

ポリオレフィン原料樹脂粉末中の 水溶性異味成分とその除去

平田孝* 石井伊久哉** 石谷孝佑***

Off-taste of Water Soluble Compounds in Polyolefin Resins and Removal of the Compounds

Takashi HIRATA*, Ikuya ISHII**, Takasuke ISHITANI***

Off-taste of water extracted compounds from powder of polyolefin resin was studied. The water soluble compounds were extracted by mixing the resin powder with deionized water of equal quantity (w/w) and shaking for 24 hours at 25°C. The volatile compounds, collected into Tenax GC from the extract by flushing the extract with nitrogen gas, were analyzed with GC and GC-MS to determine the fifty five compounds as alcohols, aldehydes, ketones and esters. The volatile compounds, particularly oxidatively formed from the resins were ascertained to be responsible for the off-taste of the extract, since the off-taste intensity of the water from which the volatiles were liberated by nitrogen gas flushing was significantly reduced.

Reduction of the volatiles from the resin powder by nitrogen gas flushing was effective to reduce the off-taste.

Keywords: Off-taste, Volatile compounds, Gas chromatography, Gas chromatography-Mass spectrometry, Tenax GC

ポリオレフィン原料樹脂パウダーの水抽出物の異味について検討した。原料パウダーに等量の純水を加え、25°C、24時間振とうして可溶性成分を抽出した。抽出溶液に窒素ガスを吹き込み揮発性成分をテナックスで捕集し、GC、GC-MSで分析した。揮発性物質として、アルコール、アルデヒド、ケトン、炭化水素、エステルからなる55成分を同定した。揮発性成分を除去した溶液の異味は著しく低減し、揮発性成分特に含酸素化合物が異味に大きく関与していることが明らかとなった。

原料パウダー中に窒素を通気して揮発性成分を除去すると、意味の低減に効果的であった。

キーワード：異味、ポリオレフィン、揮発性成分、ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ-質量分析法、GS-MS、テナックス GS

* 農林水産省食品総合研究所 (〒305 茨城県つくば市観音台2-1-2) : National Food Research Institute, 1-2, Kannondai-2, Tsukuba, Ibaraki, 305 ** 出光石油化学(株)包材第1研究室 (〒672 兵庫県姫路市白浜町甲841-3) : Packaging Products R & D Center, Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Kou841-3, Shirahama-cho, Himeji, Hyogo, 672 *** 農林水産省農業研究センター (〒305 茨城県つくば市観音台3-1-1) : National Agriculture Research Center, 1-1, Kannondai-3, Tsukuba, Ibaraki, 305

1. 緒言

レトルト、電子レンジ食品用の包装材料の内面材には、一般にポリプロピレン (PP) などのポリオレフィン系材料が用いられている。しかし、これらの材料は風味成分を収着、透過する。また、材料中の異臭成分の食品への移行により、食品の品質を低下させる。特に、電子レンジ食品のように食前に加熱を行うものについては、異臭生成が問題となることがある。

揮発性成分のポリマー中への収着^{1)~10)}、ポリエチレンフィルムの異臭¹¹⁾、電子線照射フィルムの異臭^{12)~14)}、ポリプロピレン製容器の揮発成分¹⁵⁾等についての報告がみられるが、異味に関する研究は多くない^{16)~18)}。しかし実際には臭気だけでなく、食品を口に含んだときに感じる異味が問題となることも多く、異味の原因となる包装材料由来のオフフレーバー成分を検討することが重要である。

包材のオフフレーバーの原因として、(1) 原材料 (樹脂) そのものに由来する成分 (モノマー、オリゴマー、分解物、製造工程で用

いる溶剤等)、(2) 成形加工時の反応生成物 (熱分解物等)、(3) 原材料に加えられた添加剤およびその不純物、(4) 外界から包装材料への成分収着 (印刷溶剤等) などが考えられる¹⁹⁾。さらにこれらの相互作用も予想され、原因は複雑であり、最終製品のオフフレーバー成分を調べても、原因を明らかにすることは非常に難しい。

そこで本報では、上記オフフレーバー要因をできるだけ排除し、原材料由来の異味成分を明かにするため造粒前の添加物を含まないポリオレフィン各種原料パウダーを用いて、これに含まれるオフフレーバー化合物を解析し、官能評価により異味との関係を明らかにすることを試みた。また、異味の低減方法についても検討した。

2. 実験

2.1 実験材料

各種ポリプロピレン (PP)、高密度ポリエチレン (HDPE) の無添加原料パウダー (出光石油化学製) を供試した (Table 1)。試料は

Table 1 Characteristics of plastic resins

Resin	Type	Melt index*	Density**
Polypropylene	Homo polymer	0.55	0.90
	Block copolymer	0.55	0.90
	Random copolymer	8.00	0.90
High density polyethylene		1.00	0.954

* Melt index g/10 min (JIS K 7210)

** Density g/cc (JIS K 7112)

アルミ箔積層フィルムの袋に脱酸素剤とともに入れヒートシールを行い、室温で保存した。

2.2 方法

(1) 試料水溶液の調製

500ml容の坂口フラスコに原料パウダー130gと純水130mlを加え、振とう培養器(Incubator Shaker IK41, Yamato)で25℃、4時間振とうした。振とうは振幅10cm、120往復/分とした。

ガラスろ過器(SIBATA 11G3)でろ過したものを試料水溶液とした。

(2) 試料水溶液中の成分の分析

試料水溶液100mlに60℃で窒素ガスを100ml/minで吹き込み、揮発した成分をTenax GC (GLサイエンス)で捕集した。

Tenax GCに捕集した成分はガスクロマトグラフ(Shimadzu GC14A)およびガスクロマトグラフ質量分析計(Shimadzu GC-MS QP1000)に加熱導入し分析を行った。Table 2に分析条件を示した。

(3) 異味強度の測定

上記により調製した試料水溶液の異味強度は各希釈倍率での三点比較法により評価した。すなわち、試料水溶液を純水で2, 2²,

Table 2 Conditions for gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry

Gas chromatograph	Shimadzu GC - 14A	
Detector	FID	
Column	NEWTRA BOND - 1	0.25mm ϕ \times 50m, 1.5 μ m
Temperature	Injection port	230 $^{\circ}$ C
	Detector	250 $^{\circ}$ C
	Column Initial temperature	35 $^{\circ}$ C for 10min.
	Final temperature	230 $^{\circ}$ C for 10min.
	Increasing rate	5 $^{\circ}$ C/min.
Carrier gas	N ₂ 0.38ml/min	
Split ratio	1/30	
Gas chromatograph - mass spectrometer	Shimadzu GC - MS QP1000	
Column	NEWTRA BOND - 1	0.25mm ϕ \times 50m, 1.5 μ m
Temperature	Injection port	230 $^{\circ}$ C
	Ion source	250 $^{\circ}$ C
	Column Initial temperature	35 $^{\circ}$ C for 10min.
	Final temperature	230 $^{\circ}$ C for 10min.
	Increasing rate	5 $^{\circ}$ C/min.
Carrier gas	He 0.74ml/min	
Split ratio	1/17	
Ionization method	EI	
Ionization voltage	70eV	

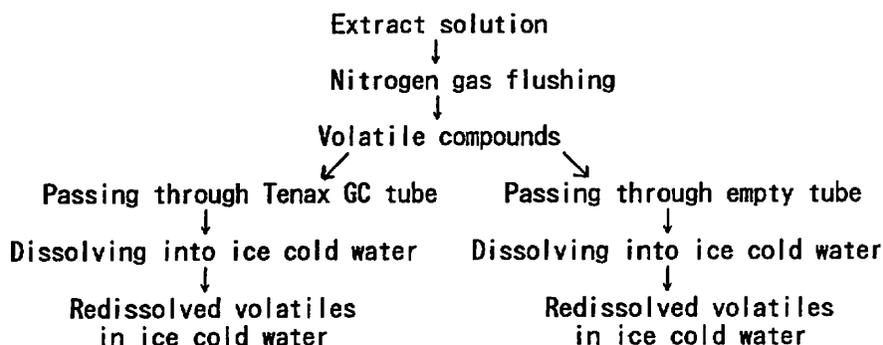


Fig. 1 Preparation procedure of samples for evaluating similarity of taste characteristics and changes in taste intensity between the original extract and the redissolved water of flushing gas through empty tube or Tenax GC tube.

2⁸・・・倍に希釈した。それぞれの倍率で二点の純水と比較し、試料水溶液と純水を正しく区別できる最大希釈倍率を閾値とした。8名のパネリストで評価し、検定は各希釈段階毎に確率1/3の二項検定により危険率5%で行った。

(4) 揮発性成分の再溶解試験

GC分析時と同様に試料水溶液に窒素ガスを吹き込み、揮発した成分をテフロンチューブを通して氷で冷却した純水100ml中にバブリングして溶解した。また、Tenax管を通し成分を吸着させた後、同様に再溶解した(Fig.1)。

再溶解水溶液は試料水溶液との比較により

類似度と強度について官能評価した。すなわち、類似度は試料水溶液と「同じ」と感じられるものを0、「極めて異なっているもの」を4とした5段階尺度法により評価した。強度は「非常に弱い」(-3)から「非常に強い」(+3)の7段階尺度とした。各尺度の評価基準はTable 4に示した。

3. 結果および考察

包材のオフフレーバーについて検討する場合、包材そのものの臭気だけではなく、それら臭気成分を含めた成分が食品に移行し、口中に含んだ時に異味と感じられるものも検討

Table 3 Threshold dilution of the extract and effect of gas flushing at off-taste sensory test

Resin	Gas flush	
	Non flushed	Flushed
Homo Polypropylene	× 8	× 1
High density polyethylene	× 32	× 4

Table 4 Score for similarity of taste characteristics and change in taste intensity between the original extract and the redissolved water of flushing gas through empty tube or Tenax GC tube.

Resin	Similarity of taste characteristics*		Change in taste intensity**	
	Empty tube	Tenax GC	Empty tube	Tenax GC
Homo polypropylene	1.2	3.0	-0.8	-2.7
High density polyethylene	0.5	3.2	-1.0	-2.7

* Similarity

- 0 Similar
- 1 Different slightly
- 2 Different moderately
- 3 Different very much
- 4 Different extremely

** Intensity

- 3 Weak very much
- 2 Weak moderately
- 1 Weak slightly
- 0 Neither weak nor strong
- 1 Strong slightly
- 2 Strong moderately
- 3 Strong very much

することが重要である。そこで最も単純な疑似食品として純水を用い、これに移行してきた成分を同定し、官能検査との関係を明らかにすることを試みた。

使用した樹脂原料を Table 1 に示した。P-P は、ホモポリマーおよびブロック、ランダムコポリマーの 3 タイプについて、さらに HDPE について評価した。それぞれの樹脂特性として、熔融粘度と密度を示した。使用した樹脂原料は主に容器内装に用いられるポリオレフィン系樹脂であり、酸化防止剤等の添加剤を一切含まないものを用いた。このため通常では酸化分解等が起こり易い。このため前述のような保存法により保存したものを用いた。

予備試験の結果、臭気成分の移行は温度が高くなるほど多くなり、さらに高分子量のものが増える傾向にあるが、原料の酸化分解も

促進されることが示唆された。このため温度条件は室温 (25℃) とし、抽出時間は GC 分析の成分ピーク総量がほぼ最大になる条件として 4 時間を選んだ。

Table 3 に試料水溶液中に窒素ガスを通気し、その前後における異味強度の変化を示した。すなわち、試料水溶液に窒素ガスを吹き込むことにより異味が減少することが明らかとなった。このことは窒素ガスで除去される成分が異味に関与していることを示唆するものである。

さらに、試料水溶液に窒素ガスを吹き込むことにより除去した成分が Tenax 管に捕集されるかどうかの確認を行った。PP では 8 倍から 1 倍へ、HDPE では 32 倍から 4 倍に異味強度は減少していた。PP、HDPE とともに Tenax 管を通さずに再溶解させた場合、再溶解水溶液と元の試料水溶液との類似度は 1.2 および

0.5であり、わずかに差が認められる程度であった。また再溶解水溶液の強度は-0.8と-1.0で少し弱いという程度であった。一方、Tenax管を通した後、再溶解させると類似度は3.0と3.2で非常に異なっており、強度は-2.7で非常に弱いという結果であった。すなわち、Tenax管を通して再溶解させると、異味はほとんどなくなっていることが明らかとなった。このことから窒素ガスの通気で除去される成分、すなわち異味に關与する成分はTenax管に捕集されていることが確認された。

そこでこれら捕集成分の分析を行った。Fig. 2にPPとHDPEのガスクロマトグラムを示した。PPについてはどのタイプについても同様のクロマトパターンを示し、同定結果から成分もほぼ同様のものであった。またHDPEの方がPPよりも多くのピークが認められ、全成分の総量も多かった。これらピークの同定結果をTable 5に示した。PP、HDPEでは側鎖の位置などに多少の違いが見られるが共に化学式は C_mH_nO の構造をもつものがほとんどであり、分子量は46~130までの成分を同定できた。同定結果を化合物毎に見るとアルコール、アルデヒド、ケトン、炭化水素、エステル類の揮発性成分に分けることができ、PP、HDPE共にアルコール、ケトン類が多く、HDPEでは特にアルコール類が多かった。

ポリオレフィンの酸化分解は基本的にヒドロパーオキシドの生成による自動酸化によって引き起こされるが^{20) 21)}、ここで同定された含酸素化合物もこれら酸化分解物と考えられた。

同定された化合物のうち、比較的ピーク面

積の大きかった1-butanol、4-methyl-2-pentanoneについて、標準物質のピーク面積との比較により、これら成分の試料水溶液中の含量を求めると、1-butanolではもっとも少ないランダムPPで30ppb、もっとも多いHDPEで300ppb、4-methyl-2-pentanoneではブロックPPの1ppbからHDPEの200ppbであった。一般的に飽和炭化水素は閾値濃度が高く、空气中で $10^3\text{mg}/\text{m}^3$ 以上である¹⁹⁾。したがって、ppbオーダーの濃度では異味に關与している可能性は少ない。一方、ここで同定された含酸素化合物は閾値濃度も低く、異味はこれら含酸素化合物に由来すると考えられた。

以上の結果から、ポリオレフィン原料に由来する異味成分は窒素ガスのフラックスによって揮散する揮発性成分が主体であることが明らかとなった。従って、異味の除去には原料パウダー中の揮発性成分を除去することが有効と考えられる。そこで、ホモPP原料パウダーに室温で100ml/hの流量の窒素ガスを4時間通気し、含まれる揮発性成分を除去した後、同様に試料水溶液を調製し、ガスクロマトグラフィーによる分析を行った。Fig. 3に示したように、ガスクロマトグラムの各ピークで減少がみられ、特に2-methyl-2-propenal (Peak 5)、1-butanol (Peak 14)、heptane (Peak 19)で減少が大きかった。異味強度は未処理のものでは8倍希釈、揮発性成分を除去したものでは2倍希釈で閾値以下となり、窒素処理により異味は減少していた。このことから、試料水溶液に溶解する樹脂原料由来の異味を低減するためには、原料パウダー中の揮発性成分の除去が有効であることが明らかとなった。

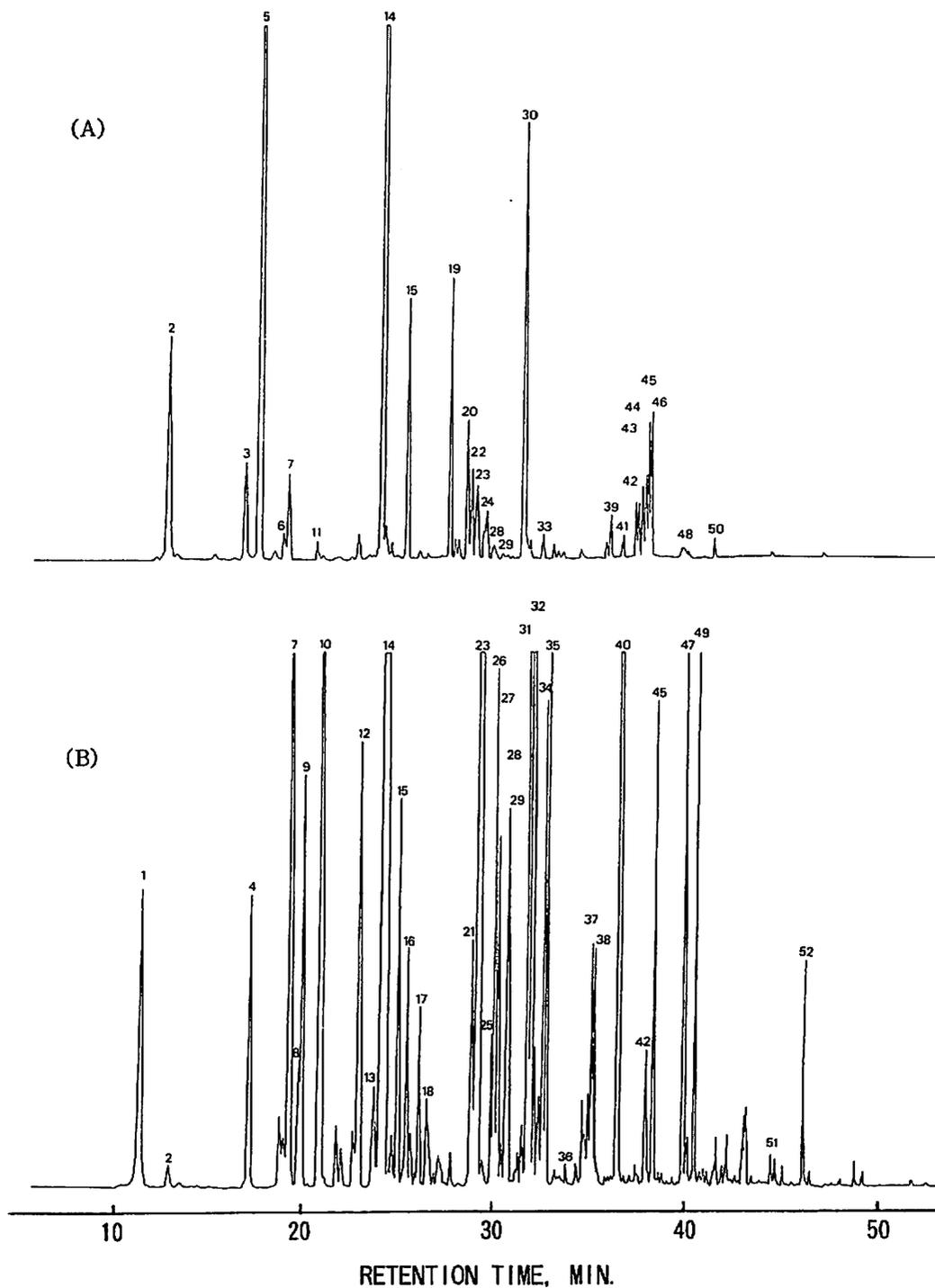


Fig. 2 Gas chromatograms of migrants from polyolefin resins into water.
A : Homo polypropylene, B : High density polyethylene

ポリオレフィン原料樹脂の異味成分とその除去

Table 5 Identification of volatiles isolated from plastic resins by gas flushing of the water extract.

Peak Number	Compound	Molecular Weight	Formula	PP*			HDPE**
				Homo	Block	Random	
1	ethanol	46	C ₂ H ₆ O				○
2	2-propanone	58	C ₃ H ₆ O	○	○	○	○
3	2-methylpropanal	72	C ₄ H ₈ O	○	○	○	
4	1-propanol	60	C ₃ H ₈ O				○
5	2-methyl-2-propenal	70	C ₄ H ₆ O	○	○	○	
6	1-butanol	72	C ₄ H ₈ O	○	○	○	
7	2-butanone	72	C ₄ H ₈ O	○	○	○	
8	3-methylpentane	86	C ₆ H ₁₄				○
9	2-butanol	74	C ₄ H ₁₀ O				○
10	hexane	86	C ₆ H ₁₄ O				○
11	ethy acetate	88	C ₄ H ₈ O ₂	○	○	○	
12	2-methyl-1-pentene	84	C ₆ H ₁₂				○
13	3-methyl-2-butanone	86	C ₆ H ₁₀ O				○
14	1-butanol	74	C ₄ H ₁₀ O	○	○	○	○
15	2-pentanone	86	C ₆ H ₁₀ O	○	○	○	○
16	3-penten-2-ol	86	C ₆ H ₁₀ O				○
17	3-pentanone	86	C ₆ H ₁₀ O				○
18	3-pentanol	88	C ₆ H ₁₂ O				○
19	heptane	100	C ₇ H ₁₆	○	○		
20	3-pentene-2-one	84	C ₆ H ₈ O	○	○	○	
21	2,3-dimethyl-2-butanol	102	C ₈ H ₁₈ O				○
22	3-methyl-1-butanol	88	C ₆ H ₁₂ O	○	○	○	
23	4-methyl-2-pentanone	100	C ₈ H ₁₆ O	○	○	○	○
24	4-methyl-4-pentene-2-one	98	C ₈ H ₁₄ O	○	○	○	
25	2-methyl-3-pentanone	100	C ₈ H ₁₆ O				○
26	3-methyl-2-pentanone	100	C ₈ H ₁₆ O				○
27	3-methyl-3-pentanol	102	C ₈ H ₁₈ O				○
28	4-methyl-2-pentanol	102	C ₈ H ₁₈ O	○	○		○
29	1-pentanol	88	C ₆ H ₁₂ O	○	○		○
30	2,4-pentanedione	100	C ₈ H ₈ O ₂	○	○	○	
31	3-hexanone	100	C ₈ H ₁₆ O				○
32	2-hexanone	100	C ₈ H ₁₆ O				○
33	4-methyl-3-pentene-2-one	98	C ₈ H ₁₄ O	○	○	○	
34	3-hexanol	102	C ₈ H ₁₈ O				○
35	2-hexanol	102	C ₈ H ₁₈ O				○
36	2-methyl-2-pentenal	98	C ₈ H ₁₆ O				○
37	2-ethyl-1-butanol	102	C ₈ H ₁₈ O				○
38	3-methyl-1-pentanol	102	C ₇ H ₁₄ O				○
39	5-methyl-3-hexanol	116	C ₈ H ₁₈ O	○	○	○	
40	1-hexanol	102	C ₇ H ₁₄ O				○
41	4-heptanone	114	C ₇ H ₁₄ O	○	○		
42	3-heptanone	114	C ₇ H ₁₄ O	○	○	○	○
43	2-heptanone	114	C ₇ H ₁₄ O	○	○	○	
44	4-heptanol	116	C ₇ H ₁₆ O	○	○	○	
45	3-heptanol	116	C ₇ H ₁₆ O	○	○	○	○
46	2-heptanol	116	C ₇ H ₁₆ O	○	○	○	
47	2,3-dimethyl-1-pentanol	116	C ₇ H ₁₆ O				○
48	4-methyl-2-heptanone	128	C ₈ H ₁₆ O	○	○		
49	4-methyl-1-hexanol	116	C ₇ H ₁₆ O				○
50	1-heptanol	116	C ₇ H ₁₆ O	○	○	○	
51	2-ethyl-1-hexanol	130	C ₈ H ₁₈ O				○
52	1-octanol	130	C ₈ H ₁₈ O				○

* Polypropyrene

** High density polyethylene

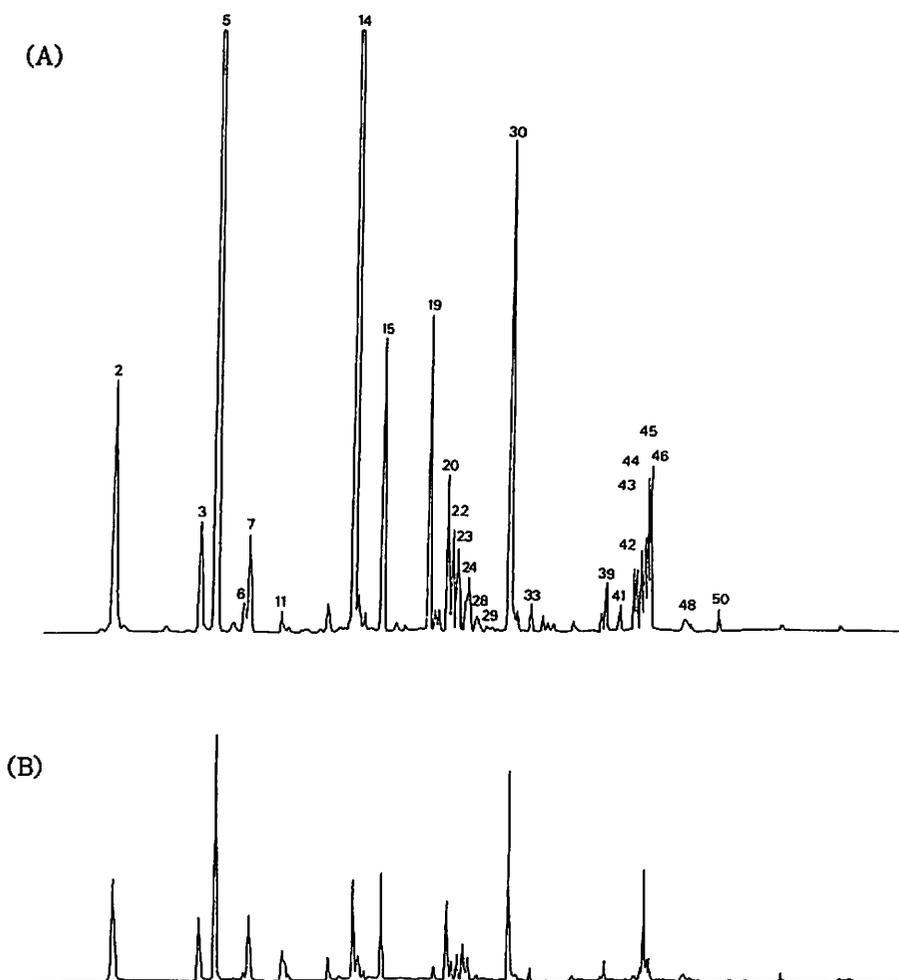


Fig. 3 Removal of volatile compounds from homo polypropylene resins by flushing nitrogen gas.

A : Homo polypropylene not flushed by the nitrogen flow before mixing with water.

B : Homo polypropylene flushed by the nitrogen flow before mixing with water.

4. 結 論

食品包装材料に由来する異味成分として、分子量46~130の含酸素化合物が重要であることが明かとなった。これらは揮発性であるため、樹脂原料パウダーに窒素を通気することで効率的に除去できた。樹脂原料パウダーはさらに加熱融解後に成膜あるいは成型されて食品容器になる。これらの過程においても異味成分は消長すると考えられ、初発樹脂中の成分の量や質がどのような影響を与えるか今後検討する予定である。

<文 献>

- 1) 下田満哉、二反田貴浩、門田直明、太田英明、末綱邦男、箴島豊、日本食品工業学会誌, 31, 697 (1984)
- 2) 池上徹、下田満哉、小川正泰、箴島豊、日本食品工業学会誌, 34, 267 (1987)
- 3) M. Shimoda, T. Matui and Y. Osajima, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 34, 402 (1987)
- 4) M. Shimoda, T. Matui and Y. Osajima, Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, 34, 535 (1987)
- 5) M. Shimoda, T. Ikegami and Y. Osajima, J. Sci. Food Agric., 42, 157 (1987)
- 6) 池上徹、下田満哉、箴島豊、日本食品工業学会誌, 35, 457 (1988)
- 7) 松井利郎、下田満哉、箴島豊、日本食品工業学会誌, 36, 39 (1989)
- 8) 松井利郎、下田満哉、箴島豊、日本食品工業学会誌, 36, 52 (1989)
- 9) 池上徹、長嶋一史、下田満哉、箴島豊、日本食品工業学会誌, 37, 793 (1990)
- 10) 池上徹、下田満哉、箴島豊、日本食品工業学会誌, 38, 425 (1991)
- 11) 石谷孝佑、山崎裕三、平田孝、木村進、日本食品工業学会誌, 23, 474 (1976)
- 12) K. Azuma, T. Hirata, H. Tsunoda, T. Ishitani and Y. Tanaka, Agric. Biol. Chem., 47, 855 (1983)
- 13) K. Azuma, Y. Tanaka, H. Tsunoda, T. Hirata and T. Ishitani, Agric. Biol. Chem., 48, 2003 (1983)
- 14) K. Azuma, H. Tsunoda, T. Hirata, T. Ishitani and Y. Tanaka, Agric. Biol. Chem., 48, 2009 (1983)
- 15) 加藤クニ、永田幸郎、中岡正吉、池田陽男、食品衛生学雑誌, 22, 386 (1981)
- 16) R. Peled and C.H. Mannheim, Modern Packaging, 4, 45 (1977)
- 17) V. III. Brodie, TAPPI Proceedings, 2, 511 (1988)
- 18) M. W. Potts, S. L. Baker, M. H. Hansen and M. M. Hughes, TAPPI Proceedings, 2, 783 (1989)
- 19) J. Koszinowski and O. Piringer, J. Plastic Film & Sheeting, 2, 40 (1986)
- 20) J. C. W. Chien and J. K. Y. Kiang, Makromol. Chem. 181, 47 (1980)
- 21) A. Hoff and S. Jacobsson, J. Appl. Polym. Sci., 29, 465 (1984)

(原稿受付 1993年5月10日)

(審査受理 1993年7月12日)