

# 食品香気成分の有機塗膜への収着

松井 利郎\*・箴島 豊\*<sup>2</sup>

Sorption of Flavors into Plastic Films Used for Interior Can Coating

Toshiro MATSUI and Yutaka OSAJIMA

**Key words :** sorption ; flavor ; deterioration ; film ; affinity.

おいしく、健全な食品(高品質食品)は人類にとって永遠の関心事であり、その製造・供給は食品産業の使命である。さらに、近年の消費者動向として、「おいしいもの」、「本もの・自然なもの」がおのおの60.0%, 54.0%と高率で支持され<sup>1)</sup>、今後の食品の在り方を強く方向付けている。すなわち、食品の本来持っているおいしさ・色・味・香りをいかに損失することなく提供するかが重要となり、なかでも可食の適否を決める基本的な要素である香りは最も深く情緒と結びついていることから、食品の品質の違いを担う第一因子としてその重要性はいっそう増すものと予想される。

食品の品質因子としての香りは、一般に少数の特定成分によってもたらされるのではなく、その食品に含まれる数十から数百の“香気成分”が微妙な調和(一定の相対濃度及び揮発度)を正常に保つ場合にのみ発現される<sup>2)3)</sup>。例えば、レギュラーコーヒーのヘッドスペースガスを分析すると<sup>4)</sup>豆の種類には関係なく150個の揮発性成分ピークが得られるが甘くまろやかでフルーティーなコロンビアスプレモと独特のロブスタ臭に加えて強い土臭と異臭を持つマダガスカルロブスタのように香りの性質において極端に異なるコーヒーを区別する特別のピーク成分は見出されない。しかしながら、各成分の濃度比は両者の間でかなり異なっている。すなわち、におい成分(香気成分)の量比の差によって両コーヒーの香りの違いが生み出されていることが分かる。

食品の包装は、貯蔵・輸送性の向上を可能としてきただけでなく、食文化の発展にも多大な功績をもたらしてきたことは周知のとおりである。19世紀初頭の缶・瓶詰技法に端を発した食品の包装はプラスチックフィルムの参入により一大変革期を迎え、機能性・ファッション性・簡便性を備えたまったく新しいタイプの包装形態へと変遷してきた。しかしながら、消費者の高級化志向とあいまって登場した高品質・差別化食品を包む側としての包材の機能はいまだ十分とはいえない。すなわち、瓶類を除くプラスチック包

材、金属缶などはその第一義である内容物保護性—食品衛生性が厳しく規定されている(昭和57年2月16日厚生省告示第20号)ものの、食品の香りが瓶詰に比べて“薄い”あるいは“悪い”といわれていることも事実であり、高品質食品を提供するうえでその対策が喫緊の要務となっている。著者らはこの現象を香気成分の内面材への特異的な取り込み(収着; SORPTION)として捉え、内面フィルムを対象として香気成分と内面材双方の物理化学的特性との兼ね合いのもとに究明してきた<sup>5)~7)</sup>。得られた基礎的知見は香気特性を踏まえたものであることから、缶内面塗膜への直接的展開が可能であると考えられる。そこで本稿では、これまでに得られた香気成分の収着の実際を論じるとともに、主な缶用内面塗料に対する収着挙動を理論的に推察する。

## 1. プラスチックフィルムに対する香気成分の収着挙動

### 1・1 各種フィルムに対する収着動態

食品中の揮発性成分は1食品当たり数十から数百種にも上り、しかもその量は全成分の単純総和での100~200ppm以下である。さらに、食品の特徴的な香りの発現は構成する香気成分の量比によって決定される<sup>2)</sup>。従って、ある対象フィルム(あるいは塗膜)に対する収着挙動を正確に把握するには香気成分の回収法、収着の指標化が重要となる。液状食品の場合は、現在のところ容器から直接香気成分を回収する方法<sup>5)6)</sup>が主流となっている。既知組成の試料溶液を容器に熱間充填し、定温、暗所で一定期間これを貯蔵する。経時的にあるいは容器及び溶液間で香気成分が動的平衡(収着平衡)に達したのち、容器を取り出す。容器内面に収着した香気成分は、ジエチルエーテルなどの抽出溶媒を再度充填することにより抽出し、濃縮後ガスクロマトグラフィー(GC)により収着量を定量する。一方、試料内に残存してい

平成5年3月24日受付 平成5年5月14日受理 (Received on Mar. 24, 1993; Accepted on May 14, 1993) (依頼解説)

\* 九州大学農学部助手 (Faculty of Agriculture, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

\* 2 九州大学農学部教授 (Faculty of Agriculture, Kyushu University)

る香気成分は連続蒸留抽出法(SDE)あるいは現在最も定量性があり、簡便性に優れているとされる直接カラム抽出法<sup>8)</sup>を用いて定量する。詳細は該当文献を参照されたい。なお著者らは、収着量を溶液中に残存する香気成分量に対する相対比(分配比)<sup>9)</sup>、あるいは容器内面材単位体積当りの溶解量(溶解度係数)<sup>9)</sup>として数値化し、収着の指標としている。すなわち、分配比(Distribution Ratio)は容器からの回収/内容液からの回収量であり、溶解度係数( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}/\text{ppm}$ )は1 ppmの香気成分を含む溶液相とポリマーが平衡状態にあるとき、ポリマー1  $\text{cm}^3$ 中に溶解し得る香気成分の $\mu\text{g}$ 数を示している。従って、得られた結果は実際食品での香気成分の収着実態を良好に反映していることになる。一方、固体食品においてはヘッドスペースガス分析法<sup>10)</sup>、重量法<sup>11)</sup>、透過法<sup>12)</sup>などが主流であり、これら分析法を用いて直接、あるいは間接的に収着量を測定している。

#### 1.1.1 液状食品における収着挙動

まず、単体フィルムに対する香気成分の収着挙動を解明し、各香気成分の分子特性の影響を把握した。Fig. 1に低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムに対する官能基の異なる4種揮発性成分の水溶液系での収着挙動を示した。なお、収着量(溶解度係数)は著者らが考案した収着関係因子測定装置<sup>9)</sup>を用いて求めた。グラフから明らかなように、いずれの揮発性成分においてもフィルムへの収着量は構成炭素数の増大につれ指数関数的に増加した。すなわち、同一官能基を有する化合物では炭素数10前後まで構成炭素数と溶解度

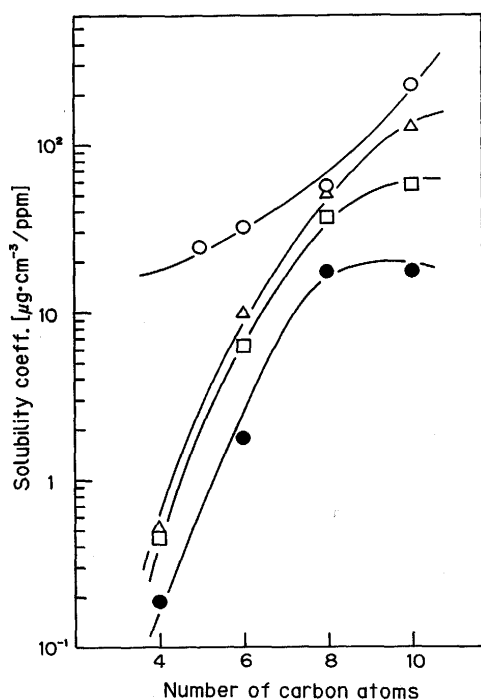


Fig. 1. Sorption behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for aqueous phase.

Volatile compound: hydrocarbons (○); ethyl esters (△); aldehydes (□); alcohols (●).

係数の対数値の間には直線関係が成立し(炭素数が1個増えると収着量は約5倍に増大する)、分子サイズの大きい化合物ほどフィルムに収着され易いことを示している。なお、炭素数8以上でグラフは曲線となり、フィルムへの収着に頭打ち傾向が認められた。これは、揮発性成分とフィルムとの間の立体障害及び化合物のフィルム内での占有体積が炭素数10前後で顕著に増大し、この大きさに対応するhole(穴)のフィルム内での生成率が極端に減少<sup>13)</sup>するためであると考えられ、より分子サイズの大きいアルデヒド類、アルコール類でその傾向が顕著であったことから裏付けられた。また、同一構成炭素数の化合物では、LDPEへの収着量はアルコール類<アルデヒド類<エチルエステル類<炭化水素類の順に増加した。この傾向は香気成分の直接溶媒抽出から得られたフィルム密度の異なる各種ポリエチレンフィルムに対する収着挙動(分配比)と全く同様であった(Table 1)<sup>14)</sup>。従って、無極性ポリマーに対する香気成分の収着は①分子サイズの大きいもののほど、また②低極性化合物ほど顕著であることが判明した。

LDPEフィルム内での各揮発性成分の拡散に及ぼす分子サイズ及び官能基の影響を同様に検討した結果(Fig. 2), いず

Table 1. Distribution ratios of volatile compounds between polyethylene films and solution.

| Number of C | Compound            | Distribution ratio          |                          |                          |                          |                          |                          |                          |
|-------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|             |                     | Adhesive (6 $\mu\text{m}$ ) | MDPE (30 $\mu\text{m}$ ) | MDPE (50 $\mu\text{m}$ ) | MDPE (70 $\mu\text{m}$ ) | HDPE (40 $\mu\text{m}$ ) | HDPE (50 $\mu\text{m}$ ) | LDPE (50 $\mu\text{m}$ ) |
| 6           | Ethyl butyrate      | t                           | 0.02                     | 0.03                     | 0.04                     | 0.02                     | 0.03                     | 0.04                     |
| 7           | Ethyl valerate      | 0.03                        | 0.08                     | 0.12                     | 0.15                     | 0.09                     | 0.11                     | 0.14                     |
| 8           | Ethyl caproate      | 0.08                        | 0.26                     | 0.37                     | 0.51                     | 0.28                     | 0.36                     | 0.45                     |
| 9           | Ethyl enanthate     | 0.22                        | 0.88                     | 1.17                     | 1.62                     | 0.88                     | 1.15                     | 1.56                     |
| 10          | Ethyl caprylate     | 0.47                        | 2.15                     | 2.90                     | 3.90                     | 1.85                     | 2.69                     | 2.91                     |
| 12          | Ethyl caprate       | 0.38                        | 2.61                     | 4.12                     | 5.77                     | 2.49                     | 3.52                     | 4.20                     |
| 7           | Amyl acetate        | 0.03                        | 0.11                     | 0.15                     | 0.19                     | 0.12                     | 0.13                     | 0.13                     |
| 7           | Butyl propionate    | 0.03                        | 0.09                     | 0.13                     | 0.16                     | 0.07                     | 0.09                     | 0.09                     |
| 7           | Propyl butyrate     | 0.03                        | 0.08                     | 0.12                     | 0.14                     | 0.08                     | 0.09                     | 0.11                     |
| 7           | Ethyl valerate      | 0.03                        | 0.09                     | 0.13                     | 0.16                     | 0.09                     | 0.11                     | 0.13                     |
| 7           | Methyl caproate     | 0.04                        | 0.13                     | 0.18                     | 0.23                     | 0.11                     | 0.12                     | 0.14                     |
| 7           | Methyl benzoate     | 0.08                        | 0.11                     | 0.15                     | 0.19                     | 0.11                     | 0.13                     | 0.14                     |
| 8           | Ethyl benzoate      | 0.16                        | 0.28                     | 0.38                     | 0.50                     | 0.31                     | 0.34                     | 0.39                     |
| 10          | Butyl benzoate      | 0.85                        | 2.30                     | 3.09                     | 4.10                     | 1.95                     | 2.60                     | 3.13                     |
| 11          | Amyl benzoate       | 1.22                        | 3.81                     | 5.62                     | 7.24                     | 3.53                     | 4.64                     | 6.29                     |
| 12          | Hexyl benzoate      | 1.47                        | 5.75                     | 8.67                     | 11.6                     | 5.58                     | 7.20                     | 9.51                     |
| 6           | Hexanol             | t                           | 0.01                     | 0.01                     | 0.01                     | 0.01                     | 0.01                     | 0.01                     |
| 7           | Heptanol            | 0.01                        | 0.02                     | 0.02                     | 0.03                     | 0.02                     | 0.02                     | 0.03                     |
| 8           | Octanol             | 0.03                        | 0.06                     | 0.08                     | 0.10                     | 0.04                     | 0.06                     | 0.07                     |
| 9           | Nonanol             | t                           | 0.08                     | 0.08                     | 0.09                     | 0.04                     | 0.06                     | 0.07                     |
| 6           | Hexanal             | t                           | 0.04                     | 0.06                     | 0.07                     | 0.03                     | 0.05                     | 0.06                     |
| 7           | Heptanal            | 0.03                        | 0.09                     | 0.13                     | 0.17                     | 0.07                     | 0.10                     | 0.12                     |
| 8           | Octanal             | 0.09                        | 0.30                     | 0.40                     | 0.53                     | 0.22                     | 0.31                     | 0.37                     |
| 9           | Nonanal             | 0.19                        | 0.68                     | 0.92                     | 1.23                     | 0.61                     | 0.85                     | 0.98                     |
| 12          | Dodecanal           | 0.05                        | 0.50                     | 0.83                     | 1.07                     | 0.45                     | 0.65                     | 0.76                     |
| 10          | Linalool            | 0.01                        | 0.06                     | 0.06                     | 0.08                     | 0.04                     | 0.06                     | 0.07                     |
| 10          | $\alpha$ -Terpineol | t                           | 0.03                     | 0.05                     | 0.06                     | 0.02                     | 0.03                     | 0.04                     |
| 10          | Citronellol         | 0.01                        | 0.11                     | 0.13                     | 0.16                     | 0.07                     | 0.11                     | 0.13                     |
| 10          | Nerol               | 0.01                        | 0.07                     | 0.09                     | 0.10                     | 0.05                     | 0.07                     | 0.08                     |
| 10          | Geraniol            | 0.02                        | 0.07                     | 0.09                     | 0.10                     | 0.04                     | 0.07                     | 0.08                     |
| 10          | $\alpha$ -Pinene    | t                           | 4.08                     | 5.97                     | 8.14                     | 4.74                     | 7.21                     | 8.77                     |
| 10          | Myrcene             | 1.00                        | 8.54                     | 12.7                     | 18.2                     | 7.93                     | 12.2                     | 15.6                     |
| 10          | d-Limonene          | 0.44                        | 15.1                     | 24.7                     | 33.0                     | 13.6                     | 19.7                     | 24.3                     |
| 10          | p-Cymene            | 0.88                        | 5.28                     | 7.92                     | 11.0                     | 5.21                     | 7.70                     | 9.15                     |

\* area of film = 360  $\text{cm}^2$ , volume of content = 300  $\text{ml}$

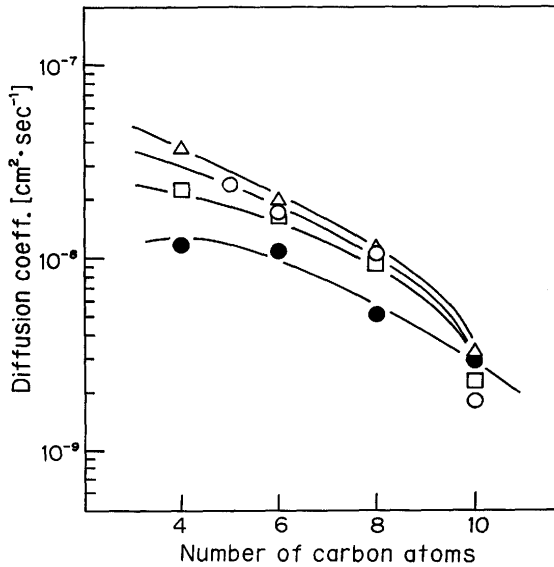


Fig. 2. Diffusion behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for aqueous phase.

Volatile compound: hydrocarbons (○); ethyl esters (△); aldehydes (□); alcohols (●).

れの揮発性成分においても拡散係数は構成炭素数の増大とともに減少した。また、同一構成炭素数のものでは拡散速度はアルコール類<アルデヒド類<炭化水素類<エチルエステル類の順に増加した。すなわち、フィルム内での拡散は香気成分の分子サイズ(正しくは占有体積; エステル類が最も拡散し易かったのはエステル結合部位で屈曲構造をとっているためである)及び極性に大きく依存することが明らかとなり、Asfourら<sup>15)</sup>の結果と良好に一致した。一般に、拡散係数は香気成分のフィルムへの溶解速度すなわち容器内の香気成分の減少速度と直接関係することから、食品のシェルフライフを設定するうえで非常に重要となる。従って、液状食品と対応付けられる水溶液系では容器内面LDPEフィルムへの香気成分の収着は低極性化合物ほど顕著であり、また収着平衡に達するまでの期間が短いと推定される。ちなみに、ポリプロピレン(PP)フィルムではPEと比較してかなり拡散速度が遅く収着平衡に達するまでに長期間を要するが(同一期での収着量はPEが大である)、最終的な収着量(総香気損失量)はPEよりも多いことを明らかにしており<sup>16)</sup>、ポリマー選択をするうえで拡散が重要な因子であることを明示している。

#### 1.1.2 固体食品における収着挙動

前項と同様に、新たに考案した収着関連因子測定装置<sup>12)</sup>を用いて固体食品と対応付けられる気相系での各種揮発性成分の収着挙動を検討した<sup>17)</sup>。Fig. 3は4種揮発性成分の溶解度係数の対数値をその構成炭素数に対してプロットしたものである。同一の官能基を有する揮発性成分の溶解度係数は水溶液系とほぼ同様に炭素数10まではほぼ直線的に増大し、①分子サイズの大きいものほど収着が顕著であった。また、

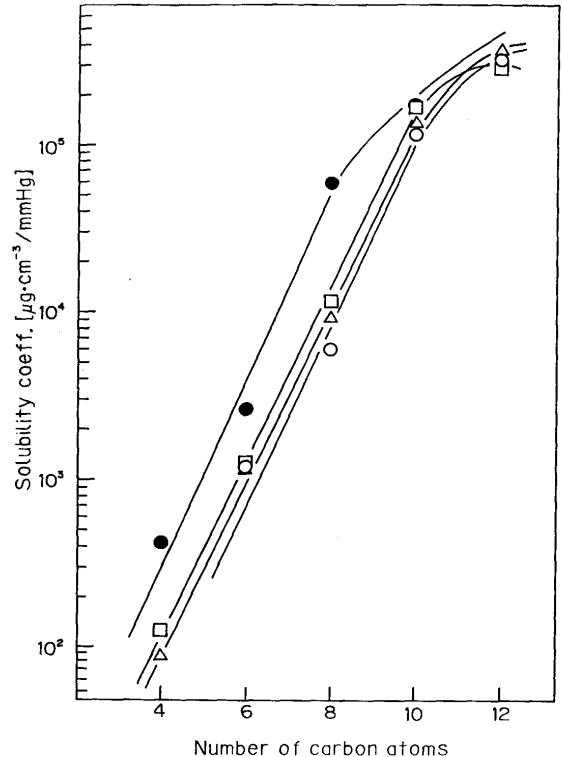


Fig. 3. Sorption behaviors of volatile compounds bearing various functional groups into LDPE film at 25°C for vapor phase.

Volatile compound: hydrocarbons (○); ethyl esters (△); aldehydes (□); alcohols (●).

同じ構成炭素数の化合物では炭化水素類<エチルエステル類<アルデヒド類<アルコール類の順に収着が増加し、水溶液系とはまったく異なる挙動を示した(②気相系では高極性化合物ほど収着され易い)。なお、これら化合物の拡散挙動は水溶液系と同様であったことから、気相系での香気成分の収着は高極性化合物ほど促進されるものの収着平衡に達するまでにより長い時間を要することが判明した。

#### 1.1.3 香気成分及びポリマーの収着影響因子

##### (1) 香気成分の収着影響因子

前項までに明らかとなったように、あるポリマーに対する収着挙動は香気成分のなんらかの分子特性に依存していると推察される。すなわち、気相及び水溶液両系でその挙動がまったく異なったのは、異相間でのポリマーに対する香気成分の物理的もしくは化学的特性の影響が現れたためである。そこで、上記揮発性成分の沸点に対して溶解度係数の対数値を再プロットしたところ、気相及び水溶液系とも同一の収着挙動を示し(Fig. 4)、高沸点化合物ほど(同種化合物において分子サイズの大きいものほど)収着され易いことが明らかとなった<sup>18)</sup>。すなわち、収着はポリマーの種類及び香気成分の存在状態にかかわらず沸点—化学ポテンシャルに依存することを示している。しかしながら、沸点のみでは異種香気成分間での収着量の比較は困難である。例えば、無極性ポリマーであるLDPEフィルムに対して沸点が

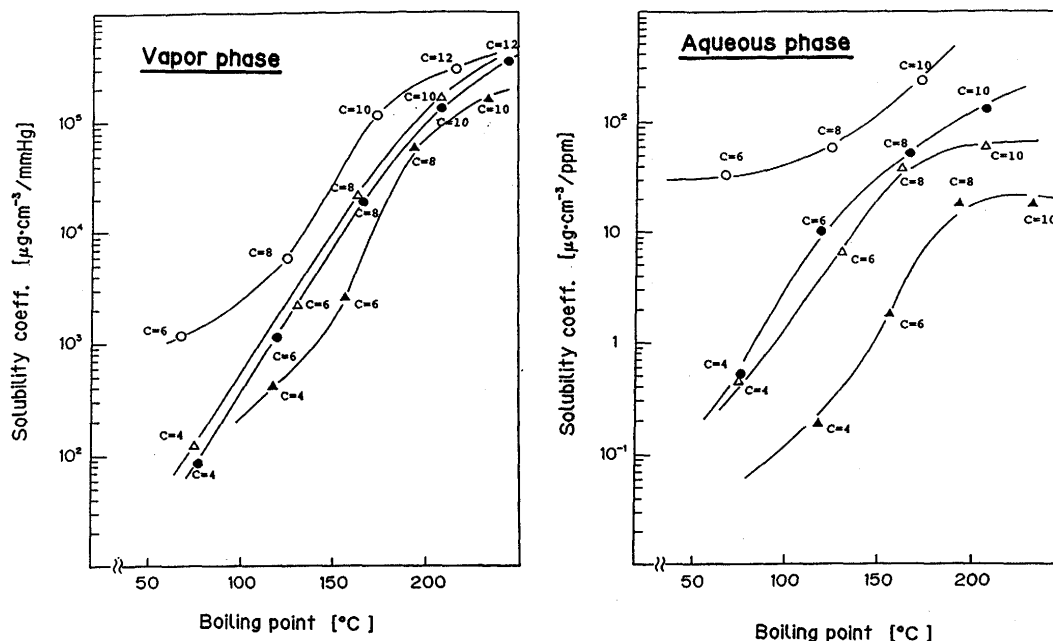


Fig. 4. Relationship between boiling point and sorption by LDPE film.

Volatile compound: hydrocarbons (○); ethyl esters (●); aldehydes (△); alcohols (▲).

ほぼ同じ化合物ではアルコール類<アルデヒド, エチルエステル類<炭化水素類の順に溶解度係数が増大し, 低極性化合物ほど収着が促進される。このことは, 化合物の沸点(化学ポテンシャル)が同じであると仮定すると, 香気成分とフィルム間に働く親和性が収着の程度を決定する要因の一つになることを示している。従って, 極性ポリマーに対しては分子サイズの大きいものほど, また極性化合物ほど収着され易いことが容易に推察できる。

## (2) 親和性

では実際, 親和性を尺度として香気成分の対象ポリマーへの収着挙動を把握することが可能であろうか。Table 2に非晶性ナイロン(A-PA), 熱可塑性飽和ポリエステル(A-PET)及び中密度ポリエチレン(MDPE)フィルムに対する各種香気成分の収着挙動(分配比)をまとめて示した<sup>19)</sup>。A-PA, A-PETともに極性ポリマーであり, その骨格構造と“類似した”分子構造を持つ同族列化合物では他の同族列のものと比べてより収着され易いことが分かる。すなわち, この収着量の相違が香気成分—ポリマー間に働く親和性の程度に依存していることになる。そこで, 著者らは収着の第一段階が香気成分のポリマー表面への吸着, 凝集過程であるとの知見をもとに, 香気成分, ポリマー双方の溶解度パラメーター: SP値(分子凝集エネルギー密度)を算出し, 親和性の数値化を試みた。周知のとおり, 表面接着・加工(印刷)の分野においてSP値は2相間の相溶性を推察する一指標として用いられているが, 相溶性(親和性)の客観的評価はほとんどなされていない。特に, SP値の概念の香気収着への適用例はわずかであり<sup>11)20)</sup>, 収着挙動解明のための香気成分—ポリマー間の親和性の数値化が急務であった。SP値は分

子凝集エネルギー密度(CED)の平方根として定義され, 以下の式から算出される。

$$\text{SP値}(\delta) = (\text{CED})^{1/2} = (\Delta E/V)^{1/2} [\text{MPa}^{1/2}] \dots\dots\dots (1)$$

ここで,  $\Delta E [\text{J}/\text{cm}^3]$ は蒸発(凝集)エネルギーを, また  $V [\text{cm}^3/\text{mol}]$ はモル体積を示している。さらに, 相溶性を決定する因子が分子間に働く相互作用力であることから, 分子間力を考慮してSP値を因子分解した。すなわち, Blanksの概念に基づき分子間の相互作用力(SP値;  $\delta$ )を非極性項(分散力)と極性項(双極子—双極子相互作用+水素結合力)に分割した。

$$\delta_p = (\delta^2 - \delta_{np}^2)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

ここで,  $\delta_p$ は極性成分を,  $\delta_{np}$ は非極性成分を表しており,  $\delta_{np}$ はhomomorphの概念により算出した。なお, SP値( $\delta$ )はFedorsの提案した原子及び原子団の蒸発エネルギー値をもとに求めた。

収着の第一段階が香気成分のポリマー表面での吸着・凝集であることから, その過程での凝集力(親和性の程度)は分子の持つ総エネルギー差に依存するのではなく, 各々の分子間力の差の総和として評価されるべきである。従って, 2相間(ここでは香気成分—ポリマー間)の親和性はFig. 5に示したように2成分間の2次元的距離( $\delta_c$ )として定義され, 次式から算出される<sup>21)</sup>。

$$\delta_c = [(\delta_{1np} - \delta_{2np})^2 + (\delta_{1p} - \delta_{2p})^2]^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

従って,  $\delta_c$ 値が小さいほど親和性が増し, より収着され易いことになる。そこで,  $\delta_c$ 値をもとに表面極性の異なるフィル

Table 2. Distribution ratios of volatile compounds between high gas barrier films and solution.

| Compound            | Distribution ratio ( $\times 10^3$ ) |                     |      |
|---------------------|--------------------------------------|---------------------|------|
|                     | A-PA <sup>a)</sup>                   | A-PET <sup>b)</sup> | MDPE |
| <b>Hydrocarbons</b> |                                      |                     |      |
| $\alpha$ -Pinene    | 24.2                                 | 10.5                | 1130 |
| $\beta$ -Pinene     | 24.9                                 | 11.6                | 1170 |
| Myrcene             | 25.9                                 | 14.8                | 886  |
| $\alpha$ -Terpineol | 24.5                                 | 14.7                | 1010 |
| <i>d</i> -Limonene  | 24.4                                 | 15.6                | 1100 |
| $\gamma$ -Terpinene | 23.9                                 | 15.4                | 1150 |
| <i>p</i> -Cymene    | 23.8                                 | 19.7                | 911  |
| <b>Esters</b>       |                                      |                     |      |
| Ethyl butyrate      | 3.57                                 | 46.2                | 7.81 |
| Ethyl valerate      | 5.51                                 | 136                 | 28.0 |
| Ethyl caproate      | 8.19                                 | 263                 | 74.8 |
| Ethyl enanthate     | 10.8                                 | 337                 | 183  |
| Ethyl caprylate     | 13.3                                 | 304                 | 257  |
| Ethyl pelargonate   | 15.2                                 | 238                 | 224  |
| Ethyl caprate       | 16.1                                 | 178                 | 230  |
| Methyl benzoate     | 8.82                                 | 289                 | 31.7 |
| Ethyl benzoate      | 11.9                                 | 384                 | 81.9 |
| Propyl benzoate     | 15.6                                 | 462                 | 153  |
| Butyl benzoate      | 17.6                                 | 437                 | 194  |
| Amyl benzoate       | 18.7                                 | 358                 | 208  |
| <b>Aldehydes</b>    |                                      |                     |      |
| Hexanal             | 5.04                                 | 15.6                | 16.5 |
| Heptanal            | 7.90                                 | 38.3                | 45.8 |
| Octanal             | 12.0                                 | 84.9                | 109  |
| Nonanal             | 13.3                                 | 107                 | 175  |
| Decanal             | 12.4                                 | 102                 | 231  |
| Neral               | 20.4                                 | 137                 | 55.4 |
| Geranial            | 19.6                                 | 178                 | 65.1 |
| Perilla aldehyde    | 26.4                                 | 202                 | 86.9 |
| <b>Alcohols</b>     |                                      |                     |      |
| Hexanol             | 8.11                                 | 3.40                | 1.78 |
| Heptanol            | 15.5                                 | 6.97                | 5.35 |
| Octanol             | 20.9                                 | 11.3                | 11.5 |
| Nonanol             | 19.3                                 | 12.3                | 18.3 |
| Decanol             | 13.8                                 | 10.4                | 21.2 |
| Undecanol           | 9.16                                 | 8.19                | 22.5 |
| Linalool            | 10.1                                 | 13.6                | 22.8 |
| $\alpha$ -Terpineol | 10.9                                 | 10.9                | 15.9 |
| Nerol               | 21.4                                 | 14.4                | 17.3 |
| Geraniol            | 24.2                                 | 14.5                | 15.0 |

a) Amorphous nylon, b) Thermoplastic polyester

ム (MDPE, エチレンビニルアルコール共重合体; EVOH) に対する香気成分の収着挙動を評価したところ, Table 3 に示したような良好な結果を得た。すなわち, 香気成分の収着はMDPEフィルムでは低極性化合物ほど, またEVOHフィルムでは高極性化合物ほど促進され, 両フィルム間で全く逆の挙動を示したが, その挙動は明らかに香気成分の各フィルムに対する $\delta_c$ 値(親和性)に依存していた。さらに, $\delta_c$ 値と収着量の対数値との間には直線関係が成立し (Fig. 6), 同一ポリマーに対する香気成分の収着量を一次回帰式から算出可能であることが判明した。なお, Fig. 6で示したように $\delta_c$ 値は表面での凝集過程に対する情報のみを与えるため, 異種ポリマー間の収着量の相対評価は今のところ困難である (収着にはポリマーの密度等の諸物性も深く関与しているため)。しかしながら, $\delta_c$ 値を求めることにより対象ポリマーに対するすべての香気成分の収着挙動が把握可能なことから, 包材の香気劣化に対する評価手段として適用価値が

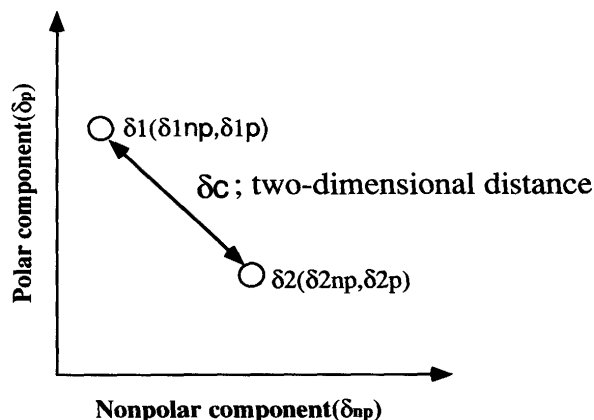


Fig. 5. Evaluation of polymer-flavor affinity.

$\delta_1, \delta_2$ ; SP values ( $\delta_t$ ) of polymer and flavor, respectively  
 $\delta_{1np} (\delta_{2np})$ ; nonpolar component of  $\delta_1 (\delta_2)$   
 $\delta_{1p} (\delta_{2p})$ ; polar component of  $\delta_1 (\delta_2)$ .

Table 3. Relationship between sorption and  $\delta_c$  values for MDPE and 38mol% EVOH films at 20°C

| Compound           | MDPE                     |                 | EVOH       |      |
|--------------------|--------------------------|-----------------|------------|------|
|                    | $\delta_c$ <sup>a)</sup> | S <sup>b)</sup> | $\delta_c$ | S    |
| decane             | 0.7                      | 5593            | 21.9       | 2.0  |
| <i>d</i> -limonene | 5.6                      | 3739            | 16.3       | 10.9 |
| ethyl octanoate    | 9.1                      | 2065            | 12.8       | 21.7 |
| decanal            | 10.1                     | 1695            | 11.8       | 36.7 |
| nerol              | 12.1                     | —               | 9.9        | 68.9 |
| decanol            | 12.9                     | 107             | 9.0        | 78.4 |

a)  $\delta_c$  (MPa)<sup>1/2</sup>, two-dimensional distance between two  $\delta_t$  values.  
b) S ( $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{p}^{-1}/10\text{ppm}$ ), solubility coefficient.

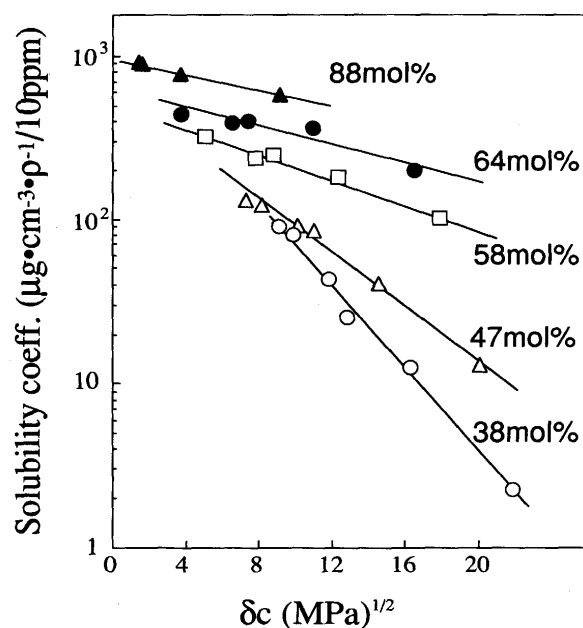


Fig. 6. Relationships between the  $\delta_c$  values and solubility coefficients of volatile compounds for EVOH film at 20°C.

Volatile compounds; decane, ethyl octanoate, decanal, decanol, *d*-limonene, nerol.

高いと考えられる。

## 1・2 収着に及ぼす外的因子の影響

液状食品における香気成分の収着動態について検討するには溶液組成、pH等の影響も十分考慮に入れなければならない。中でも、水に対する溶解性に欠ける香気成分を長期にわたってバランスよく、安定に保持させるために添加される界面活性剤は香気成分の逸散・収着に直接携わることから、容器内面材への収着挙動を把握するうえで重要な因子となる。言うまでもなく食品添加用界面活性剤は食品衛生法により厳しく規制され、天然由来のものを除けば非イオン性界面活性剤であるグリセリン脂肪酸エステルとその誘導体に限られている。著者らは、界面活性剤としてスクロース脂肪酸エステルであるシュガーエステルとアラビアガムを主成分とする食品用乳化香料を用いて、香気成分の収着に及ぼす添加濃度、HLB (Hydrophile-Lipophile-Balance) 値及びpHの影響について検討を行った<sup>22)</sup>。その結果、収着量に最も影響する因子は界面活性剤の可溶化力(ただし臨界ミセル濃度; CMC以上)であり、一般に用いられている非イオン性界面活性剤の可溶化力(添加濃度、HLB値)では分散効果は高いものの収着量にはほとんど影響を及ぼさないことが判明した。しかしながら、わずかながら遊離の高級脂肪酸の影響が認められたことから、脂溶性食品については収着が比較的抑えられる傾向にあると推察された。また、香気成分の収着は溶液のpHには影響されなかった。なお、当然のごとく温度の影響は顕著であり、収着量にはそれほど影響を及ぼさないもののポリマーの分子鎖運動の増大に伴って拡散速度が増大し、より迅速に収着平衡に達する。

## 2. 香気成分の有機塗膜への収着

缶用塗料は外面塗料と内面塗料に大別されるが、食缶・飲料缶に対しては内面塗料が食品の品質・安全性を左右することからその使命は重大である。言うまでもなく、内面塗料の食品衛生性は最も重要な要素であり、食品衛生上無害な形成塗膜であることを前提として使用可能な塗料が食品衛生法によって厳しく規定されている(食品衛生法第233条、厚生省告示第20号等)。従って、内面塗膜に要求される第一の機能としては耐腐蝕性(加工性)、塗膜成分の溶出防止であり、現在樹脂組成や、塗膜焼き付け法の改良、さらには自己乳化型エポキシ・アクリル樹脂の実用化など数々の試みがなされている<sup>23)24)</sup>。しかしながら、食品の品質・価値をも決定付ける因子である香りの保持機能に関してはプラスチック包材と同様有効な対策がまだ講じられていない。

内面塗料に対する香気成分の収着に関してはすでにいくつかの報告<sup>25)26)</sup>があるものの、体系だった検討はほとんどなされていない。おそらくこれは、塗膜の厚さが3から10 $\mu$ mと薄いため試験缶からの香気回収と、その収着量の評価に

関して分析的手法が十分確立していないことに起因しているものと考えられる。例えば、夏堀ら<sup>26)</sup>はレモン果皮油を用いて各種塗膜に対する収着挙動を残存香気量から考察しているが、水和等の化学変化により香気成分そのものが刻々と変化(劣化)するため収着挙動の直接的データは得られていない。Table 1で示した接着層への収着データがおそらくその最初であろう。そこで、本章では前章で述べたフィルムに対する香気成分の収着特性に関する知見をもとに内面塗膜に対してもその挙動解明を試み、さらに内面塗膜における収着実験の設定に関して一考察を加える。

現在使用されている食缶・飲料缶の内面塗料としては、スリーピース缶、ツーピース缶ともに主流はエポキシ・フェノール系であり、他にエポキシ・アクリル系、ストレート・ビニル系などが使用されている<sup>27)</sup>。内面塗膜に使用される樹脂は通常アモルファスであるが、樹脂によっては剛直

Table 4. Affinity of flavors for plastic films used for interior can coating.

| Compound            | $\delta t$ ( $\delta n p, \delta p$ ) | $\delta c$ value <sup>a)</sup> [MPa <sup>1/2</sup> ] |                                        |                                                     |                                                      |
|---------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|                     |                                       | Epoxy resin<br>21.68 (18.48, 11.34)                  | Phenolic resin<br>28.22 (18.91, 20.85) | Epoxy-acrylic <sup>b)</sup><br>21.86 (18.24, 12.05) | Straight-vinyl <sup>c)</sup><br>21.71 (18.95, 10.59) |
| Hydrocarbons        |                                       |                                                      |                                        |                                                     |                                                      |
| hexane              | 14.90 (14.90, 0)                      | 11.89                                                | 21.33                                  | 12.50                                               | 11.34                                                |
| heptane             | 15.21 (15.21, 0)                      | 11.80                                                | 21.27                                  | 12.43                                               | 11.23                                                |
| octane              | 15.45 (15.45, 0)                      | 11.74                                                | 21.23                                  | 12.37                                               | 11.15                                                |
| nonane              | 15.65 (15.65, 0)                      | 11.69                                                | 21.20                                  | 12.33                                               | 11.09                                                |
| decane              | 15.81 (15.81, 0)                      | 11.65                                                | 21.18                                  | 12.29                                               | 11.05                                                |
| undecane            | 15.95 (15.95, 0)                      | 11.62                                                | 21.15                                  | 12.27                                               | 11.01                                                |
| Ethyl esters        |                                       |                                                      |                                        |                                                     |                                                      |
| Ethylbutyrate       | 18.75 (15.09, 11.13)                  | 3.40                                                 | 10.54                                  | 3.28                                                | 3.90                                                 |
| Ethylvalerate       | 18.60 (15.32, 10.55)                  | 3.26                                                 | 11.00                                  | 3.28                                                | 3.74                                                 |
| Ethylcaproate       | 18.49 (15.51, 10.07)                  | 3.23                                                 | 11.40                                  | 3.37                                                | 3.48                                                 |
| Ethylheptanoate     | 18.39 (15.68, 9.61)                   | 3.29                                                 | 11.79                                  | 3.54                                                | 3.41                                                 |
| Ethylcaprylate      | 18.32 (15.81, 9.26)                   | 3.38                                                 | 12.09                                  | 3.70                                                | 3.41                                                 |
| Ethylpelargorate    | 18.25 (15.93, 8.90)                   | 3.53                                                 | 12.41                                  | 3.91                                                | 3.46                                                 |
| Aldehydes           |                                       |                                                      |                                        |                                                     |                                                      |
| hexanal             | 19.52 (15.21, 12.23)                  | 3.39                                                 | 9.46                                   | 3.04                                                | 4.09                                                 |
| heptanal            | 19.30 (15.45, 11.56)                  | 3.04                                                 | 10.01                                  | 2.83                                                | 3.63                                                 |
| octanal             | 19.12 (15.65, 10.98)                  | 2.85                                                 | 10.49                                  | 2.80                                                | 3.32                                                 |
| nonanal             | 18.97 (15.81, 10.48)                  | 2.81                                                 | 10.92                                  | 2.89                                                | 3.19                                                 |
| decanal             | 18.85 (15.95, 10.05)                  | 2.84                                                 | 11.29                                  | 3.04                                                | 3.05                                                 |
| undecanal           | 18.74 (16.06, 9.67)                   | 2.94                                                 | 11.63                                  | 3.23                                                | 3.03                                                 |
| Alcohols            |                                       |                                                      |                                        |                                                     |                                                      |
| hexanol             | 21.85 (15.21, 15.69)                  | 5.44                                                 | 6.43                                   | 4.74                                                | 6.32                                                 |
| heptanol            | 21.40 (15.45, 14.80)                  | 4.60                                                 | 7.06                                   | 3.92                                                | 5.47                                                 |
| octanol             | 21.03 (15.65, 14.05)                  | 3.92                                                 | 7.63                                   | 3.27                                                | 4.78                                                 |
| nonanol             | 20.73 (15.81, 13.41)                  | 3.38                                                 | 8.15                                   | 2.78                                                | 4.22                                                 |
| decanol             | 20.47 (15.95, 12.84)                  | 2.94                                                 | 8.63                                   | 2.42                                                | 3.75                                                 |
| undecanol           | 20.26 (16.06, 12.34)                  | 2.62                                                 | 9.07                                   | 2.20                                                | 3.38                                                 |
| Terpenes and others |                                       |                                                      |                                        |                                                     |                                                      |
| $\beta$ -pinene     | 17.82 (17.10, 4.99)                   | 6.50                                                 | 16.06                                  | 7.15                                                | 5.90                                                 |
| <i>d</i> -limonene  | 16.88 (15.94, 5.57)                   | 6.30                                                 | 15.66                                  | 6.88                                                | 5.85                                                 |
| myrcene             | 16.59 (15.22, 6.61)                   | 5.74                                                 | 14.81                                  | 6.22                                                | 5.45                                                 |
| methyl benzoate     | 21.91 (16.27, 14.69)                  | 4.01                                                 | 6.79                                   | 3.29                                                | 4.90                                                 |
| ethyl benzoate      | 21.44 (16.37, 13.85)                  | 3.28                                                 | 7.54                                   | 2.60                                                | 4.16                                                 |
| geranyl acetate     | 18.33 (15.59, 9.64)                   | 3.35                                                 | 11.79                                  | 3.58                                                | 3.49                                                 |
| citral              | 19.13 (15.41, 11.33)                  | 3.07                                                 | 10.24                                  | 2.92                                                | 3.62                                                 |
| citronellal         | 18.86 (15.41, 10.88)                  | 3.10                                                 | 10.66                                  | 3.06                                                | 3.55                                                 |
| vanillin            | 29.75 (16.08, 25.02)                  | 13.89                                                | 4.96                                   | 13.15                                               | 14.71                                                |
| linalool            | 20.44 (15.10, 13.77)                  | 4.16                                                 | 8.13                                   | 3.58                                                | 4.99                                                 |
| geraniol            | 20.85 (15.41, 14.06)                  | 4.10                                                 | 7.73                                   | 3.47                                                | 4.96                                                 |
| $\alpha$ -terpineol | 21.24 (15.75, 14.24)                  | 3.98                                                 | 7.42                                   | 3.32                                                | 4.85                                                 |

a) The  $\delta c$  value was calculated from equation (3) in the text.

b) Epoxy - *g*- Acrylic copolymer (8 : 2).

c) PVC-20wt% Vinyl acetate copolymer.

であり、香気成分の収着過程は一律ではないと考えられる。従って、塗膜に対する各種香気成分の収着挙動を予測するうえで香気成分の分子特性を考慮に入れた前述の $\delta_c$ 値(収着の第一段階の塗膜—香気成分の相互作用力)を指標とすることは極めて有益である。Table 4 に代表的な6種塗膜に対する炭化水素類、エチルエステル類、アルデヒド類、アルコール類及びモノテルペン類の $\delta_c$ 値、成分分割した $\delta_c$ ( $\delta_{np}$ ,  $\delta_p$ )値をまとめて示した。なお、樹脂の $\delta_c$ 値はその骨格構造をもとにFedorsの各原子団に対する蒸発エネルギー値から算出した。各塗膜に対する香気成分の収着挙動は $\delta_c$ 値を指標とすると容易に予測が可能となる。エポキシ樹脂に対しては、およそ炭化水素類を除く他の含酸素(極性)化合物において収着が促進されるものと予測され、テルペン類においては柑橘系飲料での香気寄与の高いシトラール、リナロールをはじめとする含酸素テルペン類で収着劣化が大きいと考えられる。なお、食品の香り立ちに寄与するアルデヒド類は、 $\delta_c$ 値から判断すると同族列間で収着量にバラツキがあると推察される。フェノール樹脂ではいずれの香気成分も相対的に大きい $\delta_c$ 値を示し、エポキシ樹脂と比較して収着量は小さいと予測される。従って、内面塗膜の主流であるエポキシ・フェノール樹脂系の場合、塗膜物性を考慮しないとするとフェノール樹脂の配分比を多くしたほうが香気成分、特に低極性成分に対する保香性が増大するものと考えられる。また、エポキシ・アクリル系、ストレートビニル系塗膜についても同様に $\delta_c$ 値を用いて考察が可能であり、概して高極性化合物の収着が顕著であろう。 $\delta_c$ 値はポリマーと異種化合物間に働く親和性の尺度であるため、収着の第一段階である表面吸着量と直接比例関係にある。従って、塗膜に対して本概念を適用する場合、塗膜自身が結晶性で内部溶解を無視できるならば、収着(吸着)による香気損失量を知ることができる。しかしながら、一般に塗膜はアモルファスであり、ある程度のフレキシビリティを有することから内部への溶解・拡散を考慮しなければならない。このため、異種塗膜間での収着量の比較をその値のみで論ずることは危険であるが、ある特定の塗膜材に対する各種香気成分間の収着量の差異を考察することは可能である。今後、作製した塗膜に対する食品中の香り(特に香気寄与の高い成分)の保持効果の指標として $\delta_c$ 値が活用されることを期待する。なお著者らは現在、 $\delta_c$ 値をもとにポリマー物性(結晶化度、自由体積など)に左右されることなく異種ポリマー間での収着量の相対評価を可能とする新しい概念の導入を検討中である。

プラスチックフィルムに対する収着実験の設定法についてはすでに前章で述べたが、大筋では内面塗膜に対しても適用可能であると思われる。すなわち、液状食品を対象とする場合には、既知量添加のモデルフレーバー溶液を缶に

充填もしくは塗膜を溶液に浸漬し、一定貯蔵期間後に溶液及び塗膜双方から香気成分を回収する。さらに、貯蔵中での香気成分の酸化及び水和反応による減少を考慮するためにブランク試料を設定することが必要となる。固体食品に対しては、ヘッドスペースガス分析もしくは塗膜からの直接回収が考えられるが、再現性に劣ると予想され、その測定にはかなりの熟練・繊細さを要するものと考えられる。

以上、香気成分のポリマーに対する収着現象について、プラスチックフィルムを対象として得られた知見を内面塗膜に対して発展させて論述してきた。近年の食品に対する消費者の希求は、“おいしいもの”、“より自然なもの”へと大きく傾いている。このため食品包材の使命はきわめて重大となり、香りの保持をはじめとする総合的な品質維持機能の向上が一層強く求められると考えられる。今後の研究のさらなる盛り上がりと発展に期待したい。

## 文 献

- 1) 横山理雄：食品工業，**33** (1990)，p.20
- 2) 箴島 豊：ぶんせき，**10** (1989)，p.815
- 3) M.A.Gianturco, R.E.Biggers and B.H.Ridling：J.Agric. Food Chem., **22** (1974)，p.758
- 4) 和田浩二，田中慶教，下田満哉，大釜清一，箴島 豊：農化，**63** (1989)，p.1493
- 5) 下田満哉，二反田貴浩，門田直明，末綱邦男，箴島 豊：日食工誌，**31** (1984)，p.697
- 6) 池上 徹，下田満哉，小山正泰，箴島 豊：日食工誌，**34** (1987)，p.267
- 7) M.Shimoda, T.Ikegami and Y.Osajima：J.Sci. Food Agric., **42** (1988)，p.157
- 8) 下田満哉，平野好司，箴島 豊：分析化学，**36** (1987)，p.792
- 9) 松井利郎，下田満哉，箴島 豊：日食工誌，**36** (1989)，p.52
- 10) von K.Becker, J.Koszinowski and O.Piringer：Dtsh. Lebensm. Rundsch., **79** (1983)，p.257
- 11) J.S.Paik：J.Agric. Food Chem., **40** (1992)，p.1822
- 12) M.Shimoda, T.Matsui and Y.Osajima：Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, **34** (1987)，p.56
- 13) F.De Candia, V.Vittoria, G.Rizzo and G.Titomanlio：J. Macromol. Sci., Phys., **B25** (1986)，p.365
- 14) 箴島 豊：機能性・食品包装技術ハンドブック(近藤浩司，横山理雄編)，(1989)，p.38 [サイエンスフォーラム]
- 15) A.F.A.Asfour, M.Saleem, D.De Kee and B.Harrison：J.Appl. Polym. Sci., **38** (1990)，p.1503
- 16) 池上 徹，下田満哉，箴島 豊：日食工誌，**35** (1988)，p.457
- 17) M.Shimoda, T.Matsui and Y.Osajima：Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi, **34** (1987)，p.535
- 18) 松井利郎，下田満哉，箴島 豊：九州大学中央分析センター報告，**5** (1987)，p.16
- 19) 池上 徹，下田満哉，箴島 豊：日食工誌，**38** (1991)，p.425
- 20) T.Matsui, A.Ono, M.Shimoda and Y.Osajima：J.Agric. Food Chem., **40** (1992)，p.479
- 21) T.Matsui, K.Nagashima, M.Fukamachi, M.Shimoda and Y.Osajima：J.Agric. Food Chem., **40** (1992)，p.1902
- 22) 松井利郎，下田満哉，箴島 豊：日食工誌，**36** (1989)，p.39
- 23) 渡部長幸，厚 知広：熱硬化性樹脂，**12** (1991)，p.36
- 24) R.H.Good：Food and Packaging Interaction, ed. by J.H. Hotchkiss, (1988)，p.203 [American Chemical Society]
- 25) 高橋誠一，大関一男，甲谷明忠：塗装工学，**23** (1988)，p.189
- 26) 夏堀育子，島田博彰：日食工誌，**40** (1993)，p.1
- 27) 井関匠三：パウンダリー，**3** (1992)，p.15