

機能付与シートに関する研究

—複合型機能性シートの開発—

河瀬 剛¹、神山真一¹、松原弘一²

打田幸泰³、玉置 健³、古川和久³、古田竹志³、秋松利典³、高井正良³

Development of Multifunctional Food Preservative Sheet

Takeshi KAWASE, Koichi KOYAMA, Hirokazu MATSUBARA

Yukiyasu UCHIDA, Ken TAMAKI, Kazuhisa FURUKAWA, Takeshi FURUTA, Toshinori AKIMATSU and Masayoshi TAKAI

食の安全への意識が高まる中、脱酸素剤等の品質保持剤は、その利用が一般的となり食品包装材料の重要な構成成分となっている。これら年々高まっている多機能化への要求に対応するため、①破損時の飛散や誤飲誤食の危険性がなく、②金属探知器が使用でき、異物混入対策が取れる、③酸化防止とカビ、細菌の抑制機能がある、等の安全で多機能型の品質保持シートを開発した。

1. はじめに

食の安全への意識が高まる中、食品の鮮度を保持するために脱酸素剤など品質保持剤の利用が一般的となり、食品用包装材料の重要な構成成分となっている。また、脱酸素剤が適用される食品が増えるに伴い、脱酸素剤の高度化や品質保持剤の多機能化への要求が高まっている。食品の鮮度を落とす原因として、空気中の酸素による酸化、食品自体の過度な乾燥または湿潤、カビや細菌等の増殖が挙げられる。一方、現在、一般に使用されている脱酸素剤は鉄粉を使用しているため、

1. 脱酸素反応時の発熱により食品自体が過乾燥となる
2. 異物混入対策として金属探知機による検査が行えない
3. 破損時には内容物の飛散、誤飲・誤食の危険性がある

といった課題がある。

これまで当センターでは、抄紙技術を用いて、脱酸素剤の主剤・助剤の種類・添加量等とその脱酸素効果の関係について研究¹⁾²⁾し、用途別(速攻型、一般型、遅効型)の脱酸素速度を制御する技術を確認し、食品向けの非金属系脱酸素シート(金属探知器に反応しないシート状の脱酸素剤)を県内製紙企業と共同で試作・開発してきた。

本研究では、カビ、細菌の抑制を目的として、上記の非金属系脱酸素シートにエタノール蒸散機能を付与した多機能型の食品用品質保持シートの開発を平成22年度から検討してきた。脱酸素剤とエタノールが同一環境内に存在すると、エタノールが酸化されアセトアルデヒドが発生することが報告³⁾されており、本研究においてもアセトアルデヒドの発生が確認されたため、除去方法を検討した。なお、得られた研究結果を平成23年秋に岐阜県と田中製紙工業(株)との共同で特許出願を行った。

2. 実験

2.1 アセトアルデヒドの除去

多機能型品質保持シートの構成材料である脱酸素剤原紙の基材に木材パルプ(NBKP)を用いた。脱酸素機能を発現させるための主剤には、エリソルビン酸(扶桑化学工業(株)製)を用い、主剤の酸素吸収機能を発現・増強させる助剤として活性炭、水酸化マグネシウム、ゼオライトを用いた。作製方法は、次のとおりとした。NBKP、活性炭、水酸化マグネシウム、ゼオライトを水中に混合し定着剤を添加してパルプ繊維に粒子を定着させ、抄紙機で製造したものを脱酸素剤原紙とした。この原紙(7cm×7cm、3g)に31%エリソルビン酸水溶液3.05gを添加し、0.6gのエタノール(ナカライテスク(株)製)を含浸させ、アセトアルデヒド除去薬剤として、4種類のポリアリルアミン(以下、PAAと略記)系薬剤(ニッソーボーメディカル(株)製、表1に示す。)を表2のとおり、それぞれ脱酸素剤原紙に添加し、食品等の内容物と直接接しないように酸素透過・エタノール蒸散フィルムで包装し、多機能型品質保持シートとした。

表1 PAA系薬剤

	化合物名	製品名
A	ポリアリルアミン塩酸塩	PAA-HCl-10L
B	ポリアリルアミン	PAA-15
C	部分メキシカルボニル化アリルアミン重合体	PAA-U5000
D	ジアリルアミン塩酸塩・二酸化硫黄共重合体	PAS-92

¹ 岐阜県産業技術センター、² 岐阜県産業企画部研究開発課、³ 田中製紙工業(株)

表2 添加条件1

No.	注入 空気量 mL	エタノール 添加量 g	添加薬剤		環境 温度 ℃
			種類	添加量 g	
①	500	0.6	A	0.03	30
②	500	0.6	B	0.03	30
③	500	0.6	C	0.03	30
④	500	0.6	D	0.03	30
⑤	500	0.6	D	0.1	30
⑥	500	0.6	D	0.2	30

ガス評価試験は、以下のとおりとした。ガスバリアフィルム内に多機能型品質保持シートと500mLの空気を密封し、酸素濃度計(飯島電子工業(株)製、パックマスター)を用いて、30℃環境下におけるフィルム内の残存酸素濃度を測定した。また、同様の環境下でガステック検知管(エタノール用 No.112L、アセトアルデヒド用 No.92、92M、92L)を用いて蒸散エタノール濃度とアセトアルデヒド濃度の測定を行った。

2. 2 アセトアルデヒド除去薬剤の内添

アセトアルデヒド除去剤として使用してきたPAA系薬剤は、パルプ繊維に粒子を定着させる薬剤としても使用される。定着剤として抄紙時に内添したPAA系薬剤が、多機能型品質保持シートとして各薬剤を調整した後に、アセトアルデヒド除去剤として機能することを期待し、PAA系薬剤を内添する手法で検討した。

NBKP、活性炭、水酸化マグネシウム、ゼオライトを水中に混合し、PAA系薬剤を定着剤として添加してパルプ繊維に粒子を定着させ、タッピスタンダード手漉き装置で抄紙、乾燥し、PAA内添脱酸素剤原紙(「PAA内添原紙」と称す)とした。

表3 内添・添加条件

No.	内添薬剤		注入 空気量 mL	添加薬剤		環境 温度 ℃
	種類	内添量 %		種類	添加量 g	
⑦	D	0.5	500	D	0.1	30
⑧	D	0.5	500	D	0.2	30
⑨	D	1.0	500	D	0.1	30
⑩	D	1.0	500	D	0.2	30
⑪	B	1.0	500	B	0.1	30
⑫	B	1.0	500	B	0.2	30

※内添量は繊維固形分比

PAA内添原紙に2.1と同様に31%エリゾルビン酸水溶液を添加、エタノールを含浸し、さらに内添したPAA系薬剤と同じ種類のものを添加し、酸素透過・エタノール蒸散フィルムで包装し、多機能型品質保持シートとした。PAA系薬剤はPAS-92とPAA-15を使用し、内添・添加条件は表3の通りとし

た。

ガス評価試験は、2.1と同様にガスバリアフィルム内に多機能型品質保持シートと500mLの空気を密封し、30℃環境下におけるフィルム内の残存酸素濃度を測定した。また、同様の環境下でガスクロマトグラフ(島津製作所(株)、GC-14B)を用いて、蒸散エタノール濃度とアセトアルデヒド濃度を測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 アセトアルデヒドの除去

まず、各種PAA系薬剤の添加量を0.03gとした多機能型品質保持シートについて、残存酸素濃度、蒸散エタノール濃度及びアセトアルデヒド濃度を測定した結果を図4～6に示す。PAA系薬剤を添加していないブランクとPAA系薬剤添加品全てを比較すると、それぞれ脱酸素到達時間とエタノール蒸散濃度に違いがないことが分かった。

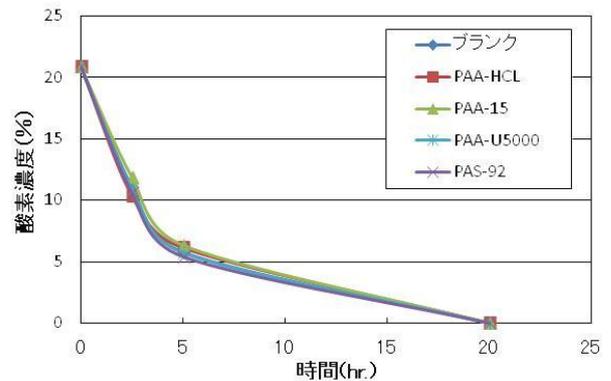


図4 残存酸素濃度(各種PAA添加)

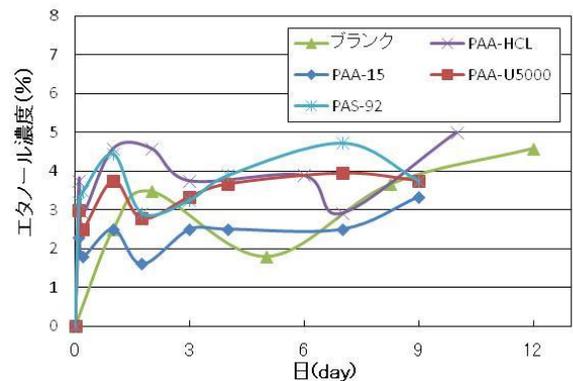


図5 蒸散エタノール濃度(各種PAA添加)

次に、アセトアルデヒド発生量は、ブランクの場合、初期段階で1000ppmを超えるが、時間の経過と共にアセトアルデヒド自体の崩壊による濃度減少が見られた。15日後でもフィルム内には400ppmのアセトアルデヒドガスが残留した。しかし、各種PAA系薬剤を添加したものは初期段階でのアセトアルデヒド濃度はブランクの半分に抑えられ、7～9日後には検出されなくなった。これはエタノールガスが酸化剤に接触

することにより生成するアセトアルデヒドガスをPAA系薬剤が即座に固定するため、このような結果となったと判断できる。

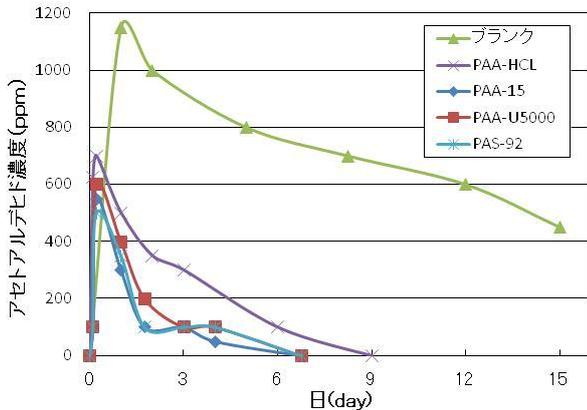


図6 アセトアルデヒド濃度(各種PAA添加)

次にPAS-92の添加量を0.03g~0.2gに変化させた多機能型品質保持シートについて、アセトアルデヒド濃度を測定した結果を図7に示す。PAS添加量の増加に伴い、初期段階ではアセトアルデヒド濃度は抑制された。さらに0.1g以上添加では2日後にはアセトアルデヒドは検出されなくなり、PASの添加はアセトアルデヒド除去に効果があることが分かった。

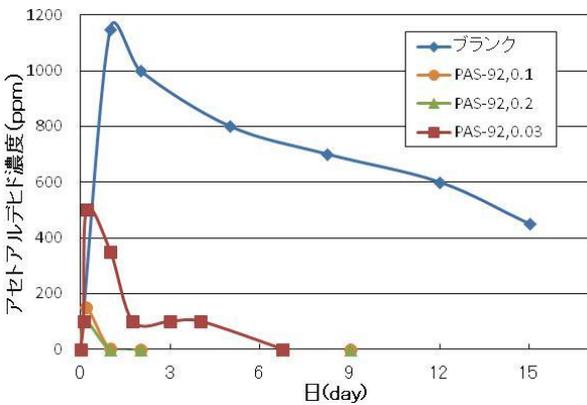


図7 アセトアルデヒド濃度(PAS-92添加)

3. 2 アセトアルデヒド除去薬剤の内添

次に、PAA内添原紙を使用した多機能型品質保持シートについて、酸素残存濃度、エタノール蒸散濃度、アセトアルデヒド濃度を測定した結果を示す。脱酸素剤原紙として従来から使用してきた紙を「従来原紙」と称し、各測定値を比較した。また、ガスクロマトグラフを使用し、蒸散エタノール濃度とアセトアルデヒド濃度の15日間の定量測定を行った。

まず、PAS-92を内添・添加した多機能型品質保持シートについて、酸素残存濃度、蒸散エタノール濃度及びアセトアルデヒド濃度を測定した結果を図8~10に示す。

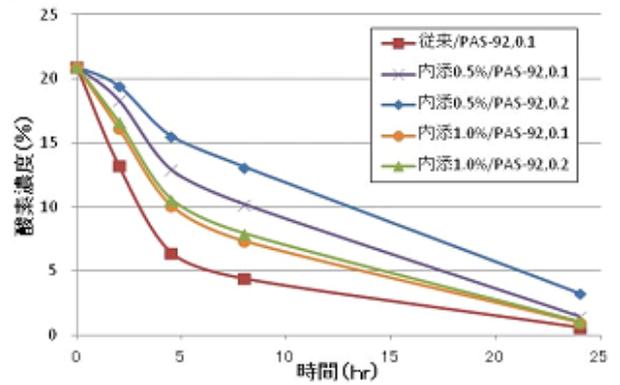


図8 酸素残存濃度(PAS-92内添・添加)

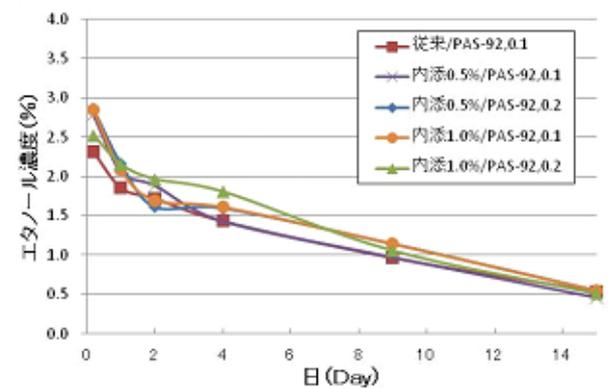


図9 蒸散エタノール濃度(PAS-92内添・添加)

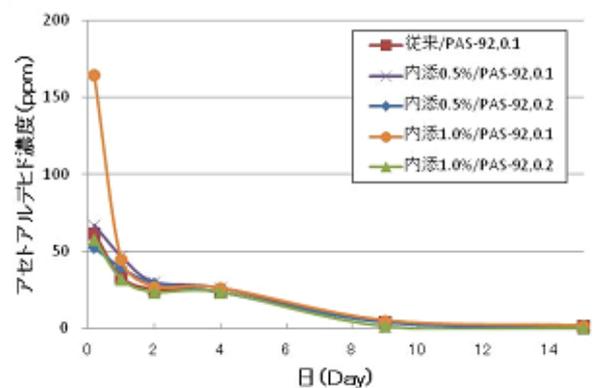


図10 アセトアルデヒド濃度(PAS-92内添・添加)

PAA内添原紙は、従来原紙と比較すると、脱酸素能が低下する傾向が見られた。同様に従来原紙とPAA内添原紙と比較すると、蒸散エタノール濃度とアセトアルデヒド濃度に違いはないことがわかった。

次にPAA-15を内添・添加した多機能型品質保持シートについて、酸素残存濃度とアセトアルデヒド濃度を測定した結果を図11と図12に示す。PAS-92を内添した脱酸素剤原紙と同様に、従来原紙と比較すると、脱酸素能が低下する傾向が見られ、実験開始から48時間が経っても酸素残存濃度に違いがあるものが見られた。

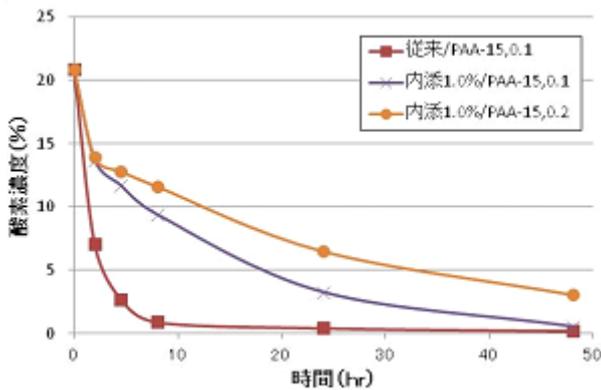


図11 酸素残存濃度(PAA-15内添・添加)

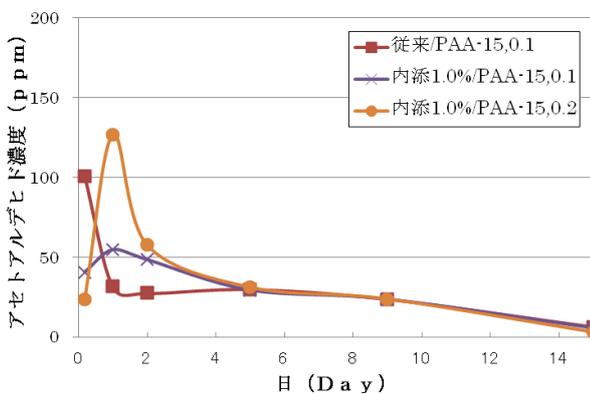


図12 アセトアルデヒド濃度(PAA-15内添・添加)

また、アセトアルデヒド濃度を比較すると、PAS-92は時間が経ると伴にアセトアルデヒド濃度は減少傾向であったが、PAA-15は1～2日後にピークを迎え、その後、減少傾向となっていることが図12からわかる。

PAA系薬剤を抄紙時に内添すると、酸素吸収機能を発現・増強させる助剤として活性炭、水酸化マグネシウム等の助剤の機能低下を招くことがわかった。PAA系薬剤をシャールに少量とり、熱風乾燥機で乾燥させたところ、薄膜状に固体化したことから、抄紙時に内添したPAA系薬剤が繊維に助剤を定着させた際に、助剤にもPAA系薬剤が付着し、湿紙の乾燥工程で固体化し機能低下を招いたと考えられる。脱酸素能の低下は、アセトアルデヒドの発生を低減することになったと考えられる。また、PAA系薬剤は乾燥状態ではアセトアルデヒドを吸着しないことがわかっており、PAA-15を内添した脱酸素剤原紙のアセトアルデヒド濃度のピークへ達する間は、乾燥状態だったPAA系薬剤はアセトアルデヒドの吸着には貢献していないと考えられる。

その後、多機能型品質保持シートを調整する際に加えられた、エリゾルビン酸水溶液やPAA系薬剤に含まれる水分により、固体化したPAA系薬剤が水溶化したと考えられる。PAA系薬剤が水溶化したことで、助剤の酸素吸収機能を発

現・増強する機能が復活し、アセトアルデヒドの発生が促進したと考えられる。水溶化したPAA系薬剤はアセトアルデヒド吸着機能が復活したと考えられる。水溶化し機能復活に要する速度はPAA系薬剤により異なり、PAA-15よりPAS-92を用いたPAA内添原紙の方が、速やかに脱酸素能が回復したと考えられる。

4. まとめ

食の安全への意識が高まる中、脱酸素剤等の品質保持剤はその利用が一般的となり、食品包装材料の重要な構成部品となっている。これらは、年々多機能化の要求が高まっている。本研究では、①破損時の飛散や誤飲誤食の危険性がない。②金属探知器が使用でき、異物混入対策が取れる。③酸化防止とカビ、酵母及び細菌の抑制機能がある等の安全で多機能型の品質保持シートを開発した。

脱酸素剤とエタノールが同一環境内に存在すると発生するアセトアルデヒドを除去するために、PAA系薬剤を脱酸素剤原紙に添加する手法と原紙抄紙時に内添する手法を検討した。その結果、内添手法は、助剤に定着し乾燥させたPAA系薬剤が原因と考えられる脱酸素能の低下が生じた。しかし、多機能型品質保持シートとして調整する際に加えられる水分により、乾燥したPAA系薬剤が水溶化し、脱酸素能やアセトアルデヒド除去機能が復活することがわかった。

【謝 辞】

本研究を遂行するにあたりサンプル提供していただき、助言をいただきましたニッターボーメディカル(株)関係者様に深謝いたします。

【参考文献】

- 1) 大平ら, 岐阜県産業技術センター研究報告2, pp.52-54, 2008.
- 2) 大平ら, 岐阜県産業技術センター研究報告3, pp.42-44, 2009.
- 3) 栃木県食品工業指導所, 昭和58年度技術開発研究補助事業成果普及講習会テキストⅢ-20, 1984.

Abstract

The multifunctional food preservative paper was developed without using iron because there were a lot of demands in the food package. This paper absorbs oxygen, and prevents the fungi being generated.