはり褐変に関与するらしい、などのことを知り得た。

また鈴木ら<sup>2)</sup>は塩化ビニリデン樹脂を塗布したセロファンとポリエチレンとのラミネート・フィルム (通気性が小) で包装密封したシラップ漬ミカンを、(i) 冷蔵 (5°C)、(ii) 室温 (15~20°C) 明所および (iii) 30°C 暗所に、おのおの50日間保存してのち、それぞれのミカン果肉の色を調べた結果、貯蔵温度が高いと僅かではあるが暗褐色になること、また通気性の大きい種類のラ

日本缶詰協会第18回技術大会で発表 (1969)。缶詰時報, 49, 221 (1970) に掲載。

ミネート・フィルムで包装密封したシラップ漬ミカンは室内光線ですく退色して白くなったと報告している。

著者らの今までの経験においても、シラップ漬ミカンのガラスびん詰、またはプラスチック容器詰を貯蔵中に、(i) 室内光線によってミカン果肉の黄色が退色して白くなるのと、(ii) 果肉の黄色が長期間のち直接褐色に暗色化するのがあった。容器の材質にも関係するものとも思われた。

本研究では各種の単層フィルムで包装密封、加熱殺菌したシラップ漬ミカンの光による変化のみを調べた。

## 2. 実験材料

### 2-1 包装材料

実験には Table 1 に示すような 10種類のプラスチック・フィルムを使用した。その通気性、透湿性も測定した。そして各々のフィルムで、タテ・ヨコ10×15cmの袋4個を造って実験に用いた。

Table 1 Gas permeabilities of plastic films.

Films	Thickness (mm)	Gas permeability	
		Air (cc/cm. sec. (cm Hg×10 <sup>-11</sup> ))	Water vapor (g/m <sup>2</sup> /day)
Polyethylene (A)	0.089	0.62	4.0
" (B)	0.055	1.52	7.3
" (C)	0.032	1.50	11.0
" (D)	0.065	3.30	7.8
Polypropylene	0.039	1.03	10.0
Polyvinyl chloride	0.025	0.025	29.0
polyvinylidene chloride	0.041	0.019	2.6
Polycarbonate	0.051	0.90	81.0
Polyamide	0.045	0.009	112.0
Ionomer resin	0.050	1.56	13.0
Polyethylene-polyvinyl acetate (Copolymer resin)	0.122	3.30	4.2

### 2-2 充填試料

缶詰ミカンを開缶して、果肉を残し、液汁を棄て、別に糖度20%の糖液を用意した。

## 3. 実験

### 3-1 実験方法

各々の袋にミカン果肉95gと新しく用意した糖液90gとを詰め、空気を手で追出しながら、口をヒートシールし、85°Cの熱湯中に15分間漬けて殺菌した。

これらの包装ミカンを、(i) 室温で明所(北側の窓際)と、(ii) 室温で暗所に1カ月間保存し

た。

### 3-2 色調の測定

保存後の包装ミカンの果肉をミキサーで粉碎し、減圧脱気し、測色用セルに入れて色差計によってハンター表示法による  $L$ ,  $a$ ,  $b$  の値を測定した。

### 3-3 カロチン量の測定

果肉をホモジナイズし、一定量を採って、木村<sup>9)</sup>の方法にほぼ従ってカロチンを定量した。

すなわち、粉碎した果肉約 5 g を精秤し、メタノールを加えてガラス・フィルターで吸引ろ過する。フィルター上の果肉をメタノールで、次にベンゼンで、さらに石油エーテルで抽出し、すべてを分液漏斗に集めて振ると、色素はベンゼン・石油エーテル層に移るから、下層のメタノールと水を捨てる。抽出した溶液を減圧蒸発して溶剤を去り色素を残す。次にこれを  $n$ -ヘキサンに溶かし、アルミナ・カラムを通してカロチンをアルミナに吸着させ、アセトンと  $n$ -ヘキサンとの混液 (1:9) で溶出して検液とする。一方純  $\beta$ -カロチンの標準液を造る。それぞれについて波長 450m $\mu$  のところの吸光度を測定し、カロチンの濃度を求める。最初のカミカンのカロチン濃度を 100 とし、保存後のカロチン残存率を算出する。

## 4. 実験結果と考察

### 4-1 色調

(i) 包装ミカンの室温暗所30日間保存後の色の変化を Table 2 に示す。L値 (明度) はほとんど変化していない。元の黄色が白色化することもなく、また暗色化することもなかった。

$a$  値および  $b$  値については、この表の数値だけでは理解しにくいので、Fig. 1 で図示する。暗所

Table 2. The color changes during storage of mandarin orange packed in plastic films. (stored in the dark for 30 days)

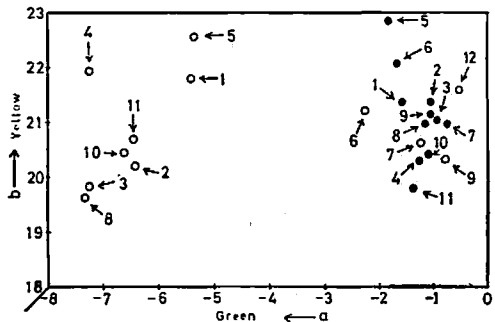
Packaging materials	Remaining carotenoid (%)	Hue				
		L	a	b	a/b	$\sqrt{a^2+b^2}$
Polyethylene (A)	71.8	33.00	-1.54	21.40	-0.07	22.5
" (B)	66.0	33.10	-0.99	21.40	-0.05	21.4
" (C)	78.2	33.10	-0.88	21.10	-0.04	21.1
" (D)	60.2	32.13	-1.18	20.30	-0.06	20.3
Polypropyrene	76.7	34.20	-1.82	22.09	-0.08	22.2
Polyvinyl chloride	65.0	34.20	-1.65	22.10	-0.08	22.2
Polyvinylidene chloride	87.4	32.21	-0.71	21.02	-0.03	21.1
Polycarbonate	85.4	33.70	-1.10	21.00	-0.05	21.0
Polyamide	91.8	32.69	-0.70	20.30	-0.04	20.3
Ionomer resin	79.6	32.28	-1.05	20.44	-0.05	20.5
Polyethylene-polyvinyl acetate (Copolymer resin)	67.0	31.55	-1.30	19.80	-0.07	19.4
Initial value	100.0	33.40	-0.50	21.61	-0.02	21.6

保存の包装ミカンはすべて $a-b$ 関係図中のある一定領域内に集っていて、変色がほとんどなかったことを表わしている。

(ii) 包装ミカンの室温明所30日間保存後の結果は Table 3 に示すとおりである。L値については、最初の値と保存後とで大差のなかったものはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンとポリアミドで包装されたものだけである。その他のフィルムで包装のミカンはかなり高い値であって、明るい色調、すなわち白色化したことを示している。

$a$  値および $b$  値については、その数値をやはり Fig. 1 にプロットした。ここでもポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンおよびポリアミドで包装したミカンの色は最初の色とほとんど変わりがなく、特に $a$  値が暗所保存のものとともに一定範囲内にある。これに対して、その他のフィルムで包装されたミカンは $a$  値がかなり低下し、変色したことが判る。

すなわち包装ミカンの色は光によって白色化し、フィルムを透して侵入する空気（酸素）のためにそれが促進されることを知ることができる。



- |                            |  |
|----------------------------|--|
| 1. Polyethylene (A)        | 8. Polycarbonates                                      |
| 2. " (B)                   | 9. Polyamide   |
| 3. " (C)                   | 10. Ionomer resins                                     |
| 4. " (D)                   | 11. Polyethylene-polyvinyl acetate. (Copolymer resins) |
| 5. Polypropyrene           | 12. Initial value                                      |
| 6. Polyvinyl chloride      |  |
| 7. Polyvinylidene chloride |  |
|                            | ○ Day light  |
|                            | ● Dark   |

(The packed mandarin oranges were stored in the light or in the dark for 30 days.)

Fig.1 Effect of light on hue of mandarin orange with syrup packed in plastic films

Table 3. The color changes during storage of mandarin orange packed in plastic films. (stored in day light for 30 days)

Packaging materials	Remaining carotenoid (%)	Hue				
		L	a	b	a/b	$\sqrt{a^2+b^2}$
Polyethylene (A)	13.6	37.24	-5.40	21.80	-0.25	22.5
" (B)	8.7	37.20	-6.39	20.20	-0.32	21.2
" (C)	5.8	38.16	-7.18	19.81	-0.36	21.1
" (D)	14.6	40.74	-7.18	21.92	-0.33	23.1
Polypropyrene	16.5	38.20	-5.32	22.60	-0.24	23.2
Polyvinyl chloride	40.0	34.80	-2.17	21.20	-0.10	21.3
Polyvinylidene chloride	55.3	32.69	-1.19	20.65	-0.06	20.7
Polycarbonate	6.8	39.18	-7.30	19.61	-0.38	20.9
Polyamide	59.3	32.89	-1.01	21.22	-0.05	21.2
Ionomer resin	12.6	37.05	-6.57	20.42	-0.32	21.5
Polyethylene-polyvinyl acetate (Copolymer resin)	16.5	37.80	-6.40	20.67	-0.31	21.6
Initial value	100.0	33.40	-0.50	21.61	-0.02	21.6

#### 4-2 カロチン残存率

各種フィルムで密封包装したミカンの暗所30日間保存後のカロチン残存率は Table 2 に掲げるとく、各個不揃ではあるが大局的に見てすべて60%以上である。これを図示したのが、Fig. 2である。明所30日間保存のものは Table 3にあるごとく、カロチン残存率はすべて60%以下である。特にポリエチレン系の各種フィルムとポリプロピレン（すべて通気性大）で包装したミカンのカロチン残存率は甚だ低い。これに対し通気性の小なるポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンおよびポリアミドのフィルムで包装したミカンはカロチン残存率が比較的大である。

要するに、包装ミカンは、(i) 光によってカロチン量が減少し、(ii) さらに空気(酸素)

が存在するとその減少が激しくなるであろうことが判った。

#### 5. 結 言

(i) 本実験に使用した包装材料のうち、Table 1 に示すごとく、通気性が小であるポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドのフィルムで包装したミカンは明所に保存しても退色が少なかった。これに反してポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリエチレン系であるアイオノマー樹脂(“サーリンA”)やエチレン-酢酸ビニル共重合体はすべて通気性が大であって、明所保存の包装ミカンの変色は著しい。すなわちフィ

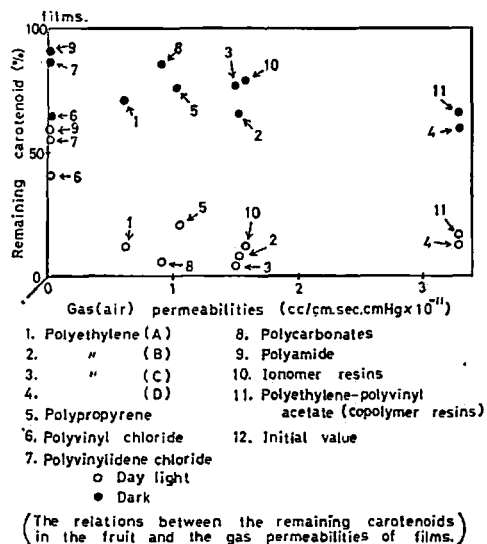


Fig. 2 Effect of light on carotenoid content (%) of mandarin orange with syrup packed in plastic films (storage time 30 days)

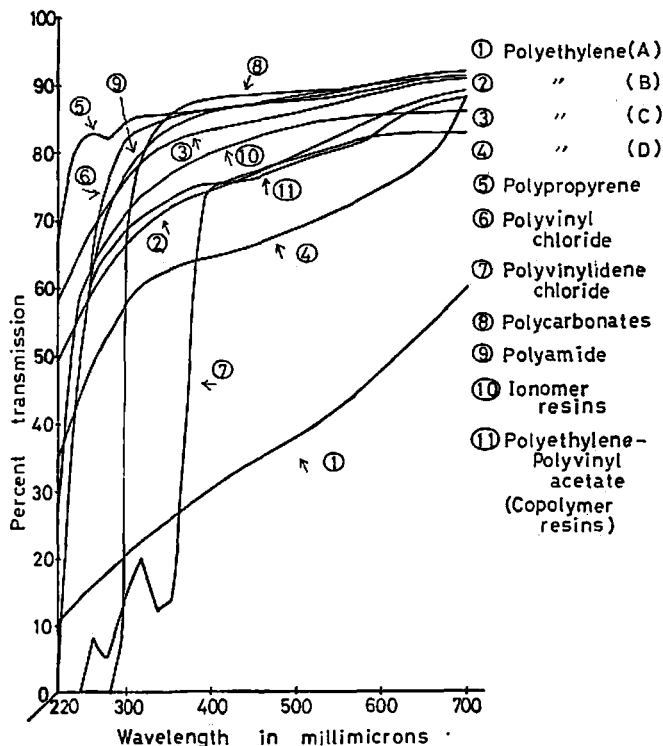


Fig. 3 The transmission spectra in the ultraviolet and visible regions of plastic films.

ルムの通気性と包装ミカンの光による退色とは明らかに関連性があることが判った。

(ii) カロチンの量は、通気性の大きいフィルムで包装されたミカンが光にさらされたとき、著しく減少する。すなわち光と酸素との相乗積が影響するものと考えられる。

(iii) ミカン中のカチロンがミカンに黄色を与えているのであるから、ミカンの退色はおよそカロチンの減少に関連性をもつと考えてよろしいであろう。

(iv) 参考のために本実験に使用したフィルムの近紫外および可視部における透光性を測定したのを Fig. 3 に掲げる。太陽光線にはほぼ透明なフィルムばかりであって、実験には北側の窓際に包装ミカンを置いて太陽の間接光線を利用したのである。

#### 文 献

- 1) 志賀岩雄, 久保久義: 缶詰時報, 20, (8), 46 (1941)
- 2) 鈴木保治, 三島公子, 西郷英昭: 缶詰時報, 45, 651, (1966) .
- 3) 木村進, 農産加工技研会誌, 3, 200 (1956) .