

一般論文

塩素非含有ハイバリアー包装材料によるわさびの保存

土屋博隆* 三田浩三* 高萩敦子* 吉田企世子**

A Study on Preservation Performance of Non-chlorinated High gas Barrier Films using Granted Japanese Horseradish

Hirota Tsuchiya*, Kouzou MITA*, Atsuko TAKAHAGI* and Kiyoko YOSHIDA**

ポリ塩化ビニリデンコートフィルムはガスバリア材として広く普及しているが、焼却によりダイオキシンを発生するという環境の問題が増大してきている。本研究で我々はポリ塩化ビニリデンコート2軸延伸ナイロンフィルムの代替品として新規開発されたメタキシレンジアミンナイロン6/ナイロン6共押共延伸フィルム、シリカ蒸着2軸延伸ナイロンフィルムについて評価した。また、比較対照としてバリア層にアルミニウム箔を使用したフィルムを用いた。

これらの包装材料におろしわさびを1袋当たり3g充填し、各温度条件下で3カ月間保存試験を行い、各バリア材の保存性を調査した。

保存期間中、水分量、色差測定および匂い評価（官能評価・匂いセンサー）を行った。この結果、3°Cで保存したサンプルについては3カ月間、どの評価項目においても変化はほとんど認められなかった。23°C、40°Cで保存したサンプルについては経時的に水分の減少、変色および匂いの劣化が観察された。各変化の度合いはポリ塩化ビニリデンコート2軸延伸ナイロンフィルムとシリカ蒸着2軸延伸ナイロンフィルムはほぼ同程度の劣化を示し、メタキシレンジアミンナイロン6/ナイロン6共押共延伸フィルムの変化が最も著しかった。

以上の結果、シリカ蒸着2軸延伸ナイロンフィルムはポリ塩化ビニリデンコート2軸延伸ナイロンフィルムの代替品として十分使用可能であることが見出された。

キーワード：保存性、シリカ蒸着2軸延伸ナイロンフィルム、メタキシレンジアミンナイロン6/ナイロン6共押共延伸フィルム

Polyvinylidene dichloride (PVDC) coated films have been widely used as conventional gas barrier films for packaging industry. However, environmental concerns on those PVDC films are being increased intensively due to potential generation of dioxin by incineration. The present paper describes an evaluation study of biaxially co-oriented coextruded MXD-6 (meta-xylenediamine nylon-6) / nylon-6 film and SiOx coated biaxially oriented nylon film, which have been developed as substitution materials of PVDC coated biaxially oriented nylon film. A typical aluminum foil based laminate is used as reference film for overall evaluation.

A portion of 3 grams (fresh weight basis) of granted Japanese horseradish was packed into a pouch and allowed to stand for 3 months at various temperature conditions to evaluate potential preservation performance as gas barrier materials for packaging. For the duration of experimental period measurement of water content, color difference and odor by use of sensory test as well as aroma scanning instrument were carried out.

No significant difference was observed on any evaluation indexes in the test conducted at 3°C, whereas at 23°C and 40°C decrease of water content, change in color and deterioration of characteristic odor were found with time dependently. The magnitude of the changes of SiOx coated nylon was nearly comparable to PVDC coated nylon. The most remarkable change was noticeable for MXD-6 / nylon-6 film. The overall findings with regard to SiOx coated nylon resulted in its possibly having the most divers range of applications as substitution from PVDC coated nylon film.

Keywords : preservation performance, SiOx coated film, biaxilly co-oriented coextruded meta-xylenediamine nylon-6 / nylon-6 film

*大日本印刷(株)包装研究所 (〒115-8611 東京都北区神谷3-15-1) : Packaging Laboratory Dainippon Printing Co., Ltd. 15-1, Kamiya 3-chome, Kita-ku, Tokyo, 115-8611, Japan

**女子栄養大学 食品学第2研究室 (〒350-0214 埼玉県坂戸市千代田3-9-21) : Laboratory of Food Science Department of Nutrition, Kagawa Nutrition University 3-9-21, Chiyoda, Sakado, Saitama, 350-0214, Japan

1. 緒言

近年、地球規模で環境問題が深刻化しており、関心が高まってきている。このような状況の中、我々にとって身近な包装材料における環境問題の一つとしてダイオキシン類の発生が注目されている。環境汚染ダイオキシンはその約75%がゴミの焼却により発生しており、更にその原因物質の約75%がポリ塩化ビニル及びポリ塩化ビニリデンであると言われている¹⁾。

ポリ塩化ビニリデン及びポリ塩化ビニリデンコートフィルムは高い酸素、水蒸気遮断性を有し、安価で後加工にも優れるため、従来からバリア材として広く使用されてきた^{2) 3)}。しかし、ダイオキシン類削減対策の1つとして塩素を含むプラスチック、つまりポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム及びポリ塩化ビニリデンコートフィルムの使用を削減していく必要があり、これに代わる各種バリア性包装材料の開発が活発に進められている。本研究では、新規開発されたバリア性包装材料の保存性について検討を行った。

2. 実験材料

2.1 保存内容物

保存試験に用いる内容物として、市販の生おろしわさびを使用した。

生おろしわさびは高速液体小袋充填機にてパウチに充填し、充填直後に保存試験を開始した。

2.2 包装材

塩素含有ハイバリアー包装材料の対象として今

回はポリ塩化ビニリデンコート2軸延伸ナイロンフィルム（包装材①）を選択し、この代替品としてシリカ蒸着2軸延伸ナイロンフィルム（包装材②）およびメタキシレンジアミンナイロン6/ナイロン6共押共延伸フィルム（包装材③）を使用した。これらのフィルムにポリエチレンシーラントを押し出しコーティングした2層フィルムを使用して、評価を行った。また、比較対照としてアルミ箔をバリア材として用いた4層フィルム（包装材④）も作成した。

Table 1 に使用した包装材の構成を示す。以下、本文および図表中の包装材料はこの番号によって表すものとする。

Table 1 Specifications of Test films

No.	Specifications
①	PVDC coated ONy15/Sealant50
②	SiOx coated ONy 15/Sealant50
③	(MXD-6/Ny-6) 15/Sealant50
④	PET12/Aluminum7/PET12/Sealant50

3. 実験方法

3.1 気体透過度測定

試作した包装材の気体透過度は、等圧法酸素透過度測定装置(OXTRAN、MOCON社)及び等圧法赤外線検知器測定装置(PERMATRAN、MOCON社)を用いて、それぞれ酸素透過度(23°C、90% RH、JIS-K7126)と水蒸気透過度(40°C、90%、JIS-K7129)を測定した。

3.2 保存試験

各包装材を用いて、内寸30mm×30mmのパウチに生おろしわさびを3g充填し、保存

試験に供試した。

保存は3°C、23°C、40°Cの温度条件下で3カ月間行った。なお、湿度は30~50%であった。

3.3 水分量測定

パウチ2袋から試料5.0gを採取し、減圧加熱乾燥法により水分量を測定した⁴⁾。乾燥条件は100°C、20 mmHgで行った。(n=5)

3.4 色差測定

パウチ7袋から試料20gを採取し、カラーコンピューター (SM-3-SCH、スガ試験機) を用いて、L*値、a*値およびb*値を測定した。(JIS-Z8722) (n=5)

3.5 匂い評価

3.5.1 官能評価

保存試験に供試したサンプルの匂いと味について、10名の消費者パネラーにより官能評価を行った。

味はわさびの辛みについて、包装材料④を0としてこれより辛みが強いものを+1 (やや辛い) → +5 (かなり辛い)、辛みが弱いものを-1 (やや弱い) → -5 (かなり弱い) として評価した。

匂いはわさび特有のツンとした香りについて、包装材料④を0としてこれよりも香りの強いものを+1 (やや強い) → +5 (かなり強い)、香りが弱いものを-1 (やや弱い) → -5 (かなり弱い) として評価した。

3.5.2 匂いセンサー

パウチ1袋からサンプル2gを採取し、匂いセンサー (アロマスキャン、AROMA社) を用いて、オートサンプラー法により匂いを

測定した。(n=3)

この匂いセンサーは32本の種類の異なる半導体ポリマーセンサーを使用し、センサー表面に匂い物質が付着した時の抵抗値の変化によって匂いの識別を行なう。前処理条件は40°C5分で行った。

4. 結果と考察

4.1 気体透過度

各包装材料の気体透過度をTable 2に示す。

酸素透過度、水蒸気透過度共に包装材料④が最も低かった。他の3仕様を比較すると、酸素透過度は包装材料②が最も低く、包装材料①の1/2以下であった。包装材料③の透過度は高く、包装材料①の2倍以上であった。

一方、基材側からの水蒸気透過度は包装材料①が最も低く、包装材料②はその約2倍、包装材料③は約2.5倍の透過性を示した。逆にシーラント側からの水蒸気透過度は包装材料②、包装材料①、包装材料③の順になり、包装材料③の透過性は包装材料②の約1.5倍程度であった。

基材側からとシーラント側からで水蒸気透過度が異なるが、これはフィルムの水蒸気透過度がそのフィルムの親水性に大きく影響さ

Table 2 Barrier profiles of test films

Films	O ₂ *	H ₂ O**	
①	5.7	4.6***	5.8****
②	1.9	4.1	12.7
③	13.1	6.7	15.9
④	0.0	0.0	0.0

* O₂: cm³/m²·day·atm

** H₂O: g/m²·day

*** Values measured from sealant side

**** Values measured from base film side

れ、今回使用した包装材のように表基材とシーラントの親水性が著しく異なるフィルムの場合、基材側からの水蒸気透過度とシーラント側からの水蒸気透過度が異なることがあるためであると考えられる^{1) 5)}。

4.2 水分量の経時変化

わさび中の水分量の経時変化を Fig. 1～3 に示す。

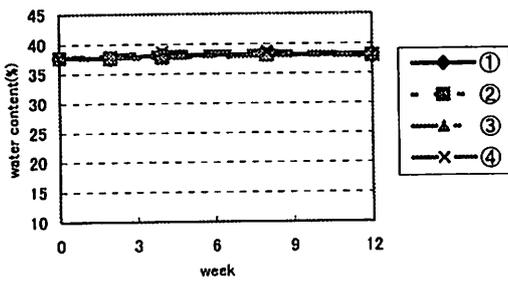


Fig. 1 Water content in wasabi stored at 3°C

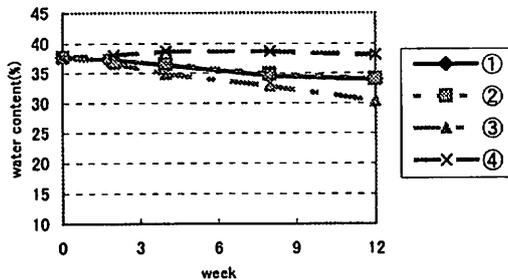


Fig. 2 Water content in wasabi stored at 23°C

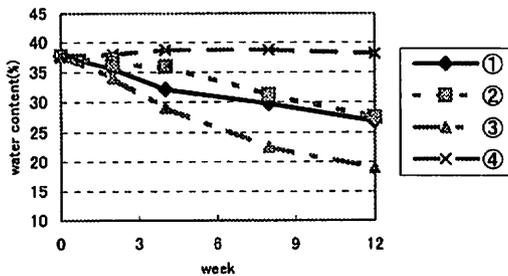


Fig. 3 Water content in wasabi stored at 40°C

Fig. 1 に示す通り、3°C で保存したサンプルについては各包装材について3カ月間ほとんど変化はなかった。23°C および 40°C の保存条件では水分量の減少が観察された。(Fig. 2、Fig. 3)

最も減少したのは包装材③で40°C 保存下では3カ月後には初期の約半分になっていた。包装材①、②と比較し約2倍の水分が減少した。

一方、包装材②の水分減少は包装材①と同程度で、3カ月後には23°C 保存で約10%、40°C 保存で約30% 減少した。

今回、水分量の変化はシーラント側からの水分透過により起こっているため、シーラント側からの透過度の結果とよく一致したと考えられる。

なお、無包装の場合は1日間の保存で3°C の場合26.3%、23°C の場合20.2%、40°C の場合13.7%と著しい水分減少が起こった。

4.3 色差の経時変化

わさびの色の経時変化を Fig. 4～9 に示す。ここでは40°C で保存した各包装材のL*値、a*値、b*値の経時変化および各保存温度で保存した各包装材の ΔE^* の経時変化を示す。

Fig. 7 の通り、3°C で保存試験を行ったサンプルはどの包装材でも3カ月間ほとんど比較対照である包装材④との色の差を示す ΔE^* 値に変化はなく、ほとんど色の変化が起こっていないことが分かる。

23°C、40°C 保存では包装材①～③は色の変化が起こり、特に包装材③の変化が著しかった。(Fig. 8、Fig. 9) 包装材①、②の変化はほぼ同程度であったが、包装材②の方がやや変化が少なかった。

先に述べた通り、包装材①、②の水分量の変化はほぼ同程度であったので、包装材②の色の变化がやや少なかったのは水分に起因するものではなく、包装材の酸素透過度に起因するものと考えられる。

次に、Fig. 4~6を見ると、包装材①~③では経時的にL*値、a*値の減少が観察され、わさび特有の明るい緑色がどす黒く変色していることが分かる。また、ほぼ直線的に変化

していることから変色は徐々に進行していることが窺える。

なお、無包装の場合40°Cでは1日間、23°Cでは3日間、3°Cでも1週間で著しい色の变化が観察された。

4.4 匂いの経時的変化

4.4.1 官能評価

官能評価の結果を Table 3~5 に示す。

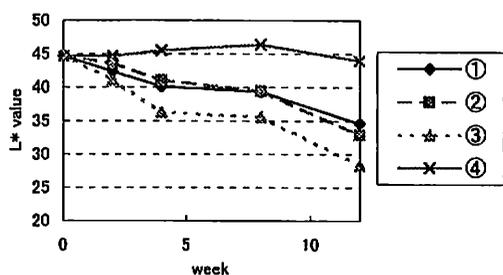


Fig. 4 L* values of wasabi stored at 40°C

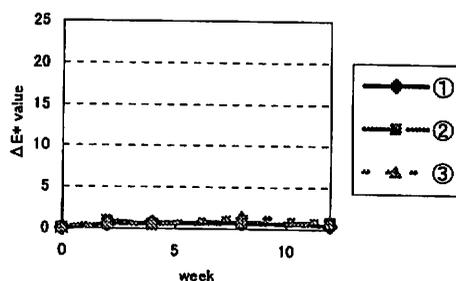


Fig. 7 ΔE^* values of wasabi stored at 3°C

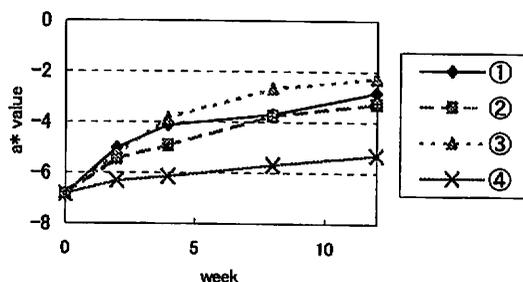


Fig. 5 a* values of wasabi stored at 40°C

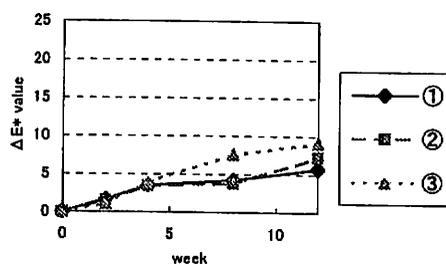


Fig. 8 ΔE^* values of wasabi stored at 23°C

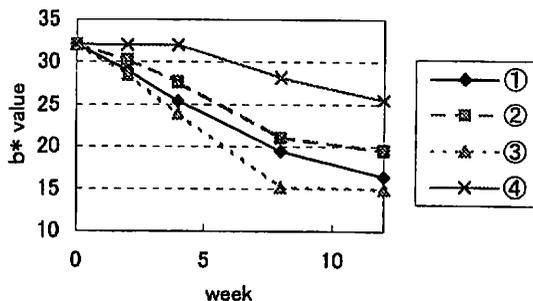


Fig. 6 b* values of wasabi stored at 40°C

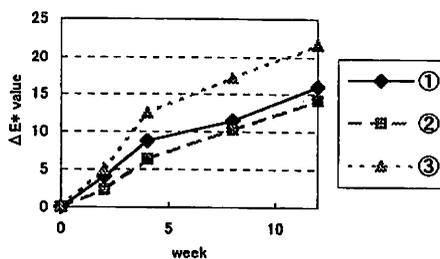


Fig. 9 ΔE^* values of wasabi stored at 40°C

味、匂い共に3°Cで保存したサンプルはほとんど包装材④と変わらなかった。(Table 3)

23°Cおよび40°Cでは味、匂い共に若干劣化が見られた。(Table 4, Table 5) 味については包装材①の劣化が最も大きく、包装材②と包装材③は同程度だった。40°Cで保存したサンプルでは包装材②と包装材③は1カ月目までは包装材④とほとんど変わらなかったが、2カ月目から急速に辛みの減少が見られた。包装材①は比較的初期から

Table 3 Results of sensory test of wasabi stored at 3°C

	Films	2weeks	1month	2months	3months
Taste	①	0.6	-0.3	0.9	-0.2
	②	1.1	0.1	0.1	0.5
	③	0.6	0.5	0.0	0.1
Odor	①	-0.6	-0.1	-0.5	-0.8
	②	-0.6	0.0	0.0	-0.6
	③	-0.2	0.2	-0.6	-0.1

Table 4 Results of sensory test of wasabi stored at 23°C

	Films	2weeks	1month	2months	3months
Taste	①	0.6	-1.1	-1.3	-1.8
	②	0.2	-0.1	-0.7	-0.3
	③	-0.1	-0.5	-0.4	-0.9
Odor	①	-0.1	0.5	-1.1	-0.9
	②	0.2	0.3	-0.9	-0.7
	③	0.1	-0.3	-1.3	-1.6

Table 5 Results of sensory test of wasabi stored at 40°C

	Films	2weeks	1month	2months	3months
Taste	①	-0.4	-1.1	-2.8	-2.8
	②	0.1	0.0	-2.0	-1.4
	③	0.3	0.3	-1.3	-1.3
Odor	①	-0.2	-0.7	-1.9	-2.7
	②	-0.1	0.0	-1.9	-2.6
	③	0.1	-0.3	-2.3	-3.1

辛みの減少が起こっていた。

匂いについては、包装材③が最も劣化し、包装材①、②はほぼ同等だった。匂いの劣化も味と同様、保存1カ月目から2カ月目の間で急速に進行していた。

味及び匂いの官能評価結果では同じような傾向が見られると予想したが、実際には異なる傾向が認められた。匂いはわさび中に含まれる揮発成分であるイソチオシアン酸アリルによるところが大きく^{6)~8)}各包装材のイソチオシアン酸アリル透過度に大きく依存したと考えられる。一方、味はイソチオシアン酸アリルだけでなく不揮発及び難揮発性の成分にも影響されると考えられる^{9) 10)}。このため、味と匂いの傾向が異なったのではないかと考えられる。

4.4.2 匂いセンサー

匂いセンサーの測定結果を Fig. 10~14 に示す。ここでは保存3カ月後の3°C保存の結果と保存2週間後、1カ月後、2カ月後、3カ月後の40°C保存の結果を示す。

これらの図は32種類の異なるセンサーの出力からなる32次元の情報を、主成分分析と同様の目的で用いられるサモンマップ法¹¹⁾により計算し、2次元平面にマッピングした匂いマップである^{12) 13)}。このマップでは各サンプル間の距離から、匂いの差の有無を判断する。

Fig. 10 に示す通り3°Cで保存したサンプルは3カ月後でも、匂いに差は見られなかった。どの包装材も同じような位置にプロットされていることから、匂いに差がないことが分かる。

23°C、40°Cでは経時的に差が見られた。ここでは40°Cで保存したサンプルの結果の

み示す。まず、2週間後、1カ月後はまだほとんど匂いに差がないことが分かる。(Fig. 11、Fig. 12) 2カ月後になると包装材③の匂いが

明らかに比較対照である包装材④とは異なり (Fig. 13)、3カ月後には包装材③が最も匂いが劣化し、包装材①と包装材②はほぼ

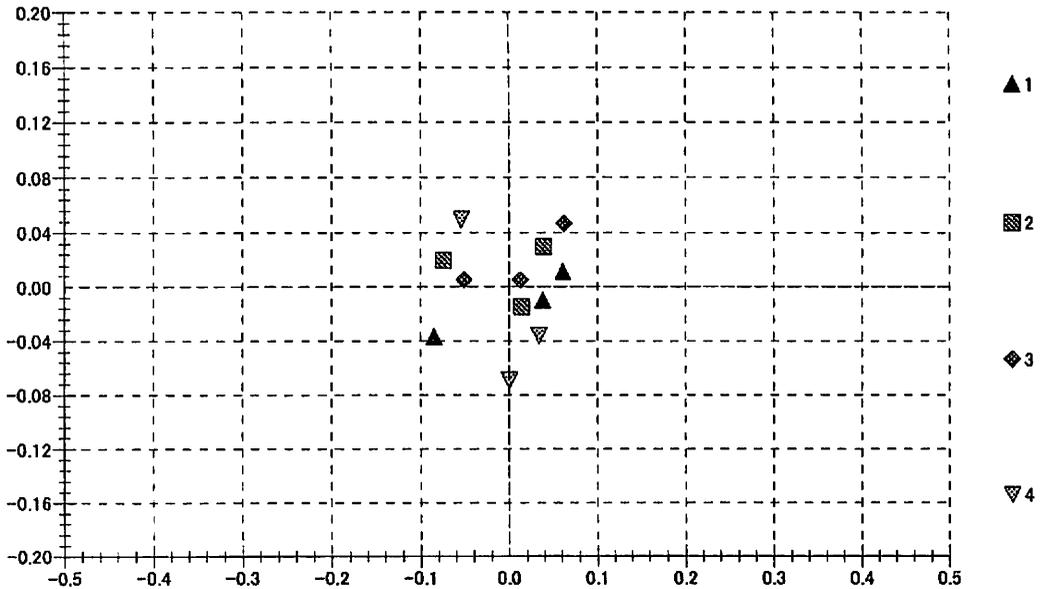


Fig. 10 Aroma map of wasabi stored at 3°C for 3months

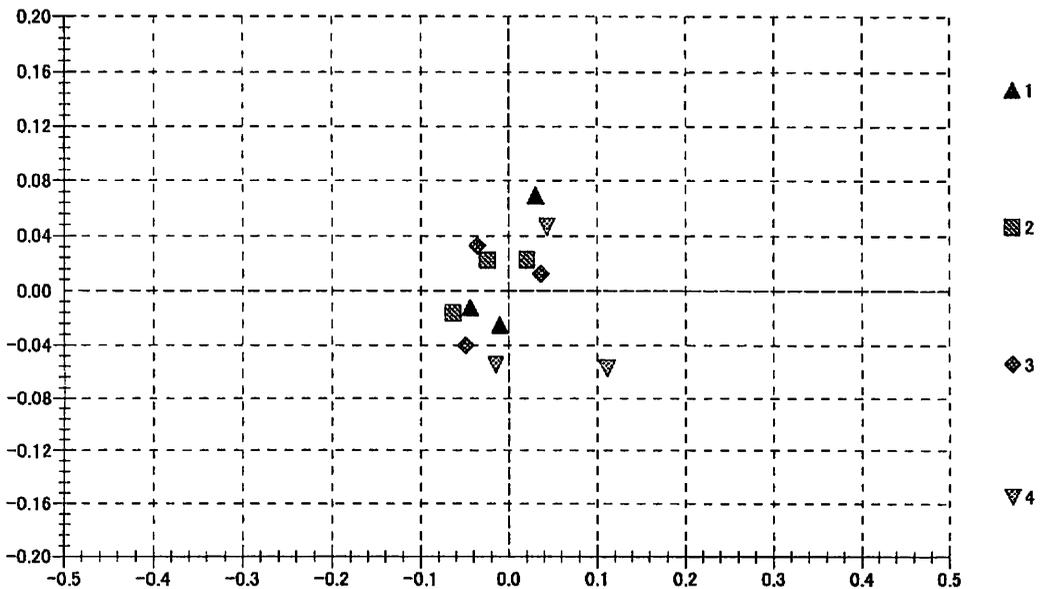


Fig. 11 Aroma map of wasabi stored at 40°C for 2weeks

塩素非含有ハイバリアー包装材料によるわさびの保存

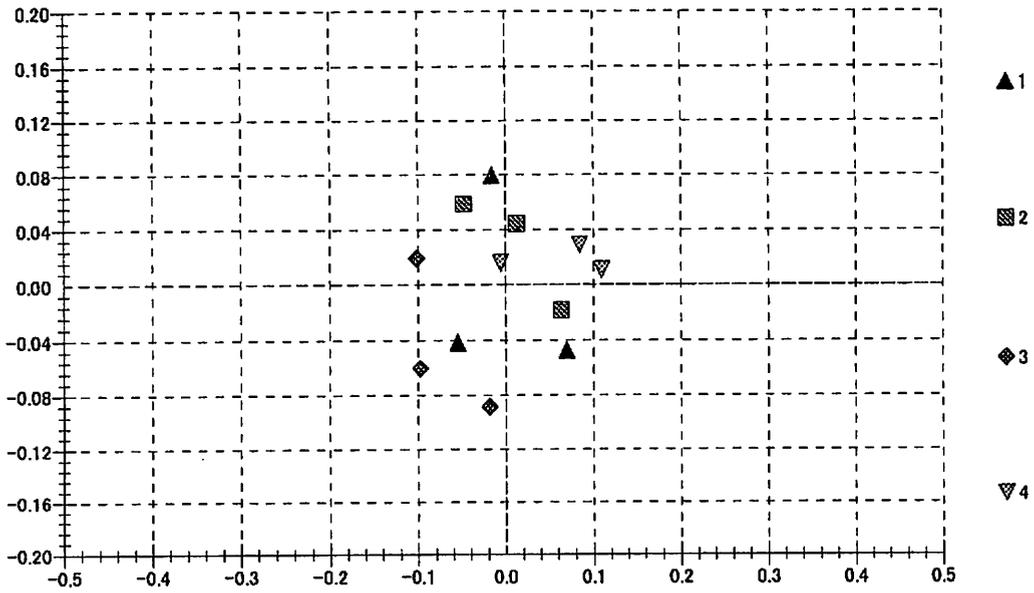


Fig. 12 Aroma map of wasabi stored at 40°C for 1month

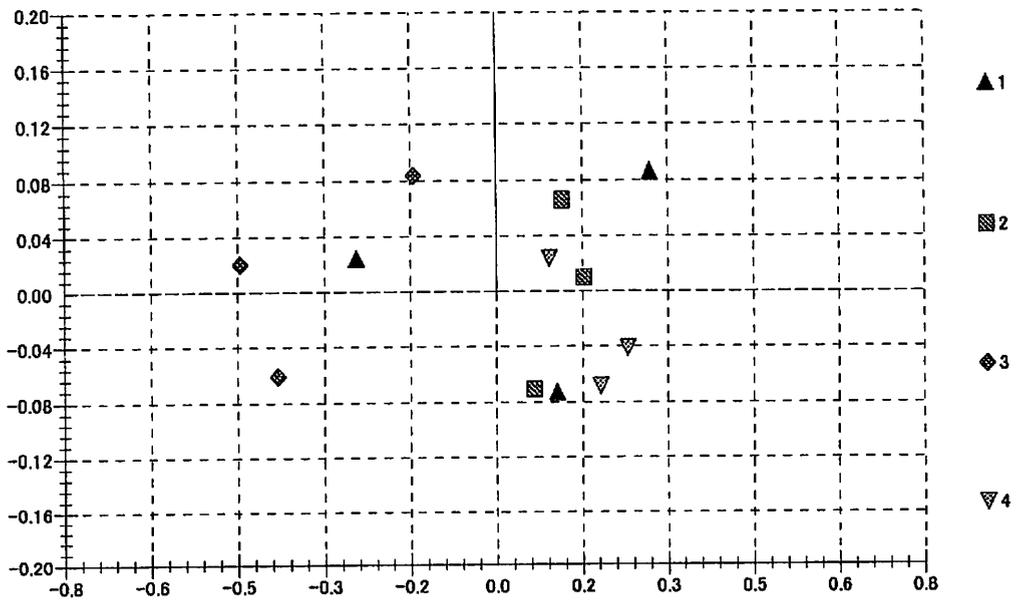


Fig. 13 Aroma map of wasabi stored at 40°C for 2 months

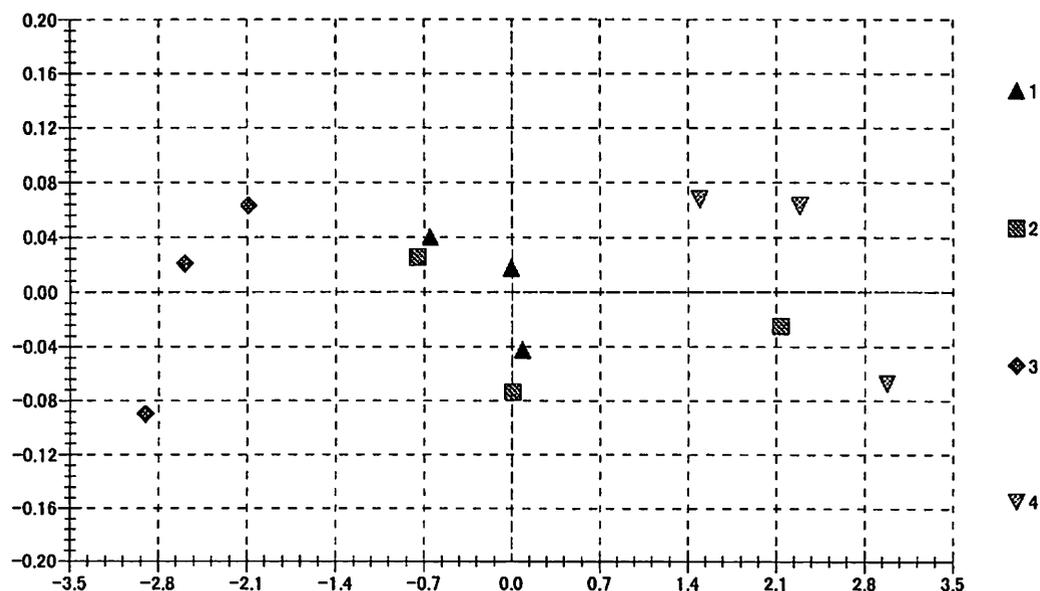


Fig. 14 Aroma map of wasabi stored at 40°C for 3months

同程度の劣化を示した。(Fig. 14)

また、匂いセンサーの結果は官能評価の結果と一致していた。

5. 結論

本研究の結果、ポリ塩化ビニリデンコート2軸延伸ナイロンフィルム代替品として新規開発されたバリア性包材にメタキシレンジアミンナイロン6/ナイロン6共押共延伸フィルムを用いた仕様はポリ塩化ビニリデンコート2軸延伸ナイロンフィルムに比べ若干性能が劣ったが、シリカ蒸着2軸延伸ナイロンフィルムを用いた仕様はポリ塩化ビニリデンコート2軸延伸ナイロンフィルムとほぼ同様の結果を示し、同等の保存性を有すると考えられる。これらの事からシリカ蒸着2軸延伸ナイロンフィルムはポリ塩化ビニリデンコート2軸延伸ナイロンフィルム代替品として十分

使用可能であると結論される。

<引用文献>

- 1) 平山正廣、“ハイバリヤー性包装材料の製法と設計・加工技術および用途展開”(技術情報協会編)、技術情報協会、p.373 (1998)
- 2) シーエムシー編集部、“機能性包装材料の技術と市場動向”、シーエムシー、p.27 (1991)
- 3) 東レリサーチセンター調査研究事業部、“機能性包装材料の新展開”(東レリサーチセンター研究調査事業部編)、東レリサーチセンター、p.39 (1990)
- 4) 堤忠一、“食品分析法”(日本食品工業学会食品分析法編集委員会編)、光琳、p.3 (1982)
- 5) 近藤浩司、“機能性・食品包装材料の開発と応用”(石谷孝佑監修)、シーエムシ

- 一、p.19 (1998)
- 6) 月刊フードケミカル編集部、月刊フードケミカル、12月号、89 (1991)
- 7) 茅野有三、大分県農水産物加工総合指導センター研究報告、(1)、89 (1990)
- 8) 伊奈和夫、香料、136(6)、45 (1982)
- 9) 伊奈和夫、衛藤英男、月刊フードケミカル、2月号、106 (1993)
- 10) Sakurai, H. Kashima, H. Kumagai, S. Seki, K. Ohkuma, T. Ariga, K. Ishii, Bull. Coll. Agr. & Ver. Med., NihonUniv., 50、34 (1993)
- 11) Sammon JW、IEEE Trans. Comput., C-18、401 (1969)
- 12) 多湖巖、日本味と匂学会誌、4(3)、645 (1997)
- 13) 西廣昌恭、ジャパンフードサイエンス、3月号、39 (1998)
- (原稿受付 2000 年 4 月 17 日)
(審査受理 2001 年 2 月 15 日)