

食品包装材における香気成分溶解とガス透過特性

外川 純也*・菅野 亨**・小林 正義**

(平成9年4月30日受理)

Aroma component solution and gas permeation properties in food packaging film

Junya TOGAWA*, Tohru KANNO** and Masayoshi KOBAYASHI**

Abstract

Permeation behaviors of gases (CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , O_2 , N_2 , H_2) were measured at 25°C at atmospheric pressure through a low density polyethylene film under D-Limonene vapor of 100-1,000 ppm. Permeability (P) of the gases was evaluated by the permeation rate at a steady states over 8-24 h. It was found that P's of CO_2 , C_2H_4 and C_3H_6 depended on concentration of D-Limonene much more than those of O_2 , N_2 and H_2 . This was thought to be associated with differences in condensability of the 2 groups.

1. 緒 言

近年、食品包装材に要求する機能は色・形・香・みずみずしさなどの鮮度保持性、軽い・割れないなどの取り扱い性、添加物・産地・製造日・賞味期限などの情報機能、リサイクル法案施行によるリサイクル可能な包装と、非常に複雑な状況にある。しかし、食品包装の重要な目的は内容物の保護（鮮度）である。¹⁻³⁾

果汁飲料の分野では、鮮度指標としてビタミンC、香気成分、褐変度などがあげられ、これらは包装材のガスバリアー性に影響されてしまう。例えば紙パックオレンジジュースの場合、その香気成分である D-Limonene が容器の内側に使用されているポリエチレンフィルムに溶解が起こり、外気中に散逸していく。⁴⁾しかし、ここで一番重要な問題はこの溶解によってポリエチレンのガスバリアー性が変化してしまうことにある。これにより外気が紙パック容器内部へ透過していくため、酸素によるビタミンCの酸化や褐変、さらに異臭などを付加させてしまう可能性がある。Fig. 1 に示すように、経過日数に応じて D-Limonene は外気中へ散逸するため、ジュース中の残存率は減少傾向を示している。⁵⁾また、外気からの酸素流入によってビタミンCの酸化による減少も見られている。これまで多くの研究者が食品包装材のガス透過性について論じているが、実際に香気成分が溶解した状態でのガス透過性の評価を行ったものはない。食品保存の観点から、この評価は非常に重要なものと思われる。そこで本研究では、実際に紙パックに使用されている低

* 北見工業大学大学院 物質工学専攻

** 北見工業大学 化学システム工学科

密度ポリエチレンを用いて、オレンジジュース香気成分であり、ポリエチレンに対する溶解量が非常に高い D-Limonene の膜中溶解による各種ガス透過性の定量評価を行った。

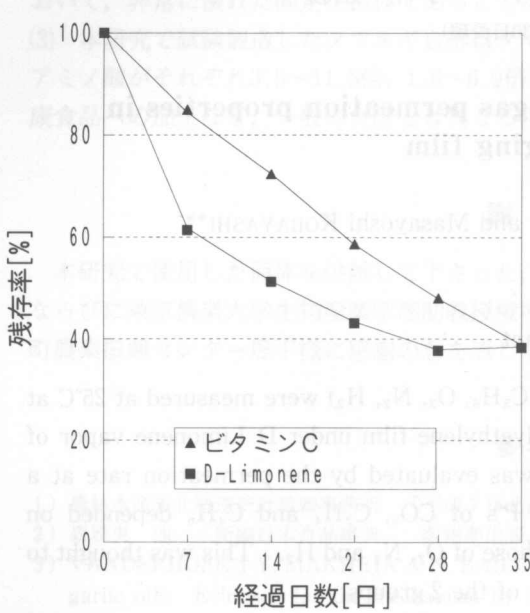


Fig. 1 100%オレンジ果汁中のビタミンCとD-Limonene 残存率 (1000ml, 10°C保存)

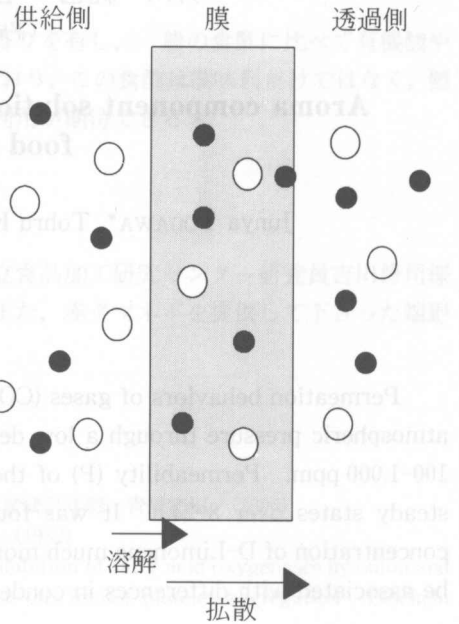


Fig. 2 Gas permeation model of Nonporous Membrane.

2. 理 論

2.1. 溶解拡散機構⁹⁻¹⁰⁾

非多孔質膜である有機高分子膜は、高分子鎖が複雑に絡み合った構造をしており、動的な2nm以下の間隙が開いているとされている。Fig.2に示すように気体分子が膜を通過する場合、気体はまず膜に溶解し、膜内を拡散し、膜から脱離するという3つの段階で説明される。これを溶解拡散機構と呼ぶ。一般に、高分子膜内部の分子鎖は T_g (ガラス転移点) 以上の温度で熱運動を起し、アモルファス領域を生じる。そして気体分子がそのアモルファス領域へ溶解していく (Henry 溶解) と考えられており、また、Fick の法則に従ってポリマー鎖の間隙を気体分子は拡散していく。一般に、熱力学的に平衡で、膜の両側のガスが均一であると仮定すると、Fick の第一法則が成り立つ。

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

透過定常での膜の両側の濃度を $C_1 < C < C_2$ 、膜厚を $0 < x < L$ として、(1)式を積分すると、

$$J_2 = D \frac{C_1 - C_2}{L} \quad (2)$$

また、膜の界面における濃度 C_1 、 C_2 は Henry の法則により、接しているガスの圧力 p_1 、 p_2 と平

平衡状態にある。

$$C_i = SP_i \quad (i=1, 2) \quad (3)$$

ゆえに、

$$C_1 - C_2 = S(p_1 - p_2) \quad (4)$$

(2), (4)式より、

$$J_s = D \frac{S(p_1 - p_2)}{L} \quad (5)$$

(5)式を以下のように変形する。

$$\frac{J_s \cdot L}{p_1 - p_2} = D \cdot S \quad (6)$$

(6)式の左辺の項を透過係数 P と呼び、高分子膜の透過には一般に以下の関係式が成り立つ。

$$P = D \cdot S \quad (7)$$

よって気体の膜透過係数 P は(1)式に示すように拡散係数 D と溶解度係数 S で表現される。

2.2. 透過係数の算出法

気体の定常透過量 J_s は以下の式より求められ、

$$J_s = \frac{Q_s}{A} = P \cdot \frac{f}{A} \cdot \frac{273}{293} \quad (8)$$

(7)式より透過係数を求める。

$$P = \frac{Q_s \cdot L}{A \cdot (P_1 - P_2)} \quad (9)$$

Table. 1 The characteristics of the polyethylene film.

	DSCmp [°C]	THICKNESS [μm]	DENSITY [g/cm ²]	HEAT OF FUSION [J/g]	CRISTALLINITY
HDPE	131	55	0.952	-149.9	0.534
LDPE	112	60	0.923	-78.9	0.281

3. 実験方法

3.1. 食品包装材料

飲料用紙パックに実際に使用されている低密度ポリエチレン (LDPE) を使用した。Table. 1 に膜厚、密度などを HDPE と対比して示す。

3.2. D-Limonene および透過ガスの物性

果汁香味成分で橙皮油、レモン油などに含まれる D-Limonene を膜に溶解させる溶媒として使用し、透過ガスは、無機ガス成分として大気中に存在する N_2 , O_2 , CO_2 , さらに分子量が最も小さい H_2 を用いた。有機成分として果実の成熟促進、呼吸作用の促進、休眠打破、成長の促進と抑

制，開花の促進と抑制など多様な生理作用を持つ植物ホルモンとして知られる C_2H_4 ，その対照ガスとして同じく $C=C$ 結合を持つ C_3H_6 を用いた。ここでこれらのガスの分子量，分子サイズ，臨界温度を Table.2に示す。¹¹⁾

Table. 2 The Gases used in study.

ガスの種類	分子 量	分子サイズ	臨界温度
水 素	2	2.75	-239.9
酸 素	32	2.94	-118.8
窒 素	28	3.12	-147.2
二酸化炭素	44	3.24	31.2
エチレン	28	3.58	9.5
プロピレン	42	4.02	91.85
d-Limonene	136	10	

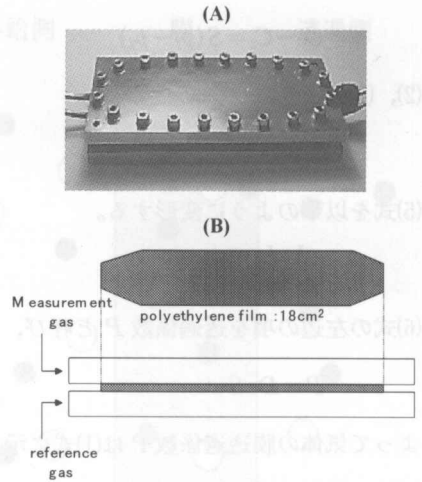


Fig. 3 (A) is diffusion cell picture. (B) is scheme of diffusion cell.

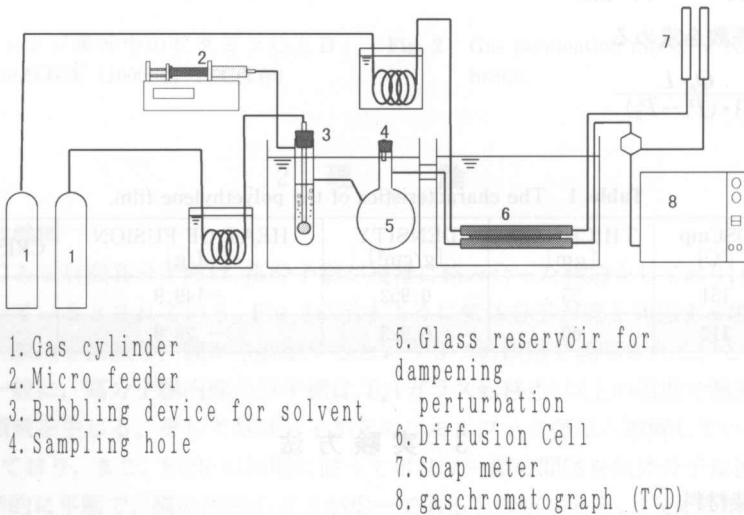


Fig. 4 Scheme of experimental arrangement.

3.3. 実験装置及び操作法

Fig. 3 に拡散セル模式図を示す。ステンレス製拡散セルは，ガス透過用の空間を有した上下二つの部屋に分かれており，その間に高分子薄膜を挟み込み，さらに経路内への水の浸入を防ぐために高分子膜とセルの間にシリコンゴムを挟めて，ボルトで均一に絞める構造になっている。薄膜とガスの有効接触面積は18[cm²]であり，拡散セルは精密な温度制御が可能な恒温槽に設置されて

おり、その温度は25°Cである。Fig. 4 に実験装置経路模式図を示す。バブリング装置は拡散セルと同様の恒温槽に設置されており、その温度は30°Cである。窒素またはヘリウムでD-Limonene(D・L)液中をバブリングして得られた混合気体を目的濃度に調整し拡散セルの下部室へ、同時に窒素またはヘリウム純ガス流を上部室へそれぞれ導入する。リモネンの膜中溶解量が定常となる約24時間後、上部室のガスを透過目的ガス(CO₂, C₂H₄, C₃H₆HH, O₂, N₂, H₂)流に置き換える。こうして下部室(リモネン流側)へ透過してきた目的成分をガスクロにて分析した。また、このときの流入ガス流速は上下部室ともに75[ml/min]に固定した。

4. 実験結果及び考察

4.1. D-Limonene 濃度変化に対する D-Limonene 透過性

D・Lの濃度を変化させたときの透過挙動について検討を行った。実験で行われた濃度範囲は約100-800ppmである。これは、Mohney等¹²⁾によるHDPEでのD・Lの透過挙動は、約50-1200ppmで濃度依存性が確認されており、また実験上バブリング濃度を長時間安定的に供給できるのが1000ppm以下だったからである。Fig. 5に示すようにD・L供給濃度上昇に対し、その透過係数は直線的に増加する傾向が見られた。プロットのばらつきに関しては、D・Lの沸点が170°Cと高温で凝縮しやすく、また25°Cの恒温槽に設置されている拡散セルを通過しているため、誤差が生じやすいと思われる。Brown等¹³⁾はこの濃度依存性はアモルファス領域でのペネトラントの存在量の増大により引き起こされることを示している。同様に、Stern等¹⁴⁾はポリエチレンフィルムでの各ペネトラントの透過挙動を調べており、ペネトラントのフィルム内濃度が増すにつれて濃度依存性が增大することを実験的に証明しており、本実験でのD・Lの透過実験の結果も、ポリエチレン内のアモルファス領域のD・L濃度が増大したものと考えられる。

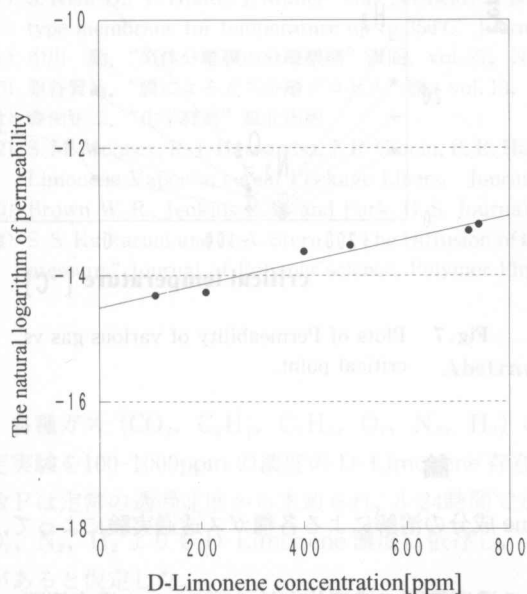


Table 3 Permeability of various gas for different D-Limonene concentration.

	unswelled	100 ppm	500 ppm	900 ppm
Hydrogen	11	17	22	30
Oxygen	1.9	3.8	5.2	7.8
Nitrogen	0.5	1.3	2	3.6
Carbon dioxide	13	17	39	90
Ethylene	6.9	11	21	39
Propylene	15	17	38	2

barrer : 10^{-10} [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{cmHg}\cdot\text{sec}$]

Fig. 5 Plots of the natural logarithm of permeability of D-Limonene vs. D-Limonene concentration.

4.2. D-Limonene 溶解膜における各種ガス透過特性

D・L 溶解させたポリエチレンフィルムを用いて、各種ガスの透過速度の測定実験を行った。Table. 3 は D・L 各濃度に対する各種ガスの透過係数値を示したものである。高分子膜における透過は溶解と拡散という二つのメカニズムで成り立っているため、分子サイズ、そして凝縮性の指標である臨界温度を用いて、本実験で得られた透過係数を評価した。Fig. 6 に示すように、 H_2 、 O_2 、 N_2 は分子サイズ順に並んでいるが、これらのガスより分子サイズの大きい CO_2 、 C_2H_4 、 C_3H_6 は非常に高い透過性を示した。Fig. 7 の臨界温度で比較すると、凝縮しやすい CO_2 、 C_3H_6 は特に高い透過係数を示した。また D・L 濃度を変化させることで、 CO_2 、 C_3H_6 で透過係数は非常に大きく増加しており、D・L 濃度 900ppm で未収着に対し CO_2 約 700%、 C_3H_6 で 560% の透過促進が見られた。しかし、 H_2 、 O_2 、 N_2 ではそれほど透過係数が増加しないことが分かった。よって、D-Limonene のポリエチレンへの溶解によって、ポリエチレンに対する各種ガスの溶解量も増加したと考えられ、透過係数が増加したと思われる。

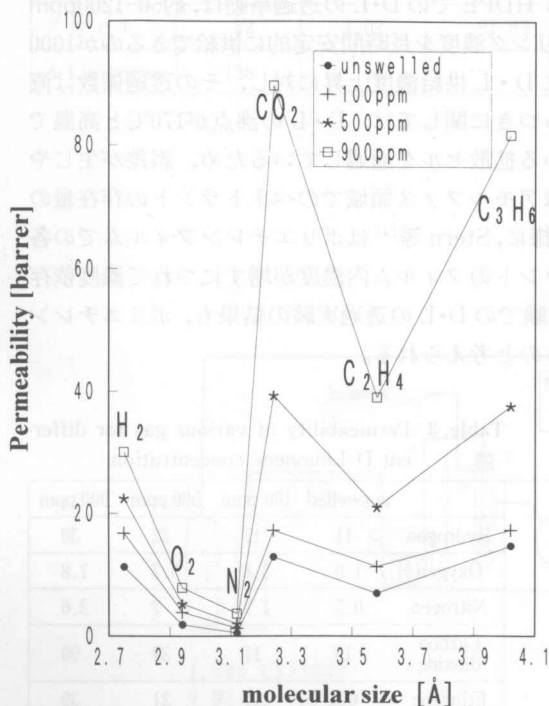


Fig. 6 Plots of Permeability of various gas vs. molecular size.

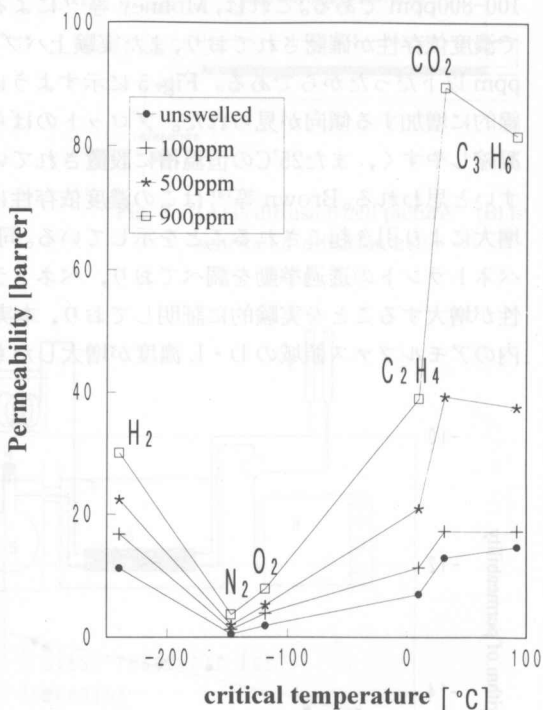


Fig. 7 Plots of Permeability of various gas vs. critical point.

5. 結 論

低密度ポリエチレン (LDPE) への D-Limonene 成分の溶解による各種ガス透過実験によって、以下のことが明らかになった。

(1) D-Limonene の透過挙動は、約 100-800ppm の濃度範囲で濃度依存性を示し、この濃度範囲において、ポリエチレンのアモルファス領域での D-Limonene の存在量が増えたことを示唆している。

(2) D-Limonene 溶解によって、凝縮性の強い CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6 は、非常に高い透過促進が見られた。これは D-Limonene の溶解の影響によってポリマーへの各種ガスの溶解量が増加したためと推測した。

6. 記号一覧

J : 拡散量 [cm/sec]	Q_s : 定常透過速度 [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{sec}$]
D : 拡散係数 [cm^2/sec]	A : 膜の有効接触面積 [cm^2]
C : ガス濃度比 [vol/vol]	p : ガス分圧 [atm]
x : 拡散距離 [cm]	f : 流速 [cm^3/sec]
J_s : 定常拡散量 [cm/sec]	1, 2 : 膜の供給側, 透過側
L : 膜厚 [cm]	(p_1-p_2) : 膜の両側における分圧差 [cmHg]
S : 溶解度係数 [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\cdot\text{cmHg}$]	273/293 : 温度換算
P : 透過係数 [$\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2\text{cmHg}\cdot\text{sec}$]	

参考文献

- 1) 里見弘治. “食品保存技法の考察” PACKPIA No.6, 1991
- 2) 葛良忠彦. “プラスチック包装から見た食品保存” PACKPIA No.6, 1991
- 3) (株)日報. “包装タイムス” 5月15日号, 1995
- 4) 原 明弘. 果汁における包装と関連した定量的鮮度評価” 食品と化学 No.1, 1997
- 5) 日高和広. “非収着シーラント包装” 日本食品包装研究会 平成8年度食品包装技術セミナー
- 6) 長内伸一. “食品包装膜材料におけるアロマ成分透過挙動” 北見工業大学大学院修士課程学位論文 1993
- 7) 花田勝敏. “ポリエチレン系膜材料のガス透過係数推算式” 北見工業大学大学院修士課程学位論文 1995
- 8) S. Nehlsen, T. Hunte, J. Muller “Gas permeation properties of plasma polymerized thin film siloxane-type membrane for temperature up to 350°C” Journal of membrane science, vol. 106, 1-7, 1995
- 9) 中川 勤. “気体分離膜の分離機構” 表面, vol. 27, No. 8, 499-509, 1988
- 10) 原谷賢治. “膜によるガス分離プロセス” 膜, vol. 13, No. 2, 83-92, 1988
- 11) 森田正二. “化学辞典” 森北出版
- 12) S. M. Mohney, R. J. Hernandsz, J. R. Giacin, B. R. Harte and J. Miltz. “Permeability and Solubility of D-Limonene Vapor in cereal Package Liners. Journal of Food science, Vol. 53, No. 1, 253, 1988
- 13) Brown W. R., Jenkins R. B. and Park, G. S. Journal of polymer science, Symposium No, 41, 45 1973
- 14) S. S. Kulkarni and S. A. Stern. “The Diffusion of CO_2 , CH_4 , C_2H_6 and C_3H_8 in polyethylene at Elevated pressure.” Journal of Polymer science, Polymer Physics Edition, Vol. 21, 441-465, 1983

Abstract 訳

各種ガス (CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , O_2 , N_2 , H_2) の低密度ポリエチレンにおけるガス透過挙動測定実験を100-1000ppm の濃度の D-Limonene 存在下, 25°C, 大気圧で行った。各種ガスの透過係数 P は定常の透過速度から求められ, 8-24時間で定常に達する。 CO_2 , C_2H_4 , C_3H_6 の透過係数は O_2 , N_2 , H_2 よりも D-Limonene 濃度に依存し, これらは2つのグループの凝縮性の違いと関係があると仮定した。