

研究ノート

4%酢酸水溶液が食品包材の劣化に与える影響

鳥居貴佳^{*1}、丹羽昭夫^{*1}、瀬見井純^{*1}、吉富雄洋^{*1}
村井崇章^{*2}、村瀬晴紀^{*2}、杉山信之^{*2}

Effect of Food Package Deteriorations Induced by 4% Acetic Acid Solution

Takayoshi TORII^{*1}, Akio NIWA^{*1}, Atsushi SEMII^{*1}, Takahiro YOSHIDOMI^{*1}
Takaaki MURAI^{*2}, Haruki MURASE^{*2} and Nobuyuki SUGIYAMA^{*2}

Food Research Center ^{*1} Research Support Department^{*2}

食品成分が包装材料の劣化に与える影響を把握し、包装食品の保存可能期間の延長に貢献するため、複数メーカーのナイロン/ポリプロピレン及びナイロン/ポリエチレンの規格袋に酢酸濃度 4%(v/v)水溶液(以下 4%酢酸)を入れ、室温及び 60℃で保存試験を実施した後に状態変化を観察した。その結果、60℃で保存した一部の袋に層間剥離(デラミネーション)が生じ、赤外吸収スペクトルの変化、結晶化度の上昇が観察された。また、4%酢酸を入れて 60℃で保存したすべての試料で引張強度が低下した。

1. はじめに

東日本大震災、西日本豪雨、令和元年東日本台風、2020年の記録的大雪など、近年の日本は大規模な自然災害に見舞われており、今後も発生の可能性が指摘されている。このため、非常時の食料を各自で確保しておく必要があり、長期で保存することが可能な食品の開発が様々な食品メーカーで行われている。このような長期保存を目的とした食品は、品質劣化を抑制し、おいしさを維持させるために容器や袋などの包装資材の劣化も抑制して、消費者が保存して食べ終えるまで保護できる性能を維持することも求められる。そこで、本研究では当センターに寄せられる包材トラブルに関する相談のうち、比較的件数が多い酸性食品を包装した事例を想定して保存試験を行い、経時的に包材の変化の有無を観察した。

2. 実験方法

2.1 試料

構成がナイロン 15 μ m/ドライ/ポリプロピレン 60 μ mの規格袋を1点(以下試料袋 PP1)、ナイロン 15 μ m/ドライ/ポリエチレン 60 μ mの複数メーカーの規格袋を4点(以下試料袋 PE1、PE2、PE3、PE4)用いた。このうち、試料袋 PP1 と試料袋 PE1 は 120℃で 30 分間の加熱が可能である仕様の袋を用いた。

2.2 食品のモデル物質と保存試験法

酸性食品(pH5 以下)を想定し、そのモデルとして 4%酢酸を用いた。4%酢酸を試料袋に入れた後に熱シールをして室温(約 10℃から約 30℃の範囲)と劣化を促進さ

せる目的で 60℃の恒温器内に入れて、最大で 7 か月間の保存を行った。なお、封入した 4%酢酸が蒸発するために、保存中に適時 4%酢酸を追加補充した。

2.3 外観観察

試料袋の表面の変化を目視で観察した。さらに断面の状態をデジタルマイクロスコプ((株)キーエンス製 VHX-2000)を用いて観察した。

2.4 赤外吸収スペクトルの測定方法

フーリエ変換赤外分光光度計(サーモサイエンティフィック社製 Nicolet iS5、1 回反射型-ダイヤモンドクリスタル装着)を用いてスキャン回数 16 回、分解能 4 cm^{-1} の条件で測定した。

2.5 引張試験方法

万能試験機((株)島津製作所製 EZ-LX500N)を用いた。試料の形状は 15mm×150mm の短冊形とし、引張速度 300mm/min の条件で行った。

2.6 結晶化度の測定方法

あいちシンクロトン光センターの薄膜 X 線回折ビームライン(BL8S1)を利用した。入射 X 線は 9.16 keV、入射角 0.2 度とし、 $2\theta=5\sim 30^\circ$ の範囲で測定を行った。測定により得られたピークパターンから結晶性ピークと非晶質ピークを計算し、その比率から結晶化度を求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 外観観察

4%酢酸を入れて 60℃で 3 か月間保存した試料袋 PP1 の表面、及び断面写真を図 1 に示す。なお、図中の表面

写真のスケールは 10cm、断面写真のスケールは 0.1cm である。保存前の試料袋の表面は滑らかで、樹脂が隙間なく接着されていたが、保存後にはデラミネーションが生じ、ナイロン層が浮き上がっている様子が観察された。なお、このような変化は試料袋 PE1、PE2 でも観察されたが、試料袋 PE3、PE4 及び 4%酢酸を入れて室温で 3 か月間保存したすべての試料袋には変化がみられなかった(写真省略)。本試験によるデラミネーションの発生は、包材を透過する酢酸が接着剤や樹脂の酸劣化を引き起こしたり、熱によって樹脂の伸縮が生じたことが原因ではないかと考えている。

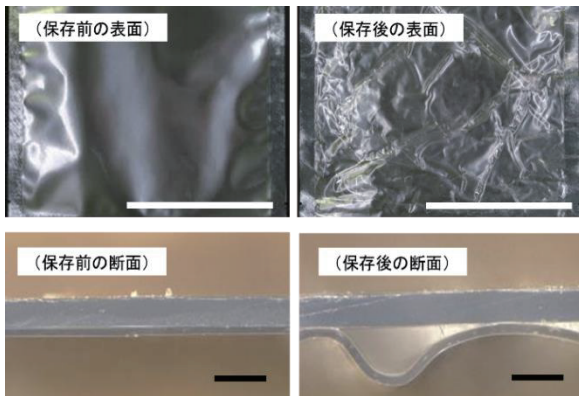


図 1 保存試験後の試料袋 PP1

3.2 赤外吸収スペクトルの変化

図 2 に 4%酢酸を入れて 60°C で 3 か月間保存した試料袋 PP1 のナイロン層における赤外吸収スペクトルを示す。なお、図中の(A)のスペクトルは保存後、(B)は保存前を示す。保存後は、1750 cm^{-1} 付近(図 2 の矢印)に吸収が出現していた。この吸収は C=O に由来すると考えられ、酸化や加水分解によって構造が変化したことを示していると考えている。この変化は試料袋 PE1、PE2、PE3 でも観察され、試料袋 PE4 及び室温で保存した試料袋では変化が見られなかった。

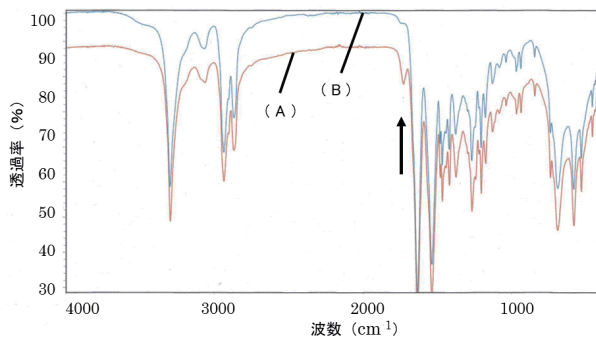


図 2 赤外吸収スペクトルの変化(ナイロン層)

この試料間の差異は樹脂に含まれる添加剤や酢酸の透過量などが影響していると考えている。

3.3 引張強度の変化

表 1 に 4%酢酸を入れて 60°C で 7 か月間保存した後の試料袋の引張試験の結果を示す。どの試料袋も保存前と比較して強度が低下していた。酸化や加水分解が生じて分子間の結合が切断されるなど、樹脂の劣化が生じたためであると考えている。このため、実際に酸性食品を入れて保存する際には、中身の漏れ出しや破袋する可能性があることに注意する必要がある。

表 1 引張強度の変化

	保存前 (N/15mm)	保存後 (N/15mm)
試料袋 PP1	65	33
試料袋 PE1	62	22
試料袋 PE2	58	18
試料袋 PE3	64	28
試料袋 PE4	47	24

測定は n=2 で行った。

3.4 結晶化度の変化

表 2 に 4%酢酸を入れて 60°C で保存した試料袋 PE1 の結晶化度の経時変化を示す。入射角 0.2 度における測定は酢酸の接触面より 11 μm の深さまでの値を意味する。経時的に結晶化度が高くなっていくことから、非晶質部分が経時的に分解された可能性があると考えている。

表 2 試料袋 PE1 の PE 層における結晶化度の変化

	未処理	3 か月保存	7 か月保存
結晶化度(%)	52.9	55.9	57.1

4. 結び

フィルム構成が同じであっても変化に違いがあり、単純に構成だけで傾向を把握することはできなかった。接着剤の種類、樹脂に含まれる酸化防止剤のような添加剤の量や種類が袋ごとに異なっている可能性があり、結果に影響を与えたのではないかと考えている。また、本報告では酸性食品のモデルとして 4%酢酸を用いたが、包材の劣化には食品に含まれる油脂や香気物質などの様々な成分が関与すると考えられる。このため、さらに詳細分析をする必要があると考えている。