

無機材料複合食品包装フィルムの鮮度保持機能と キャラクターゼーション

外川 純也*¹・舟崎 孝一*²・菅野 亨*²
境 博成*⁴・畑中 政蔵*⁵・小林 正義*²

(平成9年9月30日受理)

Recognized Function Keeping Food Freshness and Characteristics of Newly Developed Polyethylene Film with Blending Inorganic Components

Junya TOGAWA*¹, Kohichi FUNASAKI*², Tohru KANNO*²,
Hirosige SAKAI*⁴, Seizo HATANAKA*⁵ and Masayoshi KOBAYASHI*²

Abstract

New multi-functional food packaging films for maintaining food freshness were developed by the modification of polyethylene film blended with inorganic materials (TiO₂, zeolite, etc.). The composite film were characterized by their light transmission, gas permeability and decay of vegetable (spinach, broccoli etc.) freshness. The characterized functions of the films reconfirmed that infrared transmission was reduced by 80% and the permeability of ethylene gas was reduced by 80% of polyethylene film, and vegetable freshness evaluated by respective weight and chlorophyll levels, was found to be maintained for a long period of time in the packaging films.

1. 緒 言

食品包装材に要求される機能は、鮮度保持などの機能的な要求、包装材として基本的に不可欠な特性要求例えば機械的強度、安定性、衛生性、安全性、便利性、商品性、経済性など多様で背反二率の要素を含んでいる。さらに包装する食品によってそれぞれ必要とする機能は大きく異なるため、食品に応じた包装材の設計・開発が必要である。

様々な食品の中で青果物は生きているために、消費者に渡るまでに鮮度がどうしても低下する。その鮮度を出来るだけ長く保持するには包装材に様々な機能が要求される。青果物の鮮度低下を引き起こす要因としては、呼吸・水分の蒸散・成熟ホルモンガス(エチレングス)発生などの食品そのものが引き起こす内的な要因と、光や熱などの刺激、包装材に付着する水滴や微生物など

*¹ 北見工業大学大学院 物質工学専攻

*² 北見工業大学 化学システム工学科

*³ 東京農業大学

*⁴ (株)東亜化成

の外的な要因が考えられ、理想的な鮮度保持包装材を設計するにはこれらのすべてを制御しなければならない。以下に青果物包装に必要な機能について考察してみよう。¹⁻³⁾

1.1 エチレングス制御

エチレングスは植物ホルモンであり、根から吸収した養分を分解し成長していく過程で欠かせない物質である。他にも多く生理作用があり、呼吸作用の促進、葉緑素の分解促進、多感作用・老化作用などがあり、特に青果物では熟成促進と緑色の退色促進(黄化)が問題となる。収穫後の青果物は周囲の熱や光により、呼吸促進、水分蒸散の増加、養分低下などによりエチレングスを多く発生し、それが更に生体の老化を促進する。ゆえに、エチレングスを包装内から除去することは鮮度保持に非常に有効である。このエチレングス除去法としては、一般にゼオライトやシリカなどの吸着剤の包装材への混入が多く行われている。

1.2 呼吸制御

青果物は収穫後も種々の新陳代謝を行い、生命活動を維持するための化学エネルギーを獲得しなければならない。そのため酸素を取り入れ二酸化炭素を排出する呼吸活動を行っている。このとき基質として糖や有機酸などの栄養分を消費するため、鮮度低下を招く。従って鮮度保持には呼吸の制御が不可欠である。呼吸を制御するには、環境雰囲気酸素濃度を5~10%に下げ、二酸化炭素を2~10%に高くすることで呼吸速度を抑えることが出来るため、包装材には二酸化炭素/酸素の透過選択性の高い材料が要求される。さらにガスの透過性も適度に高くなれば青果物は無機呼吸を起し、アルコールやアルデヒド、酢酸などが生成し異臭の原因となる。このような包装内雰囲気ガスを制御する包装技術はCAP (Controlled Atmospheric Packaging) と呼ばれている。ガス透過度が大きく、かつ透過係数比 P_{CO_2}/P_{O_2} の値が大きいプラスチックフィルムを用いることで簡易的にCA (Controlled Atmosphere) 効果が得られる。また最適な雰囲気ガス組成に包装内を置換する方法 (Modified Atmospheric Packaging, MAP) も行われている。

1.3 防曇効果

青果物は収穫後水蒸気を発散し萎れるため鮮度が低下していく。よって包装材には水蒸気透過の制御も必要となる。しかし過度な防湿性は包装フィルム内面に結露などを起し、その水滴によって青果物が腐敗する原因となる。そこでフィルムに脂肪酸エステルなどの防曇剤をブレンドする方法が広く行われている。

1.4 光遮断効果

青果物は呼吸の増加、水分蒸散による乾燥、葉緑素(クロロフィル)やビタミンなどの養分低下、エチレングス発生などが光などの周囲の環境的な影響によって盛んになり鮮度は著しく低下していく。

包装材における光線の遮断技法としては、板紙による外装やアルミ箔ラミネートフィルムで完全に遮光したり、着色包材や紫外線吸収剤の混入で特定波長の光線を遮断するなどの方法が取られている。

1.5 微生物制御

微生物の制御は食品鮮度保持には非常に重要である。微生物の制御には、真空包装や窒素など

のガス置換包装 (MAP) によって酸素を遮断して微生物の活動を制御する技法や、包装材へ抗菌剤を封入する方法が用いられている。^{4,5)} 抗菌剤には銀ゼオライトや二酸化チタンのアナターゼが注目されており、特に二酸化チタンは光触媒反応により空気中の水蒸気や酸素と反応して活性酸素を発生し、表面に吸着した有機物を分解する能力を持っている。光源としての紫外線量は、日陰程度の太陽光や通常の室内での照明光程度で脱臭、防汚、殺菌などに対する光触媒反応には十分な量が得られるため、この二酸化チタンは強い酸化力を利用した環境浄化材料として期待されている。

このように青果物包装には様々な包装技法が要求され包装材が開発されている。本研究ではこれらの包装機能を全て持つ低価格な鮮度保持包装材 (LIVE FILM) を設計・開発し、さらにこの LIVE FILM の鮮度評価及び科学的な評価を行うことを目的としている。

2. 実験方法

2.1 包装材の調製

Table. 1 配合成分と使用効果

配合成分	使用効果
低密度ポリエチレン(LDPE) —(CH) _n —	食品包装材
ゼオライト (クリノプロクロライト)	エチレン吸着効果
ケイソード (SiO ₂)	赤外線吸収
二酸化チタン (アナターゼ、TiO ₂)	抗菌効果
シーソープ* 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole	紫外線吸収剤
ボードン* (ソルピタンモノ脂肪酸エステル)	防曇効果

*白石カルシウム株式会社

Table. 1 に配合成分とその使用効果について示した。実験用膜の基材には、経済的に非常に有利でかつガス透過係数が高い低密度ポリエチレン (LDPE) を用いた。さらに様々な鮮度保持機能を持たせるためゼオライト、ケイソード、二酸化チタン、シーソープ、ボードンなどをポリエチレンペレットへ均一に配合し、この混合物をマスターバッチ成形機に供給してマスターバッチを形成する。次に発砲した後、押出機に供給してフィルムを製造した。ここでゼオライト配合比率の異なるサンプルを3種類調製し、少ないものから順に sample A, B, C と名付ける。

2.2 物性評価

作成した包装材を DSC およびマイクロメーターにより融点や融解熱、膜厚の測定を行った。この結果を Table. 2 に示した。

Table 2 LIVE FILM と基材の LDPE の各物性値

	膜厚 [μm]	DSCmp[$^{\circ}\text{C}$]	融解熱[J/g]
LIVE FILM A	45.2	122	-92.6
LIVE FILM B	47.8	119	-93.9
LIVE FILM C	50.2	119	-90.3
LDPE	60.0	112	-78.9

2.3 分光学的評価

紫外線透過量測定には島津 UV-2000 (波数200~500 nm), 赤外線吸収量測定には島津 FTIR-8100 (波数400~4600 cm^{-1}) を使い, 膜基材である低密度ポリエチレンと比較して評価を行った。

2.4 ガス透過実験

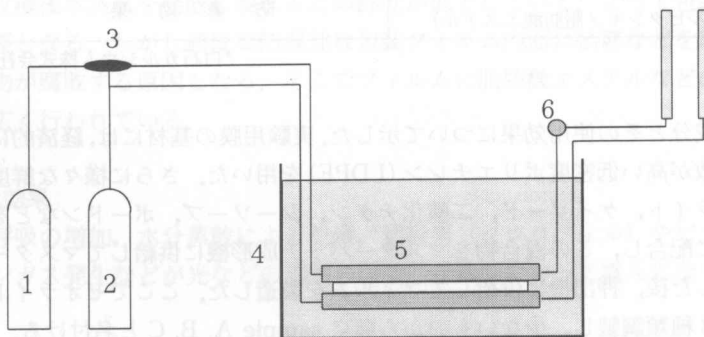
Fig. 1 に透過実験装置を Fig. 2 に膜を設置した拡散セルの模式図を示した。ステンレス製の拡散セルは, 上下二つの部屋に分かれており間にフィルムを挟みこみボルトで均一に絞める構造である。フィルムの有効接触面積は18[cm^2]である。組み立てられた拡散セルは精密な温度制御が可能な水浴に設置されており, その温度は25 $^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{C}$)に固定した。またフィルムと拡散セルの間にはシリコンゴム O-リングを挟み, ガス漏れ及び水の侵入を防いだ。

透過実験操作方法は, 最初に拡散セルの上下部室へ He を導入し, 経路内をフラッシュする。次に上部ガスを透過目的のガスに切り替え透過実験を開始した。フィルムを上から下へ通過するガスをその透過が定常に達するまで経時的にガスクロにて分析した。流速は上下室とも75[ml/min]に固定した。

透過目的のガスとして使用したガスは, 植物の成熟ホルモンガスであるエチレン, そして CA 効果を考察するため二酸化炭素, 酸素を透過目的のガスとして用いた。

透過係数は(1)式により求めた。(前報「食品包装材における香気成分溶解とガス透過特性」参照)⁶⁾

$$P = \frac{Q_s \cdot L}{A \cdot (P_1 - P_2)} \quad (1)$$



- | | |
|-----------------------------|-------------------|
| 1: Measurement gas cylinder | 5: Diffusion cell |
| 2: Reference gas cylinder | 6: Sampling hole |
| 3: Three way valve | 7: Soap meter |
| 4: Water bath | |

Fig. 1 透過実験装置模式図

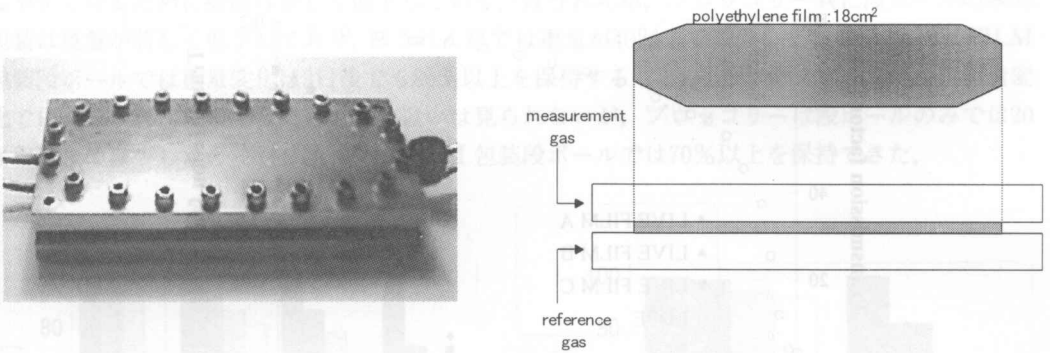


Fig. 2 拡散セル 写真(左), 模式図(右)

2.5 鮮度保持評価実験

実際に、ほうれん草・ブロッコリー・人参・ごぼう・長芋・じゃがいもなどの青果物を LIVE FILM 内包段ボールと、段ボールのみのそれぞれに入れて目的温度及び環境条件下に所定時間放置後、重量変化やクロロフィル含有量変化測定、さらに視覚的な変化の測定により、LIVE FILM の鮮度保持性能評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 分光学的評価

青果物に直接光があたると包装内は赤外線によって温度が上昇し呼吸量の増加, エチレン発生, 水分蒸散を引き起こす。また紫外線による光合成も起こり鮮度は著しく低下するため、青果物包装に対する光透過制御は非常に重要である。

Fig. 3 に紫外線透過量を LDPE と対比して示す。LIVE FILM は390 nm 以下の波長での透過率はほぼ0を示した。この結果は配合した無機鉱物による紫外線の散乱やシーソープの紫外線吸収効果によるものと思われる。

Table. 3 に各サンプルの赤外線透過量と、LDPE に対する赤外線透過比を示す。ケイソードなどの混入成分による赤外線散乱・吸収により LDPE と比較して赤外線透過量は80%程度抑えられており、LIVE FILM は非常に良好な光遮断特性を示した。

Table. 3 赤外線透過量と赤外線透過比

	赤外線透過面積	赤外線透過比
LIVE FILM A	46000	0.15
LIVE FILM B	74900	0.24
LIVE FILM C	67800	0.22
LDPE	310800	1

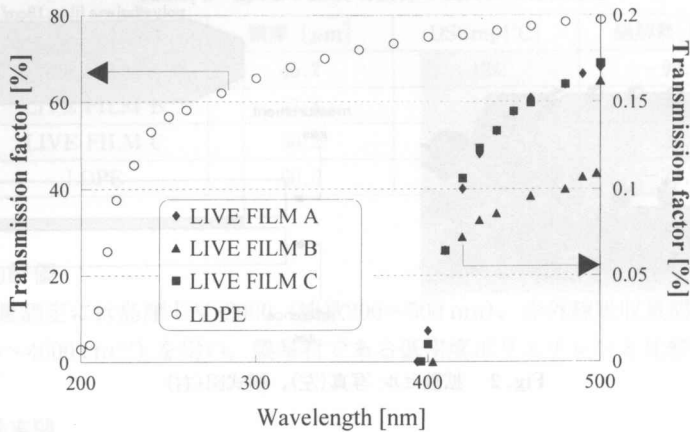


Fig. 3 紫外線透過スペクトル

3.2 ガス透過実験⁷⁾

Table 4 各サンプルにおけるエチレン，二酸化炭素，酸素の透過係数

film sample	エチレン Pc ₂ H ₄	二酸化炭素 Pco ₂	酸素 Po ₂	Pco ₂ /Po ₂
LDPE	6.93	12.9	1.85	7
LIVE FILM A	1.45	17.1	3.68	4.6
LIVE FILM B	2.05	17.3	3.74	4.6
LIVE FILM C	2.48	17.6	4.26	4.1

単位：barrer[$\times 10^{-10}$ (cm³(STP)cm/cm²cmHgsec)]

Table 4 に各サンプルにおける25°Cでのエチレン，二酸化炭素，酸素の透過係数を示した。エチレンガスの透過係数は，LIVE FILM ではLDPE に比べ大きく低下していることからゼオライトの吸着効果が現れていると思われる。特にゼオライト配合量が多かった LIVE FILM A ではLDPE に比べ約80%程度の透過係数の減少が確認された。

二酸化炭素及び酸素透過は，エチレンの結果とは逆で，LDPE と比較して透過係数は増加しており，二酸化炭素で1.3倍，酸素で2倍の透過促進が見られた。これはフィルム中に無機鉱物を混入することにより，無機鉱物とポリマーの界面にガスの通過経路が生じたためと推測される²⁾。この通過経路は拡散性を増加させるため二酸化炭素よりも分子サイズの小さい酸素の方が増加割合が高い。そのためCA効果の指標である透過係数比Pco₂/Po₂は少し低下したと思われる。

3.3 LIVE FILM 鮮度評価

Fig. 4 にほうれん草の重量及びクロロフィル含有量変化率を，Fig. 5 にブロッコリーの重量およびクロロフィル含有量変化率を経過時間に対して示した。経過時間は産地での収穫から市場まで運ばれる時間（例えば札幌-東京）と考えられる72[hr]で試験を行った。重量変化のおこる一番の要因は水分の蒸散による乾燥である。青果物は乾燥が進むと呼吸量が増加し，エチレンも発生

しやすくなるために鮮度は著しく低下していく。ほうれん草、ブロッコリー共に段ボールのみの包装は重量が著しく低下しており、ほうれん草では重量が40%まで減少しているが、LIVE FILM包装段ボールでは重量変化は3日後でも80%以上を保持することが出来た。クロロフィル含有量変化では、ほうれん草の場合には大きな違いは見られないが、ブロッコリーは段ボールのみでは20%程度まで減少したのに対し、LIVE FILM包装段ボールでは70%以上を保持できた。

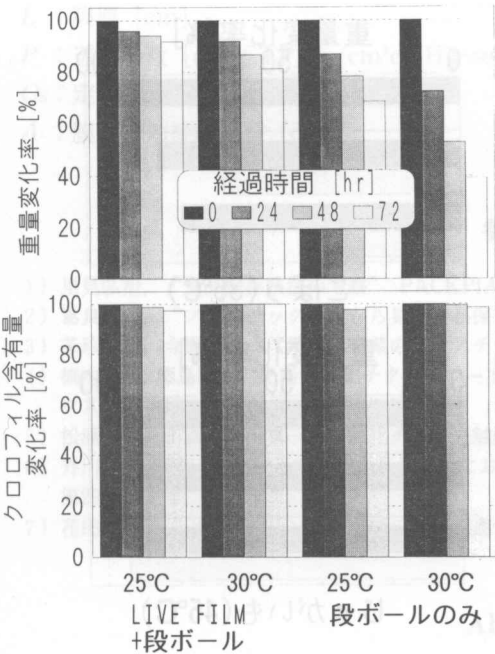


Fig. 4 ほうれん草の重量変化とクロロフィル含有量変化率

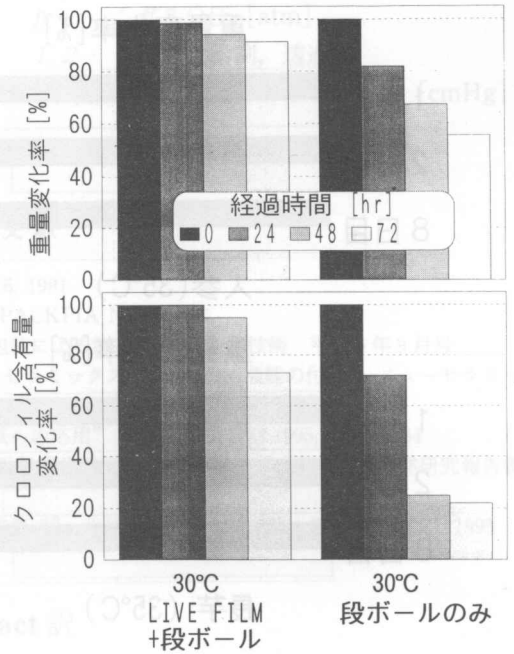


Fig. 5 ブロッコリーの重量変化とクロロフィル含有量変化率

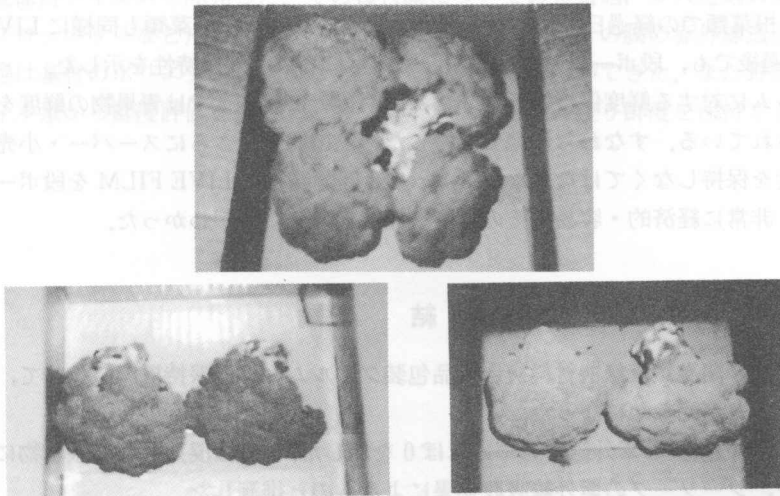


Fig. 6 ブロッコリーの鮮度保持試験写真 (30°C, 4日間)
試験前 (上), LIVE FILM 内張段ボール (左), 段ボールのみ (右)

Fig. 6 は30°Cで4日間 LIVE FILM を内張りした段ボールと、段ボールのみの場合について実際にブロッコリーを用いて鮮度保持試験を行ったものである。先のクロロフィル含有量変化からも明らかなように、試験前のブロッコリーと比較すると、段ボールのみでは変色が起こり黄色味を帯びてきているが、LIVE FILM 包装段ボールでは青々とした色が保たれており視覚的にも新鮮に見える。

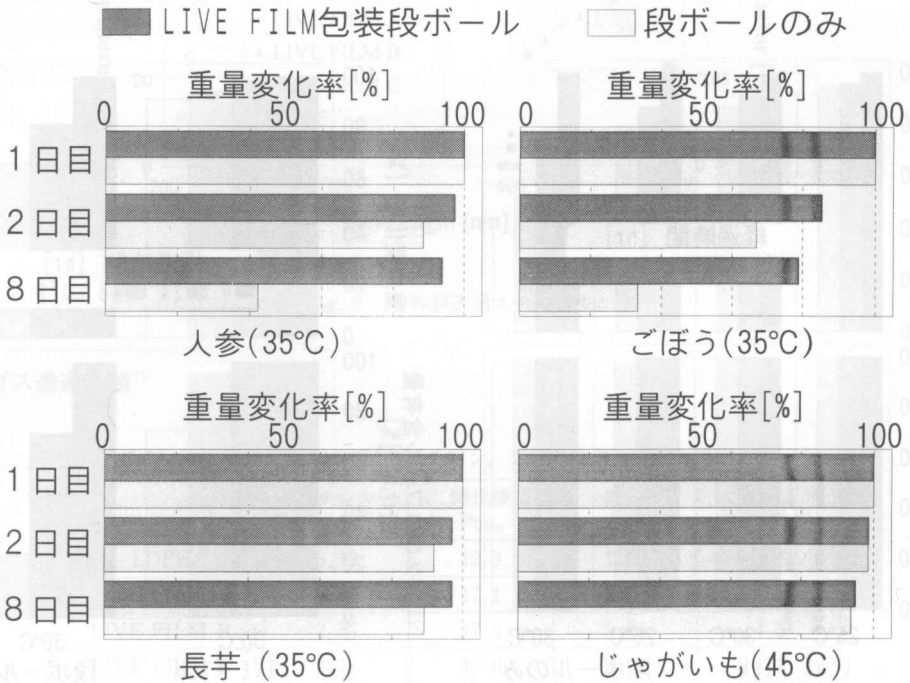


Fig. 7 根菜類の重量変化率

Fig. 7 に各根菜類での経過日数に対する重量変化率を示した。根菜類も同様に LIVE FILM 包装では8日経過後でも、段ボールのみと比較して非常に高い鮮度保持性を示した。

包装フィルムに対する鮮度保持機能要求には、消費者に渡るまでは青果物の鮮度を保持できることが期待されている。すなわち産地で収穫した後、市場へ、さらにスーパー・小売店への流通過程まで鮮度を保持しなくてはならない。よって今回開発した LIVE FILM を段ボール内に包装することで、非常に経済的・容易にその鮮度を保持できることがわかった。

4. 結 論

本研究で設計・開発した無機材料複合食品包装フィルムの鮮度保持機能について、科学的評価を行い以下のことが明らかになった。

- 1) 390 nm 以下の波長の紫外線透過率はほぼ 0 を示した。これは混入した無機鉱物による紫外線の散乱や、シーソーブの紫外線吸収効果によるものと推測した。
- 2) 赤外線透過は、基材である LDPE に比べて 80% 抑えることが出来た。
- 3) エチレンガス透過は、ゼオライトへの吸着効果により LDPE に比べて 80% 程度減少した。

- 4) 二酸化炭素, 酸素ガスの透過は, 無機成分混入による拡散性の増加により, 透過係数はそれぞれ上昇し, CA 効果の指標である P_{CO_2}/P_{O_2} は少し低下した。
- 5) 青果物を用いた鮮度評価では, 重量変化, クロロフィル含有量変化に対し, 優れた保持性を示した。

5. 記号一覧

L : 膜厚 [cm]	p : ガス分圧 [atm]
P : 透過係数 [$cm^3(STP)cm/cm^2cmHg \cdot sec$]	1, 2 : 膜の供給側, 透過側
Q_s : 定常透過速度 [$cm^3(STP)/sec$]	(p_1-p_2) : 膜の両側における分圧差 [cmHg]
A : 膜の有効接触面積 [cm^2]	

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) 茶珍和雄, 今堀義洋. “果実・野菜のプラスチック包装による鮮度保持” 包装技術 平成6年9月号
- 4) 橋本和仁, 藤島昭. “光活性酸化チタンをコートしたセラミックス: 抗菌, 防汚機能の付与” ニューセラミックス 1996, No.2
- 5) 松原弘, 高田誠, 神山真一. “酸化チタン光触媒の紙への応用” 機能紙研究会誌 1995, 11, No.34
- 6) 外川純也, 菅野亨, 小林正義. “食品包装材における香気成分溶解とガス透過特性” 北見工業大学研究報告書 第29巻第1号, 1997年
- 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

Abstract 訳

ポリエチレンフィルムに無機材料(二酸化チタン, ゼオライトなど)を配合した新しい多機能性食品鮮度保持フィルムを開発した。その複合膜についての光透過, ガス透過および野菜(ほうれん草, ブロッコリーなど)の鮮度低下などの評価を行った。この膜の赤外線透過およびエチレンガス透過は基材のポリエチレン膜よりも80%低下させることができた。また野菜の重量およびクロロフィル量から鮮度評価を行い, このフィルムは長時間に渡り鮮度を保持できることが分かった。

* 1994-1996年にかけて、本論文の基礎となる実験は、土師省吾在外研究報告に基づいて。

** 北見工業大学土木建築工学科