

酸素バリアー性を有する食品包装材料

1. はじめに

食品や飲料の包装材料はその用途に応じて、力学強度・軽量性・耐熱性・耐水油性・耐紫外線性など様々な機能特性が要求されますが、プラスチック（合成樹脂）製の包装材料においては、ガス（酸素、水蒸気、窒素、炭酸ガス等）に対するバリアー性は最も重要な特性のひとつとなります。例えば、食品の包装容器内に酸素ガスが侵入すると、食品の酸素劣化や変色・退色の原因となったり、好気性菌の増殖やカビ発生を促進させる恐れがあります。また、水蒸気に関しては、乾燥食品や医薬品などが流通過程で吸湿すれば、油脂、ビタミン、色素成分などの酸化、分解、褐変をとともう固結、硬化が進行したり、逆に多水分系の食品においては、乾燥による目減りや食感の変化などが生じる可能性があります。

ここでは、食品用の包装材料として要求されるガスバリアー性、その中でもとりわけ酸素ガスに対するバリアー性を有するプラスチック製包装材料を中心に、その種類と適用状況を述べます。さらに、最近開発が進んでいるアクティブバリアー包装材料についても紹介します。

2. ガスバリアー性包装技術^{1), 2)}

2-1. ガスバリアー性付与の方法

ガスバリアー性を付与する最も簡単な方法はバリアー性樹脂を使用することですが、一般的にはラミネート・多層成形による方法やコーティングによる方法が用いられます。

多層成形によるガスバリアー化は、フィルム包装、シート成形容器、ブロー成形容器などの多くの包装形態に適用されています。その方法としては、フィルム包装の場合は、接着剤によるラミネーション、押出ラミネーション、共押出、シート成形容器の場合はシートの共押出、ブロー成形容器の場合は共押出ブロー成形や共射出ブロー成形が用いられています。

一方、コーティングによるガスバリアー化には高分子基材表面にバリアー性樹脂をコーティングする方法とアルミ、シリカ、アルミナ、非晶質カーボンなどの金属や無機材料をコーティングする方法が挙げられます。それらのうち、

バリアー性樹脂をコーティングする方法には、樹脂を有機溶剤に溶解して塗布する方法と水性エマルジョンを塗工する方法があります。また、無機材料をコーティングする方法としては、PVD（Physical Vapor Deposition：物理蒸着）法とCVD（Chemical Vapor Deposition：化学蒸着）法があります。

2-2. 酸素バリアー性樹脂の種類、適用状況

表1に各種プラスチックフィルムの酸素ガス透過度の値を示します¹⁾。バリアー性の完全なものではなく、プラスチックの種類やコーティング材によってその程度は大きく異なっていることがわかります。以前は、およそ50~100以下の値を持つものは酸素バリアー性があるとされていましたが、最近ではこの程度の値ではバリアー性フィルムとは称されず、おおむね20以下のものが酸素バリアー性フィルムと言われています。また、JIS規格「食品包装用プラスチックフィルム通則」（Z1707）では、酸素ガス透過度の値によって、そのバリアー性能が1級（5以下）から5級（500を越えるもの）に区分されています。

以下に、いくつかの代表的な酸素バリアー性樹脂に関して述べていきます。表1からわかるように、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）は、優れたバリアー性を示し、コート用、単体フィルム用、共押出フィルム用として、これまで最も一般的に使用されてきました。PVDCは、2軸延伸ポリプロピレン基材のPVDCコートフィルムとしての使用量が多く、フィルム基材としては、2軸延伸ポリプロピレン、2軸延伸ナイロン、PETなど様々なものが使用されています。しかし、最近では、環境問題から使用量が減少し、その代替として非PVDC系バリアーフィルムの使用量が増加する傾向にあります。

エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）は、PVDCと同程度の優れたバリアー性を持ち、現在最も多く用いられているガスバリアー性樹脂です。EVOHは湿度の影響を受けやすく、乾燥状態では非常に優れたバリアー性を示しますが、高湿状態ではそのバリアー性が低下するため、ポリオレフィンやPETフィ

ルムとラミネートされて使用されています。共押出フィルムは、主に畜産加工品やチルドビーフなどの包材として使用されています。多層成形による包装フィルムとしては、PET/NY/EVOH、PE/EVOH/PE、PET/NY/EVOH など種々な構成のものがあります（NY：ナイロン）。

ナイロンには、ナイロン 6、66、610、612、46、11、12、MXD6 など多くの種類がありますが、日本では主にナイロン 6 が使用されています。PVDC コートフィルムや EVOH と比較するとややバリア性が劣るものの、強度、耐寒性、耐ピンホール性などが優れており、成形が容易なことからも幅広く用いられています。しかし、EVOH 同様に湿度の影響を受けやすく、湿度依存性への配慮が必要となります。主に 2 軸延伸フィルムが基材として多用されており、液状内容品や冷凍食品に使用されています。

3. アクティブ・パッケージング^{2), 3)}

酸素バリア性樹脂やバリアコーティング材を用いる方法は、酸素の包装内部への侵入を防ぐという受動的な包装技法（Passive Packaging）に属するものです。一方、このような受動的な技法とは異なり、容器の内部に侵入してくる酸素を積極的に取り除くタイプの技法があり、アクティブ・パッケージング（Active Packaging）と呼ばれています。

アクティブ・パッケージングに適用されるアクティブバリア材としては、還元鉄／塩化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸などの酸素と反応する物質を樹脂にブレンドしたものや、MXD6 ナイロン／コバルト塩、二重結合系ポリマー／コバルト塩、シクロヘキセン側鎖含有ポリマー／コバルト塩などのコバルト塩を酸化触媒として樹脂にブレンドし、樹脂を酸化させて酸素を吸収するものが使用されています。

表 1 各種プラスチックフィルムの酸素ガス透過度¹⁾

フィルムの種類	酸素ガス透過度 [cm ³ /m ² ・24h・atm]
ナノコンジット系コートPET	0.5 - 10
シリカコートPET	1 - 5
アルミナコートPET	1.5 - 5
PVDC (塩化ビニリデン-メチルアクリレート共重合体)	1 - 2
EVOH (エチレン-ビニルアルコール共重合体)	1 - 2
MXD6ナイロン (メタキシリレンアジパミド)	4
PVDC (ポリ塩化ビニリデン) コートONY	10
PVDC (ポリ塩化ビニリデン) コートOPP	15
ONY (2軸延伸ナイロン)	30
CNY (無延伸ナイロン)	40
PET (ポリエチレンテレフタレート)	80
PVC (ポリ塩化ビニル)	200
OPP (2軸延伸ポリプロピレン)	2500
HDPE (高密度ポリエチレン)	2900
CPP (無延伸ポリプロピレン)	3800
PC (ポリカーボネート)	4700
PS (ポリスチレン)	5500
LDPE (低密度ポリエチレン)	7900
EVA (エチレン-酢酸ビニル共重合体) (VA10%)	10000
ポリブタジエン	50000
ポリ-4-メチルペンテン-1	85000

注) 酸素ガス透過度の測定条件：25℃, 65%RH.

値はすべて厚さ 25 μm に換算した値.

EVOH の値は共重合比によって異なる.

バリアコーティングフィルムの値はコート剤の種類、量により異なる.

これらのうち、還元鉄系のものは、トレイ、レトルトパウチ、カップなどに、亜硫酸ナトリウムとアスコルビン酸は、飲料ボトルのキャップライナーに使用されています。二重結合系ポリマー系、シクロヘキセン側鎖含有ポリマー系のは、生パスタなどのトレイ容器の蓋材、MXD6 ナイロン系は PET ボトル用のアクティブバリア材に使用されています。

4. おわりに

最近では、食の安全・安心に対する関心が高く、食の安全性や信頼の確保という観点から包

装技術、包装材料に対する期待がこれまで以上に大きくなると考えられます。

なお、当センターでは包装材料用フィルムの酸素ガス透過度試験（JIS K7126-1：差圧法、JIS K7126-2：等圧法）も行っていますので、ご利用ください。

【参考文献】

- 1) 葛良忠彦；高分子, 2008, **57**, 974.
- 2) 新田茂夫；“機能性包装入門: 第2章 バリア性包装技術”, 日刊工業新聞社, 2002, p.43.
- 3) 野田治郎；食品包装, 2007, **51**, 56.

応用技術室：三井 俊

研究テーマ：食品の機能性

担当分野：食品包装

愛産研食品工業技術センターニュース (平成21年3月24日発行)

編集・発行：愛知県産業技術研究所食品工業技術センター

〒451-0083 名古屋市西区新福寺町2-1-1 TEL 052-521-9316 FAX 052-532-5791

URL：http://www.aichi-inst.jp/afri/ E-mail:afri@mb.aichi-inst.jp