

一般論文

水-エタノール系でのプラスチックフィルムからの 香気成分の脱着挙動[†]

黄 允喜* 松井利郎*
下田満哉* 箴島 豊*

Desorption Behavior of Volatile Compounds from Packaging Films in Water-Ethanol Mixtures

Yoon-hee Hwang*, Toshiro Matsui*, Mitsuya Shimoda*, Yutaka Osajima*

The desorption behavior of volatile compounds from LDPE and EVOH films in water-ethanol mixtures was investigated. In both films, the desorption apparently increased with increasing ethanol concentration, treatment temperature and time. The absolute desorption was observed at $\geq 40\%$ (v/v) ethanol solution, 60°C and 30min for the treatment of LDPE. Although EVOH was swollen in ethanol solutions, similar results were obtained. It was assumed that the compatibility between volatile compounds and desorptive solvents is related to the desorption process of volatile compounds from plastics. Then, the behavior of $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ as an index was estimated. As a result, the remaining ratio of volatile compounds in LDPE, in the region of $\leq 300\text{MPa}$ of the desorption index, turned out to be about 0 (%) for all the compounds used in this experiment. Therefore, this indicates the relationship of compatibility between volatile compounds and solvents on desorption, and it suggests that it is possible to derive a thermodynamic desorption equation and design a desorptive solvent.

Keywords : Desorption of volatile compound, Packaging film, Recycle

水-エタノール混合系によるLDPE及びEVOHフィルムからの揮発性成分の脱着挙動を検討した。両フィルムともエタノール濃度、処理温度、時間の増大とともに明らかに脱着が促進され、LDPEでは供試したいずれの揮発性成分においてもエタノール濃度40%以上、温度60°C、処理時間30分で完全脱着が可能であった。EVOHでは膨潤現象を呈したが、LDPEとほぼ同様の挙動が認められた。プラスチック素材からの揮発性成分の脱着過程に揮発性成分-脱着溶媒間の相溶性が関係すると仮定し、 $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ を指標としてその挙動を解析した。その結果、LDPE中の揮発性成分の残存率は、水-エタノール混合溶媒の脱着指標値が300MPa以下の領域において供試した全化合物に対してほぼゼロとなった。このことは脱着過程での相溶性の関与を示すものであり、これに基づく脱着式の設定と脱着溶媒の設計が可能なることが示唆された。

キーワード : 香気成分の脱着、プラスチック容器、リサイクル

*九州大学農学部食糧化学工学科 (〒812 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1) : 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 812

[†]本報をプラスチック容器残香成分の脱着に関する研究の第一報とする。

1. 緒言

容器包装に係わる分別収集及び再商品化の促進等に関する法律、すなわち容器包装リサイクル法の施行に伴い、プラスチック容器、特にPET製の飲料及び醤油容器に対して、その再生・再利用に関する技術の開発が急務となっている¹⁾。回収されたプラスチック容器は再び元の食品容器として使用することが理想的であるが、プラスチック容器の安全性に関しては食品衛生法とPL法により厳しく規定されている²⁾。さらに再生プラスチックの理化学特性に関しても問題が多く、その用途は非食品分野に限られているのが現状である³⁾。

著者らはこれ迄にプラスチック容器での香気成分の収着挙動について一連の研究を行い、その系統的な把握に成功している。すなわち、フィルム特性に関しては凝集エネルギー・結晶性・配向性・自由体積が、香気成分特性に関しては分子サイズ・極性・化学ポテンシャルが、外的因子としては温度・界面活性剤の種類等が収着関与因子であることを明らかにしてきた⁴⁾。また、香気成分-フィルム間に働く親和力と内容食品-香気成分間の親和力の差が収着の程度を支配していることを明らかにしてきた^{5), 6)}。さらに、これらの収着過程に関与する諸因子を熱力学的に取り扱うための収着理論式を誘導してきた^{7), 8)}。

一方、プラスチック容器の再生・再利用を前提とする場合、容器に残留する香気成分、すなわち残香成分の溶出は食品科学的には容器の再生・再利用を阻む大きな要因であるが、この問題に関しては未だ対応策は講じられていない。従って、非収着性高分子素材の開発のみならず残香成分の脱着技術の開発もまた

食品容器リサイクルを実現する上で重要な課題である。

そこで、本研究ではプラスチック素材に収着した香気成分の脱着技術の開発を目的として、まず水-エタノール混合溶媒を用いた残香成分のフィルムからの脱着挙動の解明を試みた。なお、本研究においては香気成分のフィルムからの脱着過程を収着現象の逆過程と想定して脱着挙動の解明を試みたことから、使用溶媒としては、利便性が高く、当研究室ですでに収着性について詳細な検討を行った⁹⁾エタノール溶液を選択した。

2. 実験方法

2.1 実験材料

供試フィルムは、低密度ポリエチレンフィルム(LDPE、 $\rho = 0.930$ 、膜厚 $50 \mu\text{m}$)及びエチレン-ビニルアルコール共重合フィルム(EVOH、エチレン含量 $32\text{mol}\%$ 、膜厚 $35 \mu\text{m}$)を用いた。

揮発性成分としては炭素数6から12のエチルエステル、アルデヒド、アルコールの同族化合物を用い、市販の特級試薬をそのまま使用した。

界面活性剤は非イオン性界面活性剤であるリョートーシュガーエステル(S-1170s、H.L.B.値=11)を用いた。

2.2 試料溶液の調製

モデルフレーバー溶液は、 $0.3 \text{ (w/v)}\%$ シュガーエステル溶液に対し各揮発性成分を 15ppm の濃度となるように添加した後、超音波発振器を用いて10分間均質化处理し、さらに30分間攪拌を行うことにより調製した。

飽和収着したフィルムの作製は、モデルフ
レーパー溶液に対してLDPE及びEVOHフ
ィルム(2.5×5cm)を浸漬し、収着平衡に達
するまで20℃暗所で貯蔵することにより行
った(LDPE; 21日間、EVOH; 40日間)。

2.3 フィルムからの揮発性成分の回収及び GC分析

飽和収着したフィルムからの揮発性成分の
回収は、フィルム表面を脱イオン水で洗浄
後、ジエチルエーテル約60mL中に浸漬(5
℃、2日間)することにより行った。得られた
エーテル抽出液に対して内標準物質としてア
ミルベンゼン(0.5μL)を加え、無水硫酸ナ
トリウムで脱水した後、その濃縮物をGC分
析に供した。

なお、GC分析は島津GC-17A型(FID付)
を用いて行った。カラムは化学結合型シリカ
キャピラリーカラムDB-WAX(φ0.25mm
×60m、フィルム厚; 0.25μm)を用い、カ
ラム温度は60℃から220℃まで3℃/minで
昇温した。

2.4 エタノール溶液系におけるフィルムの膨 潤度測定

各種エタノール溶液中のLDPE及びEVOH
フィルムの膨潤度は、重量法により求めた。
すなわち、両フィルム(2×2cm)を20℃で
各種エタノール濃度(0、5、10、20、40、60、
80、100(v/v)%)の溶液に1週間以上浸
漬した後、フィルム表面に付着した溶液をろ
紙で素早く拭き取り、その重量を求めた
(W_a)。次に、膨潤フィルムを104℃で1時間
乾燥後、再びよう量した(W_b)。膨潤度(Q)
は次式により算出した：

$$Q(\%) = (W_a - W_b) / W_b \times 100$$

2.5 溶解度パラメーター(SP)値の算出

各種揮発性成分及び溶媒の溶解度パラメー
ター(SP)値はFedors値¹⁰⁾に基づいて算出し
た。なお、混合溶媒のSP値(δ_{sm})は各構成
溶媒のモル分率に基づいて算出した：

$$\delta_{sm} = X_s \delta_s + (1 - X_s) \delta_w$$

ここで、 X_s は溶媒(例えばエタノール)のモル
分率、 δ_w は水のSP値である。

3. 結果及び考察

3.1 LDPE及びEVOHフィルムと水-エタ ノール混合溶媒の相互作用

水-エタノール混合溶媒中でのLDPE及び
EVOHフィルムの物性変化を、膨潤度を指標
としてFig. 1に示した。無極性ポリマーの
LDPEフィルムは周知のように香氣成分を最
も収着し易い素材¹¹⁾である。LDPEフィル
ムの水中での膨潤は2%程度と小さく、エ
タノール濃度の増大に伴う増加も極めて小
さかった。一般に、ポリエチレンと極性分子との

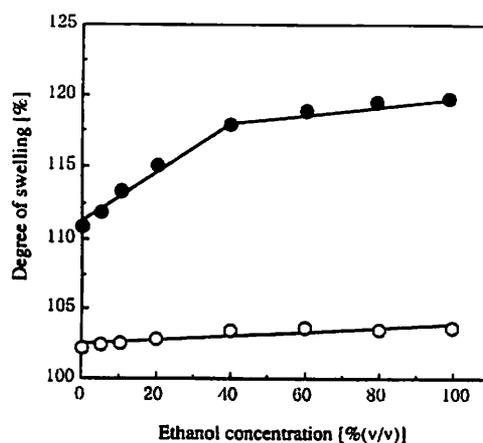


Fig. 1 Change in degree of swelling of LDPE (○) and EVOH (●) films

間の相互作用が極めて小さいことが知られている¹²⁾。従って、本データは極性の高い水及びエタノール分子がLDPEフィルムに溶解し難いことを示唆するものである。

一方、高極性ポリマーであるEVOHフィルムは一般的には難吸着性であり、収着量はポリエチレンフィルムの1/3~1/400と小さい^{4), 9)}。しかしながら、EVOHフィルムは水に対する親和性が大きく、水中での膨潤は10%に及んだ。この膨潤はエタノール濃度の増大に伴って更に直線的に増大し、40%エタノールで17.5%に達し、その後は緩慢となった。この挙動は水及びエタノール分子とEVOHフィルムの水酸基との間の会合体形成によるポリマーの可塑化に起因するものと考えられた。

3.2 残香成分の脱着に及ぼすエタノール濃度の影響

LDPE及びEVOHフィルムを各揮発性成分を15ppm溶解した0.3%シュガーエステル溶液中に20℃で所定期間浸漬することによって飽和収着フィルムとした。このフィルムを水洗後、各種エタノール濃度(0、5、10、20、

40、60、80、100%)の溶液100mL(フィルム表面積(cm²):浸漬溶液体積(cm³)=1:4)に20℃、2日間浸漬(脱着処理)した後、フィルム内に残存した揮発性成分をエーテル抽出(5℃、2日間)し、これを濃縮後、GC分析することにより脱着効果を評価した。

LDPEフィルムの脱着処理後の揮発性成分残存率に及ぼすエタノール濃度の影響をFig. 2に示した。水浸漬、すなわち0%エタノールによる脱着は高極性のアルコール類に対してはある程度の効果が認められたが、極性の低いエステルやアルデヒド類に対しては殆んど効果は認められなかった。一方、エタノール溶液ではその脱着効果はエタノール濃度が高くなる程顕著であった。すなわち、エチルエステル及びアルコール類では40%以上で完全に脱着されたが、アルデヒド類の完全脱着には80%以上を必要とした。なお、アルコール類において認められたエタノール濃度20%前後までの脱着挙動のばらつきは、エタノール溶液における収着挙動⁹⁾と同様、低濃度領域での水-エタノールの不均一構造に起因したものであると考えられた。同族体別ではアルデヒド類が最も脱着され難く、アル

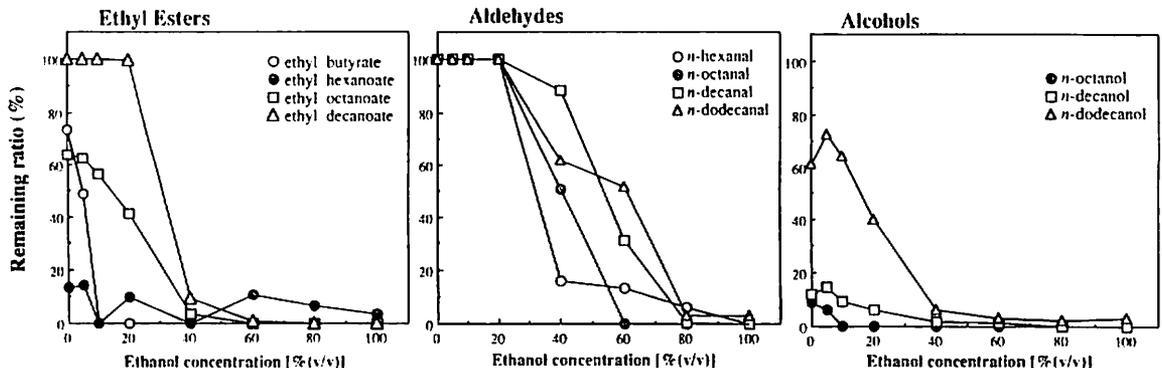


Fig. 2 Effect of ethanol concentration on desorption of volatile compounds from LDPE film at 20℃ for 2 days

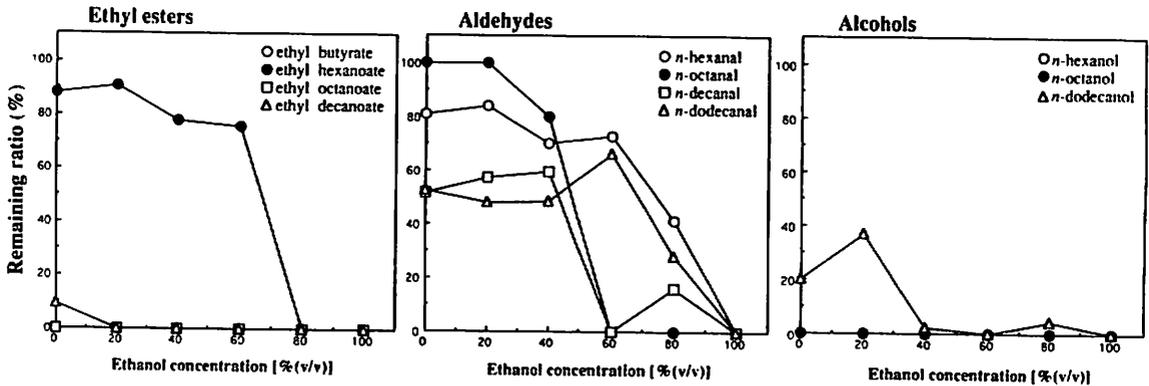


Fig. 3 Effect of ethanol concentration on desorption of volatile compounds from EVOH film at 20°C for 2 days

コール類で最も脱着され易いこと、すなわち脱着効率が化学種に依存することが明らかとなった。同族体では、分子サイズの大きな化合物程その残存率が大きくなった。以上の脱着挙動はLDPEフィルムに対する収着挙動⁶⁾と相反したものであったことから、対象とするフィルムに対して親和性の大きい化合物ほど脱着性に劣ると考えられた。

Fig. 3に飽和収着したEVOHフィルムからの揮発性成分の脱着に及ぼすエタノール濃度の影響を示した。揮発性成分の収着量はエチルブチレートで4.79、*n*-ドデカノールで44.21 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ とLDPEフィルムの1/3~1/30と小さかったが、脱着挙動はLDPEフィルムと同様であった。すなわち、アルコール類で最も脱着され易く、アルデヒド類は最も困難であり、完全脱着には無水エタノールを必要とした。EVOHフィルムは、前述のように水やエタノールを吸収して可塑化した状態では香氣成分の収着挙動は大きく変化する¹³⁾ことから、その脱着過程は極めて複雑となると予想されたが、Fig. 3から明らかのように特異な挙動は認められなかった。

3.3 脱着に及ぼす外的因子

容器再利用を目的とした脱着システムの構築に際しては、システムの最適化に向けて諸条件の検討が不可欠である。Franzらはポリマーからの揮発性物質の移行はその揮発性に依存し、温度及び時間が揮発性の制御パラメーターとして作用すると報告している¹⁴⁾。そこで、脱着に及ぼす温度と処理時間の影響を飽和収着したLDPEフィルムと水-エタノール混合溶媒をモデルとして検討した。

3.3.1 脱着処理温度の影響

高分子の分子鎖運動は温度依存的であり、温度が高くなるほど、分子運動は活発になり、高分子鎖の振動の振幅も大きくなることから、結果的に揮発性成分の拡散速度は温度の上昇とともに増大する⁶⁾。従って、水-エタノール混合溶媒による残香成分の脱着速度を高めるためには、より高温領域での処理が望ましいと考えられる。

Fig. 4にフィルム中の揮発性成分残存率と脱着処理温度との関係を、エタノール濃度をパラメーターとして示した。いずれのエタノール濃度においても揮発性成分(炭素数10

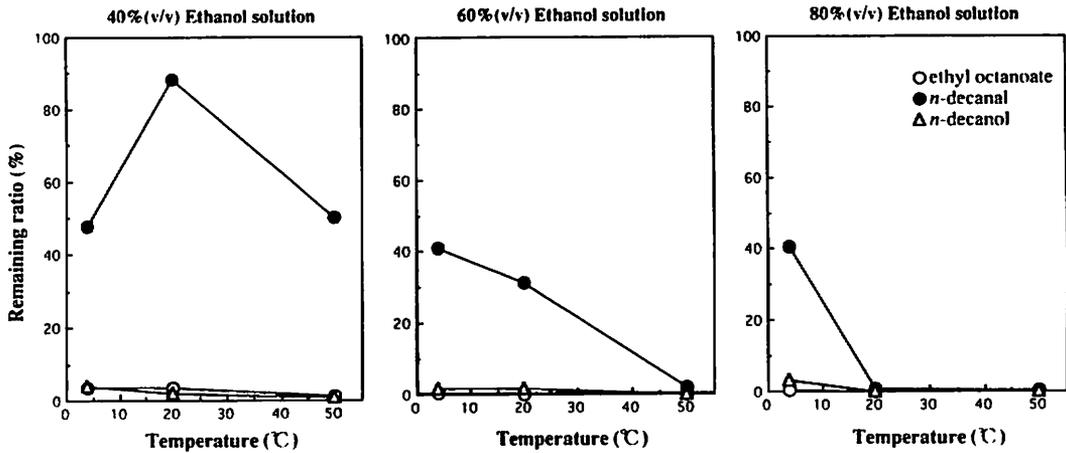


Fig. 4 Effect of treatment temperature on desorption of volatile compounds from LDPE film in 40%, 60% and 80% (v/v) ethanol solutions. Treatment condition ; 4°C, 20°C, 50°C

のエチルエステル、*n*-アルデヒド及び*n*-アルコール)の残存率は温度の増加に伴い減少したことから、脱着挙動は温度依存的であることが明らかとなった。本実験では脱着処理時間を6時間に短縮したにも拘わらず、易脱着性のエチルオクタノエート及び*n*-デカノールは処理温度4°Cでも完全に脱着された。しかしながら、*n*-デカノールの完全脱着には20°Cでは80%エタノールを必要としたが、50

°Cでは60%エタノールで完全脱着を達成し得ることが明らかとなった。すなわち、処理温度を高めることによってエタノール濃度の大幅な低減化が可能となることが示唆された。

3.3.2 脱着処理時間の影響

Fig. 5に脱着処理時間と残存率との関係をエタノール濃度をパラメーターとして示した。本実験では脱着処理温度を60°Cとした。

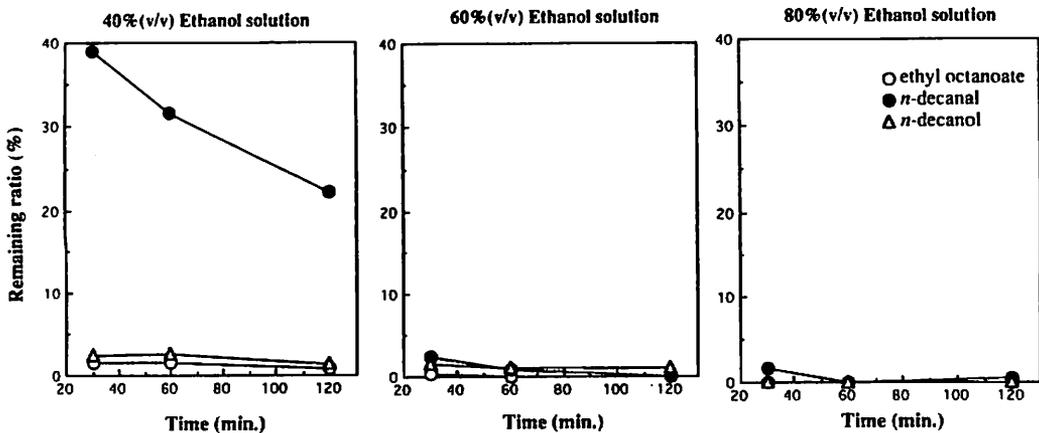


Fig. 5 Effect of treatment time on desorption of volatile compounds from LDPE film in 40%, 60% and 80% (v/v) ethanol solution at 60°C. Treatment time ; 30min., 60min., 120min.

エチルオクタノエート及びn-デカノールはいずれのエタノール濃度においても30分処理で完全に脱着された。n-デカノールの脱着は処理時間に依存することが、40%エタノール処理の結果から明らかとなった。しかしながら、低エタノール溶媒を用いて処理時間の延長によりアルデヒドの脱着率の向上を図ることは、Fig. 5の結果からも非効率的であること、処理時間よりむしろエタノール濃度の影響が大きいことが明らかとなった。

3.4 脱着挙動の熱力学的評価

溶媒による残香成分のフィルムからの脱着現象を、フィルム表面へ自己拡散した揮発性成分の溶媒への溶解現象とみなした。そこで、揮発性成分のSP値 (δ_v) と混合溶媒のSP値 (δ_{sm}) の差の二乗値として定義される脱着時のエントロピー変化量： $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ を

相溶性の尺度¹⁵⁾として、脱着挙動の解明を試みた。以後 $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ を脱着指標値と仮称する。なお、 $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 値が小さいことは相溶性が高い、すなわち混合溶媒による残香成分の脱着が容易なことを意味する。従って、本概念の妥当性が実験的に証明されると、残香成分を指標とした最適脱着溶媒の理論的設計が可能となると考えられた。

3.4.1 溶媒と脱着指標値

Table 1に各揮発性成分の δ_v 値及び一般的な食品工業用溶媒、すなわちエタノール、n-プロパノール、アセトン、ヘキサンの δ_s 値並びに各揮発性成分と溶媒の組み合わせ毎に算出した $(\delta_s - \delta_v)^2$ 値を示した。

$(\delta_s - \delta_v)^2$ 値はエタノールで概ね最も大きく、n-プロパノール、ヘキサンの順に小さくなり、アセトンではn-ヘキサノールを除いて全ての揮発性成分に対して最小となった。本

Table 1 Compatibility of volatile compounds with various solvents

Compound		Solvents		$(\delta_s - \delta_v)^2$ (MPa)			
		δ_s δ_v (MPa ^{1/2})	Ethanol (25.73)	n-Propanol (24.22)	Acetone (18.56)	Hexane (14.83)	
Esters	ethyl butyrate	18.60	50.84	31.58	0.00	14.21	
	ethyl hexanoate	18.39	53.88	33.99	0.03	12.67	
	ethyl octanoate	18.25	55.95	35.64	0.10	11.70	
	ethyl decanoate	18.15	57.46	36.84	0.17	11.02	
Aldehydes	n-hexanal	19.52	38.56	22.09	0.92	22.00	
	n-octanal	19.12	43.69	26.01	0.31	18.40	
	n-decanal	18.85	47.33	28.84	0.08	16.16	
	n-dodecanal	18.66	49.98	30.91	0.01	14.67	
Alcohols	n-hexanol	21.85	15.05	5.62	10.02	49.28	
	n-octanol	21.03	22.09	10.18	6.10	38.44	
	n-decanol	20.47	27.67	14.06	3.65	31.81	
	n-dodecanol	20.07	32.04	17.22	2.28	27.46	

データからはアセトンが脱着溶媒として最適と考えられるが、周知のようにアセトンはプラスチック類に対しても親和性が高く、これを溶解することから使用濃度に注意を要する。

3.4.2 脱着指標の有効性の検討

脱着指標の有効性を明らかにするために、脱着に用いた水-エタノール混合溶媒の脱着指標値とそのときの脱着率との関係を検討した。

Fig. 6に飽和収着したLDPEフィルムを水-エタノール混合溶媒で脱着処理したときの揮発性成分の残存率と脱着指標値との関係を示した。図から明らかなように、脱着指標値が300MPa以下の領域では検討した全ての揮発性成分を完全に脱着し得ることが明らかとなった。本データはここに提案した脱着指標の妥当性、すなわち脱着過程における溶媒-残香成分間の相溶性関与を明示しており、これに基づく脱着溶媒系の設計が可能であることを示唆するものである。しかしながら、その挙動は化学種によって大きく異なっており、脱

着時のエントロピー変化のみでは脱着挙動の完全指標化は困難であると考えられる。残香成分のフィルムからの脱着過程にはフィルム内の残香成分の化学ポテンシャルと溶媒への移行エネルギー、さらには温度因子が深く関与していると考えられ、Table 1で示した異種溶媒（あるいは混合溶媒系）、他種フィルムを用いて現在脱着式の設定を詳細に検討し、続報を準備中である。

以上要するに、 $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ をもとにした脱着溶媒の選択はある程度可能であることが示され、溶媒濃度と処理温度の組み合わせによって脱着処理時間を制御可能なことを明らかにすることができた。

4. 結論

食品容器の再利用を図る上で、最大のネックとなる容器に残留する香気成分の脱着に関する技術開発を目的に本研究を行った。脱着現象の熱力学的な解明は本テーマの最重要課題であり、ここに設定したエントロピー変化量は残香成分の容器内面材表面から脱着溶液への溶解に関する相溶性の程度を表すものであり、真の脱着理論式を構築するための基礎となるものとする。しかしながら、脱着の際にはプラスチックと残香成分との間の親和性、すなわち分子間相互作用力、残香成分の表面への移動速度、プラスチックの物理化学的特性もまた考慮されねばならない。従って、これら諸因子の関与を含めた理論式の設定とそれに基づく脱着技術の開発について更なる研究が必要であると考えられる。

(本研究は食品容器包装リサイクル技術開発事業の受託研究費による。)

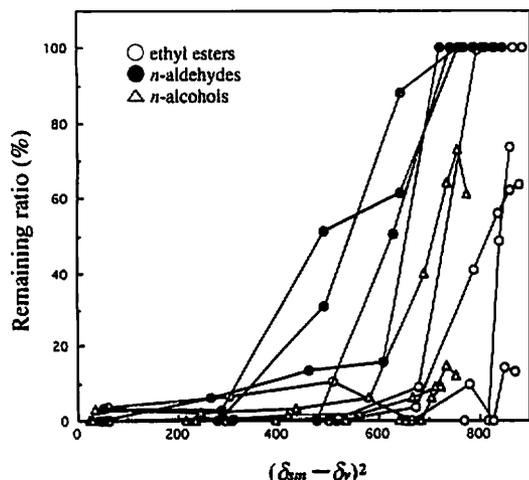


Fig. 6 Relationship between the $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ and remaining ratio of volatile compounds in LDPE film. The desorption conditions were the same as in Fig. 2.

<引用文献>

- 1) 大塚賀弘、日本包装学会誌、5 (2), 131 (1996)
- 2) 久保直木、食品工業、37 (2), 59 (1994)
- 3) 三輪玄修、PPM、27 (1), 53 (1996)
- 4) 箴島 豊、松井利郎、日本包装学会誌、3, 3 (1994)
- 5) T. Matsui, K. Nagashima, M. Fukamachi, M. Shimoda and Y. Osajima, J. Agric. Food Chem., 40, 479 (1992)
- 6) Y. Osajima and T. Matsui, Anal. Sci., 9, 753 (1993)
- 7) T. Matsui, M. Fukamachi, M. Shimoda and Y. Osajima, J. Agric. Food Chem., 42, 2889 (1994)
- 8) M. Fukamachi, T. Matsui, M. Shimoda and Y. Osajima, J. Agric. Food Chem., 42, 2893 (1994)
- 9) M. Fukamachi, T. Matsui, Y. H. Hwang, M. Shimoda and Y. Osajima, J. Agric. Food Chem., 44, 2810 (1996)
- 10) R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974)
- 11) 箴島 豊、“機能性・食品包装技術ハンドブック”、(株)サイエンスフォーラム、p.38 (1989)
- 12) F. Johansson and A. Leufven, J. Food Sci., 59, 1328 (1994)
- 13) T. Matsui, M. Fukamachi, J. Koyase, M. Shimoda, Y. Tanaka and Y. Osajima, Food Sci. Technol., Int., 2, 113 (1996)
- 14) R. Franz, M. Huber, O. Poronger, A. Damant, S. Jickells and L. Castle, J. Agric. Food chem., 44, 892 (1996)
- 15) Van Krevelen, D. W., “Properties of Polymers”, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, Chapter, p.18 (1990)

(原稿受付1997年 8月 7日)

(審査受理1997年10月 28日)