

## 応用編 (5) 包装食品の異臭付着や香りの収着

鹿毛 剛

### はじめに

包装と食品において、過去から現在に至るまで多数トラブルが発生しているが、企業内の情報として残っており、公表されていない。香気成分の収着については、1980年の半ばになって顕在化し、下田ら<sup>1)</sup>は柑橘果樹中のリモネンなどの香気成分が包装材料の内面材であるプラスチックに収着されることを報告した。その後、平田らは1993年にポリオレフィン原料樹脂中及び包装容器中<sup>2)</sup>の異味成分を明らかにした。

産業界にあつては、事故情報が外部に漏れることを恐れて、食品企業とそれを取巻く包装資材企業、流通業に限定した情報になっていた。これらの企業内情報から業界に対して、公表されたのは1994年になって初めてであった。但馬ら<sup>3)</sup>は日本包装学会で食品へのカビ臭の移行防止について公表した。

私が、経験した内容について、具体的な事例に基づいて説明したい。また、他の文献も紹介しながら包装食品の異臭付着の発生状況、原因追求などをまとめたものである。

これらのトラブル事例が食品包装業界に共有化されて、事故を発生させない一助になれば幸いだと思う。

### 1. 1975年～1980年の経験

#### 1-1 コルク王冠のカビ臭

ビールや清涼飲料水は殆どガラスびんに包装されていた。ガラスびんの密封には、圧搾コルク王冠が使用され、ボルトガルから輸入されていた。1975年頃に輸入の圧搾コルクにカビが生え、王冠からカビ臭が検出された。その後、1984頃にも再発した。この時点では、カビ臭の生成機構までは解明されなかった。

#### 1-2 ポリエチレン王冠

ポリエチレン王冠は、コルク王冠より耐圧性、高速生産性、コスト等の点で優れており、ポリエチレン王冠が導入された。ポリエチレンは低密度ポリエチレン (LDPE) が使用された。ポリエチレンは、①樹脂自体の臭気、②成形加工上の問題、③外部からの収着、④内容物からの収着の4つの観点で注意を要する。この4項目について具体的に説明する。これらの現象は、ポリエチレンだけでなく、ポリプロピレン (以下PPという) 等のオレフィンに共通するものである。

##### 1-2-1 樹脂自体の臭気

ポリエチレンはチーグラー触媒でエチレン



Tsuyoshi KAGE

1962年 3月	九州大学農学部農芸化学科卒業	1998年	鹿毛技術士事務所所長
1962年	キリンビール株式会社 広島工場入社	2012年	日本包装コンサルタント協会会長 (4年間)
1977年	取手工場製品課長		
1981年	本社製造部部长代理		
1994年	包装技術センター所長		
1997年	キリンビール株式会社 退社		

を重合させて作られるものである。チーグラ触媒で作ったポリエチレンは、分子量の範囲が低から高で、分子量分布は中である。従って、エチレンモノマーから分子量の低いオリゴマーも含まれる。これらの未反応物やオリゴマーは、特有の臭気を持っているので、食品へ移行する。使用に先立ち、低密度ポリエチレンを水洗してオリゴマー等を水に溶解させ、脱臭した。王冠や液体紙容器用の内面に脱臭グレードのポリエチレンを使用した。

#### 1-2-2 成形加工上の問題

プラスチック樹脂を加工の際には、加熱溶解するので、樹脂は、熱分解や酸化分解されて、炭素数10以下の炭化水素類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類等が生成し、臭いが発生する。従って、可能な範囲で溶解温度を低めにすることが重要である。

#### 1-2-3 外部からの臭気の収着

1970年代後半、コルク王冠からポリエチレン王冠に切り替え段階で、灯油臭の市場クレームが頻発した。原因追究のために再現実験を行なった。デシケーター内に、①ポリエチレン王冠の付いた飲料製品 ②灯油の入ったビーカーの2つを一緒に保存すると、明らかにポリエチレン王冠に灯油臭が収着されることが再現できた。当時は、小売店はビールの他に米や灯油も取り扱っていた。小売店の倉庫は、換気も悪かった。こういう環境条件化で灯油の臭いがビール王冠に収着されたものと推察された。

#### 1-2-4 内容物からの収着

1982年のPETボトルの清涼飲料での認可

の前に容器特性の評価を行なった。PETボトルと多層ボトル（PP/EVOH/PP）を試料とした。使用した多層ボトルは、PETボトルの約5倍の酸素バリア性を有した。中身は、オレンジ、グレープフルーツ、グレープ果汁製品で、40℃で2ヶ月保存した。

PETボトルの保存試験結果で、外観はいずれの中身製品も黒色に変化していた。官能検査では、オレンジのリモネンの香り、グレープフルーツのシトラスの香り、グレープのエステルの香りは残っていた。多層ボトルでは酸素のバリア性が良いので、外観は特別な変化が無かった。しかしながら、それぞれの果汁の特有の香りが無かった。

#### 1-2-5 異臭付着防止対策

ウイスキーのキャップの異臭移行を防止するためにガスバリア性のある多層ライナー材が使用された。1982年には特許<sup>4)</sup>がある(第1図)。

## 2. 1980～1995年の経験

### 2-1 クラフト紙、段ボールや木製パレット等の包装物流資材からカビ臭移行

アルミキャップ、アルミ缶蓋はクラフト紙に包装され、更に段ボール箱に詰められ、包装資材メーカーから納入された、それらの包装資材からカビ臭が検出された。1997年宇都宮<sup>5)</sup>は、製紙工程中に2,4,6-TCP(2,4,6-トリクロロフェノール)の挙動を報告しており、カビ臭の原因としている。

又、アルミボトルについては、木製パレットからカビ臭が移行した。木製パレットの新品は、木材の乾燥が不十分な場合が多い。パ



第1図 多層ライナー

レット毎にシュリンク包装やストレッチ包装されており、パレット包装内の湿度が高くなり、カビが発生する。その点、プラスチックパレットは、カビの発生が無いので、プラスチックパレットへ切替わっていった。

## 2-2 リターナブル PET ボトルの異臭付着

1990年代、欧州では、リターナブル PET ボトルが使用された。筆者は、1995年ベルギーの SPA 社を訪問する機会があった。コーラー、ファンタ、グレープのフレーバー系飲料に回収ボトルが再使用された。しかし、ミネラルウォーター用には、使用されなかった。何故なら、回収ボトルを丁寧に洗浄したとしても、前に充填したフレーバー系飲料の臭いが残るからである。

1994年のオランダの TNO 栄養食品研究所は<sup>6)</sup>、家庭化学品、自動車用品、農薬など使用して、PET ボトルの保存試験を実施した。その後、アルカリ洗浄、水洗浄を行った。Aniline、Benzene、Pyridine などは臭いが透過し、Lindane、Motor oil、Xylene 等は臭いが残留したとしている。

## 2-3 PAN (ポリアクリロニトリル) や PEN ボトルでも薬品残存

PAN ボトルは、1980年代後半にビール用のリターナブル容器として、上市された。

PEN ボトルは、PET ボトルのテレフタル酸の代わりに、ナフタレン酸で代替したもの

で、ポリエチレンナフタレートと云われる。PAN ボトルや PEN ボトルのガスバリア性は、PET ボトルの約5倍である。これらのボトルにカビ臭のジオスミン、灯油、農薬のマラソンを添加保存した。アルカリ、水洗浄後でもいずれのボトルにも臭いが残存した。

## 3. カビ臭

### 3-1 木材におけるカビ臭の発生機構

フェノール ( $C_6H_5 \cdot OH$ )、クレゾール ( $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ ) 等のフェノール系物質は、従来から木材防腐剤や医療用消毒剤として使用されてきた。

日本では、1960年代に TCP が木材用防腐剤として、使用され始めた。1970年代より飲料缶詰食品等でカビ臭の問題が顕在化したと云われている。この TCP がある種のカビによって、メチル化されて TCA (トリクロロアニソール) が生成されるものといわれている。メチル化菌は、特殊なカビでなく、Fusarium oxysporum、Paecilomyces variotii や Trichoderma sp. 等であり、通常の土壌に一般的に存在している。

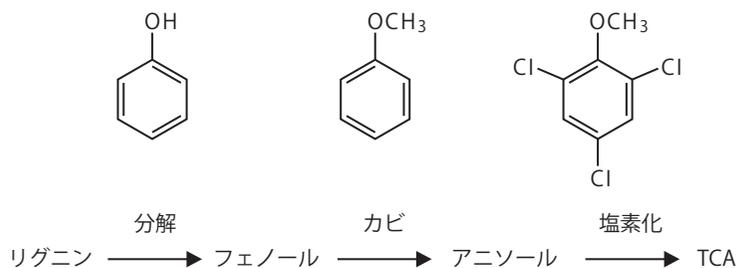
TCA は、高い昇華性と極めて低いカビ臭を有する。その官能閾値は、2 ppt (例えば、2 mg を  $1,000m^3$  の水に溶かした濃度) といわれている (第2図)。

### 3-2 ワイン用コルクのカビ臭

喜多<sup>7)</sup>によれば、2000年になって、ワイン



第2図 木材におけるカビ臭の発生機構



第3図 コルクのカビ臭の発生機構

のコルク栓のコルク臭が問題になっていると  
 いている。世界の市販ワインの20~30本に  
 1本程度はコルク臭（英語で Corked-tainted  
 又は Corked、仏語のブシヨネ）と呼ばれる  
 特有な不愉快な異臭がある。この原因は、コ  
 ルクが殺菌や漂白のため化学処理物質にある  
 種の微生物反応が加わって生成するものであ  
 り、2, 4, 6-trichloroanisole（以下 TCA）  
 といわれている。現在、コルク臭は改善され  
 ている。改善の理由は、塩素殺菌から蒸気や  
 高圧水殺菌による変更がされたからである。

コルクのカビ臭については、TCA といわ  
 れているが、その発生機構は、3-1の項で  
 説明した発生機構と異なる。清水<sup>8)</sup>によれ  
 ば、コルクがカビに汚染されていることと漂  
 白工程の残留塩素の二つの条件に起因する  
 と言っている。即ち、コルクにカビが生えて、  
 コルクのリグニン分解物のフェノールからア  
 ニソールが生成し、次に、残留塩素によって  
 TCA が生成したとしている（第3図）。

ワイン栓としては、天然コルク栓が好まれ  
 ているが、最近ではスクリーキャップも使  
 用されだした。スクリーキャップのライ  
 ナー例として、発泡のPEにPETをラミネー  
 トしたものが使用されており、外部からの臭  
 いを遮断している（第1図参照）。

### 3-3 日本酒におけるカビ臭

カビ臭は吟醸酒や純米酒などいわゆる高級  
 酒で発生し、日本酒業界として問題になって

おり、（独）酒類総合研究所の論文<sup>9)</sup>がある。

平成18醸造年度、平成19醸造年度全国新酒  
 鑑評会出品酒で、清酒の TCA 閾値1.7ppt 以  
 上のものが全体の5~6%であった。又、市  
 販の麹カビ（*Aspergillus oryzae*）11種によ  
 り、TCP から TCA に変換したとしている。  
 同研究所によると、TCA は麹箱、酒袋、木  
 製樽棒、麹室床から検出され、木製パレット  
 からは高濃度に検出されている。カビ臭の汚  
 染原因としては、製造工程と木製パレットか  
 らの移行としている。

## 4. プラスチックフィルムと臭い透過性

### 4-1 有機溶剤の種類とプラスチックフィルム

溶剤を中心とした薬品にポリマーが液体や  
 蒸気の形で接触すると、まずポリマーに溶剤  
 が溶解し、拡散していく。これは、酸素や炭  
 酸ガスの気体の透過と同じである。溶剤とポ  
 リマーの組み合わせによっては、ある溶剤に  
 よって、ポリマーは膨潤し、浸透拡散するの  
 で透過率は大きくなる。例えば、単位当たり  
 (0.1mm/m<sup>2</sup>・day、0.1mm厚)の透過係数  
 は、PETで19cc、LDPEは2000ccで、LDPE  
 はPETと比べて約100倍酸素を透過させる。

第1表<sup>10)</sup>はプラスチックフィルムの有機溶  
 剤の透過率を示す。酸素の透過率の比較と同  
 様に試算すると、有機溶剤のn-ヘキサンや  
 ベンゼンでは、LDPEはPETの2,000倍以上  
 透過させる。従って有機溶剤の透過には十

第1表 プラスチックフィルムの有機溶剤の透過率 (単位: g/0.1mm・m<sup>2</sup>・24hrs)

	エタノール	n-プロパノール	酢酸エチル	アセトン	n-ヘキサン	ベンゼン	四塩化炭素	クロロホルム
LDPE	21.7	17.9	457	220	2,685	2,320	4,670	5,260
CPP	3.34	1.95	142	34.5	2,350	2,050	4,540	2,820
OPP	1.74	0.97	73.4	14.4	779	988	2,020	2,085
PET	0.51	0.19	8.21	1.17	1.18	0.45	0.62	168
CNY	351	1.56	3.08	1.63	0.58	0.12	0.11	584
PVC/PVDC	0.79	0.4	788	1,540	0.28	546	9.44	1,460
セロファン	17	6.4	0.44	5.13	1.05	0.44	0.11	0.28
上記溶媒とほぼ同じ	メタノール	イソプロパノール		メチルエチルケトン	n-ヘプタン シクロヘキサン	トルエン		

注: 文献10) より作成

第2表 各種包装用フィルムの香り透過性

	バニラ香料	オレンジ香料	レモン香料	カレー粉	ジンジャー粉	シナモン粉	ガーリック粉	コーヒー粉末	ココア	紅茶	日本茶	ソース	しょうゆ	いか塩辛	らっきょう油
ポリエステル	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
ナイロン	○	○	○	●	●	●	○	○	○	●	●	○	○	○	○
低密度ポリエチレン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ポリプロピレン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ポリ塩化ビニル (軟質)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ポリ塩化ビニル (硬質)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ポリエチレンラミネートセロハン	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防湿セロハン (硝化綿系コート)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
防湿セロハン (塩ビ系コート)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○: 1時間以内 ●: 1日以内 ○: 1週間以内 ●: 2週間以内 ●: 2週間以上

分な注意が必要である。

リエステル (PET を代表している) である。

## 4-2 各種包装用フィルムの香り透過性

第2表<sup>11)</sup>に、包装用フィルムの香料、香辛料、嗜好飲料、調味料などの香り透過性を示す。LDPEは、殆どの食品の香りに対して、迅速に透過しフレーバーバリア性はない。PPはLDPEより良い。フレーバーバリア性の良いものは、ナイロンさらに良いものはポ

## 5. 臭気対策

## 5-1 異臭付着防止技術

異臭付着を防止するためには、いくつかの方法がある。

## 5-1-1 樹脂の選定

第2表に示したように、樹脂によって、特性があるので、臭いを透過しにくい樹脂を選

第3表 DLC ボトルの収着抑制 (単位:  $\mu\text{g}/700\text{ml}$  ボトル)

アロマ物質		Cの数	未処理	DLC 処理
エステル類	酪酸エチル	6	0.087	0.017
	ヘキサン酸エチル	8	0.392	0.137
	オクタン酸エチル	10	4.402	0.679
アルデヒド類	n-ヘキサナール	6	0.181	0.048
	n-オクタナール	8	2.862	0.438
	n-デカナール	10	17.33	6.17
アルコール類	n-ヘキサノール	6	0.0046	0.002
	n-オクタノール	8	0.223	0.012
	n-デカノール	10	0.265	0.02

注: 初期揮発成分濃度: 100ppm 保管条件: 37°C × 30日

扱する。ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン、フレーバーバリア性がないので、使い方を十分に検討する。

#### 5-1-2 多層化技術

例えば、液体紙容器に使用する場合、LDPE/バリア層/LDPEのサンドイッチ構造構成となる。バリア層としてPET、EVOH、アルミ箔などがある。中身製品の香り成分の収着を最小限にするため、液側のLDPEの厚みを薄くする。

#### 5-2 DLC技術

PETフィルムは、他のプラスチックフィルムよりフレーバーバリア性を持っている。しかし、前述したように、PETボトルでカビ臭が付着したり、2-2の項で説明したとおり、PETボトルに、中身製品のフレーバーが残っており、また、有機溶剤を透過させるという問題もある。

PETボトルの内面に、Diamond Like Carbon (ダイヤモンドライクカーボン、以下DLCという)をコーティングしたものが開発された<sup>12)</sup>。DLCボトルの性能は、未処理のPETボトルの酸素バリア性で10倍以上であり、清涼飲料、日本酒、ワイン、ビールなどに使用されてきた。

DLCボトルは、酸素のバリア性の他にも

フレーバーバリア性を持っており、吉村ら<sup>13)</sup>は、DLCボトルのエステル類、アルデヒド類、アルコール類の香りの収着抑制を報告している(第3表)。

#### 引用文献

- 1) 下田満哉、大田英明、末網邦男、箆島豊 他: 日食工誌、31(11)、697(1984)
- 2) 平田孝、石井伊久哉、石谷孝佑: 日本包装学会誌、2(4)223(1993)
- 3) 馬場亜紀、但馬良一他: 食品へのかび臭移行防止(第1報、第2報)、日本包装学会誌、3(1)35(1994)
- 4) 日本クラウン、サントリー: 特公昭57-30744、57-30745
- 5) 宇都宮孝昭、稲葉尚、磯田幸博: 製紙工程に於ける原紙および2,4,6-トリクロロフェノール(TCP)の挙動と実態、日本包装学会第6回年次大会要旨集36-37(1997)
- 6) V.J. Feron, et al: Food Additives and Contaminants, 11(5)571-594(1994)
- 7) 喜多常夫: 酒うつわ研究—ワイン栓の選択肢一、2007年2月号
- 8) 清水健一: ワインの科学、講談社、p.179(1999)
- 9) 岩田博他: 日本醸造協会誌、104, 777

(2009)

- 10) 桐村俊一郎：プラスチック年鑑、工業調査会、p.87 (1969) より作成
- 11) プラスチック包装材料要覧、合成樹脂技術協会、p.69 (1974)
- 12) キリンビール、サムコインターナショナル研究所：特許2788412号
- 13) 吉村憲保、山崎照之、白倉昌：日本包装学会年次大会発表スライド (2003. 6. 25)