# 各種プラスチック・フイルムに包装された ブドウ果皮抽出液の変色に関する研究

## 松 井 悦 造 • 清 水 義 弘

## On Fading of Grape Extract Packed in Plastic Pouches

Etsuzo Matsui and Yoshihiro Shimizu

Clear reddish purple extract, obtained from the rind of Campbell Early grape with the same quantity of water by squeezing with cheese-cloth and filtering with paper, was packed in plastic pouches, including those of low density polyethylene, high density polyethylene, polycarbonate, polyvinyl chloride, polyvinylidene chloride and polyamide-6.

The packed extract samples. after heating at 80°C for 20 minutes for pasteurization, were subjected to exposure tests, (i) at room temperature, (ii) at 37°C and (iii) at 50°C, in the dark for 30 days; and also (iv) at room temperature in the light.

It was found that the change in color from the original reddish purple at  $530m\mu$  to brown at  $450m\mu$  is accelerated chiefly by storage temperature; while the light has no significant effects.

## 1. 緒 言

著者らは前に各種プラスチック・フィルムに密封したシラップ漬け ミカンの色調および β-カロチン量を測定して、主として光線による退色を検討したが、今回は赤ブドウの果皮の水による抽出液について、その包装保存中の変色を検討したので、ここに報告する。

一般にブドウ果皮の色素はアントシアン系のものとして知られている。この色素は pH の変化に よって色が変る。またこの色素は加熱によって容易に赤紫色から褐色に変る。

本実験では、キャンベル・アーリー種ブドウの黒紫色果実の果皮を水とともに絞って得た液を、各種プラスチック・フィルムで作った袋に入れて密封し、暗所各温度に保存、および明所に保存したのち、pH、糖度、重量減を測定するとともに、紫外部および可視部における透光率曲線中の消長によって、その色の変化を調らべた。

#### 2. 実験方法

## 2-1 供試プラスチック・フィルム

Table 1に示すように、各種フィルムの厚さ、透湿性および通気性を測定した。これらのフィル

Table 1 Properties of plastic films

Kinds of films	Thickness mm	Permeability to water vapor g/m²/day	Permeability to gas (air) cc/cm. sec. cm Hg
Polyethylene, high density (PE. hd.)	0.085	0.7	0.48×10 <sup>-11</sup>
Polyethylene, low density (PE. ld)	0.045	10.6	1.80 "
Polycarbonate (P. carbo.)	0.050	78.9	0.65 "
Polyvinyl chloride (P. V. C.)	0.055	28.9	0.026 "
Polyvinylidene chloride (P. Vd. C.)	0.041	7.3	0.004 "
Polyamide-6 (P. amid.)	0.045	132.6	0.006 "

ムをヒートシールして、タテョコ8×8cmの袋を作る。

## 2-2 果皮液試料

- (i) キャンベル・アーリー種ブドウの大粒黒紫色果実を手で果皮と果肉に分け、果肉を捨て、果皮だけ約 $1 \log E = 1 \log E = 1$
- (ii) これをガーゼで絞って比較的透明な赤紫色の液を得る。 (iii) 次に No.3 ガラスフィルターで吸引ろ過し、 (iv) さらに No.7 ろ紙で再ろ過して、極めて透明な赤紫色の水溶液を得、これを試料液とした。

## 2-3 包 装 殺 萬

おのおのの袋に 果皮抽出液 20cc を充填し、 手で袋の中の空気を追出しながら、 密封シールした。これを 80°Cの熱湯中に 20分間潰て殺菌したのち、冷水中に投じて冷却する。 1 種類のプラスチック・フィルムにつき、各々 8 個の包装試料を作った。

## 2-4 保存条件

次の4区に分けた。

- (A) 室内暗所 (戸棚の中)
- (B) 37°C暗所 (電気恒温器の中)
- (C) 50°C 暗所(電気恒温器の中)
- (D) 室内明所(北側の窓際)

同一のフィルムで作った8個の試料を各2個ずつ、各保存区に置いた。

保存期日はいずれも30日間(昭和44年9,10月)とした。

#### 2-5 測 定 項 目

- (a) pH (Beckman 76型 pH メーターで測定)
- (b) ブリックス糖度(手持型屈折計で測定)
- (c) 重量減 (フィルムを透し袋内の水分が蒸散するのを、上皿天秤で 0.1g の精度で測定)
- (d) 色 (光電分光光度計, 1 cm のセル, 紫外部と可視部, 220m #~700m #, における光の透過率を測定, 波長 450m # と 530m # のところの吸収部の消長を検討する)

## 3. 実験結果とその考察

## 3-1 重 量 減

Table 2に示す通り、ポリアミドー6のフィルムが透湿性が大であって、包装内容物はフィルムを通して水分が蒸発して著しく重量を減じ、甚だ粘稠なものになって、pH および糖度の測定ができなかった。またポリカーボネートで包装したものもフィルムを通して水分が幾分逃げた。一般に温度が高くなると、フィルムの透湿性が大になる。 50°C で保存のもののうち、重量減が大になり内容物がやや濃縮されたものがあった。

#### 3-2 pH と 糖 度

アントミアンは pH が 小になれば赤、pH が大になれば青と pH によって色が変るが、本実験中は pH がほぼ一定に保たれていた (Table 2 参照) ので、ブドウのアントシァンの色はこのための影響はなかったと思われる。

またブリックス糖度に関しては、ポリアミドで包装のものはフィルムを通して水分の蒸発が甚だ

Table 2 Effects of temperature and light on the color of grape rind extract, stored in plastic pouches

Condition of preservation	Kind of films	рН	Brix %	Loss in weight	Difference of tranmissions (%) at 530 and 450 mµ	
at room temp.  (A) in the dark  for 30 days	PE. hd.	2.35	2.80	0.5	20.5	1.40
	PE. ld.	2.39	2.80	0.9	19.8	1.38
	P. carbo.	2.32	3.00	6.1	21.9	1.45
	P. V. C.	2.38	2.80	3.3	22.0	1.44
	P. Vd. C.	2.38	2.80	1.0	19.9	1.38
	P. amid.	_	_	77.9	_	
at 37°C (B) in the dark for 30 days	PE. hd.	2.39	2.80	0.7	9.1	1.14
	PE. ld.	2.39	2.80	3.4	9.9	1.16
	P. carbo.	2.39	3.50	10.3	11.9	1.22
	P. V. C.	2.39	3.00	7.1	12.6	1.22
	P. Vd. C.	2.39	2.80	1.7	9.5	1.16
	P. amid.	-	-	93.7		
at 50°C (C) in the dark for 30 days	PE. hd.	2.34	2.80	2.4	- 7.0	0.90
	PE. ld.	2.35	3.30	7.6	- 5.1	0.92
	P. carbo.	2.30	4.20	34.4	- 5.1	0.91
	P: V. C.	2.37	3.10	9.7	- 3.5	0.96
	P. Vd. C.	2.39	3.00	8.6	- 5.5	0.92
	P. amid.		_	95.4	_	
at room temp. (D) in the light for 30 days	PE. hd.	2.40	2.80	0.4	12.0	1.20
	PE. ld.	2.30	2.80	1.8	10.4	1.16
	P. carbo.	2.32	3.20	9.6	15.1	1.27
	P. V. C.	2.39	2.90	3.2	14.1	1.24
	P. Vd. C.	2.35	2.80	1.2	16.9	1.30
	P. amid.			83.2		<u> </u>
contro	)]	2.40	2.80	-	27.2	1.50

しく、粘稠になって測定できなかったが、ポリカーボネートも透湿性がやや大であって、内容物の水分がフィルムを通して幾分蒸散したため、濃縮されて糖度が高くなった。その他のフィルムで包装のものは 50°C 保存のもの以外は糖度はほほ一定であった。

## 3-3 保存温度の影響

(i) コントロール ブドウ果皮を水とともに絞った直後の液は、分光光度計による光の透過率 曲線では Fig.  $1 \sim 9$  中で「コントロール」と 表示されているように、 波長  $530m\mu$  のところの強い吸収部として現われる。 肉眼で見えるのはその余色であって、鮮明な赤紫色である。

(紫外部 280m # 付近の吸収はアントシアンの化学構造に由来するものであって,色には直接の関係はないものと考えられるので、ここでは論及しないことにする)

- (ii) 室内(22~25°C) 暗所で30日間保存のもの(Fig. 1 参照) はどの種類のフィルムで包装 したものも最初の赤紫色のままである。透光率曲線の波長 530m/4 付近の吸収部もほとんど変化し ていない。
- (iii) **37°C暗所で30日間保存のもの**(Fig. 2) はややきたない紫色に変った。透光率曲線では 波長 530m/4 付近の吸収部が浅くなり、 450m/4 付近に少しの吸収部が現われた。
  - (iv) 50°C 暗所で30日間保存のもの(Fig. 3) はその色が紫ではなく褐色になった。透光率曲

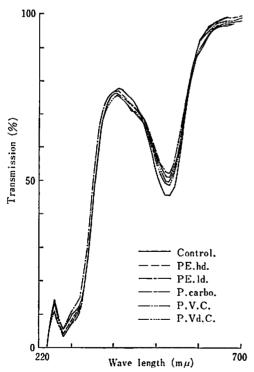


Fig. 1 The UV and VR transmission curves for grape extract, stored in pouches. Storage condition: 22°C-25°C, 30 days, in the dark.

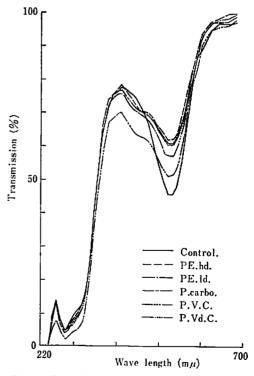


Fig. 2 The UV and VR transmission curves for grape extract, stored in pouches.

Storage condition: 37°C, 30 days, in the dark.

線では波長 530mμ のところの吸収が甚だ弱くなり、 450mμ のところの吸収が強くなった。

(v) 保存温度が室温, 37°C, 50°Cと高温になるほど, ブドウ果皮抽出液の色が紫から褐への変色の度が著しくなる。透光率曲線では 530mμ のところの吸収が弱くなり, 450mμ のところの吸収が強くなる。 530mμ のところの透光率と 450mμ のところの透光率との差は同一の保存温度のものでは、どの種のフィルムのものでも、ほぼ同じ差額であり、また 450mμ の透光率と 530mμ のところの透光率との比も同じ保存温度のものではどれもほぼ同じ比率であった。 Table 2 で示す通りである。

## 3-4 光 の 影 響

室内暗所に保存したものの色を比較すると、Table 2 および Fig. 1 と Fig. 4 において、明所保存の方が僅かばかり変色が進んでいた。これは光の影響と一応は考えられるが、詳しくみてみると、実際は試料の置き場所が違っていて、一つは北側の窓際にあって、昼間は大気の温度が上昇するので試料の温度も幾分かは上るのに対し、他は室内の隅の戸棚の中にあって昼夜とも比較的温度が低い。従って温度の影響も加っているであろうことも考えられる。

#### 3-5 酸素優入の有無

使用したフィルムは Table 1 の通り、通気性の大なるものは高密度ポリエチレンと低密度ポリエ

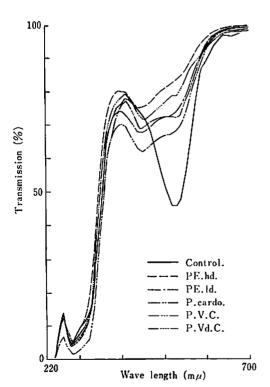


Fig. 3 The UV and UR transmission curves for grape extract, stored in pouches. Storage condition: 50°C, 30 days, in the dark.

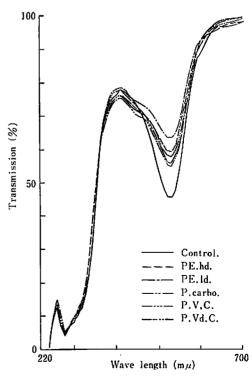


Fig. 4 The UV and VR transmission curves for grape extract, stored in pouches. Storage condition: 22°C-25°C, 30 days, in the light

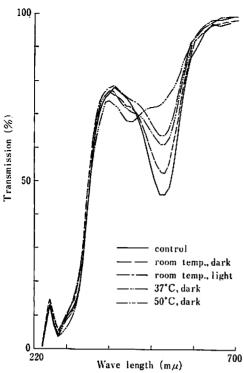


Fig. 6 The UV and VR transmission curves for grape extract, stored in low density polyethylene pouches (storage time 30 days)

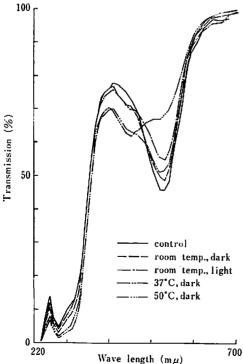


Fig.7 The UV and VR transmission curves for grape extract, stored in polycarbonate pouches (storage time 30 days)

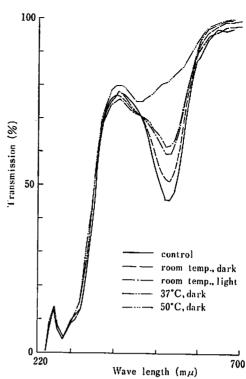


Fig. 5 The UV and VR transmission curves for grape extract, stored in high density polyethelene pouches. (storage time 30 days)

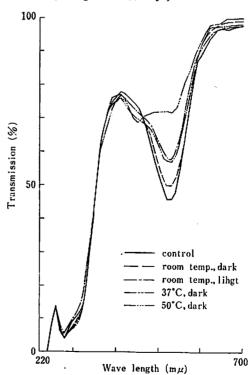


Fig.8 The UV and UR transmission curves for grape extract, stored in polyvinyl chloride pouches (storage time 30 days)

チレンであり、通気性の小なるものはポリ塩化ビニリデンとポリアミドであって、ポリ塩化ビニルはその中間に位する。 しかるに Fig. 1~4をみてみると包装ブドウ液の変色の度合は同一温度での保存では、どのフィルムで包装したものも大差はなかった。通気性の大きいポリエチレンで包装のものの変色と、通気性の小さいポリ塩化ビニリデンで包装のものの変色に順位がつけられなかった。従ってこの場合包装したブドウ果皮液の色が紫から褐に変るのにフィルムを通しての酸素の侵入はあまりなかったものと考えられる。

## 4. 結 言

- (i) ブドウの果皮を水とともに絞った赤紫 色の液は、暗所で保存した場合、保存温度が高 いほど褐変の度合が大であった。すなわちこの 褐変は温度の影響大である。
- (ii) 室内の明所と暗所とで保存したものを 比較すると明所保存のものがやや褐変したが、試料を置いた個所の温度の相違も考えられるので、 褐変には少しばかり光が影響したと思われる。
- (iii) 使用したプラスチック・フィルムのうち通気性の小なるものと大なるものとがあったが、 これらで密封包装して保存したブドウ果皮抽出液の褐変にはその区別がつけられなかった。恐らく フィルムを通して酸素が包装内にほとんど侵入して来なかったものと思われる。

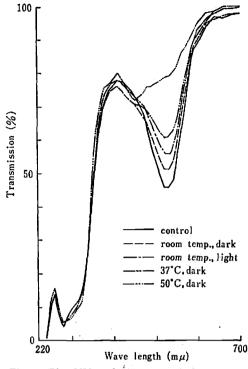


Fig.9 The UV and VR transmission curves for grape extract, stored in polyvinyliden chloride pouches (storage time 30 days)