

# 直鎖状低密度ポリエチレン由来の 包材臭成分の同定

小林 愛\*、香川 慎二郎\*、石川 洋哉\*、松原 弘明\*\*、松井 利郎\*、松本 清\*

## Identification of Plastic Off-Odors from Linear-low Density Polyethylene

Ai KOBAYASHI\*, Shinjiro KAGAWA\*, Hiroya ISHIKAWA\*, Hiroaki MATSUBARA\*\*  
Toshiro MATSUI\* and Kiyoshi MATSUMOTO\*

ポリエチレン (PE) は、その利便性などから食品包材として汎用されているが、PE を用いて食品を保存した場合、PE 由来の包材臭が内容食品へ移行することによる食品品質の劣化が問題となっている。この包材臭は PE 加熱成型時に生成する分解酸化物に起因するとされているが、化合物の同定には至っていない。そこで、本研究ではモノマーの種類・含量の異なる 6 種の直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) フィルムを用いて、包材臭を Sniff-GC (におい嗅ぎ) 法により評価し、ポリエチレン構造との相関関係を明らかにするとともに、包材臭寄与成分の同定を試みた。その結果、包材臭成分は (*E,E*)-2,4-decadienal 及び 2-tridecanone であることが初めて明らかになった。

Recently, plastics are widely used for food packaging, because they have high plastic property, convenience and usability. In particular, polyethylene (PE) films are the most convenient one as an inner layer material. However, when food and beverage products are stored in PE containers, off-odors originated from PE materials would transfer into packed foods, resulting in a great deterioration in flavor or food quality during the storage. In this study, thus, we attempted to clarify plastic off-odors from linear low-density PE (LLDPE) when LLDPE with 6 different grades was treated with high temperatures. As a result, the sniff-GC guided separation of flavor extracts from LLDPE treated over 110°C for 60 min revealed that the production of characteristic off-odors resulted from a backbone chain of LLDPE and was not affected by branched structures. By GC-MS analyses of key off-odor in combination with their retention indices, (*E,E*)-2,4-decadienal and 2-tridecanone were identified as predominant compounds responsible for packaging off-odors.

キーワード: PE、Sniff-GC、包材臭

Keyword : PE, Sniff-GC, Packaging off-odor

\*九州大学農学研究院 〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1  
Kyushu University, 6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, JAPAN

\*\*DIC 株式会社 〒340-0121 埼玉県幸手市大字上青羽 2100-28  
DIC Incorporated, 2100-28 Oaza Kamiyoshiba, Saitte, Saitama 340-0121 JAPAN

† 著者連絡先: tmatsui@agr.kyushu-u.ac.jp

## 1. 緒言

プラスチックフィルム、特にポリオレフィン系フィルムは、軽量性、経済性、耐衝撃性、耐水性、さらには優れたヒートシール性により、各種食品包装材料として広く用いられている。最近では、その高い安全性により医薬品包材分野での使用も多い。これら利点に対して、ポリオレフィン系フィルムではガス遮断性に劣ること、また食品品質を決定付ける香り成分の保持性に劣ることが知られている。香り成分の劣化現象は、主として（最内層）ポリオレフィン層への移香・収着現象であることが明らかとされ、その挙動は香り成分とフィルムとの間に働く親和性等により規定されている<sup>1,2)</sup>。

他方、食品包装材自身のおいについては、一般的には“包材臭”あるいは“ポリ臭”として知覚されてはいるものの、関与成分の特定や生成挙動について詳細な検討はほとんどなされていない。食品の香りが、内在するにおい成分の量比バランスによって決定されていることを考慮すると、外的因子である包材臭成分の食品への移行は食品の香りを変質させる大きな要因となる。Sanders ら<sup>3)</sup>は、高密度ポリエチレン（HDPE）容器からの包材臭成分として、(Z)-6-nonenal、nonanal 及び 8-nonenal を同定し、中でも 8-nonenal が PE の主要酸化生成物であることを報告している。しかしながら、本成分が他の PE においても派生する共通の包材臭成分であるかどうか、あるいはそのにおいの質が包材臭を反映するものであるかどうかは不明であった。そこで、本研究では Sniff-GC（におい嗅ぎ）法に基づき、モノマーの種類・含量の異なる 6 種の

直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）フィルムを用いて包材臭成分の同定を試み、その生成に関わる加熱温度並びにフィルム構造に関する因子の解明を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試フィルム

可塑剤、抗酸化剤などの添加剤が無添加のコモノマーの種類及び含量の異なる 6 種の LLDPE フィルム（DIC（株）製）を加熱供試フィルムとして用いた（Table 1）。なお、これら供試フィルムは遮光、低温下で保存し、加熱試験前には、あらかじめジエチルエーテルで夾雑物を除去（室温、2日間）したものをを用いた。

Table 1 Characteristics of LLDPE films used in this study

	Co-monomer	mol%	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Seal Temp. (°C)	Number of Odor*
film①	C4(butene)	4.3	0.915	110	34
film②	C6(hexene)	4.3	0.915	110	21
film③	C4	1.8	0.935	125	12
film④	C6	1.8	0.935	125	11
film⑤	C4	1.1	0.94	130	11
film⑥	C6	1.1	0.94	130	7

Film thickness: 50 μm

\*The number of odor by Sniff-GC analysis

### 2.2 サンプル調製

ジエチルエーテル処理し、完全風乾させた供試フィルム 18 g を 100 mL 容メジウム瓶内に入れ、密封後、油浴中にて所定温度（100、140、160、180°C）で 60 分の加熱を行った。その後、室温まで冷却したメジウム瓶に 50 mL ジエチルエーテルを加え、室温で 2 日間

浸漬することにより生成した揮発性成分を回収した。次いで、得られたジエチルエーテル抽出物を 43°C にて 100  $\mu$ L まで濃縮した。なお、本濃縮物を Sniff-GC 分析試料原液とした。

### 2.3 AEDA/Sniff-GC 分析

得られた濃縮物原液をジエチルエーテルにて 2 倍希釈系列にて 128 倍まで希釈した溶液を Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) 法<sup>4)</sup>の試料とした。本試料を Sniff-GC 分析に供することにより、Flavor Dilution (FD) factor<sup>4)</sup>を求めた。なお、一連の希釈試料について希釈率が低い順に Sniff-GC 分析を行い、においが認められる限界希釈溶液の希釈率を FD factor として定義した。

Sniff-GC 分析は以下の条件で行った。

- ・ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC-14A
- ・カラム：

Agilent technologies 製 DB-WAX (30 m  $\times$  0.25 mm i.d., 0.5  $\mu$ m film thickness)

Agilent technologies 製 DB-5 (30 m  $\times$  0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m film thickness)

- ・1.0  $\mu$ L インジェクション (スプリットレス)
- ・キャリアーガス：ヘリウム
- ・注入口温度：240°C
- ・昇温条件：60°C - 230°C (3°C/min)

### 2.4 におい成分の同定

化合物の同定は Kovatz Index (KI)<sup>1)</sup>及び GC-MS 分析により行った。GC-MS 分析の条件は以下の通りである。

- ・GC-MS：島津製作所製 GC-MS QP5050
- GC 条件 (島津製作所製 GC-17A)
- ・カラム：Agilent technologies 製 DB-5 (30 m  $\times$  0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m film thickness)

- ・注入口温度：250°C
- ・インターフェース温度：250°C
- ・カラム入口圧：10.0 kPa
- ・キャリアーガス：ヘリウム
- ・スプリット比：30
- ・昇温条件：60-230°C (3°C/min)

### GC-MS 条件

- ・イオン化モード：EI (40-350 m/z)
- ・インターフェース温度：250°C
- ・溶媒溶出時間：5 分
- ・検出器感度：1.20 kV

## 3. 結果及び考察

### 3.1 AEDA/Sniff-GC 分析

140°C、60 分の密封加熱処理を行った LLDPE フィルム①について、128 倍希釈までの包材臭抽出物を用いて AEDA/Sniff-GC 分析を実施した (Fig. 1)。

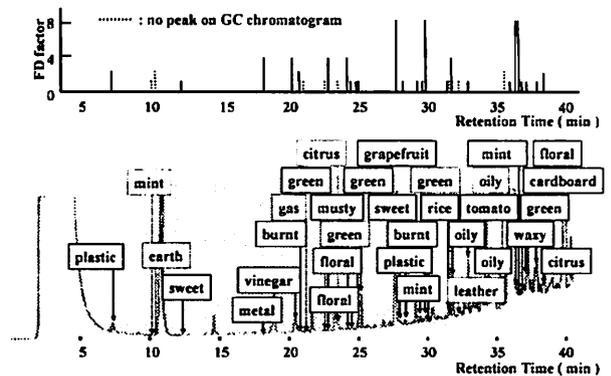


Fig. 1 AEDA-aroma profile of LLDPE① extract treated at 140°C for 60 min by Sniff-GC analysis  
Column: DB-WAX(30m  $\times$  0.25mm i.d., 0.5  $\mu$ m film thickness)

その結果、Sniff-GC 分析により、34 個のにおいを呈する成分が確認され、そのうち 25

成分が GC (FID) 検出ピークと一致した。このことは、FID 検出限界以下の極微量成分であっても包材臭に寄与している可能性があることを示唆するものであった。また、34 個のにおい成分のにおいプロファイルは多岐にわたっていたが、ポリ臭を想定するにおい成分は検知されなかったことから、包材臭は複数のにおい成分によって発現しているものと推察された。

そこで、本抽出物を AEDA 法に供し、key off-odor の判別を試みた。Fig. 1 に示したように、各成分の FD factor を比較した結果、におい成分によってその FD factor が 2 から 8 と大きく異なることが判明した。フィルム①の場合、FD factor が 8 を示した 4 成分が包材臭への寄与が高いものと考えられた。以上の検討を他のすべてのフィルム種に対して実施し、各供試フィルムのにおいプロファイルを明らかにした。その結果、Table 1 に示したように、におい検出数はモノマー濃度が高いフィルムほど多くなることが判明した。これは、モノマー濃度の高いフィルムでは、ポリエチレン側鎖からの加熱分解が促進されるためであると推察された。なおデータは示していないが、ジエチルエーテル処理を行ったフィルム③を N<sub>2</sub> 存在下で同様の加熱処理を行ったところ、においの検出数はわずか 3 成分にとどまったことから、ほとんどの包材臭成分はモノマー等の夾雑物によるものでなく、高分子の酸化分解により生じているものと考えられた。

次いで、AEDA 法に基づき、各フィルム間での相対的なにおい強度の比較を行った (Fig. 2)。その結果、モノマーがブテンである LLDPE フィルム①、③及び⑤では、におい検

出数 (Table 2) と相反してモノマー濃度の減少とともに FD factor が顕著に増加した。特に、フィルム①では他のフィルムと比べて FD factor がすべて 8 以下であったことから、生成したにおい成分は多岐にわたるものの、包材臭強度は低いフィルムであることが判明した。なお、モノマーがヘキセンである LLDPE フィルムではモノマー濃度とにおい強度の間に相関は認められず、総じて FD factor の高い (言い換えると、包材臭の強い) フィルム組成であると判断された。また、図中の 5 成分 (a: 花様、b: 花様、c: 油臭、d: 油臭、e: ワックス臭) は、いずれの LLDPE フィルムにおいてもほぼ共通して検出されるにおい成分であった。特に、成分 (c), (d), (e) は高い FD factor を示し、かつにおいの質から判断して、LLDPE フィルム由来の主要包材臭であると考えられた。以上の検討の結果、加熱による包材臭の生成は分岐鎖の程度に依存しており、短鎖分岐鎖の少ないフィルムほど key off-odor の生成が促進される傾向にあると判断された。

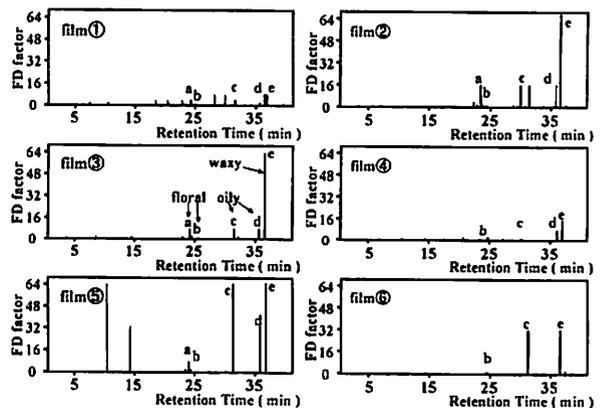


Fig.2 AEDA profiles of LLDPE films treated at 140°C for 60 min

### 3.2 包材臭成分の同定

包材臭への寄与が大きいと考えられた成分 (c), (d), (e) に関して、化合物の同定を試みた。KI 及び GC-MS 分析の結果、成分 (d) は (*E,E*)-2,4-decadienal (KI: DB-WAX; 1820, DB-5; 1704)<sup>5)</sup> であると同定された。また、全フィルムで高い FD factor を与えた成分 (e) は、2-tridecanone (KI: DB-WAX; 1845, DB-5; 1479)<sup>6)</sup> であることが判明した (Fig. 3)。

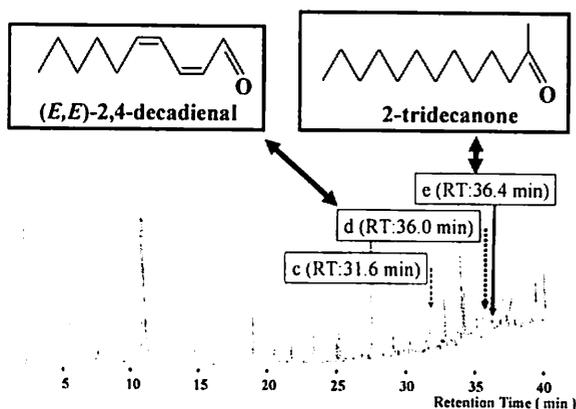


Fig.3 Identification of plastic odors

両化合物はこれまで包材臭として報告されていない新規におい成分であった。なお、成分 (c) については KI 値 ((KI: DB-WAX; 1712, DB-5; 1704) と一致する化合物を GC-MS 分析で明らかにすることはできなかった。これまでに、HDPE フィルムの包材臭として 8-nonenal が報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、Fig. 1 及び Fig. 2 において 8-nonenal は保持時間 21.2 分に溶出するが、当該領域において 8-nonenal に相当するにおい成分は全く認められなかった。この知見は、同じポリオレフィン系フィルムであっても、フィルム特性に

よって生成する包材臭が異なることを示すものであり、包括的な包材臭の解明にはフィルム種毎の評価が必要なことを示唆するものであった。

### 3.3 包材臭生成に及ぼす加熱温度の影響

総合的に最も FD factor の低かった LLDPE フィルム①を用いて、今回初めて明らかにした 2 種の包材臭 ((*E,E*)-2,4-decadienal 及び 2-tridecanone) の生成に及ぼす加熱処理温度の影響を検討した (処理時間: 60 分)。各処理サンプルを AEDA/Sniff-GC 分析に供した結果、両化合物とも 160°C 以上の加熱温度によって FD factor が 2 倍以上増大し、明らかに加熱温度が包材臭生成の要因となっていることが判明した (Fig. 4)。

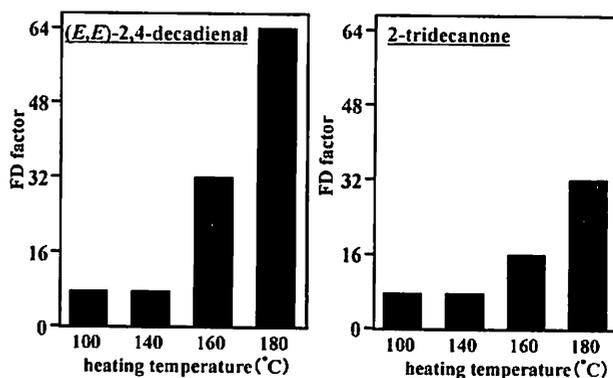


Fig.4 Effect of heating temperature on FD factor of LLDPE① treated over 100°C for 60 min

特に、(*E,E*)-2,4-decadienal は 2-tridecanone よりも温度の影響を受けやすい包材臭成分であった。このことは、包材臭成分によって加熱温度による生成量に差が生じることを示唆しており、加熱温度が包材臭強度とその質に大いに影響を及ぼすものと考えられた。

#### 4. 結論

本研究により、LLDPE フィルムの包材臭成分として、(E,E)-2,4-decadienal 及び 2-tridecanone を明らかにした。両成分は LLDPE フィルムのモノマー濃度・組成にかかわらず加熱により生成し、におい強度の高い包材臭であった。また、ポリマーの種類によって生成する包材臭成分も異なると予測されたことから、今後は他のポリマー素材についても検討を行う予定である。

#### <参考文献>

- 1) M. Fukamachi, T. Matsui, M. Shimoda and Y. Osajima, *J. Agric. Food Chem.*, **42** (12), 2893-2895 (1994).
- 2) 松井利郎：“包装材料の吸脱着の科学” 日本包装学会（東京）（2004）。
- 3) R.A. Sanders, D.V. Zyzak, T.R. Morsch, S.P. Zimmerman, P.M. Searles, M.A. Strothers, B.L. Eberhart and A.K. Woo, *J. Agric. Food Chem.*, **53** (5), 1713-1716 (2005).
- 4) T. Matsui, H. Guth and W. Grosch, *Fett/Lipid*, **100** (2), 51-56 (1998).
- 5) S.S. Mahajan, L. Goddik and M.C. Qian, *J. Dairy Sci.*, **87** (12), 4057-4063 (2004).
- 6) J.A. Pino, R. Marbot and C., *J. Agric. Food Chem.*, **49** (12), 5883-5887 (2001).

（原稿受付 2008年7月24日）

（審査受理 2008年9月17日）