

可食性すり身フィルムの保存中における性状変化

誌名	日本食品保蔵科学会誌
ISSN	13441213
著者名	翁,武銀 大迫,一史 田中,宗彦
発行元	日本食品保蔵科学会
巻/号	35巻2号
巻号補足	
掲載ページ	p. 59-63
発行年月	2009年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター

Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



可食性すり身フィルムの保存中における性状変化

翁 武銀^{*1}・大迫一史^{*2}・田中宗彦^{*2}

^{*1} 集美大学生物工程学院

^{*2} 東京海洋大学食品生産科学科

Changes in the Properties of Edible Surimi Films during Storage

WENG Wu Yin^{*1}, OSAKO Kazufumi^{*2} and TANAKA Munehiko^{*2§}

^{*1} Bioengineering College of Jimei University, Jimei, Xiamen 361021, Fujian Province, China

^{*2} Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology, 4-5-7 Konan, Minato, Tokyo 108-8477, Japan

This study was undertaken to investigate the changes in surimi film properties during storage. The b^* value of surimi films gradually increased throughout storage at 40°C and 40% RH, suggesting that browning reactions occurred during the storage period. The tensile strength and water vapor permeability of surimi films increased during storage, but the percent UV light transmission decreased. A high negative correlation ($R^2=0.92$) between myosin heavy chain (MHC) content and b^* value was observed, indicating that the Maillard reaction of MHC and reducing sugars formed by the hydrolysis of sucrose in acidic surimi solutions occurred during the storage of surimi films.

(Received Jul. 2, 2008; Accepted Dec. 18, 2008)

Key words: edible film, frozen surimi, discoloration, property change, Maillard reaction

可食性フィルム, 冷凍すり身, 変色, 性状変化, メイラード反応

近年, 環境保全における食品包材の廃棄方法が大きな問題となり^{1), 2)}, それに伴う環境に優しい包材への関心の高まりから, 生分解性・可食性フィルム開発に関する研究が注目されている。私たちが冷凍すり身の新規利用および環境に優しい包材の調製を目的として, 可食性・生分解性すり身フィルムの開発とそれらの性状改善に関する一連の研究を遂行してきた。すり身フィルム性状に及ぼすpHの影響³⁾を検討した結果, 酸性側のフィルム形成溶液から作成したフィルムの強度が最も大きいことがわかった。一方, フィルム調製中にすり身の内在酸性プロテアーゼによりミオシン重鎖(MHC)が分解され, フィルム強度が低下されることも明らかにした⁴⁾。さらに, フィルム形成溶液(pH 3)の加熱処理によるすり身フィルムの性状改善を検討し, 70°C-20分間加熱処理が最適であることも報告した⁵⁾。

食品包装の主要な役割は, 外からの影響と損害因子を遮断して中身を保護することである。しかしながら, すり身フィルムは主としてタンパク質から構成され, 貯蔵環境によりすり身フィルム自身も影響を受けられる。Cuqら⁶⁾はイワシの筋原繊維タンパク質から調製し

た可食性フィルムを20°C, 相対湿度58.7%で保存すると, フィルムがある程度変色し, この現象はイワシタンパク質と可塑剤である糖とのメイラード反応に起因することを報告している。また, CHINABHARKら⁷⁾は酸性側で調製したBigeye snapperすり身フィルムは黄色化しやすいことを明らかにしている。しかしながら, pH 3で調製したスケトウダラすり身フィルム形成後の性状変化に関しては, これまで全く研究されていない。

そこで本研究では, すり身フィルムの実用化を目指し, まずすり身フィルムが使用されるまでの保存期間中に生じる性状変化に関して検討した。また, すり身フィルムのタンパク質組成に及ぼす貯蔵時間の影響とフィルム性状変化のメカニズムについても, ポリアクリルアミドゲル電気泳動(SDS-PAGE)を用いて検討した。

実験方法

1. 試料および試薬

SA級スケトウダラ冷凍すり身(タンパク質16.5%, 水分含量75%, ソルビトール4%, ショ糖4%, ポリリン酸0.3%)は, マルハ株式会社より入手して, -50°C

^{*1} 中国福建省廈門集美

^{*2} 〒108-8477 東京都港区港南4-5-7

§ 連絡先 (Corresponding author) E-mail: mune@kaiyodai.ac.jp

で保存した。

2. フィルム形成溶液の調製

フィルム形成溶液は前報⁵⁾に従って作成した。すなわち、SA級スケトウダラ冷凍すり身のタンパク質濃度が2%になるようにスケトウダラ冷凍すり身懸濁溶液を調製し、1 M HClを用いてpH3に調整した。これらの溶液をガラスホモジナイザー（柴田科学⁶⁾製）で十分に均質化させ、70℃で20分間加熱し、次いでHybrid Mixer（HM-500、⁷⁾キーエンス製）により脱泡してフィルム形成溶液を調製した。

3. フィルムの調製

作成したフィルム形成溶液4 gをシリコン樹脂製の枠（5 cm×5 cm）内に流し込み、恒温恒湿器（KCL-2000A、東京理科機械⁸⁾製）を用いて、25±0.5℃、相対湿度50±2%で24時間乾燥させてフィルムを調製した。シリコン樹脂から丁寧に剥がしたフィルムを保存実験に供した。

4. 保存条件

幅20mm、長さ45mmに切断したフィルムを、40±0.5℃、相対湿度40±2%の恒温恒湿器内（H110K；星和理工⁹⁾製）で保存し、定期的にサンプリングした。

5. フィルムの色調の測定

保存したフィルムの色調をカラーリーダー（CR-13、コニカミノルタセンシング¹⁰⁾製）により測定した。パラメーターとしては、L*（黒—白）、a*（緑—赤）、b*（青—黄）を測定した。白色校正板の値は、L*=96.3、a*=-0.1、b*=1.7であった。△Eは総合色差を示し、下式により求めた。

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}$$

6. 機械的性質の測定

幅20mm、長さ45mmに切断したフィルムの厚さをシッケネスゲージ（シリーズNo.7360、Mitutoyo社製）で6点測定した後、テンシプレッサー（TTP-50BX II、タケトモ電機¹¹⁾製）を用い、間隔30mm、引っ張り速度0.5mm・sec⁻¹で引っ張り試験を行った。引っ張り強度（TS）および引っ張り伸び率（EAB）は前報⁵⁾に従って計算した。

7. 水蒸気透過性（WVP）の測定

ASTM法¹²⁾によりWVPの測定を行った。瓶口の内径2.6mm、高さ7.8mmのガラス製バイアル瓶に完全に乾燥させたシリカゲル40 gを充填した後、50mm×50mmのフィルムで瓶口を覆った。この際、フィルムと瓶口の間に隙間ができないように固定した。次に、蒸留水により飽和状態（RH100%）に調整したデシケーター内に準備したバイアル瓶を置き、デシケーターを30℃の恒温器中に放置し、1時間間隔でバイアル瓶の重量を測った。フィルムのWVPは、前報⁵⁾の方法により算出した。

8. フィルムの光透過性および透明度の測定

フィルムの光透過性および透明度を前報⁵⁾に従って測定した。幅20mm、長さ45mmに切断したフィルムの厚さをシッケネスゲージで6点測定した後、可視分光光度計（UV-2000型、島津製作所¹³⁾製）を用いて200nmから800

nmまでの光透過率を測定した³⁾。

9. ポリアクリルアミドゲル電気泳動（SDS-PAGE）によるタンパク質組成の分析

保存したすり身フィルムを2%SDS+8.0M尿素+20 mM Tris-HCl（pH8.8）+2% 2-メルカプトエタノール溶液（可溶化溶液）に24時間振盪して溶解した。SDS-PAGEはLaemmliの方法¹⁴⁾に従い、市販のアクリルアミドゲル（7.5%、パジェルNPU-7.5L、アトー¹⁵⁾製）を用いた。染色は0.1%クーマシーブリリアントブルーR-250+5%メタノール+10%酢酸溶液に浸漬して行った後、30%メタノール+10%酢酸溶液でゲルの背景が完全に透明になるまで脱色した。

10. 統計処理

マイクロソフト社のExcelを使用して標準偏差を算出した後、SPSS（Statistical Software, USA）のDuncan's multiple-range test¹⁶⁾を用いて、有意差（p<0.05）の検定を行った。

結果および考察

1. すり身フィルムの色調変化に及ぼす貯蔵時間の影響

保存期間におけるすり身フィルムの性状変化を促進させるため、本研究では保存温度を室温より少し高めて40℃に設定した。また、すり身フィルムは主としてタンパク質であり、高湿度で保存すると微生物による影響を受ける恐れがあるため、本研究では低湿度（RH40%）条件下におけるフィルムの性状変化について検討した。

保存初日、すり身フィルムの色調は、L*=95.3±0.1、a*=-0.36±0.05、b*=3.2±0.1であった。L*は明度（L*=0：黒、L*=100：白）を、a*とb*は色度（a*=-80：緑、a*=100：赤；b*=-80青、b*=70黄）を表示している。本研究で得られたすり身フィルムの色はほぼ白色を示した。保存期間中、すり身フィルムのL*値、a*値および総合色差（△E）は保存時間による影響はほとんど認められなかった（Table 1）。一方、すり身フィルムのb*値は、Table 1に示すように変化した。保存初期にb*値は急激に増加し、6～30日間は緩やかに増加することが認められ、30日間以降に変色は進行しなくなった。このように、40℃、RH40%保存中に、すり身フィルムは黄色～褐色化することが明らかになった。

食品の褐色化反応には酵素的褐変反応、メイラード反応、アスコルビン酸酸化反応、カラメル化などがあるが、非酵素的でタンパク質が関与する反応はメイラード反応しかない¹⁷⁾。さらに、CHINABHARKら⁷⁾は、酸性フィルム形成溶液（pH3）を用いて調製したBigeye snapper（*Priacanthus tayenus*）すり身フィルムが速やかに褐色化することを報告している。その原因は酸性条件下ですり身中のショ糖が加水分解され、生成したグルコースとフルクトースがすり身タンパク質とメイラード反応を起こすためであろうと推察している。本研究でも、酸性側でショ糖を含有するすり身タンパク質溶液を70℃で加熱し

Table 1 Effect of storage time on color of edible films prepared from Alaska pollack surimi

	Storage time (days) at 40℃										
	0	1	2	3	4	5	6	10	20	30	40
L*	95.3±0.1 ^a	94.9±0.3 ^a	94.7±0.4 ^a	94.7±0.2 ^a	94.2±0.3 ^b	94.1±0.3 ^b	94.2±0.4 ^b	93.4±0.2 ^b	92.9±0.1 ^c	92.5±0.1 ^c	92.2±0.1 ^c
a*	-0.36±0.05 ^a	-0.60±0.05 ^b	-0.78±0.04 ^c	-0.80±0.07 ^c	-0.78±0.05 ^c	-0.70±0.07 ^c	-0.76±0.08 ^c	-0.82±0.04 ^c	-0.78±0.08 ^c	-0.86±0.09 ^c	-0.84±0.07 ^c
b*	3.2±0.1 ^a	6.3±0.4 ^b	7.9±0.6 ^c	9.7±0.3 ^d	9.9±0.3 ^d	10.2±0.8 ^d	11.5±1.2 ^{de}	12.1±0.5 ^e	14.2±0.3 ^f	15.7±0.3 ^g	15.6±0.3 ^g
△E	95.3±0.1 ^a	95.1±0.3 ^a	95.0±0.3 ^a	95.2±0.1 ^a	94.7±0.3 ^a	94.7±0.2 ^a	94.9±0.3 ^a	94.2±0.1 ^b	94.0±0.1 ^b	93.9±0.1 ^b	93.5±0.1 ^b

Values are means ± standard deviations ; n = 10. Any two means in the same row followed by the same letter are not significantly different (p> 0.05).

たため、還元糖が生じ、40℃、RH40%の保存中にすり身タンパク質との間にメイラード反応が起こり、すり身フィルムが褐色化したと判断した。

2. すり身フィルムの機械的性質変化に及ぼす貯蔵時間の影響

保存中におけるすり身フィルムの機械的性質の変化をFig. 1に示す。保存0日では、フィルムのTSは12.5MPa、EABは59.6%であった。前報⁵⁾では70℃-20分間処理で得られたすり身フィルムのTSは7.2MPa、EABは198%であった。これは本研究ではフィルム形成溶液を調製するとき、可塑剤であるグリセリンを添加しなかったためと考えられる。また、本研究で得られたすり身フィルムの機械的性質は、pH 3で調製したクロカジギ筋原繊維タンパク質フィルム¹²⁾ (TS=15.2MPa、EAB=27.6%)と類似していた。なお、保存中にフィルムの厚さはほとんど変化しなかった。

キャッサバでん粉から調製した可食性フィルムでは、室温保存中にでん粉老化によりフィルムの強度が低下することが報告されている¹³⁾。一方、本研究で得られたすり身フィルムの場合、保存中にTSが12.5MPaから23.7MPaまで増加し、その後ほぼ一定値になった (Fig. 1)。また、本研究で得られたすり身フィルムの強さは、低密

度ポリエチレン (LDPE) フィルムの強度 (TS=16.5 MPa) に匹敵する¹²⁾。一方、EABは59.6%から20.7%まで減少し、その後一定になった。一般にTSとEABは負の相関にあり¹⁴⁾、本研究でもその傾向が認められた (Fig. 1)。

3. すり身フィルムのWVPの変化に及ぼす貯蔵時間の影響

WVPの保存中の変化をFig. 2にまとめる。自然界に存在する多くのバイオポリマーは水分を吸収し易いため、WVPの測定は可食性・生分解性フィルムの使用にあたって重要である¹⁵⁾。保存0日のすり身フィルムのWVPは 0.79×10^{-10} (g・m⁻¹・s⁻¹・Pa⁻¹)であった。保存初期においてフィルムのWVPは増加したが、6日間以降 $1.09 \sim 1.14 \times 10^{-10}$ (g・m⁻¹・s⁻¹・Pa⁻¹)ではほぼ一定となった。保存初期のWVP増加は、すり身タンパク質と還元糖とのメイラード反応により親水性が増加したためと考えられるが、WVPが6日間以降一定となった理由は现阶段では不明である。また、可食性すり身フィルムは従来の合成プラスチックフィルムと異なり、タンパク質などを主成分としているため、水分による影響を受けやすいと思われる。したがって、すり身フィルムの優れた性状を保つためには、相対湿度が低い条件下で保存する必要があるだろう。

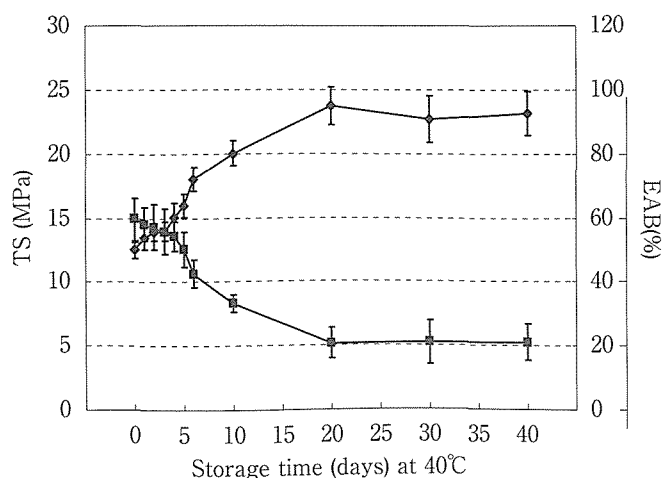


Fig. 1 Effects of storage time on the tensile strength (TS) and elongation at break (EAB) of edible films prepared from Alaska pollack surimi (n = 10)

—◆—TS, —■—EAB

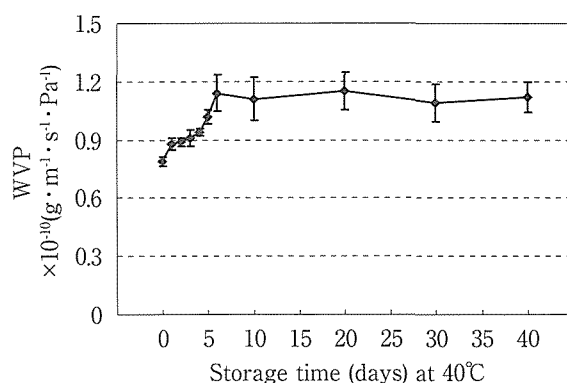


Fig. 2 Effect of storage time on water vapor permeability (WVP) of edible films prepared from Alaska pollack surimi (n = 5)

4. すり身フィルムの光透過性および透明度の変化に及ぼす貯蔵時間の影響

保存中におけるすり身フィルムの光透過率 (T%) と透明度 (吸光度/mm) の変化をTable 2 に示す。前報³⁾と同様、いずれの保存時間でも、すり身フィルムは200~280nmの紫外線を透過させないことがわかった。さらに、保存時間に伴い300~400nmの近紫外線の透過を抑制するようになった。一方、500nm以上の可視光の透過率に及ぼす保存の影響はほとんど認められず、保存中にフィルムの透明度も変化しなかった。ACTONらはメイラード反応により生成した褐色化成分が紫外線を強く吸収すると報告している¹¹⁾。本研究においても近紫外線領域の透過性が低下したのは、すり身フィルムの褐色化に関与していると考えられる。脂質の自動酸化による食品品質の劣化は酸素だけでなく、紫外線の影響も大きく受けるが、すり身フィルムはTable 2 に示すように紫外線の透過をほとんど遮断している。したがって、スケトウダラすり身フィルムを実際に使用すると、可食性あるいは生分解性であるというイメージのほかに、紫外線による食品の劣化を防止できる利点がある。

5. すり身フィルムのタンパク質組成の変化に及ぼす貯蔵時間の影響

すり身フィルムを構成するタンパク質の保存中における組成変化をSDS-PAGEを用いて分析した (Fig. 3)。すり身フィルムのMHCは保存中に減少し、SDS-PAGEゲルに侵入できない高分子画分が増加したことから、保存中にMHCの重合化が進行したと考えられる。保存20日間以上でMHCのバンドはほとんど認められず、さらに高分子画分の減少も観察された。これはMHC間の重合化が極度に進行し、結果としてSDS-PAGEの泳動サンプル調製に用いる可溶化液 (2% SDS + 8 M尿素 + 20mM Tris-HCl (pH8.8) + 2% 2-メルカプトエタノール溶液) にも溶解しにくくなったためと考えられる (Table 3)。

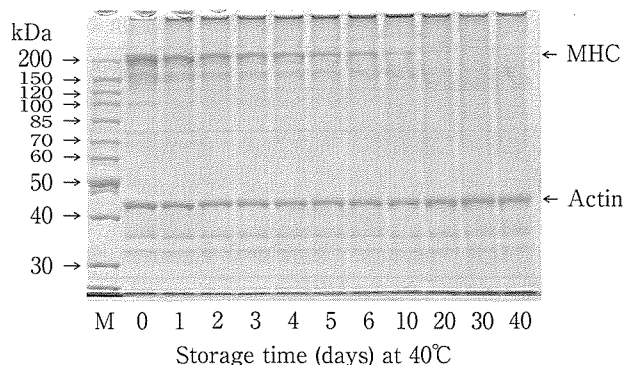


Fig. 3 Effect of storage time on SDS-PAGE patterns of edible films prepared from Alaska pollack surimi

M: standard molecular weight mixture

すり身フィルムにおけるMHC含量の保存中の変化とフィルムの色調 (b*値) との関係を次に検討した。すなわち、電気泳動パターンをスキャナーで取り込み、NIH Imageソフトにより染色強度を解析してMHC含量を求めた。フィルムのMHC含量とb*値の間に高い相関性 ($R^2=0.92$) が認められ (Fig. 4)、フィルムのMHC含量が少ないほどb*値は高くなることが明らかになった。しかし、本研究でのMHC含量は染色されたタンパク質に対する割合として表しているため、今後は不溶化部のタンパク質も考慮して色調の変化を検討することが必要であろう。一般に、メイラード反応によりタンパク質間の架橋結合が形成され¹⁶⁾、本研究でも同様の現象が確認された (Fig. 3)。MHCの重合が進むほど、フィルム中におけるタンパク質分子鎖が長くなり、結果としてタンパク質分子の動きが困難となることが、フィルムのTS増加とEAB減少 (Fig. 1) をもたらすのであろう。

要 約

本研究では、すり身フィルムの実用化を目指して、保

Table 2 Effects of storage time on light transmission (%) and transparency (A_{600}/mm) of edible films prepared from Alaska pollack surimi

Storage time (days)	Wavelength (nm)									Transparency
	200	280	300	350	400	500	600	700	800	
0	0	0	26.1±3.6 ^a	59.2±2.7 ^a	65.9±5.1 ^a	71.1±4.4 ^a	73.6±3.9 ^a	75.7±3.4 ^a	77.1±3.0 ^a	4.7±0.8 ^a
1	0	0	19.8±1.2 ^b	51.8±3.0 ^b	60.6±4.6 ^a	68.6±4.3 ^a	71.6±3.8 ^a	73.8±3.5 ^a	75.3±3.3 ^a	4.9±0.8 ^a
2	0	0	16.1±1.6 ^c	47.4±2.4 ^c	58.1±4.2 ^{ab}	67.8±4.3 ^a	71.1±3.9 ^a	73.4±3.5 ^a	75.0±3.2 ^a	5.0±0.8 ^a
3	0	0	15.0±1.4 ^{cd}	46.0±2.2 ^{cd}	57.4±3.9 ^{ab}	67.7±4.1 ^a	71.1±3.7 ^a	73.4±3.2 ^a	75.0±2.9 ^a	4.9±0.7 ^a
4	0	0	14.3±0.9 ^d	44.9±2.9 ^{cd}	57.0±4.5 ^{ab}	68.1±4.7 ^a	71.7±4.3 ^a	73.9±3.9 ^a	75.5±3.6 ^a	4.8±0.9 ^a
5	0	0	13.0±1.0 ^d	42.4±2.2 ^d	55.0±3.8 ^b	66.5±4.2 ^a	70.2±3.8 ^a	72.4±3.3 ^a	74.0±2.9 ^a	5.1±0.8 ^a
6	0	0	12.6±1.1 ^{de}	41.4±1.7 ^d	54.0±2.8 ^b	66.3±4.0 ^a	70.5±3.5 ^a	72.7±3.2 ^a	74.7±3.0 ^a	5.1±0.7 ^a
10	0	0	11.4±1.3 ^e	39.5±1.5 ^d	53.5±3.3 ^b	67.2±4.4 ^a	71.4±4.2 ^a	73.8±3.8 ^a	75.4±3.6 ^a	4.9±0.8 ^a
20	0	0	10.1±1.3 ^{ef}	36.7±0.7 ^{de}	51.3±2.5 ^{bc}	66.4±4.0 ^a	70.9±3.8 ^a	73.3±3.5 ^a	74.8±3.2 ^a	5.0±0.8 ^a
30	0	0	8.6±1.6 ^f	33.8±0.6 ^e	48.9±1.7 ^c	65.3±3.6 ^a	70.2±3.5 ^a	72.7±3.1 ^a	74.2±2.8 ^a	5.1±0.7 ^a
40	0	0	8.5±1.4 ^f	32.7±1.0 ^e	47.9±2.1 ^c	65.1±3.5 ^a	70.1±3.7 ^a	72.6±2.9 ^a	74.1±3.0 ^a	5.1±0.8 ^a

Means±standard deviations, n=3. Any two means in the same column followed by the same letter are not significantly different (p) 0.05).

Table 3 Effect of storage time on protein solubility of surimi films in the dissolving solution*

Storage time (days)	0	1	2	3	4	5	6	10	20	30	40
Protein solubility (%)	99.7	97.9	97.5	96.8	96.3	95.3	94.2	91.9	88.7	84.1	80.2

*Dissolving solution : 2 % SDS-8M urea-2% mercaptoethanol-20 mM Tris-HCl (pH8.8).

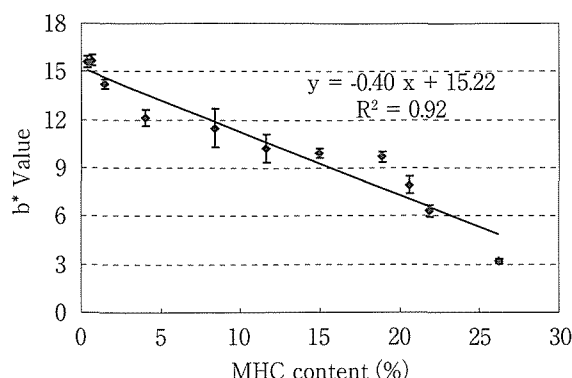


Fig. 4 Relationship between the b* value of surimi films and the content of myosin heavy chain (MHC) content (n = 10)

存中におけるフィルムの性状変化を検討した。保存期間中にすり身フィルムのb*値が増加し、褐色化することを明らかにした。また、保存初期にフィルムのTS, WVPは増加し、EABは減少した。保存中にすり身フィルムのWVPも増加した。さらに、保存中に、フィルムの紫外線透過率は減少したが、可視光透過率に大きな変化は認められなかった。一方、すり身フィルムのMHCは保存中に減少し、SDS-PAGEゲルに侵入できない高分子画分が増加した。これらのことから、すり身フィルムのタンパク質とショ糖が加水分解されて生じた還元糖との間にメイラード反応が進行することが示唆された。

文 献

- 1) 田中宗彦：環境にやさしい容器包装材，食品と容器，**46**，12～18 (2005)
- 2) 横山理雄：環境対応の容器包装リサイクルと機能性包装，日食科工誌，**51**，315～320 (2004)
- 3) 翁 武銀・HAMAGUCHI, P. Y.・珠玖裕介・田中宗彦：可食性スケトウダラすり身フィルムの調製と性状，日食科工誌，**53**，103～108 (2006)
- 4) WENG, W. Y., HAMAGUCHI, P. Y., OSAKO, K. and TANAKA, M.: Effect of endogenous acid proteinases on the properties of edible films prepared from Alaska pollack surimi, *Food Chem.*, **105**, 996～1002 (2007)
- 5) WENG, W. Y., HAMAGUCHI, P. Y., OSAKO, K. and TANAKA, M.: Properties of edible surimi film as affected by heat treatment of film-forming solution *Food Sci. Technol. Res.*, **13**, 200～204 (2007)
- 6) CUQ, B., GONTARD, N., CUQ, J. L. and GUILBERT, S.: Stability of myofibrillar protein-based biopackagings during storage, *LWT-Food Sci. Technol.*, **29**, 344～348 (1995)
- 7) CHINABHARK, K., BENJAKUL, S. and PRODPRAN, T.: Effect of pH on the properties of protein-based film from bigeye snapper (*Priacanthus tayenus*) surimi, *Bioresource Technol.*, **98**, 221～225 (2007)
- 8) American Society for Testing and Material (Annual Book of ASTM Standards) (ASTM, Philadelphia, PA, USA) (1989)
- 9) LAEMMLI, U. K.: Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T₄, *Nature*, **227**, 680～685 (1970)
- 10) STELL, R. D. D. and TORRIE, J. H.: Principles and procedure of statistics (A biometrical approach) (Mc Graw-Hill, New York) p. 862 (1980)
- 11) ACTON, J. C. and DAWSON, P. L.: Impact of protein on food colour (YADA, R. Y.: Proteins in Food Processing) By (Woodhead Publishing Limited, New York), pp. 631～663 (2000)
- 12) SHIKU, Y., HAMAGUCHI, P. Y. and TANAKA, M.: Effect of pH on the preparation of edible films based on fish myofibrillar proteins, *Fisheries Sci.*, **69**, 1026～1032 (2003)
- 13) FAMA, L., GOYANES, S. and GERSCHENSON L.: Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films, *Carbohydr. Polymers*, **70**, 265～273 (2007)
- 14) GENNADIOS, A., WELLER, C. L. and TESTIN, R. F.: Property modification of edible wheat gluten-based films, *Am. Soc. Agric. Eng.*, **32**, 465～470 (1993)
- 15) ARVANITOYANNIS, I.S., NAKAYAMA, A. and AIBA, S.: Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties, *Carbohydr. Polymers*, **37**, 371～382 (1998)
- 16) SILVAN, J., VAN de LAGEMAAT, J., OLANO, A. and del CASTILLO, M.D.: Analysis and biological properties of amino acid derivatives formed by Maillard reaction in foods, *J. Pharmaceutical Biomedical Analysis*, **41**, 1543～1551 (2006)

(平成20年7月2日受付，平成20年12月18日受理)