

# 蛍光灯照射下における卵豆腐の退色に及ぼす酸素, アスコルビン酸ナトリウムおよびpHの影響

岡崎 尚・前重 静彦

## Effects of Oxygen, Sodium L-ascorbate and pH on Fading of *tamago-tofu* under fluorescent light

Takashi OKAZAKI and Shizuhiko MAESHIGE

A *tamago-tofu*, a special Japanese food is made from a mixture of eggs and broth. Its color is light yellow due to carotenoid present in yolks. There is the problem that the color of *tamago-tofu* fades under fluorescent light with prolonged shelf-life. Examination was thus made of the effects of oxygen, sodium L-ascorbate, and pH on fading. *Tamago-tofu* color was found to rapidly fade under light and oxygen, but slowly under either condition separately. When more than 0.02% sodium L-ascorbate was added to *tamago-tofu* or its pH rose, fading under fluorescent light was delayed. Thus, the interception of light or exclusion of oxygen, addition of sodium L-ascorbate and maintenance of proper pH (7.5) are effective for preventing fading.

### 緒 言

日本の独特な調理食品の一つである卵豆腐は、これまで調理後直ちに食べられることが多かったため、退色の問題は起こらなかった。しかしながら、最近では卵豆腐がレトルト装置などを利用して製造されるために、その保存性が極めて高くなり、加工食品として販売されるようになってから事情は一変した。すなわち、販売店における卵豆腐のシェルフライフが長くなり、それに伴って蛍光灯の照射量が増大し、結果として本品の黄色があせて商品価値が低下してくるといった問題が起ってきた。

卵豆腐の黄色は、卵黄に含まれるルテインなどのカロチノイドによるものである。カロチノイドを含む加工食品の退色に関する研究は、数多く報告されており<sup>1)~4)</sup>、光や酸素の影響でカロチノイド系色素の分解が進むと考えられている。しかし、同じくカロチノイド含有食品である卵豆腐のように合成樹脂容器に入れた多水分系食品の退色についての研究は比較的少ない<sup>1)2)</sup>。

そこで、合成樹脂容器に入った市販の卵豆腐の退色に

及ぼす照射および酸素の影響について検討し、続いて、調製した卵豆腐を用いて退色に及ぼすアスコルビン酸ナトリウムおよびpHの影響について検討した。これらの結果から、卵豆腐の退色防止方法について考察した。

### 実 験 方 法

#### 1. 試料および試料の調製

##### (1) 市販卵豆腐

製造直後の市販の卵豆腐(A社, B社およびC社)を退色試験に供した。各社の卵豆腐の性状を表1に示した。

##### (2) 卵豆腐の調製

###### i) 原材料

鶏卵は市販の新鮮なものを用いた。食塩は市販のものを用いた。グルタミン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、 $\beta$ -カロチン、アスコルビン酸ナトリウム(以下AsNaと略す)は食品添加物用のものを使用した。

###### ii) 卵液の調製

水道水にグルタミン酸ナトリウム0.32% (w/w) (以下%と略す)、ピロリン酸ナトリウム0.64%および

食塩0.95%になるように溶かした調味液2000mlに、全卵1000gと卵黄1個に $\beta$ -カロチン3gを分散させたものを加えた。これをミキサーで40秒間攪拌し、ガーゼで濾過したものを卵液とした。pHの異なる卵液の調製は、この卵液300gに10%塩酸溶液を加え、所定のpH(6.8~7.9)に調整した。AsNaを添加した卵液の調製は、このpH7.0に調整した卵液300gに20%AsNa溶液を最終濃度0.02%~1.0%になるように加えた。なお、AsNaを添加後のpHの変化はほとんどなかった。

### iii) 卵液の加熱処理

卵液を10分間減圧下に置いて脱気・除泡し、耐熱性容器(100ml容、厚さ0.6mm、ポリプロピレン、東燃石油化学㈱)に注入し、次いで透明フィルム(ポリアミド15 $\mu$ /ポリプロピレン50 $\mu$ )の蓋をして脱気密封した。これをレトルト殺菌装置(サンプラス、TOC-500)で加熱処理した。加熱処理は、一般に卵豆腐製造で行われている条件を参考にして115℃で20分間とした。このときF0値は平均1.7分であった。レトルト処理後、5℃で一晩放置した卵豆腐を各試験に用いた。

## 2. 退色試験法

### (1) 照射装置

光照射による退色試験は図1に示した照射装置で行った。昼白色の蛍光灯(ナショナル㈱、FL20SSN/18, 18W)2本で照射を行った。試料の照射位置での照度は、7600lx~7900lxの範囲であった。なお、JIS<sup>5)</sup>によると食品の陳列面の照度は、900lx~600lxが適当とされているが、本照射試験では退色を速めるために約10倍の照度で行った。

### (2) 照射方法

市販の卵豆腐の蛍光灯照射による性状および退色の変化は、市販卵豆腐をそのまま上面から66時間、室温(25~30℃)で照射して調べた。

退色に及ぼす酸素の影響を調べる場合、次のように行っ

た。酸素存在区は市販卵豆腐(A社)の蓋フィルムを取り去り、ポリエチレン製の袋(70 $\mu$ , 210×320mm)に入れてシールした。脱酸素区は酸素存在区と同じように卵豆腐を袋に入れ、脱酸素剤(SN-200, 三菱瓦斯化学㈱)とともにシールした。酸素存在区および脱酸素区をそれぞれ2組用意し、一方を照射区とし、他方を非照射区とした。照射開始前に脱酸素区の袋内酸素を充分除去するため、一夜5℃で保存した。蛍光灯照射は卵豆腐の上面から行った。

退色に及ぼすAsNaおよびpHの影響を調べる場合、調製した卵豆腐の蓋フィルムの上面から室温で照射した。

## 3. 測定方法

### (1) 色彩の測定

色彩色差計(ミノルタカメラ㈱、CR-100)を用いて試料の反射光を測定し、ハンターの表色法(L, a, b)で表した。卵豆腐1個について蓋フィルムの上から3カ所直接測定した。各試験区についてそれぞれ卵豆腐を2個または3個で測定し、平均値を各試験区の色彩とした。

### (2) 酸素濃度の測定

卵豆腐を入れた袋内の気体を酸素分析計(東レ㈱、LC-700F)で測定した。

### (3) 卵豆腐の硬さの測定

容器(高さ25mm)に入ったままの卵豆腐についてテンシプレッサー(全研)で測定した。測定条件は、径13mmの平板状プランジャーを用いてスピード120mm/min、クリアランス5mmとし、最大破断応力を硬さ(N)とした。

## 実験結果と考察

### 1. 照射前後の市販卵豆腐の性状と退色

照射前後における市販卵豆腐の性状と色彩の変化を表1に示した。pHおよび硬さは照射前後でほとんど変化していなかった。照射前の色彩については、各社の製品ともL値は75~80, a値は-4.2~-5.2, b値は+22~+24の範囲にあった。照射後、L値の変化はほとんどなく、a値は若干上昇した。b値は、66時間の照射で平均+23から+15に低下していた。このとき、卵豆腐の黄色が抜けて白色に近いところまで退色していることが、肉眼でも観察できたので、卵豆腐の照射による退色は、b値の変化で表すことができるものとした。したがって、卵豆腐の黄色の退色は、照射前の値を $b_0$ とし、照射後の値をbとして両者の比( $b/b_0$ )を退色率として表した。

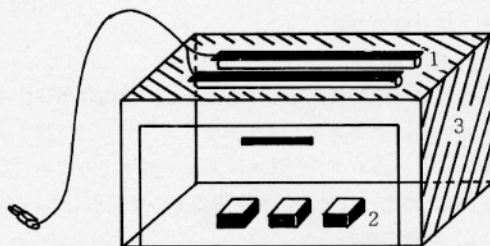


図1 蛍光灯照射装置

1: 蛍光灯, 2: 試料, 3: 壁面(アルミ箱)

表1 市販の卵豆腐に及ぼす蛍光灯照射の影響および性状

分析項目	照射前			照射後*		
	A	B	C	A	B	C**
水分 (%)	90.8	91.8	89.1			
塩分 (%)	0.62	0.54	0.63			
pH	7.62	7.44	7.43	7.61	7.47	7.49
硬さ (N)	0.70	0.71	1.06	0.70	0.68	1.17
色彩	L	77.9	75.4	77.72	75.5	79.0
	a	-5.2	-4.2	-4.7	-4.0	-2.5
	b	23.1	22.2	17.1	13.8	15.5

\* 照射条件；66時間，25℃～30℃，7600xl～7900xl  
 \*\* A社；内容量120g，保存10℃以下，賞味期間10日間  
 B社；内容量120g，賞味期間20日間  
 C社；内容量120g，要冷蔵，賞味期間10日間  
 各社とも容器はポリプロピレン

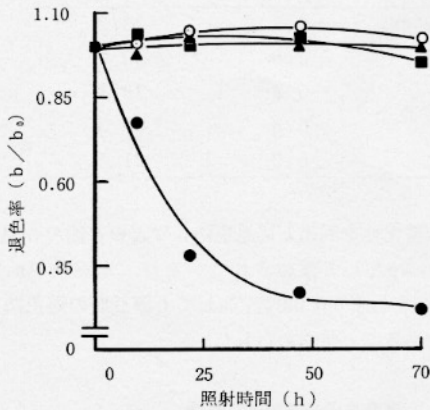


図2 卵豆腐の退色に及ぼす酸素の影響

●：酸素存在区+照射，■：酸素存在区+非照射  
 ○：脱酸素区+照射，▲：脱酸素区+非照射

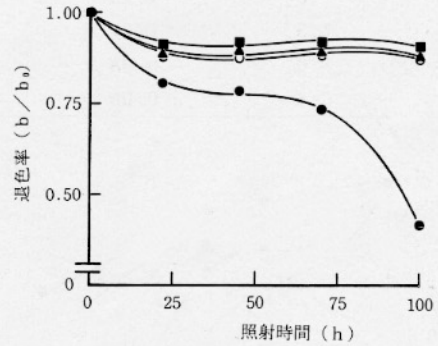


図3 卵豆腐の退色に及ぼすアスコルビン酸ナトリウムの影響

●：0%，○：0.02%，▲：0.5%，■：1.0%

## 2. 退色に及ぼす酸素の影響

市販卵豆腐の退色に対する酸素の影響を図2に示した。酸素存在区に照射した場合は照射10時間で急速に退色したが，照射しない場合は75時間でもほとんど退色していなかった。照射した場合は肉眼的に10時間で退色が認められ，20時間で黄色が抜けて白色に変わっていた。退色は卵豆腐の表面（約1.5mm）だけで進み，内部は黄色が残っていた。脱酸素区についてみると照射（75時間）した場合も照射しない場合も，ほとんど退色していなかった。なお，脱酸素区の酸素濃度は照射前後でそれぞれ0.13%と0.04%であり，照射期間中低く保たれていた。酸素存在区では，照射によって酸素濃度が20.3%から9.6%に低下したが，照射期間中充分に酸素は存在していた。

図2に示したように，光と酸素の両方が存在する場合

に，急速に退色が進行したことから，卵豆腐の退色は主に酸素と光の両方が作用していることが予想できる。卵豆腐の黄色は，主に卵黄に含まれるルテインと黄色を補うために添加するβ-カロチンとによるものであり，ともにカロチノイドである。袋詰食品のカロチノイドの変化には，フィルムの酸素透過性と可視光線が大きく影響することが知られている<sup>1)</sup>。本実験のように，酸素が袋の中に充分存在している状態では酸素の透過性は退色速度の律速とはならないので，わずか10時間でも退色が認められたものと考えられる。

## 3. 退色に及ぼすアスコルビン酸ナトリウムの影響

退色防止のために添加されるAsNa<sup>(67)</sup>を卵豆腐に添加して退色に及ぼす影響について調べた。図3にその結果を示した。AsNa0.02%～1.0%を加えた卵豆腐では，

表2 卵豆腐の性状に及ぼすアスコルビン酸ナトリウムの影響

AsNa* (%)	硬さ (N)	色 彩			pH
		L	a	b	
0	1.04	81.1	-5.5	18.0	6.97
0.02	0.96	81.2	-5.5	18.3	6.96
0.05	0.91	81.3	-5.5	18.6	6.95
0.50	0.95	80.6	-5.2	18.0	6.96
1.00	1.04	79.7	-5.6	17.2	6.97

\* アスコルビン酸ナトリウム

表3 卵豆腐の性状に及ぼすpHの影響

pH	硬さ (N)	色 彩		
		L	a	b
7.9	1.36	78.4	-5.7	20.2
7.6	1.15	79.4	-5.8	20.1
7.3	1.07	80.3	-5.8	20.1
7.0	0.98	81.2	-5.8	20.3
6.8	0.96	82.1	-5.9	21.5

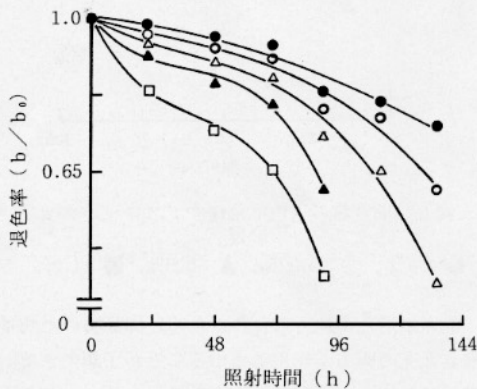


図4 卵豆腐の退色に及ぼすpHの影響

pH; ●:7.9, ○:7.6, △:7.3, ▲:7.0, □:6.8

いずれも無添加区に比べて退色が遅かった。すなわち、無添加区は照射72時間程度から加速度的に退色が進行したが、AsNa添加区はほとんど退色が進行していなかった。AsNaを添加した卵豆腐の性状を表2に示した。AsNaの添加量を増加させても、a値およびb値はほとんど変わらなかったが、AsNa添加濃度が0.5%以上ではL値が若干小さくなった。なお、硬さおよびpHについてはほとんど変化していなかった。

アスコルビン酸の酸化還元電位はpH7.0で+0.32~+0.34Vであり、強い還元性を示すことが知られている<sup>8)</sup>。

この還元性を利用して退色防止などの目的で各種の食品にAsNaとして添加されているが、本実験の結果からAsNaをわずか0.02%添加しても卵豆腐の退色防止に効果があることが認められた。

#### 4. 退色に及ぼすpHの影響

pHを変えた卵豆腐を調製し、退色に及ぼすpHの影響について調べた結果を図4に示した。いずれの卵豆腐でも、照射とともに退色が進行したが、pHが低いほどそれは加速度的に進行した。このpHを調整した卵豆腐の性状を表3に示した。pHの低下に伴って硬さが若干低下した。色彩については、L値はpHの低下に伴って若干増大したが、a値およびb値はほとんど変化していなかった。なお、水分と食塩は、それぞれ90.5%と0.65%で市販のものに近いものであった。市販の卵豆腐のpHは表1に示したようにpHは約7.5で、他の食品に比べて比較的高い値である。卵豆腐のpHが高くなるほど退色の進行が遅くなる(図4)ことから、市販の卵豆腐のpHが高いことは、その黄色を保持するのに有利であると考えられる。

以上のことから、卵豆腐の退色の防止には、(A)光を遮断する、(B)酸素透過を防止する、(C)AsNaを添加する、(D)卵豆腐のpHを高くすることが要件であると考えられる。



(A)は、商品の色調が見えなくなるので、商品の陳列効果に影響するが、光を遮断すると退色防止にかなり効果が期待できると考えられる。

(B)は、酸素透過性の低いフィルムを利用することが大切になる。一般に、市販の卵豆腐の蓋材には本実験に用いたポリアミド15 $\mu$ /ポリプロピレン50 $\mu$ の透明フィルムが使われていることが多い。この蓋材の酸素透過度は、65cc/m<sup>2</sup>・24h・atm30℃,90%RH<sup>9</sup>)で比較的酸素透過性が高いので、より酸素透過性の低い蓋材を利用すれば退色防止に効果が期待できる。また、この蓋材はレトルト処理後、酸素の透過性が更に増加する<sup>10)</sup>ので注意する必要があると考えられる。

(C)と(D)は、一般に褐変反応を促進する要因となる。表2と表3に示したように、AsNaの添加とpHの上昇によって明度が低下したのは、褐変が進んだためと考えられる。市販卵豆腐の明度は、75~80(表1)であり、本実験で調製した卵豆腐の明度はその範囲内にあるので、レトルト処理中の褐変の影響は少ないと考えられる。なお、照射試験中に、pH7.9の卵豆腐の明度は、ほとんど変化がなかった。AsNaを最も多く添加した卵豆腐(1.0%)の場合は、明度は79.7から78.8にわずかに低下した。このことから、本実験で行ったAsNaの添加濃度範囲およびpH範囲では、保存中に起る明度の低下は少ないものと考えられる。

## 要 約

蛍光灯照射による卵豆腐の退色について、その原因と防止方法について検討した。

(1) 卵豆腐の退色は、蛍光灯の光と酸素の両方の作用によって急速に進行したが、酸素または光のみでは、ゆっくり進行した。

(2) アスコルビン酸ナトリウムを0.02%以上添加すると、添加しない場合に比べて退色はゆっくり進行し、また、明度(L値)はわずかに低下した。

(3) pHが低くなると退色は加速度的に進行した。それに伴って明度はわずかに高くなり、また、硬さが若干低下した。

(4) 以上のことより、卵豆腐の退色の防止方法は、(A)光を遮断する、(B)酸素透過を防止する、(C)アスコルビン酸ナトリウムを添加する、(D)卵豆腐のpHを高くする、ことが要件であると考えられた。

## 文 献

- 1) 中林敏郎・木村 進・加藤博通：食品の変色とその化学(光琳, 東京), p.174 (1967).
- 2) B. S. Luh, J. M. Tsiang: Food Technol. 19, (3), 5 (1965).
- 3) 柴崎一雄・浅野三夫・伊藤京子：食品工誌, 13, 7 (1966).
- 4) 木村 進・塩田和子：食品工誌, 10, 276 (1963).
- 5) 色彩科学協会編：色彩科学ハンドブック, 初版(南江堂, 東京), p.64 (1962).
- 6) 武田薬品工業(株)：L-アスコルビン酸ナトリウム製剤について, 食品加工用技術資料(1984).
- 7) 林建 樹：日食工誌, 33, 456 (1986).
- 8) 日本ビタミン学会編：ビタミン学II, 水溶性ビタミン(東京化学同人), p.567 (1980).
- 9) 清水 潮・横山理雄：レトルト食品の理論と実際, 改訂版(幸書房, 東京) p.148 (1986).
- 10) 清水 潮・横山理雄：レトルト食品の理論と実際, 改訂版(幸書房, 東京) p.141 (1986).