レモンフレーバー成分の塗膜への収着に 与える樹脂構成成分組成の影響

夏堀育子*・島田博彰*

Influence of the Composition of Coating Resin Components on Sorption of Lemon Flavor Components in Plastic Films

Ikuko NATSUBORI* and Hiroaki SHIMADA*

* Tokyo Plant, Dainippon Ink and Chemicals, Inc.,
3-35-38, Sakashita, Itabashi-ku, Tokyo 174

Plastic films, mainly containing epoxy-acryl resin, coated and baked on aluminum foil, were individually immersed in a lemon-flavored aqueous solution in sealed glass jars. Each solution was pasteurized and stored at 25°C for two weeks. Then the films were immersed in diethyl ether for one day to extract flavor components sorbed in the films. The components were quantitatively analyzed by GC-MS. As a result, the amount of ethyl acrylate in the coating resin is well correlated with the total of sorption ratio of flavor components.

(Received May 17, 1993)

飲料缶に詰められた飲料のフレーバーは、缶内面塗膜等の関与により変質^{1)~4)}、その変質の要因の一つとしてフレーバー成分の内面塗膜への収着があることが知られている³⁾⁴⁾。しかしオレフィン系ラミネートフィルムへの香気成分の収着に関しては、箆島らによって詳細な検討がなされている^{5)~9)}が、他の樹脂系や金属面に塗装、焼き付けられた状態の塗膜に対する、溶液中のフレーバー成分の収着についての報告³⁾は、一部に見られるもののその詳細は知られていないのが現状である。そこで本研究では、缶内面塗膜への水溶液中のフレーバー成分の収着について、樹脂構成成分に注目し、樹脂成分組成がフレーバー成分の収着に及ぼす影響を調べた。

実験方法

1. 試料溶液

以下の配合で調製したレモンフレーバー水溶液を用い

た。天然レモンエッセンス(小川香料(株)より入手): 0.5%, 果糖ブドウ糖液糖: 13%, くえん酸: 0.1%, 蒸留水: 86.4%。

尚、レモンフレーバーの主たる含有成分は、 α -ピネン、 β -ピネン、ミルセン、リモネン、 γ -テルピネン、タピノレン、1, 8-シネオール、p-サイメン、オクタナール、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、p-サイメン-8-オールの20種である。

尚、加熱処理前の溶液 pH は室温で 2.9 であった。

2. 試料塗膜の作製

表1に示す、主樹脂がアクリル変性エポキシ樹脂であり、樹脂中に含まれるエチルアクリレート量を変化させた4種類の樹脂を合成し、塗料を調製した。主樹脂の配合割合は同一とした。塗膜はアルミ板に両面及び側面に塗装後、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。

3. 塗膜浸漬試料の調製

耐熱ねじ口ガラスビンにレモンフレーバー水溶液 280 ml を入れて、続いて各塗膜を4枚ずつ浸漬、密封し、90°C 温水 8 分、75°C 温水 10 分、0°C 氷水 8 分と、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“コールドパック条件”をもとに設定したものである。それらを 25°C で 2 週

表 1 樹脂中のエチルアクリレート (EA) 量

	塗 膜			
	塗料 1	塗料 2	塗料 3	塗料 4
樹脂中の EA 量 (%)	0.20	6.00	8.00	9.66

図 1 樹脂中のエチルアクリレート量とフレーバー成分収着率の合計

* 大日本インキ化学工業(株)東京工場 (〒173 東京都板橋区坂下 3-35-58)

間保存した。

4. フレーバー成分の回収及び濃縮法

塗膜は保存サンプルから取り出し、水洗いした後水滴を除去し、エーテル 100 ml に浸漬、密封し、一昼夜冷蔵庫にて保存した。その方法により、塗膜に収着された成分を抽出した。抽出液を無水硫酸ナトリウムにて脱水後、Kuderna-Danishu 濃縮装置を用いて約 8 ml まで濃

縮し、内標準として 40 ppm シクロヘキシルアセートのエーテル溶液を 2 ml 添加し、GC-MS 分析を行った。

但し試料溶液の分析は既報⁽¹⁾と同様に行った。

5. 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, ϕ 0.25 mm, 液相膜厚 : 0.25

図 2-1 フレーバー成分収着率

図 2-2 フレーバー成分収着率

μm , 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, モニターイオンは, 41, 43, 71, 93, 119 を用いた。

以上, 各塗膜につき 3 サンプルで行った。

6. データ処理

GC-MS 分析から得られた主要な 20 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 サンプル平均値を求めた。成分収着面積比の 0 日目Blank溶液の成分面積比に対する比率を成分収着率 (%) として求めた。

実験結果及び考察

(1) 実験に用いたアクリル変性エポキシ樹脂は, エポキシ樹脂, アクリル樹脂, アクリル-エポキシグラフト体の 3 種の混合物からなり¹²⁾, 本来相溶しないアクリル樹脂とエポキシ樹脂は, グラフト体を介してミクロ相分離構造をとり, 一見均一な塗膜を構成している¹³⁾。したがって, 塗膜成分にはアクリル樹脂に富む部分とエポキシ樹脂に富む部分が存在している。よって, 図 1 に示すように, アクリル樹脂の構成成分である樹脂中のエチルアクリレート量 (%) と成分収着率の合計量との間に正の相関が見られたということは, フレーバー成分が樹脂に均一に収着されるのではなく, フレーバー成分と相溶し易い部分, ポケットが存在して, その部分に多く収着される傾向があることを示すものと考えられる。樹脂系がアクリル変性エポキシ樹脂で共通なため, 図 2-1, 2-2 に示すようにエチルアクリレート量の増大に伴って, 各フレーバー成分ともにその収着割合は増大したが, フレーバー成分の種類と収着性との関係に対しては本質的な影響を及ぼさなかった。これは, エチルアクリレートはガラス転移点 (T_g) が低く¹⁴⁾, フレーバー成分を収着する空隙¹⁵⁾が大きいこと, また, エステル結合及びアルキル鎖を所有することから, 親油性, 親水性の成分も取り入れる傾向がある¹⁶⁾ためと考えられる。エチルアクリレート含量とフレーバー成分間の収着性の差異に関しては, 更に検討中。

(2) 塗膜に収着され易いフレーバー成分は, 官能基に注目すると, 概ね, 炭化水素類 > エステル類 > アルデヒド類 > アルコール類の順であった。このことから, 極性の高い成分ほど, 全体的に疎水性である塗膜との親和性

図 3 溶液残存成分経時変化

が低く, 収着されにくいものと推測される。但し, 図 3 に示すように, 経時中に溶液内で生成されるタピノール, p-サイメン-8-オールは, 同じ官能基の中では多く収着され, 溶液内で変化し減少する α -ピネン, β -ピネンは, 炭化水素類の中では収着率が小さかった。

要 約

主樹脂がアクリル変性エポキシ樹脂である樹脂中のエチルアクリレート量とレモンフレーバー成分の収着量との関係を調べたところ, エチルアクリレート量と成分収着率の合計量には正の相関があり, フレーバー成分は, 相溶し易いエチルアクリレート部に多く収着される傾向が見られた。

本研究を行うにあたり, 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) CABETUDO, M. D., RAURICH, M. G., REGLERO G., GARCIA-DOMINGUEZ, J.A. and FERNANDEZ-SANCHEZ, E.: Bevarages (CHARALAMBOUS, G. Elsevier Science Publishers B. V., The Netherlands), p. 501 (1986).
- 2) BRODY, A.L.: *Prepared Foods*, **10**, 128 (1989).
- 3) 高橋誠一・大関一男・甲谷明忠: 塗装工学, **23**, 189 (1988).
- 4) 小山正泰: 包装技術, **28**, 550 (1990).
- 5) 下田満哉・二反田貴浩・門田直明・太田英明・末綱邦男・箴島 豊: 日食工誌, **31**, 697 (1987).
- 6) 池上 徹・下田満哉・小山正泰・箴島 豊: 日食工誌, **34**, 267 (1987).
- 7) SHIMODA, M., IKEGAMI, T. and OSAJIMA, Y.: *J. Sci. Food Agric.*, **42**, 157 (1987).
- 8) 池上 徹・下田満哉・箴島 豊: 日食工誌, **35**, 457 (1988).
- 9) 下田満哉: 食品工業, **34**, 24 (1987).
- 10) 松井利郎・下田満哉・箴島 豊: 日食工誌, **36**, 52 (1989).
- 11) 夏堀育子・島田博彰: 日食工誌, **40**, 1 (1993).
- 12) PETER, V. ROBINSON: *Journal of Coatings Technology*, **53**, 23, (1981).
- 13) 川上雄資・山下雄也: 表面, **22**, 297 (1984).
- 14) 三羽忠広: 合成樹脂の化学 (技報堂, 東京), p. 144 (1983).
- 15) 井上 弘: 化学と工業, **61**, 456 (1979).
- 16) 石谷孝佑: 食品の包装と材料 (光琳, 東京), p. 39 (1979).

(平成5年5月17日受理)