

「キューリーポイントヘッドスペースサンブラによる

食品包装用フィルムの分析と臭気測定」

日立ポードン（株）

開発センタ 渡辺敬嘉

1. はじめに

プラスチックはその優れた性質からさまざまな分野で利用されるようになり、我々の日用生活用品においても必要不可欠なものとなっている。その中で食品包装の分野においてもプラスチック製品の普及は著しく、従来の紙袋などからプラスチックフィルムへと包装形態も大きな変化を見せている。食品包装の用途にプラスチックフィルムが使用され始めたのは、アメリカが経済の高度成長を遂げた 1950～60 年頃で、セルフサービス方式（スーパーマーケット）の販売が定着するのと並行して、生群食品の包装材料として使用されるようになった。現在日本は先進国の中でも、食品包装用フィルムの人口一人当たりの使用量が非常に多い国となっている。

一般に食品包装用フィルムは、PE、PP、PVC、PVD などのポリマーでつくられており、ポリマーの種類や添加剤の配合技術によってさまざまな機能をもたせ、被包装物の種類や用途によって使い分けられている。近年は、食生活の多様化、生活感覚の変化によってフィルムへの新たな機能付加や臭気の低減などが求められている。

食品包装用フィルムの分析には、FT-IR、DSC、XRF、GC、LC などの分析機器を用いて、図 1 に示した手順で行っている。一般的な溶媒抽出法は、機器分析までの前処理に多くの時間と熟練を要する部分があり、また微量な添加剤成分等の定性定量においては、信頼性に問題を残す場合も多い。臭気の測定については、各種の測定装置が市販されているが、人間の官能評価との比較において十分な結果を得ることは非常に困難である。ここでは、ヘッドスペースガスクロマトグラフィー（HS GC）を用いた、食品包装フィルムの分析と臭気評価について述べる。

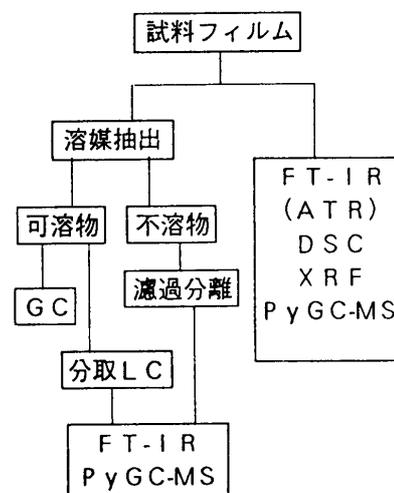


図 1 食品包装フィルムの分析

2. ヘッドスペースサンプリングについて

2.1 スタティク法とダイナミック法の比較

ヘッドスペースサンプリングには、スタティク法とダイナミック法があり図2にそれぞれの原理を示した。¹⁾

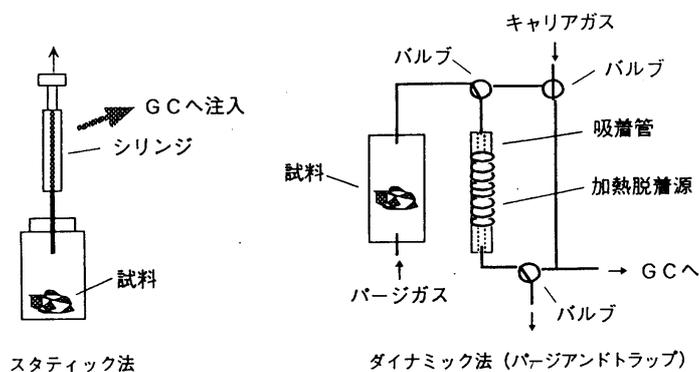


図2 ヘッドスペースサンプリングの原理

スタティク法ヘッドスペースサンプリングは、ある温度下で熱抽出を行った後にヘッドスペースの一部をGCへ導入する。試料量に対してGCへ導入される抽出成分量が少ないため、試料中の微量成分の検出はむずかしい。

これに対してダイナミック法ヘッドスペース

サンプリングは、パーゼガスを流しながら熱抽出を行い低温に保持された吸着管にトラップする。熱抽出された成分は、吸着管で濃縮されるため微量成分であっても容易に分析が可能である。

その一例として、アジピン酸系可塑剤を80℃で5分間の熱抽出を行い、ダイナミック法及びスタティク法ヘッドスペースサンプリングにより得られたクロマトグラム

を図3に示した。両者の検出量の仕較を行った結果、ダイナミック法はスタティク法に

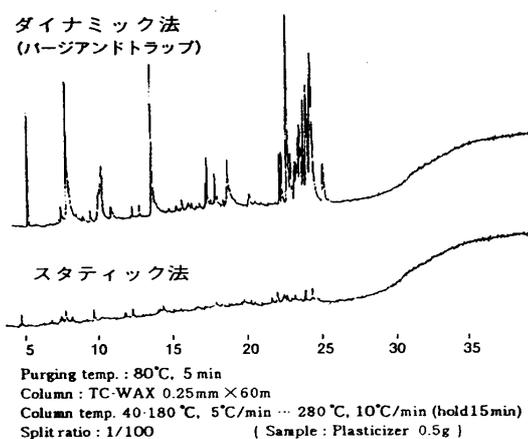
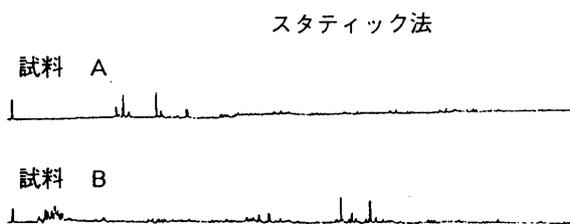


図3 ダイナミック法とスタティク法の比較

対し約 200 倍の濃度となり、微量成分の検出が容易であった。

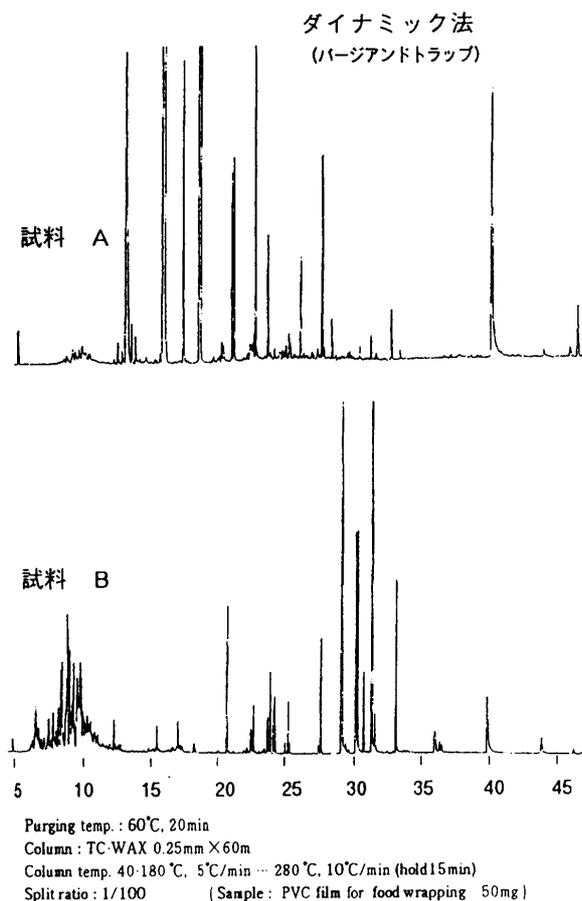
同様にして臭気という点からスタティック法とダイナミック法の比較を行った。臭気質の異なる 2 種類の PVC 系食品包装用フィルムのクロマトグラムである。

スタティック法ではパラフィンなどがわずかに検出された程度で、官能臭気の差を反映するようなクロマトグラムが得られなかった。これは試料量や抽出時間を変えた場合も同じであった。



これに対してダイナミック法では、クロマトグラムに大きな違いが見られ、検出ピークのマスペクトルから臭気成分を容易に特定することが可能であった。

ここで注意しなければならないのは、検出された臭気成分ピークの強度がそのまま臭気の強さに関係するとは限らないということである。これは臭気成分によって嗅覚閾濃度²⁾³⁾が異なるためである。臭気の評価法に関する詳細は後述する。



これらのことから、試料中の微量成分や臭気成分等の分析は、スタティック法よりもダイナミック

図4 PVC系食品包装用フィルム

法のヘッドスペースサンブラが適しているといえる。

2.2 キュリーポイントヘッドスペースサンブラ⁴⁾

ダイナミック方式のヘッドスペースサンブラは、いろいろなタイプのものが製品化されているが、次の点からキュリーポイント加熱方式のヘッドスペースサンブラ、日本分析工業製 JHS - 100 型を採用した。図 5 に装置の構造を示す。

試料管の内容積が 10ml と大きく、固体から液体まで幅広く対応できる。
キュリーポイント加熱によりトラップした成分の脱着が温度再現性良く短時間に行えるため、再現性の良いクロマトグラムが得られる。
装置全体がオープン構造であるため、コンタミによるノイズの発生が少ない。
試料管と吸着管の交換、GC からの装置の脱着が簡単である。
熱分解装置としても使用が可能である。

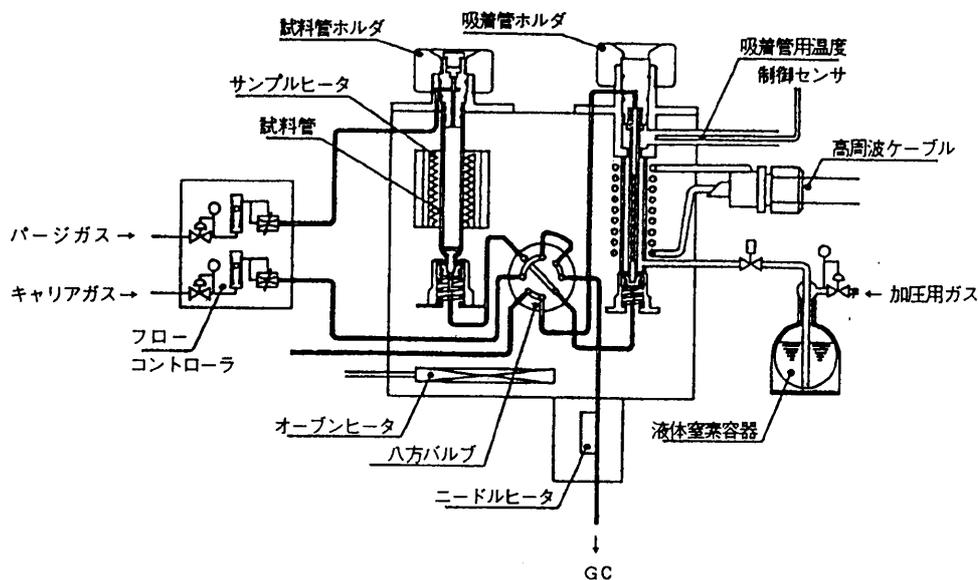


図 5 JHS-100 型ヘッドスペースサンブラ

3. 食品包装用フィルムの分析

3.1 分析装置及び条件

分析は前述した日本分析工業製 JHS - 100A 型キューリーポイントヘッドスペースサンブラを島津製作所製 QP - 5000 型 GC - MS に接続して行った。図 6 に各装置の配置状態を示す。

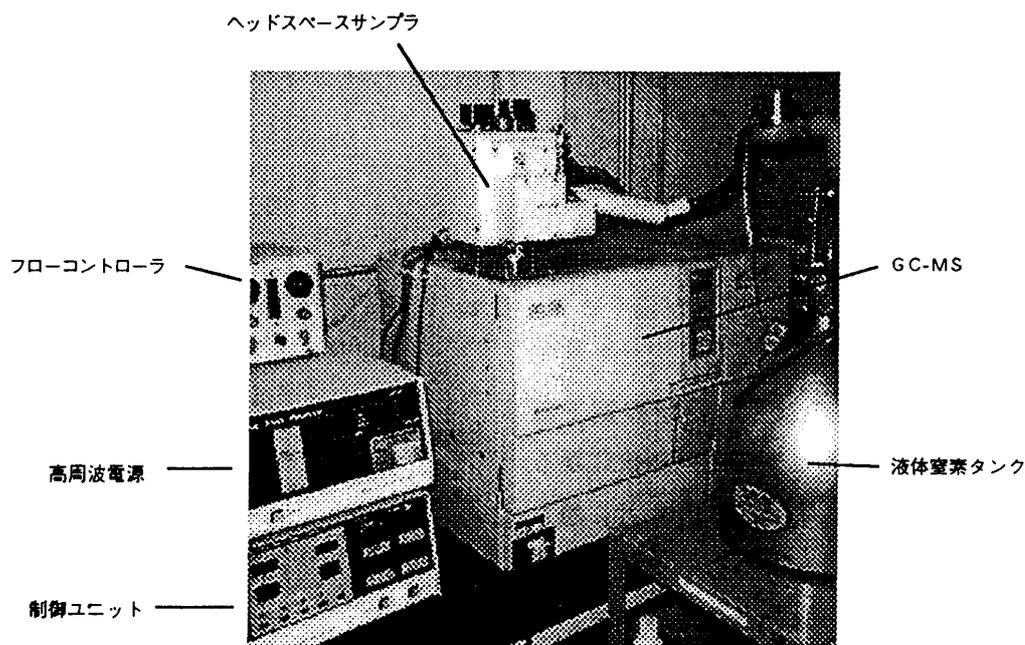


図 6 分析装置の配置状態

主な分析条件を表 1 に示す。

表 1 分析条件の例

分離カラム	TC-WAX 0.25mm × 60m
カラムオープン温度	40 - 180, 5 /min--- - ...280 . 10 /min (hold 10min)
注入口温度	250
インターフェイス温度	250
スプリット比	1 / 100
試料管温度	80
熱抽出時間	20min
吸着管温度	-40
ニードル温度	280

3.2 試料形状と再現性

試料は図7に示した内容量 10ml の試料管に入れた状態でヘッドスペースサンブラ内にセットし熱抽出を行う。

熱抽出温度は常温から 350 の範囲で設定が可能であるが、80 以下の設定時にはオープン温度の影響により試料管の温度が安定しないことがある。この場合には装置配管内に抽出成分の吸着が生じないように注意し、オープン温度を下げることで対応した。

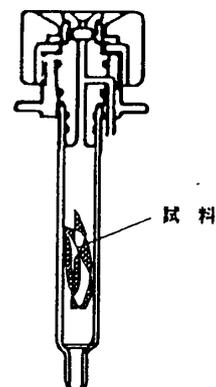


図7 試料管 (10 ml)

測定試料がフィルム状であるため、試料管内での形状により表面積が一定にならず再現性が悪くなると考え、試料管内での試料フィルムの形状検討を行った。

図8に示したものは試料形状の例である。ロール状のものは表面積が一定になるように試料フィルムをガラス管などに巻き付けた。ボール状はピンセットを使い試料管内で丸め、短冊状はハサミやカッターナイフで切った。

表2はそれぞれの試料フィルム形状で測定を行い、特定ピークの面積を算出したものである。ロール状、ボール状、短冊状の順で変動係数が小さい結果となった。

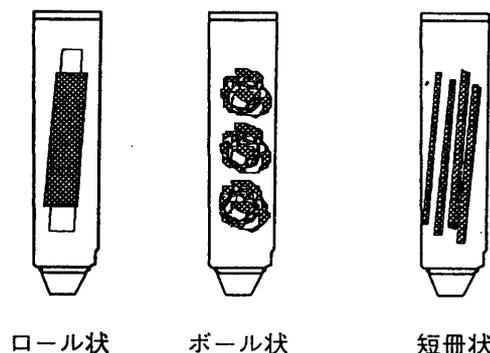


図8 試料管内の試料フィルム形状

表2 試料フィルム形状による再現性

n	ロール状	ボール状	短冊状
1	321, 456	344, 335	298, 752
2	336, 987	339, 147	312, 514
3	315, 789	319, 950	382, 859
4	341, 591	321, 227	331, 241
5	324, 842	310, 850	363, 298
変動係数%	3.3	4.3	10.4

3.3 分析例

1) PE系家庭用ラップフィルム

図9にブランドの異なるPE系家庭用ラップフィルムA、Bのクロマトを示した。製品Bからは抗酸化剤であるBHTのピークが検出された。

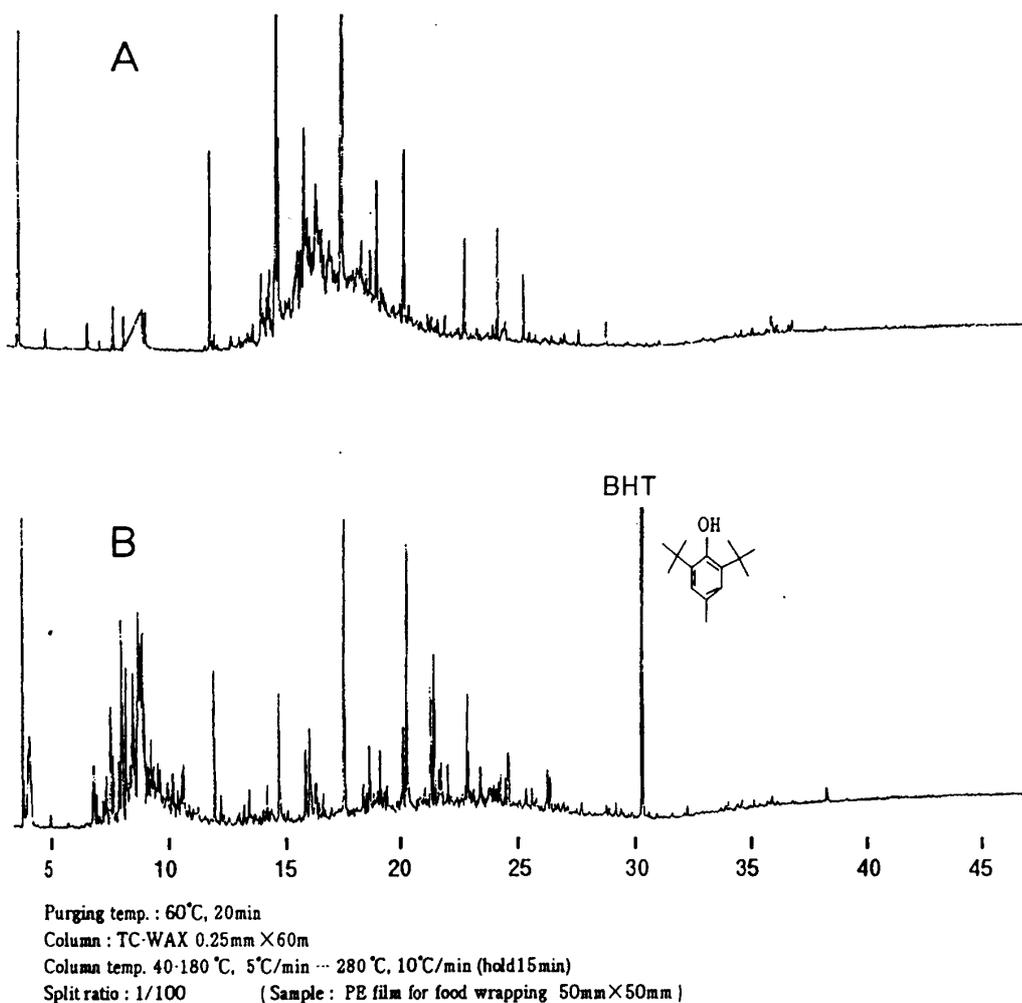


図9 PE系家庭用ラップフィルム

また検出されたピークのほとんどはパラフィン類であるが、使用しているPE樹脂のメーカーやグレードによってクロマトグラムに相違が見られるため、容易に試料の異同識別が可能であると考えられる。

2) PVDC系食品包装用フィルム

図10にPVDC系食品包装用フィルムA、B、Cのクロマトグラムを示す。

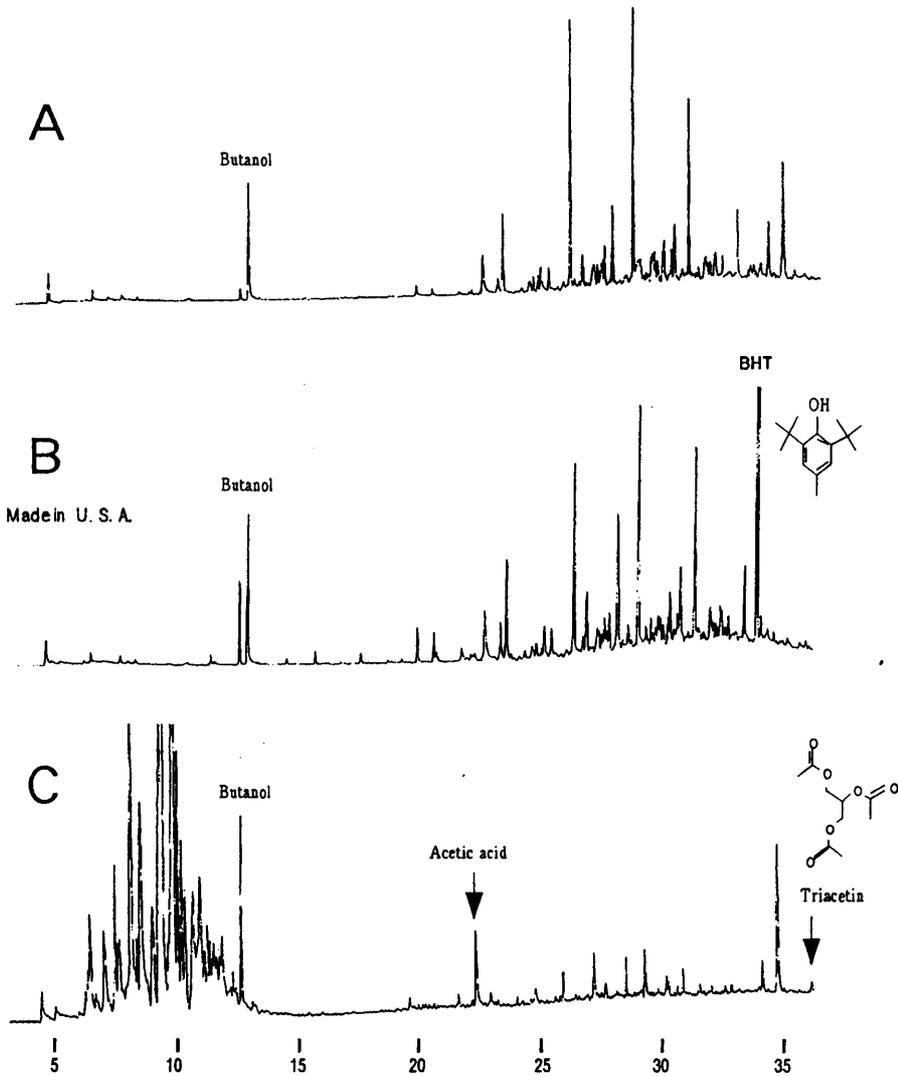


図10 PVDC系食品包装用フィルム

AとBは同じようなクロマトグラムであるが、アメリカ国内で入手したBからはBHTのピークが確認できる。それぞれのクロマトグラムにあるブタノールのピークはATB C、またCのトリアセチンのピークはアセチル化モノグリセライドに由来するものである。このように溶媒抽出を行わなくても使用されている可塑剤の定性が可能であった。

3) PVC系食品包装用フィルム

図 11 に PVC 系食品包装用ストレッチフィルムのクロマトグラムを示す。

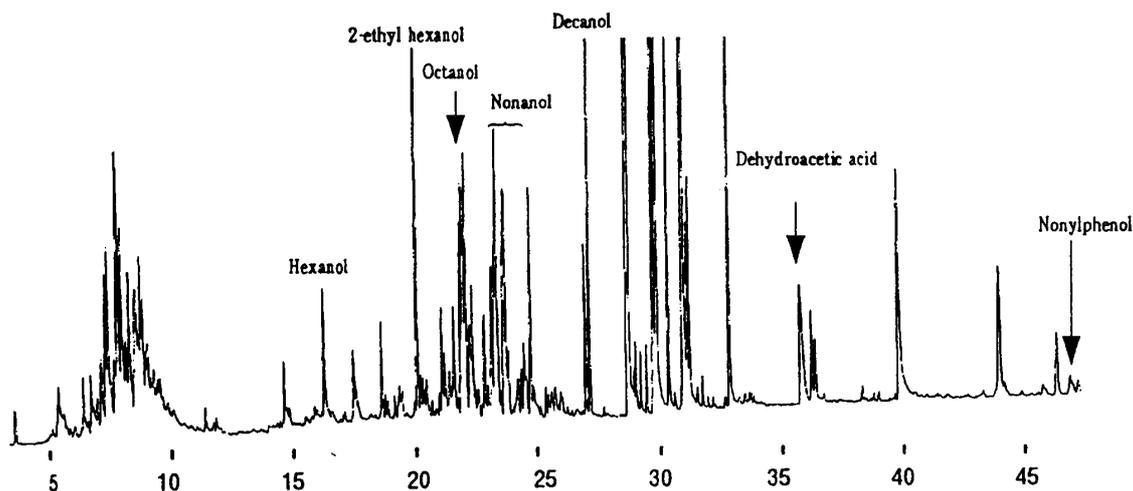


図 11 PVC系食品包装用フィルム

C6, 8, 10 のアルコールのピークは、ジノルマルアルキルアジペート (610A)、ノナノールは異性体があることからジイソノニルアジペート (DINA) に由来するもので、使用されている可塑剤の定性が可能であった。着色防止剤のデヒドロ酢酸 (DHA)、安定剤のトリスノニルフェニルフォスファイト (TNPP) に由来するノニルフェノールが検出された。

クロマトグラム中の他のピークも添加剤成分またはそれに由来するものであり、界面活性剤や滑剤などの定性も可能と思われる。

4) ポリオレフィン系食品包装用フィルム

ポリオレフィン系フィルムの中には、機能向上を図るために多層化されたものが多い。このような多層フィルムの場合、DSC による融点測定や RI 測定 (透化法と ATR 法) を行い各層の材料組成を推定する。内層部分についてはマイクロトームで断面カットの後に各層の顕微 IR 測定を行うが、一般に食品包装用フィルムの厚みは 15 μm 以下と薄いため作業は容易ではない。また内層部分が共重合体のものは IR スペクトルだけでは定性が

困難な場合があり、熱分解 GC による組成分析⁵⁾が必要となる。

JHS - 100 型のヘッドスペースサンブラは、吸着成分の脱着をキューリーポイント加熱によって行うため、試料フィルムを熱分解温度のパイロホイルで包み込んだ後、空の吸着管にセットすることにより熱分解炉として利用が可能⁶⁾である。このようにして熱分解分析を行ったのが図 12 のパイログラムである。

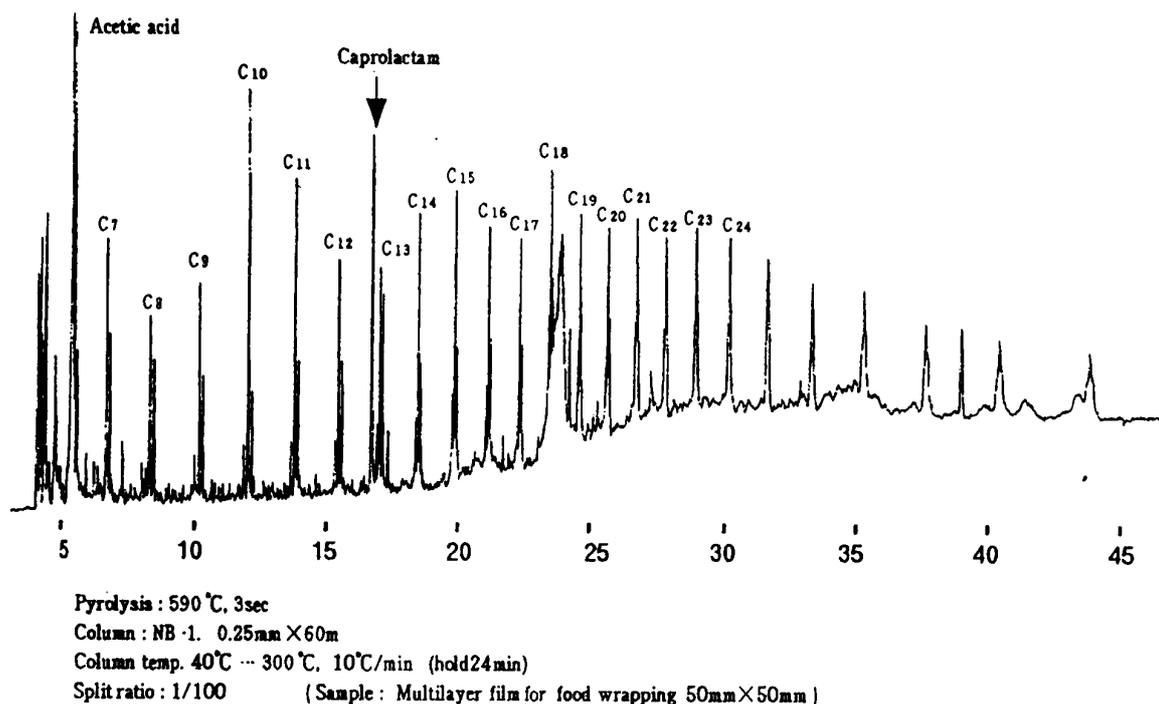


図 12 ポリオレフィン系食品包装用フィルムのパイログラム

この試料フィルムは、透化法と ATR 法による IR 測定から EVA / ナイロン / EVA と推定された。DSC 測定では 90 に EVA によるものと、150 にナイロンの共重合体と考えられるピークが現れた。パイログラムにカプロラクタムのピークがあることから、内層はナイロン 6 の共重合体と判明した。熱分解条件を検討することによって、さらにナイロン 6 共重合体に関する情報が得られると思われる。

4. 臭気測定

4.1 臭気の特徴

臭気の対策を行うには、何らかの方法で臭気の測定を行い数値化する必要がある。一般に臭気は多数の有臭成分の混合体であり、人間の嗅覚上の感覚量であるため数値化は非常に困難である。

臭気と嗅覚には次に示すような特徴が上げられている⁷⁾。

一般に臭気は有臭成分の混合体であり、各成分の閾値濃度は非常に低く ppb オーダーのものも少なくない。

官能上は - つの臭気に感じるものでも、その臭気を構成している成分は非常に多数である。

それぞれの臭気成分間には、相乗効果や相殺効果がある。

臭気成分濃度と人間の嗅覚の感覚量との関係は、臭気成分の濃度を S 、嗅覚での感覚量を R 、定数を K とした場合、 $R = K \cdot \log S$ で示されるウェーバーフェヒナーの法則に従う。この法則を臭気対策にあてはめると、臭気成分量を 50% 減少させても嗅覚の感覚量では 10% 程しか改善されていないと感ずることになる。

4.2 臭気の数値化⁸⁾

臭気の測定方法には、臭気成分の濃度で表示する成分濃度表示法と、嗅覚を用いて臭気を数値化する臭気官能試験法とに分けられる。

4.2.1 成分濃度表示法

成分濃度表示法⁹⁾は、測定機器を用いて臭気の原因となる有臭成分の濃度を数値化する方法である。臭気成分の濃度表示そのままでは取り扱いにくいと、臭気指数¹⁰⁾に置き換えて評価した。臭気指数とは、ウェーバーフェヒナーの法則に基づき臭気濃度を人間の感覚量に近づけるもので、臭気指数を N 、臭気濃度を S とすると $N = 10 \times \log S$ で示される。表 3 に臭気濃度と臭気指数との関係を示した。

表 3 臭気濃度と臭気指数の関係

臭気濃度	0	100	1000	10000	10万	100万
臭気指数	0	20	30	40	50	60

臭気成分の数値化には、前述した GC - MS とヘッドスペースサンブラを用いているが、検討を開始した当初は、ニオイセンサや GC と嗅覚の組み合わせで臭気濃度測定を行った。

図 13 はニオイセンサとその判定原理を示したものである。この方法は簡単に臭気濃度をカウンタで読み取ることができるが、臭気質や強さに関する情報を得ることができない。また、センサの感度と嗅覚での感覚量とが合わない場合があり、検出感度もそれほど高くはない。

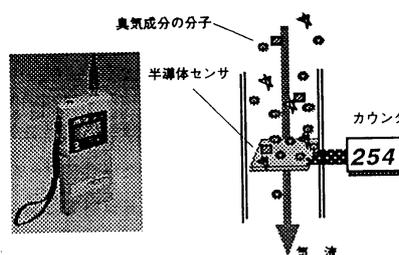


図 13 ニオイセンサと測定原理

ニオイセンサでの問題点を改善するために、図 14 に示した GC と嗅覚の組み合わせた方法（GC オルフアクトメーター）を検討した。これは GC で試料のヘッドスペース成分をクロマトグラム上のピークで表し、各ピークの臭気質や強さに関する情報を人間の嗅覚によって得られるようにしたものである。この方法によって、検出された成

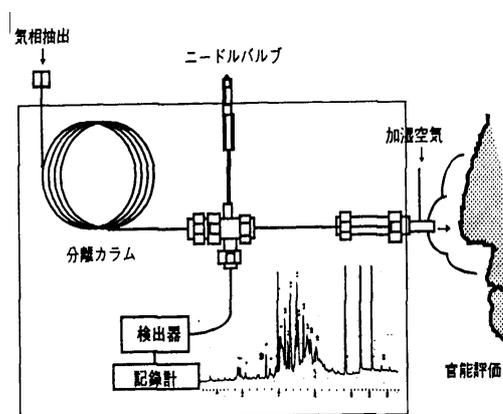


図 14 GC と嗅覚による臭気濃度測定

分が無臭または有臭かどうか、また有臭の場合はその臭気質と強さについての評価が可能であった。検出されるピーク数が多いため評価に非常に時間がかかることや、連続での測定となるため嗅覚の疲労により検出感度を安定させるのが困難であるなどの問題点も多いが、GCの簡単な改造で臭気に関する直接的な情報が得られる利点は大きい。

4.2.2 臭気官能試験法¹¹⁾

この方法は人間の嗅覚を用いて臭気の評価を行い数値化するもので、臭気強度評価法、快・不快度表示法、臭気濃度表示法、臭気頻度表示法などがある。この中で食品包装用フィルム臭気評価に適していると考えた、臭気強度評価法と快・不快度表示法の測定法及びその特徴について次に示した。

1) 臭気強度評価法

臭気の強さに着目して数値化するもので、4段階、5段階ないしは6段階等の臭気強度尺度がある。判定方法は試料の臭気の強さを嗅覚で判断し、表4に示したような臭気強度尺度を用いて数値化する。他の評価法に比べ非常に短時間で測定できることや、低濃度の臭気測定に適しているなどの特徴がある。

表4 6段階臭気強度表示法

0	転臭
1	やっと朗知できる臭い(接和間借濃度)
2	何の臭気であるかがわかる弱い臭いく認知閾値)
3	楽に関知できる臭い
4	— 強い臭い
5	— 強烈な臭い

2) 快・不快度表示法

臭気の快・不快度に着目して数値化する評価方法で、5段階、7段階、9段階で表された快・不快度尺度がある。測定方法は臭気強度と同じであるが、この場合は臭気の強度で

はなく快・不快の程度で判断し、表5に示したような快・不快度尺度を用いて数値化する。この評価方法は、試料フィルムからの臭気が官能に与える影響を直接的に数値化できるが、快・不快は個人差が大きいため少人数の試験では信頼性が低い。また試料を嗅いでいる時間の長さによって快・不快度が大きく変化する場合がありますので注意が必要である。

この測定を行った時に、どのような臭気質で快・不快なのかを調査しておくことと臭気の対策方法を考える際に非常に参考になる。

表5 9段階快・不快度表示法

- 4	極端に不快
- 3	非常に不快
- 2	不快
- 1	やや不快
0	快でも不快でもない
+ 1	やや快
+ 2	快
+ 3	非常に快
+ 4	極端に快

4.2.3 嗅覚の評価方法

臭気官能試験法は人間の嗅覚を用いて行うため、試験者の嗅覚が正常であることが必要であり、その評価にはT&Tオルファクトメーター¹²⁾を用いると便利である。T&Tオルファクトメーターは表6に示す嗅覚検査用の5つの試薬で、それぞれに基準となる臭いをもっている。

表6 T&Tオルファクトメーターの基準臭

-フェニルエチルアルコール	C ₈ H ₁₀ O	花の匂い
メチルシクロヘンテノロン	C ₆ H ₈ O ₂	焦げ臭
イソ青草酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	腐敗臭
-ウンデカラクトン	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	果実の匂い
スカトール	C ₉ H ₉ N	薫臭

T&T オルファクトメーターによる試験方法は、におい紙と呼ばれる短冊状で1~5までの番号を記入した試験紙を用意し、そのうちの任意の2枚にだけを表6の基準臭液に浸す。次にこの5枚1組のにおい紙を被験者に渡し、においのあると思われる2枚の番号を回答してもらおう。この操作を5つの基準臭についてそれぞれ行い、すべてについて正解した人を合格とする。

4.3 臭気の比較評価

これまでに述べた臭気強度評価法と快・不快度表示法は、1つの試料についての評価方法である。臭気対策を行っていった場合、従来品と対策品の試料数点を同時に直接比較する必要がある。このような臭気の比較評価には、統計的な手法を用いて次に示すような方漬¹³⁾が考案されている。

1) 2点嗜好法

2つの試料A、Bを比較して好ましい方を選択させる方法で、試験回数が少ないときは $p = 1/2$ の二項分布の両側検定を行い、どちらが好ましいかを求める。

2) 3点嗜好法

試料A、Bのどちらが好ましいかを知りたいとき、どちらか一方を2個(偶数試料)、他方を1個(奇数試料)の計3個を1組にして提示し、奇数試料を当てさせた後、奇数試料と偶数試料を比較してどちらが好ましいか選択させる方法で、 $P = 1/3$ の二項分布の両側検定を行い、どちらが好ましいかを求める。

5. まとめ

食品包装用フィルムの分析にダイナミック法のヘッドスペース測定を適用することにより、容易に可塑剤や添加剤に関する情報を得ることができた。また臭気は、ヘッドスペース測定による成分濃度表示法と嗅覚を用いる臭気官能試験法との組み合わせにより評価が可能であった。

参考文献

- 1) 大栗 直毅, 大西 章: 第6・7回JAIセミナー要旨集, p.71 (1989)
- 2) 永田, 竹内: 日環セ所訪, No. 17 (1990)
- 3) 西田 耕之助, 北川 雅之, 樋口 能士, 樋口 隆哉, 遠藤 淳: 臭気の研究, 臭気対策研究協会, 26巻1号, p.27 (1995)
- 4) N. Oguri, A. Onishi, T. Hanai: *J. High Resol. Chromatogr.*, 14, p.79 (1991)
- 5) 寒川 喜三朗, 大栗 直毅: 『熱分解ガスクロマトグラフィー入門』技法堂出版, p.152 (1994)
- 6) 大栗 直毅, 大西 章: 第6・7回JAIセミナー要旨集, p.78 (1989)
- 7) 川崎 通昭: 『臭気判定技師研修講習会テキスト』臭気対策研究協会, p.5 (1993)
- 8) 岩崎 好陽: 『臭気官能試験法』臭気対策研究協会, p.4 (1993)
- 9) 岩崎 好陽: 『臭気官能試験法』臭気対策研究協会, p.6 (1993)
- 10) 岩崎 好陽: 『臭気官能試験法』臭気対策研究協会, p.81 (1993)
- 11) 岩崎 好陽: 『臭気官能試験法』臭気対策研究協会, p.9 (1993)
- 12) 岩崎 好陽: 『臭気官能試験法』臭気対策研究協会, p.35 (1993)
- 13) 佐藤 幸子: 『臭気判定技師研修講習会テキスト』臭気対策研究協会, p.13 (1993)