

一般論文 .....

# プラスチックフィルムのガス透過度簡易測定手法の開発

## —青果物のMA包装を目的とした高ガス透過性フィルムの場合—

石川豊\* 平田孝\*\* 長谷川美典\*\*\*

### Development of Simple Gas Permeability Measurement for Polymeric Films

#### — On High Gas Permeability Films for MA Packaging of Fresh Produce —

Yutaka ISHIKAWA\*, Takashi HIRATA\*\*, Yoshinori HASEGAWA\*\*\*

A simple method is proposed to determine a gas permeability of polymeric films. Carbon dioxide gas was introduced into film packaging and packages were placed in an air-tight container. Head space gas in the container was regularly analyzed using gas chromatography. The initial void volume in packaging was calculated by the equilibrated gas concentration in the container. The gas permeability of the films was calculated using computer simulation that fitted calculated gas concentrations to experimental data by a least squares method. Simulated values were in excellent agreement with those obtained with a conventional manometer. The method developed is useful in determining the gas permeability of polymeric films because it doesn't need to use special equipments, measure the initial void volume of packaging and inject a syringe into packaging.

Keywords : Gas permeability, Polymeric film, Fresh produces

プラスチックフィルムのガス透過度を簡易に求める手法について検討した。二酸化炭素を注入した小袋を容器に入れ密封し、容器内のO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>濃度をガスクロマトグラフで経時的に測定した。容器密封時の小袋空容積は、容器内の平衡ガス濃度組成を測定することにより算出することができた。容器内ガス濃度を表すシミュレーションモデルを作り、最小二乗近似法によりフィルムのO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>ガス透過度をそれぞれ算出した。この方法により得たガス透過度と、従来の差圧法によるガス透過度測定器による値に顕著な違いは見られなかった。本研究で開発した方法は、特別な装置を必要とせず、袋の初発体積や袋へのシリンジ挿入等も必要としない簡易な測定方法としてプラスチックフィルムのガス透過度測定に利用可能であると考えられた。

キーワード : ガス透過度、プラスチックフィルム、青果物

\*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, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Kannondai, Tsukuba, Ibaraki, 305, \*\*京都大学農学部 (〒606 京都府京都市左京区北白川追分町) : Faculty of Agriculture, Kyoto University, Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto, 606, \*\*\*農林水産省四国農業試験場 (〒765 香川県善通寺市生野町2575) : Shikoku National Agricultural Experiment Station, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Ikuno-cho, Zentsuji, Kagawa, 765

## 1. 緒言

青果物の鮮度保持を行うためには、貯蔵・流通中の温度管理とともにガス環境のコントロールは重要な要素である。簡易に適切なガス環境を得る方法として、比較的ガス透過性の高いプラスチックフィルムを利用したMAP (Modified Atmosphere Packaging) が有効である。MAPは、青果物の呼吸速度と包装材料のガス透過性のバランスにより袋内のガス環境をコントロールするものであり、青果物の適切な呼吸量評価とともにフィルムのガス透過度測定が必要となる。

呼吸量評価については、袋内青果物の呼吸量を酸素・二酸化炭素濃度<sup>1), 2)</sup>、酸素濃度<sup>3)</sup>、酸素・二酸化炭素濃度・貯蔵時間<sup>4)~6)</sup>等の関数として表すことができるとの報告がある。これらにより、MA包装内のガス組成変化を予測することが可能となった。

一方、フィルムのガス透過度は、同じ材質のフィルムであっても温度や湿度はもちろん製造メーカーや製造条件により異なることが報告されている<sup>7)</sup>。従って、青果物MA包装設計を行うためには、設計者が使用するフィルムのガス透過度を各々の条件下で測定しなければならない。

フィルムのガス透過度測定は、JIS<sup>8)</sup>またはASTMで種々の方法が公定法として示されている<sup>9)</sup>が、いずれも専用の測定装置が必要である。また、簡易測定法として、フィルム小袋内に二酸化炭素等を注入し、袋内のガス濃度変化をガスクロマトグラフ (GC) で経時的に測定する方法<sup>10)~12)</sup>も報告されているが、袋体積を測定するために袋を水に浸漬しなければならない、測定用フィルムに何度もガス採

取のためのシリンジを刺さなくてはならない等課題が多い。

そこで本報では、青果物のMA包装に用いられる比較的ガス透過性の高いフィルムのガス透過度を、簡易に測定する手法を開発したので報告する。

## 2. 理論

### 2.1 初発包装袋体積

ガスを封入したフィルム小袋をアクリル容器内に入れ密封する。小袋内外にガス分圧差がある場合、フィルム面を通じたガスの移動が生じる。その結果、十分な時間経過後には袋内外でのガス濃度は等しくなり、平衡状態に達する。容器内の酸素、二酸化炭素、窒素全体積は一定であるので次式が成立する。

$$V_P \cdot P_{i,O}(0) + (V_C - V_P) P_{O,O}(0) = V_C \cdot P_O \quad (1)$$

$$V_P \cdot P_{i,CO}(0) + (V_C - V_P) P_{O,CO}(0) = V_C \cdot P_{CO} \quad (2)$$

$$V_P \cdot P_{i,n}(0) + (V_C - V_P) P_{O,n}(0) = V_C \cdot P_n \quad (3)$$

袋内に二酸化炭素、容器内に空気を封入した場合、(1) ~ (3) 式はおよそ (4) ~ (6) 式となる。

$$V_P \cong V_C \cdot (0.21 - P_O) / 0.21 \quad (4)$$

$$V_P \cong V_C \cdot P_{CO} \quad (5)$$

$$V_P \cong V_C \cdot (0.78 - P_n) / 0.78 \quad (6)$$

$t$ : 容器密封後の時間

$V_P$ : 初発の袋内体積 (ml)

$V_C$ : 容器体積 (ml)

$P_{i,O}(t)$ ,  $P_{i,CO}(t)$ ,  $P_{i,n}(t)$ : 時間  $t$  における袋内酸素、二酸化炭素、窒素分圧 (atm)

$P_{O,O}(t)$ ,  $P_{O,CO}(t)$ ,  $P_{O,n}(t)$ : 時間  $t$  における容器内酸素、二酸化炭素、窒素分圧 (atm)

$P_O$ ,  $P_C$ ,  $P_n$ : 平衡酸素、二酸化炭素、窒素

分圧 (atm)

(4) ~ (6) 式に平衡 CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>分圧を代入することにより初発袋体積を求めることが可能である。

## 2.2 フィルムのガス透過度

容器内に封入した小袋内外にガス分圧差がある場合、それに比例したガスの移動が生じる。時間 t における容器内酸素、二酸化炭素、窒素体積をそれぞれ V<sub>o,o</sub>(t)、V<sub>o,co</sub>(t)、V<sub>o,n</sub>(t) とすると、微小時間 Δt 後の各ガス体積は、変化量を差分値として計算すると以下の式で表すことができる。

$$V_{o,o}(t+\Delta t)=V_{o,o}(t)+K_{o_o}\cdot A\cdot(P_{i,o}(t)-P_{o,o}(t))\cdot\Delta t \quad (7)$$

$$V_{o,co}(t+\Delta t)=V_{o,co}(t)+K_{o_{co}}\cdot A\cdot(P_{i,co}(t)-P_{o,co}(t))\cdot\Delta t \quad (8)$$

$$V_{o,n}(t+\Delta t)=V_{o,n}(t)+K_{o_n}\cdot A\cdot(P_{i,n}(t)-P_{o,n}(t))\cdot\Delta t \quad (9)$$

容器内における各ガス分圧は、各ガス体積を全ガス体積で除した値に等しいため、以下の式で与えられる。

$$P_{o,o}(t)=V_{o,o}(t)/(V_{o,o}(t)+V_{o,co}(t)+V_{o,n}(t)) \quad (10)$$

$$P_{o,co}(t)=V_{o,co}(t)/(V_{o,o}(t)+V_{o,co}(t)+V_{o,n}(t)) \quad (11)$$

$$P_{o,n}(t)=V_{o,n}(t)/(V_{o,o}(t)+V_{o,co}(t)+V_{o,n}(t)) \quad (12)$$

V<sub>o,o</sub>(t)、V<sub>o,co</sub>(t)、V<sub>o,n</sub>(t) : 時間 t における容器内酸素、二酸化炭素、窒素体積 (ml)

K<sub>o</sub>、K<sub>o</sub>、K<sub>n</sub>: フィルムの酸素、二酸化炭素、窒素透過度 (ml/m<sup>2</sup>·day·atm)

A : フィルム面積 (m<sup>2</sup>)

初期状態における袋内および容器内の各ガ

ス分圧、袋表面積、初発の袋内体積、さらに各ガスの透過度の値を (7) ~ (9) 式に代入し、微小時間毎に差分値を順次計算していくことにより任意時間後の容器内の各ガスの分圧をシミュレーションすることができる。この値と容器内のガス分圧実測値の差の平方の和を酸素、二酸化炭素、窒素についてそれぞれ計算し、合計が最小となる酸素、二酸化炭素、窒素の透過度の組み合わせを最適値とした。

## 3. 実験方法

### 3.1 実験材料

青果物用包装フィルムとして用いられることの多い低密度ポリエチレン (LDPE、厚さ : 18.0 μm) をはじめとして各種フィルムを 20 × 20cm ~ 25 × 30cm の各種サイズの小袋に成形した。袋内へ二酸化炭素を封入後直ちに熱シールし、密封した。これを直径 12.83 cm、高さ 15.49cm のアクリル製円筒容器に入れ、密封して試験に供した (Fig. 1)。アクリル製容器には、GC用セプタムをはめ、容器内ガスはここからシリンジにより採取した。

### 3.2 ガス透過度の測定

ガス透過度は、Gasperm-100 (日本分光) で測定した。本装置による測定は、試験片によって隔てられた一方を大気圧に保ち、もう一方に加圧した試験気体を導入した差圧測定法によるものである。

### 3.3 容器内ガス組成の測定

約 1ml のヘッドスペースガスを容器内から抜き取り、ガスクロマトグラフ (島津 GC-

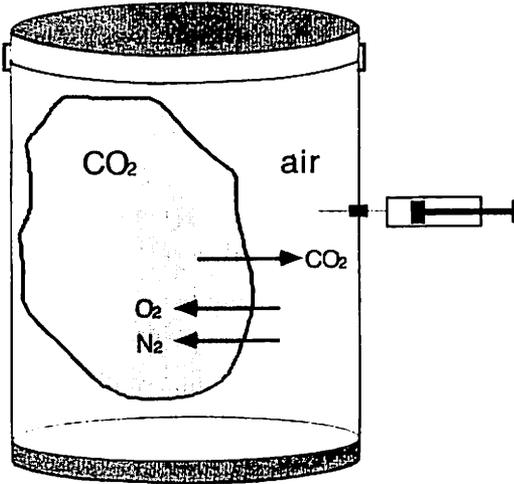


Fig. 1 Film packaging within acrylic cylinder for determination of film gas permeability

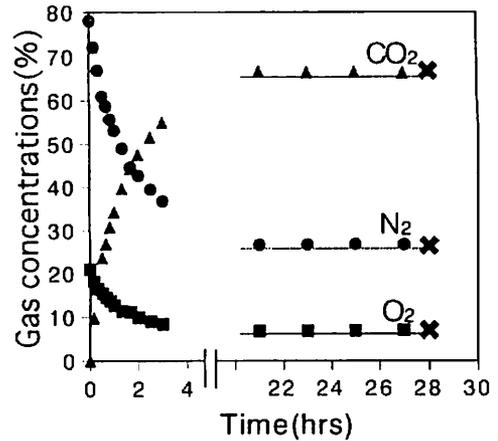


Fig. 2 Change in gas concentrations within container at 30°C

●, ▲, ■ : Experimental values  
× : Gas concentrations within package

3AH) で酸素、二酸化炭素、窒素を経時的に測定した。分析条件は、石川ら<sup>11)</sup>の方法によった。なお、各ガスのTCD検出器に対する感度は、窒素100、酸素94.3、二酸化炭素115.9として計算した<sup>13)</sup>。

## 4. 結果と考察

### 4.1 初発袋体積の算出

容器および小袋内のガス組成の組み合わせは何通りも考えられるが、3種のガス透過度同時測定、簡易な操作方法という条件から、一方が空気、他方が二酸化炭素という組み合わせを選択した。小袋に空気、容器に二酸化炭素を封入した場合、二酸化炭素の透過により袋体積が増大し、容器を圧迫するためガス濃度測定が困難であった。従って、本報告では、小袋に二酸化炭素、容器に空気を封入する条件で以下の測定を行った。

容器内におけるガス組成変化を Fig. 2 に示

した。袋内は二酸化炭素、容器内は空気であるため、容器内の二酸化炭素濃度は増加し、窒素、酸素濃度は低下した。20時間以上経過した後、容器内ガス濃度を測定した結果、酸素：6.99%、窒素：26.65%、二酸化炭素：66.36%で一定値を示したため、袋内外における各種ガスが平衡状態に達していると考えられた。これを確認するため、容器内ガス濃度測定終了後袋を取り出し、袋内ガス組成を測定した結果、容器内ガス組成とほぼ同じガス組成であることが確認できた。

容器内の初期ガス組成および平衡状態におけるガス組成を(4)～(6)式に代入し、袋の初期体積を算出した(Table 1)。各ガスによる計算結果に多少ばらつきがあるもののほぼ同じ値を示した。

本報告では、平衡状態のガス組成として20時間以上経過後の測定値を使ったが、実際には7～8時間後にはほぼ平衡に達することが確認されており、さらに非線形回帰分析手法などを使えばより短い時間で平衡状態におけ

Table 1 Initial and final gas concentrations within container and initial volume of package at 30 °C

|                                | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> |
|--------------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| Initial gas concentration (%)  | 20.95          | 78.08          | 0.03            |
| Final gas concentration (%)    | 6.99           | 26.65          | 66.36           |
| Initial volume of package (ml) | 1304           | 1329           | 1328            |

るガス組成を推測することが可能であると考えられる。窒素、二酸化炭素濃度により算出した初発袋体積に比べて酸素による計算値が低い値を示したが、これは測定前後における容器内のガス濃度変化が、窒素は約52%、二酸化炭素は約66%であるのに対し、酸素は約14%と少なく、測定誤差が大きくなるためと考えられる。

従来、初発袋体積を測定する方法として、水を入れた容器に袋を浸漬し、水位変化により算出する方法が報告されているが<sup>11), 12)</sup>、この方法では、袋にかかる圧力や水面上昇を読み取る際の誤差により測定値がバラつく上に、水温をコントロールしなければならない、測定後袋に付着した水滴を完全に拭き取らなければならないなど作業性が煩雑で問題が多かった。それに対し本方法は、初発袋体積を実測する必要がなく、容器内ガス濃度変化のみから計算により容易に求めることを可能にした。

#### 4.2 ガス透過度の算出

容器内のガス組成変化の実測値及び(7)～(8)式で求めた最適解のシミュレーション結果をFig. 3に示した。この結果から、計算値と実測値との間にかかなり高い相関があることが確認された。シミュレーションにより求め

た各ガス透過度の最適解とガス透過度試験器(Gasperm-100)により求めた値をTable 2に示した。各ガス透過度ともに概ね試験器の値と一致した。

二酸化炭素、酸素に比べて窒素の透過度が実測値と比べて最も大きな違いが見られた。これは、窒素の透過度が他のガスの透過度と比べて小さく、残差を計算する際の寄与度が小さいためと考えられる。しかし、一般に青果物をフィルム包装した際の袋内N<sub>2</sub>濃度変化は、二酸化炭素、酸素に比べて小さく、Table 2に示した程度の差であれば、MA包装設計等に十分利用可能であると考えられる。

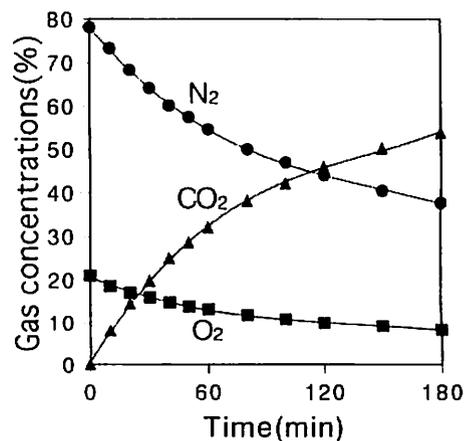


Fig. 3 Change in gas concentrations within container at 30 °C

●, ▲, ■ : Experimental values  
 — : Calculated values

Table 2 Gas permeability of 18.7  $\mu\text{m}$  LDPE film measured by different methods at 30  $^{\circ}\text{C}$

| Method            | Gas permeability* |                 |                  |
|-------------------|-------------------|-----------------|------------------|
|                   | N <sub>2</sub>    | O <sub>2</sub>  | CO <sub>2</sub>  |
| Gas perm-100      | 6380** $\pm$ 440  | 19060 $\pm$ 190 | 73890 $\pm$ 2500 |
| Simulation method | 5480 $\pm$ 380    | 18189 $\pm$ 490 | 76550 $\pm$ 2150 |

\* ml/m<sup>2</sup>·day·atm

\*\*mean  $\pm$  S.D.

本手法は、標準的なガス透過度試験器による測定方法に比べて、材料の厚みのバラつき、ヒートシールやガス注入によるシワの生成、大気条件下での測定等、青果物包装に対してより現実的な条件でガス透過度測定を行うことができるという利点がある。また、小袋内、容器内のガスを加湿後に注入することにより希望の湿度条件下でガス透過度を測定することができる。従来のガスクロマトグラフ法では、小袋の外側が大気条件にあり、ガス濃度測定時にアルゴンガスの影響があるため、アルゴン、酸素のピークを分離して測定する<sup>14), 15)</sup>等の工夫が必要であったのに対し、本手法では、容器内にアルゴンを含まない二酸化炭素、酸素、窒素の混合ガスを注入することで、アルゴンガスの影響を排除することも可能である。さらに、従来は小袋に繰り返しシリンジを刺して中のガスを採取する必要があったが、本手法では袋に触れることなく測定でき、より簡便な測定法であるといえる。

Table 2において本手法で求めたガス透過度の値は、容器内に入れる袋表面積や初期体積の影響を調べるため、袋表面積は0.0784~0.1383m<sup>2</sup>、初発袋体積は1256~1320cm<sup>3</sup>の範囲でシミュレーションを行い、平均値としてガス透過度を示した。標準偏差はCO<sub>2</sub>、

O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>それぞれ2150、490、380ml/m<sup>2</sup>·day·atmであり、初期値に与える袋表面積、初発体積の影響は、十分実用可能な範囲内であることが示唆された。一般に、より短時間で精度の高い測定を行うためには、容器内ガス濃度の変化速度、変化量を大きくする必要があり、なるべく小袋表面積、初発体積を大きくすることが望ましいと考えられる。ただし、極端に袋を大きくした場合は、容器内で袋が折り重なる状態となる等の影響があると考えられるため注意が必要となろう。

測定温度を変えて容器内ガス濃度変化を測定した結果、温度が高いほど各ガス濃度の変化速度は大きく、シミュレーションにより得られたガス透過度は高い値を示した (Fig. 4)。本報告では、15~30  $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で透過度シミュレーションを行ったが、いずれの温度においてもガス透過度試験器による測定結果とほぼ近い値を示した。各種青果物をフィルム包装した際の貯蔵中の袋内ガス濃度や各種品質指標の変化に関して多くの報告があるが、貯蔵温度については30  $^{\circ}\text{C}$ 以下のものがほとんどであり<sup>16), 17)</sup>、実用的にもこの温度範囲で十分であると考えられることから、本手法がMA包装の実用的な温度範囲においてフィルムのガス透過度測定に十分利用可能であ

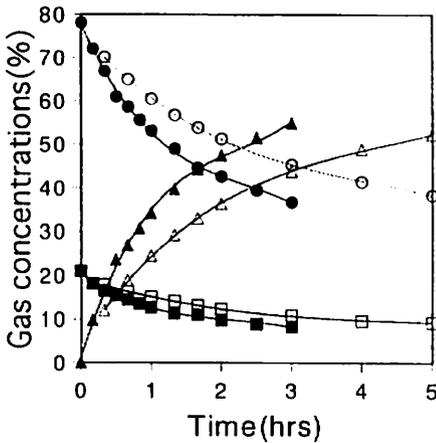


Fig. 4 Changes in gas concentrations within container  
 ● : N<sub>2</sub>, 30°C, ▲ : CO<sub>2</sub>, 30°C, ■ : O<sub>2</sub>, 30°C,  
 ○ : N<sub>2</sub>, 20°C, △ : CO<sub>2</sub>, 20°C, □ : O<sub>2</sub>, 20°C

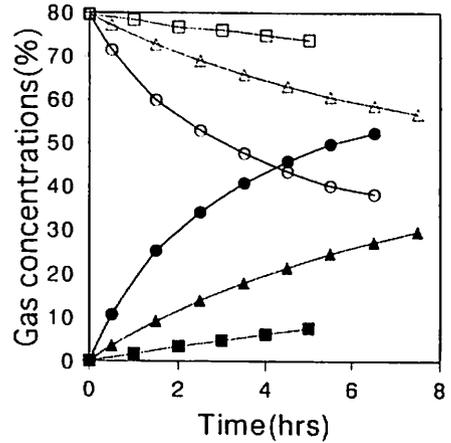


Fig. 5 Changes in gas concentrations within container at 15°C  
 ● : 20 μmLDPE, CO<sub>2</sub>, ▲ : 40 μmLDPE, CO<sub>2</sub>,  
 ■ : 20 μmOPP, CO<sub>2</sub>, ○ : 20 μmLDPE, N<sub>2</sub>,  
 △ : 40 μmLDPE, N<sub>2</sub>, □ : 20 μmOPP, N<sub>2</sub>,

ることが示唆された。

青果物包装に用いられる各種フィルムを使い、容器内ガス濃度変化を測定した (Fig. 5)。その結果、フィルムのガス透過度の違いにより容器内ガス濃度変化に違いが見られた。いずれもガス透過度試験器による測定結果に近い値を示した。青果物のMA包装用フィルムのガス透過性は、青果物が嫌気呼吸を起こさない程度の酸素濃度が必要であり、OPPより極端にガス透過度の低いフィルムを用いることは考えられないことから<sup>15)</sup>、青果物包装用フィルムのガス透過度測定における本手法の有効性が確認された。

<引用文献>

1) LEE, D. S., HAGGAR, P. E., LEE, J. and YAME, K. L., J. Food Sci., 56, 1580 (1991)  
 2) HAYAKAWA, K., HENIG, Y. S. and GILBERT, S. G., J. Food Sci., 40, 186

(1975)

3) CAMERON, A. C., BOYLAN-PETT, W. and LEE, J., J. Food Sci., 54, 1413 (1989)  
 4) 石川豊、佐藤博実、石谷孝佑、平田孝、日本包装学会誌、1, 143 (1992)  
 5) 佐藤博実、石川豊、平田孝、日本包装学会誌、2, 25 (1993)  
 6) YANG, C. C. and CHINNAN, M. S., Trans. ASAE, 31, 920 (1988)  
 7) 石谷孝佑、食品流通技術、20, 1540 (1991)  
 8) 日本包装技術協協会、“包装技術便覧”、日刊工業新聞社、p.1745 (1983)  
 9) 日本規格協会、“JISハンドブック プラスチック”、日本規格協会、p.542 (1996)  
 10) 井上俊夫、石谷孝佑、包装研究、11 (1), 21 (1990)  
 11) 牧野義雄、平田孝、日本包装学会誌、4, 10 (1995)  
 12) 徐歩前、秋元浩一、前澤重禮、日本食品低温保蔵学会誌、21, 211 (1995)

- 13) 平田孝、西山武夫、佐藤博実、石川豊、石谷孝佑、  
園芸学会雑誌、21 (別2), 624 (1991)
- 14) HIRATA, T., NISHIYAMA, T., SATO, H.,  
ISHIKAWA, Y., SHIINA, T. and ISHITANI,  
T., J. Pack. Sci. Technol., 2 (1), 15 (1993)
- 15) 吉野典生、新居佳孝、平田孝、日食工誌、41  
(12), 865 (1994)
- 16) ANZUETO, C. R. and RIZVI, S. S. H., J.  
Food Sci., 50, 897 (1985)
- 17) PRINCE, T. A., HERNER, R. C. and LEE,  
J., J. Amer. Soc. Hort. Sci., 111 (6), 900  
(1986)
- 18) KADER, A. A., ZAGORY, D. and KERBEL,  
E. L., CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 28,  
1 (1989)

(原稿受付1997年4月17日)

(審査受理1997年7月24日)