

一般論文

ガスクロマトグラフィーによる青果物 MA 包装用 プラスチックフィルムのガス透過性測定

牧野義雄* 平田孝**

Gas Permeability Measurement of Polymeric Films
for MA Packaging of Fresh Produce by Gas Chromatography

Yoshio MAKINO*, Takashi HIRATA**

A simple method for determining gas permeability of polymeric films for MA packaging of fresh produce was proposed. Head space gases in the film package were replaced with CO₂ and changes in the concentrations of O₂, N₂ and CO₂ were periodically analyzed with a gas chromatograph. Quadratic equations were proved to be suitable to express the gas changes as a function of storage time in the packages. An initial volume of the package and the quadratic equation were combined with a model expressing the packaging volume at any given time to calculate gas transmission rates of the films. Using the values of gas transmission rate thus obtained and the values obtained with a manometric device, in-package gas changes of broccoli were calculated by computer simulation. No significant differences between the curves of the changes were obtained, suggesting that the method developed can be applied to determine the gas permeability of polymeric films for MA packaging.

Keywords : Gas permeability, Gas chromatography, MA packaging

MA 包装用プラスチックフィルムのガス透過性を簡易に求める方法について検討した。ヘッドスペースガスを CO₂ で置換し、袋内の O₂、N₂、CO₂ 濃度を経時的にガスクロマトグラフで分析した。袋内ガス濃度変化は、時間の関数として、二次方程式で表すことができた。任意時間における袋体積を表す数式に、初発の袋体積と二次方程式を当てはめて、ガス透過度を計算した。この方法で得た透過度と差圧試験器で得た透過度を使用して、プロックリー包装袋内ガス濃度変化をコンピューターでシミュレーションしたところ、顕著な違いはみられなかった。従って、本研究で開発した方法は、MA 包装用プラスチックフィルムのガス透過性測定に十分適用可能であると考えられた。

キーワード : ガス透過性、ガスクロマトグラフィー、MA 包装

* 香川県食品試験場 (〒761 香川県高松市郷東町587-1) : Food Research Institute, Kagawa Prefectural Government, 587-1, Goto-cho, Takamatsu-shi, Kagawa, 761 ** 京都大学農学部水産学科 (〒606 京都府京都市左京区北白川追分町) : Department of Fishery, Faculty of Agriculture, Kyoto University, Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto, 606

1. 諸言

青果物の鮮度保持は、その呼吸を抑制することによってかなりの期間可能となるが、呼吸抑制には低温管理と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) が効果的である。MAPにおいては青果物の呼吸速度と包装材料のガス透過性により系内のガス組成が決まるため、呼吸の評価と包装材料のガス透過度の評価を適切に行い、包装設計しなければならない。包装内青果物の呼吸量評価については、近年いくつか報告がある^{1)~3)}。

一方、包装材料のガス透過性は通常、2つの空間を測定試料で区切り測定ガス分圧の高い方から低い方へ透過してくるガス量から測定する。ガス量の測定には圧力変化、容積変化、ガス検知電極等による方法があり^{4) 5)}、公定法としても決められている。それぞれ ASTM D1434 - 66M、ASTM D1434 - 66V、ASTM D3985 - 81 として参照できるが、いずれの手法も透過性測定のために特別な装置を必要とする。これに対して、包装材料の化学構造から透過度を測定する⁶⁾ 試みもあるが、透過度の計算にはフィルム構成高分子の分子量等の情報が必要である。

本報の目的は、青果物のMA包装に用いられる、ポリエチレン、ポリプロピレン等のガス透過性の高い包装材料のガス透過度をガスクロマトグラフ (GC) を利用して簡易に測定する手法を開発することである。

2. 理論

密封したフレキシブル容器のガス交換速度

は、Fickの第一法則とHenryの気体溶解の法則により、

$$\frac{dV_o}{dt} = K_o A (0.21 - P_o) \quad (1)$$

$$\frac{dV_N}{dt} = K_N A (0.78 - P_N) \quad (2)$$

$$\frac{dV_c}{dt} = -K_c A P_c \quad (3)$$

従って、包装容器内の任意の時間における酸素、窒素、二酸化炭素の体積はそれぞれ、

$$V_o = V_{o \infty} + K_o A \int_0^t (0.21 - P_o) dt \quad (4)$$

$$V_N = V_{N \infty} + K_N A \int_0^t (0.78 - P_N) dt \quad (5)$$

$$V_c = V_{c \infty} - K_c A \int_0^t P_c dt \quad (6)$$

P_o 、 P_N 、 P_c が多項式で表わせるとすると、

$$P_i = a_i + b_i t + c_i t^2 + \dots + k_i t^n + \dots \quad (7)$$

$$(i = O, N \text{ or } C)$$

袋内における1種のガス濃度 (分圧) P_i は、そのガスの体積を全てのガス体積の合計で除した値に等しいので、

$$P_o = \frac{V_o}{V_o + V_N + V_c} \quad (8)$$

$$P_N = \frac{V_N}{V_o + V_N + V_c} \quad (9)$$

$$P_c = \frac{V_c}{V_o + V_N + V_c} \quad (10)$$

$n = 2$ として (4) ~ (7) 式を (8) ~ (10) 式に代入して、

$$a_o + b_o t + c_o t^2 = \{V_{o \infty} + K_o A \int_0^t (0.21 - a_o - b_o t - c_o t^2) dt\} / \{V_{o \infty} + V_{N \infty} + V_{c \infty} + K_o A \int_0^t (0.21 - a_o - b_o t - c_o t^2) dt + K_N A \int_0^t (0.78 - a_N - b_N t - c_N t^2) dt - K_c A \int_0^t (a_c + b_c t + c_c t^2) dt\}$$

(11)

$$a_N + b_{Nt} + c_{Nt^2} = \{V_{N\omega} + K_{NA} \int_0^t (0.78 - a_N - b_{Nt} - c_{Nt^2}) dt\} / \{V_{O\omega} + V_{N\omega} + V_{C\omega} + K_{OA} \int_0^t (0.21 - a_O - b_{Ot} - c_{Ot^2}) dt + K_{NA} \int_0^t (0.78 - a_N - b_{Nt} - c_{Nt^2}) dt - K_{CA} \int_0^t (a_C + b_{Ct} + c_{Ct^2}) dt\} \quad (12)$$

$$a_C + b_{Ct} + c_{Ct^2} = \{V_{C\omega} - K_{CA} \int_0^t (a_C + b_{Ct} + c_{Ct^2}) dt\} / \{V_{O\omega} + V_{N\omega} + V_{C\omega} + K_{OA} \int_0^t (0.21 - a_O - b_{Ot} - c_{Ot^2}) dt + K_{NA} \int_0^t (0.78 - a_N - b_{Nt} - c_{Nt^2}) dt - K_{CA} \int_0^t (a_C + b_{Ct} + c_{Ct^2}) dt\} \quad (13)$$

従って、 a 、 b 、 c を決定して初発容積を実測すれば (11) ~ (13) 式により K_O 、 K_N 、 K_C を求めることができる。

3. 実験方法

3.1 包装材料

低密度ポリエチレン (LDPE) (厚さ $18.7 \mu\text{m}$) と二軸延伸ポリプロピレン (OPP) (厚さ $24.0 \mu\text{m}$) についてガス透過度の測定を試みた。シート状の包材を二枚重ね、3方を熱シールして表面積 0.115m^2 の袋をつくった。袋内へ 80%以上の濃度になるように二酸化炭素をフラッシュ後、直ちに残る一方を熱シールした。定常状態のガス透過度を測定できるように包材袋を 15°C の恒温庫に1時間静置した後、以下の測定に供した。

3.2 ガス組成の測定

包装袋に約 1cm^2 のシリコンラバーを糊付けし、ラバーを通して約 0.4ml の袋内ガスをガスタイトシリンジで経時的に抜き取り、GC (Yanaco G2800) 分析に供した。ガスの分離には活性炭とモレキュラシーブの平行カラムを用い、分離ガスの熱伝導度検出器に対する相対感度を考慮しつつ、各ピークの面積比よりガス組成を計算した^{7) 8)}。

3.3 包装袋の体積

包装袋を水を満たした円筒状の容器に浸漬し、水位変化より体積を測定した。

3.4 ガス透過度の測定

差圧法を利用したガス透過度測定器 (Gasperm - 100、JASCO) により LDPE、OPP の O_2 、 N_2 、 CO_2 透過度を3回測定し、平均値を得た。

3.5 計算

全ての計算は Mathcad ver.3.1 for Mac™ (Mathsoft) を用い、パーソナルコンピュータ (Macintosh Centris 660AV) で行った。

3.6 ガス濃度変化のシミュレーション

LDPE および OPP でブロッコリーを包装した場合のガス濃度変化を前報⁹⁾ の呼吸モデルを用いてシミュレーションした。ガス透過度以外の条件は前報と同様、即ち LDPE ではブロッコリー重量 0.077kg 、フィルム面積 0.115m^2 、初発容器体積 739ml 、OPP ではそれぞれ 0.2kg 、 0.115m^2 、 1169ml とした。

以上の実験は、ガス透過度測定器による測定以外は全て5回繰り返し、平均値を結果として示した。

4. 結果と考察

4.1 ガス濃度変化と二次曲線による近似

LDPE袋とOPP袋内におけるガス組成変化を Fig. 1 に示した。袋内を高濃度の CO_2 で置換したため、袋外空気とのガス交換により袋内 CO_2 濃度は低下し、 O_2 及び N_2 濃度は上昇した。このように3種のガス透過度を同時に

測定するためには本実験のように袋内をCO₂で置換することが望ましいものと考えられる。一般にポリオレフィンフィルムは極めて高いガス透過性を示し、特にCO₂の透過性はO₂の3~5倍といわれる¹⁰⁾。しかし、本実験の範囲では袋内ガス濃度はいずれのガスにおいても比較的穏やかな減少あるいは増加を示した。したがって、二次式を用いれば、これらの変化傾向に適切に当てはめることができると考えられる。LDPE、OPP内のガス濃度変化は、十分な精度で二次式に当てはめることが可能であった (Fig. 1)。RMSEからも十分な精度であった (Table 1)。Fig. 2 にガス濃度変化の実測値と (7) 式による計算値との相関を示した。いずれのガスおよびフィルムにおいても、両者の相関は非常に高く (R = 0.9999、99%水準で有意)、二次式で充分精度良く表現できた。

4.2 2種の方法で測定したガス透過度とその検証

t をガス濃度の最終測定時間として Table 1 に示したパラメータおよび初発容器体積か

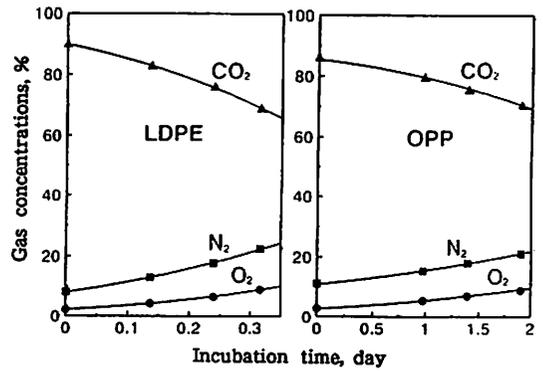


Fig. 1 Change in gas concentrations within packages replaced with carbon dioxide.
●, ■, ▲ : Experimental values
— : The best fit lines

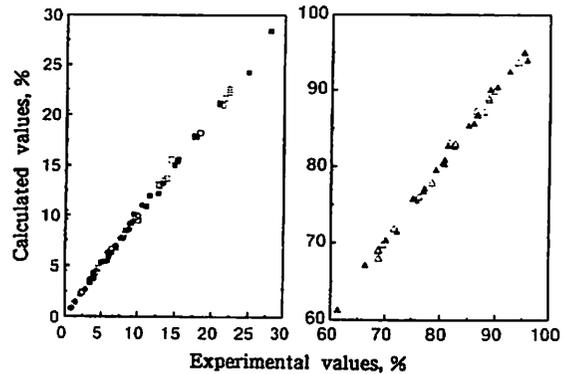


Fig. 2 Correlation between experimental and calculated values of gas concentrations within packages
○ : LDPE O₂, □ : LDPE N₂, △ : LDPE CO₂
● : OPP O₂, ■ : OPP N₂, ▲ : OPP CO₂

Table 1 Parameters of equations expressing gas concentrations within packages

| Film | Gas | Parameters of equation | | | RMSE* |
|------|-----------------|------------------------|-------|-------|-------------------------|
| | | a | b | c | |
| LDPE | O ₂ | 2.25 | 10.1 | 34.8 | 1.32 × 10 ⁻² |
| | N ₂ | 8.05 | 29.7 | 48.3 | 7.54 × 10 ⁻³ |
| | CO ₂ | 89.8 | -38.9 | -86.2 | 2.61 × 10 ⁻³ |
| OPP | O ₂ | 2.68 | 2.14 | 0.674 | 3.74 × 10 ⁻² |
| | N ₂ | 10.9 | 3.89 | 0.770 | 1.25 × 10 ⁻² |
| | CO ₂ | 85.6 | -4.36 | -1.94 | 5.00 × 10 ⁻³ |

$$\text{*Root Mean Square Error} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{D_i - D'_i}{D_i}\right)^2}{n}}$$

where n : Number of experimentalⁿ points, D_i : Experimental value, D'_i : Calculated value.

Table 2 Gas transmission rates determined by different methods at 15°C

| Method | LDPE | | | OPP | | |
|-------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | O ₂ | N ₂ | CO ₂ |
| Gas chromatograph | 6540* (100)** | 2030 (100) | 30200 (100) | 1050 (100) | 206 (100) | 2940 (100) |
| Gasperm - 100 | 5400 (82.6) | 1090 (53.7) | 23600 (78.1) | 1200 (114) | 290 (141) | 3750 (122) |

* ml/m²·day·atm

** Relative rates

ら求めたガス透過度と、ガス透過度試験器により求めた値をTable 2に示した。透過度試験器で測定した値に比べて本試験で求めたO₂及びCO₂透過度の値は最大で22%の違いがあった。N₂透過度は最大46.3%の違いがみられた。また、LDPEではGC法による測定値が透過度試験器の値よりも高く、逆にOPPでは透過度試験器の値がGC法よりも高くなる傾向がみられた。

これらの違いは測定した包装材料の厚みのバラツキおよび測定時の包装材料の形態によるものと考えられる。すなわち、透過度測定器では包装材料を直径6cmの円形にカットし、測定に供する。一方、本報告で提案した方法では、実際の青果物の包装を想定し、袋状として測定した。従って、ヒートシールやガスフラッシュによるシワの生成等が包装容器の表面積に影響を及ぼし、透過度に相違が生じた可能性がある。しかし、青果物の包装時にはシワ等の生成が考えられ、袋状にして透過度を測定する方がより現実的であると考えられる。また、供試した試験器は、包装材料で二つに区切った空間のそれぞれに0.5から1Kg/cm²の圧力差があるガスを導入し、低圧側に侵入してくるガスによる圧力変化を

検知して透過度を測定する。本報の測定法では包装材料の両側の圧力は常に1気圧に保たれる。これが透過度の差異の一因になっていると考えられる。

一方、Table 2のガス透過度の包装材料を用いてブロッコリーを包装した場合に、包装袋内のガス濃度がどのように変化するかシミュレーションした結果をFig. 3に示した。LDPE、OPPのいずれの包装材料を用いた場合でも、ガス透過度の違いはガス濃度変化および平衡ガス濃度に大きな影響を与えなかつ

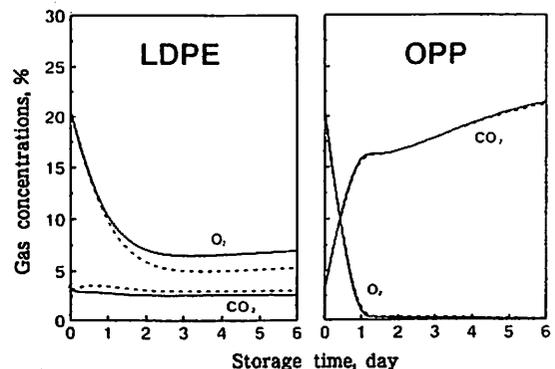


Fig. 3 Simulation of atmospheric changes in packages of broccoli

— : Gas transmission rates with a gas chromatograph
 : Gas transmission rates with gasperm - 100

た。一般にブロッコリーの15℃における貯蔵では適切なMA包装により約1週間から10日のシェルフライフを期待できる⁹⁾。Fig. 3のシミュレーションにおいて、6日間、いずれのガス透過度を用いて計算してもガス濃度に大きな相違が見られなかったことは、MA包装用包装材料のガス透過度の精度には、比較的大きな許容範囲が認められることを示唆している。以上のように、包装袋に封入したガス濃度変化と初発容器体積より求めたガス透過度は実用上、十分な精度を有していると考えられる。

包装袋のガス濃度変化は野菜の呼吸量と包装材料のガス透過度により決まる⁹⁾。従って呼吸量の大きな野菜ではガス透過度の相違はガス濃度変化にあまり影響しない。ブロッコリーは、15℃の呼吸量が約70~100cc/h·kgと野菜の中でも比較的呼吸量の大きい種類に属し^{10) 12)}、このような場合には、今回得られたガス透過度によって十分な包装設計が可能である。低呼吸量の野菜についても、呼吸モデルの構築を行えば、シミュレーション等により、本報によるガス透過度の測定の精度が必要十分かどうか明らかにすることができると考えられ、今後の検討課題である。また、測定値の精度の許容限度についても今後更に検討する必要があるものとする。

前述の圧力変化、容積変化、ガス検知電極等のガス透過度測定方法^{4) 5)}は本報のGC法に比べて測定時間が短いと考えられる。事実、本実験で供試したガス透過度試験器では、通常ポリオレフィンの透過度測定には一種類のガスに対して数時間で充分であった。しかし、本報の方法は、O₂、N₂、CO₂の透過度を同時に測定できる利点がある。一方、Karel

ら¹³⁾は、GC法により15分でO₂及びCO₂透過度を同時に測定した。この方法では専用のガス透過セルを必要とするので、一度に測定する試料も数点までに限られる。しかし本報の測定法では一度に多種類の包装材料を反復して測定できる利点がある。

フィルムのガス透過度を袋内の短時間におけるガス濃度変化から求める方法は、一般的に広く行われていると考えられる。しかし袋の体積を2回測定しなければならないので、本実験の1回に比べて実験操作上の負担が大きい。しかもFig. 1に示したように、袋内ガス濃度は曲線的に変化するが、通常は、それを直線的な変化として捉えるため、誤差が生じ易いと考えられる。

GC法は、包装容器の各ガスの透過を1気圧で行うため、経時的なガス濃度変化の著しく小さいハイバリア包材の透過度を評価するためには、長期間を有して実用的でない。しかし、青果物のMA包装用包装材料のガス透過性は包装貯蔵中における青果物の嫌気呼吸を回避するため、本実験に供したOPPより著しく透過性が低い材料が使われるとは考えられない¹⁴⁾。従って、Fig. 1に示したように、最大でも二日間程度のガス組成変化を評価すれば十分な精度でガス透過度を求められると考えられる。

<命名>

V_O, V_N, V_C: 任意時間における袋内酸素, 窒素, 二酸化炭素体積 (ml)

V_{O (0)}, V_{N (0)}, V_{C (0)}: 初発の袋内酸素, 窒素, 二酸化炭素体積 (ml)

K_O, K_N, K_C: フィルムの酸素, 窒素, 二酸化炭素透過度 (ml/m²·atm·day)

P_o, P_N, P_c : 袋内酸素, 窒素, 二酸化炭素分圧
(atm)

A : フィルム面積 (m^2)

t : 袋の放置またはガスの透過時間 (day)

a, b, c, ..., k, ... : 方程式の係数及び切片

<引用文献>

- 1) C. C. Yang, and M. S. Chinnan, Trans. of ASAE, 31 (3), 920 - 925 (1988)
- 2) D. S. Lee, P. E. Hagggar, J. Lee, and K. L. Yam, J. Food Sci., 56 (6), 1580 - 1585 (1991)
- 3) 佐藤博実、石川豊、平田孝、日本包装学会誌、2 (1), 25 - 34 (1993)
- 4) R. M. Felder, J. Memb. Sci., 3 (1), 15 - 27 (1978)
- 5) M. Lomax, Polym. Testing, 1 (2), 105 - 147 (1980)
- 6) W. M. Lee, Polym. Eng. Sci., 20 (1), 65 - 69 (1980)
- 7) 山下市二、山口優一、伏見力、青木章平、日本食品低温保蔵学会誌、15 (2), 61 - 66 (1989)
- 8) T. Hirata, T. Nishiyama, H. Sato, Y. Ishikawa, T. Shiina, and T. Ishitani, J. Pack. Sci. Technol., 2 (1), 15 - 23 (1993)
- 9) 牧野義雄、石川豊、平田孝、日食工学会第 41 回大会講演集、p.83 (1994)
- 10) プラスチック研究会、プラスチックフィルム—加工と応用—、技報堂出版、p.172 - 173 (1971)
- 11) C. F. Forney, R. E. Rij, and S. R. Ross, HortSci., 24 (1), 111 - 113 (1989)
- 12) 石川豊、佐藤博実、石谷孝佑、平田孝、日本包装学会誌、1 (2), 143 - 153 (1992)
- 13) M. Karel, P. Issenberg, L. Ronsivalli, and V. Jurin, Food Technol., 17, 327 - 330 (1963)
- 14) A. A. Kader, Food Technol, 40 (5), 99 - 104 (1986)

(原稿受付 1994 年 5 月 30 日)

(審査受理 1994 年 8 月 19 日)