

ここまで進歩したフレーバー性に優れた飲料缶

長 澤 善 雄・野 口 雅 敏

大和製缶(株)総合研究所 田229 相模原市西橋本 5-5-1

(1994年5月17日受理)

Excellent Beverage Flavour Retained by Recent Can Technology

Yosio NAGASAWA and Masatosi NOGUCHI

Daiwa Can Co. Central Laboratories

5-5-1 Nisi Hasimoto, Sagamihara, Kanagawa 229

(Received May 17, 1994)

金属容器としての飲料缶はビール、コーヒー、炭酸、果汁、スポーツ、ウーロン、緑茶などあらゆる分野にまで勢力を拡大し、今やビールにおいては、全ビール中に占める缶ビールの比率すなわち缶化率はすでに41%を越えるまでに成長している。これは金属缶のもつ各種の特性、たとえば安全性、衛生性、内容物の保護性、機能性、リサイクル性に優れていることなどが社会的に高く評価されたことによるもので、今後も他の容器と共存しながら飲料缶はますます発展し続けていくものと思われる。特に金属缶が、香味に対して最も厳しい要求のある嗜好飲料や、何よりも微量変化の受けやすいお茶や飲料水などにも金属缶が広く利用されるようになった理由は何か、これは金属缶が他の容器に比べ優れた密封性とガスバリアー性のほかに遮光性と耐衝撃性強度をもち、加えて近年飛躍的に進歩した缶内面被膜の性能が内容物の香味に対してまったく影響のないレベルまで改善されたことに集約できる。以下食品の香味とは、また香味に影響する金属缶の要因について述べ、これらの関係が飲料と容器との表面科学にほかならないとの観点において考察してみた。

1. はじめに

いつもながらの花見の酒宴風景も、一升瓶に茶碗酒といった風情は今や昔で、片手に缶ビール、片手にマイクへと変わっている。また家庭でも、急須ではなく、冷蔵庫から緑茶（もちろん缶）を出して飲み干す姿に時の移りと缶飲料の広がり的一端を感じる昨今である。

ところで、わが国でビールと炭酸飲料缶詰が製造市場に出始めたのは昭和35～36年であるが、当初缶ビールは少々金属フレーバーや金属味が感じられるという声も聞かれたが、現在では瓶ビールとなんら遜色なく、保存期間が長くなったり、光に当たったなど扱い方によっては缶ビールのほうがフレーバーや味の変化が少なく高品質が保持されるまでに発展している。また、コーヒー、紅茶はもちろんのこと、日本酒や水割りウイスキー、ワインをはじめ最近ではグリーン・ティや各種銘水缶詰までも市場を賑やかにしており、あらゆる飲料が缶詰化されるといっても過言ではないと思われる。

これら飲料缶発展の原点は何か、金属缶が各種の優れ

た容器特性をもっているからにほかならないが、いずれにしても、金属缶が嗜好飲料の味、フレーバーなどに影響することなく内容物の品質を長期間維持することができることが認識されたからである。以下飲料の香味に影響する飲料用金属缶の特性について述べる。

2. 食品の香味とは 香味の科学

飲料缶詰は嗜好食品の範疇に入る食品であり、その名のとおり人間の感覚的好みに合う飲料である。したがって飲料自体のもつ“味と香り”色調が好まれるものであることはもちろん、これを入れる容器（缶）も飲料自体の香味をそのまま保持すると共に、口当たり、簡便性などが、飲料摂取時のTPOにピッタリ合致することが必要となる。まず、食品の香り、匂いは色の世界と同様にいろいろの意味で奥深く、微妙なものである。一般に食品においてはflavour（風味）で、好まれる良いにおいの場合には良い風味（flavour）、コーヒーの香り（aroma）などが使われ、嫌悪なにおいの場合には、臭気、匂（odor, off flavour）などと表現される。また蛇足ではあるが、

香水などのにおいては芳香 (perfume, fragrance) といわれ花薫る女性のイメージとなり、まさに表現豊かな文学の世界に入りそうである。ところでかなり乱暴な試みであるが、フレーバーの世界を表面科学的な立場から、においの受容器、感受基を眺めてみよう。人間のにおいを感じるのは鼻の中 (鼻腔) で、左右二つの鼻の穴の奥には、暗褐色の嗅裂部があり、その表面の嗅上皮といわれている粘膜の中に含まれるたくさんの嗅細胞があり、その表面にある嗅小胞や嗅繊毛ににおいの成分が吸着され刺激されてにおいを感じるといわれている。すなわち、におい成分が吸着されて起こる嗅細胞内での化学変化は細胞内で電気的変化に変換されて、各神経をへて脳の嗅覚中枢に送られて始めて文学的にいろいろと表現されるにおいとなる (図1)。

まさに金属や有機被膜面での官能基と化学物質が反応する表面科学そのものと見ることができる。最近このような考えからにおいセンサーなどが出始めているが、神の創造物たる鼻センサーの足元はおろか程遠い存在といえよう。つぎに嗜好飲料の重要な因子となる一方の食品の味について、においとの関係について見てみよう。食品の味は美味、異味と表現され英語でも Taste のみで単純明快、微妙で多種多様な文学的な表現がないのは、不思議に思われる。なぜだろうか、味覚の受容機構をみると図2のように舌の表面にはいろいろの種類の乳頭と呼ばれている突起があり、その上皮の中に味蕾 (Taste

Bud) がある。この味蕾に味溶液が浸透していくと味細胞が興奮し、この刺激が神経を伝わって、大脳味覚中枢に達し、味を感じることになる。味には甘い (sweet), 苦い (bitter), からい (salty), 酸っぱい (sour) の4基本味と辛いといわれる温覚または冷覚の複合味の5味に分けられ、それぞれ舌の部位により感度が違っている。従来の文献は少ないが、金属容器、特に缶詰食品や缶詰飲料の香味に関しては、上記の5種類の基本味に加えて金属味またはイオン味といつてよいと思われる電気化学的な刺激ないしは物理化学的刺激による味覚を加えて6基本味について論議する必要があると思っている。以上、においと味すなわち風味や香味についてざっと基本的な考察を試みたが、人間が香や味を感じ認識する反応は表面化学的、物理化学的の反応論に立脚したきわめて科学的なものであるが、これらの刺激が大脳中枢に集積され総合的に判断される香味の評価となるときわめて複雑で現在解明されていない。したがって味の評価は人間的であり、感覚的文学的なものとなり、評価時の人間の精神状態および健康状態によって大きく左右されるようになるものと思われ、においについては、ガスクロマトグラフやガス・マススペクトルなどの分析機器が進歩し、かなり客観的评价ができるようにはなってきたが、味については、各基本味成分の定量分析はできても、総合評価を計器を使い科学的に判定することは難しいのが現状である。におい、味の世界に容易に科学的評価法が介入でき

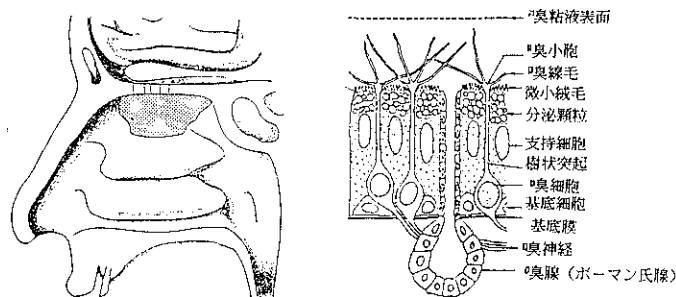


図1 鼻腔と嗅上皮の構造

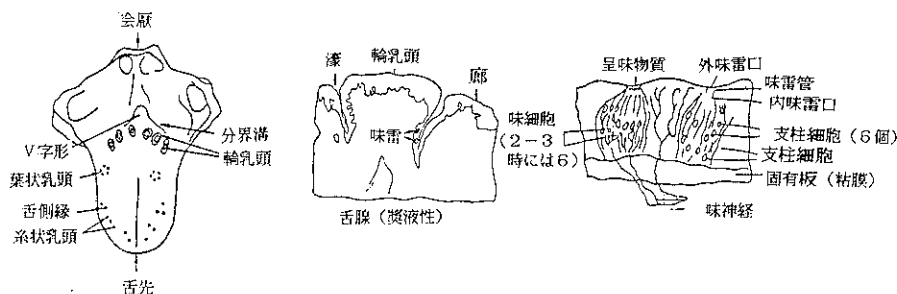


図2 舌の表面図

表 1 臭覚・味覚の刺激域

臭覚の刺激		人間と機械の感度比較		
		化 合 物	嗅覚 値 (ppm)	ガスクロマトグラフ値 (ppm)
空気 1lit 中		水溶液		
アンモニア	$3 \times 10^{-8} \text{ g}$	n-プロパノール	0.17	0.0025
クロロホルム	3×10^{-7}	n-ブタノール	0.07	0.12
ヨードホルム	6×10^{-9}	n-ヘキサノール	0.03	0.3
メルカプタン	4.35×10^{-11}	アセトン	500	0.03
樟 脳	2×10^{-11}	2-ブタノン	50	0.017
味覚の刺激		ジメチルサルファイド	0.012	0.002
水 1000 g 中		メチルメルカプタン	0.002	0.013
蔗 糖	4.9 g	空気中気体量		
食 塩	2.5	2-ヘブタノン	8.97×10^{-4}	6.5×10^{-4}
塩 酸	0.1			
硫酸キニーネ	0.003			

難いもうひとつの理由には、風味（におい・味）を感じる最低濃度・感度すなわち、いき値（におい・味の刺激域 Stimulus Threshold）が人間や動物がもっている物理化学的識別機械装置のもつ感度よりきわめて低いことによるものと思われる。参考のため表1に嗅覚・味覚の刺激域（いき値）を掲げるが、本表に見られるように、においに対する人間の感度は味よりもかなり高いことがわかる。またエチルアルコールに対してはにおいと味の両感覚で感じるが、いき値はおのおのにおい 0.44 に対して味覚 14 であり、嗅覚は味覚の 32 倍の感度である。

3. 金属缶（飲料用）とフレーバー

前述のとおり食品のフレーバー（香味）は複雑微妙でかつ人間覚感的主観により判断されることが多い。嗜好飲料である飲料缶の場合は特にシビヤーになるため、飲料缶の仕様決定において、フレーバーに影響のないように金属材料や内面塗料を選択することはもちろん、印刷デザインや開けやすさ、呑みやすさに至るまで総合的な研究検討が加えられている。

以下、各要因に関係する缶材について多少の解説を試みたい。

3.1 金属と香味

飲料の種類や金属の種類により、金属香味のいき値はおのおの異なる。

一般的に清涼飲料水と称される果汁や炭酸飲料などでは、溶存量が鉄や錫イオン 2 ppm 以上アルミ 5 ppm 以上になると容易に識別されるといわれ規格化されているところもある。

ビール飲料などでは鉄イオン 0.2 ないし 0.5 ppm の超微量でもメタリック・フレーバーが識別されるので、

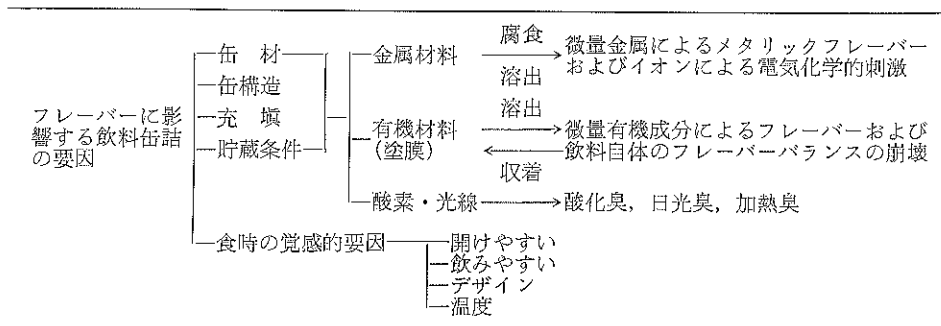
現在のアルミ製ビール缶はもちろんのこと、スチール製の缶ビールでも鉄イオンの溶出は皆無に近く 0.1 ないし 0.05 ppm 程度と製造処理用水中の微量金属量のレベルに抑えられており、瓶ビールと同一フレーバーのレベルまで高められている。また、トマト、オレンジなどの果汁飲料では、従来多少（5 ないし 10 ppm 程度）の錫イオンが溶存したほうが、果汁貯蔵中の色調の変化（褐変）が少なく、褐変臭やムレ臭が少ないとされて、古くは缶胴無塗装缶や缶胴の半田付け部に純錫をフィレット状に細く 1 部露出させた HTF 缶（Hight Tin Fillet Can）などが利用されたこともあったが、現在では金属イオンの溶出をゼロにするために、缶内面を完全に被覆した全面スプレー塗装缶が利用されている。

一方缶容器の構造も、缶材の省資源化と共に有機塗膜による内面被膜の完全性を高めるために進化している。すなわち天地、蓋、缶胴より構成されているスリー・ピース缶（3P 缶）から、胴底一体の缶胴と缶蓋（EOE easy open end）から構成され缶胴に接合部が存在しないツー・ピース缶（2P 缶）へと飲料缶の流れは進行しつつある。いずれの缶種にしても、飲料缶においては金属イオンの溶出を皆無にすることを目標に、缶の構造、金属の表面処理方法、塗装方法ならびに塗料の改良研究は絶え間なく継続されている。

3.2 内面塗料と香味

飲料缶の場合、内容物と直接接触する表面は缶内面の塗膜となる。したがって塗膜の諸性質と香味とは最も密接かつ直接的関係にあると同時に、食品衛生上安全でなんら問題ないものであることが要求される。飲料缶はもちろん一般缶詰に使用される内面塗料は国内食品衛生試験法（厚生省令第 20 号）の基準に合致すると同時に塗料合成に使用される諸原料と製品は、FDA（米国食品医

表 2 飲料缶詰のフレーバーに影響する各種要因



薬局)に合格するものであることが前提になっている。

香味に与える塗膜の影響には表2のとおり、塗膜より内容物への微量成分の溶出と逆に内容物中の香味成分が

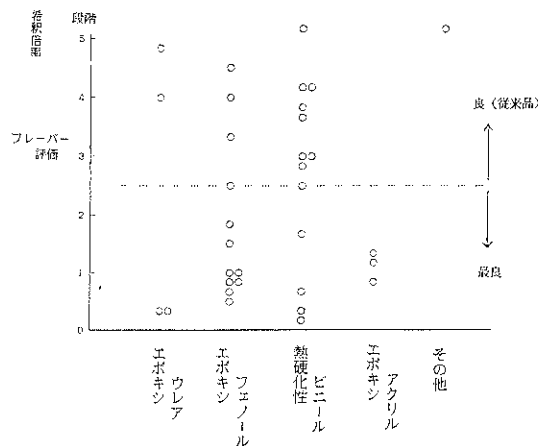


図 3 樹脂タイプ別各種塗料のフレーバー試験結果

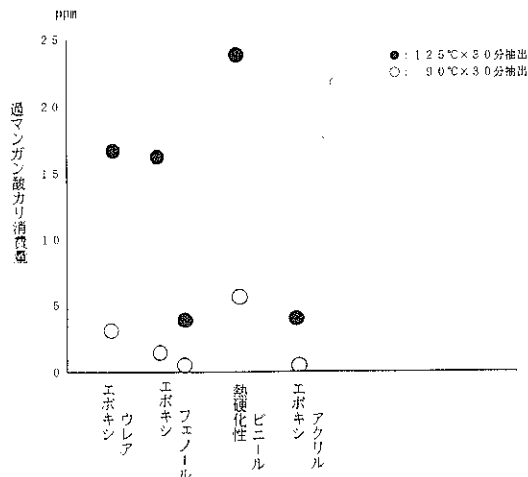


図 4 各種内面塗料の溶出試験
(過マンガン酸カリ消費量)

塗膜中へ拡散、吸着される反応ベクトルの異なる二つの現象がある。まず香味に与える微量溶出成分の影響については、最終的には人間による官能試験評価に頼らざるをえない。しかし現在では、官能試験に加えて科学的評価手法として、各種条件で抽出した抽出物の過マンガン酸カリ消費量を測定したり、抽出蒸留水の水希釈率や色度などの測定の各種データーの利用や、またさらに抽出した微量成分をガス・マスなどの最新の分析機器による科学的調査が加えられ、溶出成分がより少なく、香味に与える影響のない、塗料の改良が進められている。

従来の一般缶詰に使用されていた塗料に比較し、最近の飲料缶に使用されている塗料の諸性能の例を挙げると図3, 4, 5のとおりであり、フレーバーに与える缶内面塗料の影響は皆無に近いものになっている。つぎに塗膜中への内容物香味成分の拡散吸着現象と飲料缶の香味保持との関係についてであるが、この現象のメカニズムについては詳細にはまだ解明されていない点が多い。香味特にフレーバー成分の種類や塗膜の種類により塗膜中への吸着量は異なり、塗膜表面の官能基とフレーバー成分

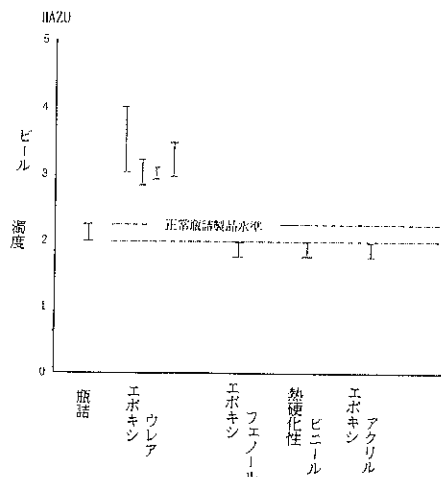


図 5 ビールの濁りに及ぼす各種塗料の影響

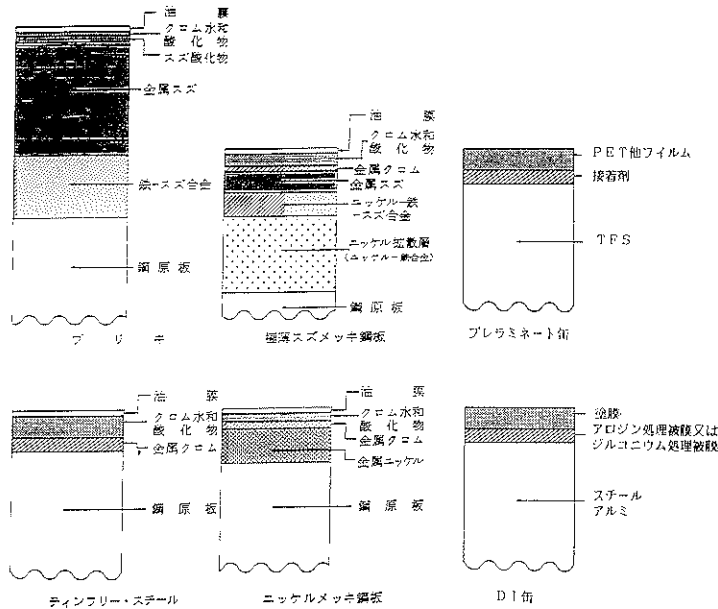


図 6 代表的缶用表面処理鋼板の構成

との親和性や、塗膜内分子構造などの物理化学的な問題が関連する微妙な収着・拡散反応が起こっているものと判断される。一般にフレーバー収着量や溶出成分量は塗膜の厚みに比例し、4~10 μm の塗装被膜に対して数十 μm のフィルムではその量が多くなる。また塗膜樹脂中の反応基の性質と数により異なる。一般に溶剤型塗料(エポキシ系・塩ビ系樹脂ほか)では疎水性であり、フレーバー成分官能基の親和性は炭水化水素>エステル>アルデヒド>アルコールの順に大きく収着しやすい傾向を示し、逆に疎水性と親水性の官能基をもつ水性アクリル系塗料ではアルコール>アルデヒド>エステル>炭水化水素系フレーバーの順に収着されやすいことになる。

3.3 塗膜の被覆性とフレーバー (香味)

缶内面の塗膜はそれ自身フレーバーに対して化学・物理的に安定したものであることは前述のとおりである。また同時に、金属面を完全に被覆し、かつ長期間内容物と金属面との反応を遮断するために安定な被膜を缶内面に形成させることが飲料缶詰のフレーバーを変わりなく保持するために必要となる。安定な被膜形成には金属の塗膜密着性やフロー性を向上させるために適切な下地処理が必要で、缶用金属材料には各種の表面処理が施されている。すなわちブリキ板、TFS (Tin Free Sheet), アルミ, スチール, DI 缶, プレタミネート鋼板など各種缶用材料の表面諸状を示すと図 6 のとおりである。これら下地の表面処理は塗膜の密着性に影響すると同時に下地金属表面の耐食性の向上に寄与するので、結果として金属イオンの溶出を防ぎ、飲料のメタリック・フレーバー

の発生が阻止される。また缶内面の塗装の被覆性の向上には缶の製造法や缶構造の改良と共に塗装法の改良が非常に重要になる。

4. 飲料缶の発展の流れ

ビールや日本酒などのアルコール飲料を始め、飲料用容器としては、古くから硝子容器が主体であった。しかし最近では日本でもビールの缶化率(全ビール中の缶ビールの占める割合)が 41% に達するなど、果汁、炭

表 3 飲料・酒類缶詰の生産量 単位: 百万缶

品 目	1990	1991	前年比%	構成比%
炭 酸 飲 料	3,860	4,050	104.9	13.2
果 実 飲 料	2,060	1,980	96.1	6.4
は ち み つ 飲 料	980	540	55.1	1.8
コ ー ヒ ー 飲 料	9,200	9,980	108.5	32.5
ス ポ ー ツ 飲 料	2,040	1,900	93.1	6.2
ウ ー ロ ン 茶 飲 料	1,670	2,010	120.4	6.5
紅 茶 飲 料	1,200	1,250	104.2	4.1
ト マ ト ・ 野 菜 飲 料	510	490	96.1	1.6
緑 茶 飲 料	170	260	152.9	0.8
そ の 他 飲 料	560	1,620	289.3	5.3
一 般 飲 料 計	22,250	24,080	108.2	78.4
ビ ー ル	5,400	6,200	114.8	20.2
そ の 他 酒 類	400	420	105.0	1.4
酒 類 計	5,800	6,620	114.1	21.6
合 計	28,500	30,700	107.7	100.0
内アルミ缶 (%)	14.4	13.7	95.1	—

注: ビバレッジジャパン社調べ

表 4 飲料缶の缶材別生産状況

単位: 百万缶

年 次	1990			1991			スチール缶 比率 %
	品 目	スチール	アルミ	計	スチール	アルミ	
	一般飲料缶	19,050	3,200	22,250	20,790	3,290	86.3
	ビ ー ル	162	5,238	5,400	170	6,030	2.7
	その他酒類	—	400	400	10	410	2.4
	合 計	19,212	8,838	28,050	20,970	9,730	68.3

注: ビバレッジ・ジャパン社調べ

表 5 瓶と缶のビール品質に及ぼす影響の比較

容器	ビール濁度 (HAZE)	泡持ち性 (シグマー)	蒸発残留物 (ppm)	過マンガン 酸カリ消費 量 (ppm)
瓶(633ml)	0~0.2	108~119	ND-4.7	ND (1ppm以下)
缶(350ml)	0~0.2	100~111	ND	ND
室温 1ヵ月貯蔵		4%エタノール 純水 60℃ 60℃×3×3日		

酸飲料、コーヒー、お茶などあらゆる飲料が缶詰化されている。その生産量は表 3 のとおりである。91 年度、307 億缶、92 年度、320 億缶に達しており、一人当たり平均 270 缶程度の飲料缶を 1 年間に消費していることになる。飲料の種類別では、ビールをはじめ低アルコール飲料の缶化が進み、瓶容器の減少が認められる。つぎに金属缶の缶材料別の変化をみると表 4 のとおりで、コーヒー、果汁など一般飲料缶ではスチール缶が 86% と圧倒的に多く、逆にビールほかのアルコール飲料ではスチール缶が約 3% で、アルミ缶が 97% と圧倒的に多い。以上のように各種容器の中で金属容器が飲料用容器として急速に伸長してきたことは、生活様式、社会経済情勢の変遷など種々の理由があげられるが、究極的な理由は何か、それは他の容器にはない特性メリットを金属容器が具備していることもあるが、何をさておいても、表 5 にみられるとおり、代表的嗜好飲料のビールにおいても、びんと同じレベルまで内容物の保護性が高められ、各種飲料のもつ微妙な香味(フレーバー)を他の容器より長期にわたり安定して保持しうるまでに質的向上が図られたことにほかならない。なお、参考のため飲料金属缶のもつメリットを掲げると表 6 のようになる。

5. む す び

飲料缶の発展の歴史と共に、金属包装容器がもっている種々の優れた特性と食品の風味との関連性について述べてきたが、素材となる金属材料、その上にある表面処

表 6 金属缶急伸の技術的根拠
(金属缶究極のメリット)

- | |
|--|
| <p>A. 工業的に要求される特性(内容物の保護性と生産性)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 強度: 耐圧性, 耐減圧性, 耐熱性, 耐衝撃性, 形状保持性 2. 密封性: 信頼性の高い密封性 3. バリヤー性: 耐ガス透過性(特に酸素透過性が少ない), 耐光性 4. 細菌的, 化学的安定性: 保香性, 耐食性, 内容物の品質保持性, 香味不変性, 無着色性 5. 生産適性: 低コスト, 安定供給, 大量高速生産性, 軽量保形性 6. 充填適性: 高速安定充填, 高速搬送性, 軽量化 <p>B. 商業的に要求される特性(商品の機能)</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 使用時の便利性: 開口性, 開缶性, ハンドリング性, 廃棄性 2. ディスプレー効果: 印刷性, 美麗印刷, 陳列適性(スタック性) 3. 経済性: 低コスト, 軽量物流通性 <p>C. 社会性</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. ファッション性: 新鮮性 2. 廃棄処理, 公害適性: 廃棄物大量処理性, 無公害性 |
|--|

理被膜、食品の風味を維持するための塗膜と飲料香味成分との反応、また味覚を感知する母体となる親水基と親油基の 2 重構造をもつ舌や鼻の生体膜、これらの相互反応は今までちょうど学問的には隙間の領域であったため、あまり解明されていなかったが、いずれも表面、界面科学の領域であって、これからの新しい展開と解明が期待されるところである。

文 献

- 1) 増山英太郎, 吉田正昭: “食品の色・味・匂” 三務書房 (1980).
- 2) 夏堀育子, 島田博彰: 日食工誌 **41** (3), 173 (1994).
- 3) 下田満哉, 平野好二, 篠島 豊: 分析化学 **36**, 792 (1987).
- 4) 大塚晋也, 中里誠一: 色材 **66** (7), 418 (1993).
- 5) 小林彰夫: 醸造 **85** (9), 630 (1991).
- 6) G.W. Halek and M.A. Meyers: Packaging Technology and Science **2**, 141 (1989).
- 7) ビバレッジ・ジャパン: No. 138, 38 (1993).
- 8) 長澤善雄: 洋酒技術研究会, 7 月例会 (1993).