内面材プラスチックフィルムへの香気成分の収着†

池上 徹*・下田満哉*・小山正泰**・茂島 豊*

Sorption of Volatile Compounds by Plastic Polymers for Food Packaging

Tohru Ikegami*, Mitsuya Shimoda*, Masayasu Koyama** and Yutaka Osajima*

* Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, 812

** Corporate Research & Development, Toyo Seikan Group,
22-4, Okazawa-cho, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, 240

A fruit flavour solution was packaged into several kinds of pouches (Polyethyleneterephthalate (PET)/Aluminum foil (Al)/Polyethylene (High-density: HDPE, Middle-density: MDPE, Low-density: LDPE, Linear low-density: LLDPE, Ethylene vinylacetate copolymer: EVA)) and the sorption behavior of volatile compounds in the solution by plastic materials was investigated. (1) The distribution ratios (content in film/solution) of volatile compounds increased approximately linearly until 20th day, but after that, were almost constant. (2) The distribution ratios were influenced by functional groups of the volatile compounds. In homologous series, the distribution ratio increased with increasing carbon numbers. (3) Higher level of sorption was observed in CPP pouch than in HDPE one. (4) Among HDPE, MDPE and LDPE pouches, the distribution ratio was closely correlated to the density of film; $r = -0.90 \sim -1.00$. (5) The distribution ratios in LLDPE and EVA did not correlate to the density of film because quaternary carbons and vinylacetate units affected the sorption. (Received Mar. 11, 1986)

液状食品の容器として最近急速に普及しつつある軟包装容器では、その内面材として各種のプラスチックフィルムが使用されている。しかしながら、食品は内面材フィルムと直接に、しかも長期間にわたって接触することからこの間に香気成分の内面材フィルムへの収着がおこる¹⁾。一般的に、食品のフレーバーは特定のにおい成分によってもたらされるのではなく、その食品に含まれる多種におい成分の微妙なバランス（量比）が正常に保たれることにより、はじめて発現される²⁾。内面材フィルムへの香気成分の収着はそのバランスを崩し³⁾、食品香気の変質、即ち劣化を引き起す。

食品衛生法⁴⁾により、内面材として使用可能なプラスチックフィルムとして10種類が許可されているが、加

工性に及ぼす最も重要な因子であるヒートシール性の難易により食品と直接に接触する内面材としてはポリオレフィン系樹脂、即ちポリエチレンならびにポリプロピレンフィルムが多用されている。

著者らは前報¹⁾において、市販包装容器に温州ミカン果汁を充填したときの収着現象を解析するとともに、香気成分の汁部とフィルム間の分配平衡に及ぼすパルプ（不溶性多糖類）の影響を明らかにした。本報ではフィルムの特性と収着との関係を明らかにすることを目的としてフルーツ系フレーバーを添加したモデル溶液を用いて、各種香気成分の内面材フィルムと溶液間における分配状態及びその経時変化を解析した。

† 内面材プラスチックフィルムへの香気成分の収着に関する研究（2）（前報、文献1）

* 九州大学農学部（〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1）

** 東洋製罐グループ総合研究所（〒240 横浜市保土ヶ谷区岡沢町 22-4）

実験方法

1. 実験材料

(1) 試料溶液

モデルフレーバー溶液の調製は市販のフルーツミックス系フレーバー（総量 82 ppm）を添加することにより行った。即ち、シュクロース 10%, クエン酸 1%, ベクチン 0.1%, 乳化剤 0.5% を含む pH 4.0 のフレーバー溶液を用いた。試料溶液を 85°C 加熱殺菌した後、各容器に熱間充填しヒートシールすることにより密封した。

(2) 容器

本実験で使用した容器は、ポリエチレンテレフタレート (PET)/アルミ箔 (Al)/高密度（あるいは中密度）ポリエチレン (HDPE, MDPE) または PET/Al/未延伸ポリプロピレン (CPP) から成る市販の 2 種類のパウチ (15 cm×11 cm, 250 ml 容) と研究室でラミネートした 3 層複合フィルムを製袋したもの (18 cm×11 cm, 300 ml 容) である。3 層複合フィルムの構成は Fig. 1 に示した通りであり、その内面材フィルムは高密度、中密度、低密度及び直鎖状低密度ポリエチレン (HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE) とエチレンビニルアセテート共重合体 (EVA) の 5 種類である。これら 5 種類の内面材フィルムのキャラクタリゼーションの結果は統報⁵⁾ に詳細に示す。

2. 方法

(1) 香気濃縮物の調製

i) 試料溶液からの香気成分の回収

試料溶液 250 ml (または 300 ml) に水 200 ml を添加し、LIKENS-NICKERSON の装置を用いて減圧下で連続蒸留抽出 (SDE) 法により行った。抽出溶媒としてはジエチルエーテル (100 ml) を用いた。

ii) 内面材フィルムからの香気成分の回収

試料溶液を取り出したパウチ内面を水で洗浄後、ジエチルエーテル (100 ml) を充填し、一昼夜放置することにより内面材フィルムに収着された香気成分の抽出を行った。

iii) 香気抽出液の濃縮

Fig. 1 Constitution of laminated film

ジエチルエーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、内部標準物質としてシクロヘキサノールを試料溶液に対して 10 ppm になるように添加し、これを KUDERNA-DANISH の装置を用いて所定の量まで濃縮して香気濃縮物を得た。なお、試料溶液及び内面材フィルムから回収された香気成分量は、試料溶液中の濃度として表示した。

(2) ガスクロマトグラフィー (GLC)

島津 GC-9A 型 (FID 付) を使用した。カラムは Thermon 600 T を液相とする熔融シリカキャピラリー、φ 0.24 mm×50 m を用いた。カラム温度は 80°C から 220°C まで 2°C/min の速度で昇温した。ピーク面積の算出には、島津クロマトパック C-R 3A を使用した。

結果及び考察

1. 香気成分の試料溶液と内面材フィルム間における分配の経時変化

各種香気成分のプラスチック容器内における分配状態を明らかにするために、試料溶液を MDPE を内面材とする市販のパウチに 250 ml ずつ充填し、実験に供した。即ち、20°C 定温下に放置し、内容液及びフィルム

Fig. 2 Distribution ratios of d-limonene (A) and myrcene (B) in pouch containing a model solution

○: solution, △: film, ⊙: sum of recovery from solution and film, ●: distribution ratio

からの各香気成分の回収量を経時的に追跡した。Fig. 2 に d-リモネンとミルセンの内容及と内面フィルムからの回収量及びその分配比（内面フィルム中の量/内容液中の量）の経時変化を示した。d-リモネンのフィルムへの移行はパウチ充填後急激に進行し、充填後5日目で56%, 11日目で78%, 20日目には88%がフィルムに収着された。d-リモネンはレモン様の爽快な芳香を有する柑橘系フレーバーとして重要な化合物であるが、フィルムへの移行が著しいことが示された。20日目を通ると内容液、フィルム両相からの回収量はほぼ一定となった。分配比は20日目まではほぼ直線的に増大し7.6に達したが、それ以降分配比の増大は認められなかった。内容液、フィルム両相からのd-リモネンの回収量の合計は、11日目付近までは僅かながら増加しているが、これは溶液中の保香機構の変化によるものと推定される⁶⁾。

d-リモネンと同じテルペン炭化水素であるミルセンにおいてもその経時変化は同様であり、充填後5日目で52%, 20日目には85%がフィルムに収着された。

次に、テルペン系アルコールであるリナロールについてその結果を Fig. 3 に示した。フィルムからの回収量

Fig. 3 Distribution ratio of linalool in pouch containing a model solution

○: solution, △: film, ○●: sum of recovery from solution and film, ●: distribution ratio

Table 1 Distribution ratios between model solutions and plastic films

	HDPE	CPP
Esters		
*4 Ethyl acetate		0.02
Methyl propionate		0.07
5 Ethyl propionate		0.03
Ethyl lactate	0.01	0.04
6 Butyl acetate		0.07
Ethyl butyrate	0.04	0.36
7 Amyl acetate	0.02	0.22
Ethyl 2-methylbutyrate	0.13	0.45
Ethyl iso-valerate	0.13	0.39
iso-Amyl acetate	0.09	0.26
8 Ethyl caproate	0.30	0.73
cis-3-Hexenyl lactate	0.01	0.02
trans-3-Hexenyl lactate		0.20
9 Allyl caproate	0.44	3.43
iso-Amyl butyrate	0.95	6.67
10 Methyl cinnamate	0.41	1.13
Benzyl lactate	0.44	3.47
iso-Amyl iso-valerate	0.77	12.0
11 Ethyl cinnamate	1.10	5.67
12 Allyl cyclohexyl-propionate	1.17	13.4
Alcohols		
5 iso-Amyl alcohol	0.01	0.05
6 Benzyl alcohol	0.02	0.11
Hexanol	0.01	0.18
cis-3-Hexen-1-ol		0.01
8 Octanol	0.26	0.88
11 Methyl eugenol	0.55	1.30
Aldehydes		
4 iso-Butyraldehyde		0.35
5 Pentanal		0.15
8 Octanal	0.14	1.30
10 Decanal	0.33	1.14
Terpenoids and Others		
10 d-Limonene	2.36	30.5
p-Cymene	1.13	8.90
Myrcene	2.17	18.5
Geraniol	0.28	2.26
Linalool	0.04	0.40
Linalool oxide	0.01	0.05
Nerol	0.14	1.40
α-Terpineol	0.04	0.09
γ-Decalactone	0.14	0.36

* The number of carbons

は内容液からの回収量に比べてかなり少ないものの、充填後 20 日目までは収着量は経過日数とともに増加し、それ以降はほぼ一定値を示した。一方、分配比は、20 日目まではほぼ直線的に増大し、それ以上の増大は認められなかった。

以上のことは、炭化水素である d-リモネンやミルセンは水中でエマルジョンとして安定に存在し得ず、更にポリエチレンフィルムとの親和性が高いのに対して、リナロールは極性基(—OH 基)を有しているために水中で比較的安定に存在でき、フィルムへの親和性も低いことから説明される。また、両者の分配比は大きく異なっているにもかかわらず、経時的には全く同じ傾向が認められた。

Table 1 に膜厚 70 μ m の HDPE 及び CPP フィルムの 2 種類を内面材とする市販のパウチを用いて 20 日間経過したときの主要香気成分の分配比を示した。即ち、HDPE, CPP いずれの場合においてもエステル、アルコール、アルデヒドの炭素数の増加に従ってフィルムへの収着量、つまり分配比が大きくなる傾向が示された。また、同じ同族体で同じ炭素数を有していても、d-リモネン、p-サイメン、ミルセンの分配比を比較すると環構造の有無あるいは分子構造のフレキシビリティの程度により大きく影響を受けること、またリナロールとネロールの比較から官能基の位置によっても大いに影響を

受けることが示唆された。HDPE と CPP とを比べてみると、いずれの化合物についても後者の方が分配比が大きい。特に、d-リモネンやミルセンについては顕著にあらわれている。これは PE と PP の分子構造が異なることによると考えている。つまりポリプロピレンはメチル基を側鎖としてもつことから、ポリマーの結晶性^{7,8)} 及び自由体積分率^{9,10)} が PE と異なるためと考えられ、詳細については現在別稿を準備中である。

2. 香気成分の分配比と内面ポリエチレンフィルムの密度との関係

香気成分の内面材フィルムへの収着は、前述のように同一のフィルムを用いた場合でも個々の化合物によって大きく異なる。そこで容器の内面材としてフィルム特性既知の各種 PE 系フィルムを用い、試料溶液を充填し 20°C 定温下に 20 日間放置したときの分配比を比較した。

Table 2 に 5 種類の PE フィルムを用いたときのテルペン系炭化水素の分配比を示した。p-サイメン、ミルセン、d-リモネンはほぼ同じ分子量をもつが、同一フィルムでも分子構造によりその分配比は大きく異なっている。また、フィルム間で分配比を比べてみると MDP E は HDPE の約 2 倍となっており著しく増大していることがわかる。一方、EVA ではいずれの化合物でも分配比は 2 前後であり、化合物による収着の選択性は低い。

Table 2 Distribution ratios of terpene hydrocarbons

Compound	Distribution ratio					Coeff. of correlation*
	HDPE d=0.944	MDPE d=0.935	LDPE d=0.924	LLDPE d=0.922	EVA d=0.930	
p-Cymene	0.431	1.09	2.75	2.20	1.95	-0.98
α -Pinene	0.285	0.487	0.518	0.643	1.46	-0.90
Myrcene	0.742	1.69	2.14	4.57	1.97	-0.97
d-Limonene	0.745	1.40	1.85	3.10	2.33	-0.98

* Coefficient of correlation between the densities (d) of films and the distribution ratios in HDPE, MDPE and LDPE

HDPE, MDPE, LDPE の 3 種類のフィルムの密度と分配比との間の相関を求めたところ、いずれの化合物についても高い負の相関が認められた。即ちフィルムの密度が高くなるとテルペン系炭化水素の収着は直線的に減

少する。

Table 3 にテルペン系アルコールの分配比を示す。 α -テルピネオール、ネロールは分配比が約 0.1 と小さくフィルムに収着されにくい。幾何異性の関係にあるゲラニ

Table 3 Distribution ratios of terpene alcohols

Compound	Distribution ratio					Coeff. of correlation*
	HDPE d=0.944	MDPE d=0.935	LDPE d=0.924	LLDPE d=0.922	EVA d=0.930	
α -Terpineol	0.058	0.066	0.068	0.075	0.086	-0.92
Geraniol	0.309	0.412	0.454	0.545	0.456	-0.94
Nerol	0.098	0.099	0.100	0.113	0.098	-1.00

* Coefficient of correlation between the densities (d) of films and the distribution ratios in HDPE, MDPE and LDPE

Table 4 Distribution ratios of carbonyls and esters

Compound	Distribution ratio					Coeff. of correlation*
	HDPE d=0.944	MDPE d=0.935	LDPE d=0.924	LLDPE d=0.922	EVA d=0.930	
<i>n</i> -Octanal	0.196	0.260	0.421	0.398	0.413	-0.98
<i>n</i> -Decanal	0.339	0.526	0.609	0.676	0.688	-0.96
Nootkatone	0.349	0.469	0.516	0.621	0.478	-0.95
Octyl-acetate	0.349	0.542	0.634	0.896	0.719	-0.97
Geranyl-acetate	0.585	1.01	1.09	1.85	0.857	-0.91

* Coefficient of correlation between the densities (d) of films and the distribution ratios in HDPE, MDPE and LDPE

オールとネロールでは、トランス型のゲラニオールはシス型のネロールに比べて分配比が約 4 倍になっており、収着に及ぼす幾何異性の影響が極めて大きいことを示している。テルペン系アルコールでは HDPE, MDPE, LDPE の密度と分配比の相関は炭化水素と同様に高いものの、分配比に及ぼす密度の影響は比較的小さい。

カルボニル化合物の分配比を Table 4 に示す。エステル、アルデヒドとも分配比は炭化水素とアルコールのほぼ中間であるが、これらの匂いの閾値が著しく小さいことを考慮すると、カルボニル化合物の収着による変香の問題は極めて重要である。ゲラニルアセテートの分配比はゲラニオールの約 2 倍であり、アルコールがエステルに代ることにより極性が低くなり、フィルムに収着されやすくなっている。オクタナールとデカナールを比較すると炭素数が 2 個増えることにより分配比が約 1.7 倍増大している。一方、フレキシビリティの少ない大きな分子容積をもつノートカトンの分配比は、その炭素数と極性から予測される値よりはるかに小さく、これはフィルムに溶解するときの立体障害によるものと考えられる(別稿投稿中)³⁾。カルボニル化合物においても、PE の密度と分配比の間には高い負の相関が認められた。

LLDPE の密度は LDPE とはあまりかわらないものの、分配比はほとんどの化合物でかなり大きくなっている。これは LLDPE の有する第 4 級炭素により生じる多数の短鎖分岐をもった構造に起因しているものと考えられる。また、EVA はその密度から MDPE と LDPE の間に位置するものの、酢酸ビニルユニットを含んでいるため特異的な収着挙動を示し分配比と密度との間には相関は認められなかった。

エチレンのみを主原料とするフィルム即ち HDPE, MDPE, LDPE の密度と各種香氣成分の分配比の間には高い負の相関が認められた。PE の密度と結晶化度の関係については多くの報告¹¹⁾¹²⁾があり、両者の間には高い相関が認められている。従って、PE の結晶化度が香氣成分の収着に影響を及ぼしていることが強く示唆される。

現在、プラスチックフィルムへの収着に及ぼす香氣成分の分子構造の影響について系統的かつ定量的に解析するとともに、PE フィルムへの収着についてはその結晶化度の影響を検討中である。

要 約

モデルフレーバー溶液をパウチ (ポリエチレンテレフタレート (PET)/アルミ箔 (Al)/ポリエチレン

(HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE), PET/Al/無延伸ポリプロピレン (CPP), PET/Al/エチレンビニルアセテート (EVA)) に充填し、香氣成分の内面材プラスチックフィルムへの収着挙動について検討した。

(1) 各香氣成分の内容液及び内面フィルムからの回収量を経時的に追跡し、分配比 (内面フィルム中の量/内容液中の量) を求めたところ、充填後 20 日目まではほぼ直線的に増大したが、それ以降はほぼ一定値を示した。

(2) 分配比は官能基の種類によって最も大きな影響を受けた。同族体では炭素数の増加に伴い分配比は著しく増大することを示した。

(3) CPP はいずれの香氣成分についても HDPE より分配比が大きく、香氣成分の収着が著しい。

(4) PE ではテルペン系炭化水素類、テルペンアルコール類、エステル類、カルボニル化合物の間で分配比にかなりの差がみられるものの、フィルムの密度と各化合物の分配比との間に高い負の相関が認められ、PE の結晶化度が香氣成分の収着に大きく影響を与えていることが強く示唆された。

(5) LLDPE, EVA の 2 種類のフィルムでは、第 4 級炭素あるいは酢酸ビニルユニットを有していることから分配比とフィルムの密度との間には相関は認められなかった。

文 献

- 1) 下田満哉・二反田貴浩・門田直明・太田英明・末綱邦男・箴島 豊: 日食工誌, 31, 697 (1984).
- 2) GIANTURCO, M.A., BIGGERS, R.E. and RIDLING, B.H.: *J. Agric. Food Chem.*, 22, 758 (1974).
- 3) SHIMODA, M., IKEGAMI, T. and OSAJIMA, Y.: submitted paper to *J. Sci. Food Agric.*
- 4) 昭和 57 年 2 月 16 日 厚生省告示第 20 号.
- 5) 下田満哉・松井利郎・箴島 豊: 日食工誌, 投稿中.
- 6) 杉沢 博: 日食工誌, 24, 94 (1977).
- 7) KREITUSS, A.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 889 (1981).
- 8) BROWN, W.R., JENKINS, R.B. and PARK, G.S.: *J. Polym. Sci. Symposium* No. 41, 45 (1973).
- 9) NG, H.C., LEUNG, W.P. and CHOY, C.L.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 23, 973 (1985).
- 10) PETERLIN, A.: *J. Macromol. Sci. Phys.*, B 11, 57 (1975).
- 11) SPERATI, C.A., FRANTA, W.A. and

STARKWEATHER, H.W.: *J. Am. Chem. Soc.*,
75, 6127 (1953).

12) 高分子科学の基礎, 高分子学会編 (東京化学同人,
東京), p. 180 (1985).

(昭和61年3月11日受理)

新 刊 紹 介

Packaging
—Specification, Purchasing,
and Quality Control—

E. A. Leonard 著

本書は、1971年に発行された第1版を補足、拡充した三訂版であり、食品容器の近年における重要度の増大にかんがみ刊行されたものである。本書の内容は、容器別の仕様、コストの限界から、内容物の品質管理、さらには販売におけるコンピューター管理に及んでいる。内容項目は次のとおりである。

1. Functional and Marketing Criteria in Specifications
2. Manufacturing and Cost Criteria in Specifications
3. The Buyer-Supplier Relationship
4. Quality-Control Principles
5. Glass Package Specifications and Quality Control
6. Metal Container Specifications and Quality Control
7. Plastics Package Specifications and Quality Control
8. Paper, Board, and Flexible Package Specifications and Quality Control
9. Unitized Constructions for Distribution
10. Computerized Specifications

内容的には従来のガラス容器、金属缶容器から近年重要度を増してきたプラスチックと紙容器の品質管理に重点が置かれており、この種の成書は、他に類例がないだけに、実用書としても参考となる点が多い。

23×15 cm, 230 頁, 45 ドル,

Marcel Dekker, Inc. 270 Madison

Avenue, New York, N.Y. 10016, U.S.A.