飲料缶内面塗膜のレモンフレーバーに与える 影響の統計的解析

夏堀育子*・島田博彰*

Evaluation of Influence of Plastic Films Used for Interior Can Coating on Lemon Flavor by Using Multivariate Analysis

Ikuko NATSUBORI* and Hiroaki SHIMADA*

*Central Research Laboratories, Dainippon Ink and Chemicals, Inc.,
631, Sakado, Sakura-shi, Chiba-ken 285*

Various plastic films coated and baked on aluminum foil were individually immersed in lemon-flavored aqueous solution in sealed glass jars. Every solution was pasteurized and stored at 25°C for one week. The volatiles in the lemon flavor solution were concentrated with chromosorb 106 and the subsequent ether elution. Then the volatiles were quantitatively analyzed by GC-MS. Cluster analysis and principal component analysis were applied for the obtained 17 GC peak area data. As the result of cluster analysis, the films were roughly classified into two groups corresponding to their resin types (Waterborne or Solventborne). As the result of principal component analysis, the films were roughly classified corresponding to their resin types and resin compositions. Total amount of flavor compounds contributed to the first principal component and amount of terpinen-4-ol or α -terpineol known as off-flavor compounds of Satsuma Mandarin Juice contributed to the second principal component.

(Received Dec. 20, 1992)

飲料缶は、自動販売機の普及と共にその簡便性やファッション性から、日本経済の高度成長を背景にして多量に用いられるようになり¹⁾、国内で年間約300億缶も消費されるに至っている²⁾。ところで、飲料缶には缶材の防食と内容物保持の目的で、内面に塗料が塗装されている。そしてここ数年“一億総グルメ化”という言葉に象徴されるように、人々の味や香り（フレーバー）に対する関心が高まっている風潮を反映し、飲料缶内面塗料に対してもより高度なフレーバー保持性が求められてきている。

しかしながら、実際の飲料缶内容物におけるフレーバー変化は非常に複雑であり、フレーバー保持性を単純な定量的分析手法によって評価することは困難である。なぜならフレーバー成分は元来保存するだけでも大きな変

化を起こす上に、容器材料の一つである塗膜へ収着したり、容器材料や容器材料から溶出した成分の関与により、化学変化を起こすためである^{3)~5)}。しかも、特定成分の増加、減少ばかりでなく、多数のフレーバー成分からなる調和が崩されることによってフレーバーは影響を受ける。したがって現在、フレーバー保持性の評価は、専ら食品メーカーの専門パネリストによる官能検査によって行われている。こうした現状から、飲料缶の製造、開発に携わる分野の人々にとっては、人の感覚に代わる客観的フレーバー保持性評価法の確立が待たれている。

香りの分析に関する報文は近年非常に増えてきている。香気成分の定性データに関するものが主流ではあるが、多変量解析等を用いて統計的にデータ処理することでサンプルを評価する例^{5)~20)}も多く見られるようになって

* 大日本インキ化学工業(株)総合研究所 (〒285 千葉県佐倉市坂戸 631)

きた。しかし包装材との関連に関して扱ったものとなるとごく少ない⁵⁾⁻²¹⁾。そこで、本研究ではフレーバー成分組成の比較的単純なレモンフレーバーを選び、種々の塗膜との関連についての定量的な GC-MS 分析データを収集し、それらを統計解析することにより、フレーバー成分と塗膜との関係についての知見を得ることを目的とした。

実 験 方 法

1. 試 料

1) 試料溶液

レモンフレーバー水溶液は、小川香料(株)より入手した天然レモンエッセンスの原液を蒸留水で 1/200 に希釈して用いた。主たる含有成分は α -ピネン、 β -ピネン、ミルセン、リモネン、 α -テルピネン、1,8-シネオール、

図 1 レモンフレーバーのガスクロマトグラム

- ① α -ピネン、② β -ピネン、③ ミルセン、④ α -テルピネン、⑤ リモネン、⑥ 1, 8-シネオール、⑦ p-サイメン、⑧ ノナナール、⑨ リナロール、⑩ テルピネン-4-オール、⑪ ネラール、⑫ α -テルピネオール、⑬ ネリルアセテート、⑭ ゲラニアル、⑮ ゲラニルアセテート、⑯ ネロール、⑰ ゲラニオール

p-サイメン、ノナナール、リナロール、テルピネン-4-オール、ネラール、ネリルアセテート、ゲラニアル、ゲラニルアセテート、ネロール、ゲラニオール、 α -テルピネオールの 17 種である。GC チャートを Fig. 1 に示す。尚、加熱処理前の溶液 pH は室温で 5.3、溶存酸素量は飽和溶解量の約 9 ppm であった。

2) 試料塗膜

実験に使用した 14 種類の現行内面塗料を Table 1 に示す。塗膜はアルミ板に両面塗装後、端部を補正し、規定の焼き付けを行い作製した。

塗膜面積は 200 cm²、膜厚は約 4 μ m である。

2. 試料調製

300 ml 耐熱ねじ口ガラスビンにレモンフレーバー水溶液 270 ml、を入れ、続いて各塗膜を 4 枚ずつ浸漬、密閉、90℃ 温水 8 分 (液温: 約 75℃)、75℃ 温水 10 分、0℃ 氷水 8 分 (液温: 約 25℃) と、加熱殺菌処理を行った。この処理条件は、食品メーカーにおいて柑橘系ジュースに適用されている“コールドバック条件”をもとに設定したものである。それらを 25℃ で一週間遮光保存したものについてフレーバー成分を回収し、GC-MS 分析を行った。また、塗膜を浸漬しない溶液試料 (ブランク) についても、加熱処理後 25℃ で一週間遮光保存したものを GC-MS 分析した。

3. フレーバー成分の回収及び濃縮法

レモンフレーバー水溶液を、Fig. 2 に示すような直径 2 cm、長さ 10 cm のカラムに通してポリマービーズにフレーバー成分を吸着させた後、エーテル 40 ml によりフレーバー成分を回収した。ポリマービーズには、フルーツ様フレーバー溶液の成分回収率が良好であると報告されている²²⁾ Chromosorb 106 (60-80 メッシュ)

表 1 塗 料 の 分 類

樹 脂 系	エ ポ キ シ				塩 酢 ビ (溶剤タイプ)	塩 化 ビ ニ ル (溶剤タイプ)
	アクリル変性エポキシ (水性タイプ)		エポキシ (溶剤タイプ)			
硬 化 剤	メ ラ ミ ン	フェノール	フェノール	尿 素	—	フェノール
分 類 名	A	B	C	D	E	F
サンプル名	A－1	B－1	C－1	D－1	E	F－1
	A－2	B－2	C－2	D－2		F－2
		B－3				
		B'－1				
		B'－2				

○分類 B 中の B と B' では、樹脂組成が異なる。

図2 ポリマービーズを用いる香気成分の吸着装置

を 3.5 g 用いた。ポリマービーズの精製及び洗浄は文献²²⁾を参考に行った。得られた抽出液を、無水硫酸ナトリウムにて一昼夜脱水後、Kuderna-Danish 濃縮装置を用いて約 8 ml まで濃縮し、内標準として 40 ppm のシクロヘキシルアセテートエーテル溶液を 2 ml 添加し、GC-MS 分析サンプルとした。このサンプルは各塗膜につき 3 個ずつ調製し、分析を行った。

4. 分析機器及び条件

GC-MS は、ヒューレットパッカード社製の GC: HP 5890 A 及び MS: HP 5970 B を用いた。カラムは J&W 社製の DB-WAX, 内径: 0.25 mm, 液相膜厚: 0.25 μ m, 長さ: 60 m を用いた。キャリアーガスには He を用い、線速度: 25 cm/sec に設定した。GC 注入口温度: 200°C, 検出器温度: 280°C, カラム温度: 29~60°C が 20°C/min, 60~200°C が 5°C/min の昇温, さらに 200°C で 15 min 保持の条件で分析した。MS の分析モードは定量感度の良い SIM モードとし、モニターイオンの質量数には, 56, 57, 68, 69, 70, 71, 82, 84, 88, 93 を用いた。

5. データ処理

【GC-MS 面積比データ】

GC-MS 分析から得られたピークのうち, 主要な 17 ピークについて, 各々面積比 A/A_i (各ピーク面積値/内標準ピーク面積値) の 3 サンプルの平均値を求めた。

【統計解析】

各サンプルのピーク面積比平均値をクラスター分析と主成分分析²³⁾²⁴⁾により解析し, 塗膜の分類を試みた。これらの解析には文献²⁵⁾を参考に作成したパソコンプログラムを使用した。クラスター分析には, 類似の度合

いを表す指標としてユークリッド平方距離を用い, クラスター間距離の定義には最長距離法を用いた階層的方法を適用した。

実験結果及び考察

1. クラスター分析結果

Fig. 3 に分析結果のデンドログラムを示す。縦軸はクラスターを形成したサンプル間の非類似度 (距離) を示す。

塗膜サンプルは, 一部例外があるものの, 塗料形態が水性タイプのもの, 溶剤タイプのもの 2 グループに分類された。

この結果から, 水性タイプあるいは溶剤タイプといった塗料形態が同様な塗膜は, レモンフレーバー成分に対して類似した影響を与える傾向があると考えられる。

2. 主成分分析結果

Fig. 4 に主成分分析結果を示す。横軸は第一主成分軸であり, サンプルに関する全情報の約 42% を要約している。縦軸は第二主成分軸であり, 全情報の約 22% を要約している。

塗膜サンプルは第二主成分軸のゼロを境にして, ほぼ以下のような樹脂のタイプからなるグループに分けられた。

- ① 溶剤タイプの樹脂と一部の水性タイプのアクリル変性エポキシ樹脂グループ
 - ② 水性タイプのアクリル変性エポキシ樹脂グループ
- さらに, 第一主成分軸に注目すると, ①のグループ

図3 クラスター分析結果

図 4 主成分分析結果

は、水性タイプのアクリル変性エポキシ樹脂が、全て第一主成分軸のプラス側に位置しており、溶剤タイプの樹脂とはほぼ完全に分離する結果となった。この水性タイプのアクリル変性エポキシ樹脂と②のものとは、樹脂組成が異なっている。

これらの解析結果により、溶剤タイプの樹脂と水性タイプの樹脂ではフレーバー保持性が異なること、また、同じ水性タイプの樹脂でも、樹脂組成の違いによって異なる影響を示すものがあることが推察される。

軸に寄与する要因を考察すると、第一主成分軸は、その固有ベクトルが、2つのフレーバー成分を除く全てがプラス値を示していたことから、総成分量が影響していると推測された。一方、第二主成分軸は、テルピネン-4-オール、 α -テルピネオールがプラスの比較的高い固有ベクトル値を示すことから、これらの成分が影響しているものと推測された。

このように第二主成分に対して寄与が大きいテルピネン-4-オールや α -テルピネオールは、みかん果汁の貯蔵中の異臭成分として重要であると報告²⁶⁾されている成分である。

3. 解析結果と官能評価との関係

本研究では比較よく用いられる2種の変量解析法を使用して、フレーバー成分と塗膜との関連を調べたが、最終的な解析の目的は官能的な差と対応した分類を得ることにある。従来、食品メーカーによる官能評価では、溶剤タイプの塗料から水性タイプの塗料への移行期にフレーバーの官能的な質の違いが指摘されてきたが、本研究で用いた2種の解析法が共に従来の官能評価と一致した傾向を示したことは興味深い結果であった。

4. フレーバー成分とアルミ板塗膜との相互作用

フレーバー変化の原因としては、容器材料の一つである塗膜へのフレーバー成分の収着、容器材料や容器材料から溶出した成分とフレーバー成分との相互作用等^{3)~5)}

が考えられる。フレーバー成分の塗膜への収着について筆者らが別途調査したところ、Fig. 5 に示すように、塗料形態が溶剤タイプの塗膜は水性タイプのものより一般に成分を収着しにくく、中でも溶剤タイプの塩化ビニル系の塗膜は特に収着量が少ないという知見が得られた。しかし、成分を収着しにくい塗膜であっても、溶液中の残存量を調べると他の塗膜に比べて必ずしも多くないことや、溶液中には増加傾向のある成分があることから、成分の収着のみが成分変化に影響する主要因ではないと考えられる。

一方、容器材料または容器材料から溶出した成分等とフレーバー成分との相互作用については以下のように考えられる。本結果において、主成分分析による分類に寄与したのはテルペンアルコール量であった。テルペンアルコールの果汁中の生成反応としては、リモネン、 β -ピネン等のモノテルペン炭化水素からの水和反応があり、pH が低い系、即ち酸触媒下で促進されることが知られている²⁷⁾²⁸⁾。本実験の pH は 5.3 と比較的高めである

図 5 リモネンの塗膜収着率及び溶液中残存量

図 6 β -ピネンから α -テルピネオールへの変化

が、別途各フレーバー成分の水溶液を保存して GC-MS にて同定したところ、Fig. 6 に示すように β -ピネンが α -テルピネオールに変化することを確認した。つまり、このような温和な条件下でも、テルペン炭化水素の加水反応、あるいは溶存酸素による酸化によってテルペンアルコールが生成する可能性がある。しかも塗膜によってテルペンアルコール量に差を生じていることから、容器材料やそれから溶出した微量成分がそのような反応に対して触媒的に働いていることが推測される。したがって、塗膜の種類によってその触媒作用が抑制あるいは促進されることにより、テルペンアルコール量に差が生じ、ひいては官能的な差がもたらされたものと考えられる。

しかしながら、本研究で用いた分析データは個々のフレーバー成分の官能に対する寄与を無視しているため、各成分に重み付けをした上でさらに詳細な実験を行い、機器分析と官能検査による結果を照合させていく必要があると思われる。

要 約

種々の現行缶内面塗膜とレモンフレーバーとの関連を調べることを目的とし、以下のような分析及び統計解析処理を行った。塗膜を浸漬したレモンフレーバー溶液を加熱殺菌処理後、25℃で一週間遮光保存したのにつき、ポリマービーズを用いた吸着法により、溶液中のフレーバー成分を回収し、GC-MSにより定量分析を行った。得られた17成分のピーク面積比に対して、クラスター分析と主成分分析を適用したところ、次のような結果を得た。

- 1) クラスター分析では、塗料形態が水性タイプの塗膜サンプルグループと溶剤タイプの塗膜サンプルグループにほぼ分類された。
- 2) 主成分分析では、溶剤タイプと一部の水性タイプ

の塗膜サンプルグループと水性タイプの塗膜サンプルグループとにほぼ分類された。

こうして得られた塗膜タイプ別の分類は官能評価により質の違いが指摘されてきた事実と一致した。さらに主成分分析でグループ化される主要因となった第二主成分軸には、みかん果汁の貯蔵中の異臭成分として重要であるといわれているテルピネン-4-オールや α -テルピネオールの量が寄与していた。

本研究を行うにあたり、ご指導頂いた九州大学農学部 篠島豊教授、また、試料を提供下さり、適切なアドバイスをして頂いた小川香料株式会社、堀内哲嗣郎様に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 小林誠七・渡辺狭樹：塗装技術，24，80 (1985)。
- 2) : Beverage Japan, 14, 36 (1991)。
- 3) CABEZUDO, M.D., RAURICH, M.G., GEGLERO, M., HERRAIZ, G., GARCIA-DOMINGUEZ, J.A. and FERNANDEZ-SANCHEZ, E.: The Shelf Life of Foods and Beverages, G. Charalambous, (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands), p. 501 (1986)。
- 4) BRODY, A.L.: *Prepared Foods*, 158, 128 (1989)。
- 5) 高橋誠一・大関一男・甲谷明忠：塗装工学，23，189 (1988)。
- 6) POWER, J.J. and KEITH, E.S.: *J. Food Sci.* : 33, 207 (1968)。
- 7) GIANTURCO, M.A., BIGGERS, R.E. and RIDLING, B.H.: *J. Agric. Food Chem.*, 22, 758 (1974)。
- 8) NOBLE, A.C., FLATH, R.A. and FORRY, R.R.: *J. Agric. Food Chem.*, 28, 346 (1980)。
- 9) AISHIMA, T.: *J. Food Sci.*, 47, 1562 (1982)。
- 10) KWAN, W.O., KOWALSKI, B.R. and SOGERBOE, R.K.: *J. Agric. Food Chem.*, 27, 1321 (1979)。
- 11) SCHREIER, P. and REINER, L.: *J. Sci. Food Agric.* : 30, 319 (1979)。
- 12) LEEGWATER D.C. and LEEGWATER, J.A.: *J. Sci. Food Agric.* : 32, 1115 (1981)。
- 13) 相島鐵郎：農化，57，235 (1983)。
- 14) 木村良臣・橋本直樹・長島義明・吉岡和夫：農化，61，793 (1987)。
- 15) 和田浩二・田中慶教・下田満哉・大釜清一・篠島豊：農化，63，1485 (1989)。
- 16) 和田浩二・田中慶教・下田満哉・大釜清一・篠島

- 豊：農化, **63**, 1493 (1989).
- 17) WADA, K., OHGAMA, S., SASAKI, H., SHIMODA, M. and OSAJIMA, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1745 (1987).
- 18) WADA, K., OHGAMA, S., SASAKI, H., SHIMODA, M. and OSAJIMA, Y.: *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 1753 (1987).
- 19) HARAYAMA, K., HAYASE F. and KATO, H.: *Agric. Biol. Chem.*, **55**, 393 (1991).
- 20) 杉沢 博・武田 守・楊 栄華・高木信雄：日食工誌, **38**, 668 (1991).
- 21) 箴島 豊：FOOD PACKAGING, **29**, 80 (1985).
- 22) 下田満哉・平野好司・箴島 豊：分析化学, **36**, 792 (1987).
- 23) 木下栄蔵：多変量解析入門, (啓学出版, 東京), p. 89 (1987).
- 24) 奥野忠一・久米 均・芳賀敏郎・吉澤 正：多変量解析法 (日科技連, 東京), p. 391 (1971).
- 25) パソコン統計解析ハンドブックⅡ 多変量解析編：(共立出版, 東京), p. 160 (1984).
- 26) 下田満哉・古川 太・三宅正起・箴島 豊：農化, **55**, 23 (1981).
- 27) 下田満哉・箴島 豊：農化, **55**, 491 (1981).
- 28) 下田満哉・箴島 豊：農化, **56**, 27 (1982).
- (平成3年12月20日受理)
-