ポリプロピレンフィルムへの香気成分の収着†

池上 徹*・下田満哉*・箴島 豊*

Sorption of Volatile Compounds by Polypropylene Film

Tohru IKEGAMI*, Mitsuya SHIMODA* and Yutaka OSAJIMA*

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

Several kinds of pouches (Polyethylene terephthalate (PET)/Aluminum foil (Al)/Polypropylene (PP)) were filled with a model flavour solution, containing 40 kinds of volatile compounds. The effect of film characteristics and structure of volatile compounds on the sorption was investigated in order to elucidate the sorption behaviour of volatile compounds into polypropylene liner. (1) The distribution ratios (content in film/solution) were greatly influenced by functional groups of the volatile compounds. The distribution ratios became increased as follows; alcohols < aldehydes < esters < terpene hydrocarbons. (2) In homologous series of esters and aldehydes, the plots of distribution ratios gave a straight-line plot on semi-log coordinates and the slope indicated that distribution ratios increased about threefold for each methylene group. However, for the compounds composed of 10 or more carbon atoms, the increments in distribution ratios were less or negative. (3) Comparing solubility and diffusion coefficients in PP with those in PE film, the solubility coefficient in PP was larger than that in PE by a factor of about 1.2, but diffusion coefficient in PP was a twentieth of that in PE. As a result, volatile compounds were much sorpted into PP film under sorption equilibrium, although the sorption proceeded slowly.

(Received Aug. 19, 1987)

プラスチックフィルムを軟包装容器の内面材として使用する際、ヒートシール性は極めて重要な機能であり、現在のところ最内層にはヒートシール性に富むポリオレフィン系のフィルムにその使用が限られている。著者らはこれまでに、軟包装容器の内面材として多用されているポリエチレンフィルムへの香気成分の収着はフィルムの密度（結晶化度）と密接な関係があること、即ち結晶領域とその周辺の境界領域には香気成分は侵入できないこと、化合物の官能基の種類や分子量によりその度合が大きく異なること等を明らかにした^{1)~3)}。

本報では、各種ポリプロピレンフィルムを内面材としたパウチに種々の揮発性化合物を含むモデル溶液を充填し、香気成分の収着に及ぼすフィルム特性並びに香気成

分の分子構造の影響についてポリエチレンフィルムと比較することにより詳細に検討した。

実 験 方 法

1. 実験材料

(1) 試料溶液

可溶化剤として H.L.B. 価 11 のシュガーエステル (S-1170, 三菱化成食品(株)) を 0.3% 含む水溶液に 40 種類の揮発性化合物を各 2 ppm 添加し、これを試料溶液とした。パウチへの充填は、85℃ で加熱殺菌した後、熱間充填することにより行なった。これを 20℃ 定温下 (R.H. 50%) で貯蔵した。

(2) 包装容器

† 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 (3) (前報, 文献 2))

* 九州大学農学部食糧化学工学科 (〒 812 福岡市東区箱崎 6-10-1)

ポリエチレンテレフタレート (PET)/アルミ箔 (Al)/未延伸ポリプロピレン (PP) からなる複合フィルムを製袋してパウチ (18 cm×10 cm, 300 ml 容) を作成した。なお、Table 1 に使用したポリプロピレンフィルムの特性を示した。ホモポリマーはプロピレンの単独重合体であり、ランダムコポリマーはプロピレンとエチレンの 2 種類のモノマーが不規則につながった共重合体、ブロックコポリマーは 2 種類のホモポリマーが交互に連結したような構造をもつ共重合体である。

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 前報²⁾と同様に行なった。

ii) 内面フィルムからの香気成分の回収 前報²⁾と同様に行なった。

(2) ガスクロマトグラフィー

前報²⁾と同様に行なった。

(3) 透過法による測定⁴⁾

当研究室で考案した透過度測定装置を用いて、内面材として使用した各種フィルム単体に対する安息香酸エチル (200 ppm, 0.3% シュガーエステル溶液) の溶解度係数 (分配係数) と拡散係数を測定した。なお、測定温度を 20℃ とした場合、PP-フィルムにおける拡散係数が著しく小さく、長時間 (一昼夜以上) を要したことか

ら、35℃ で測定を行なった。

結果及び考案

1. 香気成分の分子構造と収着との関係

試料溶液 300 ml を充填したパウチを 20℃ 定温下に放置し、各種香気成分の内面フィルムへの収着挙動を追跡した。Table 2 に試料溶液充填後 20 日間経過した時の各種香気成分の分配比 (内面フィルム中の量/内容液中の量) を示した。エチルエステル、酪酸エステル、安息香酸エステルでは炭素鎖が長くなるに従って分配比が増大した。エチルエステルと酪酸エステルの分配比を比較すると、同じ炭素数を有する化合物ではほぼ同じ値を示しており、エステル結合の両側に位置するアルキル基の影響による収着の違いはほとんど認められなかった。一方、エステルを構成する炭素数を 7 に統一して、化合物の構造と分配比との関係を見ると、エステル結合がその分子の末端に近いところに位置する化合物、即ち長い疎水基をもつ化合物の方が分配比はわずかながら大きくなっており、分子中のエステル結合の位置が収着に微妙に影響していることを示唆している。

脂肪族のアルデヒド類、アルコール類の分配比もまた炭素数の増加とともに増大しているが、いずれも炭素数 10 で最大となった。また、アルデヒド類の分配比はアルコール類と比べて 10 倍近くにもなっており、フィル

Table 1 Characteristics of polypropylene films

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
	Isotactic PP Homopolymer			P-E random Copolymer	P-E block Copolymer
Thickness (μm)	30	40	50	50	50
Density (g/cm ³)	0.891	0.892	0.888	0.895	0.887
Ethylene content (%)				3.8	4.9
Molecular weight					
Mn ^{a)}	26 600	27 600	29 400	36 200	35 900
Mw ^{b)}	242 100	248 600	247 300	268 000	268 700
Mw/Mn	9.10	9.01	8.41	7.40	7.48
Structure (/100 C) ^{c)}					
CH ₃	34.2	33.6	33.7	32.4	31.1
CH ₂	33.0	33.1	33.3	34.2	38.4
CH	32.7	33.3	33.0	33.4	30.5

a) : Number-average molecular weight

b) : Weight-average molecular weight

c) : The number of carbon atoms per 100 atoms in the chain

Table 2 Distribution ratios of volatile compounds in polypropylene layer of Al-laminated pouch

C.N*	No.3	No.4	No.5
6 Ethyl butyrate	0.06	0.06	0.06
7 Ethyl valerate	0.20	0.22	0.23
8 Ethyl caproate	0.62	0.65	0.71
9 Ethyl enanthate	2.10	2.08	2.43
10 Ethyl caprylate	4.89	5.13	5.69
11 Ethyl pelargonate	6.93	7.82	9.00
12 Ethyl caprate	5.10	6.86	7.00
6 Ethyl butyrate	0.06	0.06	0.06
7 Propyl butyrate	0.19	0.20	0.22
8 Butyl butyrate	0.65	0.66	0.73
9 Amyl butyrate	2.06	2.07	2.30
8 Methyl benzoate	0.16	0.18	0.19
9 Ethyl benzoate	0.43	0.53	0.53
10 Propyl benzoate	1.30	1.64	1.68
11 Butyl benzoate	3.38	4.43	4.44
12 Amyl benzoate	5.55	8.20	8.25
7 Amyl acetate	0.24	0.23	0.24
7 Butyl propionate	0.19	0.21	0.22
7 Propyl butyrate	0.19	0.20	0.22
7 Ethyl valerate	0.20	0.22	0.23
7 Methyl caproate	0.25	0.26	0.28
6 Hexanal	0.06	0.08	0.08
7 Heptanal	0.15	0.16	0.17
8 Octanal	0.46	0.51	0.55
9 Nonanal	1.07	1.22	1.31
10 Decanal	1.52	1.90	1.97
11 Undecanal	1.18	1.64	1.74
12 Dodecanal	0.62	0.92	0.98
7 Heptanol	0.02	0.02	0.02
8 Octanol	0.05	0.09	0.08
9 Nonanol	0.10	0.21	0.22
10 Decanol	0.16	0.31	0.34
11 Undecanol	0.13	0.24	0.25
10 α -Pinene	8.89	24.4	25.8
10 Myrcene	21.7	24.3	35.0
10 d-Limonene	21.8	23.3	28.2
10 p-Cymene	11.8	13.1	15.4
10 Linalool	0.03	0.06	0.06
10 α -Terpineol	0.02	0.04	0.03
10 Nerol	0.03	0.08	0.09

*The number of carbons

ムに収着されやすいことが明らかとなった。

テルペン系化合物のうち炭化水素類は PP-フィルムとの親和性が高いことから収着が著しかった。即ち、収着が最も少ない p-サイメンでもその分配比は 8.9 であり、内面フィルム中に約 90%、溶液中にはわずかに 10% しか残存していないことを示している。一方、テルペンアルコールでは分配比はいずれも 0.10 以下であり、溶液中に 90% 以上が残存し、フィルムへの収着はほとんど問題とならないと考えられる。

以上の結果は、ポリエチレン (PE) フィルムについて明らかにされた収着挙動³⁾ とほぼ同じ傾向であったことから、ポリオレフィン系のフィルムを内面材として用いる場合の一般的な問題点として考える必要がある。

Fig. 1 は香気成分の炭素数と分配比との関係を、ホモポリマーについて示したものである。炭素数 9 まではエチルエステル、アルデヒドいずれの同族列においても、炭素数と分配比の対数値との間には良好な直線関係が認められた。このことは、BUTTERY らによる揮発性化合物の水溶液からの揮発度が炭素数の増加に伴ない増加するという報告⁵⁾ とよく一致した。しかしながら、炭素数 10 以上では分配比に頭打ちの傾向が認められた。化合物と PP-フィルムとの親和性及び水溶液相からの揮発度を考慮すると、炭素数の増加に伴い分配比は増大していくと考えられるが、このように分配比に極大値が存在することは、香気成分のフィルムへの溶解の際の立体的障害によるものと考えられる。ちなみに、立体障害がないと考えられる界面活性剤のミセルへの揮発性成分の取り込み⁶⁾ について検討した結果、アルデヒドの炭素数に対するミセルと水相間の分配比の対数プロットは良好な直線を与えることを既に報告³⁾ している。フィルム厚と分配比との関係について見ると、フィルム厚が大きくなるほど分配比は大きくなっているが、各直線の傾きはそれぞれの同族列においてはほぼ一定 (エチルエステル; $n=0.51\sim0.53$, アルデヒド; $n=0.42\sim0.44$) であり、厚さには無関係であった。安息香酸エステル類、アルコール類についても全く同様の傾向が認められた。以上の結果は、ポリエチレンフィルムに関しても同様に認められた³⁾ ことから、ポリオレフィン系フィルムを内面材として用いた場合、同族列において炭素数が 2 個増えるごとに分配比は約 10 倍になることが明らかとなった。

次に、P-E ランダムコポリマー、P-E ブロックコポリマーと PP-ホモポリマーの比較を行った。Fig. 2 の炭素数と分配比と片対数プロットから明らかなように、3 種類のフィルムの分配比には大きな違いは認められな

かったが、揮発性成分の分子量が大きくなるにつれて、ホモポリマーに比べてコポリマーの分配比が大きくなる傾向が認められた。ランダムコポリマーとブロックコポリマーを比較すると、後者の方がわずかに分配比が大きかったが、この違いは両者の構造上の違いに起因するのか、エチレン含量の相違によるものなのかは本実験のみでは判断できず、更に検討が必要であると考えられた。

2. 試料溶液と内面フィルムの分配比の経時変化

フィルム厚 $40\mu\text{m}$ のホモポリマーを用いた時の、分配比の経時変化を Fig. 3 に示した。アルデヒド類の分配比は日数の経過とともに増加したが、分子量が小さい成分（炭素数 8 以下）では 10 日目から 30 日目までに分配比は約 1.2 倍増大したにすぎなかったが、分子量が大きい成分（炭素数 10 以上）では約 1.7 倍に達した。これは他の同族体（エチルエステル類、安息香酸エステル類）においても同様であった。これは分子サイズが大きいものほどフィルム中での拡散速度が小さいためにフィルム中に十分浸透するのに日数を要するためと推察された。しかしながら、炭素数 10 以上の化合物でも 30 日目以降は分配比はほぼ一定値となったことから、更に日

数が経過しても炭素数と分配比の対数値との間には實際上、直線関係は成立せず、分配比に頭打ちが存在するものと考えられる。

厚さ $50\mu\text{m}$ の PP-ホモポリマー、P-E ブロックコポリマー、PE-フィルムを用いた場合の安息香酸エチルの分配比の経時変化を Fig. 4 に示した。PP と PE では分配平衡に達するまでに明瞭な違いが認められた。即ち、PE では 10 日目にほぼ分配平衡に達したのに対して、PP ではより長い日数を要した。更にブロックコポリマーとホモポリマーを比較すると、後者の方が 30 日目における分配比の増加率が大きく、分配平衡に達するまでに長時間を要することが示唆された。そこで、透過法⁴⁾により安息香酸エチルのフィルム中における拡散係数及び分配係数を測定した。透過法により得られた結果とパウチについて求められた分配係数を Table 3 に示した。両分配係数を比較すると、ブロックコポリマーでは両者の値がよく一致したのに対して、PP 及び PE のホモポリマーではいずれも 15~20% ほどパウチ形態で測定した方が大きな値を与えた。PE、PP-ホモポリマー及び P-E ブロックコポリマーの分配比を比較する

Fig. 1 Distribution ratios of homologous series of ethyl alkanoates and alkanals in different polypropylene films at 20°C

○: No. 1 ($30\mu\text{m}$) ●: No. 2 ($40\mu\text{m}$) ●: No. 3 ($50\mu\text{m}$)

と、分配平衡に達した後は、P-E ブロックコポリマーが最も多量に安息香酸エチルを収着し、次に PP-ホモポリマー、PE の順に収着量が減少することが明らかとなった。なお、この傾向は他種香気成分においてもほぼ同じであった。一方、フィルム内における安息香酸エチルの拡散係数は PP-ホモポリマーに比べて PE の方が約 20 倍程大きく、分配平衡に達するまでに要する日数が PP に比べて短いことと一致した。

以上の結果から明らかなように、PP-フィルムと PE-フィルムでは香気成分の経時的な収着挙動が異なったことから、食品容器の内面フィルムの選択に当たっては、食品の流通期間との関連から香気成分の収着速度も重要な因子となるものと思われる。

食品の流通においては、香気成分の収着を最小限に抑える包装材を用いることが重要であることから、著者らは香気成分を収着し難いフィルムの開発と取り組み、一応の成果⁷⁾を得たので続いて報告を予定している。

要 約

40 種類の揮発性化合物を含む試料溶液をパウチ（ポリエチレンテレフタレート (PET)/アルミ箔 (Al)/未延伸ポリプロピレン (PP)）に充填し、各種香気成分の収着に及ぼすフィルム特性及び香気成分の分子構造の影響について検討した。

(1) 各化合物の分配比（内面フィルム中の量/内容液中の量）は官能基の種類により大きく影響をうけた。テルペン炭化水素類が最大であり、次いでエステル類、アルデヒド類の順となり、アルコール類は最もフィルムに収着されにくいことが明らかとなった。

(2) 各同族列（エステル類、アルデヒド類）では、炭素数と分配比の対数値との間に良好な直線関係が存在し、香気成分の炭素数が 2 個増えるごとに分配比は約 10 倍になった。しかしながら、炭素数 10 以上では直線関係は認められず、このことはフィルムへの香気成分の溶解の際の立体的障害によるものと考えられた。

(3) PP と PE について溶解度係数と拡散係数を比

Fig. 2 Distribution ratios of homologous series of ethyl alkanoates and alkanals in different polypropylene films at 20°C

○: No. 3 (Homopolymer, 50 μ m) ●: No. 4 (random Copolymer, 50 μ m) ●: No. 5 (block Copolymer, 50 μ m)

Table 3 Permiation, diffusion and solubility coefficients of ethyl benzoate in polyolefin film at 35°C

	No. 3	No. 5	PE
$P \times 10^8$ [$\mu\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{ppm}$]	2.25	10.4	38.8
$D \times 10^{10}$ [cm^2/sec]	3.49	10.6	67.3
$S \times 10^{-1}$ [$\mu\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{ppm}$]	6.45	9.81	5.77
$S' \times 10^{-1}$ [—]	7.67	9.33	6.77

 P : Permiation coefficient D : Diffusion coefficient S : Solubility coefficient S' : Calculated distribution coefficient from distribution

Concentration : 200 ppm

Fig. 3 Distribution ratios of homologous series of alkanals in polypropylene film (40 μm) during storage at 20°C

● : 10 days △ : 20 days ▲ : 30 days

□ : 50 days ○ : 75 days

較すると、PPの方が溶解度係数が大きく、平衡に達した後にはフィルムへの収着量が大きかった。一方、拡散係数はPEの約20分の1であり、香氣成分の収着はPEに比べてゆっくりと進行する。

本研究の実施にあたり、プラスチックフィルムを御提供いただきました東洋製罐グループ総合研究所の皆様に

Fig. 4 Changes in distribution ratios of ethyl benzoate in different polyolefin sealants during storage at 20°C

○ : No. 3 (Homopolymer, 50 μm) ● : No. 4 (Copolymer, 50 μm) ● : PE (50 μm)

深謝いたします。

文 献

- 1) 下田満哉・二反田貴浩・門田直明・太田英明・末綱邦男・筏島 豊 : 日食工誌, 31, 697 (1984).
- 2) 池上 徹・下田満哉・小山正泰・筏島 豊 : 日食工誌, 34, 267 (1987).
- 3) SHIMODA, M., IKEGAMI, T. and OSAJIMA, Y. : *J. Sci. Food Agric.*, 42, 157 (1987).
- 4) 下田満哉・松井利郎・筏島 豊 : 日本食品工業学会西日本支部第5回大会講演要旨集, p. 3, 福岡 (1986).

-
- 5) BUTTERY, R.G., LING, L.C. and GUADAGNI, D.G.: *J. Agric. Food Chem.*, **17**, 385 (1969).
- 6) HAYASE, K. and HAYANO, S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 83 (1977).
- 7) 松井利郎・大関一男・今倉博樹・下田満哉・篠島豊：日本農芸化学会昭和 63 年度大会講演要旨集, p. 390, 名古屋 (1988).
(昭和 62 年 8 月 19 日受理)
-