

相溶性概念に基づく混合溶媒系でのプラスチックフィルムからの香气成分脱着挙動の理論化

黄 允喜*・松井利郎*・松本 清*・箴島 豊**

Estimation of Desorption Behavior of Sorbed Flavor Compounds from Packaging Films Based on Compatibility Concept.

Yoon-Hee HWANG* Toshiro MATSUI* Kiyoshi MATSUMOTO* and Yutaka OSAJIMA**

プラスチック包材からの香りの脱着（溶出）動態について高分子プラスチック-香气成分分子-溶液間の相互作用をもとに熱力学的な解明を試みた。すなわち、相溶性概念に基づく脱着過程の理論化を試み、香气成分の溶媒へのモル混合熱（脱着駆動力： $\Delta Hl = Vv(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ ）と香气成分のフィルムとのモル混合熱（親和力： $\Delta Hm = Vv\delta_c^2$ ）の差がフィルムから溶媒相への香气成分の脱着を決定付けていることを明らかにし、以下の脱着理論式を誘導した： $De = De_0 \exp[-Vv \{(\delta_{sm} - \delta_v)^2 - \delta_c^2\} / RT]$ 。極性の異なる各種フィルム（LDPE、PET、EVOH）を用いて誘導した脱着理論式の適用性を検討した結果、香气成分の完全脱着に必要な脱着指標値（ $-Vv \{(\delta_{sm} - \delta_v)^2 - \delta_c^2\} / RT$ ）は各フィルムに対して固有値（LDPE：-23、PET：-15、EVOH：-3）を与えた。さらに、香气成分と溶媒との相溶性： $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ を¹H-NMR法（該当プロトンの共鳴周波数シフト差）から見積もったところ、フィルム毎の脱着指標値に明らかな収束が認められ、設定した脱着理論式の広範な展開性が示唆された。

キーワード：香气成分の脱着、プラスチックフィルム、相溶性、溶解度パラメーター

To estimate the desorption behavior of the sorbed flavors from packaging films in a mixing solvent such as an ethanol solution, the following thermodynamic desorption equation was proposed: $De = De_0 \exp[-Vv \{(\delta_{sm} - \delta_v)^2 - \delta_c^2\} / RT]$, where the value of $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$, as an initial approach, represents the driving potential of flavors towards solvent. That is the difference in solubility parameters between flavor (δ_v) and mixing solvent (δ_{sm}) which is calculated on SP values of water and ethanol, and molar fraction of ethanol. For LDPE, EVOH and PET films, the plots of experimental $\ln De$ against the exponential term of the equation turned out to be zero in the region of ≤ -23 , ≤ -8 and ≤ -15 , respectively, indicating that the desorption of sorbed flavors from films would vary with the difference in the magnitude of affinity of flavor with film or solvent. The further approach was performed to determine the compatibility of a flavor in a solvent: as the value of $(\delta_{sm} - \delta_v)^2_{exp}$, based on the ¹H-NMR measurement, is substituting in the equation, no difference among the films were observed.

Keywords: Desorption of flavor compound, Packaging film, Compatibility, Solubility Parameter

*九州大学院生物資源環境科学研究科（〒812-8581 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1）：Division of Bioresource and Bioenvironmental Sciences, Graduate School, Kyushu University 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

**広島県立大学生物資源学部（〒727-0023 広島県庄原市七塚652）：School of Bioresources, Hiroshima Prefectural University 652 Nanatsuka-cho, Shobara, Hiroshima 727-0023, Japan

1. 緒言

2000年4月、容器包装リサイクル法の完全施行に伴い、全てのプラスチック製の食品包装容器の回収・再商品化が義務付けられた^{1~4)}。しかしながら、プラスチック容器における食品香気成分の残存・溶出問題は、包材さらには内容食品の品質に多大な影響を及ぼすことから、高度リサイクルを試みる上で大きな障害となっている。この残香問題について、Nielsen⁵⁾ はリターナブル用のポリエチレンテレフタレート (PET) ボトルに収着した *d*-リモネン及びミルセンの50%以上が洗浄後も残存することを、また Huber ら⁶⁾ は一般廃棄物から回収し、再生した高密度ポリエチレン (HDPE) 容器から38種類もの香気成分 (0.5~10 $\mu\text{g/g}$ -HDPE) が検出されることを報告している。また、容器洗浄過程において、従来のアルカリ洗浄法ではプラスチック包材からの収着した香気成分を完全に除去することは不可能であることも報告されている^{7~10)}。

一般的に、対象ポリマーからの香気成分の脱着挙動はポリマー内の移動に関わる拡散係数、およびポリマー表面での凝集性を示す溶解度係数並びに双方の積によって定まる透過係数により、その評価・解析がなされてきている¹¹⁾。例えば、Sadler ら¹²⁾ はプラスチックリサイクルの安全性の評価法として、PETからの香気成分をはじめとする有機化合物の溶出挙動を対象とする有機化合物の拡散係数、溶解度係数及び透過係数を測定することにより評価した。また、Moaddeb ら¹³⁾ はポリプロピレン (PP) フィルムに関して *d*-リモネンの収・脱着性を、Miltz ら¹⁴⁾ はトルエンを

はじめとする有機化合物の PET から水溶液中への移行現象を拡散理論に基づき解析している。

著者らは前報¹⁵⁾ において、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には溶液、フィルム及び香気成分の有する分子特性並びに温度、処理時間等の外的因子が大きく関与しており、これら関連因子の相互作用により脱着現象が起こることを明らかにしてきた。さらに、フィルムからの香気成分の脱着過程を想定した場合、溶媒極性によって脱着の程度が異なるのは、香気成分の溶媒に対する相溶性が大いに影響しているためであるとの知見を得、脱着過程の熱力学的解明が可能であることを提示してきた。

そこで、本研究では混合溶媒系でのフィルムからの香気成分の脱着過程を熱力学的に取り扱い得る脱着理論式を誘導し、その適用性を詳細に検討した。さらに、混合溶媒-香気成分間の相溶性を見積もるための、溶媒効果の差を利用した ¹H-NMR 法の適用性についても検討を加えた。

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 (LDPE、 $\rho=0.930 \text{ g/cm}^3$ 、膜厚 50 μm 、昭和電工製)、PET (1.40 g/cm^3 、100 μm 、三井化学製) 及びエチレン-ビニルアルコール共重合 (EVOH、エチレン含量 44 mol%、1.14 g/cm^3 、35 μm 、クラレ社製) フィルムを用いた。

香気成分としては、炭素数 8 及び 10 のエチルエステル類、アルデヒド類、アルコール類及びテルペン系化合物 (β -ピネン、シトロ

ネラール、シトラール、リナロール)を用い、市販(ナカライテスク(株)製)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シュガーエステル(S-1170s、H.L.B.値=11、三菱化成食品工業(株)製)を用いた。

2.2 フィルムからの香気成分の脱着量の測定

香気成分の脱着量の測定は、前報¹⁵⁾に準じて行った。まず、対象フィルムを各香気成分の濃度が30 ppmとなるように調製したモデルフレーバー溶液中に収着平衡に達するまで浸漬し、飽和収集処理したフィルムを作製した(LDPE:20°C、21日間、PET:37°C、28日間、EVOH:20°C、40日間)。本収着フィルムからの脱着処理はエタノール水溶液(濃度:0、5、10、20、40、60、80、100%(v/v))中に20°Cで2日間浸漬することにより行った。脱着量は、脱着処理後残存した香気成分量をGC分析することにより間接的に求めた。

なお、GC分析は島津GC-14A(FID付)を用いて行った。分離カラムは化学結合型シリカキャピラリーカラムDB-WAX(フィルム厚0.25 μm、φ0.25 mm×60 m、J & W Scientific社製)を用い、カラム温度は60~220°Cまで3°C/minで昇温した。

2.3 溶解度パラメーターの算出

各種フィルム、香気成分及び溶媒の溶解度パラメーター(SP値)は、Fedorsの蒸発エネルギー値¹⁶⁾を用いて算出した。

2.4 香気成分の¹H-NMR測定

¹H-NMR測定用溶媒であるMeOD(重水素化率;99.5%)及びEtOD(ethanol-*d*、99.5

atom%D)はAldrich社より、D₂O(99.8 atom%D)はMERCK社より購入した。試料溶液はサンプル管(φ5 mm)に溶媒1 mLに対して対象香気成分を10 μL加えた後、内部基準物質としてD₂O系及びD₂O-EtOD系では2,2-ジメチル-2-シラペンタン-5-スルホン酸ナトリウム(DSS)を、MeOD及びEtOD系ではテトラメチルシラン(TMS、99.9%)を添加することにより調製した。¹H-NMRスペクトルの測定条件は以下のとおりである。

温度;30°C、パルス幅;3.69 μsec、分解能;0.49 Hz

3. 相溶性概念に基づく脱着過程の理論化

3.1 脱着パラメーターの数式化

混合溶媒系でのフィルムからの香気成分の脱着挙動について、熱力学的見地からその解明を試みた。すなわち、異種相間の溶解現象は、混合前後のGibbs自由エネルギー変化(混合自由エネルギー、 ΔG_M)により決められ、混合後の自由エネルギーが小さくなるような状態をとる。従って、フィルムに収着している香気成分の溶媒相への脱着(溶解)現象は、香気成分-ポリマー系から香気成分-溶媒系への移動に伴う自由エネルギー変化に相当するものと推察される。正則溶液論¹⁷⁾に基づく、成分1と成分2との ΔG_M はその凝集エネルギー変化(ΔE_M)に相当し、混合前後の凝集エネルギーの差として次式で表される。

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 n_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (1)$$

ここで、 ΔE 、 n 、 V は各成分のモル凝集エネルギー (J)、モル数 (mol)、モル体積 (cm^3/mol)、であり、 $(\Delta E/V)^{1/2}$ 、すなわち凝集エネルギー密度 (CED) の平方根は、その成分の SP 値 (δ) として定義される。

$$(\Delta E/V)^{1/2} = (\text{CED})^{1/2} = \delta (\text{MPa}^{1/2}) \quad (2)$$

一般に分子は各々骨格となる原子あるいは原子団の構造に特有の蒸発エネルギーを有しており、その総和が分子全体としての凝集エネルギーを示す^{18,19}。従って、式(2)により算出したそれぞれの δ 値は、同種分子間の凝集性 (分子間相互作用力) を示す指標となるため、式(2)を式(1)に代入すると、

$$\Delta E_M = \frac{n_1 V_1 n_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

よって、 δ 値の差が小さいものほど相溶性が高いことになり、脱着パラメーター、すなわち香気成分の溶媒及びフィルムに対する相溶性を、SP 値を指標として数値化することが有効であると考えられた。

そこで、香気成分-ポリマー分子間の親和性については、当研究室で明らかにした δ_c 概念²⁰⁻²⁴) を用いた。まず、分子間相互作用力としては分散力 (London's force)、双極子-双極子相互作用、水素結合力等が挙げられることから、分子全体の SP 値 (δ_i) は Blanks の概念²⁵) に基づき、非極性項 (δ_{np} ; 分散力) と極性項 (δ_p ; 双極子-双極子相互作用+水素結合力) に分割して取り扱うこととした。

$$\delta_p = (\delta_i^2 - \delta_{np}^2)^{1/2} \quad (4)$$

なお、 δ_{np} は "homomorph" (極性分子と骨格

構造の類似した非極性分子) の概念²⁵) により算出した。

次に、フィルム表面での香気成分の凝集力が各々分子間力の差の総和であるとの考えから、フィルム-香気成分間に働く親和性の程度は双方の分子間相互作用力の二次元的距離として定義され、2成分間のそれぞれの項の差の二乗和の平方根を求め、 δ_c (親和性の尺度) とした^{20-23,26})。

$$\delta_c = [(\delta_{1np} - \delta_{2np})^2 + (\delta_{1p} - \delta_{2p})^2]^{1/2} \quad (5)$$

一方、香気成分-溶媒間の相溶性の尺度としては、溶媒及び香気成分の SP 値の差の二乗値、すなわち $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ を用いた。著者らは、すでに $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 値を指標として LDPE フィルムからの香気成分の脱着挙動を検討し、 $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 値が小さくなるほど脱着が容易になり、脱着過程における溶媒-香気成分間の相溶性関与を明らかにしている¹⁵)。なお、エタノール溶液など混合溶媒の SP 値は溶媒 (δ_s) 及び水分子の SP 値 (δ_w , $47.9 \text{ MPa}^{1/2}$)²⁷) 並びにモル分率 (X) を用いて次式²²) により算出した。

$$\delta_{sm} = X_s \delta_s + X_w \delta_w = X_s \delta_s + (1 - X_s) \delta_w \quad (6)$$

脱着溶媒として本研究で用いた各種濃度のエタノール溶液と香気成分との $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 値を、Table 1 にまとめて示した。

3.2 混合溶媒系での脱着理論式の誘導

これまでに得られた諸知見をもとに、混合溶媒系での香気成分の脱着過程を二段階の熱力学的相互作用力の総和であると仮定し、

Table 1. Compatibility of flavors with ethanol solutions.

Compound	$(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ (MPa)							
	Ethanol concentration [% (v/v)] (δ_{sm}^1 , MPa ^{1/2})							
	0 (47.90)	5 (47.55)	10 (47.18)	20 (46.32)	40 (44.16)	60 (40.96)	80 (35.79)	100 (26.00)
Ethyl esters (δ_v, MPa^{1/2})								
ethyl hexanoate (18.39)	870.8	850.3	828.9	780.1	664.1	509.4	302.8	57.91
ethyl octanoate (18.25)	879.1	858.5	836.9	787.9	671.3	515.7	307.7	60.06
Aldehydes								
<i>n</i> -octanal (19.12)	828.3	808.3	787.4	739.8	627.0	477.0	277.9	47.33
<i>n</i> -decanal (18.85)	843.9	823.7	802.6	754.6	640.6	488.9	287.0	51.12
Alcohols								
<i>n</i> -octanol (21.03)	722.0	703.3	683.8	639.6	535.0	397.2	217.9	24.70
<i>n</i> -decanol (20.47)	752.4	733.3	713.4	668.2	561.2	419.8	234.7	30.58
Terpenes								
<i>d</i> -limonene (16.88)	962.2	940.6	918.1	866.7	744.2	579.8	357.6	83.17
β -pinene (17.81)	905.4	884.5	862.6	812.8	694.3	535.9	323.3	67.08
citronellal (18.86)	843.3	823.1	802.0	754.1	640.1	488.4	286.6	50.98
citral (19.13)	827.7	807.7	786.8	739.3	626.5	476.5	277.6	47.20
linalool (20.44)	754.1	735.0	715.0	669.8	562.6	421.1	235.6	30.91

1) δ_{sm} : SP value of mixing solvent

Flory-Huggins の相溶性理論^{28,29)} に従い、その理論式化を試みた。平衡状態における脱着の自由エネルギーの変化は、正則溶液論¹⁷⁾ に基づき脱着のエンタルピー変化、すなわちモル脱着熱 (ΔHd) として定義される。

$$\Delta Hd = \Delta Ht + \Delta Hm \quad (7)$$

まず、香気成分の溶媒相への脱着過程を、香気成分は純粋な液体状態から溶媒に溶解し、溶媒分子と相互作用する状態へとエネルギー転移するとみなし、次のように仮定した。Hildebrand の概念¹⁷⁾ に基づくと、転移エネルギー (ΔEt) は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \Delta Et &= X_v E_v + X_{sm} E_{sm} - E_m \\ &= \phi_v \phi_s (X_v V_v + X_{sm} V_{sm}) (\delta_{sm} - \delta_v)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 E_v 、 E_{sm} 、 E_m は各々香気成分—香気成分、溶媒—溶媒並びに香気成分—溶媒間の分子間エネルギーを、 ϕ は香気成分並びに溶媒分子の体積分率を示している。希薄溶液においては混合時の体積変化を無視できるこ

とから、 ΔEt は転移エンタルピー変化を示すことになる。

従って、香気成分のモル転移熱 (ΔHt) は、次式で表される。

$$\begin{aligned} (\partial \Delta Et / \partial X_v)_{X_s} &= \Delta Ht \\ &= V_v (\delta_{sm} - \delta_v)^2 (\phi_s \doteq 1) \end{aligned} \quad (9)$$

本 ΔHt は Flory-Huggins パラメーター (χ)^{28,29)} に相当し、 $V_v (\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 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香気成分の脱着が容易なことを意味することから、 ΔHt を香気成分脱着の“駆動力”として定義した。

次に、Hildebrand¹⁷⁾ らは混合エンタルピー (Δhm) とポリマー並びに香気成分の SP 値を相関付けている。

$$\Delta hm = \phi_f \phi_v (X_f V_f + X_v V_v) (\delta_f - \delta_v)^2 \quad (10)$$

ここで、混合時の体積変化は無視できることから、香気成分のモル混合エンタルピー (ΔHm) は、次式で表される。

$$\begin{aligned} (\partial \Delta hm / \partial X_v)_{X_f} &= \Delta Hm \\ &= V_v (\delta_f - \delta_v)^2 (\phi_f \doteq 1) \end{aligned} \quad (11)$$

本 ΔH_m は脱着過程においては香気成分の溶媒への移行を引き留める力として負に作用することになる。ここで、 $(\delta_f - \delta_v)$ 項は式(5)の δ_c で置換することができる。

$$\Delta H_m = -V_v \delta_c^2 \quad (12)$$

本式と式(9)を用いることにより、式(7)の脱着熱を以下のように表した。

$$\begin{aligned} \Delta H_d &= \Delta H_t + \Delta H_m \\ &= V_v (\delta_{sm} - \delta_v)^2 - V_v \delta_c^2 \\ &= V_v [(\delta_{sm} - \delta_v)^2 - \delta_c^2] \quad (13) \end{aligned}$$

従って、脱着熱は香気成分の溶媒への脱着駆動力(モル転移熱)とフィルムとの親和力(モル混合熱)との差として定義され、負の収着熱($-\Delta H_s$)^{22,23)}となる。よって、香気成分の脱着量(De)はアレニウス式に従い、次式のように表すことができる³⁰⁾。

$$\begin{aligned} De &= De_0 \exp(-\Delta H_d/RT) \\ &= De_0 \exp\{-(-\Delta H_s)/RT\} \quad (14) \end{aligned}$$

本式を式(13)に代入して、次の脱着理論式を誘導した。

$$De = De_0 \exp\left[-\frac{V_v [(\delta_{sm} - \delta_v)^2 - \delta_c^2]}{RT}\right] \quad (15)$$

ここで、De はフィルム中に香気成分が 1 ppm の濃度差で収着しているときの単位フィルム体積当たりフィルム外に脱着した香気分量($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}/\text{ppm}$)として定義し、 De_0 は脱着に関わる頻度因子を表す。

本式により、香気成分の溶媒への脱着量は溶媒条件下での収着量²³⁾と負の相関関係が存在することから、温度が増大すると指数項の負の値が減少し、脱着量は増大することに

なる。従って、その対数値は次のように誘導され、 $-V_v [(\delta_{sm} - \delta_v)^2 - \delta_c^2]/RT$ の関数として見積もることができる。

$$\ln De = -\frac{V_v [(\delta_{sm} - \delta_v)^2 - \delta_c^2]}{RT} + \ln De_0 \quad (16)$$

3.3 脱着理論式の適用性

新たに設定した脱着式の適用性を明らかにするため、式(15)の脱着式と香気成分の脱着量との関係を検討した。Fig. 1 は、脱着式の指数項($-V_v [(\delta_{sm} - \delta_v)^2 - \delta_c^2]/RT$)に対する水-エタノール系での各種フィルムからの香気成分の脱着量の対数値をプロットしたものである。図から明らかなように、いずれの香気成分においてもその対数値は指数項の値に依存적であった。また、香気成分の完全脱着に必要な値、すなわち脱着指標値は、各フィルム毎に明らかな境界領域が得られ、LDPE フィルムで-23、PET フィルムで-15、EVOH フィルムで-3 となった。

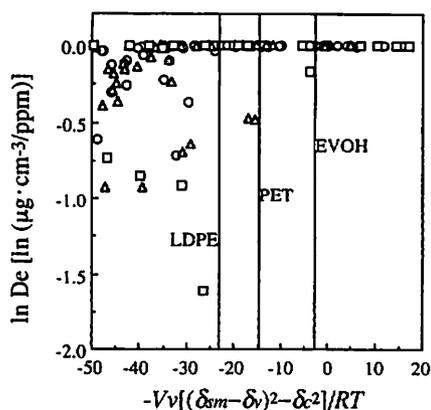


Figure 1. Application of the theoretical desorption equation for LDPE (○), EVOH (□) and PET (△) films. Volatile compounds; esters(8,10 carbon atoms), aldehydes(8,10), alcohols(8,10), β-pinene, linalool, citronellal, nerol, geraniol. Ethanol concentration; 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100% (v/v). Desorption condition; 20 °C, 2 days

以上のことから、香氣成分の溶媒との相溶性、フィルムとの親和力、温度を考慮することによって、香氣成分のフィルムからの選択的脱着が可能となることが判明し、混合溶媒系における香氣成分の脱着挙動を予測、評価し得る本脱着理論式の有用性が示唆された。しかしながら、 δ_c 項を導入しているにもかかわらず得られた境界領域がフィルムの種類によって個別の値を与えたことから、さらなる検討が必要であると考えられた。

3.4 $^1\text{H-NMR}$ 法に基づく香氣成分—混合溶媒間の相溶性の評価

3.4.1 $^1\text{H-NMR}$ 測定による $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 値の算出

前節で示された各フィルムに対する固有の脱着指標値、すなわち脱着挙動の相違は、混合溶媒の SP 値 (δ_{sm}) を式(8)によりモル分率から算出したため、香氣成分の混合溶媒との相溶性： $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 値を正しく評価し得なかったことによるものと考えられた。そこで、 $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 値を $^1\text{H-NMR}$ 法に基づき実測する新たな評価法を設定した。すなわち、 $^1\text{H-NMR}$ 法においては、磁場の中における ^1H の原子核 (スピン = $\pm 1/2$) のエネルギー準位差はその遷移エネルギーに相当する。また、観測原子の共鳴周波数は溶媒中での原子核の遷移エネルギーに比例し、溶媒効果によってその化学シフト値が異なる³¹⁾との知見をもとに、 $^1\text{H-NMR}$ 法に基づく $(\delta_{sm} - \delta_v)^2$ 値の算出を試みた。

実験は、まず溶媒の SP 値が既知である水 (D_2O)、メタノール (MeOD) 及びエタノール (EtOD) 中での対象香氣成分、例えばエチルヘキサノエートのプロトンの化学シフト

値を $^1\text{H-NMR}$ 法により測定 (Fig. 2)³²⁾ し、各溶媒中での固有の共鳴周波数を求めた。対象とするプロトンは溶媒環境下での化学シフト値の変化や溶媒ピークとの重複などを考慮することにより、エチルヘキサノエートでは H-1' プロトンを選択した。

次に、各溶媒固有の共鳴周波数に対して計算していた $(\delta_s - \delta_v)$ 値をもとに対象香氣成分に固有の検量線を求めた (Fig. 3、エチルヘキサノエート； $r = 0.996$)。

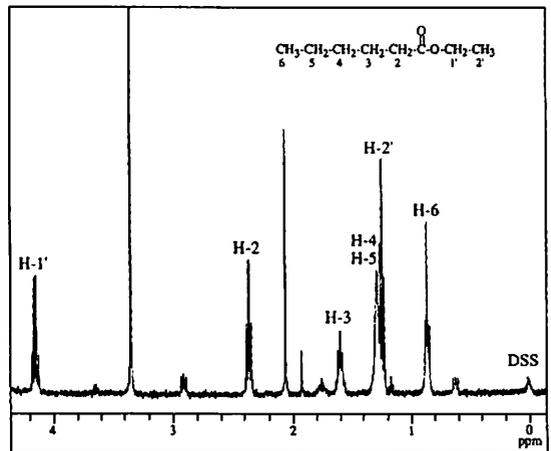


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of ethyl hexanoate in D_2O .

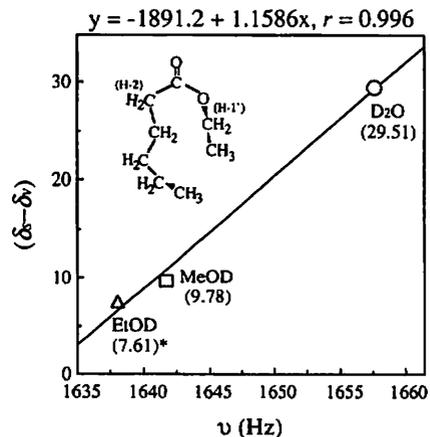


Figure 3. Calibration curve for H-1' proton of ethyl hexanoate in deuterium solvents.

*solubility parameters of ethanol, methanol and water.

続いて、各種濃度のエタノール (EtOD) 溶液中での対象香気成分の共鳴周波数を実測し、作成した検量線をもとにエタノール溶液中での $(\delta_{sm} - \delta v)_{exp}$ 値を見積った。その結果、Fig. 4に示したように良好な相関関係が得られた (エチルヘキサノエート; $r = 0.994$)。他の香気成分についても同様の測定を行い、 $^1\text{H-NMR}$ 法による $(\delta_{sm} - \delta v)_{exp}^2$ 値を見積った (Table 2)。

3.4.2 脱着挙動の再評価

そこで、Fig. 1の各種フィルムからの香気

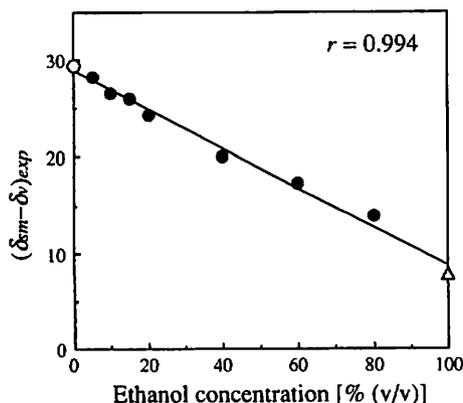


Figure 4. Determination of the values of $(\delta_{sm} - \delta v)_{exp}$ based on the $^1\text{H-NMR}$ measurement for ethyl hexanoate.

Table 2. The values of $(\delta_{sm} - \delta v)_{exp}^2$ based on the $^1\text{H-NMR}$ measurement.

Compound	$(\delta_{sm} - \delta v)_{exp}^2$ (MPa)				
	Ethanol concentration [% (v/v)]				
	10	20	40	60	80
Ethyl esters					
ethyl hexanoate	701.2	586.6	399.2	303.8	197.4
ethyl octanoate	443.1	399.6	388.9	309.4	176.9
Aldehydes					
n-octanal	828.3	790.2	283.9	99.20	55.65
n-decanal	685.4	442.3	88.36	51.12	51.12
Alcohols					
n-octanol	722.0	452.0	311.9	155.0	101.2
n-decanol	752.4	204.5	158.0	102.0	65.93
Terpenes					
d-limonene	N.D.*	780.1	455.4	162.3	90.06
β -pinene	377.5	341.5	252.5	204.2	150.3
citronellal	501.3	455.4	369.8	211.1	196.3
linalool	718.4	542.4	378.7	260.5	158.0

* N.D.: not determined

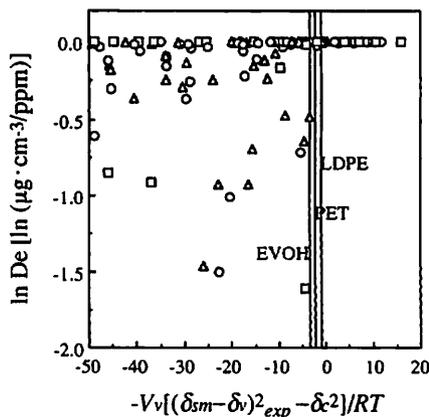


Figure 5. Application of transfer energy estimated by $^1\text{H-NMR}$ method for the evaluation of desorption behavior. All symbols are the same as in Figure 1.

成分の脱着挙動を、 $^1\text{H-NMR}$ 法により求めた $(\delta_{sm} - \delta v)_{exp}^2$ 値をもとに再評価した。その結果、Fig. 5に示したように、各フィルムに対して固有値を与えた脱着指標値がフィルムの種類にかかわらず一定値に収束し、 $-5 \sim 0$ の範囲の条件で完全脱着が達成され得ることが明らかとなった。

以上のことから、目的とする香気成分のフィルムからの完全脱着を図るには脱着駆動力と親和力との差が小さくなるように関連因子を設定すれば良いことが判明し、新たに設定した脱着理論式による脱着評価法の広範な展開性が十分に明示された。

4. 結論

本研究では、各種プラスチック包材からの香気成分の脱着挙動の熱力学的解明を目的として、高分子プラスチック-香気成分分子-溶液間の相互作用 (相溶性概念) をもとに脱着関連因子を取り扱う脱着理論式を新たに設定した。脱着理論式の適用性を検討し、その妥当性が明らかとなり、本脱着理論式による

食品用プラスチック包材における品質因子である食品の香り成分の脱着動態の評価が可能なのが明示された。

<引用文献>

- 1) 村田徳治、現代化学、(5)、50(1997)
- 2) 大須賀弘、食品工業、(3)、16(1999)
- 3) 土居敬和、化学工学、**62**(5)、246(1998)
- 4) 伊澤 伯、包装技術、**36**(9)、906(1998)
- 5) T. J. Nielsen, *J. Food Sci.*, **59** (1), 227 (1994)
- 6) V. J. Feron, J. Jetten, N. De Kruijf and F. Van Den Verg, *Food Addit. Contam.*, **11** (5), 571(1994)
- 7) F. Devlieghere, B. De Meulenaer, P. Sekitoleko, A. A. Estrella Garcia and A. Huyghebaert, *Food Addit. Contam.*, **14** (6-7), 671(1997)
- 8) F. Devieghere, B. DeMeulenaer, J. Demyttenaere and A. Huyghebaert, *Food Addit. Contam.*, **15**(3), 336(1998)
- 9) 富沢泰夫：包装技術、**36**(3)、14(1998)
- 10) T. Nielsen, A. P. Damant and L. Castle, *Food Addit. Contam.*, **14**(6-7), 685(1997)
- 11) V. Gnanasekharan and J. D. Floros, *Food Sci. Nutri.*, **37**(6), 519(1997)
- 12) G. Sadler, D. Pierce, A. Lawson, D. Suvanunt and V. Senthil, *Food Addit. Contam.*, **13**(8), 979(1996)
- 13) M. Moaddeb and W. J. Koros, *ACS Polymer Preprints*, **32**(1), 287(1991)
- 14) J. Miltz, A. Ram, and M. M. Nir, *Food Addit. Contam.*, **14**(6-7), 649(1997)
- 15) 黄 允喜、松井利郎、下田満哉、箴島豊：日本包装学会誌、**6**(6)、315(1997)
- 16) R. F. Fedors, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974)
- 17) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz and R. L. Scott, "Regular and Related Solutions"; Van Nostrand Reinold ; New York ; Chapter 6(1970)
- 18) 長倉 稔：材料技術、**10**(2)、42(1991)
- 19) D. M. Koenhen and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1163(1975)
- 20) 松井利郎：日食工誌、**40**、895(1993)
- 21) Y. Osajima and T. Matsui, *Analyt. Sci.*, **9**, 753(1993)
- 22) T. Matsui, M. Fukamachi, M. Shimoda and Y. Osajima, *J. Agric. Food Chem.*, **42** (12), 2889(1994)
- 23) M. Fukamachi, T. Matsui, M. Shimoda and Y. Osajima, *J. Agric. Food Chem.*, **42** (12), 2893(1994)
- 24) L. N. Mizerovskii and O. V. Belova, *Vsokomol. Soyed.*, **A29**, 1236(1987)
- 25) R. F. Blanks and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**, 1(1964)
- 26) M. Fukamachi, T. Matsui, M. Shimoda, M. Nakashima and Y. Osajima, *J. Agric. Food Chem.*, **41** (6), 929(1993)
- 27) H. Burrell and W. York, "Polymer Handbook", J. Brandup. and H. Immergut Eds. ; Wiley ; New York ; Chapter 7(1975)
- 28) S. A. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1247 (1971)
- 29) J. S. Paik and M. S. Writer, *J. Agric. Food Chem.*, **43**(1), 175(1995)
- 30) D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier Scientific Publishing ; Amsterdam ; Chapter 18(1990)

- 31) R. J. Abraham and P. Loftus, “ ^1H 及び ^{13}C -NMR 概説” 化学同人；第 1 章、竹内敬人訳(1984)
- 32) T. Matsui, H. Iwasaki, K. Matsumoto and Y. Osajima, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **58** (6), 1102(1994)

(原稿受付 2000 年 4 月 1 日)

(審査受理 2000 年 6 月 10 日)