

各種プラスチック・フィルムで包装された ホウレン草色素の変色について

——クロロフィルの安定度

松井悦造・清水義弘

On Fading of Green Pigment of Spinach Packed in Plastic Pouches

Etsuzo Matsui and Yoshihiro Shimizu

Green pigment (chlorophyll), obtained by extraction from 150 g of spinach with acetone and following column chromatography of cane sugar, was dissolved in 50 cc of ether. Every 0.3cc of the ether solution was dropped on a piece (sizing 5×5cm) of filter paper. This green paper samples, being kept dry, were packed in pouches (6×6cm) of low density polyethylene, polyvinyl chloride and polyamide-6 respectively. And these pouches were packed again in larger pouches of high density polyethylene films (sizing 10×10 cm). The permeabilities of packaging materials are shown in Table 1.

Three systems of double packaging were accepted, thus :

- (1) in inner pouch, vacuum — in outer pouch, vacuum
- (2) " , vacuum — " , water and air
- (3) " , air — " , water and air

Experiment 1 — Studies on the effects of light on chlorophyll. (Fig. 1-A, B, C.)

Experiment 2 — Studies on the effects of heat on chlorophyll. (Table 2)

It was found that, (1) the decomposition of chlorophyll. i. e. the change in green color of spinach to white was chiefly effected by light, (2) moisture, oxygen and dry heating gave comparatively little effects.

1. 緒 言

ホウレン草の緑色色素は主としてクロロフィルであるが、保存中に光または熱により変色することがあるが、それには酸素を必要とするであろうし、また湿気に影響されるかも知れないと考えて通気性、透湿性の異なる数種類のフィルムを包装材料として選び、それで密封包装して保存試験を行なった。

工業技術院製品科学研究所，工業技術連合会議，包装連合部会等主催，第6回包装研究発表会において口頭発表（1973年11月16日）

2. 実験方法

2・1 クロロフィルの抽出 ホウレン草約 150g を水洗し、その葉を細かく刻み、絞って、それにアセトン約 150g を加えて 1 昼夜常温において緑色色素を抽出する。このアセトン抽出液を濾過後適度に減圧濃縮し分液漏斗に移し、約 50cc の石油エーテルに転溶させる。この石油エーテルにはアセトンがまだ存在しているので、水を静かに加えて洗滌を繰り返えし、アセトンを完全に除去し、無水芒硝を加えて 10°C の暗所に 1 昼夜置いて乾燥し濾過する。濾液を減圧濃縮して 5 cc とする。

蔗糖を粉碎し 105°C で 2 時間乾燥し、減圧デシケーター中で冷却し篩を用いて粒度 80~100 メッシュのものを集める。再び 105°C、8 時間加熱乾燥して減圧デシケーター中で冷却保存する。これに石油エーテルを加えて粥状とし、直径 3 cm 高さ 50cm のガラス管に約 25cm の高さまで吸引しながら充填しておく。

この蔗糖カラムに上記の石油エーテルに溶かした緑色色素を吸着させ、石油ベンチンとベンゼン (5 : 1) の混液約 50ml で展開後 緑色部をガラス棒で掻き出して減圧乾燥する。これにエーテル約 50ml を加えて色素を溶出し、濾過後無水芒硝を加えて 10°C 暗所で 1 昼夜放置して乾燥する。

2・2 試料片の作成 ペーパークロマトグラフ用 (No. 51) の濾紙を 5 × 5 cm の小方形に切り 105°C、3 時間加熱乾燥してからデシケーター中で保存しておく。この濾紙片の中央部に緑色色素のエーテル溶液をピペットで正確に 0.3cc 落とし、直径 1.5cm の円形状に吸着させ、減圧デシケーター中で乾燥して試料片とした。

2・3 包装態形 使用した包装材料は Table 1 に示す如くである。

Table 1 Permeabilities of plastic films to gas and water vapor

Films	Thickness (mm)	Air ¹⁾ (cc/m ² /day)	Water vapor ²⁾ (g/m ² /day)
Polyethylene, low density	0.045	1100	10
Polyvinyl chloride	0.055	20	30
Polyamide-6	0.045	1	100
Polyethylene, high density	0.045	300	2

1) General Food Method

2) JIS Z 0208

低密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド-6の3種類のフィルムで 6 × 6 cm の袋を作り、これを内袋とし、外袋は高密度ポリエチレンであって、10 × 10cm の寸法とし、二重袋の型式を採用した。

実験には3種類の包装形態で行った。

(1) 内袋は真空——外装も真空

内袋に試料片 1 個を入れ、袋内の空気を排除して真空中で密封する。これを外袋に入れ、やはり真

空にして包装する。外袋の包装材料は通気性大、透湿性小なる高密度ポリエチレンであるから、内袋は外からの湿気の侵入はほとんどなく、ただ酸素ガスの侵入を考えればよい。すなわちクロロフィルに対する酸素の影響を調らべる目的である。

(2) 内袋は真空——外袋には水、空気存在

内袋は前と同様に試料片1個を入れ真空包装する。これを外袋に入れる。外袋には水をしませた濾紙片と空気を存在させて口をヒートシールする。すなわち内袋の中へ侵入する酸素と水蒸気との両方の影響を調らべるためである。

(3) 内袋に空気が存在——外袋には水と空気とが存在

内袋内では最初からクロロフィルが酸素と接触している状態にあり、フィルムを通して外袋から侵入する水蒸気の多いか少ないかが、いかにクロロフィルの変色に影響するかを調らべるためである。

2・4 色調とクロロフィル量 色調はハンター色差計によってL, a, bの値を測定してみたが、色素を吸着させた濾紙を置く方向によって数値に差違が生じることを知ったので、これを採用しないことにし、専ら肉眼によった。

クロロフィル量の測定は、試料片をエーテルで処理して色素を溶出し、25mlの定容として分光光度計で、波長642.5m μ における吸光値(A)と、波長660.0m μ における吸光値(B)を測定し、次式によって算出した。

$$\text{クロロフィル量 (mg/L)} \approx 7.12A + 16.8 \times B$$

3. 実験 1 (光の影響)

60×70×80cmの容器内に蛍光灯4個を4隅に立て、包装した試料をその中央部に置いて1000Luxの光を当てる。そして光を当てない場合(暗所)と光を当てた場合(暗所)とにおけるクロロフィルの径時的变化を肉眼観察とクロロフィル量(mg/l)で調らべた。その結果をFig. 1に示す。

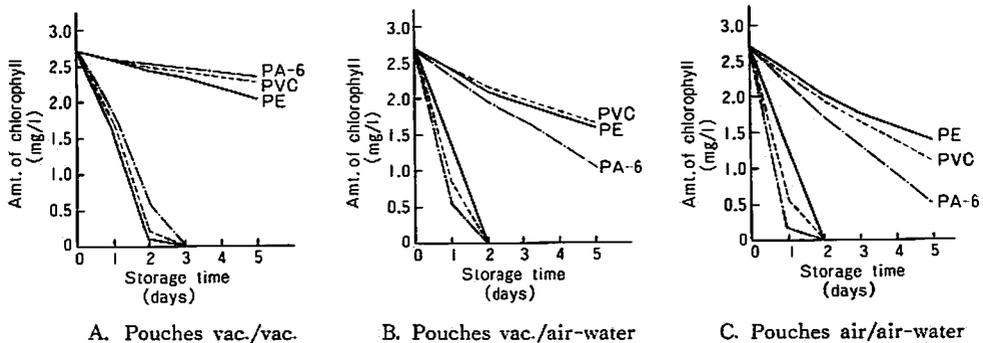


Fig 1 Effects of light on the chlorophyll packed in double pouches

Fig. 1 (A) (内袋は真空——外袋も真空)

暗所保存の場合 5日間保存しても緑色に変化はほとんどなく、クロロフィル量にも余り著しい変化はなかった。ただ通気性の異なるポリエチレンで包装のものが少しクロロフィル量が減少した。

外から僅かばかりの酸素がフィルムを通して侵入したためであると思われる。

明所保存の場合 変色が著しく、緑から褐を経て3日後には白になった。クロロフィル量もゼロになった。

Fig. 2 (B) (内袋は真空——外袋には水と空気が存在)

暗所保存の場合 透湿性の異なるポリアミド-6で包装のものは水蒸気の影響が現われ、クロロフィル量が大いに減少し、色は緑→褐→黄に変わった。ポリエチレンで包装のものは水蒸気の透過はほとんどないが、酸素の透過は可能である筈である。実際には変色の程度は少く、褐色を帯びた緑に止まった。

暗所保存の場合 総て2日後にはクロロフィル量がほとんどゼロになり、色は黄白になった。光の影響が強く現われた。

Fig. 3 (C) (内袋に空気——外袋に水と空気が存在)

包装内でクロロフィルが常に酸素と接触しつつ水蒸気の影響を受けるのである。

暗所保存の場合でもクロロフィルはさらに変化が大であって、ポリアミド-6で包装のもののクロロフィル量は大いに減少し、色は黄白になった。ポリエチレンとポリ塩化ビニル・フィルムで包装のものはやや変化が小であって色は褐であった。

明所保存の場合はその変化は最も大であった。

4. 実験 2 (熱の影響) (Table 2)

Table 2 Effects of heat the chlorophyll in the dark

Heating temperature	Heating time	Amount of chlorophyll (mg/l)	
		Non packed	Vacuum packed in Al-foil pouch
80° C	20 mins.	2.53	2.72
	40	2.43	2.60
	90	2.03	2.53
100° C	20 "	2.19	2.44
	40	1.78	2.42
	90	1.42	2.24
120° C	20 "	2.06	2.23
	40	1.59	1.90
	90	1.34	1.58
150° C	20 "	1.01	1.14
	40	0.87	1.02
	90	0.46	0.82
Control			2.70

濾紙に吸着させたホウレン草の緑色色素を乾燥状態において暗所無包装（すなわち空気に接触させて）のまま、および通気透湿のほとんどゼロのアルミニウム箔のラミネートフィルムで真空密封して、80～150°Cの温度に加熱した。

乾燥状態で加熱温度が100°C以下であればクロロフィルの分解は僅小であった。このとき酸素が存在していても大した影響はなかった。120°または150°Cに加熱すれば分解が少し速くなり、緑色が褐色になった。

5. 総 括

5・1 クロロフィルは真空暗所で保存すれば、分解は極めて僅かであるが、光を当てると急速に分解し、緑色が白色になって終う。

5・2 湿気のあるところでは、暗所でも明所でも分解はやや速くなる。

5・3 湿気と酸素があるときは、分解はさらに促進される。

5・4 乾燥状態で暗所で100°C付近に短時間加熱されても大きくは分解しない。この時酸素が存在しても大きい影響は与えない。