

## 新規バリアー性包装資材の評価

高橋勤子<sup>\*1</sup>、小早川和也<sup>\*2</sup>、林 直弘<sup>\*3</sup>、羽田野早苗<sup>\*4</sup>

## Evaluation of New Packaging Material with High Barrier Property

Isoko TAKAHASHI, Kazuya KOHAYAKAWA, Naohiro HAYASHI and Sanae HATANO

Research and Development Division, AITEC<sup>\*1</sup> Food Research Center, AITEC<sup>\*2</sup>Seto Ceramic Research Center, AITEC<sup>\*3</sup> Retired<sup>\*4</sup>

ポリ塩化ビニリデン（PVDC）に替わる各種新規バリアー性包装資材の酸素透過度を測定した。また、酸化還元色素を用いて、実包装下での酸素バリアー性を視覚的に評価できる方法を検討した。その方法を用いて高湿度下における包装資材の酸素バリアー性について評価した結果、アルミナ蒸着 PET は湿度の影響を全く受けなかった。また、熱水処理したフィルムのバリアー性について検討したところ、90、20分程度のポイル処理では、バリアー性の低下はわずかであったが、120、20分レトルト処理では、バリアー性が大きく落ちていると考えられた。

## 1. はじめに

ポリ塩化ビニリデン（PVDC）系フィルムは、酸素バリアー性の湿度依存性が小さく、コストも低く、ガスバリアー性フィルム包装資材として最も多く使用されてきたが、最近では環境問題から脱塩素化が進んでおり、使用量は減りつつある。代替品として、無機（酸化アルミナ、酸化珪素など）蒸着フィルム、ベンゼン骨格を有するポリアミドあるいはエチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）を中間層とする共押し出し三層ナイロン、ポリビニルアルコール（PVA）コートフィルム、EVOH の需要が伸びている<sup>1</sup>。

しかし、無機蒸着フィルムは無機層とプラスチックとの物性が大きく異なるためヒートシール時や製袋時に蒸着割れを起こしやすく、他の代替フィルムは分子骨格中に親水基（アミド基、水酸基）を有するためバリアー性は湿度に大きく依存する、等の特徴がある。そのため、実際に包装した時、PVDC コート（K - コート）フィルムと同程度の性能を得られないことがあり、内容品の酸化（変色、脂質の酸化、香りの劣化）などが問題となっている。

そこで、これら包装資材のフラットな状態（製造直後の良好な状態）及び、実包装下（製袋、流通などで損傷を受けている状態）での酸素バリアー性を比較検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 各種包装資材の酸素透過度

単体のバリアー性フィルム及びラミネートフィルムの酸素透過度を JIS K - 7126B 法に準拠して、相対湿度

表 1 使用したラミネートフィルム

バリアー性のない包装資材	Ny / PE (対照)
バリアー性の包装資材	
塩化ビニリデン系	K-Ny / LLDPE K-OP(20) / EVA・PE(55)
非塩化ビニリデン系	Ny-EVOH-Ny(15)/LLDPE(60) ONy(15)/EVOH(12)/LLDPE(60) EVOH(15) / PE(60) 蒸着 PET(12)/ ONy(15) / CPP(60)
ONy	: 2 軸延伸ナイロン
PE	: ポリエチレン
LLDPE	: 直鎖状低密度ポリエチレン
EVA・PE	: ポリエチレン・酢酸ビニル共重合体
OP	: 2 軸延伸ポリプロピレン
CPP	: 未延伸ポリプロピレン
PET	: ポリエチレンテレフタレート
( )内は厚さ	単位 : $\mu\text{m}$

0% 及び 100%の条件で測定した。装置は Modern Controls 社製 OXTRAN-100A-S 型を用いた。単体のバリアー性フィルムは、EVOH（厚さ 12  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ ）、アルミナ蒸着 PET（12  $\mu\text{m}$ ）、PVA コート OPP（20  $\mu\text{m}$ ）及び K - コート OPP（20  $\mu\text{m}$ ）、K - コート ONy（15  $\mu\text{m}$ ）、K - コート PET（12  $\mu\text{m}$ ）を用いた。また、ラミネートフィルムは表 1 に示した 7 種類を用いた。

## 2.2 実包装下でのバリアー性の評価方法について

フラットなフィルムの酸素透過度は上記のように測定できるが、製袋等の加工後にどの程度のガスバリアー性があるかの測定は困難である。そこで、製袋した袋自体

\*1 基盤技術部 \*2 食品工業技術センター 応用技術室 \*3 瀬戸窯業技術センター 開発技術室

\*4 前食品工業技術センター 応用技術室

がどのくらいのガスバリアー性を持っているか、また、流通段階で問題の起きた袋のどこに、ピンホールやクラックが生じているか、簡単に検出する方法を検討した。検出方法として、酸素の存在で色調が変化する色素を利用することにした。このような色素として、メチレンブルーを選択した。メチレンブルーは、通常酸化された状態で、青色であるが、適当な還元物質により還元されると無色～薄い黄色のロイコメチレンブルーとなる。そして酸素によって簡単に酸化されて青色に戻る性質を持っている(図1)。

この性質を利用すると、袋内のロイコメチレンブルーは酸素の透過によって青色に変色し、包装フィルムの酸素透過量を推定することができる<sup>2) 3)</sup>。

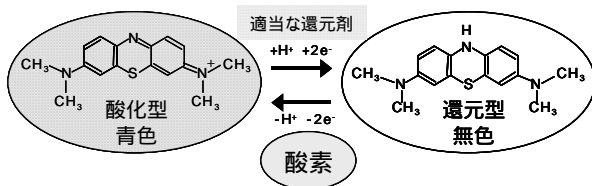


図1 メチレンブルーの色調変化

### 2.2.1 各種包装資材の酸素透過

表1に示した7種類の包装資材を使用して、以下のような実験を行った。

0.04%メチレンブルー溶液に還元剤として1%となるようにグルコースを加え、1N水酸化ナトリウム溶液でpHを約10とする。この混合溶液を脱気した後、各包装資材を用いて7cm×7cmサイズに作成した袋に20ml入れ、気泡が入らないようにシールした。それを沸騰水中に入れて煮沸することにより還元し、青色が無色になったら取り出し、放冷後、室温に保存して色変化を観察した。

### 2.2.2 溶液の吸光度測定

保存した包装体中の溶液の青さを数値化することにより、袋自体の酸素透過量を推定できると考えられる。酸化型のメチレンブルーは、660nm付近に吸収極大を持つ。そこで、室温で保存した包装体中の溶液を約5ml試験管に移し、660nmにおける吸光度を測定した。

### 2.2.3 酸素透過の湿度依存性

ナイロン等の包装資材は、湿度によって酸素バリアー性が大きく変化することが知られている。そこで、湿度によってどの程度酸素バリアー性が変化するかを調べた。

包装資材は表1の7種類を用いた。上記の方法で混合溶液入り包装体を各包装資材で作成し、25℃、相対湿度90%の恒温恒湿器内で保存し、色変化を観察し、室温で保存したものと比較した。

### 2.2.4 酸素透過の熱水処理による影響

多くの包装食品は、袋詰めされた後、ボイル殺菌やレトルト殺菌等の熱水処理を受ける。そこで、熱水処理によってバリアー性に変化があるかどうか調べた。方法は、各包装資材で作成した袋に水を入れ、90℃、20分のボイル処理、または120℃、20分のレトルト処理を行った後、中の水を捨て、以降、上記の方法と同様に行った。ボイル処理には表1の7種を、レトルト処理には蒸着PET/ONy/ CPPを用いた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 各種包装資材の酸素透過度

図2に測定した単体のバリアー性フィルムの酸素透過度を示す。

EVOHとアルミナ蒸着PETは、湿度にかかわらず高いバリアー性を持っていた(0.4~3.1cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・24h・atm)。PVAコートOPPは相対湿度0%の状態では非常に高い酸素バリアー性(0.5cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・24h・atm)を持っていたが、100%の状態ではバリアー性が著しく落ちる(28.5cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・24h・atm)ことがわかった。ガス透過は、フィルム表面でのガスの溶解と、フィルム内部でのガスの拡散の総和として現れる。また、フィルムのガスバリアー性は、フィルムを構成する高分子の結晶性と

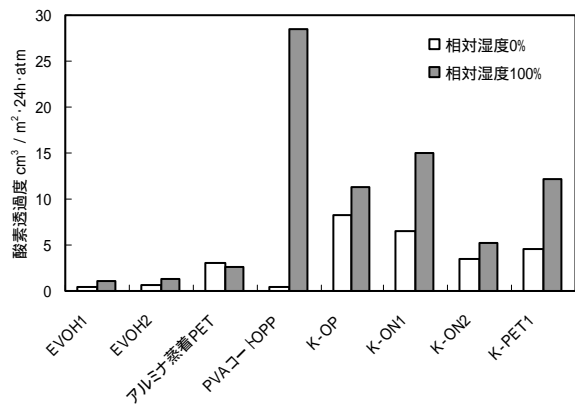


図2 単体バリアー性フィルムの酸素透過度

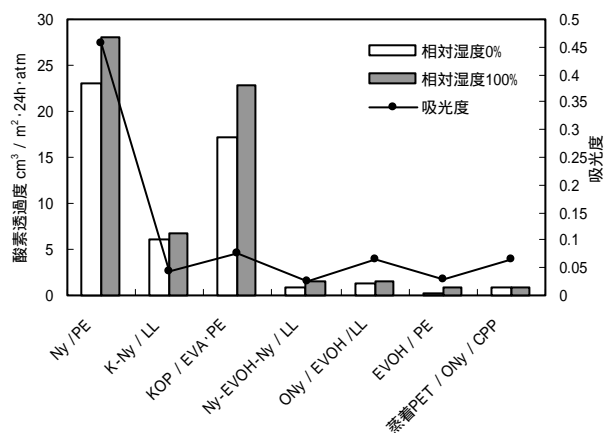


図3 ラミネートフィルムの酸素透過度と溶液の吸光度

分子の配向性で決まると言われている。PVA はアルコールの水酸基を多く持っており、水分により結晶性が乱されるとともに、微量の水分により酸素の溶解、拡散が促進されたため、高湿度の状態では酸素バリア性が落ちたと考えられる。K - コートフィルムの酸素透過度は、多少の湿度依存性が見られた。図3に測定したラミネートフィルムの酸素透過度を示す。

非塩化ビニリデン系のバリアー性包装資材のラミネートフィルムは、非常に高い酸素バリアー性( 相対湿度 0% の時、 $0.3 \sim 1.2 \text{ cm}^3 / \text{ m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{ atm}$ 、100%の時、 $0.8 \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{ m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{ atm}$  ) を持っていた。

### 3.2 実包装下での酸素バリアー性の評価

#### 3.2.1 各種包装資材の酸素透過

図4に室温に保存した混合溶液入り包装体の一週間後の様子を示す。酸素バリアー性のないNy / PE ( 相対湿度 0% の時、酸素透過度  $23 \text{ cm}^3 / \text{ m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{ atm}$  ) と比較して、どれも青色が薄かった。塩化ビニリデン系の2種( 同  $6.1 \sim 17.2 \text{ cm}^3 / \text{ m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{ atm}$  ) は、非塩化ビ



図4 室温に一週間保存した包装体

ニリデン系のものより濃い青色になり、酸素透過度の測定結果と一致した。

蒸着 PET / ONy / CPP では、全体としてはガスバリアー性が高いが、強く折り曲げられた部位やヒートシールした箇所が青く染まり、さらにロールの巻き取り方向に無数の線が青く染まって見えるものもあった。このこと

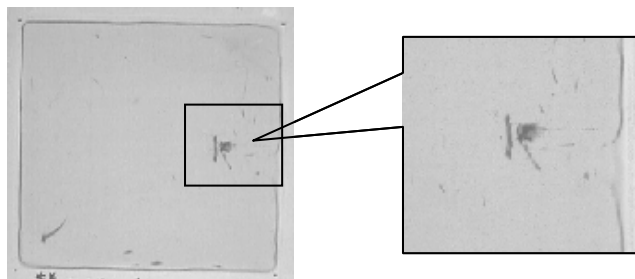


図5 蒸着PETの蒸着割れ

から蒸着割れやシール部のエッジ切れの検出、あるいは巻き工程やロールの管理中に生じる蒸着の不均一な部位の検出ができると考えられる( 図5 )。

#### 3.2.2 溶液の吸光度

室温で保存した包装体中の溶液の660nmにおける吸光度を測定した。その結果、図3の折れ線グラフのようになった。酸素透過度と連動はしているものの、2種のK - コートフィルムは、袋の外から見たほど、溶液は青くなっておらず、非塩化ビニリデン系フィルムの袋中の溶液と吸光度はほぼ同じであった。これは、還元型メチレンブルーが包装資材に吸着されやすく、吸着されたまま透過してきた酸素により酸化されてしまうためと考えられる。酸素透過度と吸光度を数値的に関連づけるには、吸着されない色素を用いる等の改善が必要であると考えられる。

#### 3.2.3 酸素透過の湿度依存性

混合溶液入り包装体を、25℃、相対湿度90%の恒温恒湿器内で保存した。その結果、対照のNy / PEは1日後には還元する前の色調まで戻った。一週間後には、蒸着

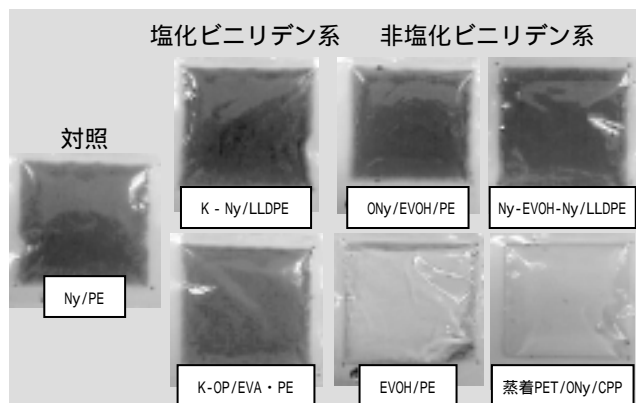


図6 25℃、相対湿度90%の恒温恒湿器内で一週間保存した包装体

PET / ONy / CPP と EVOH / PE の2種類以外は全て還元前の青色にまで戻った( 図6 )。室温で保存したもの( 図4 )と比較すると、恒温恒湿器内で保存したものは、上記2種類以外はどれも青色が濃く、湿度の影響を大きく受けていることがわかる。フラットな状態で、ONy / EVOH / LLDPE 及び Ny-EVOH-Ny / LLDPE の相対湿度 100% の時の酸素透過度は、K-Ny / LLDPE の相対湿度 0% の時の酸素透過度よりも小さかったが、実包装下の試験では、恒温恒湿器に保存した EVOH 系の2種類の方が室温で保存した K-Ny / LLDPE の包装体よりも青くなっていた。

EVOH を使った3種の包装資材は、フラットな状態での相対湿度 100% の条件での酸素透過度はほとんど差がなかったが( $0.8 \sim 1.5 \text{ cm}^3 / \text{ m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{ atm}$ )、実包装下で

の試験では大きな差があった。これら3種の包装資材のガスバリアー層である EVOH の厚さを比較すると、EVOH/PE では15 $\mu\text{m}$ 、ONy/EVOH/LLDPE では12 $\mu\text{m}$ 、Ny-EVOH-Ny/LLDPE では数 $\mu\text{m}$ であると考えられ、青くならなかった EVOH/PE の EVOH 層が最も厚い。しかし、厚さの差によって酸素の透過量に差が出るのならば、フラットな状態での酸素透過度にも差が出るはずである。メチレンブルーを還元する際の加熱によってナイロン層がダメージを受けたため、このような差が出たのかもしれない。

蒸着 PET/ONy/ CPP は湿度の影響をほとんど受けないが、シールした部分のフィルムが、少し青く染まっていた。全体としてはガスバリアー性が高いが、蒸着割れにより酸素バリアー性が低くなっている部位ができ、内容物の部分的な酸化による変色の原因になると考えられる。

### 3.2.4 熱水処理を受けた包装資材の酸素透過

熱水処理を受けた包装資材の酸素バリアー性を調べた結果、90、20分のボイル処理では、Ny/PE と K-Ny/LLDPE で少しバリアー性の低下が見られたが、他の包装資材はバリアー性にほとんど影響を受けなかった(図7)。



図7 90、20分ボイル処理を受けた後室温で一週間保存した包装体

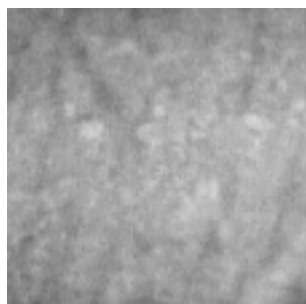


図8 レトルト処理されたフィルムの一部拡大図(斑点模様で色の薄い部分と濃い部分が見られる。)

一方、レトルト処理を受けた蒸着 PET/ONy/ CPP は、1日後にはレトルト処理を受けないものより青くなり、詳細に見ると、フィルムに斑点模様がついたように、青色の濃いところと薄いところが見られた(図8)。

3か月後には、レトルト処理をしたものはかなり青くなったが、還元前の青色に比べれば薄かった。レトルト処理によってバリアー性が大きく落ちたと考えられる(図9)。

## 4. 結び

バリアー性包装資材の酸素バリアー性を測定した結果、K-コートフィルムに替わる新規バリアー性フィルムはいずれもフラットな状態では高い酸素バリアー性を持っていた。また、実包装下での酸素バリアー性を評価できる方法を検討した。フラットな状態で測定した酸素透過度とほぼ相関していたが、JISの測定法では検出できない蒸着割れやシール不良などを検出できると考えられた。また、高湿度下における包装資材のバリアー性、及び、熱水処理を受けた包装資材のバリアー性について評価した。

このような酸素バリアー性の評価法を用いることにより、商品や製造工程に適した包装資材を選択する場合や、包装資材が原因で問題が起きた場合の問題点の解明などに役立つと考えられる。

## 文献

- 1) 葛良忠彦：包装技術，40(5)，6(2002)
- 2) 特開平 10 - 307131
- 3) 特開昭 57 - 46493

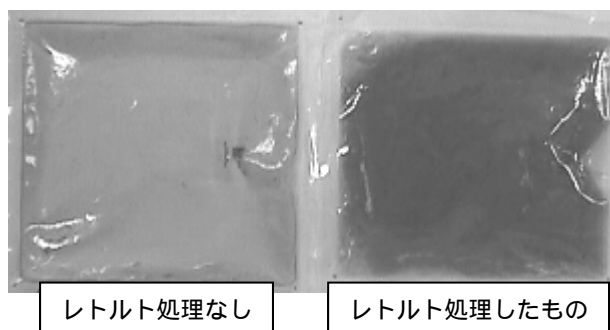


図9 蒸着PET/ONy/ CPPのレトルト処理による酸素バリアー性の低下