ポリ塩化ビニリデンフィルムの酸素透過性におよぼす 加熱処理の影響

茂 木 幸 夫

(1978 年 8 月 18 日受理)

Influence of Heating on the Oxygen Gas Permeability of Polyvinylidene Chloride Film

Sachio MOTEGI*

Studies have been done to investigate how the heating conditions affect the change of the oxygen gas permeability of polyvinylidene chloride (PVDC) film.

PVDC film was placed in contact with several kinds of food-simulating substances, such as fish meat paste, olive oil, lard, distilled water, and *n*-heptane, and heated under various conditions.

A lowering in the oxygen gas permeability and new absorptions at $1700\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ and $1050\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ in the infrared spectrum of PVDC film were observed after the film was put in contact with some food-simulating substance on one side and heated. It was found that the lowering of the oxygen gas permeability of the PVDC film was caused by the migration of an additive in the film into the food-simulating substance.

It was noted that the degree of the migration was high in PVDC film containing large amounts of additive. A high degree of migration was noted also in the case of high temperature heating.

The oxygen gas permeability of the PVDC film which was put in contact with fish meat paste and heated at 120°C for 20 minutes was higher than that of an unheated film. Nevertheless, the additive residual in the film decreased. It seems that some ingredients in the food had penetrated into the film during the heating at high temperature and acted as a plasticizer.

高分子フィルムの気体透過性におよぼす要因については数多くの報告があり、総説としてもまとめられている¹⁾。しかしポリ塩化ビニリデン (PVDC) フィルムの気体透過性におよぼす加熱処理の影響についての報告は見当たらない。そこで今回、PVDC フィルムにいくつかの食品類似物を接触させ、加熱した場合の酸素透過係数の変化を追求した。

実験方法

包装材 3~8% の多塩基性脂肪酸誘導体を添加剤とする透明のロール状の PVDC フィルムを特に製造し供試した。

食品類似物 次のものを使用した。

- (1) 魚肉ソーセージ用すり身: 既報²⁾において使用したものと同一組成のもの。
- (2) オリーブ油: 局方。びん入り。
- (3) ラード: 油蠟薬品(株)製。びん入り。

- (4) 水: 蒸留水。

- (5) *n*-ヘプタン: 試薬特級。

装置 次のものを使用した。

- (1) 移行試験用装置: ポリオレフィン等衛生協議会制定の片面溶出試験に用いる金属製の溶出試験用装置。³⁾

- (2) 加圧加熱殺菌器: 細菌培地滅菌用オートクレーブ。

- (3) 酸素透過率測定器: Modern Controls Inc. 社製 Oxygen permeability tester, Mocon OX-Tran 100 型。

- (4) 赤外分光光度計: 日本分光工業(株)製、回折格子赤外分光光度計, IRA-2 型。

実験操作 (1) 移行試験用試料の調製: 魚肉ソーセージ用すり身を使用する場合には、2通りの方法で行なった。第1の方法は、通常の魚肉ソーセージを製造する方法と同じである。まず包装材を折幅 8 cm、長さ 30 cm のチューブに加工し、一端をアルミニウムワイヤーで結

* 旭ダウ株式会社製品安全部 (Asahi-Dow Ltd., 1-1-2, Yuraku-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan).

さつし、内容物が漏洩しないことを確認した。ついでこれにすり身を約 400 g 充てん、結さつ密封し、加圧加熱殺菌器を用いて 120°C で 20 分間加熱した。第 2 の方法は、直径が 11.3 cm 以上の円形となるように切断した包装材を移行試験用装置にセットする方法である。この場合は 200 g の原料すり身を包装材の片面に接触させ密閉し、以下、第 1 の方法と同様に加熱処理を行なった。その他の食品類似物を使用する場合は、魚肉ソーセージすり身を使用する場合に用いた第 2 の方法に準拠した。ただし、*n*-ヘプタンを使用する場合の加熱は恒温水槽を用い、90°C、75°C、60°C のいずれかの温度で 30 分間とした。

(2) 包装材からの総溶出量の測定：食品類似物として水ならびに *n*-ヘプタンを使用する場合は、既報の方法⁴⁾にしたがつて、蒸発残留物の形で総溶出量を算出した。

(3) 包装材中の添加剤の定量：既報の方法⁴⁾にしたがつて実施した。

(4) 食品類似物中の添加剤の定量：既報の方法⁴⁾にしたがつて実施した。

(5) 包装材の酸素透過率の測定：等圧法⁹⁾にしたがつて測定した。すなわち、加熱前の包装材はそのまま、加熱後の包装材は、まず表面をエチルエーテルをしみ込ませた脱脂綿にて軽く拭い食品類似物を除去した後、流水にて軽く洗い、水分をろ紙にて吸い取り乾燥してから供試した。まず包装材を直径が 11 cm 以上の円形に切断

し、酸素透過率測定器にセットした。ついで、一定温度における酸素透過量 Q を測定し、この Q と包装材の厚みより酸素透過係数を算定し、 $cc(STP)cm/cm^2 \cdot s \cdot cmHg$ の単位で表示した。

(6) 包装材の赤外吸収スペクトルの測定：酸素透過率の測定に供した包装材の一部を使用し、赤外分光光度計により透過光による吸収を測定した。

実験結果ならびに考察

添加剤濃度の異なる包装材の片面にオリーブ油を接触させ加熱した場合の酸素透過係数の変化 Fig. 1 には添加剤濃度が 3, 5, 6, または 8% で、厚さ 40 μm の PVDC フィルムの片面にオリーブ油を接触させ、60°C あるいは 90°C で 30 分間加熱した後の酸素透過係数 P ならびに添加剤残存率を示す。いずれの包装材においても P および添加剤残存率は加熱前に比べ小さくなっている。また両者間には相関がみられる。これは加熱により包装材中の添加剤が減少したために、 P が小さくなったものと思われる*。なお添加剤の食品類似物中への移行は加熱温度が高いほど、また添加剤濃度の高い包装材ほど、その程度は大きかった。

片面を食品類似物と接触させ加熱した包装材における酸素透過係数の変化 Table 1 には片面だけを食品類似物に接触させた包装材の加熱前後の厚さ、 P 、添加剤残存率を示す。

Fig. 1. Changes in oxygen gas permeability (P : $cc \cdot cm^2/cm \cdot sec \cdot cmHg$ at 30°C) and additive contents in PVDC film which had been contacted with olive oil on one side and heated under various conditions.

* 包装材中の添加剤濃度と P の関係については別途報告する予定である。

Table 1. Changes in properties of PVDC film after having contacted with various food simulating substances on one side and heated under various conditions

Exp. No.	Food simulating substances	Heating condition		Properties of film			Total amounts of migrant from film (mg/cm ²)	Additive Residual in film (%)
		Temp. (°C)	Time (min)	Thickness (μm)	Q^{*1}	P^{*2}		
I	Control I			43	72	4.71	—	100
	Fish meat paste	120	20	44	63	4.12	—	91.8
	<i>n</i> -heptane	60	30	45	42	2.88	250	59.3
		75	30	44	33	2.21	165	33.9
		90	30	45	24	1.64	50	0
	Olive oil	120	20	45	16	1.09	—	58.2
	Lard	120	20	45	16	1.10	—	10.5
	Distilled water	120	20	50	61	4.66	11	96.1
II	Control II			40	41	2.4	—	100
	Fish meat paste	120	20	40	36	2.2	—	94.1
	<i>n</i> -heptane	60	30	40	25	1.5	180	55.6
		75	30	40	18	1.1	120	32.3
		90	30	40	13	0.8	80	0
	Olive oil	120	20	41	9	0.6	—	61.6

*1 Oxygen gas transmission rate; cc/cm² 24 h, atm at 30°C.

*2 Oxygen gas permeability; $\times 10^{-12}$ cc·cm/cm²·sec·cmHg at 30°C.

Fig. 2. Change in the infrared spectra of PVDC film which had been contacted with *n*-heptane on one side and heated under various conditions.

(—: control (unheated) : 60°C for 30 min. ----: 75°C for 30 min.)
 — · —: 90°C for 30 min.

n-ヘプタンを使用した場合には、加熱温度が高くなるにしたがつて PVDC フィルムの P は小さくなっている。同時に添加剤残存率もそれに比例して減少し、PVDC フィルム中の添加剤が *n*-ヘプタン中に移行したことが判る。この関係を赤外吸収スペクトルで示すと

Fig. 2 のようになり、多塩基性脂肪酸誘導体の特長を示す波数 1700~1760 cm⁻¹ および 1050~1300 cm⁻¹ の吸収⁴⁻⁷⁾が減少しており、PVDC フィルム中の添加剤が減少していることが判明した。

オリーブ油およびラードを使用した場合の包装材の挙

Fig. 3. Change in the infrared spectra of PVDC film which had been contacted with olive oil or distilled water on one side and heated at 120°C for 20 minutes.
(—: control,: distilled water, ----: olive oil)

Fig. 4. Change in the infrared spectra of PVDC film used for packaging fish sausage which had been heated at 120°C for 20 minutes.
(—: control (unheated), ----: heated).

動はまったく同じであつた。すなわち、加熱後の PVDC フィルムの P は小さくなつており、また添加剤残存率は 60% 前後であつた。Fig. 3 に示す赤外吸収スペクトルからも明らかなように、添加剤の存在を示す吸収が減少しており、添加剤が減少していることが判明した。

水を使用した場合には、加熱後の PVDC フィルム中

の添加剤残存率は 96% であつた。 P および赤外吸収スペクトル (Fig. 3) は加熱前とほとんど変化がなかつた。この場合には包装材からの添加剤の溶出はなかつたものと考える。

すり身を使用した場合には、加熱後の PVDC フィルムの P は小さくなつていたし、添加剤残存率も減少し

ていることが判明した。

通常の方法で調製した魚肉ソーセージの包装材における酸素透過係数の変化 加熱前の包装材の P は 5.77×10^{-12} であったのに対し加熱後のそれは 9.38×10^{-12} に増加した。また厚みは加熱前が $43 \mu\text{m}$ であったのに対し、加熱後には $48.7 \mu\text{m}$ となり膨潤しているように見受けられた。赤外吸収スペクトルは Fig. 4 に示すように加熱前後においてほとんど変化がなかった。しかし、この魚肉ソーセージの包装材中の残存添加剤濃度は 83.5% であった、これ迄の実験結果にもとづけば、添加剤量が少なくなれば P は小さくなる筈である。それにもかかわらず P が大きくなったということは、包装材中の添加剤が食品中に移行する反面、PFAB⁸⁾, OSTROMOW⁹⁾, FIGGE¹⁰⁾ が指摘しているように魚肉ソーセージ中の水分や油脂などの特定成分が加熱加工中に PVDC フィルム中に浸透し、可塑剂的な作用をするため¹¹⁾ではないかと考える。この魚肉ソーセージでは包装材は片面が原料すり身に接し、他の面は水蒸気に接する状態で加熱された。したがって包装材中の添加物の移動の系としては水蒸気中への揮発と食品中への溶出の2つが考えられる。その結果、包装材の外と内との圧力差の関係で、まず包装材中の添加剤が移動し、その後、食品中の特定成分が包装材中に浸透するのではないかと考える。これに対し、移行試験用装置を使用して加熱した場合は、包装材の片面は原料すり身に接しているが、他の面は装置に接しているので添加剤は食品中に溶出するだけで、食品中の特定成分の包装材中への浸透はおこらないものと考ええる。なお使用した添加剤の赤外吸収スペクトルの吸収は、油脂のそれと類似しているため、両者の識別は困難であった。

要 約

(1) PVDC フィルムに、食品類似物として、魚肉ソーセージ用すり身、オリーブ油、ラード、水または n -ヘプタンを接触させ、高温で加熱した場合の酸素透過係数の変化を追求した。

(2) 食品類似物を片面だけに接触させ加熱した場合、PVDC フィルムの酸素透過係数は小さくなった。また

赤外吸収スペクトルにおいては、特定波数における吸収が減少した。これは包装材中の添加剤が食品類似物中に移行したことに起因するものと判断した。

(3) 添加剤の食品類似物中への移行の程度は、加熱温度が高いほど、また添加剤濃度の高い包装材ほど大きかった。

(4) 通常の製造方法にもとずき、すり身を充てんし、加圧加熱した魚肉ソーセージの包装材では酸素透過係数が増加した。この場合、包装材中の添加剤濃度は減少していた。

(5) 上記の現象は、魚肉ソーセージ中の特定成分が包装材中に浸透し、可塑剂的な作用をするためであろうと推察した。

本研究遂行に際し有益なる御助言をいただいた工業技術院製品科学研究所基礎性能部包装材料科神谷義紀主任研究官ならびに内藤泰俊主任研究官に感謝いたします。

文 献

- 1) 岸本 昭: 高分子と水分 (高分子学会編), 第1版, 幸書房, 東京, 1972, pp. 83-98.
- 2) 茂木幸夫: 日水誌 **44**, 1047-1051 (1978).
- 3) ポリオレフィン等衛生協議会編: オレフィンおよびスチレン系合成樹脂製食品容器包装等に関する自主規制基準, 第1版, 東京, 1974, pp. 108-115.
- 4) 茂木幸夫・上田和男・田中博美・大田 実・山本清史: 日水誌, **44**, 789-796 (1978).
- 5) 仲川 勤: 高分子と水分 (高分子学会編), 第1版, 幸書房, 東京, 1972, pp. 288-317.
- 6) W. MEISE und H. OSTROMOW: *Kunststoffe* **54**, 213-216 (1964).
- 7) 小椋二郎・川和田七郎: 塩化ビニールとポリマー **9**(2), 18-26 (1969).
- 8) W. PFAB: *Deut. Lebensm.-Rundschau.* **68**, 350-354 (1972).
- 9) H. OSTROMOW und A. CANJI: *Deut. Lebensm.-Rundschau.* **69**, 189-192 (1973).
- 10) K. FIGGE: *Food Cosmetic Toxcol.* **11**, 964-974 (1973).
- 11) W.B. KUNZ and R.T.K. CORNWELL: *Tappi* **45**, 583-588 (1962).