

ポリプロピレン包装容器の水抽出物の 異味におよぼす水溶性化合物の影響

平田孝* 石井伊久哉** 石谷孝佑***

Effect of Water Soluble Compounds of a Polypropylene Container on Off-Taste of the Water Extract from the Container

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

Volatile compounds of a polypropylene (PP) container that can migrate into the packaged foods and cause undesirable taste were analyzed to identify thirty three compounds as alcohols, aldehydes, ketones and etc. by GC-MS analysis of the off-taste migrants. The molecular weights (mw) and carbon numbers (n) of the aliphatic compounds identified were less than 144 and 9, respectively, while those of the aromatic compounds were less than 220 and 15.

Organoleptic tests of GC fractions collected into ice-cold water for every five minutes showed a plastic-like off-taste for all fractions. Particularly low molecular weight compounds (mw: 116 or less; n: 3 to 7) were highly related to the off-taste. These results suggested that application of heat stable additives, control of oxidative degradation during sheet forming and reduction of off-taste compounds in PP resin should be considered.

Keywords: Off-taste, Polypropylene, Polyolefin, Volatile compounds, Gas chromatography, Gas chromatography-Mass spectrometry

ポリプロピレン包装材料から食品に移行して異味の原因となる成分を解析した。

GC-MSによる異味成分の同定の結果、アルコール、アルデヒド、ケトン類等33種類の化合物が認められ、同定された脂肪族化合物の分子量と炭素数はそれぞれ144と9以下であり、芳香族化合物の分子量と炭素数は220と15以下であった。ガスクロマトグラフで氷冷水中に5分間隔で分取した画分を官能検査した結果、全ての画分にプラスチック様異味が認められた。特に分子量116以下、炭素数3~7の低分子量の成分が異味に強く関与していた。以上の結果から、熱安定性の高い添加剤の利用、シート成形加工工程における酸化的分解の抑制、PP原料樹脂中の異味成分の低減等が重要であると考えられた。

キーワード: 異味、ポリプロピレンポリオレフィン、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、GC-MS

* 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, Kannon-dai-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 *** 農林水産省国際農林水産業研究センター (〒305 茨城県つくば市大わし1-2): Japan International Research Center for Agricultural Sciences, 1-2, Ohwashi, Tsukuba, Ibaraki, 305

1. 緒言

近年レトルト食品や電子レンジ食品は著しく多様化し、単に簡便なだけでなく、高品質な製品が要求されている。特に、これらの食品では食べる直前に再加熱を行う場合が多く、包装材料由来の異味、異臭が強く感じられ、問題になることがある。

レトルト、電子レンジ用包装材料による異味、異臭の原因として、

①モノマーやオリゴマーあるいは、製造工程で用いる溶剤等の原材料（樹脂）そのものに由来する成分

②熱分解物等の成形加工時の反応生成物

③原材料に加えられた添加剤及びその不純物

④外界から包装材料への成分収着

などが考えられる¹⁾。これらの原因を明らかにするため、前報²⁾では造粒前の添加剤を含まない原料パウダーを用いて原材料に由来する異味成分について検討し、分子量130以下の含酸素化合物が重要な異味原因物質であることを報告した。本報では、最終製品である成形容器に由来する異味成分の解明と発生原因について検討した。

2. 実験

2.1 実験材料

(1) 試料

ポリプロピレン (PP) 製容器を調製するため、原料ホモポリプロピレンパウダーに添加剤を混ぜ、30mmφTダイ成形機にてシート状に成形し粉碎した。これを再度0.5mm厚のシートに成形し、真空圧空成形により口径68mm、高さ32mm、展開倍率2.5倍の容器状

に成形したものを試料として用いた。

(2) 添加剤

原料パウダーに対する添加剤は2,6-di-tert-butyl-4-methyl phenol (BHT、和光純薬工業)、tetrakis (methylene-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) methane (IRGANOX 1010、チバガイギー)、octadecyl-(4-hydroxy-3,5-di-tert-butylphenyl) propionate (IRGANOX 1076、チバガイギー)、4,4-butylidene-bis-(3-methyl-6-tert-butylphenyl-ditridecyl) phosphito (MARK P、旭電化工業)、calcium stearate (和光純薬工業)を用いた。これらの添加剤の処方 Table 1 に示した。

Table 1 Formulation of polypropylene resin

| Material | Amount, p.h.r.* |
|------------------|-----------------|
| Polypropylene | 100.00 |
| BHT | 0.10 |
| IRGANOX 1010 | 0.05 |
| IRGANOX 1076 | 0.05 |
| MARK P | 0.05 |
| Calcium stearate | 0.05 |

*Parts per hundred resin

2.2 方法

(1) 試料水溶液の調製

容量500mlの坂口フラスコに短冊状に細切した容器サンプル65gと純水130mlを加え密栓した。これを蒸気滅菌器で120℃、30分処理して室温まで冷却後、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を70℃に保持し、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 (GC) およびガスクロマトグラフ-質量分析計に加熱導入し分析を行った。Table 2に分析条件を示した。

比較的保持時間の短い成分及び分離の悪い

成分については主に内径0.25mmの分析カラムを用い、微量成分については0.35、0.53mmのカラムを用いて分析した。

(3) フラクションサンプルの調製

ガスクロマトグラフで分離された成分をカラム出口でトラップした。すなわち、カラムより出てきた分離成分を氷冷した10mlの純水に導入して溶解させた。純水は5分間隔で交換した。密栓状態で室温まで放置した後、

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

| | |
|---|---|
| Gas chromatograph Shimazu GC - 14A | |
| Detector | FID |
| Temperature Injection port | 230 °C |
| Detector | 250 °C |
| Carrier gas | N ₂ |
| Gas chromatograph - mass spectrometer Shimazu GC - MS QP - 1000 | |
| Ionization method | EI |
| Ionization voltage | 70eV |
| Temperature Injection port | 230 °C |
| Ion source | 250 °C |
| Carrier gas | He |
| Column : A | NEUTRA BOND - 1 0.25mm φ × 50m, 1.5 μ m |
| | Initial temperature 35 °C for 10min |
| | Final temperature 230 °C for 31min |
| | Increasing rate 5 °C/min |
| | Carrier gas 12.7ml/min |
| | Split ratio 1/8 |
| Column : B | NEUTRA BOND - 1 0.32mm φ × 50m, 0.4 μ m |
| | Initial temperature 35 °C for 10min |
| | Final temperature 230 °C for 31min |
| | Increasing rate 5 °C/min |
| | Carrier gas 25.7ml/min |
| | Split ratio 1/3 |
| Column : C | NEUTRA BOND - 1 0.53mm φ × 25m, 2.0 μ m |
| | Initial temperature 35 °C for 10min |
| | Final temperature 230 °C for 15min |
| | Increasing ratio 3 °C/min |
| | Carrier gas 10ml/min |
| | Splitless |

官能検査に供した。

(4) 官能検査

各フラクションサンプルの異味の強度、異味の性質、不快度について評価した。異味強度は純水との比較による6段階評価（純水と同じ、異味がかすかにある、わずかにある、やや強くある、かなり強くある、極めて強くある）を行い、性質は自由に記入し、パネリストは10名とした。

3. 結果および考察

レトルト食品や電子レンジ食品に用いられる成形容器は、プラスチックシートを加熱し、容器形状に賦形して得られるものが多い。また、シートは原料樹脂に添加剤を加え、ペレット状にした原料を押出成形して得られる。すなわち容器形状にするまでに、二度の溶融押出工程が入る。そこで今回サンプルとした容器は上記の工程をモデル化して作製した。すなわち造粒工程をモデル化するため、原料パウダーに添加剤を加え混練、シート成形して細切した。次にシート成形工程を

モデル化するため、この細切シートを原料として再度シート成形を行い、これを容器に成形した。

この容器が食品中の異味の原因となるかどうか検討した。すなわち、一般に包材臭と表現されるオフフレーバーを解明するためには、単に臭いだけではなく、包装内容物である食品を実際に食べた時に感じられる異味の原因を明らかにすることが重要である。また、レトルトや電子レンジ等により加熱処理される食品では、加熱によりオフフレーバーの生成が促進されることが多い。そこで疑似食品として最も単純な純水を用い、120℃、30分処理後の容器から水に移行してくる成分と異味との相互関係について解析した。

Fig. 1にColumn Aによる異味成分のガスクロマトグラムを、Table 3にその同定結果を示した。大部分が化学式 C_mH_nO の構造をもつアルコール、アルデヒド、ケトン類等の含酸素化合物であり、脂肪族化合物では分子量144、炭素数9まで、芳香族化合物では分子量220、炭素数15までの成分が認められた。ホモPP原料パウダーにはポリプロピレンの

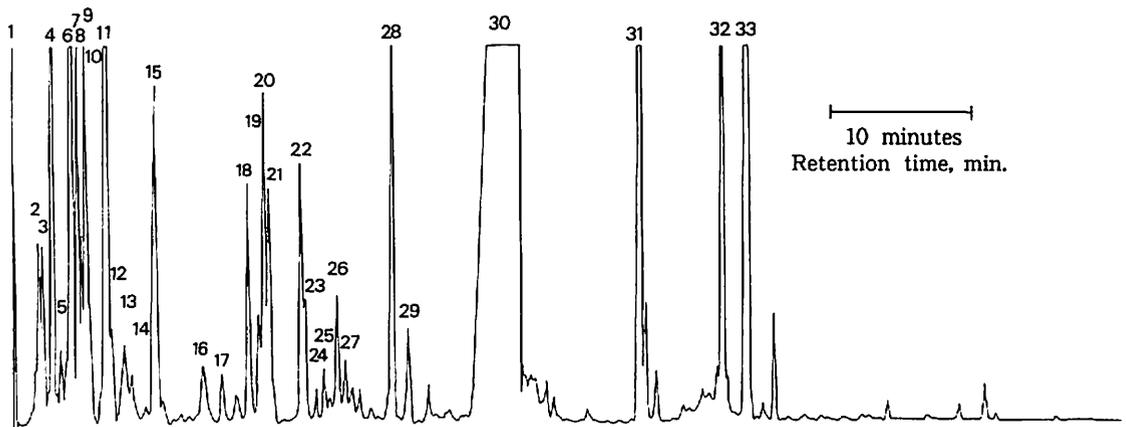


Fig. 1 Gas chromatographic profile of migrants from polypropylene container into water

酸化生成物と考えられるアルコール、アルデヒド、ケトンを中心に55化合物が認められている²⁾。しかし、原料パウダー中の成分と比較して、両者に共通のものは2-propanone、2-methyl-2-propenal、2-butanone、1-butanol、3-penten-2-one、3-methyl-1-

butanol、4-methyl-2-pentanone、4-methyl-3-penten-2-one、4-heptanone、3-heptanone、3-heptanol、2-heptanol、4-methyl-2-heptanone、1-heptanolのみであり、これ以外の成分については官能基の位置等が異っていた。

Table 3 Identification of volatiles isolated from polypropylene container by gas flushing of the water extract

| Fraction | Peak Number | Compound | Molecular Weight | Formula |
|----------|-------------|--|------------------|---|
| 5 | 1 | 2-propanone | 58 | C ₃ H ₆ O |
| | 2 | 2-methyl-2-propanol | 74 | C ₄ H ₁₀ O |
| | 3 | 2-methyl-2-propenal | 70 | C ₄ H ₆ O |
| | 4 | 2-butanone | 72 | C ₄ H ₈ O |
| | 5 | 3-methyl butanone | 86 | C ₅ H ₁₀ O |
| | 6 | 1-butanol | 74 | C ₄ H ₁₀ O |
| 10 | 7 | 3-methyl-2-butanone | 86 | C ₅ H ₁₀ O |
| | 8 | 2,3-pentanedione | 100 | C ₅ H ₈ O ₂ |
| | 9 | pentanal | 86 | C ₅ H ₁₀ O |
| | 10 | 3-methyl-2-butanol | 88 | C ₅ H ₁₂ O |
| | 11 | 3,3-dimethyl-2-butanone | 100 | C ₆ H ₁₂ O |
| | 12 | 3-penten-2-one | 84 | C ₅ H ₈ O |
| | 13 | 3-methyl-1-butanol | 88 | C ₅ H ₁₂ O |
| | 14 | 2-hexanone | 100 | C ₆ H ₁₂ O |
| 15 | 15 | 2-hexanol | 102 | C ₆ H ₁₄ O |
| | 16 | 4-methyl-2-pentanone | 100 | C ₆ H ₁₂ O |
| | 17 | 4-methyl-3-penten-2-one | 98 | C ₆ H ₁₀ O |
| 20 | 18 | 4-heptanone | 114 | C ₇ H ₁₄ O |
| | 19 | 3-heptanone | 114 | C ₇ H ₁₄ O |
| | 20 | 3-heptanol | 116 | C ₇ H ₁₆ O |
| | 21 | 2-heptanol | 116 | C ₇ H ₁₆ O |
| 25 | 22 | 4-methyl-2-heptanone | 128 | C ₈ H ₁₆ O |
| | 23 | 3-methyl-1-hexanol | 116 | C ₇ H ₁₆ O |
| | 24 | benzaldehyde | 106 | C ₇ H ₆ O |
| | 25 | 1-heptanol | 116 | C ₇ H ₁₆ O |
| | 26 | 2-ethyl hexanal | 128 | C ₈ H ₁₆ O |
| | 27 | 5-methyl heptanol | 130 | C ₈ H ₁₈ O |
| 30 | 28 | 2-ethyl-1-hexanol | 130 | C ₈ H ₁₈ O |
| | 29 | 3,5,5-trimethyl-1-hexanol | 144 | C ₉ H ₂₀ O |
| 35 | 30 | 2-ethyl hexanoic acid | 144 | C ₈ H ₁₆ O ₂ |
| 45 | 31 | 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol | 164 | C ₁₁ H ₁₆ O |
| 50 | 32 | 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl phenol | 164 | C ₁₁ H ₁₆ O |
| 55 | 33 | 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol | 220 | C ₁₅ H ₂₄ O |

前述のように、今回の分析に使用した容器は原料パウダーをシート成形したものである。したがって、原料パウダー中に認められず、今回初めて認められた成分は、シート成形工程で新たに生成したものと考えられた。一方、ポリプロピレンを120℃以上に高温加熱するとアルコキシルあるいはパーオキシラジカル反応によってアルコール、アルデヒド、ケトン等が生成することが報告されている³⁴⁾。従って、いずれの成分も原料パウダーと同様に樹脂の酸化分解生成物と考えられた。この他原料パウダー中には見られないような比較的分子量の大きい芳香族化合物として、2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol、2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl phenol、2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl phenol (BHT) が同定されたが、これは添加剤 (BHT) もしくは添加剤由来の成

分と考えられた。

次にこれら各成分が、異味にどの程度寄与しているかを見るため、カラムで分離された成分を5分毎に分取し、各フラクションサンプルの異味の強度を検出した。Fig. 2によれば、全てのフラクションで異味が感じられ、包材由来の異味にはTable 3に示された低沸点から高沸点の多くの化合物が関与していることが示唆された。特に20分区分までの異味強度は強く、分子量116以下、炭素数3~7の比較的低分子量成分が強く関与していた。

異味低減のためにはどのような成分を除くべきかを見るため、各フラクションの官能的性質について検討した。10名のパネリストに各フラクションを口に含んだときに感じられる異味について自由に記述してもらった結果、Table 4の結果が得られた。

各フラクションの官能的性質は様々であっ

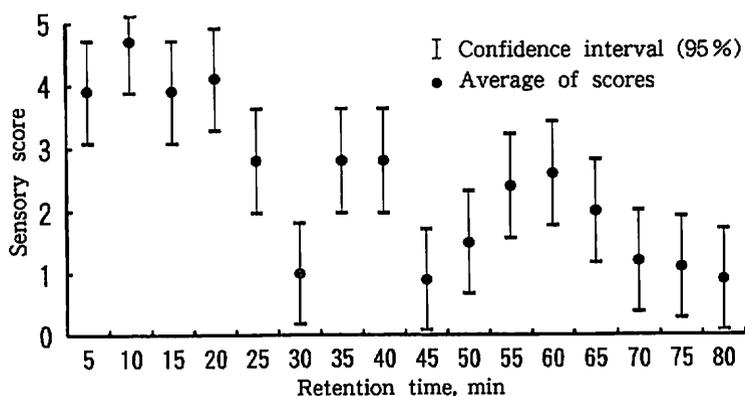


Fig 2 Off-taste intensity of GC fractions collected every five minutes

The separated compounds through a column were redissolved into cold water and off-taste of the water was compared with pure water.

off-taste intensity compared with pure water.

- 5 Extremely stronger than pure water
- 4 Very stronger than pure water
- 3 Moderately stronger than pure water
- 2 Slightly stronger than pure water
- 1 Dimly stronger than pure water
- 0 Similar to pure water

Table 4 Characterization of off-taste of GC fractions collected every five minutes

| Fraction | Sensory response of panelists to GC fractions |
|----------|---|
| 5 | Sweet, Pungent, Fragrant, Spoiled, Acid, Plastic, Spoiled egg, Organic solvent, Ammonium |
| 10 | Paper-odor, Pungent, Organic cement, Gasoline, Chlorine, Plastic, Bitter, Medicine, Acid taste, Organic solvent |
| 15 | Hard, Bitter, Organic cement, Gasoline, Plastic, Medicine, Organic Solvent |
| 20 | Medicine, Stimulative, Bitter, Plastic, Astringent, Grasstaste, Organic solvent |
| 25 | Iron taste, Sweet, Stimulative, Sweet and sour, Plastic, Fragrant, Organic solvent, Bitter |
| 30 | Bitter, Plastic |
| 35 | Iron taste, Sweet and bitter, Carbonate, Plastic, Medicine, Fishy |
| 40 | Musty, Iron, Metal, Medicine, Lime |
| 45 | Plastic |
| 50 | Bitter, Plastic, Lime, Astringent |
| 55 | Plastic, Sweet, Bitter |
| 60 | Pungent, Sweet and sour, Plastic, Bitter |
| 65 | Sweet, Plastic, Bitter, Pungent |
| 70 | Plastic, Sweet, Astringent, Sweet and hot, Paper-like |
| 75 | Metal, Plastic |
| 80 | Plastic, Astringent |

たが、50分区以降では渋味や苦みを感じる者が多かった。特にプラスチック様異味はほとんどのフラクションで感じられ、その低減のためには、包材から水に移行する成分の総量を抑制することが必要であることが示唆された。

4. 結 論

以上の結果から、ポリプロピレン包装材料中の異味成分は原料樹脂中に存在するあるいは成形加工工程で新たに生じる酸化生成物及び樹脂に含まれる添加剤由来成分であり、分子量220以下、炭素数3~15の成分が重要であると考えられた。このことから包装材料由来の異味成分の生成を防止するためには、

- (1) 原料樹脂に含まれる酸化生成物を減らす、
 - (2) 成形加工工程中で新たに生じる酸化物の生成を防ぐ、
- ことが必要と考えられ、今後の検討課題である。

<引用文献>

- 1) J. Koszinowski and O. Piringer, J. Plastic Film & Sheeting, 2, 40 (1986).
- 2) 平田孝、石井伊久哉、石谷孝佑、日本包装学会誌、2, 173 (1993).
- 3) C. W. Chien and J. K. Y. Kiang, Makromol. Chem., 181, 47 (1980).
- 4) A. Hoff and S. Jacobsson, J. Appl. Polym. Sci., 29, 465 (1984).

(原稿受付 1993年 8月1日)

(審査受理 1993年10月6日)