

プラスチックフィルムへの香気成分の収着動態とその抑制に関する研究

松井, 利郎
Graduate School of Agriculture, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3054199>

出版情報 : 九州大学, 1990, 農学博士, 課程博士
バージョン :
権利関係 :

プラスチックフィルムへの
香気成分の収着動態と
その抑制に関する研究

松 井 利 郎

1991

①

プラスチックフィルムへの
香気成分の収着動態と
その抑制に関する研究

松井利郎

1 9 9 1

目 次

第 1 章	緒 論	1
第 2 章	プラスチック包材に対する香気成分 収着関連因子測定法の確立	7
第 1 節	緒 言	7
第 2 節	気相及び水溶液系における収着関連 因子の測定原理と方法	9
第 3 節	収着関連因子の算出	14
第 4 節	小 括	17
第 3 章	各種ポリエチレンフィルムへの香気 成分の収着動態	19
第 1 節	緒 言	19
第 2 節	実験方法	21
第 1 項	装 置	21
第 2 項	収着関連因子の測定	21
第 3 項	実験材料	22
第 4 項	供試フィルムのキャラクター ゼーション	23
第 5 項	収着に関する熱力学的諸量の算出	25
第 6 項	香気成分の分子体積及びフィルム 中での占有体積の算出	25
第 3 節	実験結果及び考察	29

第 1 項	気相及び水溶液系での香氣成分 の収着	29
第 2 項	フィルムの密度と収着との関係	42
第 3 項	収着挙動の熱力学的解析	52
第 4 節	小括	55
第 4 章	香氣成分の収着に及ぼす外的因子の 影響と収着抑制因子の検索	59
第 1 節	緒言	59
第 2 節	実験方法	60
第 1 項	装置	60
第 2 項	収着関連因子の測定	60
第 3 項	実験材料	60
第 4 項	香氣成分の揮発度測定	62
第 5 項	臨界ミセル濃度 (CMC) の測定	64
第 3 節	実験結果及び考察	64
第 1 項	収着に及ぼす外的因子の影響	64
第 2 項	収着に及ぼす各種界面活性剤 の影響	69
第 3 項	収着に及ぼすシクロデキストリン の添加効果	85
第 4 節	小括	90
第 5 章	保香性に優れた内面材フィルムの開発 (1) - エチレン・酢酸ビニル共重合 (EVA) フィルムに対する電子線照射 -	93

第 1 節	緒言	93
第 2 節	実験方法	94
第 1 項	装置	94
第 2 項	収着関連因子及び相対収着量の測定	95
第 3 項	実験材料	96
第 4 項	電子線照射	98
第 5 項	照射フィルムのカラクターゼーション	98
第 3 節	実験結果及び考察	102
第 1 項	照射フィルムへの香気成分の収着挙動	102
第 2 項	照射フィルムの物性の変化	125
第 3 項	照射フィルムの架橋構造の解析	142
第 4 節	小括	155
第 6 章	保香性に優れた内面材フィルムの開発 (Ⅱ) - 低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム に対する電子線照射と収着抑制効果発現 機構の解明 -	159
第 1 節	緒言	159
第 2 節	実験方法	160
第 1 項	装置	160
第 2 項	収着関連因子の測定	160
第 3 項	実験材料	161
第 4 項	電子線照射	162

第 5 項	照射フィルムのカラクター ゼーション	162
第 6 項	溶解度パラメーターの算出	163
第 3 節	実験結果及び考察	165
第 1 項	照射によるフィルムの物性変化	165
第 2 項	照射フィルムにおける収着抑制 効果の発現機作の解明	172
第 4 節	小括	199
第 7 章	保香性に優れた内面材フィルムの開発 (Ⅱ) - LDPEフィルムへの極性基導入 -	202
第 1 節	緒言	202
第 2 節	実験方法	203
第 1 項	装置	203
第 2 項	収着関連因子の測定	203
第 3 項	実験材料	204
第 4 項	内部練り込み法による極性基 の導入	204
第 5 項	帯電防止フィルムのカラクター ゼーション	204
第 3 節	実験結果及び考察	205
第 4 節	小括	214
第 8 章	総括	216
	後記	228
	参考文献	229

第 1 章 緒論

食品の包装は、貯蔵・輸送性の向上を可能にしてきただけでなく、食文化の発展にも多大な功績をもたらしてきた¹⁾。歴史的に見ると、草・獣皮等の古典的形態に端を発した食品の包装は、19世紀初頭の罐・瓶詰技法の発明により一大変革期を迎え²⁾、さらに20世紀半ば以降の石油化学工業の発展に伴う各種プラスチックの開発により、機能性・ファッション性・簡便性を備えた、全く新しいタイプの包装形態へと変遷してきた。特に、1950年代後半のZiegler-Natta触媒による低圧重合ポリオレフィンフィルム³⁾の製造を契機とした食品包装材料としてのプラスチックの参入は、1982年の清涼飲料水関連の一部法改正(1982年2月16日厚生省告示第20号)により包装材料としてさらに9種類のプラスチックフィルムが認可されて以来、加率的にそのシェアを伸ばしている。平成元年度の包装資材出荷統計⁴⁾によると全出荷量20,763.2千トンの中で、プラスチック包材は14.4%を占め、前年比8.3%と確実な伸びを示している。中でも、ポリオレフィンの占める割合が最も大きく、全体の約65%である。一方、食品保存・包装の旗手であった罐・瓶容器は、その卓越した機能—内容品の保護性、便宜性、ディスプレイ効果及び生産性—を有するにも拘らず、公害防止の名の下に種々の制約を受けている⁵⁾。このように食品の包装は、常に新素材の開発とその時代の社会的要求のもとに変化を遂げてきた。

現代は飽食の時代と言われて久しいが、第2次石油危機以降の国内消費の停滞は消費者の消費意識にも影響を与え、商品の個性化の潮流を生み出す結果となった。すなわち、消費者の価値観が「もの」の豊かさから「質」の豊かさへと変化し、食品に対する高品質・高級そして多様化の要求が一層強まってきた。このような消費者ニーズの変化に伴い、食品の高付加価値・差別化の手段としての食品包装の重要性は益々高まってきている。特に、多額の初期投資を必要とせず、なおかつ輸送性・ファッション性・簡便性に優れたフィルム包装分野の発展には目を見張るものがある。すなわち、登場初期は単層フィルムによる利便性・経済性の追求のみであったのが、近年は食品に対する消費者意識の変遷に伴う要求項目の多様化により、紙容器との複合化⁵⁾、スタンディングパウチ・レトルトパウチの開発⁶⁾など、包装材に対してさらなる技術的深化が求められるようになってきた。

一方、容器内面フィルムは食品と直接に、しかも長期間に渡って接触することから、その間に内容食品の品質に対して重大な影響を及ぼす⁷⁾。第一の問題として、酸素及び水蒸気の透過による油脂類の酸化並びに色素の変・退色がある^{8, 9)}。この問題に対しては、ハイガスバリアー性プラスチックフィルムを多層化したドライ押し・共押しラミネーション技法等により解決可能である¹⁰⁾。すなわち、エチレン・ビニルアルコール共重合(EVOH)フィルム、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)フィルム及びポリエステル・ポリアクリロニトリル共重合フィルムのシ

ーラント層へのラミネート化、及びセラミックあるいはアルミ蒸着フィルムの開発により、一応の解決を得ている¹¹⁾。第二の問題としては、フィルムからの異物・異臭物質の混入がある^{12)・13)}。樹脂重合時の未反応物、酸化防止剤、可塑剤、成形加工時の熱分解生成物等の食品への混入は、1973年のFDAによるポリ塩化ビニル(PVC)の使用禁止措置をはじめとして法的にも厳しく規制されている¹⁴⁾。第三の問題は、容器内面材フィルムへの内容食品中の香気成分の移行・溶け込み(収着)による香りの損失・変香、すなわち香気の劣化である^{15)~17)}。現在、飲料用軟包装容器の内面材としてポリオレフィン系フィルムが独占的に使用されているが、ヒートシール性に優れている反面、ガスバリアー性に劣り、なおかつ比較的分子量の有機物を収着し易いという欠点¹¹⁾を有している。よって、この問題は消費者の食品に対する高級化志向と相俟って国際的に注目されつつあるにも拘らず、使用可能フィルムの法的規制とも関連して複雑な問題を提起している。

一般に、食品の香りは少数の特定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数十から数百の香気成分が微妙な調和(一定の相対濃度及び揮発速度)を正常に保つ場合にのみ発現される^{18)・19)}。従って、内面フィルムへの香気成分の収着に選択性、すなわち成分間で収着割合が異なると、その調和が崩れ食品香気損失のみならず変質を惹き起こす²⁰⁾。しかしながら、この問題はフィルム構造との関連のもとに香気成分の収着挙

動を解明していく学際的領域であるため、食品分析学はもとより、高分子化学、高分子物性学の知見とそれに基づく研究技術が要求される。このため、香気成分の収着に関する研究例は極めて少ない。当研究室では、これまでに温州ミカンおよびモデル果汁を用いてポリオレフィン系フィルムに対する一連の基礎的貯蔵実験が行われてきた²¹⁻²³⁾。この結果、40℃、1週間貯蔵したとき、果汁中の主要香気成分であるテルペン炭化水素類のリモネンは95%がポリエチレン(PE)フィルムへ収着され、リナロール等の含酸素テルペン類はほとんど収着されなかった²¹⁾。このことは、内面フィルムへの香気成分の選択的収着により、オレンジジュース本来のフレッシュ感が損なわれ、大きな品質低下をもたらしていることを裏付けている。また、PEとポリプロピレン(PP)フィルムにおける収着挙動を検討したところ、収着平衡に達するまではPPの方が長時間を要するが、収着量はPEと比較して約1.7倍ほど多い²³⁾ことを明らかにし、内容食品との兼ね合いのもとにフィルムを選択する必要があることが示された。

消費者が包装食品を購入するとき、どの点を最も重視するかというアンケート調査²⁴⁾によると、「おいしいもの」、「本もの、自然なもの」が各々60.0%、54.0%と高率で支持されている。おいしさ、すなわち食品の色・味・香り・感触の中で香りは最も深く情緒と結びついており、今後食品の品質を担う第一因子としてその重要性は一層増すと予想される。さらに、ガット裁定を受けた

農産物自由化の一環として、1992年4月にはオレンジジュースの完全自由化が行われる²⁵⁾。これにより、年間7万ト(濃縮果汁ベース)の市場が数年後には20~30万トの規模になる²⁶⁾といわれている。従って、他の商品との差別化を目指し、競争力を高める意味で、より本物に近い(自然な)風味を有する食品の供給が最重要課題となることから、収着による香気の劣化、すなわち大きな品質低下問題に対しての早急な解決が鶴首されている。

本研究は、軟包装容器の内面材として使用されるポリオレフィン系フィルム—特にラミネート内面材として86%を占めるポリエチレン⁴⁾—に対する香气成分の収着動態を正確に把握し、収着を抑制し得るフィルムの開発に主眼を置くものである。まず著者は、①新たに考案した香气成分の透過度測定装置を用いて、収着に関する諸量(拡散・透過・溶解度係数)の定量的かつ簡易・迅速な測定を可能にする。②内容食品形態の相違(固体・液体)に伴う収着動態の変化を、フィルム構造と香气成分の分子特性の両面から捉え、収着実態を明確化する。③水溶液系において、香气成分の収着に及ぼす外的因子の影響を検討し、さらに界面活性剤のミセル特性に基づき香气成分の収着を抑制し得ることを明らかにする。次に、ヒートシール性に優れ、収着抑制効果の高い内面材フィルムの開発を目的として、④エチレン—酢酸ビニル共重合(EVA)フィルム及び低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムに対して低線量の電子線照射を行い、収着の実態を究明し、同時に収着抑制の機作を追求する。⑤LDPEフィ

フィルムへの極性基導入を目的として、界面活性剤練り込みを行い、極性基導入フィルムへの香気成分の収着動態を究明する。

これら一連の研究は、食品包装材に対する技術的深化をとおして、微量ながら食品選択の第一基準である香りを大切にした高品質食品の供給を可能とするものである。

第 2 章 プラスチック包材に対する香気成分収着関連 因子測定法の確立

第 1 節 緒言

食品に対する消費者の高級化志向が進むにつれ、包装容器に対してもその機能性の向上が一段と期待される状況に至っている。プラスチック容器の出現は時代の趨勢でありその普及には目を見張るものがあるが、罐・瓶類にはない特異的な性質、すなわち柔軟性(flexibility)を有するが故に気体や香気成分といった低分子量物質の収着や透過が顕著である²⁷⁾という特性を持ち合わせている。

言うまでもなく、プラスチックフィルムにおける酸素・水蒸気の透過は食品の品質に大きく影響を及ぼし、微量の酸素により食品成分の酸化を促進したり、僅かの水蒸気により吸湿変敗する危険性を孕んでいる²⁸⁾。従って、これら低分子物質の収着や透過性を定量的に把握することは、食品の品質の保持に大変重要な意義を持つこととなる。このため、今日まで高分子膜に対する低分子ガスの透過機構^{27, 29)}並びに透過度測定手法の研究³⁰⁾及び開発^{31, 32)}は数多くなされてきた。既に、気体透過性試験法についてはJIS・ISOにより公定化され、現在2種の測定方式、7種の測定方法が採用されている³¹⁾。すなわち、差圧法(ダウセル法、微圧法、ピラニゲージ法、ガスクロマトグラフ法)、等圧法(クーロメトリック法、

ガスクロマトグラフ法、赤外線法)である。

一方、プラスチックフィルムに対する香気成分の収着現象については、酸素の透過性ほど問題視されていなかった。しかしながら、食品品質の向上及び高級化に伴い食品選択の第一基準としての香りの重要性が高まるにつれ、香気成分の容器内面フィルムへの収着—フィルム内部への溶解・移行—による香気の減少及び香気バランスの崩壊、すなわち香気の劣化がクローズアップされてきた。このため、内面フィルム(特にポリオレフィン系フィルム)への香気成分の収着関連因子(収着、拡散、透過係数)についての定量的取り扱い、食品のシェルフライフの設定はもとより香気成分を収着し難い包装容器を開発する上でも非常に重要である。

プラスチックフィルムに対する香気成分の収着挙動を定量化しようとする試みは、1974年Blalesleyら³³⁾により初めて行われた。すなわち、チャンバー内に透過してきた香気成分を一定時間ごとに採取しガスクロマトグラフ分析を行っているが、かなりの時間を要するうえに、熱力学的な解析が困難であるという欠点を有する。一方、Pasternakら³⁴⁾が確立した方法は透過法であるため熱力学的な解析が可能であるが、検出器として熱伝導度検出器(TCD)を用いているため、キャリアーガスの流速の影響を大きく受けるうえに香気成分の収着現象の解明に不可欠な低蒸気圧下での測定が本検出器では感度的に不可能である。従って、香気成分の収着挙動解明に関しては、フィルムに収着した香気成分を直接抽出・分析する

パウチ法が開発・適用されている^{16, 22)}。しかしながら、本法も一検体当りの収着量測定に最低数週間もの日数を要するうえに、得られた結果は熱力学的解析に供し難いという欠点を持ち合わせている。

このような背景に鑑み、本章において香氣成分の内面フィルムへの収着挙動を正確かつ簡易・迅速に説明することを目的として、また実際食品と同様の条件下、すなわち低蒸気圧下でしかも固体・液体状態の食品に対しても広汎な適用が可能な測定法を新たに考案し、その実用性を検討した。

第 2 節 気相及び水溶液系における収着関連因子の測定原理と方法

1. 気相系

新たに考案した気相系における香氣成分の収着関連因子（溶解度・拡散・透過係数）測定装置を Fig. 2-1 に示した。ガラス製透過セルは正確に温度制御する必要があることから、ガスクロマトグラフ（島津 GC-8A）のオーブン内に配置し、フィルムをその透過セルで挟みクランプで固定した。なお、透過係数が $1 \times 10^4 \mu\text{g} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} / \text{mmHg}$ 以下のときはフィルム面積 3.8cm^2 、セル容量 3.0cm^3 のものを、透過係数がそれ以上のときは、各々 0.78cm^2 、 0.8cm^3 のセルを用いた。

測定はまず、上流側より一定蒸気圧の香氣成分を含むヘリウムガス流を直接水素炎イオン化検出器（FID₁）へ

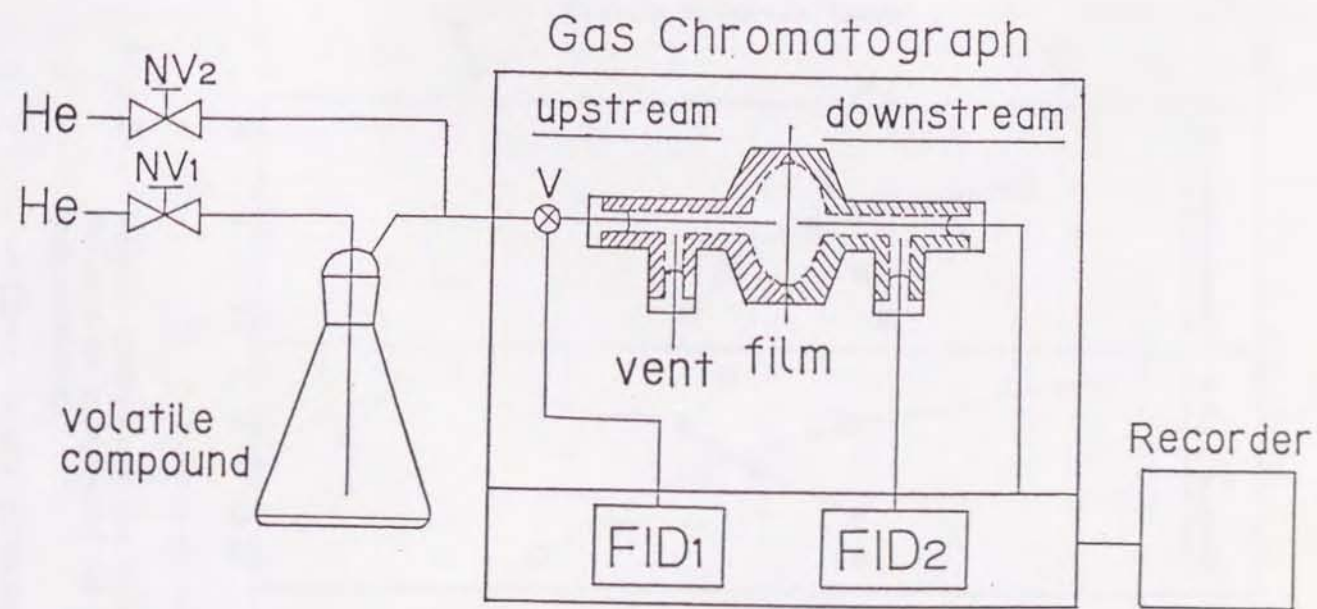


Fig.2-1 Schematic representation of the permeation apparatus for vapor phase
NV₁, NV₂: flow control valve,
V: three-way valve,
FID₁, FID₂: flame ionization detector.

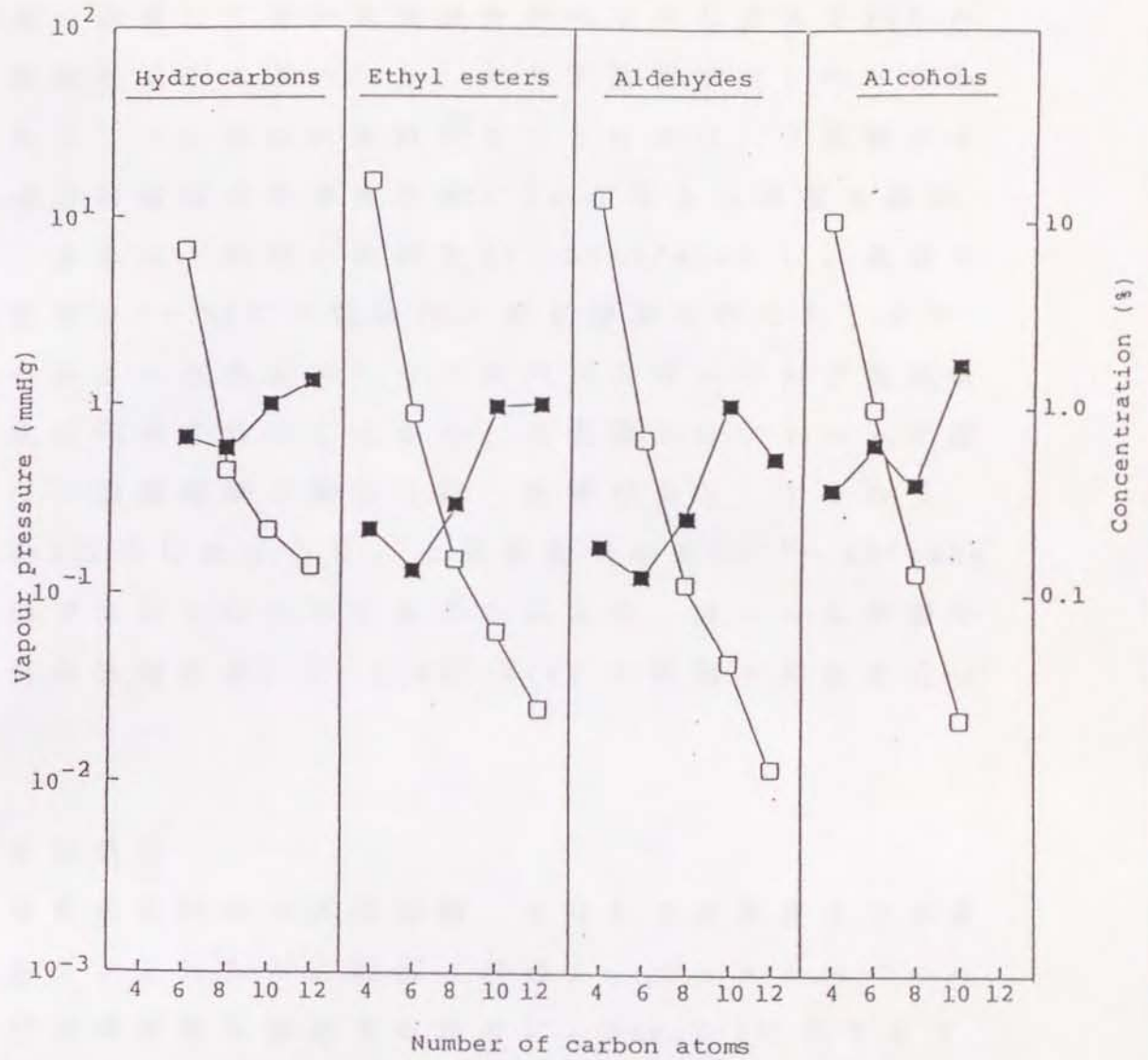


Fig.2-2 Vapor pressure in upstream and concentration of volatile compound on surface of film in each experiment.

—□—; vapor pressure,
 —■—; concentration of volatile compound.

導入し、その蒸気圧 (P_{i1}) をモニターした。次に、バルブ (V) を回転させることによりそのヘリウムガス流を上流側透過セル内に送り込み、フィルムに溶解、拡散し、下流側へ透過してきた香り成分をヘリウムガスで FID₂ へ導き連続的にモニターした。なお下流側では、ヘリウムガスをフィルム面に吹き付けることにより、下流側フィルム面での香り成分濃度が常に 0 となるよう流量を調節した。実験は上流側の流量を 30~60 ml/min とし、透過セル部温度は 0~50℃ の範囲内で適宜調節を行った。また、食品中あるいは食品のヘッドスペースガス中の香り成分の濃度は極めて低いことから、本実験ではフィルムが膨潤しない濃度範囲で測定を行う必要がある。すなわち、Fig. 2-2 に示したように、上流側蒸気圧を 10^{-2} ~ 10^1 mmHg の範囲でコントロールすることにより、フィルム表面での香り成分濃度が 0.1~1.0% (V/V) の範囲で実験を行った。

2. 水溶液系

飲料食品と同様の試料形態、すなわち水溶液系での香り成分のフィルムへの溶解 (収着)、フィルム内での拡散及び透過係数を測定するために、Fig. 2-3 に示すような測定装置を新たに組み立てた。まず、検体フィルムを 300 ml 容溶液槽と透過セル (透過面積; 3.8 cm^2 、セル容積; 3.0 cm^3) の間に挟み、クランプで固定する。ベースラインが安定した後、一定温度とした試料溶液を溶液槽に流入し、フィルムを透過してきた香り成分量を FID (島津

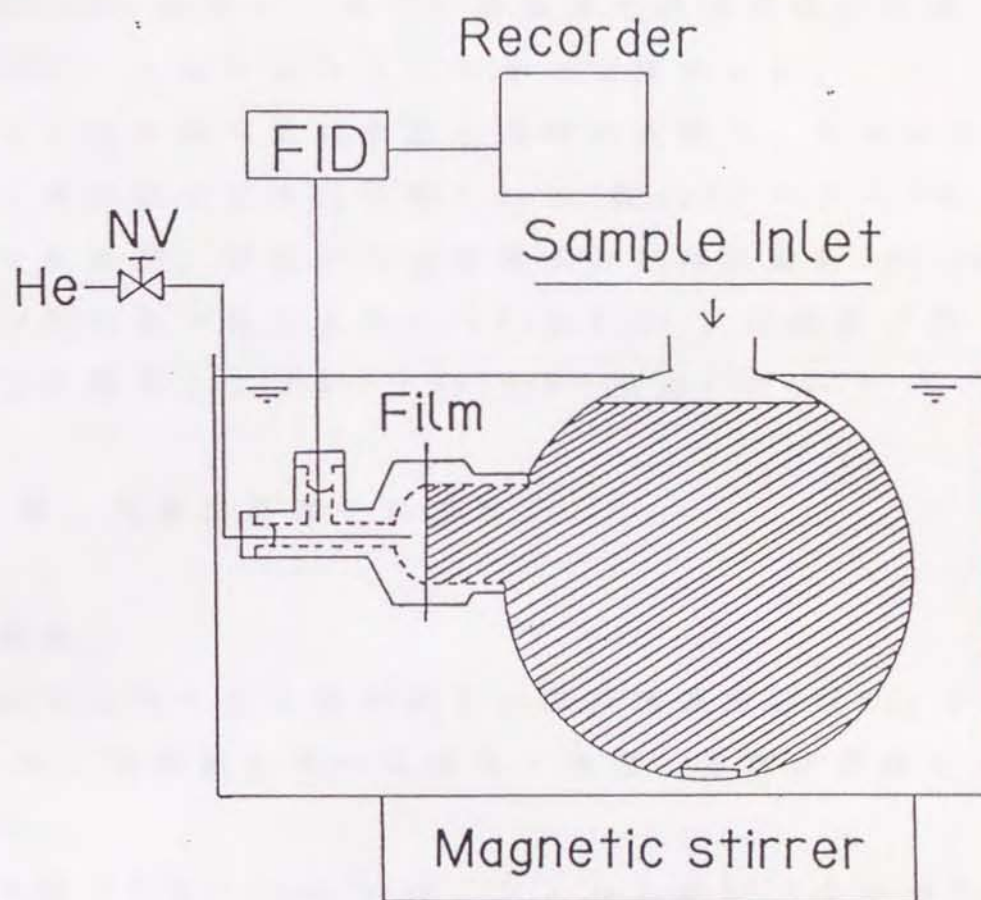


Fig.2-3 Schematic representation of the permeation apparatus for aqueous phase

NV: flow control valve,
 FID: flame ionization detector.

GC-8A)により連続的にモニターした。なお、本実験においては下流側フィルム面での香气成分の濃度が実質的に0となるようヘリウム流量は50ml/minとした。また、溶液中の香气成分の濃度が測定中に変化しないことが要求されることから、フィルム面積 3.8cm^2 に対して溶液槽の容積を300mlに設定し、さらに溶液槽での香气成分の濃度分布が均一となるようスターラーで攪拌した。

測定はできる限り飲料食品と同様の条件下、すなわち香气成分濃度はできるだけ低くして(数ppmオーダー)行うべきであるが、溶液からの香气成分の揮発度は300ppmまでは一定であったことから(Fig.4-5)、感度及び再現精度との関連により100~200ppmで実施した。

第3節 収着関連因子の算出

1. 気相系

本法により得られる気相系での微分透過曲線をFig.2-4に示した。本曲線を用いて拡散・透過・溶解度係数を算出した。

拡散係数($D[\text{cm}^2/\text{sec}]$)は、フィルムが均一でかつ下流側の香气成分濃度が0とみなし得る場合に次式により算出される³⁵⁾。

$$D=0.505l^2/4dt \cdots(1)$$

ここで l はフィルム厚[cm]、 dt はFig.2-4で示されるように透過量が0.1hから0.7hまで増加するのに要した時間[sec]に相当する。すなわち、拡散係数とは一定の濃度

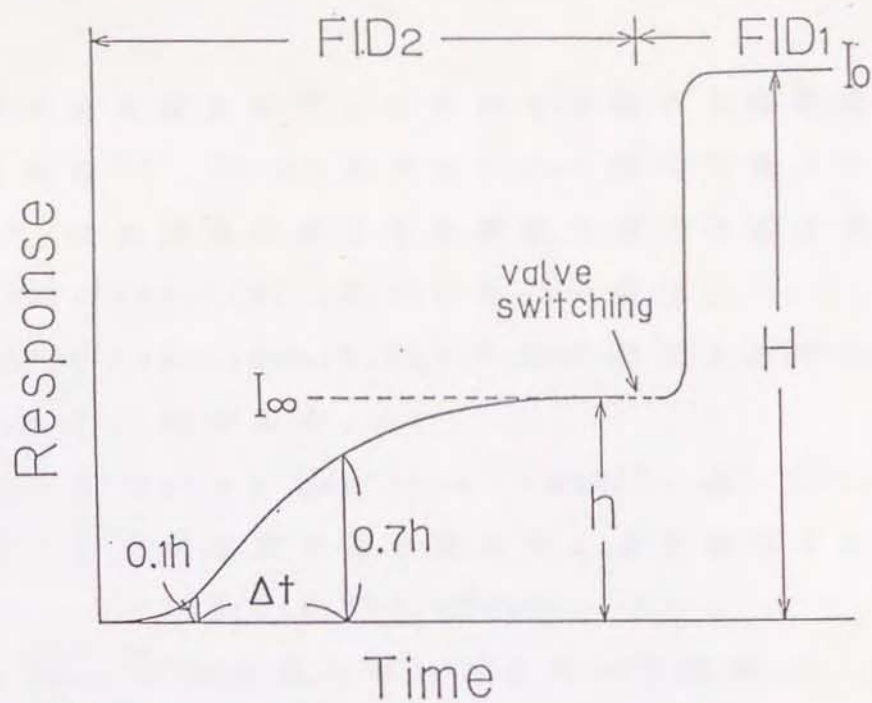


Fig.2-4 Typical differential permeation curve obtained by FID for vapor phase.

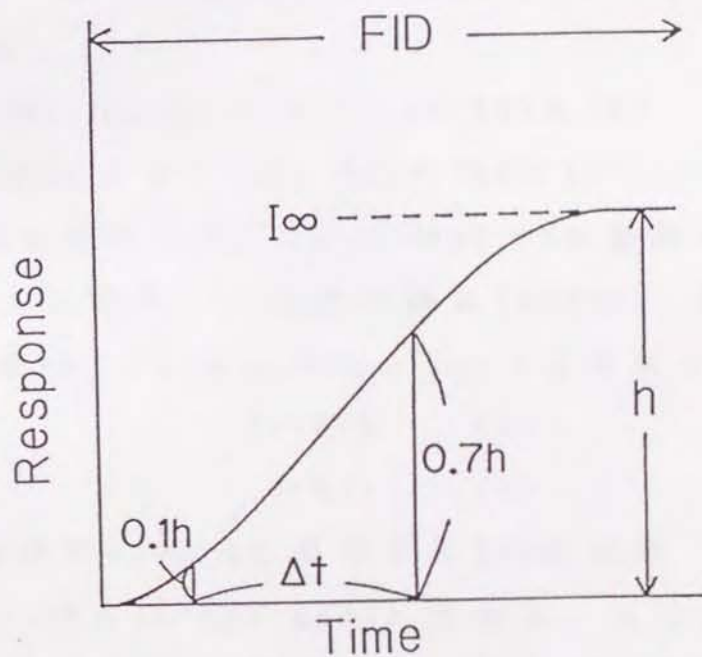


Fig.2-5 Typical differential permeation curve obtained by FID for liquid phase.

勾配下で香気成分がフィルム内を移動する移動度として定義される²⁷⁾。なお、本式はFickの法則に従っていることから、次の関係が成立する範囲で適用可能である³⁴⁾。

$$D_1 = 0.210 \text{ l}^2 / 4dt_1 \quad (dt_1; 0.4\text{h} \sim 0.7\text{hの時間})、$$

$$D_2 = 0.295 \text{ l}^2 / 4dt_2 \quad (dt_2; 0.1\text{h} \sim 0.4\text{hの時間}) \text{ とすると、}$$

$$D_1/D_2 = 1.0 \pm 0.05 \text{ である。}$$

透過係数 ($P[\mu\text{g} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} / \text{mmHg}]$) は、Henryの気体溶解の法則が成立するとき次式により算出される³⁶⁾。

$$P = I \cdot l / A \cdot (P_{i1} - P_{i2}) \quad \dots(2)$$

ここでIは、定常状態になったときの下流側のヘリウム流中の香気成分の流量 $[\mu\text{g}/\text{sec}]$ 、Aはフィルム面積 $[\text{cm}^2]$ を示している。すなわち、透過係数とは厚さ1cmの高分子膜を圧力差1mmHgで単位時間当りに透過する香気成分の μg 数である。蒸気圧 $[\text{mmHg}]$ P_{i1} 、 P_{i2} は次式により算出された。

$$P_{i1} = I_0 \cdot R \cdot T / (M_w \cdot V_1) \times 760 \times 10^6 \quad \dots(3)$$

$$P_{i2} = I \cdot R \cdot T / (M_w \cdot V_2) \times 760 \times 10^6 \quad \dots(4)$$

ここでRは気体定数 $[\text{l} \cdot \text{atm}/\text{deg}]$ 、Tは絶対温度 $[\text{K}]$ 、 V_1 、 V_2 は各々上流側、下流側の流速 $[\text{l}/\text{sec}]$ 、 M_w は香気成分の分子量 $[\text{g}]$ である。また、 I_0 、Iは次式で算出される。

$$I_0 = H/k \quad \dots(5)$$

$$I = h/k \quad \dots(6)$$

kは香気成分 $1.0 \mu\text{g}$ に相当するFID応答値(例えば、リモネン; $7.02 \times 10^4 [\text{mV} \cdot \text{sec}]$)である。なお本法においては、 $0 \simeq P_{i2} \ll P_{i1}$ の条件を満たすように装置は設計されている。

溶解度係数 ($S[\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}/\text{mmHg}]$) は、Hartleyら³⁷⁾の提案した溶解・拡散理論により次式で定義される。

$$S=P/D \cdots(7)$$

ここで定義された溶解度係数とは、気相中の香気成分の蒸気圧が1mmHgであるとき、フィルム 1cm^3 当りに溶解し得る香気成分の μg 数である。

2. 水溶液系

水溶液系において得られる微分透過曲線をFig.2-5に示す。拡散係数 (D) は式(1)に従い算出される。

透過係数 ($P[\mu\text{g}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}/\text{ppm}]$) は以下の式により算出される。

$$P=R\cdot l/A\cdot C \cdots(8)$$

R は香気成分($1.0\mu\text{g}$)に対するFID応答値 $[\text{mV}\cdot\text{sec}]$ を、また A はフィルム面積 $[\text{cm}^2]$ 、 C は香気成分の濃度 $[\text{ppm}]$ である。

溶解度係数 ($S[\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}/\text{ppm}]$) は式(7)に従い算出される。すなわち、ここで定義された溶解度係数とは、 1ppm の香気成分を含む溶液相とフィルムが平衡状態にあるとき、フィルム 1cm^3 中に溶解し得る香気成分の μg 数である。

第4節 小括

気体もしくは香気成分(ペネトラント)の高分子膜に対する透過性を試験する場合、2つの測定方法が採用さ

第 3 章 各種ポリエチレンフィルムへの香気成分の 収着動態

第 1 節 緒言

液体食品用容器としてプラスチック容器は最近急激な普及を遂げ、食品の品質に対する消費者の要求の高まりとともにその容器性能も飛躍的に向上してきた¹⁰⁾。例えば、ガスバリアー性改善の見地から、ポリ塩化ビニリデン (PVDC) やエチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) を基材とするラミネート形態のプラスチック容器が既に開発・実用化されている。また、輸送性、ファッション性、利便性の向上を目的として、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ塩化ビニル (PVC) などのリジッドなワンウェイボトルが登場しその地位を確固たるものにしている。しかしながら、紙容器・パウチ等の軟包装容器の最内層フィルムとしては、今なお経済性・加工性・物理的特性を兼ね備えたポリオレフィン系樹脂が独占的に使用されている。中でも、ポリエチレンは透明でヒートシール性・柔軟性・強靱性・防湿性に優れることから、内面材フィルム全出荷量の約 86% を占めるに至っている⁴⁾。

1963 年渡辺ら³⁸⁾により初めてフルーツ系フレーバーマックスを用いて各種食品用フィルムに対する香気成分の透過性が論議され、官能的評価法により透過し易いフィルムの類別が行われた。この結果、ポリエチレンフィ

ルムが最も香気の劣化を惹起し易いことが指摘され、以来数々の収着抑制内面材フィルムの開発が試みられてきた。例えば、テレフタル酸、脂肪族ジカルボン酸、エチレングリコールの三元共重縮合体(コポリエステル)PET系樹脂³⁹⁾、高エチレン含量のEVOH系樹脂⁴⁰⁾、融点の低い非晶性ナイロン⁴¹⁾などが米国で一部内面材として実用化されているが、これらの樹脂はコスト面で問題があるばかりでなく、ヒートシール性及び機械的特性に劣り硬く脆弱な性質を示すことから、現在のところフレキシブル包材としてのポリオレフィンの代替とは成り得ない。

香気成分の収着挙動を正確に把握する試みは、下田ら²¹⁻²³⁾により体系だった検討がなされ、一応の成果を得ている。しかしながら、香気成分の容器内面材への収着過程は、フィルムへの溶解、フィルム内での拡散、フィルム外への透過・逸散という3つの段階に従って起こっているにも拘らず、従来法(パウチ法)による収着量の測定では各香気成分の収着実態を動的挙動として捉えることは不可能であった。従って、内容食品中の香気劣化の機作を正確に解明するためには、香気成分のフィルムへの溶解とフィルム内での拡散過程について個別に考察を行うことが必要・不可欠であると考えられる。

そこで本章では、食品容器内面材として最も多く使用されているポリエチレンフィルムに対する香気成分の動的収着挙動を気相及び水溶液相両系で詳細に検討するとともに、香気成分とポリマーの分子並びに構造的特性との関連のもとに収着に影響を及ぼす因子を究明すること

を試みた。

第 2 節 実験方法

第 1 項 装置

ガスクロマトグラフ (GC) : 島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-8A (FID付)

サーミスター : 東洋理科器械製 EYELA T-80

膜厚計 : 尾崎製作所製 Peacock G-6 No.8

流量計 : 島津製作所製 石鹼膜流量計

赤外分光光度計 (IR) : 日本分光 A-3

核磁気共鳴吸収装置 (NMR) : 日本電子製 FX-60

第 2 項 収着関連因子の測定

気相系及び水溶液系における香氣成分の拡散・透過・溶解度係数の測定はともに Fig. 2-1 (10頁参照)、Fig. 2-3 (13頁参照) に示した装置を用いて行った。すなわち、膜厚計により μm オーダーまで正確に測定したフィルムを透過セルに装着し、セル部温度をサーミスターにより $0 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲内で $\pm 0.3^\circ\text{C}$ の精度で設定することにより測定を行った。ヘリウムの流量は常に香氣成分の一定蒸気圧が得られるように調整し、そのときの流量を各測定毎に石鹼膜流量計で測定し、記録した。GC検出部 (FID) の温度は 250°C であった。なお、フィルムを透過してきた香氣成分を FID へ導入する際、導管 (ステンレス管) 内での温度変動による検出誤差を最小にするために、導

管をリボンヒーターで巻き65℃恒温に保った。また、各係数値の算出は第2章・第3節に準じて行った(14頁参照)。

第3項 実験材料

1. 供試フィルム

本実験では、厚さが同じ(50 μ m)で密度のみが異なる4種類のポリエチレン(PE)フィルム、すなわち高密度(HDPE)、中密度(MDPE)、低密度(LDPE)、直鎖状低密度(LLDPE)PEフィルム及びエチレンと酢酸ビニルを共重合させたフィルムであるEVAフィルム(以上東洋製罐製)、並びに厚さのみが異なる(約30、50、65 μ m)3種類のMDPEフィルム(昭和電工製、 $\rho = 0.9367\text{g/cm}^3$)を用いた。

2. 香気成分及び試薬

ペネトラントとして用いた揮発性成分は、炭化水素類(炭素数;4、6、8、10、12)、エチルエステル類(4、6、8、10、12)、アルデヒド類(4、6、8、10、12)及びアルコール類(4、6、8、10)であり、市販(ナカライテスク製)の特級試薬をそのまま使用した。

界面活性剤は非イオン性界面活性剤であるシュガーエステル(S-1170s、H.L.B.値⁴¹⁾=11;三菱化成食品工業製)及び陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS、ナカライテスク製)を用いた。

3. 試料溶液の調製

試料溶液は、0.3%(w/v)シュガーエステル溶液300mlに対して香氣成分を200ppmの濃度となるよう添加(60 μ l/300ml)した後、完全に溶解させるために超音波発振器を用いて10分間処理することにより調製した。なお、炭化水素類は水に対する溶解性、すなわち水溶液中でのミセルの安定性が極端に欠ける⁴²⁾ことから、可溶化力の強いSDSを用いて試料溶液を作製した。すなわち、3.0%(w/v) SDS溶液300mlに対して香氣成分を200ppmの濃度となるよう添加し、試料溶液を調製した。

第4項 供試フィルムのカラクターゼーション

実験に供した4種類のPEとEVAフィルムのカラクターゼーションの結果をTable 3-1に示した。フィルム密度はMeOH-H₂O系密度勾配管により、20℃で測定した。固有粘度は、1,2,4-トリクロロベンゼンを溶媒として135.0 \pm 0.1℃でUbbelohde型粘度計により求めた。分子量測定は、スタンダード物質として標準ポリスチレン(Toyo Soda Ltd.)を用いたゲルパーミアエーションクロマトグラフィ(GPC)により行った。すなわち、AD-80C/Mを充填したカラムHLC-150C(Waters Ltd.)及び移動相として1,2,4-トリクロロベンゼンを用い、135℃定温下で行った(流速:0.8ml/min)。短鎖分岐度は、IR^{43,44)}及び¹³C NMR^{45,46)}により求めた。¹³C NMRは15.03MHz、積算回数15000回、120℃で測定を行った。なお、試験溶液は2%ポリエチレン溶液/3:1(V/V)=*o*-ジクロロベンゼン:

Table 3-1 Characteristics of polyethylene film

	HDPE	MDPE	LDPE	LLDPE	EVA
density	0.944	0.935	0.924	0.922	0.930
crystallinity (%)					
density	64	58	50	49	9.0
DSC ¹⁾	53	34	25	22	17
intrinsic viscosity	1.324	0.872	0.490	0.866	0.714
molecular weight					
Mn	3160	8200	8120	9130	6940
Mw	70370	41330	34280	42320	48780
Mw/Mn	19.6	5.06	4.24	4.64	7.08
structure (l/100C)					
IR	0.79	0.83	1.59	1.84	
NMR					
methyl	0.42	0.02	0.91	3.35	1.26
C1	0	0	0.36	0.45	0
C2	0.22	1.20	1.82	0.03	2.78
C4	0	0	0	1.16	0
- $\overset{ }{\underset{ }{C}}$ -	0	0	0	0	1.80
vinyl acetate					
long chain branching	0	0.154	0.760	0.036	
additives (ppm)					
plasticizer ²⁾	510	964	0	188	0
antioxidant ³⁾	343	483	0	388	0

1) differential scanning calorimetry

2) calcium stearate

3) phenol derivative

ベンゼンである。長鎖分岐度は、GPCと固有粘度測定の結果から見積った^{47, 48)}。

第 5 項 収着に関する熱力学的諸量の算出

香気成分のフィルムへの収着に関する熱力学的諸量としての拡散(D)に必要な活性化エネルギー(E_D [kcal/mol])、透過(P)に必要な活性化エネルギー(E_P [kcal/mol])及び収着(S)時のエンタルピー変化(ΔH [kcal/mol])は、全てアレニウスの式；

$$C = C_0 \exp(-E/RT) \dots (9)$$

に従って算出した²⁷⁾。ここで、Rは気体定数[1-atm/deg]、Tは絶対温度[K]を示している。本式において、Cは各係数値D, P, Sに対応することから、絶対温度の逆数に対して各係数値の対数値をプロット(アレニウスプロット)することにより、その直線の傾きから見掛けの活性化エネルギーEが求まる。従って、この直線関係が得られる温度範囲内で各係数値を実測し、アレニウスプロットすることにより、 E_P 、 E_D 、 ΔH が算出された。なおここで、上式と(7)式より各エネルギーの間には次の関係が成立している。

$$E_P = E_D + \Delta H \dots (10)$$

第 6 項 香気成分の分子体積及びフィルム中での占有体積の算出

1. 香気成分の分子体積の算出

香気成分の分子体積(ペネトラントサイズ、 ΔV_i [\AA^3])

は、各構成原子の van der Waals 分子径を考慮した体積増分 (Volume Increment) 法^{49, 50)}により算出した。すなわち、van der Waals 接触模型において i 番目の原子の寄与を隣り合う結合原子との関係のみに着目して計算し、各原子の寄与を総和する方法であり、次式により算出される。

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i) \cdots (11)$$

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i} \cdots (12)$$

ここで、 R は原子半径 [\AA]、 h_i はセグメント長を示す。また、 d_i は 2 原子間の結合距離、 R_i は隣接する原子の半径を示す。(11)、(12) 式に従って官能基部分の ΔV_i を算出し (Table 3-2)、これに基づき炭化水素類、エチルエステル類、アルデヒド類、アルコール類の ΔV_i を求めた (Table 3-3)。

2. 香気成分のフィルム中での占有体積の算出

香気成分が PE フィルム中で占有している体積 (占有体積; V_s) は、楠本⁵¹⁾ や Bullock ら⁵²⁾ が導き、Bartos ら⁵³⁾ により一般化された占有体積理論により求めた。まず、 T_g (ガラス転移点) と $1/f$ ($f \equiv V_p/V_s$, V_p ; ポリマーの臨界体積) の関係図⁵²⁾ より、PE の T_g を -75°C ⁵⁴⁾ としたときの f を外挿した ($f=0.777$)。次に、PE の V_p はペネトランドとして用いた 2,2,6,6-tetramethyl-1-4-hydroxypiperidin-1-oxyl-benzoate の占有体積 $310 [\text{\AA}^3]$ を V_s とし

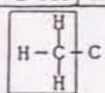
Table 3-2. Penetrant size of various functional groups

Methylene group



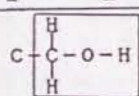
$$\begin{aligned} \Delta V_i &= 4/3\pi RC^3 - \sum 1/3\pi h_1^2 (3RC-h_1) : (h_1=RC-(RC^2+d_1^2-RH^2)/2d_1) \\ &\quad - \sum 1/3\pi h_2^2 (3RC-h_2) : (h_2=RC-d_2/2) \\ &\quad + \sum \{4/3\pi RH^3 - \sum 1/3\pi h_3^2 (3RH-h_3)\} : (h_3=RH-(RH^2+d_1^2-Rc^2)/2d_1) \\ &= 17.07 [\text{\AA}^3] \end{aligned}$$

Methyl



$$\begin{aligned} \Delta V_i &= 4/3\pi RC^3 - \sum 1/3\pi h_1^2 (3RC-h_1) - \sum 1/3\pi h_2^2 (3RC-h_2) \\ &\quad + \sum \{4/3\pi RH^3 - \sum 1/3\pi h_3^2 (3RH-h_3)\} \\ &= 23.10 [\text{\AA}^3] \end{aligned}$$

Hydroxyl



$$\begin{aligned} \Delta V_i &= 4/3\pi RC^3 - \sum 1/3\pi h_1^2 (3RC-h_1) - \sum 1/3\pi h_2^2 (3RC-h_2) \\ &\quad - \sum 1/3\pi h_4^2 (3RC-h_4) : (h_4=RC-(RC^2+d_3^2-R_0^2)/2d_3) \\ &\quad + 4/3\pi R_0^3 - \sum 1/3\pi h_5^2 (3R_0-h_5) : (h_5=R_0-(R_0^2+d_4^2-RC^2)/2d_4) \\ &\quad - \sum 1/3\pi h_6^2 (3R_0-h_6) : (h_6=R_0-(R_0^2+d_5^2-RH^2)/2d_5) \\ &\quad + 4/3\pi RH^3 - \sum 1/3\pi h_7^2 (3RH-h_7) : (h_7=RH-(RH^2+d_6^2-R_0^2)/2d_6) \\ &\quad + \sum \{4/3\pi RH^3 - \sum 1/3\pi h_3^2 (3RH-h_3)\} \\ &= 30.64 [\text{\AA}^3] \end{aligned}$$

Aldehyde



$$\begin{aligned} \Delta V_i &= 4/3\pi RC^3 - \sum 1/3\pi h_1^2 (3RC-h_1) - \sum 1/3\pi h_2^2 (3RC-h_2) \\ &\quad - \sum 1/3\pi h_8^2 (3RC-h_8) : (h_8=RC-(RC^2+d_7^2-R_0^2)/2d_7) \\ &\quad + 4/3\pi RH^3 - \sum 1/3\pi h_3^2 (3RH-h_3) + 4/3\pi R_0^3 \\ &\quad - \sum 1/3\pi h_9^2 (3R_0-h_9) : (h_9=R_0-(R_0^2+d_8^2-RC^2)/2d_8) \\ &= 24.67 [\text{\AA}^3] \end{aligned}$$

Ester



$$\begin{aligned} \Delta V_i &= 4/3\pi RC^3 - \sum 1/3\pi h_2^2 (3RC-h_2) - \sum 1/3\pi h_4^2 (3RC-h_4) \\ &\quad - \sum 1/3\pi h_8^2 (3RC-h_8) + 4/3\pi R_0^3 - \sum 1/3\pi h_9^2 (3R_0-h_9) \\ &\quad + 4/3\pi R_0^3 - \sum 1/3\pi h_5^2 (3R_0-h_5) \\ &= 25.20 [\text{\AA}^3] \end{aligned}$$

Supplement



$$\begin{aligned} \Delta V_i &= 4/3\pi RC^3 - \sum 1/3\pi h_1^2 (3RC-h_1) - \sum 1/3\pi h_2^2 (3RC-h_2) \\ &\quad - \sum 1/3\pi h_4^2 (3RC-h_4) + \sum \{4/3\pi RH^3 - \sum 1/3\pi h_3^2 (3RH-h_3)\} \\ &= 20.34 [\text{\AA}^3] \end{aligned}$$

Table 3-3 Penetrant size of various compounds [\AA^3]

Number of carbon atom	Hydrocarbons	Alcohols	Aldehydes	Ethyl esters
2	46.20	53.74	47.77	-----
3	63.27	70.81	64.84	-----
4	80.34	87.88	81.91	91.74
5	97.41	104.95	98.98	108.81
6	114.48	122.02	116.05	125.88
7	131.55	139.09	133.12	142.95
8	148.62	156.16	150.19	160.02
9	165.69	173.23	167.26	177.09
10	182.76	190.30	184.33	194.16
11	199.83	207.37	201.40	211.23
12	216.90	224.44	218.47	228.30
13	233.97	241.51	235.54	245.37
14	251.04	258.58	252.61	262.44

1
2
8
1

て算出した⁵¹⁾。すなわち $V_F = 241 [\text{\AA}^3]$ となり、エチレン残基の占有体積が $34 [\text{\AA}^3]$ であることから、PEのセグメントは約7.1残基分であることが推定された。以上のモデルにより、香気成分の V_S を次式により算出した。

$$\ln D = \frac{-2.303 C_{1K} \cdot C_{2K}}{C_{2K} + (T - T_K)} f + \ln \left(\frac{\delta^2}{6} \phi_\infty \right) \dots (13)$$

ここで、 C_{1K} 、 C_{2K} は標準温度を T_K (-75°C) としたときのWLFパラメーター⁵⁵⁾、 δ はジャンプ距離、 ϕ_∞ は $T \rightarrow \infty$ のときのジャンプ頻度を示す。 D は実験により得られた香気成分の拡散係数である。(13)式に従って変数 f と $\delta^2 \phi_\infty$ の値を最小二乗法により求め、香気成分のPEフィルム中での占有体積 V_S を算出した。

第 3 節 実験結果及び考察

第 1 項 気相及び水溶液系での香気成分の収着

1. 気相系での香気成分の収着挙動

気相系における4種の揮発性成分(炭化水素類、エチルエステル類、アルデヒド類、アルコール類)のLDPEフィルムに対する収着挙動を、第2章で考案した収着関係因子測定法により検討した。Fig.3-1は溶解度係数の対数値を香気成分の構成炭素数に対してプロットしたものである。グラフから明らかのように、いずれの揮発性成分においてもフィルムへの収着量は構成炭素数の増大につれ指数関数的に増加した。すなわち、同一官能基を有

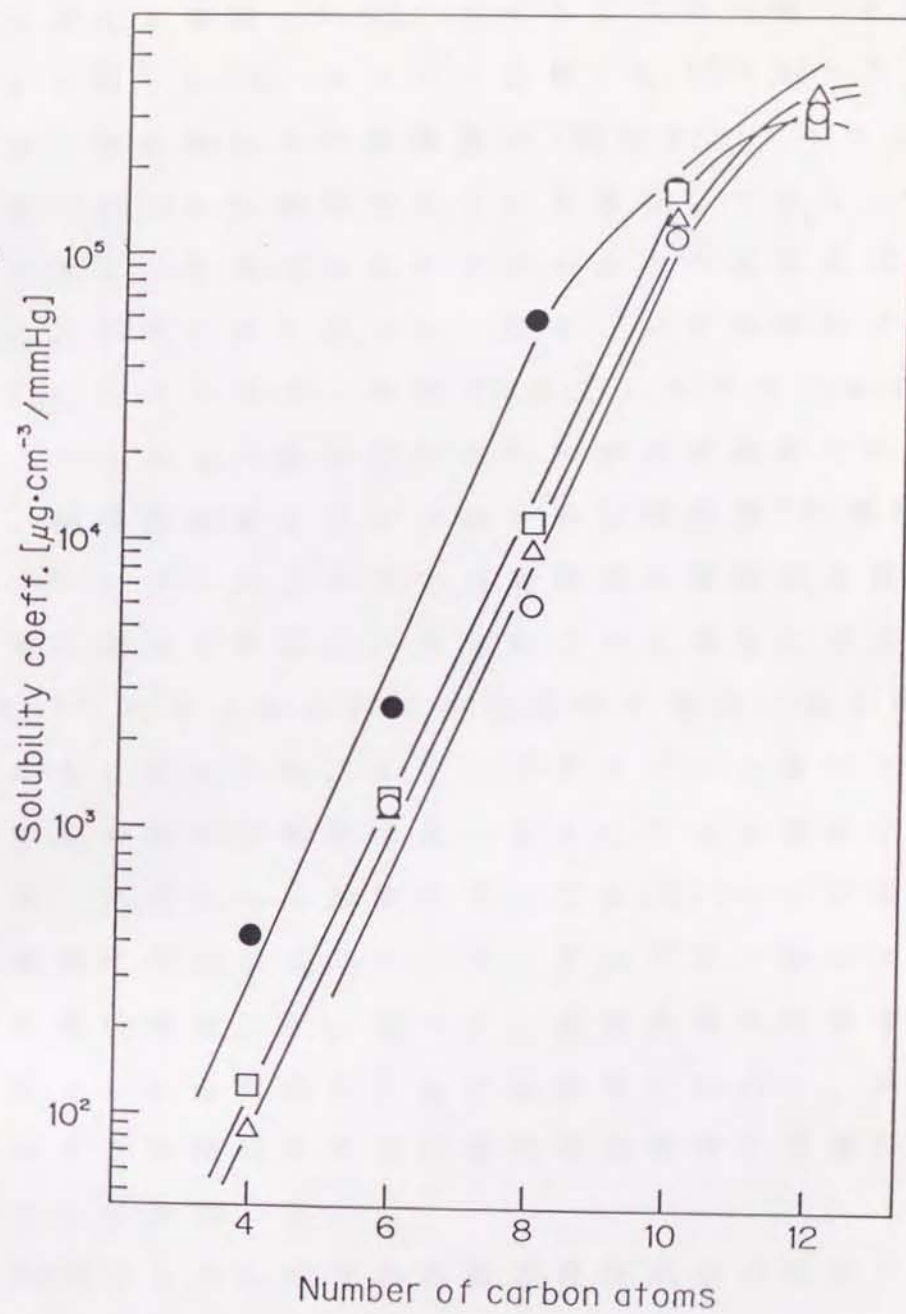


Fig.3-1 Sorption behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for vapor phase
 Penetrant, Hydrocarbons (○); Ethyl esters (Δ);
 Aldehydes (□); Alcohols (●).

する化合物では炭素数10前後まで構成炭素数と溶解度係数の対数値の間には直線関係が存在し、LDPEに対する傾きは炭化水素類；0.43、エチルエステル類；0.58、アルデヒド類；0.55、アルコール類；0.53であった。このことは、揮発性成分の炭素数が2個増すとフィルムへの収着量は約10倍に増加することを意味しており、分子サイズの大きい香り成分ほどフィルムへの収着量が顕著であることが明らかとなった。なお、いずれの化合物も炭素数10以上（アルコール類は8以上）でグラフは曲線となり、フィルムへの収着に頭打ち傾向が認められた。これは、揮発性成分とフィルムとの立体障害⁵⁶⁾及びペネトランのフィルム中での占有体積が構成炭素数10前後で顕著に増大すること、さらにこの大きさに対応するhole(穴)⁵⁹⁾のフィルム内での生成率が極端に減少するためであると考えられ、より分子サイズの大きいアルコール類でその傾向が顕著であったことから裏付けられた。また、いずれの炭素数においてもLDPEへの収着量は炭化水素類<エチルエステル類<アルデヒド類<アルコール類の順に増加した。従って、固形食品での収着挙動と対応付けられる気相系における測定において、同じ炭素数を有する香り成分では高極性化合物ほど収着が促進されることが判明した。

LDPEフィルム内での各種揮発性成分の拡散に及ぼす分子サイズ及び官能基の影響をFig.3-2に示した。いずれの揮発性成分においても拡散係数は構成炭素数の増大とともに顕著に減少した。また、構成炭素数が同じ化合物

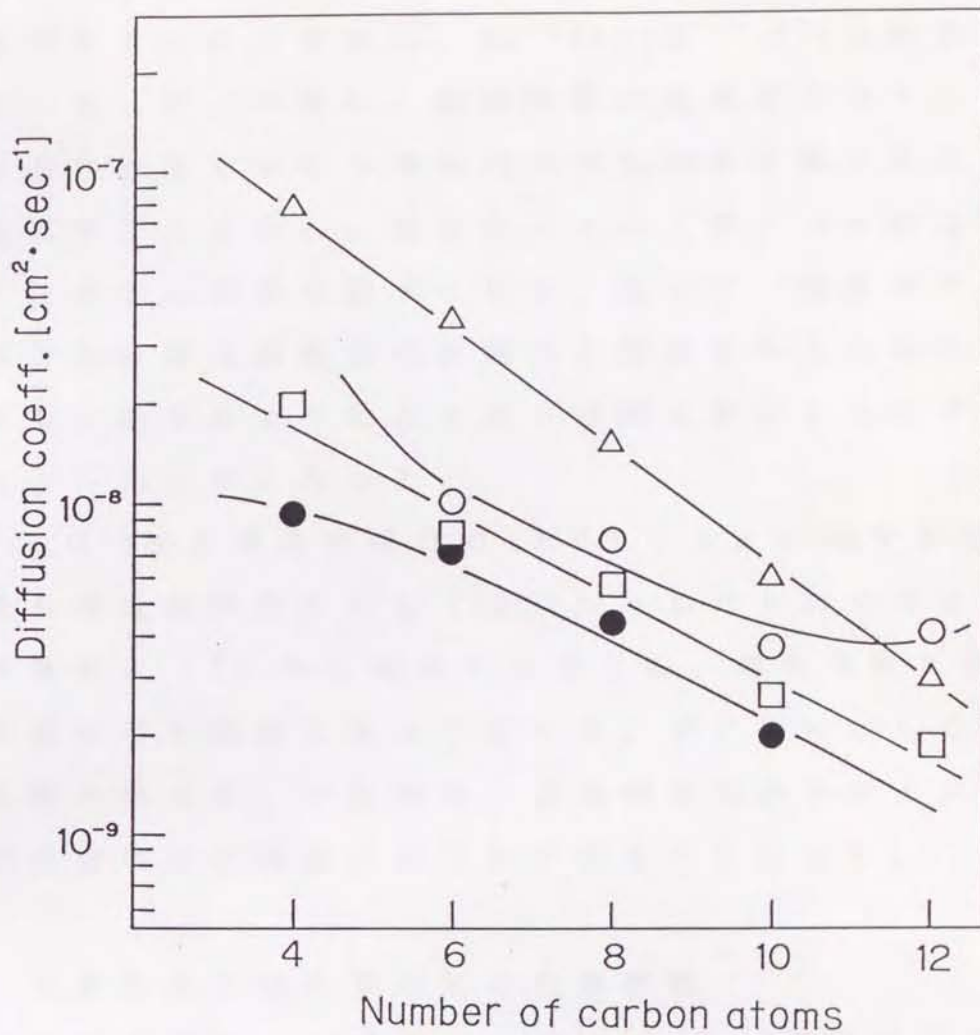


Fig.3-2 Diffusion behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for vapor phase; symbols as in Fig.3-1.

では拡散速度はアルコール類<アルデヒド類<炭化水素類<エチルエステル類の順に増加した。すなわち、フィルム内での拡散は香気成分の分子サイズ及び極性に大きく依存することが判明し、Harrisonら^{57, 58)}の結果と良好に一致した。一般に、拡散係数は香気成分のフィルムへの溶解速度すなわち容器内の香気成分の減少速度と直接関係することから、食品のシェルフライフを評価するうえで非常に重要な因子となる。従って、気相系での香気成分の収着は高極性化合物ほど促進されるものの、収着平衡に達するまでにより長い時間を要することが本測定により明らかとなった。

Fig. 3-3は各揮発性成分のLDPEフィルムに対する透過係数を構成炭素数に対してプロットしたものである。透過係数は式(7)から明らかのように、拡散係数と溶解度係数の積の関係にあることから、グラフに示したような挙動となった。すなわち、透過係数は分子サイズが大きい化合物ほど増加することが明らかとなった。

2. 水溶液系での香気成分の収着挙動

気相系と同様、水溶液系における4種の揮発性成分(炭化水素類、エチルエステル類、アルデヒド類、アルコール類)のLDPEフィルムに対する収着挙動を、第2章で考案した収着関係因子測定法により検討した。まず、LDPEフィルムへの収着に及ぼす揮発性成分の分子サイズ並びに官能基の影響について検討を行った(Fig. 3-4)。同一の官能基を有する揮発性成分の溶解度係数の対数値は、

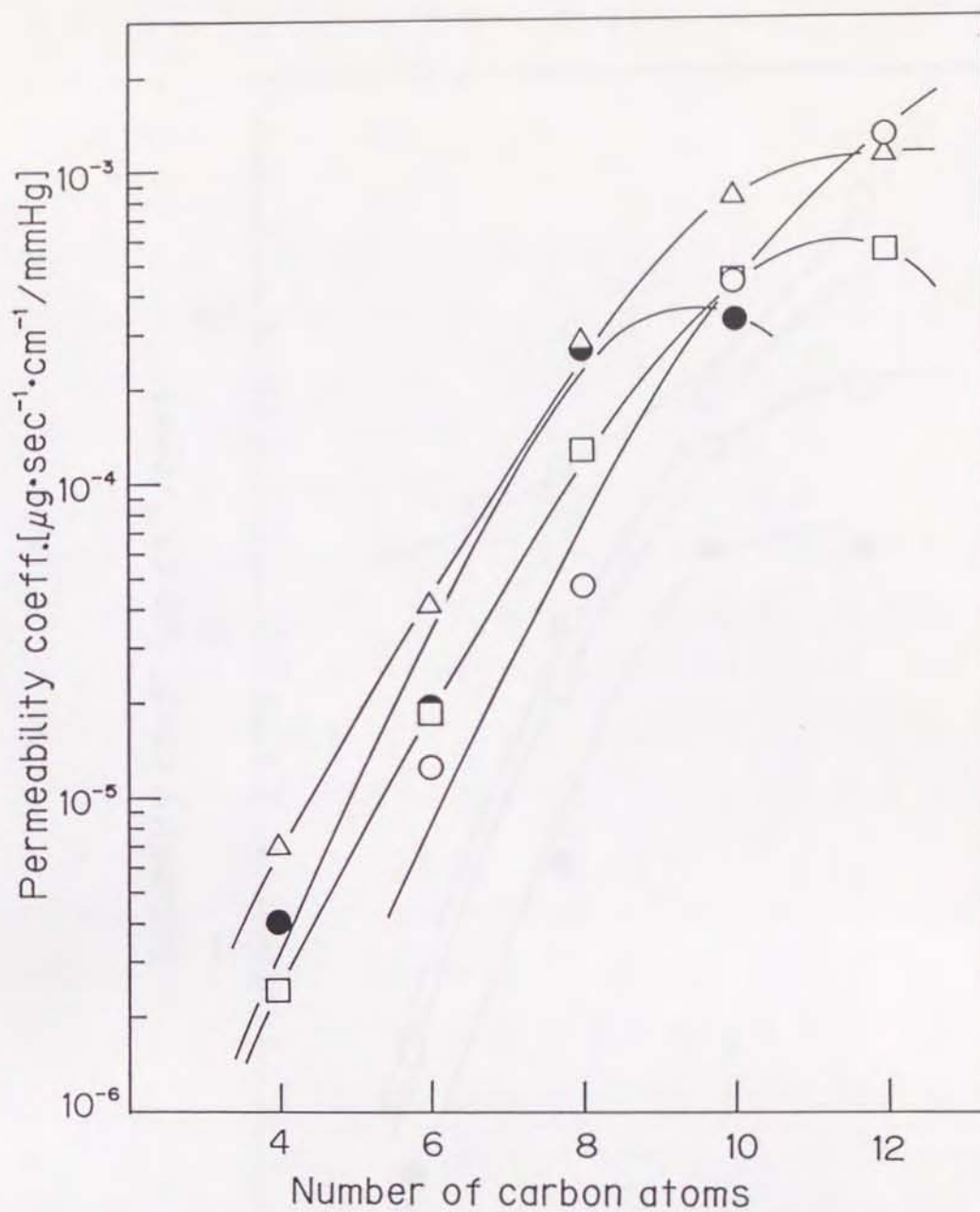


Fig.3-3 Permeation behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for vapor phase; symbols as in Fig.3-1.

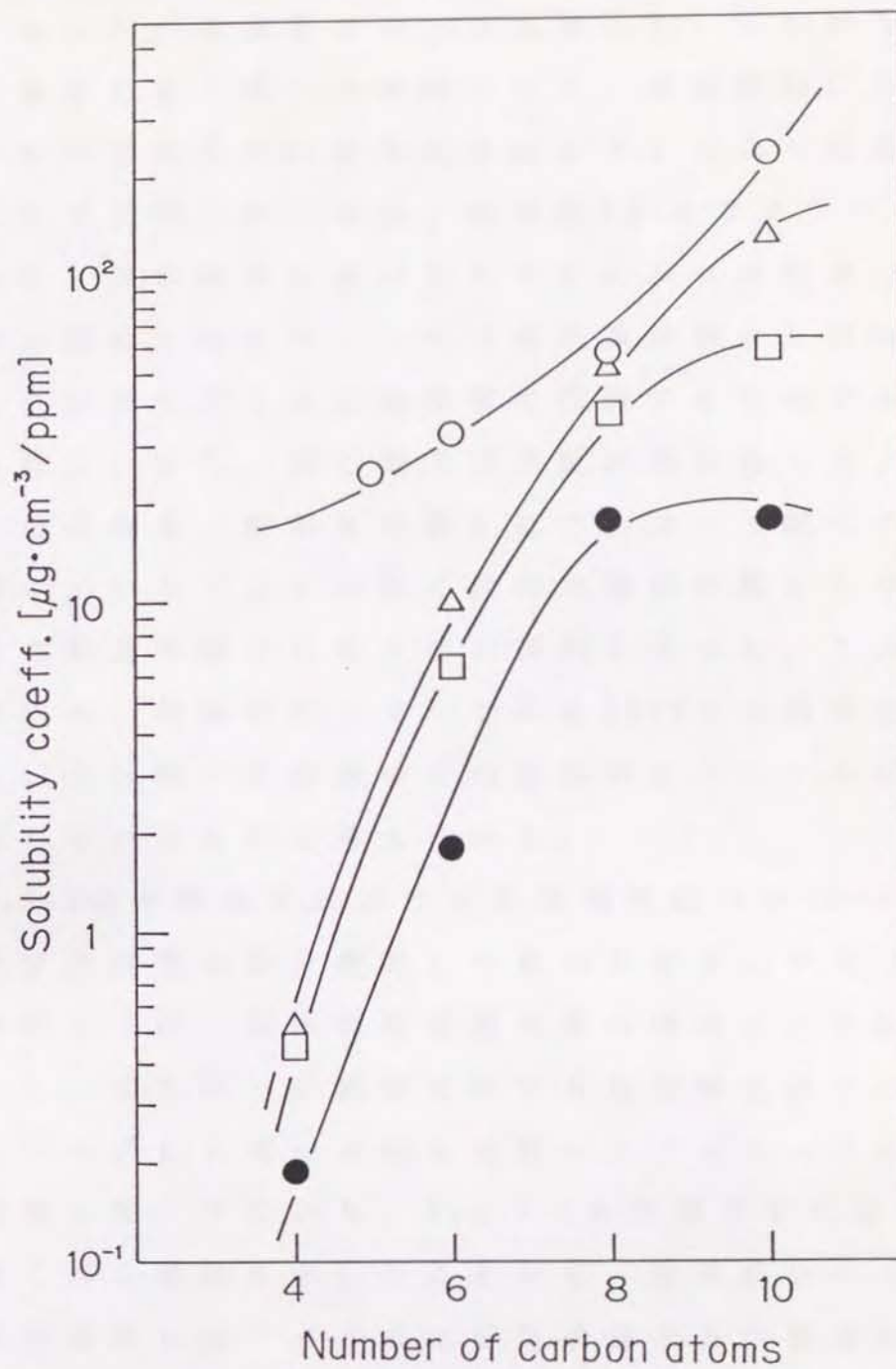


Fig.3-4 Sorption behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for liquid phase; symbols as in Fig.3-1.

炭素数8まではほぼ直線的に増加し、炭素数が2個増す毎にフィルムへの収着量は約10倍増加した。すなわち、気相系の場合と全く同一の挙動となり、水溶液系においても分子サイズの大きい香氣成分ほどフィルムへ収着され易いことが判明した。なお、炭素数8以上でグラフは曲線となり、水溶液系においてもフィルムへの収着に頭打ち傾向が認められたが、これは気相系の場合と同様、フィルムと香氣成分との立体障害に起因するものであると考えられる。また、同じ構成炭素数の化合物では、フィルムへの収着量（溶解度係数）はアルコール類<アルデヒド類<エチルエステル類<炭化水素類の順となり、気相系での収着挙動とは全く逆の傾向となった。この特異的挙動には、無極性ポリマーであるLDPEとの親和性はもとより、化合物の水溶液中での化学ポテンシャルが大きく関与しているものと考えられる。

Fig.3-5は水溶液系における各揮発性成分のLDPEフィルム内での拡散挙動を検討したものである。グラフから明らかのように、拡散係数は炭素数の増加とともに顕著に減少し、また同一炭素数を有する化合物ではアルコール類<アルデヒド類<炭化水素類<エチルエステル類の順に増加した。すなわち、Fig.3-2の気相系での収着挙動と全く同じ挙動を示したことから、香氣成分のフィルム内での拡散にはフィルムと香氣成分双方の構造特性のみが関与していることが判明した。なお、水溶液系での収着挙動は飲料のような液状食品における挙動と同一であるとみなすことができることから、液体食品では容器

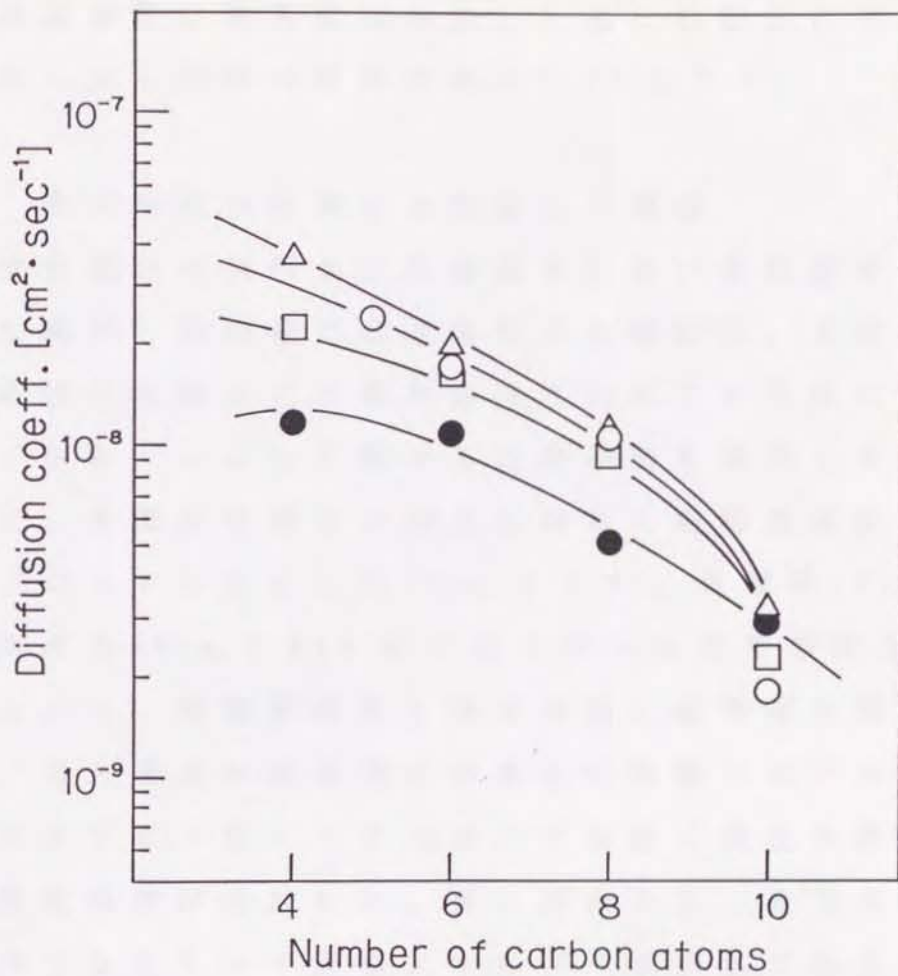


Fig.3-5 Diffusion behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for liquid phase; symbols as in Fig.3-1.

内面フィルムへの香気成分の収着は低極性化合物ほど顕著であり、また収着平衡に達するまでの期間が短いと推察され、池上ら^{2,3)}の結果と良好に一致した。

透過係数は炭素数の増加とともに指数的に増加し、気相系と全く同様の傾向であった (Fig. 3-6)。

3. 揮発性成分の沸点と収着との関係

香気成分の気相及び水溶液系における収着挙動を検討した結果、気相系では高極性化合物ほど、水溶液系では低極性化合物ほど収着が促進されることを既に明らかにしてきた。この全く異なる収着挙動を解明する一手段として、各揮発性成分の沸点に対して溶解度係数の対数値をプロットしたところ (Fig. 3-7, 8)、気相系 (Fig. 3-7)、水溶液系 (Fig. 3-8) とともに全く同一の収着挙動を示した。すなわち、溶解度係数と沸点の間には密接な関係が存在し、また沸点がほぼ同じである化合物ではアルコール類 < アルデヒド類 < エチルエステル類 < 炭化水素類の順に溶解度係数が増加した。言い換えると、各化合物のもつ沸点すなわち分子凝集エネルギーが同じであるとみなした場合、無極性ポリマーである LDPE フィルムへの収着は低極性化合物ほど促進されたことから、香気成分とフィルムとの親和性が収着の程度を決定する要因の一つであることが明らかとなった。しかしながら、気相及び水溶液系での収着挙動の相違は、間接的にはフィルムと香気成分の親和性が関与しているものの、直接的には各相中で揮発性成分が保持している化学ポテンシャルの大きさ

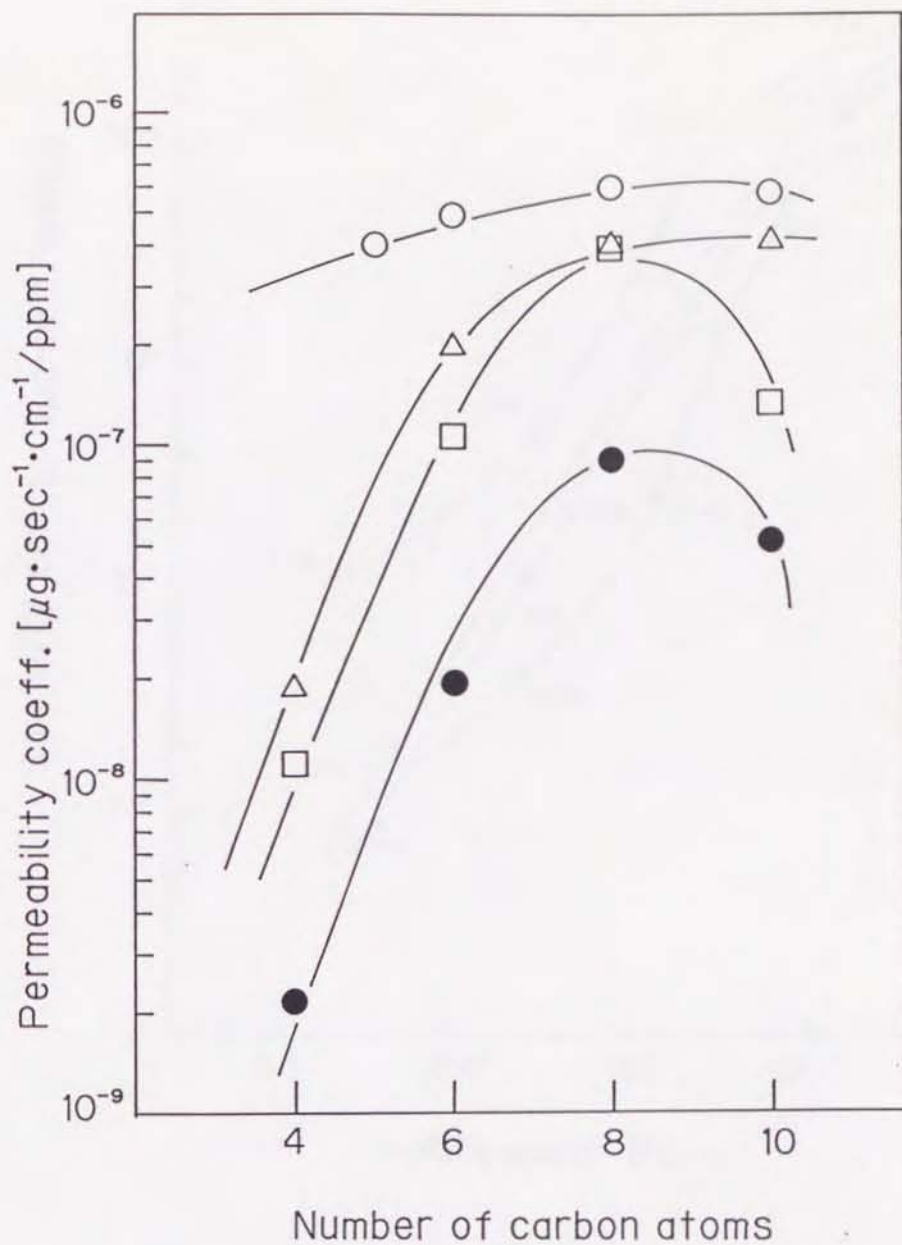


Fig.3-6 Permeation behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for liquid phase; symbols as in Fig.3-1.

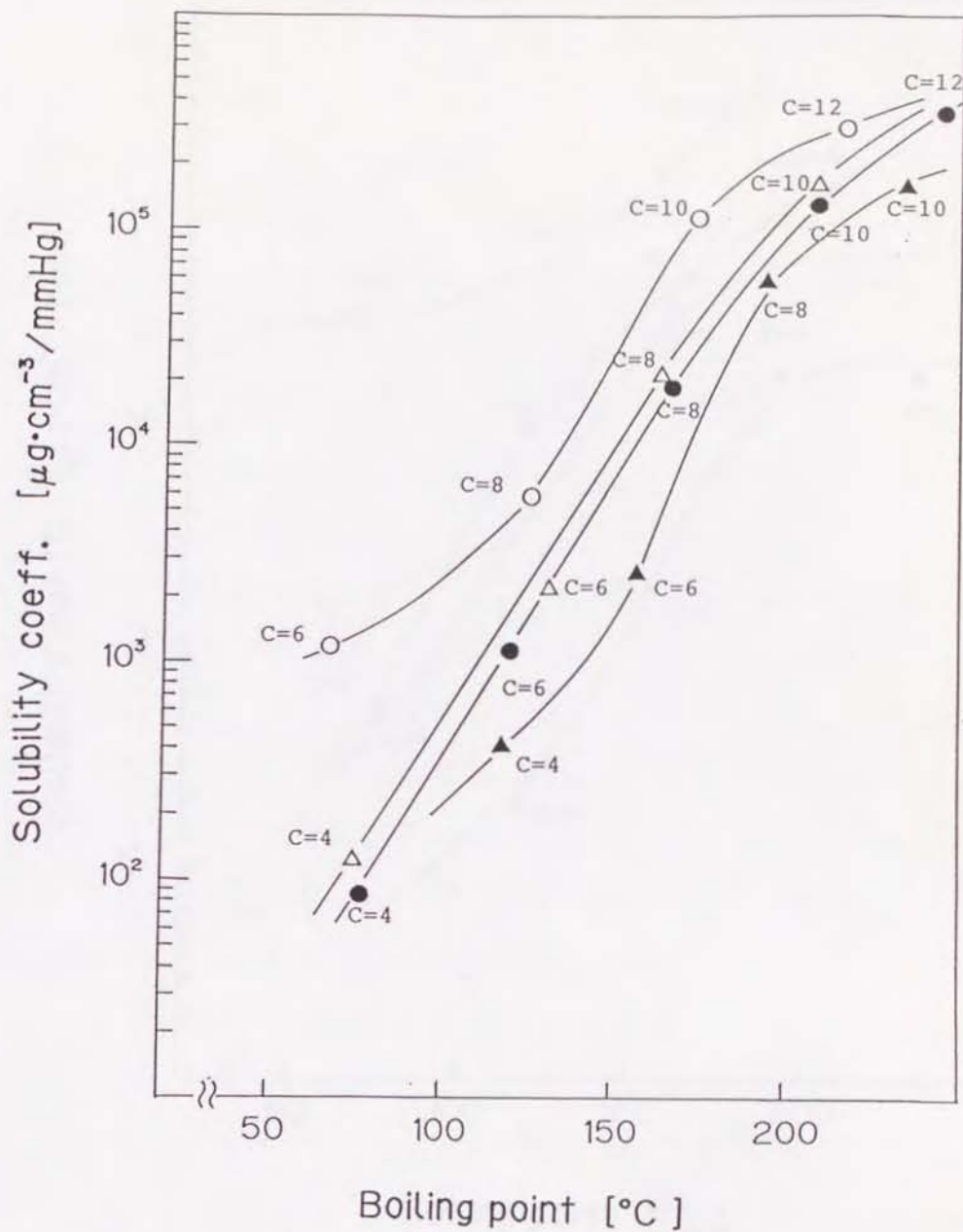


Fig.3-7 Relationship between boiling point and solubility coefficient by LDPE film for vapor phase

Penetrant, Hydrocarbons (○); Ethyl esters (●); Aldehydes (Δ); Alcohols (▲).

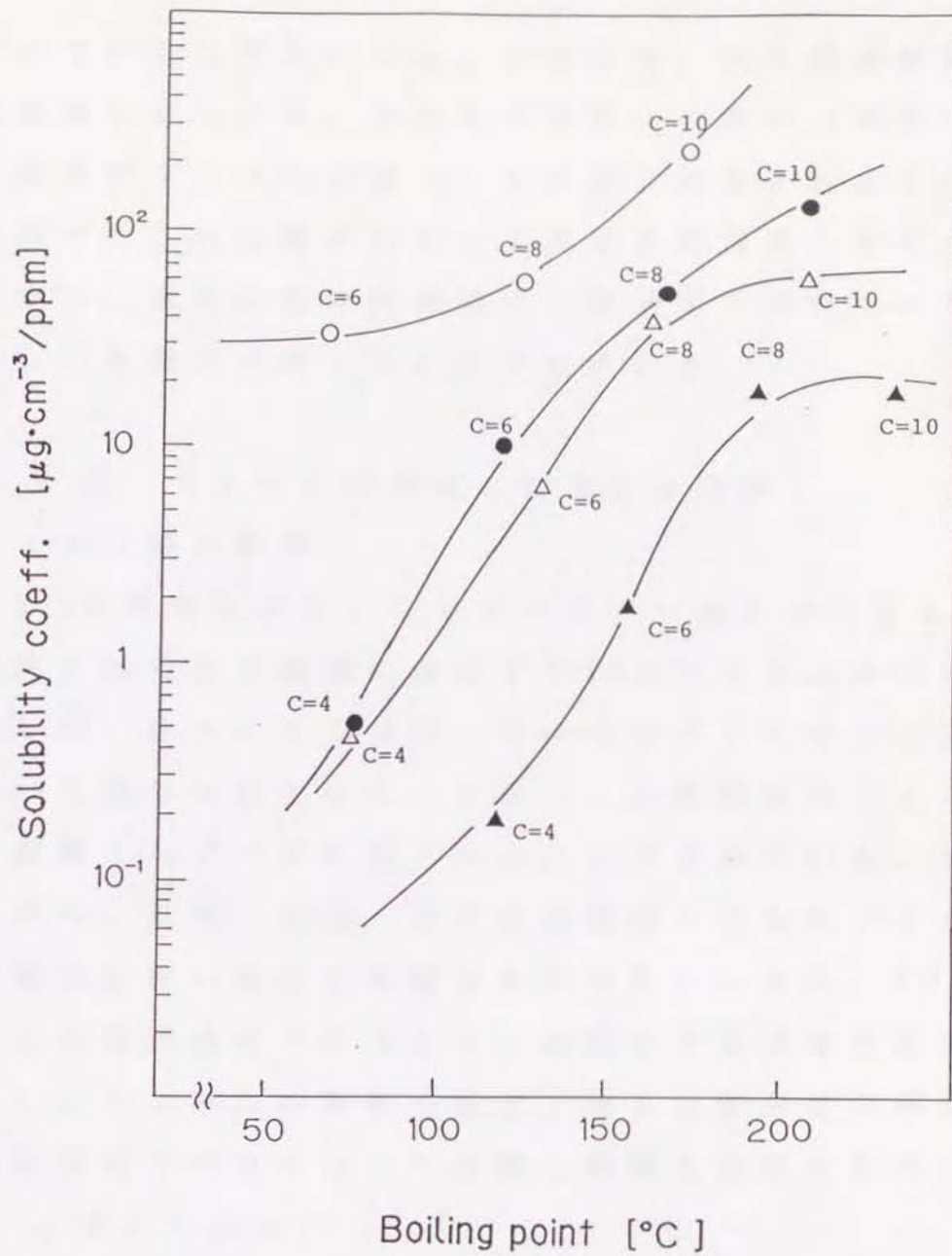


Fig.3-8 Relationship between boiling point and solubility coefficient by LDPE film for liquid phase

Penetrant, Hydrocarbons (○); Ethyl esters (●); Aldehydes (△); Alcohols (▲).

に基づいていると考えられる。すなわち、同じ構成炭素数の化合物においては、気相系では沸点の高い（気相中での化学ポテンシャルの高い）ものほど収着され易く、水溶液系ではこれら沸点の高い化合物が酸素原子を有することから、水との親和性が增大（化学ポテンシャルが低下）し、収着され難くなると考察される。

第 2 項 フィルムの密度と収着との関係

1. フィルム厚の影響

Fig. 3-9に揮発性成分としてオクタナールを用いたときの溶解、拡散及び透過に及ぼすMDPEのフィルム厚の影響を示した。各フィルムは同一ロッドのポリエチレン樹脂を用いて成形されていることから、各係数値はフィルム厚に影響されず一定の値となることが予測される。しかしながら、拡散・透過・溶解度係数はいずれもフィルム厚の増加に伴い減少する傾向となった。これは、Tダイ法による成形過程でのフィルムの延伸率及び冷却速度の違いによるフィルム物性の変化、例えば配向度の相違が非結晶領域でのセグメント運動に影響を及ぼすためである⁵⁹⁾と考えられる。

2. フィルムの密度と収着との関係

4種類のPEフィルム及び1種類のEVAフィルムを用いてエチルエステル類の収着に及ぼすフィルム密度の影響を検討した。溶解度係数の結果をFig. 3-10(気相系)、Fig. 3-11(水溶液系)に示した。両系ともフィルムへのエチル

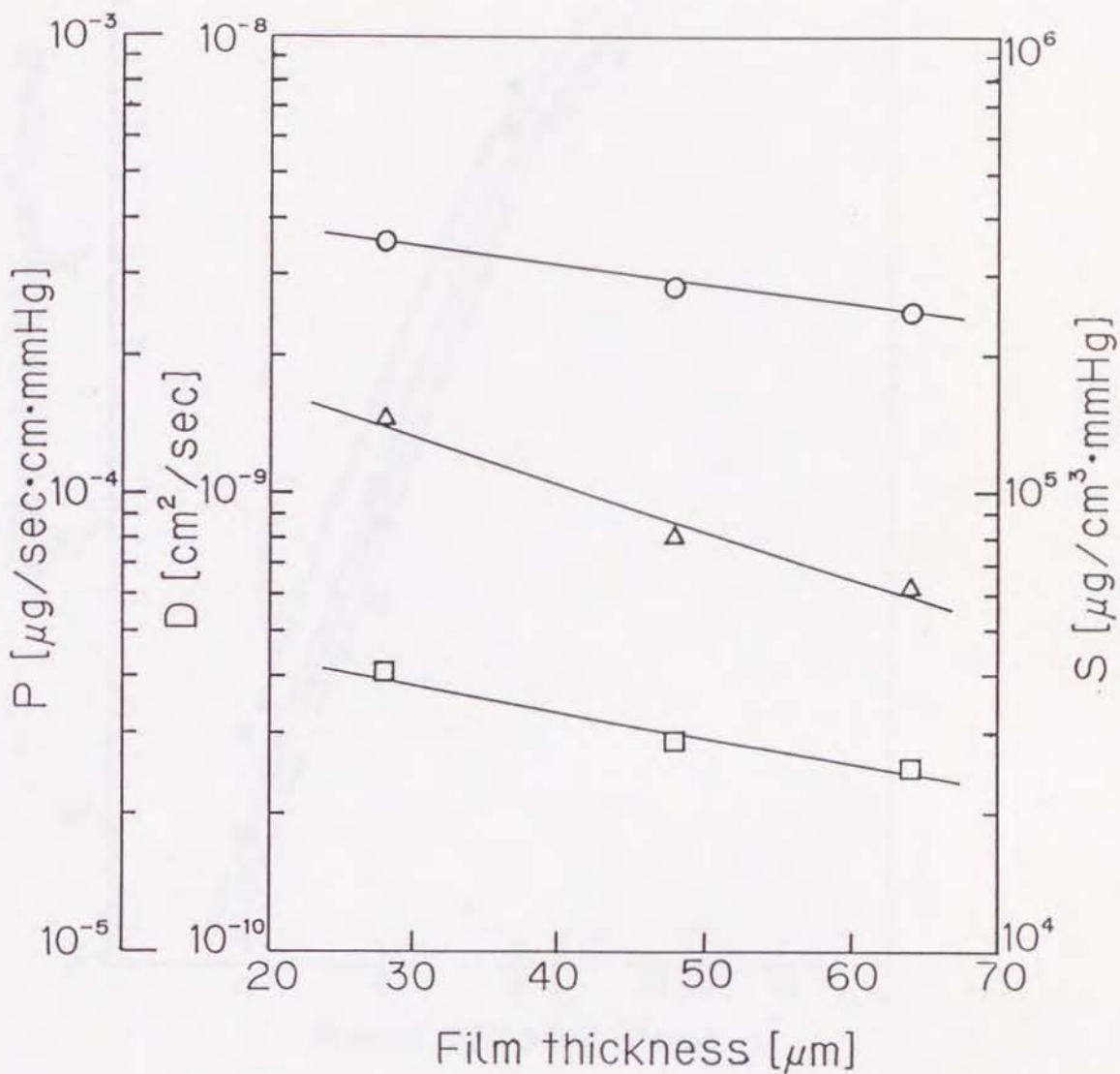


Fig.3-9 Effect of film thickness on sorption of octanal into MDPE film at 25°C

D(\circ); diffusion coeff., P(Δ); permeability coeff., S(\square); solubility coeff.

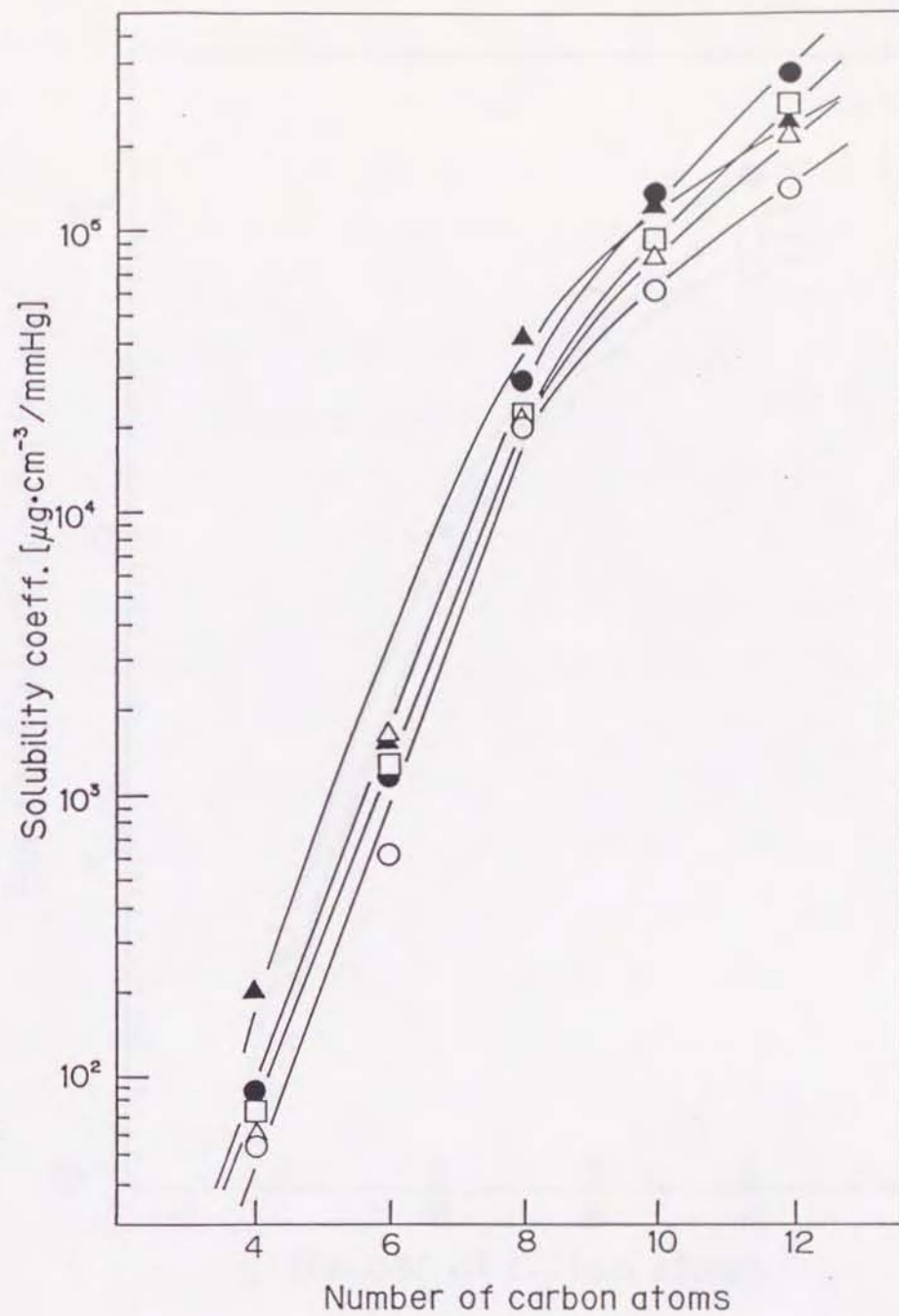


Fig.3-10 Effect of the film density on solubility coefficient of ethyl esters for vapor phase
 Film, HDPE (○); MDPE (△); LLDPE (□); LDPE (●); EVA (▲).

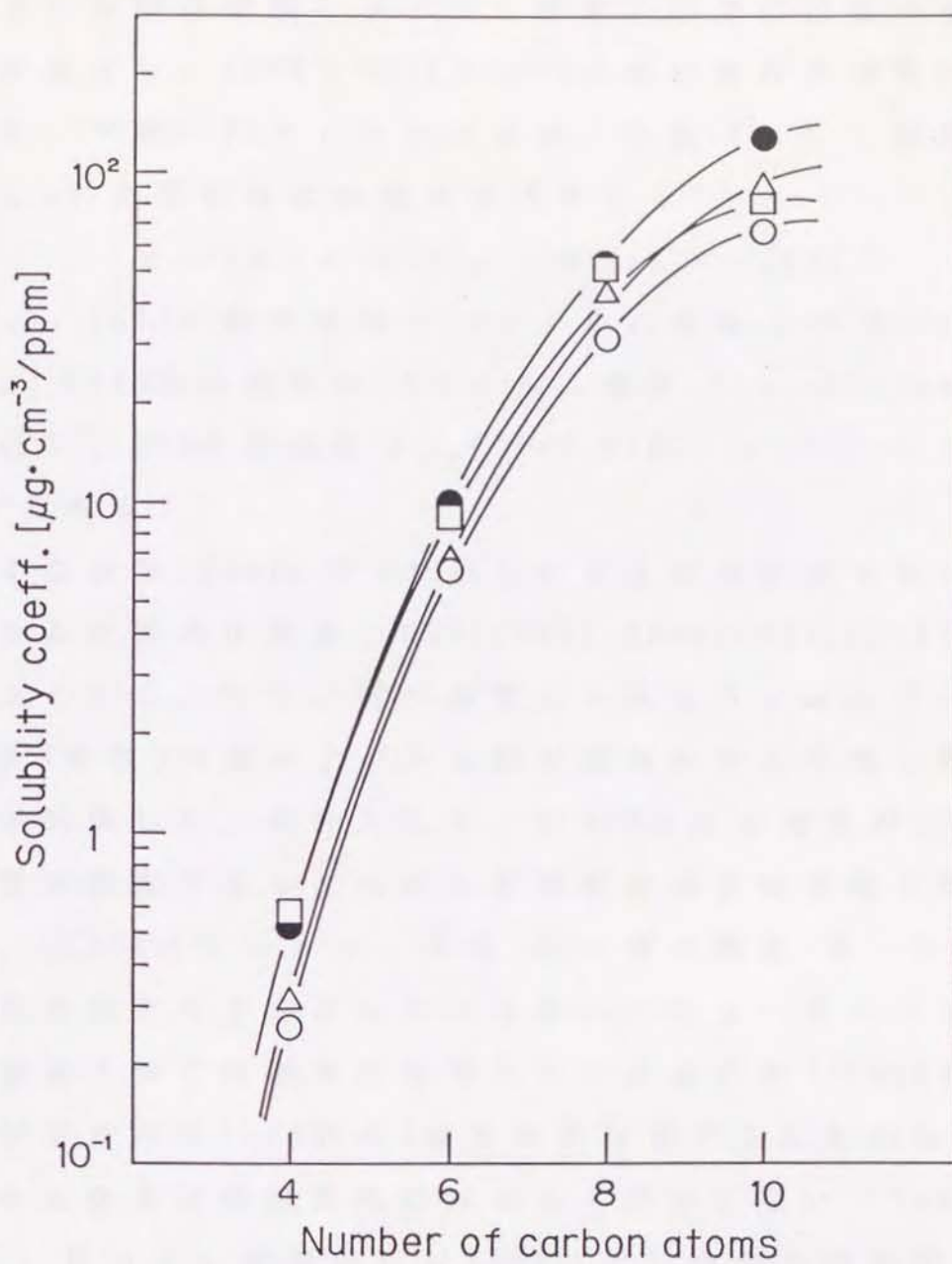


Fig.3-11 Effect of the film density on solubility coefficient of ethyl esters for liquid phase; Film, HDPE (○); MDPE (△); LLDPE (□); LDPE (●).

エステル類の収着とフィルム密度との間には高い相関関係が成立し、LDPE>MDPE>HDPEの順に溶解度係数は減少した。一般にPEフィルムの場合、密度(ρ)と結晶化度(x_c)の間には次の関係が成立する⁶⁰⁾。

$$x_c = (\rho - \rho_{am}) / (\rho_c - \rho_{am}) \cdots (14)$$

ρ_{am} ; 100%非結晶領域のPEフィルム密度 (=0.855g/cm³)

ρ_c ; 100%結晶領域のPEフィルム密度 (=1.000g/cm³)

(但し、EVAの場合は $\rho_{am}^{EVA} = 0.9185$ 、 $\rho_c^{EVA} = 1.004$ g/cm³である)

すなわち、Table 2-1で示したように本研究で用いたフィルムの結晶化度は、HDPE(64%)、MDPE(58%)、LDPE(50%)であったことから、同一樹脂から成るフィルムでは結晶化度(密度)の高いフィルムほど香氣成分を収着し難いことが判明した。例外として、LLDPEはその密度がLDPEとほぼ同程度であるにも拘らず溶解度係数は有意に減少した。LLDPEはヒートシール性・引っ張り強度・ホットタック性の向上を目的として、エチレンと α -オレフィンとを共重合させて短鎖分岐を導入しているため⁶¹⁾100個の炭素原子当たり1.16個の4級炭素が存在するにも拘らず、ブチル分岐及び長鎖分岐はほとんど存在しない(Table 2-1)。従って、密度的にはLDPEに近いものの構造的にはむしろHDPEやMDPEに近いことから、LLDPEフィルムへの収着はその密度に比べて値が低いものと思われる。また、EVAフィルムで最も溶解度係数が大きかったのは、分子内にアセテート基を有するため非結晶領域でのランダム性が増大したこと、及び結晶化度が13%と最も低く収着

可能領域が大きいためであると考えられる。

次に、エチルエステル類の拡散に及ぼすPEフィルムの密度の影響について検討した (Fig. 3-12 (気相系)、Fig. 3-13 (水溶液系))。両グラフとも、PEフィルム内での拡散とフィルム密度との間には密接な関係が存在し、フィルム密度の高いものほど、すなわちLDPE > MDPE > HDPEの順に拡散係数が顕著に減少した。従って、ペネトラント (揮発性成分) のポリマー内での拡散は結晶化度 (密度) に大きく依存し、結晶化度の低い、言い換えると非結晶領域 (ペネトラントが拡散し得る領域) の大きいフィルムほど促進されることが判明した。なお、これらの拡散挙動は、Leung⁶²⁾ や Peterlinら⁶³⁾ による低分子ガスの測定結果と良好に一致するものであった。また、LLDPEとEVAフィルムの拡散挙動については、前述したように非結晶領域のランダム性の程度が大きく関与しているものと考えられる。

透過係数についても (Fig. 3-14 (気相系)、Fig. 3-15 (水溶液系)) 拡散・溶解度係数と同様にPEのフィルム密度の影響を大きく受け、低密度フィルムほど透過性が高いことが示された (LDPE > MDPE > HDPE)。

以上、密度のみが異なるPEフィルムに対する収着挙動を検討した結果、次のことが判明した。① 香氣成分の収着 (溶解・拡散・透過) は全て非結晶領域のみで起こっており、収着の程度は非結晶領域の存在割合に大きく依存する。② 従って、内面材としてPEフィルムを用いる場合、香氣成分の収着を抑制するには高密度フィルムの使

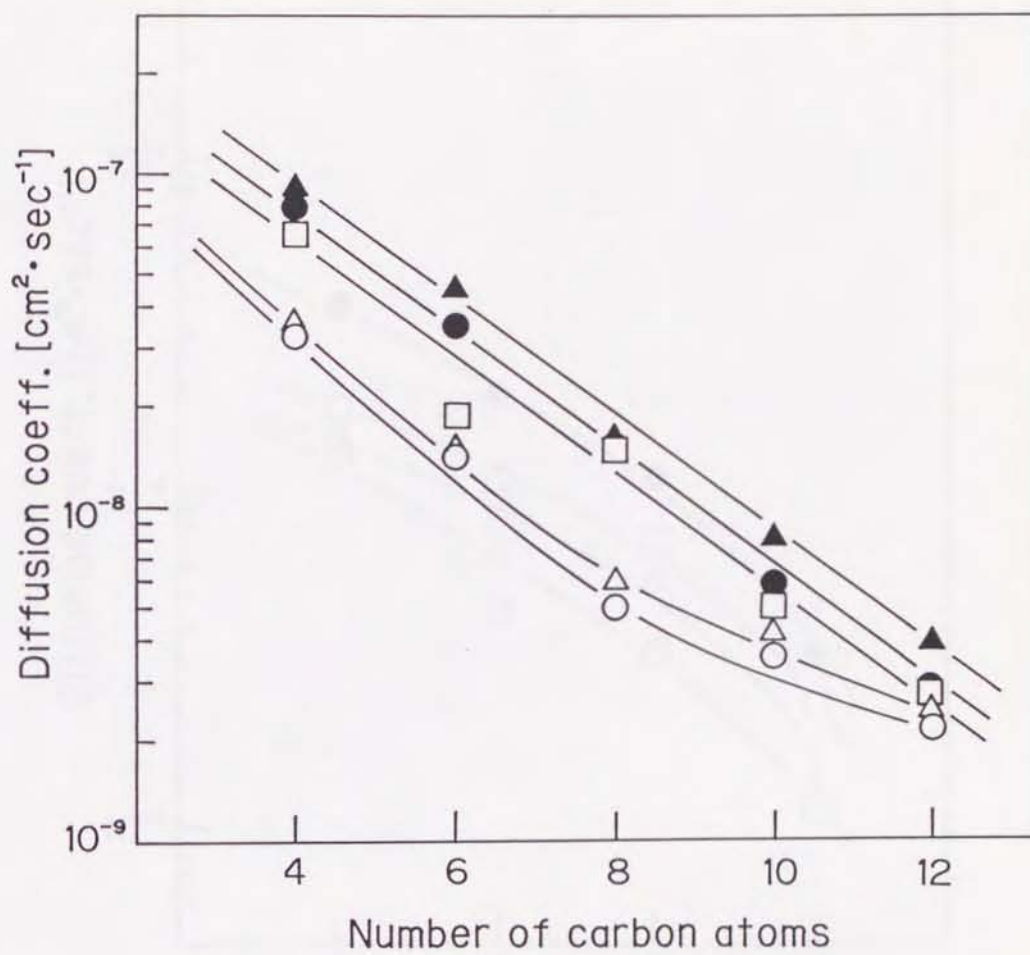


Fig.3-12 Effect of the film density on diffusion coefficient of ethyl esters for vapor phase ; symbols as in Fig.3-10.

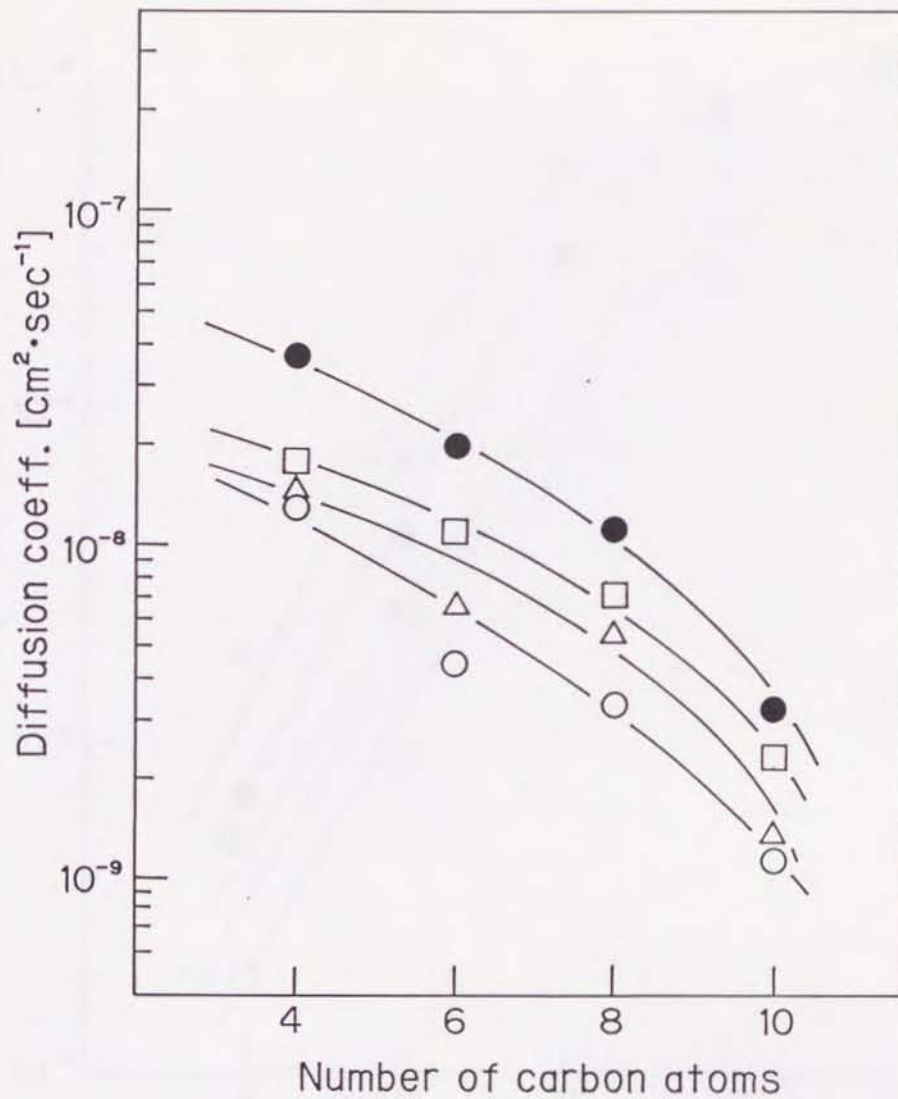


Fig.3-13 Effect of the film density on diffusion coefficient of ethyl esters for liquid phase; symbols as in Fig.3-11.

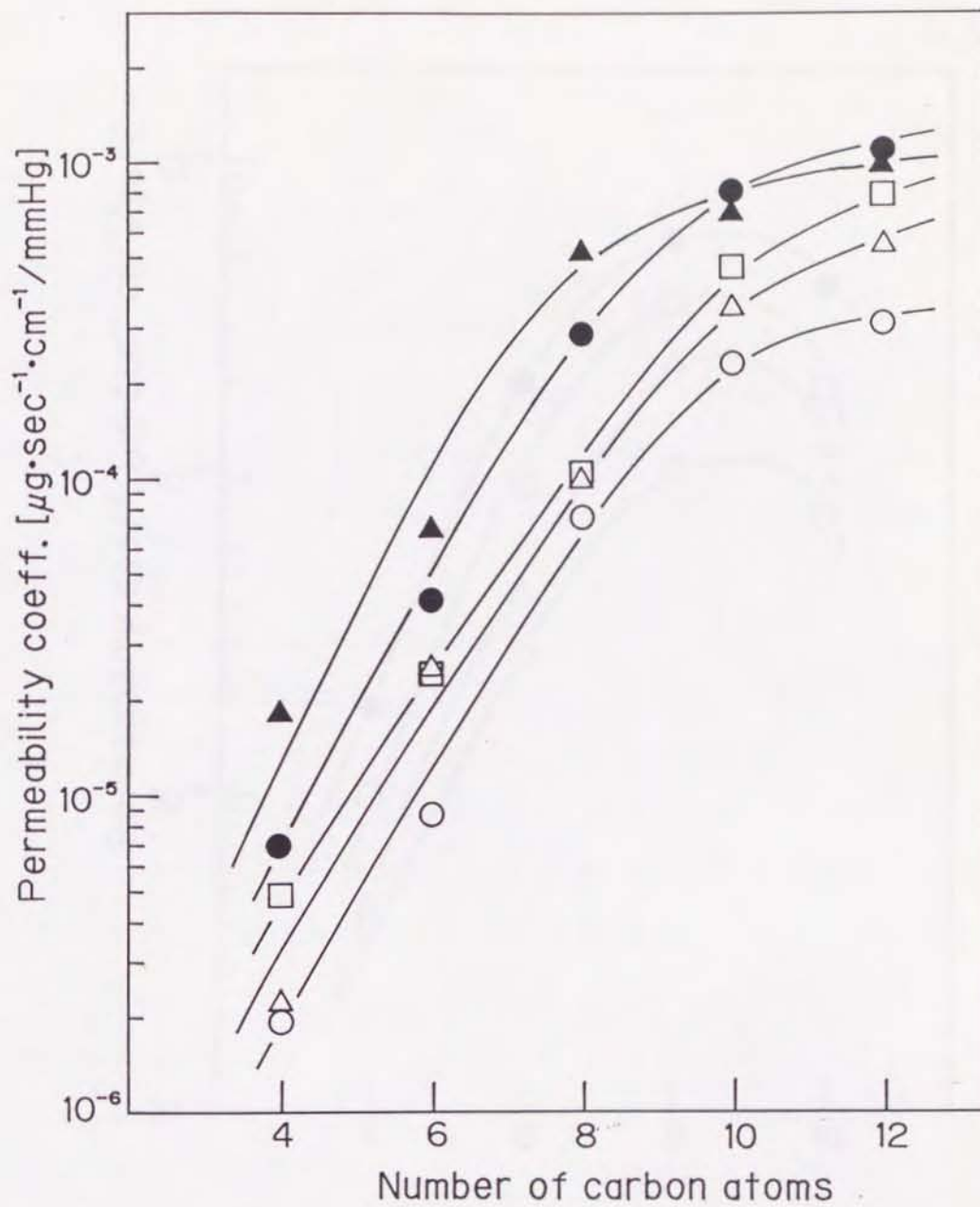


Fig.3-14 Effect of the film density on permeability coefficient of ethyl esters for vapor phase; symbols as in Fig.3-10.

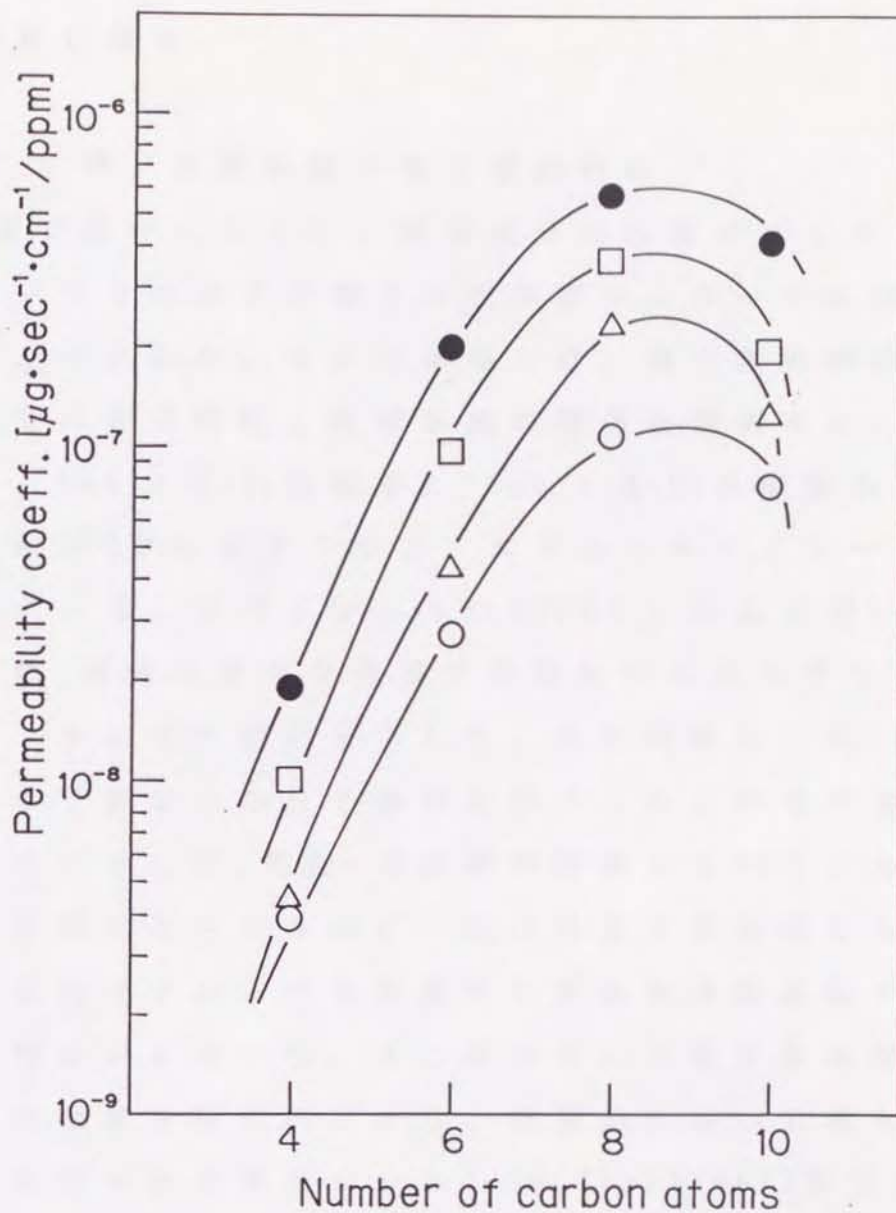


Fig.3-15 Effect of the film density on permeability coefficient of ethyl esters for liquid phase; symbols as in Fig.3-11.

用が最も効果的であるが、LLDPEの結果より非結晶領域のランダム性を低下させることによって、ある程度収着を遅減し得る。

第 3 項 収着挙動の熱力学的解析

第1項で述べたように、香氣成分の収着はフィルム内外においてその分子が有する化学ポテンシャルに依存することが示された。そこで本項では、熱力学的側面から香氣成分の分子特性と収着挙動の関係を説明することを試みた。Table 3-4(気相系)、Table 3-5(水溶液系)に構成炭素数が8であるオクタン、エチルヘキサノエート、オクタナール、オクタノールのMDPEフィルムを用いたときの拡散、透過に必要な見掛けの活性化エネルギー、収着時のエンタルピー変化を示した。また同時に、式(12)、(13)により算出した分子体積及びフィルム中での占有体積も表中に示した。気相・水溶液相両系ともPEフィルムへの溶解に対するエンタルピー変化は全て負の値となり、香氣成分のフィルムへの溶解はいずれも発熱過程であることが明らかとなった。エンタルピーの変化量は収着のし易さの程度を示すことから、気相系において最も発熱量の大きかったオクタノール(-10.7kcal/mol)及び水溶液系におけるオクタン(-9.6kcal/mol)は、よりフィルムへ収着され易い化合物であるといえる。また、他の揮発性成分のエンタルピー変化についてもFig.3-1及び3-4の収着挙動と同様の傾向を示したことから、エンタルピー変化量は香氣成分の収着挙動を十分に反映する熱力学的

Table 3-4 Activation energies for diffusion and permeation and enthalpy change in sorption, and relationship between size of penetrant and occupied volume for vapor phase

	Octane	Ethyl hexanoate	Octanal	Octanol
Size of penetrant (\AA^3)	149	160	150	156
Occupied volume (\AA^3)	182	132	183	241
E_D (kcal/mol)	14.6	10.5	15.0	19.2
E_P (kcal/mol)	5.5	2.3	12.3	8.5
ΔH (kcal/mol)	-9.1	-8.2	-2.7	-10.7

E_D ; activation energy for diffusion, E_P ; activation energy for permeation, ΔH ; enthalpy change in sorption

Film; MDPE.

Table 3-5 Activation energies for diffusion and permeation and enthalpy change in sorption, and relationship between size of penetrant and occupied volume for liquid phase

	Octane	Ethyl hexanoate	Octanal	Octanol
Size of penetrant (\AA^3)	149	160	150	156
Occupied volume (\AA^3)	205	208	206	239
E_D (kcal/mol)	15.7	15.9	16.6	18.4
E_P (kcal/mol)	6.2	9.5	10.6	17.3
ΔH (kcal/mol)	-9.6	-6.4	-6.0	-1.1

E_D ; activation energy for diffusion, E_P ; activation energy for permeation, ΔH ; enthalpy change in sorption
 Film; MDPE, surfactant; 0.3% of Sugar Ester.

パラメーターであることが明らかとなった。

ペネトラントのPEフィルム内での拡散に必要な見掛けの活性化エネルギー(E_D)は両系とも、エチルヘキサノエート<オクタン<オクタナール<オクタノールの順に増加し、Fig. 3-2及び3-5の拡散挙動と良好に一致した。一般に高分子中における低分子(ペネトラント)の拡散は、高分子セグメントの熱運動により生じる“hole”を次々にジャンプすることにより起こり⁵¹⁾、さらにその速度はジャンプ距離とセグメント運動の頻度に依存する⁶⁴⁾と考えられる。よって、 E_D はペネトラントの拡散に対して高分子がこのholeを生成するのに必要なエネルギーであり、ペネトラントの分子体積に依存するものと思われる。表より明らかのように、エチルヘキサノエートを除き他の揮発性成分は分子体積と E_D との間に密接な関係が存在し、分子体積が増大するほど E_D は顕著に増加した。一方、エチルヘキサノエートの分子体積は $160[\text{\AA}^3]$ と最も大きいにも拘らず、他のペネトラントと比較して相対的に低い E_D 値となった。ペネトラントが占めるフィルム内での占有体積を算出した結果、エチルヘキサノエートの E_D の減少は、この分子がエステル結合部位で屈曲した構造をとりながら拡散しているためであると推察された。

第 4 節 小括

第 2 章で考案した収着関連因子測定装置を用いて、密度のみが異なる4種類のポリエチレンフィルム(HDPE、

MDPE、LLDPE、LDPE) 及び厚さのみが異なるMDPEフィルムに対する各種揮発性成分の収着挙動を検討した。まず、LDPEフィルムに対する4種の揮発性成分(炭化水素類、エチルエステル類、アルデヒド類、アルコール類)の収着挙動を検討した結果、①固形食品での収着挙動と対応付けられる気相系での測定において、構成炭素数が同じ化合物では炭化水素類<エチルエステル類<アルデヒド類<アルコール類の順に収着量(溶解度係数)が増加し、高極性化合物ほど収着が促進された。②液体食品と対応付けられる水溶液系では、アルコール類<アルデヒド類<エチルエステル類<炭化水素類の順に収着量が増加し、気相系とは全く逆に低極性化合物ほど収着が促進された。③香氣成分の収着は両系とも、まず第一にフィルム外部(食品中)での香氣成分の化学ポテンシャルに、第二にフィルム中での化学ポテンシャル(親和性)に依存することが明らかとなった。④収着は分子サイズの大きいものほど顕著に促進され、炭素数が2個増えると収着量は約10倍増加した。また、炭素数9あるいは10以上でフィルムと香氣成分との立体障害による収着の頭打ち傾向が認められた。⑤LDPEフィルム内での揮発性成分の拡散は、両系とも分子サイズの大きいものほど、また極性の高いものほど抑制された。一般に、拡散係数は香氣成分のフィルムへの収着速度すなわち容器内の香氣成分の減少速度と直接関係することから、食品のシェルフライフを評価するうえで非常に重要な因子となる。要するに、気相系における香氣成分の収着は高極性化合物ほど促進され

るものの、収着平衡に達するまでに長時間を要し、一方水溶液系では低極性化合物ほど収着が促進され、さらに収着平衡に達するまでの時間が短いことが明らかとなった。

次に、揮発性成分の収着に及ぼすフィルムの密度の影響について検討した結果、以下のことが判明した。⑥気相・水溶液両系ともエチルヘキサノエートの溶解度係数(フィルムへの収着量)はLDPE>MDPE>HDPEの順に減少し、フィルムの密度が高いほど顕著に収着が抑制された。⑦揮発性成分のPEフィルム内での拡散とフィルムの密度との間には密接な関係が存在し、フィルムの密度が高いものほど、すなわちLDPE>MDPE>HDPEの順に拡散係数が顕著に減少した。

さらに、これら香気成分の収着挙動を熱力学的に検討した結果、⑧気相及び水溶液相両系ともPEフィルムへの溶解に対するエンタルピー変化は全て負の値となり、香気成分のフィルムへの溶解はいずれも発熱過程であることが明らかとなった。エンタルピーの変化量は収着のし易さとその程度を示すことから、気相系において最も発熱量の大きかったオクタノール(-10.7kcal/mol)及び水溶液系におけるオクタン(-9.6kcal/mol)は、よりフィルムへ収着され易い化合物であるといえる。⑨ペネトラントのPEフィルム内での拡散に必要な見掛けの活性化エネルギー(E_D)は両系とも、エチルヘキサノエート<オクタン<オクタナール<オクタノールの順に増加した。すなわち、エチルヘキサノエートを除き他の揮発性成分

は分子体積と E_D との間に密接な関係が存在し、分子体積が増大するほど E_D は顕著に増加した。一方、エチルヘキサノエートの分子体積は $160[\text{\AA}^3]$ と最も大きいにも拘らず、他のペネトラントと比較して相対的に低い E_D 値となった。これは、ペネトラントが占めるフィルム内での占有体積を算出した結果、この分子がエステル結合部位で屈曲した構造をとりながら拡散しているためであると推察された。