

魚肉ソーセージの脂質酸化に及ぼす包装材料の影響

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	里見, 弘治 佐々木, 明男 横山, 理雄
巻/号	54巻3号
掲載ページ	p. 517-521
発行年月	1988年3月

魚肉ソーセージの脂質酸化に及ぼす包装材料の影響^{*1}

里見弘治, 佐々木明男, 横山理雄

(1987年12月17日受理)

Effect of Packaging Materials on the Lipid Oxidation in Fish Sausage

Koji Satomi^{*2}, Akio Sasaki^{*2}, and Michio Yokoyama^{*2}

During the storage of fish sausage, both degradation of nitrosopigments and development of oxidative off-flavor proceeded in proportion to the oxygen permeability of packaging materials. When sausage was packaged by material of zero oxygen permeability, neither degradation of nitrosopigments nor oxidative deterioration of flavor occurred. As to the protective effect of colored cellophane against the degradation of nitrosopigments of fish sausage under illumination of sun light and fluorescent light, red color was the most effective followed by violet, blue and green color in this order. Orange and yellow colors were not effective. Therefore it appeared that the light of 500-600 nm wave length had the strongest effect on the degradation of nitrosopigments in fish sausage.

魚肉ソーセージの脂質酸化と包装材料の関係についての報告はほとんど見られない。前報^{1)~3)}までに、赤身魚を原料にした魚肉ソーセージにおいては、亜硝酸塩はヘム蛋白と結合してニトロソ色素となり、このものが抗酸化的に作用すること、ソーセージ保藏中のニトロソ色素量とフレーバーの酸化的劣化との間には明確な相関が認められることからニトロソ色素を保護することが酸化防止にも有効に作用することを報告した。

本報では主としてニトロソ色素の保護効果を基準として、ソーセージの脂質酸化におよぼす包装材料の酸素透過度の影響並びに外装材料としての各種着色セロファン⁴⁾の光線透過度の影響について試験した結果を報告する。

実験材料および方法

ソーセージの原料配合および製造 供試魚肉ソーセージの配合は Table 1 に示す。ケーシングは折径 48 mm のポリ塩化ビニリデン (PVDC) を用い、殺菌は 120°C の熱湯中で 20 分間行った。なお殺菌時の酸素透過の影響を避けるため、ソーセージをアルミ包材で真空包装して殺菌した。殺菌後アルミ包材は取り除いた。

包装材 酸素透過度の影響を検討する実験においては次の 4 種の包装により、酸素透過度をそれぞれ 120, 60, 6 および 0 ml/m²/24 hrs/atm, 30°C とした。すなわち

Table 1. Recipe of fish sausage

Bigeye tuna	75 (Parts)
Water	20
Starch	5
Common salt	2
Sodium ascorbate	0.12
Sodium nitrite	0.015

Fat and moisture contents of the sausage were 0.6% and 75.6%, respectively.

酸素透過度 120 ml と 60 ml のものは、それぞれその値を持つ PVDC ケーシングを使用し、6 ml のものは PVDC ケーシングに外装として PVDC コート PET (ポリエステル)/PE (ポリエチレン) を用いて、0 ml のものは PET/Al (アルミ箔)/PE を用いて真空包装し、それぞれの酸素透過度を持つ包装とした。

光線透過度の影響をみる実験においては、PVDC ケーシング (酸素透過度: 120 ml) に詰めたソーセージを、透明、赤、橙、黄、青、緑および紫の各色のセロファンで包んだものを試料とした。Fig. 1 に PVDC ケーシングの光線透過度を、Fig. 2 および 3 には各色のセロファンの光線透過度を示した。

試料の保藏条件 包装材料の酸素透過度の影響をみる実験においては 37°C、暗所に保藏し、光線透過度の影

^{*1} 魚肉ソーセージの脂質酸化と酸化防止—IV (Lipid Oxidation in Fish Sausage and Its Inhibition—IV) 本研究の概要は 1987 年 4 月、日本水産学会春季大会において発表した。

^{*2} 呉羽化学工業株式会社食品研究所 (Lab. Food Sci. and Technol., Kureha Chem. Ind. Co. Ltd., 3-26-2, Hyakunincho, Shinjuku, Tokyo 160, Japan).

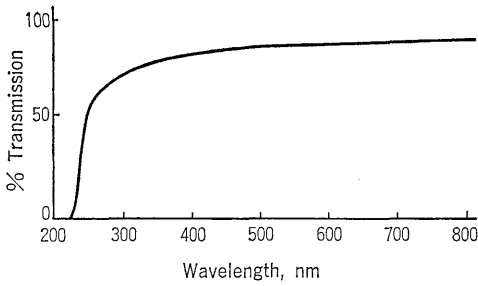


Fig. 1. Spectral transmission of PVDC film used for sausage packaging.

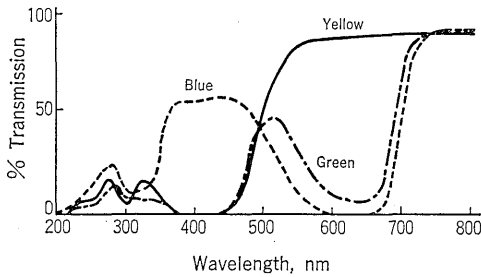


Fig. 2. Spectral transmission of blue, green and yellow cellophane used for overwrapping of sausage.

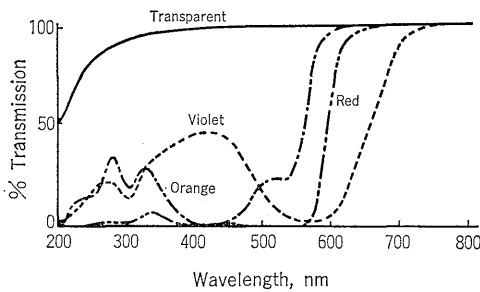


Fig. 3. Spectral transmission of transparent, violet, orange and red cellophane used for overwrapping of sausage.

響をみる実験では 37°C, 1,500 Lux の白色蛍光灯下並びに屋外太陽光線下 (5月) に暴露した。

ニトロソ色素の測定 ソーセージの表層部分 (表面から約 2 mm 以内) について, Hornsey の方法²⁾ に準じて行った。

ソーセージ表面色の測定 日本電色工業 (株) の測色色差計 Z-1001 DP を用いて Hunter L, a, b 値を測定した。

フレーバーの官能検査 前報²⁾ と同様にして行った。

結 果

包装材の酸素透過度とニトロソ色素の分解 Fig. 4

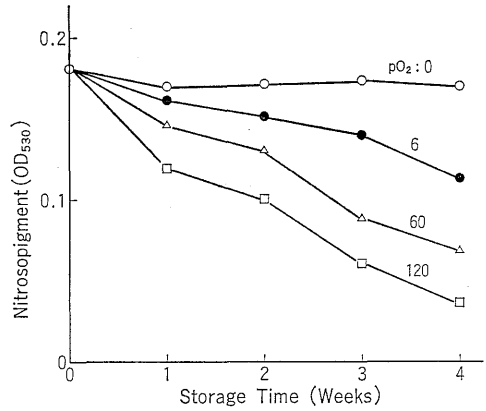


Fig. 4. Effect of oxygen permeability (pO_2) of packaging materials on nitrosopigment degradation of fish sausage stored at 37°C. \circ , pO_2 0 ml; \bullet , 6 ml; \triangle , 60 ml; \square , 120 ml.

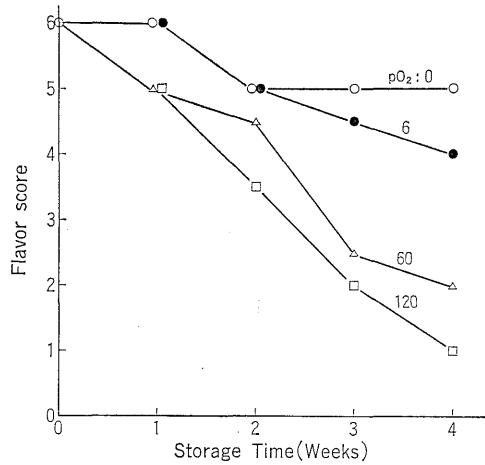


Fig. 5. Effect of oxygen permeability of packaging materials on flavor score of fish sausage stored at 37°C. Symbols are the same as in Fig. 4.

は酸素透過度の異なる材料で包装したソーセージの保蔵中のニトロソ色素の分解を示す。酸素透過度がほぼ 0 と考えられるアルミ箔を含む包材を用いたものにおいては, 37°C, 4 週間の保蔵中ニトロソ色素の分解はほとんど生じなかった。その他の包装材においては, 酸素透過度に比例してニトロソ色素の分解は大きくなった。

包装材の酸素透過度とフレーバーの変化 Fig. 5 は酸素透過度の異なる材料で包装したソーセージの保蔵中のフレーバーの変化を示す。酸素透過度が 0 の包材の場合は保蔵中のフレーバーの変化はほとんど生じなかった。酸素透過度が 6 ml の包材の場合もフレーバーの変化は比較的少なく, 37°C, 4 週間後においても, 酸化臭の発生は認められなかった。これに対し, 酸素透過度が

Table 2. Discoloration of fish sausage wrapped by various colored cellophane and stored at 37°C under 1,500 lux fluorescent lamp

Storage Time (Weeks)	Color of cellophane	L*	a*	b*	Δa^{**}	Δb^{**}	ΔE^{***}	b/a
0	—	54.8	8.9	7.3	—	—	—	0.8
1	Stored in darkness	54.5	6.4	9.6	2.5	-2.3	3.4	1.5
	Not overwrapped	54.2	3.3	11.1	5.6	-3.8	6.8	3.4
	Transparent	54.4	3.5	11.4	5.4	-4.1	6.8	3.3
	Orange	56.2	3.7	11.4	5.2	-4.1	6.8	3.1
	Red	53.2	5.2	9.9	4.7	-2.6	4.8	1.9
	Green	55.0	4.7	10.5	4.2	-3.2	5.3	2.2
	Blue	54.6	4.5	10.5	4.4	-3.2	5.4	2.3
	Yellow	55.9	3.8	10.0	5.1	-2.7	5.8	2.6
	Violet	54.1	5.4	9.8	3.5	-2.5	4.4	1.8
2	Stored in darkness	52.7	5.4	10.5	3.5	-3.2	5.2	1.9
	Not overwrapped	54.2	2.5	12.6	6.4	-5.3	8.3	5.0
	Transparent	54.4	2.5	12.4	6.2	-5.1	8.0	4.6
	Orange	54.1	2.3	13.3	6.3	-6.0	8.9	5.8
	Red	53.3	3.6	12.6	5.3	-5.3	7.6	3.5
	Green	55.9	3.2	12.1	5.7	-4.8	7.5	3.8
	Blue	53.6	3.7	11.5	5.2	-4.2	6.7	3.1
	Yellow	54.6	2.3	13.1	6.3	-5.8	8.6	5.7
	Violet	55.1	3.6	11.9	5.3	-4.6	7.0	3.3
3	Stored in darkness	53.0	4.2	12.4	4.7	-5.1	7.2	3.0
	Not overwrapped	53.6	2.8	12.5	6.1	-6.0	8.8	5.1
	Transparent	53.7	2.6	13.3	6.3	-6.0	8.8	5.1
	Orange	55.6	1.9	13.8	7.0	-6.5	9.6	7.3
	Red	54.1	3.2	13.6	5.7	-6.3	8.5	5.1
	Green	53.5	2.5	12.7	6.4	-5.4	8.5	5.1
	Blue	54.3	2.9	11.9	6.0	-4.6	7.6	4.1
	Yellow	54.8	1.6	13.2	7.3	-5.9	9.3	8.3
	Violet	53.6	3.2	12.1	5.7	-4.8	7.5	3.8

* Hunter-Lab value.

** Difference of "a" and "b" value between before and after storage respectively.

*** Color difference: $\{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$.

60 ml, 120 ml の場合は徐々にフレーバーの劣化が進み、保蔵2週目から3週目において酸化臭の発生が認められた。

色セロファンによる外装と色変化 Table 2 に白色蛍光灯下に暴露した場合のソーセージの表面色におよぼす各種の色セロファンの影響について、測色色差計による測定値 L, a, b と、それから算出した Δa , Δb , b/a, ΔE ($=\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$) の値を示した。試料としたソーセージの色はニトロソ色素によるもので、光照射前は紅色を呈しているが、これが光照射により徐々に退色する。すなわち、a 値が小さくなり(緑色の方向への変化) b 値が大きくなる(黄色の方向への変化)。Lozano and Cassens⁵⁾ はボロナソーセージの保蔵中の色変化の測定において、肉眼による判定結果と a 値との間に高い相関が認められ、塩漬、加熱された肉色素の変化の測定に a 値は極めて適したものであることを報告している。今回

の実験において、照射2週間までは b, a/b, ΔE のいずれの数値もよく a 値の変化と一致していたが、照射3週間目にはこれらの数値の間にややばらつきが生じた。そこで Fig. 6 にはこれらの数値のうちの a 値の変化 (Δa) を示した。この図から明らかのように、色セロファンの保護効果は赤と紫で最も大きく、次に青、緑が続き、さらに橙、黄色の順になった。橙や黄色では透明セロファンよりも劣る値を示した。また完全に遮光して保蔵した場合においても色変化が生じているが、これは酸素単独の影響を示すものである。

Fig. 7 は太陽光に暴露した場合の Δa 値を示したものである。色セロファンの効果は赤と紫で最も大きく、次に青が続き、そのあと橙、緑となり、黄色は最も変色が大きかった。この場合も黄色では透明セロファンよりも劣る結果となった。

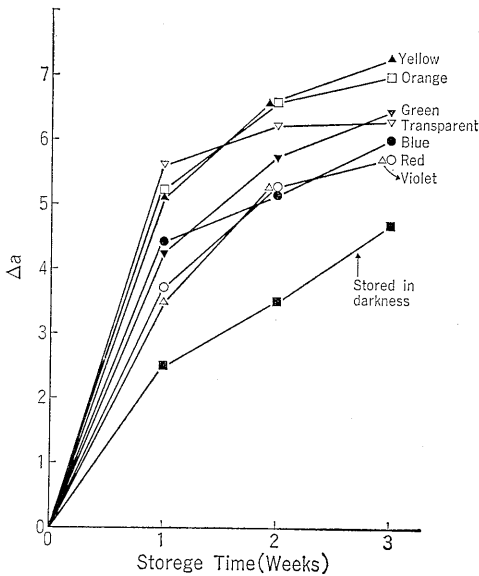


Fig. 6. Discoloration of fish sausage wrapped by various colored cellophane and stored at 37°C under a 1,500 lux fluorescent lamp.

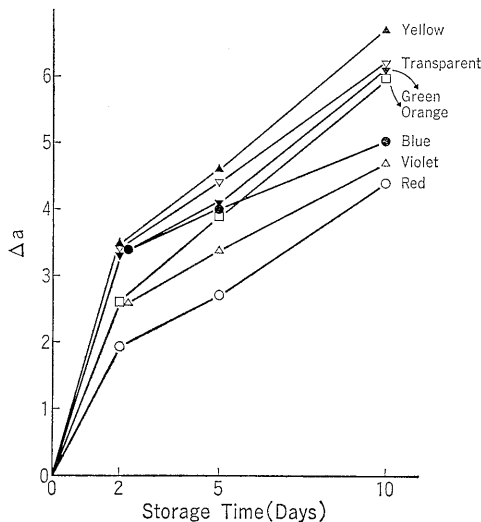


Fig. 7. Discoloration of fish sausage wrapped by various colored cellophane and stored under the sun light.

考 察

ニトロソ色素の分解は酸化的な分解であり、光線によって促進され、保蔵温度の影響を受けることはよく知られている。⁹⁾ したがってニトロソ色素を含む水産、畜産加工品にあっては、その包装材料の酸素や光線の透過が保存性にも影響をおよぼすことは当然に予想されることである。前報²⁾において魚肉ソーセージの脂質酸化に及ぼす光線の影響について検討したが、脂質酸化に基づ

くオフフレーバーの発生とニトロソ色素の分解との相関性が大きいことが判明した。包材の酸素透過度、光線透過度の影響についても、同報において一部検討を加えたが、本研究ではより詳細に、主としてニトロソ色素の保護効果を基準として、包材の影響についての検討を行った。

酸素透過度の異なる包材で包んだ魚肉ソーセージにおいて、保蔵中のニトロソ色素の破壊と酸化的なオフフレーバーの発生のもいずれもが酸素透過度とほぼ比例して進行したことは、ソーセージにおける脂質の酸化が包材を透過する酸素によるものであることを示すものである。またアルミ箔を含む酸素透過度が0の包材においては、37°Cという高温で4週間保蔵しても、酸化臭の発生もなく、ニトロソ色素の破壊もほとんど生じなかったことは、包装による劣化防止の有用性を示したものと見える。

一方、色セロファン光線に対する保護効果に関しては、赤や紫色が効果が大きく、橙や黄色で小さいという結果が得られたが、この結果に基づき、ソーセージの退色に対して影響をおよぼす光線の波長についての解析を試みた。まず Fig. 2 および 3 に示した各セロファンの光の透過率を便宜上 100 nm 毎に区切って、その区間の透過率を求めた。これを Table 3 に示した。蛍光灯が光源の場合は、一般の蛍光灯管に用いられているガラスは普通ガラスで、そのために 370 nm 付近以下の波長の光は放射されていないと考えてよい。したがってその部分の波長の光は除外して考えると、それぞれのセロファンで外装したソーセージの退色の度合の大小と各セロファンの 500~600 nm の区間の透過率の大小とがよく一致する。すなわち、この波長域の透過率が小さいセロファンで外装したソーセージほど退色が少なかった。ソーセージのニトロソ色素の変化を促進する光線の波長は、ほぼ 500~600 nm のものであると考察できる。ただ、透明セロファンにおいて黄や橙色のセロファンよりも退色が少なかった原因に関しては、この推論では説明できず、光透過以外の要因かと思われるが不明である。太陽光の場合は 270~370 nm の紫外領域を含め広い領域のスペクトルの光線を放射しており、蛍光灯の光源とはやや異なるものであるが、ソーセージの退色に関しては、蛍光灯下と比べてそれほど大きな変化はなかった。緑色セロファンの保護効果が太陽光の場合の方がやや小さかったが、太陽光においても、退色に影響する波長領域は、蛍光灯の光源と同様に 500~600 nm であると考えられ、この領域の波長の光をカットする色セロファンで外装すれば、保護効果が大きいものと思われる。また太陽光下においても、黄色セロファンは透明セロファンに劣る結果となった。

Table 3. Light transmittance (%) of cellophane at various wavelengths

Color of cellophane	Wave length (nm)				
	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700
Transparent	76.7	96.5	100	100	100
Red	0.5	2.8	0.4	6.8	92.8
Violet	12.7	33.7	37.0	5.0	39.7
Green	5.3	5.0	10.1	31.0	14.5
Blue	12.2	31.4	53.9	15.1	4.4
Orange	16.7	15.5	4.9	44.0	99.2
Yellow	7.5	6.6	8.5	75.4	85.6

以上のように、魚肉ソーセージのニトロソ色素の退色に関しては 500~600 nm の光線が影響していることが明らかとなったが、種々の食品において、その変退色や脂質の酸化におよぼす光線の波長領域は、必ずしも同じではない。例えば、内藤ら⁷⁾は綿実油の酸化速度に影響する光の波長に関し、種々の色フィルターを使用して測定した結果、300~400 nm の範囲の波長の光が最も酸化を促進し、400 nm 以下の波長の光を遮断すれば、酸化速度は急激に低下することを報告している。また Emmons ら⁸⁾はバターのパッケージの光線透過度とバターの酸化の関係について検討した結果において、黄色に着色した包材は 500 nm 以下の波長の光をほとんど透過しないにもかかわらず、酸化防止効果は小さく、より長い波長の光が影響するものと推定している。これとは反対に、Hansen ら⁹⁾は牛乳の蛍光灯照射によるフレーバーの劣化が、500 nm 以下の波長の光をカットする黄色のプラスチックでランプを遮へいすることにより抑えられることを報告している。Satter and deMan¹⁰⁾は牛乳中のビタミンAとβカロチンの破壊におよぼす光線の波長に関して検討し、βカロチンは 465 nm 以下の波長の光により、ビタミンAは 415 nm 以下の波長の光により破壊され、この波長はそれら物質の吸収極大を示す波長とほぼ一致することから、物質の吸収極大の波長とその物質を破壊する光線の波長との相関性を指摘している。試料の魚肉ソーセージのニトロソ色素 (80% アセトン抽出液) の吸収極大は可視部では 475 nm 近辺と 535 nm 近辺であり、500~600 nm の波長の光の影響が大きかったことは Satter らの考えとも一致するところであるが、

この他、紫外部へかけて 392 nm, 327 nm 近辺にもより大きな吸収があり、なお検討の余地があると考えられる。

本研究を行うにあたり御指導を賜った京都大学農学部教授千田 貢博士並びに同教授志水 寛博士に深謝致します。

文 献

- 1) 里見弘治, 佐々木明男, 横山理雄: 日水誌, **47**, 599-603 (1981).
- 2) 里見弘治, 佐々木明男, 横山理雄: 日水誌, **47**, 1479-1483 (1981).
- 3) 里見弘治, 佐々木明男, 横山理雄: 日水誌, **54**, 107-112 (1988).
- 4) H. C. Hornsey: *J. Sci. Food Agric.*, **7**, 534-540 (1956).
- 5) J. R. Lozano and R. G. Cassens: *J. Food Sci.*, **49**, 149-151, 208 (1984).
- 6) W. H. Kramlich, A. M. Pearson, and F. W. Tauber: "Processed Meats" AVI, Westport, 1973, p. 335.
- 7) 内藤泰彦, 寺田克彦, 神谷義紀, 高橋文男: 製品科学研究所報告, No. 75, 1-10 (1975).
- 8) D. B. Emmons, D. A. Frohlich, G. J. Paquette, G. Butler, D. C. Beckett, H. W. Modler, P. Brackenridge, and G. Daniels: *J. Dairy Sci.*, **69**, 2248-2267 (1986).
- 9) A. P. Hansen, L. G. Turner, and L. W. Aurand: *J. Milk Food Technol.*, **38**, 388-392 (1975).
- 10) A. Satter and J. M. deMan: *J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment*, **10**, 56-60 (1977).