飲料缶内面塗膜へのフレーバー成分の収着

夏堀育子*・島田博彰*

Sorption of Flavor Components by Plastic Films Used
for Interior Can Coating

Ikuko NATSUBORI* and Hiroaki SHIMADA*

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

Various plastic films coated and baked on aluminum foil were individually immersed in a model fruit-flavored aqueous solution in sealed glass jars. Every solution was stored at room temperature for two weeks. Then the films were immersed in diethyl ether for one day to extract volatiles sorbed in the films. The volatiles were quantitatively analyzed by GC-MS. As a result, epoxy-acryl films sorbed various components well because of having both hydrophobic and hydrophilic parts. Vinyl films sorbed the components a little, but sorbed selectively terpene hydrocarbon component well because of affinity for hydrophobic components. Epoxy phenol films showed middle tendency of epoxy-acryl films and vinyl films. As for saturated normal chain aldehyde components, the sorption ratio increased with increasing carbon numbers.

(Received June 21, 1993)

飲料缶市場は高度経済成長を背景に成長し、国内で年間約 300 億缶も製造されるまでに拡大している¹⁾。今後も高付加価値化した飲料の開発が、市場の動向を左右するものと予測される。

理想的な飲料缶とは、缶に詰めたときの内容物の味や香り（フレーバー）をそのまま保存することができるものである。そのためには、缶内面に塗装されている塗料がフレーバー保持性に優れていることが要求される。

飲料缶内容物のフレーバー成分の変化としては、容器材料の一つである塗膜への収着、容器材料や容器材料から溶出した成分の関与による化学変化が知られている^{2)~4)}。飲料缶では、プラスチック、紙容器と異なり、金属によりフレーバー成分の透過が妨げられる点や、また、塗膜厚が数ミクロンであり、プラスチック容器の数十～数百ミクロンに比べるとかなり薄く、フレーバー成分の収着量がかなり小さいという点でフレーバー保持に有利であると言われている⁵⁾。しかしながら、フレーバーは多数のフレーバー成分の微妙なバランスで成り立っているため、収着量が微量であっても官能的にその

影響を無視できない場合も多いと考えられる。

ポリオレフィン系の樹脂への収着に関しては箴島等によって詳細な検討^{6)~11)}がなされているが、金属板に焼き付けられた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⁴⁾は一部に見られるもののその詳細は知られていない。また、筆者らは既報¹²⁾において溶液中の成分変化に対する種々の缶内面塗膜の及ぼす影響について調査し、前報¹³⁾において主樹脂がアクリル変性エポキシ樹脂である塗膜の一構成成分に注目し、フレーバー成分の収着に及ぼす影響を調査した。しかし種々の樹脂系の缶内面塗膜へのフレーバー成分の収着に関して、また、フレーバー成分の構造と収着の関連については未調査であった。そこで本研究では、主に現行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、樹脂系及びフレーバー成分の構造の違いによる影響を調べた。

* 大日本インキ化学工業(株)東京工場 (〒174 東京都板橋区坂下 3-35-58)

実 験 方 法

1. 試料

(1) 試料溶液

i) モデルフレーバー溶液

代表的なフルーツ系フレーバーとして官能基を中心に、 β -ビネン、イソamilアセテート、リモネン、エチルヘキサノエート、オクタナール、*cis*-3-ヘキセノール、リナロール、オクタノール、シトラールの9成分を選び、これらを各約2 ppm ずつ添加した1% エタノール水溶液を調製した。

ii) アルデヒド成分溶液

アルデヒド成分は保存中に減少し易い成分ではあるが、フルーツ系フレーバーに重要であることから、その構造的挙動の違いを調査するため、炭素数または構造の異なる10種のアルデヒド成分、ヘキサナール、E-2-ヘキセナール、オクタナール、2-エチルヘキサナール、ノナナール、デカナール、シトラール、シトロネナール、ウンデカナール、ドデカナールを各約2 ppm 添加した1% エタノール水溶液を試料溶液として用いた。

(2) 試料塗膜

実験に使用した現行内面塗料を樹脂タイプ別に表1に示した。塗膜は塗料をアルミ板の両面及び側面に塗装後、規定の条件にて焼き付けを行い作製した。塗膜面積は、400 cm²、膜厚は約4 μ m である。

2. 塗膜浸漬試料の調製

栓付きガラス試験管にモデルフレーバー水溶液を200 ml 入れ、各塗膜を4枚ずつ浸漬、密閉し、室温で2週間保存した。

3. 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、水洗した後水滴を除去し、エーテル100 ml に浸漬、密封し、一昼夜室温保存した。この方法により、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で脱水後、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 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, ϕ 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 : ①は29~40°C が20°C/min, 40~100°C が3°C/min, 100~200°C が10°C/min の昇温, さらに200°C で15 min 保持, の条件で, ②は29~60°C が20°C/min, 60~200°C が5°C/min 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 モードで行った。モニターイオン質量数は①には, 93, 88, 84, 82, 71, 70, 69, 68, 67, 56 を, ②には, 56, 69, 72, 82 を用いた。

5. データ処理

(1) GC-MS データ

GC-MS 分析から得られた成分ピークについて、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 n 間平均値を求めた。さらに各成分の検量線により濃度を求め、収着濃度の0日目ブランク溶液濃度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. 各種の塗膜へのモデルフレーバー成分の収着

フレーバー成分収着率を樹脂タイプ別にまとめたものを図1に示す。エポキシアクリル系樹脂は、どの成分も他の樹脂系に比べ多く収着する傾向があった。また、塩化ビニル樹脂(塩ビ)、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合(塩酢ビ)系樹脂は全体的に収着率が小さい傾向が見ら

表 1 塗料の種類

樹脂系	エポキシ				塩化ビニル-酢酸ビニル 共重合体(塩酢ビ) (溶剤タイプ)	塩化ビニル (塩ビ) (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
サンプル名	A-1 A-2	B-1 B-2	C	D	E	F

・ A-1, B-1 は主樹脂が同じで硬化剤が異なる。

・ A-2, B-2 はそれぞれ A-1, B-1 とは樹脂構造が異なる。

図 1 フレーバー成分収着率

れたが、テルペン炭化水素系成分であるβ-ピネン、リモネンに限っては、他の樹脂系とほぼ同じ収着率を示した。また、エポキシフェノール、エポキシ尿素系樹脂は、エポキシアクリル系と塩ビ、塩酢ビ系樹脂との中間的な傾向を示した。従って図2に示すように、フレーバー成分収着率の合計としては、塩ビ系が小さくエポキシアクリル系が大きい結果が得られた。こうした結果は小山の報告⁵⁾とほぼ同一の傾向を示すが、塩ビ系の樹脂は一般的に収着量が少ない中で、特定のフレーバー成分をよく収着した点で特徴的な結果が得られた。

それぞれの樹脂系の持つ特徴を整理するため、多変量解析のうち主成分分析を適用した結果を図3に示す。このように樹脂による分類がされ、硬化剤の影響より主樹脂の影響を強く反映する結果となった。第一主成分は全情報の約57%を要約しており、総成分収着率が寄与しているようであった。また、第二主成分は全情報の約24%を要約しており、プラス側にはβ-ピネン、リナロールの量が、マイナス側にはイソアミルアセテートの量が寄与しているようであった。水性の樹脂が第二主成分に対してばらついていたのは、塗料が樹脂の複合系で形

図 2 フレーバー成分収着率の合計

図 3 主成分分析結果

成されているため、単一の樹脂系のようなグループ化が起こらなかったものと考えられる。

さて、フレーバー成分のポリマーへの収着の過程は、まずフレーバー成分がポリマーに衝突し、ポリマーの非晶質部分のポリマー分子のセグメント運動により生じた穴にフレーバー成分が入り込む。そして、ポリマー分子間の空隙を拡散していく¹⁴⁾というものである。このため、小山⁵⁾により提案されているように、ガス透過³⁾¹⁵⁾~¹⁸⁾の考え方を参考にすると、ガス透過率の大きいポリマーほど成分が拡散し易く収着量が多くなる傾向が見られる。塩ビ、塩酢ビ系樹脂はガス透過率が小さいことが知られている¹⁹⁾樹脂系であり、ポリマー分子間の空隙がでにくく、フレーバー成分分子が拡散しにくいいため、本実験においても全体的にフレーバー成分を収着しにくかったものと推定される。

一方、収着は樹脂系の持つ特性の他に、フレーバー成分との親和性が重要であり、例えばポリオレフィンのような疎水性フィルムはエステルのような疎水性の物質を収着し易く、ナイロンのような親水性のフィルムは、アルコールのような親水性の物質を透過し易いことが知られている¹⁹⁾。従って本実験においても、塩ビ、塩酢ビ系塗膜は疎水性部分が多いため、テルペン炭化水素系成分は意外に多く収着されるものと考えられる。また、エポキシアクリル系の塗膜では疎水的部分の他に、エポキシ樹脂に由来する-OH 基や、エポキシ樹脂とアクリル樹脂の結合に由来するエステル基という親水の部分を持つため、フレーバー成分を問わず各成分をまんべんなく収着したのと考えられる。

一方、フレーバー成分に注目すると、塗膜とフレーバー成分との親和性の点から、塗膜が一般に疎水性であるため、成分官能基が炭化水素>エステル>アルデヒド>アルコールの順に塗膜に収着されやすい⁵⁾¹³⁾こと、また、同じ官能基を持つ場合、分子内の疎水部が長い方が収着されやすいものと考えられる。一方、ポリマーの空隙への入り込みやすさの点からは、分子が大きすぎないもの、立体障害の小さいものが収着し易いと考えられる。本実験においても、炭化水素系であるリモネンの収着率は最も大きく、塗膜との親和性が大きく影響していると考えられる。同じ炭化水素系のβ-ピネンの収着率が小さいのは、溶液中で反応し他の成分に変化し易いため¹²⁾、あるいは、環構造が二重であることによる立体障害のためであると考えられる。またエステル類では、分岐構造を持つイソアミルアセートの収着率は小さいが、エチルヘキサノエートの収着率は大きいことから、

疎水部が直鎖である方が立体障害が小さく、収着し易いものと考えられる。オクタナールやオクタンオールが、官能基がアルデヒドやアルコールでありながら収着率が大きいのは、疎水部が直鎖で長いことによると考えられる。

このように、塗膜へのフレーバー成分の収着し易さは、塗膜のポリマー分子間の空隙の大きさやフレーバー分子の大きさ、また、塗膜とフレーバー成分の親和性等の影響の兼ね合いによって決定されるものと考えられる。

2. アルデヒド成分に注目したフレーバー成分の疎水性部分の構造的違いと収着挙動について

柑橘系フレーバーに特に重要な働きを持つアルデヒドについて、その構造による収着率の違いを調べた。

塗膜 A-1 についてのアルデヒド成分構成炭素数と塗膜収着率のグラフを図 4 に示す。成分収着率はほぼ炭素数が多いものほど大きい傾向が見られた。特に直鎖アルデヒド 6 成分に注目すると、炭素数が多いものほどほぼ直線的に収着率が大きくなった。これは、炭素数が多いほどより疎水性になり、塗膜との親和性が高まるためと考えられる。また、これらの結果は、池上らの報告⁷⁾⁸⁾¹¹⁾²⁰⁾と一部類似した傾向を示したが、炭素数 10 以上での頭打ちの傾向は見られなかった。これは収着される材質が異なるためと考えられる。

また、同じ炭素数のものに注目すると、炭素数 6 のヘキサナールと E-2-ヘキセナールでは、E-2-ヘキセナールの方が収着率が大きく、二重結合を持つ方が塗膜との親和性が高いと推測される。炭素数 8 のオクタナールと 2-エチルヘキサナールでは 2-エチルヘキサナールの方が収着率が小さく、分岐構造を持つ方が、塗膜への溶解の際の立体障害により収着されにくいことが推測され

図 4 アルデヒド成分収着率

る。炭素数 10 のデカナール、シトラール、シトロネラールでは、シトラール、シトロネラールの収着率が小さかった。シトラール、シトロネラールは分岐構造であるため、塗膜への溶解の際の立体障害が大きく、また、構造的に直鎖型よりも親水部が影響し易い位置にあるため、収着しにくいと推定される。

要 約

(1) 現行缶内面塗膜へのモデルフレーバー成分の収着について調べるために、塗膜を浸漬したレモンフレーバー溶液を 25℃ で 2 週間保存し、塗膜に収着されたフレーバー成分を回収し、定量分析を行った。得られた 9 種のフレーバー成分ピーク面積比から、以下のような結果を得た。

エポキシアクリル樹脂系塗膜は、樹脂中に疎水性部と親水性部を持つことにより、全体的にフレーバー成分を収着し易い傾向があった。また、塩ビ、塩酢ビ樹脂系の塗膜は全体的に収着率が小さい傾向があったが、テルペン系成分は樹脂との親和性の点から、選択的に収着され易い傾向がみられた。エポキシフェノール樹脂系、エポキシ尿素系樹脂の塗膜は、エポキシアクリル系と塩ビ塩酢ビ系の中間的な傾向を示した。フレーバー成分の収着のし易さは官能基の影響のほかに、分子内疎水部の長さや、立体障害等に影響されるものと予測された。

(2) エポキシアクリル系樹脂を主樹脂とする塗膜に対して、炭素数の異なるアルデヒド成分の収着挙動を調べたところ、直鎖飽和アルデヒド成分では炭素数が多いほど、ほぼ直線的に収着率が大きくなることがわかった。

本研究を行うにあたり、ご指導頂いた九州大学農学部 箴島豊教授、下田満哉助教授、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)、堀内哲嗣郎様に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) *Bevarage Japan*, **37**, 111 (1991).
- 2) CABETUDO, M.D., RAURICH, M.G., REGLERO, G., GARCIA-DOMINGUEZ, J.A. and FERNANDEZ-SANCHEZ, E.: *Bevarages*, G. Charalambous, Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands, p. 501 (1986).
- 3) BRODY, A.L.: *Prepared Foods*, **10**, 128 (1989).
- 4) 高橋誠一・大関一男・甲谷明忠：塗装工学，**23**，189 (1988).
- 5) 小山正泰：包装技術，**28**，550 (1990).
- 6) 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).
- 7) 池上 徹・下田満哉・小山正泰・箴島 豊：日食工誌，**34**，267 (1987).
- 8) SHIMODA, M., IKEGAMI, T. and OSAJIMA, Y.: *J. Sci. Food Agric.*, **42**, 157 (1987).
- 9) 池上 徹・下田満哉・箴島 豊：日食工誌，**35**，457 (1988).
- 10) 下田満哉：食品工業，**30**，58 (1987).
- 11) 夏堀育子・島田博彰：日食工誌，**40**，1 (1993).
- 12) 夏堀育子・島田博彰：日食工誌 投稿中.
- 13) 下田満哉・平野好司・箴島 豊：分析化学，**36**，792 (1987).
- 14) 細井 勉・高橋 亨：包装技術，**24**，1172 (1986).
- 15) 井上 弘：科学と工業，**61**，496 (1987).
- 16) 仲川 勤：ガス分離技術および膜の産業利用（フジテクノシステム），p. 44 (1983).
- 17) TANAKA, K., MATSUYA, H. and HIGASHIMURA, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30** 1605 (1985).
- 18) 中村明日丸：高分子化工，**34**，141 (1985).
- 19) 石谷孝佑：食品の包装と材料（光琳），p. 39 (1979).
- 20) 池上 徹・永嶋一史・下田満哉・箴島 豊：日食工誌，**37**，793 (1990).

(平成 5 年 6 月 21 日受理)