

# PE、PET 樹脂への飲料中香気成分収着挙動

上新原十和\* 原田雅己\* 但馬良一\*

## Sorption Behavior of Flavor Compounds in Drinks into PE and PET Resins

Towa KAMISHINBARA\*, Masami HARADA\*, and Ryoichi TAJIMA\*

容器包装の材質として最も一般的であるポリエチレン (PE) およびポリエチレンテレフタレート (PET) への香気成分の収着挙動を調査した。各種飲料を想定し、溶解度パラメーター (solubility parameter : SP) 17.6~27.5 MPa<sup>1/2</sup> の香気成分 22 物質を含むアルコール濃度 0~50% のモデル液に各樹脂のフィルムを浸漬し、香気成分の収着量を測定した。その結果、PE と PET では異なる収着挙動を示し、PET においては、一般的に収着に影響する主な因子とされている樹脂や香気成分の極性には依存しないことが明らかになった。モデル液のアルコール濃度を変えた実験結果から、PET への収着挙動は各成分の極性ではなく、溶媒であるモデル液の極性に依存していることが明らかになった。これより、飲料用容器のように溶媒 (飲料) が存在する固/液系での収着現象には、香気成分と合成樹脂の親和性、香気成分と溶媒の親和性に加えて、「合成樹脂と溶媒の親和性」も影響を与えており、特に飲料として一般的である PET と水、PET とアルコールのような両者の親和性が高い組み合わせの場合、その影響が大きいことが明らかになった。

キーワード：収着、PE、PET、香気成分、SP 値、親和性

Sorption behavior of flavor compounds into polyethylene (PE) and polyethylene terephthalate (PET) films, which are the most popular materials as food packaging, was investigated. On the assumption of use for various drinks, each film was soaked in the model solution including 22 flavor compounds (SP value ; 17.6 to 27.5 MPa<sup>1/2</sup>), and sorption quantity of each compound was determined by GC-FID. As a result, different sorption behavior was observed in each resin. The sorption behavior in PET did not depend on the polarity of each compound and resin, which is the main factor of sorption phenomena in general. From the experiment using the model solution containing various alcohol concentration, sorption into PET depended on the polarity of the model solution as solvent, not on the polarity of each compound. Consequently, these result indicate that in solid / liquid phase system like the packaging for drinks, the affinity between "resin and solvent" has a great effect on sorption behavior, in addition to that between "flavor and resin" and between "flavor and solvent".

**Keywords** : sorption, PE, PET, flavor compound, solubility parameter, affinity

\*サントリー株式会社 品質保証部 分析科学センター (〒618-8503 大阪府三島郡島本町若山台 1-1-1) :  
Research Institute for Quality Assurance, Suntory Co., Ltd. 1-1-1, Wakayamadai Shimamoto-cho, Mishima-gun,  
Osaka 618-8503, Japan

## 1. 緒言

飲料メーカーにとって、中味設計時の香味が全く変化せず、製造、流通の過程を経て消費者が口にするまで保たれるというのは理想的な形であるが、実際には消費者の手元に届くまでの過程で香味を変化させる要因は非常に多い。この要因のうち、容器包装への飲料中香気成分収着現象は代表的な要因のひとつであり、飲料メーカーでは香味変化を最小限にとどめるべく各飲料に最適な容器包装を選択することが必要となる。したがって、合成樹脂への香気成分収着現象のメカニズムを解明し、収着現象を定量的に扱うことは、より安定性の高い製品を開発する上で非常に重要である。

合成樹脂への香気成分収着については、これまでも多くの研究が行なわれている<sup>1)~6)</sup>。樹脂や香気成分の極性が収着挙動に影響を与えることは既に良く知られており、松井らは合成樹脂と香気成分、香気成分と溶媒の親和性の関係から、収着理論式を確立している<sup>7) 8)</sup>。しかし本研究において、最も一般的な合成樹脂入り飲料の一つであるポリエチレンテレフタレート (PET) ボトル入り飲料における収着挙動を考えるにあたり、この考え方だけでは説明できない収着挙動が認められ、他の要因が影響していることが示唆された。

本稿では、容器包装の材質として一般的なポリエチレン (PE) および PET フィルムを用いて、飲料に含まれる代表的な香気成分の収着挙動について調査し、両者の比較によって、収着現象における樹脂、香気成分および溶媒の関係についての検討を行なった。

## 2. 実験方法

### 2.1 試薬

蒸留水は和光純薬製高速液体クロマトグラフ用蒸留水を、エタノールは同社製精密分析用エタノールを用いた。香気成分は、和光純薬、関東化学社製の特級試薬を用いた。香気成分の回収には和光純薬製残留農薬分析用ジエチルエーテルを用いた。

### 2.2 モデル液の作成

蒸留水またはエタノール水溶液に、可溶化剤として三菱化学フーズ株式会社製リョートーシュガーエステル P-1570 (HLB 値 15) を 0.1% (w/v) となるよう添加し、加熱しながら攪拌し溶解させた。ここに香気成分を含むエタノール溶液を各成分の最終濃度が 10 ppm となるように添加し、モデル液とした。添加した成分は飲料中に含まれる成分の中から極性の異なる 22 物質を選定し、それぞれの溶解度パラメーター (SP 値) を Fedors の蒸発エネルギー値<sup>9)</sup> を用いて算出した。一覧を Table 1 に示す。

### 2.3 モデル液中での各フィルムへの収着

#### 実験

硬質ガラス製セパラブルフラスコにモデル液 300 ml を入れ、100 cm<sup>2</sup> (5 cm×20 cm) に切り取った LDPE フィルム (密度: 0.920 g/cm<sup>3</sup>、膜厚 50 μm) および PET フィルム (結晶化度 32%、膜厚 50 μm) を浸漬して蓋をし、テフロンテープ、アルミテープで密閉し、35°C で PE フィルムは 25 日間、PET フィルムは 35 日間、収着が飽和に達するまで保管した。

Table 1 Flavor compounds spiked into model solution

compound	SP(MPa <sup>1/2</sup> )	compound	SP(MPa <sup>1/2</sup> )
1 limonene*	17.6	13 linalool	20.4
2 ethyl tetradecanoate	18.0	14 geraniol*	20.9
3 ethyl dodecanoate*	18.1	15 <i>n</i> -octanol	21.0
4 ethyl decanoate	18.1	16 <i>i</i> -butanol*	22.7
5 ethyl hexanoate	18.4	17 <i>n</i> -butanol	23.2
6 $\alpha$ -pinene	18.5	18 methyl anthranilate*	23.6
7 ethyl butyrate	18.6	19 benzaldehyde	23.8
8 <i>n</i> -dodecanal*	18.7	20 benzyl alcohol	26.2
9 citral( <i>cis</i> + <i>trans</i> )*	19.1	21 <i>o</i> -cresol*	26.3
10 <i>n</i> -octanal	19.1	22 phenol*	27.5
11 <i>n</i> -dodecanol*	20.1		
12 <i>n</i> -butanal	20.2		

\* ; used in sorption experiment of PET film

また、PET フィルムへのモデル液の浸透性は、0、10、25 および 50% に調製したエタノール水溶液に 5×10 cm に切り取ったフィルムを収着実験と同様の方法で浸漬し、35°C で 30 日間保管後フィルムを取り出して、表面の水分を拭き取って重量を測定し、重量の増加率を求めた。

#### 2.4 ヘキサン溶液中での PET フィルムへの収着実験

*n*-ヘキサンに sp 値 17.6~27.5 MPa<sup>1/2</sup> の香り成分 10 物質 (Table 1 中 \* 印) を 50 ppm となるように添加した液 200 ml を硬質ガラス製セパラブルフラスコに入れた。ここに 100 cm<sup>2</sup> に切り取った PET フィルムを浸漬して蓋をし、テフロンテープ、アルミテープで密閉し、20°C で 2 ヶ月保管した。

#### 2.5 気相での PET フィルムへの収着実験

8 cm×8 cm に切り取った PET フィルムの両端にステンレスワイヤーを通し、薄層クロマトグラフィー用展開層 (10.8 cm×10.5 cm

×3.5 cm) の内壁に最小限の大きさに切り取ったアルミテープでワイヤーを固定し、フィルムを宙吊りにした。2.4 で用いたのと同じ 10 物質を 2500 ppm となるよう調製したジエチルエーテル溶液 10  $\mu$ l をシリンジで展開層の内壁に滴下して速やかに蓋をし、テフロンテープ、アルミテープで密閉したものを 35°C で 2 週間保管した。

#### 2.6 収着した香り成分の回収

モデル液に浸漬したフィルムは液から取り出し、蒸留水 100 ml で 2 回洗浄した後、フィルム表面の水を風乾した。ヘキサン溶液中での収着実験のフィルムは表面のヘキサンを揮発させてから、気相での収着実験のフィルムはそのまま用いた。こうして得られたフィルムを細片化して 50 ml 容三角フラスコに入れ、残留農薬分析用ジエチルエーテル 50 ml に浸漬した。溶媒を入れ替えながら 3 日間浸漬し、収着している成分を抽出した。全抽出液をあわせ、Kuderna-Danish 濃縮で 1~5 ml まで濃縮した。

Table 2 GC condition

instrument	Agilent HP6890
column	HP-INNOWax(50m×0.32mm, 0.5μm)
oven temperature	40°C(5min) -10°C/min -100°C - 5°C/min -220°C(5min)
carrier gas	Helium
inlet pressure	76kPa
injection	1μl, split(10:1)
inlet temperature	220°C
detector temperature	240°C

## 2.7 回収した香気成分の分析

濃縮した抽出液を GC-FID で分析した。GC 条件を Table 2 にまとめた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 モデル液中香気成分の PE および PET フィルムへの収着挙動

モデル液中香気成分の PE および PET フィルムへの収着量を測定し、香気成分の SP 値と収着量の関係をプロットした (Fig. 1)。PE の SP 値は  $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$  であり無極性樹脂であるため、SP 値が小さく極性が低い成分ほど親和性が高く、収着量が多かった。これに対して SP 値が  $27.0 \text{ MPa}^{1/2}$  と極性が高い PET では、PE と同様に SP 値が大きく、極

性の高い成分ほど収着量が多くなることが予測されたが、各成分の収着量は SP 値に全く依存していなかった。また、PE の場合に比べて、収着量が多い成分と少ない成分での収着量の差も小さかった。

### 3.2 モデル液の極性が収着挙動に与える影響

様々なアルコール度数の飲料における挙動を調査するため、エタノール濃度が 0、10、25 および 50% となるようモデル液を調製し、PE および PET フィルムへの収着実験を行った。

その結果 PE では、各エタノール濃度において、香気成分と PE、香気成分とモデル液の親和性に依存した収着挙動を示し、エタノール濃度の変化に従って各成分でそれぞれ異なる収着挙動を示した。また、ほとんどの成分でエタノール濃度 10~25% 付近に収着量の変曲点があった (Fig. 2)。エタノール水溶液では、エタノール濃度の変化にしたがって溶液構造が変化し、溶質の溶解度に影響を与え、その影響はエタノール濃度約 20% を中心に最大となる事が知られている<sup>10)</sup>。今回の実験結果も、この溶液構造に影響を受けていると考えられた。またこれは、既に報告されている研究結果<sup>11)</sup>とも一致する結果で

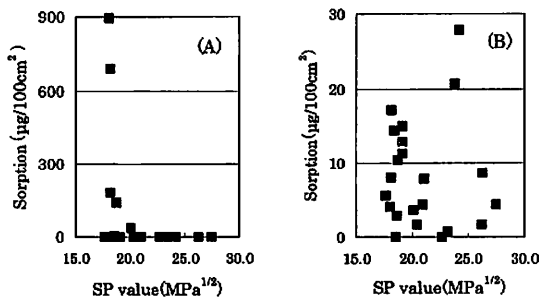


Fig. 1 Relation between sp value of flavor compound and sorption;  
(A) PE (SP;  $17.5 \text{ MPa}^{1/2}$ ),  
(B) PET (SP;  $27.0 \text{ MPa}^{1/2}$ )

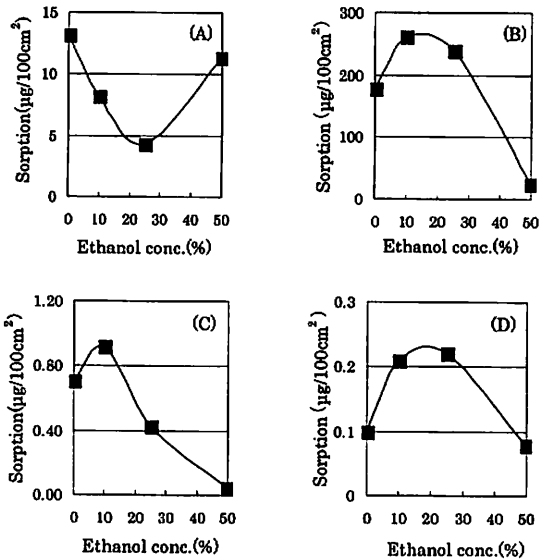


Fig. 2 Sorption into PE film in ethanol solution; (A) limonene (SP; 17.6 MPa<sup>1/2</sup>), (B) ethyl decanoate (SP; 18.1 MPa<sup>1/2</sup>), (C) *n*-octanol (SP; 21.0 MPa<sup>1/2</sup>), (D) phenol (SP; 27.5 MPa<sup>1/2</sup>)

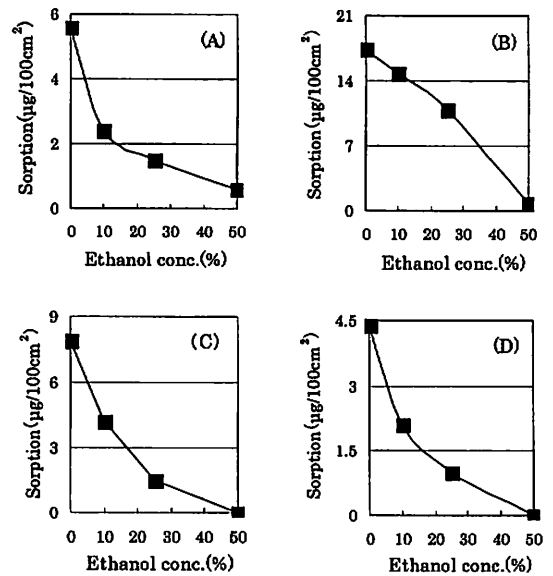


Fig. 3 Sorption into PET film in ethanol solution; (A) limonene (SP; 17.6 MPa<sup>1/2</sup>), (B) ethyl decanoate (SP; 18.1 MPa<sup>1/2</sup>), (C) *n*-octanol (SP; 21.0 MPa<sup>1/2</sup>), (D) phenol (SP; 27.5 MPa<sup>1/2</sup>)

あった。

一方 PET では、前述の結果どおり、各エタノール濃度において、香氣成分と PET、香氣成分とモデル液の親和性に依存した収着挙動は示さず、成分ごとの収着量の差も小さかった。また、極性の異なる 22 の香氣成分全てにおいてモデル液のエタノール濃度が低いほど収着量が多かった (Fig. 3)。これは、PE で認められた挙動とは異なるものであった。実験結果から、PET への各成分の収着は、PE のように香氣成分と合成樹脂、香氣成分とモデル液の親和性に依存したものではなく、極性樹脂である PET との親和性によってフィルムに浸透したモデル液と共に、樹脂に溶け込んできたものが主であると推定された。

そこで、エタノール濃度 0~50% のモデル液に浸漬したときの PET フィルムへのモデル液の浸透性を、保管前後の重量変化率から

調査した。その結果、モデル液のエタノール濃度が低いほどフィルムの重量増加率が高く、香氣成分の収着挙動と同様の傾向を示し、モデル液の浸透性と香氣成分の収着との関連性が示唆された (Fig. 4)。

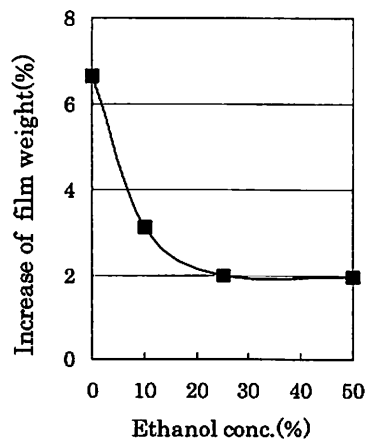


Fig. 4 Penetration of model solution into PET film

### 3.3 フィルムへのモデル液の浸透性が影響しない系における PET への収着挙動

モデル液中の香気成分の PET への収着に、PET へのモデル液自体の浸透性が影響していると考え、この影響を取り除いた、① n-ヘキサンをモデル液とした系、② 気相系での実験を行なった。その結果、このような条件下では何れの場合も香気成分の収着挙動は各成分の極性に依存しており、極性樹脂である PET に対して極性の高い成分ほど収着量が多いという、モデル液中での PE への香気成分収着と同様の挙動が認められた (Fig. 5)。

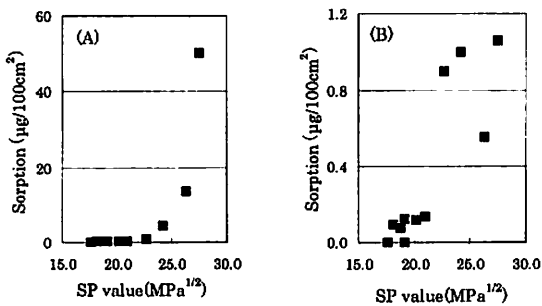


Fig. 5 Sorption into PET film;  
(A) sorption in hexane solution,  
(B) sorption in vapor phase

したがって、溶媒であるモデル液が存在しない、またはモデル液との親和性が無視できる条件下においては、PET でも香気成分の極性に依存して収着が起こることが確認された。

## 4. 結論

合成樹脂への香気成分収着現象については、これまで両者の親和性によって説明されてきた。また、香気成分と溶媒の親和性も合わせ、より相関係数の高い収着理論式も確立されている。しかし、本研究では飲料用容器として一般的である PET と水、PET とエタノール

水溶液のような系において、一般的に言われている、PET に極性が近い (つまり極性が高い) 成分ほど収着しやすいという結果は得られず、PET では全ての成分で溶媒であるモデル液の極性が高いほど収着量が多かった。

飲料用容器のように、香気成分、合成樹脂 (容器)、溶媒 (飲料) が存在する場合の収着現象には、(I) 香気成分と合成樹脂の親和性、(II) 香気成分と溶媒の親和性だけではなく、(III) 合成樹脂と溶媒の親和性の3つの因子が影響を与えていると考えられた (Fig. 6)。

気相系のように溶媒が存在しない場合、もしくは無極性樹脂である PE と極性溶媒である水、極性樹脂である PET と無極性溶媒であるヘキサンのように極性が異なり、溶媒と合成樹脂との親和性がほとんど無い場合は、(III) の影響が無視できる。したがって、溶媒との親和性が低く、合成樹脂との親和性が高い成分ほど収着しやすいという挙動を示し、(I) と (II) のバランスのみで収着現象が説明できる。しかし、固/液系での PET への収着は、(I) や (II) のバランスによって決定される収着量よりも、(III) の影響で、PET との親和性によって樹脂中に浸透した溶媒と共に溶け込んできた収着量の寄与の方

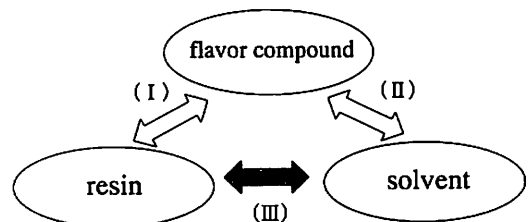


Fig. 6 Three factors of sorption in solid / liquid phase system;  
(I) affinity between flavor and resin,  
(II) affinity between flavor and solvent,  
(III) affinity between resin and solvent

が大きいことが明らかになった。つまり、溶媒が存在し、PETと水のように両者の親和性が高い場合は、(Ⅲ)の合成樹脂と溶媒の親和性も考慮しなければ収着現象が正しく理解できないことが明らかになった。

これにより、例えばPETボトル入り飲料を考えた場合、ボトルの外側における気相からの異臭等の収着と、ボトルの内側における飲料中成分の収着では挙動が異なることになり、今後の合成樹脂製容器入り飲料の開発、または異臭問題対策等に取り組むにあたり重要な知見が得られた。

#### <参考文献>

- 1) 池上 徹、下田満哉、小山正泰、箴島 豊、日食工誌、**34** (5)、267 (1987)
- 2) 下田満哉、松井利郎、箴島 豊、日食工誌、**34** (8)、535 (1987)
- 3) 池上 徹、下田満哉、箴島 豊、日食工誌、**35** (7)、457 (1988)
- 4) 池上 徹、永島一史、下田満哉、箴島 豊、日食工誌、**37** (10)、793 (1990)
- 5) 池上 徹、下田満哉、箴島 豊、日食工誌、**38** (5)、425 (1991)
- 6) T. Ikegami, K. Nagashima, M. Shimoda, Y. Tanaka, and Y. Osajima, *J. Food Sci.*, **56** (2)、500 (1991)
- 7) T. Matsui, M. Fukamachi, M. Shimoda, and Y. Osajima, *J. Agric. Food Chem.*, **42** (12)、2889 (1994)
- 8) M. Fukamachi, T. Matsui, M. Shimoda, and Y. Osajima, *J. Agric. Food Chem.*, **42** (12)、2893 (1994)
- 9) R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974)
- 10) 古賀邦正、日食工誌、**26** (7)、311 (1979)
- 11) M. Fukamachi, T. Matsui, Y. H. Hwang, M. Shimoda, and Y. Osajima, *J. Agric. Food Chem.*, **44** (9)、2810 (1996)

(原稿受付 2003 年 11 月 14 日)

(審査受理 2004 年 3 月 8 日)