

各種プラスチック・フィルムで包装された 果実野菜類の袋内ガス組成—I

オ リ ー ブ

松 井 悦 造・清 水 義 弘

Components of Gases in Plastic Pouches, Packaged with Fresh Fruits and Vegetables—I

Olives

Etsuzo Matsui and Yoshihiro Shimizu

(1) When olives were preserved in polyethylene film of high permeability to gas and of low permeability to water vapor, N_2 , O_2 , and CO_2 were detected by gas chromatography in the pouches as the gas components. This was also with the case of polycarbonate.

(2) When olives were packed in aluminium foil laminated films of almost no permeability to gas and to water vapor, O_2 in the pouch soon disappeared due to the respiration of the fruit, followed by the appearance of H_2 with CO_2 and N_2 . The same phenomenon were also observed with pouches of high gas barriers such as polyvinyl chloride, polyamide-6 and k-cellophane.

(3) The occurrence of H_2 in the pouch is considered to be resulted from the action of some anaerobic bacteria introduced before packaging.

1. 緒 言

プラスチック・フィルムに果実を密封包装した研究例として次のものがある。

樽谷氏¹⁾は通気性のあるプラスチック・フィルムの袋に柿を密封して、長時間保存するための実験をした。柿は袋の中で呼吸して O_2 を吸収して CO_2 を出す。そしてフィルムはある程度の通気性があるから、 CO_2 は袋の外へ出、 O_2 は外から袋へ入る。袋内の(N_2 : O_2 : CO_2)をある成分比に保つと、柿は呼吸を抑制されながら長期間の保存が可能になる。適当な通気性のフィルムを選ぶために、同氏は最初は(軟質)ポリ塩化ビニルを、次に厚さ0.02, 0.03, 0.06, 0.08mmの高圧法によるポリエチレン(すなわち低密度ポリエチレン)フィルムを使った。そして最後に厚さ0.06mmのポリエチレンがこの目的には最適であると結論した。

柳田氏²⁾はリンゴをポリエチレン・フィルムに密封して保存実験を行なった。またバナナの追熟抑制のためには高圧法によるポリエチレンの厚さ0.03mmが適当であるとした。

これらのガス分析はいずれも Orsat の方法で行なっている。

著者らは果実の保存が目的ではなく、各種のプラスチック・フィルムの通気性、透湿性を測定し、これらのフィルムで作った袋にオリーブを入れ密封したとき、袋内の気体の成分比はどう変わるかを経時的に調べたので、ここに報告する。

2. 実験の部

2・1 使用したフィルム 実験に使った包装材料は6種類であって、その通気性および透湿性は Table 1 に示すような測定値であった。アルミニウム箔ラミネート・フィルムは通気性、透湿性と

Table 1 The permeabilities of plastic films to gases and water vapor

Kind of films	Thickness (mm)	Permeabilities to gases (ml/m ² /day)					Permeabilities to water vapor (g/m ² /day)
		Air	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂	
Polyethylene, low density	0.045	1,100	7,000	1,800	6,000	600	10
Polycarbonate	0.050	350	3,000	800	—	150	80
Polgvinyl chloride	0.055	18	90	30	200	10	30
Polyamide-6	0.045	0.5	4	1	—	0.2	130
K-cellophane	0.043	3	2	1	—	3	30
Al-foil laminate	0.100	0	0	0	—	0	0

もゼロの筈であり、実際の測定値もゼロであったので、他のフィルムと比較するときの対照とした。

一般にプラスチック・フィルムは、N₂の透過が最も少なく、CO₂の透過が最も多く、O₂の透過はその中間である。

2・2 実験方法 試験用の袋を作るには、同じフィルム2枚を合わせ、インパルス・シーラーで三方をヒートシールし、その寸法をできるだけ正確にタテ、ヨコ 16.0×8.0cm とする。そして袋の片面中央部付近に、タテ×ヨコ 1.5×1.5cm、厚さ 0.3cm のゴム板をエポキシ系接着剤で接着する。ただしポリエチレン・フィルムだけは接着剤がきかないから、同じ寸法のポリエステル/ポリエチレンの2層ラミネート・フィルムをポリエチレン側で熱饅で熱接着し、次にポリエステル側でゴム板をエポキシ系接着剤で接着する。ゴム板をフィルムに接着しておくのは、実験に際し、このゴム板に注射針を通して、袋内の気体を採集するための工夫である。この方法で何回もガス採集を行なったが、ガスの漏れはなかった。

オリーブは当農場で樹になっている成熟した黒色の果実をもぎとって、各袋に4個ずつ詰め、袋内の空気の量を大差のないようにして（少差は止むを得ないが）、口をヒートシールした。時期は2月下旬であった。この実験では袋内の最初の空気量を測ることはできなかったが、N₂:O₂は79:21と考える。

オリーブを詰めた各々の袋を室温（18～23°C）で保存し、2週間にわたり毎日0.3mmφの注射針で約0.4ml採り、これをガスクロマトグラフィーで、CO₂、O₂、N₂を測定した。1回の実験に2袋を使った。

ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の如くである。

カラム——0.3mシリカゲルと3mモレキュラーシーブ5Aとの2段

キャリアーガス——アルゴン, 1.2kg/cm²

オープン温度——70°C

検出器——日立製熱伝導度型 (TCD)

レコーダー感度——8mV フルスケール

ブリッジ電流——50mA

3. 実験結果

3・1 ポリエチレンの袋 ポリエチレン・フィルムはガス透過性が大である。そしてガスの種類により透過速度が異なる。袋内のオリーブは呼吸して袋内の O₂ を消費したのち、フィルムを通して外から O₂ が少ないながらも絶えず供給されていて、また果実から放出した CO₂ は容易に袋外に出て行く。そしてガス総量は減じ続け、袋は収縮し、あたかも真空包装のような状態になった。

Table 2 Components of gases in plastic pouches packed with olives (I)

Storage time (days)	PE Pouches				Polycarbonate pouches				Al-laminated pouches			
	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	1.3	13.8	0	84.8	3.2	5.1	0	91.7	13.2	0	0	86.9
2	1.0	15.0	0	84.0	2.1	6.0	0	91.9	21.3	0	0	78.7
3	1.0	15.9	0	83.1	2.2	6.0	0	91.8	26.7	0	0	73.3
4	1.0	16.0	0	83.0	2.2	6.1	0	91.7	29.8	0	0	70.2
5	1.1	16.2	0	82.8	2.2	6.1	0	91.7	32.0	0	0	68.0
6	1.1	16.3	0	82.6	2.2	6.2	0	91.6	34.2	0	0	63.1
7	1.1	16.5	0	82.4	2.2	6.2	0	91.5	36.9	0	0	65.8
8	1.1	16.6	0	82.2	2.2	6.2	0	91.6	39.8	0	0	63.1
9	1.2	16.7	0	82.1	2.2	6.3	0	91.5	40.0	0	0	60.2
10	1.2	16.8	0	82.0	2.2	6.4	0	91.4	40.2	0	0	60.0
12	1.2	16.9	0	81.9	2.3	6.4	0	91.3	41.0	0	0	59.8
14	1.2	17.0	0	81.8	2.3	6.5	0	91.2	41.7	0	0	58.3
16	1.3	17.2	0	81.5	2.3	6.6	0	91.1	37.5	0	8.2	54.3
23	1.1	17.9	0	81.0	2.1	6.5	0	91.4	20.3	0	44.3	35.4
30	1.2	17.8	0	81.0	2.0	7.0	0	91.0	12.1	0	69.8	18.1
Vol. of gas	decreased				decreased				increased			
Pouch	much shrunked				little shrunked				much expanded			

そして CO₂:O₂:N₂ のガス組成は Table 2 にある如く、おおよそ一定であった。この場合は弱いながらも O₂ ガスによる呼吸であろうと考えられる。

ポリエチレン・フィルムは透湿性が極めて小であるため、オリーブの水分は外へ蒸散することがほとんどなかった。(Fig 1 参照) そのため袋内のオリーブにカビがはえた。

Table 3 Components of gases in plastic pouches packed with olive (II)

Strage time (days)	P. vinylchloride pouches				P. amide-6 pouches				K-cellopane pouches			
	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂	N ₂
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	14.0	0.8	0	85.2	15.3	0	0	84.7	11.2	0	0	88.8
2	16.2	0	0	83.8	20.0	0	0	80.0	15.1	0	0	84.9
3	18.9	0	0	81.1	22.0	0	0	78.0	18.0	0	0	82.0
4	20.1	0	0	79.9	23.8	0	0	76.2	20.0	0	0	79.8
5	21.2	0	0	78.8	25.2	0	0	74.8	22.8	0	0	77.2
6	22.0	0	0	78.0	27.0	0	0	73.0	25.0	0	0	75.0
7	23.0	0	0	77.0	28.0	0	0	72.0	27.2	0	0	72.8
8	24.0	0	0	76.0	28.8	0	0	71.2	28.9	0	0	71.1
9	24.5	0	0	75.5	29.2	0	0	70.8	29.6	0	0	70.4
10	25.0	0	0	75.0	29.9	0	0	70.1	30.1	0	0	69.9
12	25.0	0	0	75.0	30.0	0	0	70.0	31.5	0	0	68.5
14	25.0	0	0	75.0	30.1	0	0	69.9	32.0	0	0	68.0
16	24.6	0	2.6	73.0	27.4	0	3.5	69.1	32.5	0	2.4	65.1
23					22.6	0	17.5	59.9				
30												
Vol. of gas	increased				increased				increased			
Pouch	broke				broke				broke			

3・2 ポリカーボネートの袋 ポリカーボネートの通気性もやや大である。袋内のガス総量は少しずつ減じ、袋は収縮したが、袋内のガス組成CO₂、O₂、N₂は30日間を通じてほぼ一定比率であった。O₂も少量は絶えず存在していた。

ポリカーボネート・フィルムの透湿性は案外大きくて、ポリ塩化ビニルとポリアミド-6との中間であるが、事実オリーブの水分蒸散はかなりあった。

3・3 アルミニウム箔ラミネートの袋 アルミニウム箔をラミネートしたフィルムはガスの透過がほとんどゼロであり、水蒸気の透過もほとんどゼロである。この袋の中ではオリーブの呼吸によりO₂が消費され、CO₂が発生する。

密封後1日で全部のO₂が無くなり、CO₂が現われた。すなわち最初 [CO₂ 0 : O₂ 21 : N₂ 79] のガス組成であったものが、密封後1日で [CO₂ 13.2 : O₂ 0 : N₂ 86.8] のガス組成に変わり、第2日には [CO₂ 21.3 : O₂ 0 : N₂ 78.7] となり、さらに時日の経過とともにCO₂の発生が増加し続け、ガス総量も増加し、袋は膨張し続けた。この場合はN₂もCO₂も袋の外へ逃げることはなく、

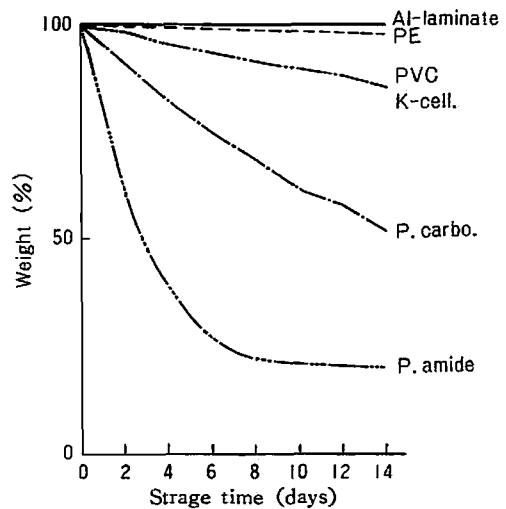


Fig 1 Weight changes of olives packed in plastic pouches.

また O_2 が外から侵入することも無い筈であるから、2日以後は果実の嫌氣的呼吸によって CO_2 が生じたのであろうと考えられる。

16日目から袋内で H_2 が発生し、ますます H_2 の量が増加した。30日経っても袋はガス膨張を続け張り切っているが、まだ破れないでいた。この時のガス組成は O_2 はなく CO_2 と H_2 と N_2 とであって、 H_2 の量が甚だ多かった。袋内にはやや腐敗臭があった。

3・4 ポリ塩化ビニルの袋 硬質塩化ビニルのフィルムは通気性が中位である。第2日から O_2 がゼロになり、 CO_2 の蓄積が増し、袋内のガス総量が増加し、袋は膨張した。袋内の O_2 が無くなった後のガス組成は、 CO_2 と N_2 だけであったが、 H_2 が16日後に少量現われた。しかし23日目にガス膨張のために袋はシール部から破れた。

ポリ塩化ビニルの透湿性は比較的小であるが、袋内のオリーブの水分蒸散は小であった。

3・5 ポリアミド-6の袋 このフィルムは透湿性は大、通気性は小である。袋内のオリーブは水分が逃げて乾燥状態になった。袋内のガスは O_2 がすぐ無くなり、そののちは CO_2 と N_2 とであったが、16日目に H_2 が発生し、その後は [CO_2 : H_2 : N_2] のガス組成であったが30日目に袋は破れた。

3・6 K-セロファン[®]の袋 ポリ塩化ビニリデンを塗布したセロファン[®]であって、通気性、透湿性とも小であり、ヒートシール性もある。この袋では O_2 がすぐ無くなり、16日に H_2 が現われたが、23日で袋は膨張して破れた。

4. 総括と考察

4・1 ポリエチレン・フィルムは通気性大、透湿性小であって、この袋にオリーブを密封したとき、袋内のガスは N_2 と O_2 と CO_2 との3者がほぼ一定の割合で混っていて、オリーブは O_2 を吸って CO_2 を放出し、弱いながらも普通の呼吸をしていると思われた。また透湿性が小であるため、袋内の湿度が高く、カビが生えた。

ポリカーボネートの袋も通気性がやや大であって、袋内のガスはやはり N_2 、 O_2 、 CO_2 の3成分であった。

これらのフィルムをAグループとする。

4・2 アルミニウム箔ラミネートのフィルムは通気性も透湿性もほとんどゼロであって、これの袋にオリーブを密封包装すると、オリーブの呼吸のため袋内の O_2 は暫くのうちに無くなり、 CO_2 が現われるが、その後は O_2 なしの状態にもかかわらず CO_2 が増え続ける。これは恐らくオリーブの体組織の一部が分解しつつ CO_2 が排出されるためであらうと考えられる。しかるにさらに長時間この状態で保存を続けると H_2 が現われてきた。

これと同じ傾向のフィルムは、ポリ塩化ビニル、ポリアミド-6、K-セロファンである。袋の中に N_2 と CO_2 と H_2 とがあって、 O_2 が無い。これをBグループとする。

4・3 オリーブを密封した袋内で保存していると O_2 がなくなり H_2 が発生した原因についてはまだ実験が完了していないので、ここでは保留したいのであるが、嫌気性菌のうちには H_2 を産生

するものがあるので今後その存否を確かめたいと思う。

文 献

- 1) 樽谷隆之, 真部正敏, 香川大学農学報, 8, 233 (1957); 樽谷隆之, 真部正敏, 園芸会誌, 29, 114 (1960); 樽谷隆之, 同誌, 29, 212 (1960); 樽谷隆之, 同誌, 30, 95 (1961)
- 2) 邨田卓夫, 蔡平里, 緒方邦安, 農加工技研会誌, 8, 138 (1961) 邨田卓夫, 古衡山, 緒方邦安, 日食工会誌, 12, 461 (1965)