赤外線吸収スペクトル分析法による食品包装資材の鑑別について

(昭和 46 年 7 月 12 日受理)

森 山 繁 隆* 石 原 利 克*

Identification of Packaging Material of Foods by Infrared Spectroscopy

Shigetaka MORIYAMA and Toshikatsu ISHIHARA

(Nagoya City Health Research Institute: Hagiyamacho 1-chome, Mizuhoku, Nagoya)

In recent years plastic films have become widely used for food packaging. Further, there are many cases where different types of plastic are laminated or plastic are coated or laminated on paper or metal foil.

Among these, there are few cases that toxic additives may be present. Hence, there is a need to discriminate the types of packaging material in order to assure the safety of foods. However, with the existing transmission of IR, the absorption band might become complicated by the lamination or, in case of laminated paper or metallic foil, determination becomes impossible. Hence, a discrimination of packaging material by Attenuated Total Reflex (ATR) spectrum method was performed.

By measuring the transmission and the outer and inner sides of IR it is possible to determine the types of plastic laminated. This method was especially effective in the identification of paper or metallic foil laminated with plastic.

From the results of measurements made on about 100 packaging material of foods it was found that polyethylene was used most in contact with food, followed by polypropylene. There were no cases where polyester or polyamide was used in direct contact with foods.

(Received July 12, 1971)

緒 言

食品の包装資材には従来から使用されている紙、セロハン、金属およびガラスがあるが、最近発展してきたプラスチックならびに紙および金属箔にこれらプラスチックをラミネートした包装資材が非常に広範囲に利用されている。これらの中には可塑剤、安定剤、酸化防止剤などに毒性の懸念のあるものがある。しかしながら行政的な対策としては昭和41年10月4日、厚生省告示第434号による合成樹脂製の器具および容器包装の試験法の改正、昭和45年12月10日、環乳第110、111号による牛乳・加工乳容器としてのポリエチレンの規制がなされている程度である。

一方塩ビ食品衛生協議会では内容食品の衛生的安全性を保持することを目的としたポジティブリスト¹⁾を作成して自主規制につとめている。

食品の安全性を確保するためには多種多様にある包装

資材の種類を鑑別する必要がある。プラスチック単体の場合は燃焼試験などの方法^{2), 3)}によって判明することもあり、赤外線吸収スペクトルによる方法も数多く報告がある。しかし異種のプラスチックをコートあるいはラミネートしたものでは、燃焼による方法では識別することが困難な場合がある。そこで赤外線吸収スペクトル分析法⁴⁾、とくに赤外全反射吸収 (attenuated total reflection: 以下 ATR と略記) スペクトル分析法によって、各種食品の包装資材の鑑別をおこなった結果について報告する。

実験方法

機器: 日本分光 IR-G 型回折格子赤外分光光度計

日本分光 ATR-4 型 多重反射装置 ATR 用
プリズム………KRS-5

(TiBr と TlI の混晶)

方法: 食品の包装資材を水洗乾燥して、アセトンに浸ませた脱脂綿でよく拭いた後、透過光による吸収の測定

* 名古屋市衛生研究所: 名古屋市瑞穂区萩山町 1-11

Fig. 1. Spectra of polyethylene

Fig. 3. Spectra of polypropylene

Fig. 2. Spectra of polyethylene/cellophane

Fig. 4. Spectra of polypropylene/cellophane

Fig. 5. Spectra of polyvinyl chloride

Fig. 7. Spectra of cellophane

Fig. 6. Spectra of polyvinylidene chloride

Fig. 8. Spectra of cellophane coated by nitrocellulose in outer sides

Fig. 9. Spectra of polyethylene/polyester

Fig. 10. Spectra of polyethylene/polyamide

Fig. 11. Spectra of polyethylene/metallic foil/cellophane

Fig. 12. Spectra of polypropylene/metallic foil/cellophane

Fig. 13. Spectra of polyvinylidene chloride/metallic foil/paper/cellophane

が可能なものは透過および内面、外面を ATR により測定した。

紙または金属箔にプラスチックをラミネートしたものは ATR によってその吸収を測定した。

実験結果

赤外吸収スペクトルの吸収帯の帰属は中西⁵⁾, Nakamoto⁶⁾ および伊保内^{7)~18)} によっておこなった。

1. ポリエチレン (PE)

Fig. 1

- 2,850 cm⁻¹ -CH₂-伸縮振動
- 1,470, 1,460 cm⁻¹ -CH₂-変角振動
- 720 cm⁻¹ -CH₂-横ゆれ振動

以上のほかに著明な吸収がない。他のプラスチックとラミネートしたもの、あるいは他のプラスチックをコートしたものでは透過による吸収帯が複雑になって明瞭を欠く場合でも ATR によれば、明らかに上記の波数に吸収帯が見られるから、明らかに判定できる (Fig. 2)。ただし ATR では吸収帯がわずかながら低波数側に移動する。

2. ポリプロピレン (PP)

Fig. 3

- 2,960 cm⁻¹ -CH₂-伸縮振動
- 1,450, 1,375 cm⁻¹ -CH₂-変角振動
- 1,350 cm⁻¹ -CH 変角振動
- 1,160, 840, 810 cm⁻¹ -C(CH₃)₂-骨格振動

ATR の場合は 1,450 cm⁻¹ と 1,375 cm⁻¹ の吸収帯のみが明瞭に見られる。Fig. 4 はポリプロピレン/セロハンの吸収である。

3. ポリ塩化ビニル (PVC)

Fig. 5

- 2,950~2,900 cm⁻¹ -CH₂-伸縮振動

- 1,420, 1,250 cm⁻¹ -CH₂-変角振動

- 960 cm⁻¹ C-C 伸縮振動

- 695, 635, 610 cm⁻¹ C-Cl 伸縮振動

ATR においても同波数に吸収帯が見られる。なおポリ塩化ビニルの粉末では 1,740~1,700 cm⁻¹ の吸収帯はないが、フィルムとしたもの、あるいは他のプラスチックにコートしたものでは、この波数に透過、ATR ともかなり強い吸収がある。この吸収帯は C=O に基因するものであるから可塑剤によるものである。

4. ポリ塩化ビニリデン (PVDC)

Fig. 6

- 2,950~2,900 cm⁻¹ -CH₂-伸縮振動
- 1,455~1,400 cm⁻¹ -CH₂-変角振動
- 1,130, 1,050 cm⁻¹ C-C 伸縮振動
- 754, 650, 600, 520 cm⁻¹ C-Cl₂ 伸縮振動

ATR の場合にはこれらのうち 1,455 cm⁻¹ と 650 cm⁻¹ の吸収が不明瞭になるが、その他の吸収帯は明瞭である。なお 1,720 cm⁻¹ の吸収は PVC と同様に PVDC 本来のものではなく、可塑剤によるものである。

5. セロハン (C)

Fig. 7

- 3,400~3,300 cm⁻¹ -OH 伸縮振動
- 1,360 cm⁻¹ -CH 変角振動
- 1,160~990 cm⁻¹ C-O-C 伸縮振動

このように非常に特徴のあるスペクトルが得られる。このセロハンに硝化綿 (CN) をコートしたものの透過スペクトルは Fig. 8 のようにセロハンの吸収帯のほかに 1,275 cm⁻¹ にニトロ基の対称伸縮による吸収帯が現われる。ATR では 1,275 cm⁻¹ のニトロ基による吸収が明瞭であるから、セロハンであるか、硝化綿によって防湿処理をしたものであるかは明らかに判定できる。

6. ポリエチレン/ポリエステル (PE/AL)

Fig. 9 は内面ポリエチレンの場合で、前記のように ATR によってポリエチレンは明瞭である。

ポリエステルは

- 1,720 cm^{-1} C=O 伸縮振動
- 1,570 cm^{-1} ベンゼン核内 C-C 伸縮振動
- 1,250, 1,100 cm^{-1} C-O 伸縮振動
- 1,010 cm^{-1} ベンゼン核面内変角振動
- 720 cm^{-1} ベンゼン核面外変角振動

これらの吸収は ATR においても明瞭であるから、PE/AL の判定は容易である。

7. ポリエチレン/ナイロン (PE/PA)

Fig. 10 のように ATR によって内面のポリエチレンは明らかであり、外側のナイロンは

- 3,280 cm^{-1} -NH 伸縮振動
- 1,650 cm^{-1} アミド I (C=O 伸縮)
- 1,550 cm^{-1} アミド II (-NH 変角)
- 1,260 cm^{-1} アミド III (C-N 伸縮-NH 変角)

混合)

1,200 cm^{-1} C-N 伸縮振動

960, 920 cm^{-1} -CO-NH 面内振動

の吸収帯があり、ATR によって判定は容易である。

8. 紙・金属箔にラミネートしたプラスチック

紙、金属箔または紙と金属箔両者にヒートシール性、耐油性、耐水性、防湿性、ガス遮断性を与えたり、光沢または印刷適性をよくする目的で各種のプラスチックがラミネートされる。これらは透過法によっては測定できないから、ATR によったがその主なものを Fig. 11~13 に示した。そのほかは Fig. 1~7 の実験のとおりであって比較的容易に判定できる。ただし包装資材によってはラミネートの厚みが非常に薄くて ATR による吸収に明瞭を欠くものがあるが、判定が不可能なことはほとんどない。

9. 市販食品の包装例

収去検査および依頼検査を実施した食品のうち包装されたもの約 100 点の包装資材について、調査した結果は

Table 1. Packaging Material of Foods

	Number of identification	Ratio %		Number of identificatin	Ratio %
Total	106				
PE	6	5.7	PE/PP	1	0.9
PP	12	11.3	PP/AL	1	0.9
C*	8	7.5	PE/P/PP	1	0.9
PVC	2	1.9	PE/F/C*	9	8.5
PVDC	2	1.9	PE/F/P/C*	3	2.8
PE/C*	18	17.0	PE/P/F/C*	15	14.2
PP/C*	15	14.2	PE/F/AL	6	5.7
PE/AL	4	3.8	PP/F/C	1	0.9
PE/PA	1	0.9	PVDC/F/P/C	1	0.9

C*....include cellophane coated with PVC, PVDC or CN PE....polyethylene

PP....polypropylene C....cellophane PVC....polyvinyl chloride

PVDC....polyvinylidene chloride AL....polyester PA....polyamide

F....metallic foil P....paper

Table 1 のとおりである。

考 察

食品衛生面から包装資材を考える場合、内容食品の腐敗、変敗、食品成分の変化あるいは品質の低下を防ぐものでなくてはならないが、また同時に包装資材から有毒、有害な物質が食品に移行してはならない。そのような意味で従来から多くの研究報告があり、PVC 容器からの可塑剤、単量体の溶出^{14), 15)} あるいはセロハンの耐油性¹⁶⁾、溶媒による溶出量の測定¹⁷⁾などである。また PA 中には少量の単量体が存在して生物体に有害な作用を及ぼす¹⁸⁾といわれている。

PE, PP などの厚生省告示第 434 号の試験法による蒸発残留物は食品包装技術便覧¹⁹⁾に示されているように、低分子化合物や配合剤が 40 ppm 程度溶出するともいわれる。

本研究において食品に直接触れる面に使用されているのは PE がもっとも多く、PP がこれにつぎ、ついでセロハン、PVDC であって、野菜の熱収縮包装または店頭におけるプラスチック包装に PVC を使用したものがあつた。

これらのうちセロハン、PP が食品に接触するもののはほとんどはビスケット、あられ、ピーナッツなど乾燥食

品であるが、セロハンは水蒸気透過率が大いので、単独で用いられるより CN, PVC, PVDC で防湿処理した、いわゆる防湿セロハンが多く使用される。これに反して PP は水蒸気透過率が小さいので、あられ、浅草のりあるいは水分の揮散をきらうカステラ、パンなどに用いられている。PE/C は即席ラーメン、粉末清涼飲料などに用いられ、PE に紙、金属箔をラミネートしたものは即席カレー、即席シチューなど水分含量、脂肪含量の多いものおよびあられ、飴菓子、ふりかけなど湿気をきらうものなど広い用途をもっている。これらのうち脂肪含量の多いものには PE の低分子化合物および添加剤の溶出のないものでなければならない。

PVDC は水分の揮散、表面の変色、硬化防止に都合がよいので魚肉ねり製品、チーズなどのアルミ環結紮をした包装に用いられるほか、ポタージュスープの包装に紙および金属箔とラミネートして使用されている。

以上のように透過法と ATR 法の併用によって、包装、資材の鑑別が比較的容易にできる。

総 括

1. 透過および ATR による赤外吸収スペクトル測定によってプラスチックの単体、コートおよびラミネートしたフィルムの判別ができる。

2. 紙あるいは金属箔にプラスチックをラミネートしたものは ATR によって判定可能である。

3. 食品との接触面にはポリエチレンの使用がもっとも多く、これはポリエチレンがヒートシール性の良好なこと、防湿性の比較的良好なことによる。

しかし酸素透過率が大いため耐油性はよくないので、脂肪含量の多い食品には適当でなく、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデンの使用が望ましい。

4. ポリエステルおよびポリアミドの使用は少なく、両者ともにヒートシール性が劣るので、食品との接触面

にこれらを使用したものはなかった。

なお本報の要旨は日本食品衛生学会第22回学術講演会(昭和46年10月22日 高松市)において発表。

文 献

- 1) 加藤文夫: 食品衛生研究 21, 60 (1971).
- 2) 合成樹脂工業技術研究会編: “合成樹脂便覧” p. 486 (1966) 産業図書.
- 3) 厚生省編: “食品衛生関係法規集” p. 444-25 (1966) 第一法規出版.
- 4) 田畑米穂: 化学の領域 増刊 41, 55 (1960) 南江堂.
- 5) 中西香爾: 赤外線吸収スペクトル (1961) 南江堂.
- 6) K. Nakamoto: “Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds” p. 171 (1970) New York.
- 7) 伊保内賢: プラスチックス 21, (7) 116 (1970).
- 8) 伊保内賢: 同上. 21 (8), 117 (1970).
- 9) 伊保内賢: 同上. 21 (9), 113 (1970).
- 10) 伊保内賢: 同上. 21 (10), 142 (1970).
- 11) 伊保内賢: 同上. 21 (12), 106 (1970).
- 12) 伊保内賢: 同上. 22 (1), 142 (1971).
- 13) 伊保内賢: 同上. 22 (2), 109 (1971).
- 14) 小松美博, 並木恒久, 森 文雄: 食衛誌. 11, 17 (1970).
- 15) 沖 慶雄: 有機合成化学協会誌 26, 688 (1968).
- 16) 小西彦市: 食品の科学 6 (5), 24 (1964).
- 17) 岡田太郎: ジャパンフードサイエンス 5 (11), 40.
- 18) 日色和夫: プラスチックス 22 (5), 136 (1971).
- 19) 日本包装技術協会編: “食品包装技術便覧” p. 812 (1969) 日本生産性本部. (1966).