— 特 集 —

発展する食品包装材

新規バリア材ポリグリコール酸フィルムの
香気バリア性に関する研究

増田 健一, 大場 弘行, 田中 幹雄

プラスチック材料の香気バリア性に関する定量評価は、香りやにおいに敏感な内容物の包装材料設計にとって非常に重要である。本論では、拡散セルとガスクロマトグラフ質量分析法 (Gas chromatography/Mass spectrometry : GC/MS) を用い、動的ヘッドスペース法による香気バリア性の定量化を行った。その際、香気成分は分子量が大きく、透過速度が極めて小さいため、透過度の測定が困難であった。そこで、代表的な香気成分であるリモネン、1-ブタノールおよび酪酸エチルと化学構造が類似しており、それらよりも分子量の小さいシクロヘキサン、2-プロパノールおよび酪酸エチルを香気モデル物質として用いて、測定を行った。ポリグリコール酸 (PGA) のほか、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ナイロン MXD6 (NyMXD6) およびエチレン-ビニルアルコール共重合樹脂 (EVOH) のフィルムについて測定した結果、PGA が 0% RH および 100% RH の両条件下で全ての香気モデル物質に対して最も良好なバリア性を示した。

1. はじめに

近年、市場では食品や飲料の香りに対する意識が高まっており、香りをアピールポイントとした商品が多数販売されている。代表的なものとして、お茶、コーヒー、100% 果汁飲料などが挙げられる。それに伴って食品包装材料に対する「香気バリア性」の要求が高くなっている。

食品包装材料の香気バリア性評価方法は主に官能評価で行われており、定量的なデータはあまり見当たらない。GC を用いた定量的な測定報告がいくつかあるが、ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP)、ナイロン 6 (Ny6) といった比較的ローバリアの包装材料に関する報告がほとんどである^{1)~4)}。一般的にバリア性材料と呼

ばれる PET, NyMXD6, EVOH については、評価を行っていても値が検出限界以下であり、値が明確に報告されている例は少ない。そこで本論では、香気バリア性の定量評価法を確立し、該手法を用いてバリア性材料の香気バリア性を明らかにすることとした。さらに、当社が量産化に成功した PGA* について香気バリア性評価を行い、他バリア性材料との比較を行った。

2. 気体透過の理論および評価法

初めに、フィルムを気体が透過する際、どのような現象が起こっているか説明する。図-2 のようにフィルムを隔てて 2 つの空間があり、左側が気体の圧力が高く、右側が気体の圧力が低い場合、気体は圧力の高い方から

* ポリグリコール酸 (PGA)

PGA は図-1 のような構造式で示され、生分解性を有している。非常に高価なため、医療用縫合糸として実用化されているにすぎなかったが、近年、当社が量産化に成功し、包装材料にも応用可能な価格レベルになってきている。PGA は、その単純な構造から分子のパッキングが緻密であり、既存ポリマーの中ではトップクラスの酸素および炭酸ガスバリア性を発揮する。また、ハイバリア材料として広く普及している NyMXD6 や EVOH は、それぞれアミド基と水酸基が官能基として働き、主に水素結合によってバリア性が発現するが、水分の影響でポリマー鎖の結合が弱まるため、高湿度下ではバリア性が低下する。一方、PGA のガスバリア性は水素結合によるものではなく、高密度な構造に起因しているため、湿度の影響をほとんど受けない特徴がある。

図-1 PGA の構造式

図-2 気体透過の模式図

増田 健一 (ますだ けんいち), 大場 弘行 (おおば ひろゆき), 田中 幹雄 (たなか みきお)

(株)クレハ 加工技術センター 分析評価研究室 〒311-3436 茨城県小美玉市上玉里 18-13 E-mail : k-masuda@kureha.co.jp

低い方へ、つまり左側から右側へと流れる。さらに気体の透過を細かく観察すると、以下のような過程で起こる。まず気体分子は圧力が高い側のフィルム表面に凝縮・吸着し、その後フィルム内へ溶解する。溶解した気体分子はフィルム内の濃度勾配が駆動力となり、濃度の低い方へ拡散する。拡散してフィルムの反対側へ到達した気体分子はフィルム表面から脱着する。このような吸着→溶解→拡散→脱着の過程により、気体の透過が起こる。この過程を式で表すと、

$$\text{透過} : P(\text{Permeation}) = \text{溶解} : S(\text{Sorption}) \\ \times \text{拡散} : D(\text{Diffusion})$$

となり、フィルムのバリア性は気体に対する溶解や拡散の難易によって決まる。気体はフィルムを構成している分子鎖の隙間（フリーボリューム）を通り、透過している。フィルムの結晶部分は密な構造をしているため気体は通ることが出来ない。このため、気体の透過はフィルムのアモルファス部分で起こっている。つまり、気体の透過度はフィルムの結晶化度や添加剤の量によっても変わるということである。

次に気体透過度を測定する手法を説明する⁵⁾。気体透過度の評価法として、差圧法と等圧法が挙げられる。差圧法は、フィルムの片側に圧力をかけ、その反対側における透過による圧力や容積の増加を測定する方法である。それに対して等圧法は大気圧下での測定であり、フィルム両側の測定気体の分圧差による透過をガス検知器で測定する方法である。本論では試料にストレスがかからない等圧法を用いることにした。等圧法には測定の手法として、静的ヘッドスペース法と動的ヘッドスペース法がある。静的ヘッドスペース法は透過した気体を蓄積していき、その透過した気体の濃度変化の傾きから気体透過度を測定する評価手法である。それに対して動的ヘッドスペース法は、透過した気体濃度を連続的に測定し、一定の透過量を示した時点を気体透過度とする評価手法である。いずれの評価手法でも測定開始直後は透過度が徐々に変化していく非定常状態であり、その後透過度が安定した値を示す定常状態となる。通常、透過度と

は定常状態時の値を指す。

評価手法の違いによるメリットとデメリットを表-1に示す。静的ヘッドスペース法は透過した気体を蓄積していけばよいので、装置を容易に組むことができる。また、わずかな変化でも透過の傾きを求めることができるため、微量測定が可能である。しかしながら、傾きが求まるまで測定を続ける必要があり、その都度測定を行っていかなければならないため、時間と労力がかかる。さらに、密封系での測定であるため、分圧差の問題やリーク・吸着による誤差が生じやすい。このため、良好な再現性を得ることが難しい。それに対して動的ヘッドスペース法は、キャリアガスを流しながらの測定となるため、装置は複雑になってしまうが、定常状態となった時に数回測定するだけで再現性の良い結果を得ることができる。また、分圧差による問題やリーク・吸着による誤差が生じにくくなるが、ガスを流しているため測定気体の濃度が低くなり、微量分析が困難となる。本論では、これらのメリットとデメリットを理解し、適時適切な評価手法を選定し、評価した。

3. 静的ヘッドスペース法による評価方法の検討

初めに静的ヘッドスペース法について図-3に示すようなセパラブルフラスコを用いて検討した。セパラブル

図-3 静的ヘッドスペース法概略図

表-1 評価手法の違いによるメリットとデメリット

評価手法	メリット	デメリット
静的ヘッドスペース法	微量測定が可能	測定時間が長い
	測定機器が簡易	多数回の測定が必要
	—	再現性が悪い
動的ヘッドスペース法	測定時間が短い	微量測定は困難
	数回の測定で可能	測定機器が複雑
	再現性が良い	—

フラスコ上部の口をアルミで封止した後、セパラブルフラスコ下層部にリモネン（柑橘様においがする）を 10 mL 入れ、測定対象のフィルムを挟んで、その上にセパラブルフラスコの上層部を取り付け、30℃の条件下で保存した。2週間後、セパラブルフラスコ上層部のアルミ部分にシリンジを刺し込み、ヘッドスペースガスを抜き取り、GC/MS でセパラブルフラスコ上層部に透過してきたリモネン濃度を測定した。透過したリモネン濃度からフィルムのリモネン透過度を算出した。測定フィルムは PGA および PET で行った。表-2 に示す通り、同一日の測定バラツキは少なかったが、別日に再度測定すると、値が大きくずれてしまった。セパラブルフラスコを用いた方法では、再現性の良い値を得ることが出来なかった。この原因としてセパラブルフラスコを用いた香気バリア性評価はリークや吸着の影響が大きいためであると考えられる。

4. 動的ヘッドスペース法による評価方法の検討

静的ヘッドスペース法はリークや吸着の影響を受け、正確な香気成分透過度を測定することが困難であると考え、次に動的ヘッドスペース法を用いた香気成分透過試験器を作製し、再現性の良い香気成分透過度が測定できる評価方法の構築を試みた。作製した香気成分透過試験器の概略図を図-4 に示す。30℃の恒温槽の中で、測定セルの下層に香気成分を 10 mL 入れ、上層に Dry Air を 10 mL/min で流し、上層と下層の間にフィルムを挟んだ。透過が定常状態になると下層から上層へ単位時間あたり一定量の香気成分が透過するため、上層には一定濃度の香気成分が Dry Air とともに流れる。そのため、上層から流れてくる Dry Air の香気成分濃度を測定することにより、フィルムの香気成分透過度を求めることができる。定常状態になるまで一定時間放置した後、透

過した香気成分を含む Dry Air をガスタイトシリンジで抜き取り、GC/MS で香気成分濃度を測定し、フィルムの香気成分透過度を算出した。香気成分透過試験器はフィルムを透過した香気成分がガスによって速やかに測定セル外へ運ばれるため、リークや吸着の影響を最小限に抑えることができる。

香気成分としてリモネンを用いて PGA および PET で測定した結果、いずれも GC/MS の検出限界以下となり、測定することが出来なかった。リモネンは蒸気圧が極めて低いため、Dry Air 側との分圧差も小さくなり、測定可能なレベルの透過が起らなかったことが原因であると考えられる。そこで、リモネンよりも蒸気圧が高く、香気成分に構造が類似している香気モデル物質を用いて測定することとした。香気モデル物質には、バリア性材料の透過特性が香気成分の構造別に評価できるように、炭化水素類：シクロヘキサン、アルコール類：2-プロパノール、エステル類：酢酸エチルの 3 つの構造別香気モデル物質を用いた。

0% RH 条件での香気モデル物質透過度測定結果を表-3 に示す。PGA および NyMXD6 は全ての香気モデル物質で良好なバリア性を示した。PET はシクロヘキサン

図-4 香気成分透過試験器概略図

表-2 静的ヘッドスペース法による香気バリア性評価結果

フィルム	リモネン透過度@30℃ ($\mu\text{g} \cdot 10\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)				標準偏差
	同一日に評価			別日に評価	
	n-1	n-2	n-3	n-4	
PGA	7.0	7.0	5.3	27000	13497
PET	9.2	7.7	7.7	360	176

表-3 30℃ 0% RH における香気モデル物質透過度

香気モデル物質	香気モデル物質透過度@30℃ 0% RH ($\mu\text{g} \cdot 10\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)			
	PGA	PET	NyMXD6	EVOH
シクロヘキサン	<1.0	1.5×10^2	<1.0	1.6×10
2-プロパノール	<1.0	<1.0	<1.0	8.3×10^5
酢酸エチル	<1.0	1.2×10^5	<1.0	1.9×10^3

および酢酸エチルで大きな透過が確認された。EVOHは2-プロパノールおよび酢酸エチルで大きな透過が確認された。

5. バリア性材料の香気成分透過挙動に関する考察

前述のように蒸気圧が高い香気モデル物質を用いて動的ヘッドスペース法による透過度測定を行うことにより、バリア性材料の香気バリア性を評価できることがわかった。次に、各バリア性材料における香気モデル物質の透過挙動について考察する。今日用いたバリア性材料および香気モデル物質の構造は図-5に示した通りである。

バリア性材料および香気モデル物質の官能基と香気モデル物質透過度から、表-4のような傾向が確認された。

表-4から、PETおよびNyMXD6については、それらと類似した官能基を有する香気モデル物質の透過が大きいことが確認できる。これは、フィルムと香気モデル物質の相溶性によるものであると考えられる。EVOHは同様の官能基を有する2-プロパノールだけでなく、酢

酸エチルの透過も確認された。これは、水酸基と似た構造であるカルボニル基との相溶性によるものだと考えている。PGAについては、結合であるエステルと同じ構造を持った酢酸エチルでも透過は見られなかった。これは、相溶性よりもPGAの凝集エネルギーが大きいことが影響し、拡散が起こりにくくなったことによるものだと考えられる。

次に、フィルムの両側に水で濡らしたスポンジを入れ、100% RH条件での香気モデル物質透過度を測定した。結果を表-5に示す。PGAは全ての香気モデル物質に良好なバリア性を示した。PETは0% RH条件での結果より酢酸エチルで約4倍大きくなった。NyMXD6およびEVOHは0% RH条件での結果と大きく異なり、NyMXD6では2-プロパノールおよび酢酸エチルの大きな透過が確認され、EVOHでは全ての香気モデル物質で大きな透過が確認された。

100% RH条件では0% RH条件と結果が大きく異なった。この原因として、香気モデル物質の透過に水が

図-5 バリア性材料および香気モデル物質の構造式

表-4 バリア性材料および香気モデル物質の官能基と香気モデル物質透過度の関係

香気モデル物質	官能基	バリア性材料の官能基			
		PGA $\begin{array}{c} -C-O- \\ \parallel \\ O \end{array}$	PET $\begin{array}{c} -C-O- \\ \parallel \\ O \end{array}$	PET $\begin{array}{c} -N-C- \\ \quad \parallel \\ H \quad O \end{array}$	EVOH $\begin{array}{c} -C-C- \\ \\ OH \end{array}$
シクロヘキサン	$-C-C-$	○	○	○	○
2-プロパノール	$-OH$	○	○	○	×
酢酸エチル	$\begin{array}{c} -C-O- \\ \parallel \\ O \end{array}$	○	×	○	×

※バリア性⇒○：良好($<100 \mu\text{g} \cdot 10 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$), ×：悪い($\geq 100 \mu\text{g} \cdot 10 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)

表-5 30℃ 100% RH における香気モデル物質透過度

香気モデル物質	香気モデル物質透過度@30℃ 100% RH ($\mu\text{g} \cdot 10\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)			
	PGA	PET	NyMXD6	EVOH
シクロヘキサン	<1.0	<1.0	9.0×10	3.1×10^3
2-プロパノール	<1.0	<1.0	1.8×10^7	3.0×10^7
酢酸エチル	<1.0	4.7×10^5	9.4×10^5	1.6×10^6

表-6 フィルムの吸水率（水浸漬時）

フィルム	吸水率 (%) 水浸漬時/20℃
PGA	1.0
PET	0.4
NyMXD6	5.8
EVOH	10.9

表-7 香気モデル物質の水への溶解度

香気モデル物質	水への溶解度 (g/100 g) 20℃
シクロヘキサン	0.00079
2-プロパノール	100
酢酸エチル	8.7

表-8 計算による透過度と実測値

香気モデル物質		香気モデル物質透過度@30℃ 100% RH ($\mu\text{g} \cdot 10\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)			
		PGA	PET	EVOH	EVOH
シクロヘキサン	実測値	<1.0	<1.0	9.0×10	3.1×10^3
	計算値	1.6×10	6.2	9.0×10	1.7×10^2
2-プロパノール	実測値	<1.0	<1.0	1.8×10^7	3.0×10^7
	計算値	3.1×10^6	1.2×10^6	1.8×10^7	3.4×10^7
酢酸エチル	実測値	<1.0	4.7×10^5	9.4×10^5	1.6×10^6
	計算値	1.6×10^5	6.5×10^4	9.4×10^5	1.8×10^6

■ : 実測値と計算値が類似

関与していることが考えられる。そこで、香気モデル物質がフィルム中の水の中を拡散し透過していると考え、フィルムの吸水率（水浸漬時）および香気モデル物質の水への溶解度から 100% RH 条件での香気モデル物質透過度を推定した。

フィルムの吸水率（水浸漬時）および香気モデル物質の水への溶解度を表-6 および表-7 に示す。

フィルムの吸水率および香気モデル物質の水への溶解度から 100% RH 条件での香気モデル物質透過度を推定するために (1) 式を用いた。

100% RH 条件での香気モデル物質透過度 ($\mu\text{g} \cdot 10\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)

= a × フィルムの吸水率 (%) × 香気モデル物質の水への溶解度 (g/100 g)

[a は定数 ($10000\mu\text{g} \cdot 10\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)]

..... (1) 式

a の値を 100% RH 条件における NyMXD6 の酢酸エチル透過度から求めると、a = 18615 ($10000\mu\text{g} \cdot 10\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$) であった。そこで、a = 18615 を用いて、他のフィルムおよび香気モデル物質の透過度を求めたところ、表-8 の結果が得られた。

表-8 より、吸水率の大きい NyMXD6 および EVOH において実測値と計算値がほぼ一致した。このことから、これらはフィルム中に「水の橋」⁶⁾ が形成され、香気モデル物質がこの橋を拡散していく「水中の拡散」が起こっていることが示唆された。EVOH のシクロヘキサン透過度の実測値が計算値よりも大きいのは、EVOH 中のエチレン基とシクロヘキサンの高い相溶性が影響していると考えられる。PGA および PET は実測値と計算値がほとんど一致しなかった。この要因として、PGA および PET は吸水率が低く、水の橋が形成されず水中の拡散が起こらなかったためと考えられる。

さらに、(1) 式を用いて無機ガスである酸素の 30℃

100% RH 条件での透過度を推定してみる。酸素の水への溶解度は 30℃ で 0.00359 g/100 g であるので、NyMXD6 では $3.9 \times 10^2 \mu\text{g} \cdot 10 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}@30^\circ\text{C}$ 100% RH となる。モコン社製 OX-TRAN 2/21 で実際に測定したところ、NyMXD6 の酸素ガス透過度は $6.9 \times 10^2 \mu\text{g} \cdot 10 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}@30^\circ\text{C}$ 100% RH であった。この結果から、無機ガスである酸素でも実測値と計算値はかなり近い値となり、無機ガスの透過についても香気モデル物質と同様に水中の拡散が寄与していると考えられる。

6. 総括

動的ヘッドスペース法を用いた香気成分透過試験器を作製し評価を行った結果、これまで官能評価が主であった香気バリア性の定量評価に成功した。特に評価が困難であったバリア性材料の香気成分透過度の測定も可能となった。香気成分は透過度が極めて低く、セパラブルフラスコを用いた静的ヘッドスペース法では再現性の良い結果を得ることが出来なかった。そこで、動的ヘッドスペース法の香気成分透過試験器を作製し、蒸気圧の高い香気モデル物質を用いることにより、再現性の良い結果が得られ、バリア性材料の香気成分透過特性を把握することができた。特に PGA は PET, NyMXD6, EVOH などバリア性材料とは違い、香気成分の構造や相対湿度の影響を受け難く、極めて良好な香気バリア性を示した。

キーワード：香気バリア性，ポリグリコール酸，PGA，動的ヘッドスペース法

参考文献

- 1) 仲川 勤：高分子フィルムの低分子（気体，蒸気）透過理論（3）—有機蒸気透過理論，水蒸気透過理論，ピンボールの気体透過など—，日本包装学会シンポジウム要旨集，**13**，30-37，（1997）。
- 2) R. Franz：Permeation of Volatile Organic Compounds across Polymer Films. Part I：Development of a Sensitive Test Method Suitable for High-barrier Packaging Films at very low Permeant Vapour Pressures, Packaging Technology and Science, **6**, 91-102, (1993).
- 3) R. Franz：Permeation of Flavour Compounds Across Conventional as well as Biodegradable Polymer Films, Foods and Packaging Materials—Chemical Interactions, 45-50, (1995).
- 4) 大須賀弘：フィルムの香気収着・透過と保香包装，日本食品包装研究協会，72-90，（2006）。
- 5) 大谷新太郎：モコン社ガスバリア測定装置の測定と信頼性について，ホーセンテクノ，（2008）。
- 6) 仲川 勤：基礎講座 5 包装材料のバリア性の科学，日本包装学会，72-74，（2003）。
- 7) 松井利郎：基礎講座 10 包装材料の吸脱着の科学，日本包装学会，（2004）。
- 8) (株)クラレ：「エバール」樹脂のフレーバーバリア性，（2007）。

Quantitative Study on Aroma Barrier of “Polyglycolic Acid (PGA)” as New High Barrier Material

Kenichi MASUDA, Hiroyuki OBA, Mikio TANAKA

KUREHA CORPORATION Polymer Processing Technology Center
18-13, Kamitamari, Omitama-city, Ibaraki-pref 311-3436, Japan

Abstract Quantitative evaluation of the aroma barrier of plastic materials was very important for designing the packages of aroma-sensitive contents. The aroma permeability testing was designed with a diffusion cell and dynamic headspace analysis with GC/MS of the lower permeant concentration side of the cell. Cyclohexane, 2-propanol and ethyl acetate with high saturation vapor pressures were used as the permeants analogous to the aroma components such as limonene, 1-butanol and ethyl butyrate respectively. The aroma permeability was measured of the film samples of PGA, PET, NyMXD6 and EVOH. The result showed PGA provided the lowest permeability of all the 3 permeants under both conditions of 0% RH and 100% RH, which fact suggested that PGA is a most suitable barrier material for packaging of aroma-sensitive products.

Key words : Aroma barrier, Polyglycolic Acid, PGA, Dynamic headspace analysis