

技術コーナー

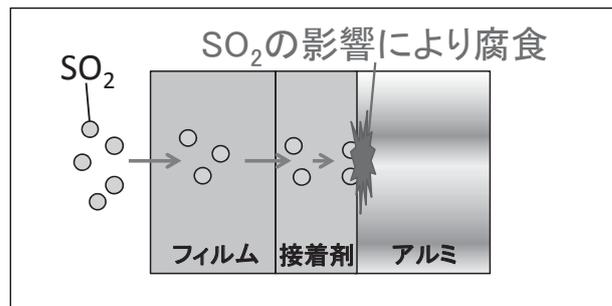
ワイン用ボトル缶の開発

1. はじめに

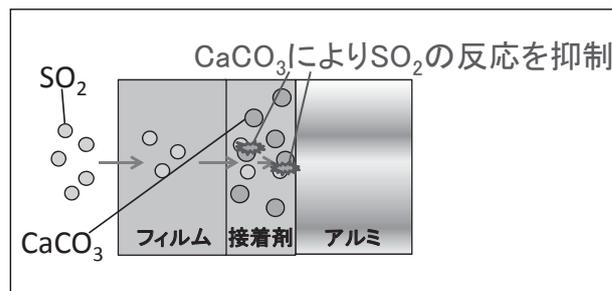
ワイン用の容器としては、瓶の製造技術が向上した17世紀後半以降数百年もの長い間瓶が使われてきた。最近では容器に瓶以外を用いた製品も世の中に出て来てはいるが、それでも「ワインといえば瓶に入ったもの」というイメージは、まだまだ多くの人を持っていると思われる。しかしながら、瓶は保存容器としては非常に優秀であるが、割れる、重いなど取り扱いには注意が必要であり、持ち運びにも多少不便な面があるのも事実である。そのため、ワインを缶に充填することができれば、軽くてしかも割れないことから取り扱いも容易で持ち運ぶのも非常に便利になる。また、輸送コストの削減による環境負荷の低減にも効果的である



写真1 商品化したボトル缶ワイン



第1図 従来ボトル缶の断面図



第2図 ワイン用ボトル缶断面図

と期待される。このようなきっかけから、当社(大和製罐株)はワイン用ボトル缶の開発に着手し、リシール機能付きボトル缶としては世界で初めてとなるワイン用ボトル缶を開発、2008年に商品化した(写真1)。本報では、このワイン用ボトル缶の特徴と開発に際して得られた知見について、その一端をご紹介させていただく。

2. ワイン用ボトル缶の特徴

2.1 亜硫酸の影響

ワインをアルミ缶に充填する際、最も問題となるのがワインに含まれる亜硫酸である。一般的に多くのワインには醸造の段階で酸化防止などの目的で亜硫酸またはその塩、例えばピロ亜硫酸カリウムなどが添加されている。この亜硫酸は金属腐食性が極めて強いため、亜硫酸が添加されたワインを缶に充填した場合、缶の内面金属が腐食する。その結果、缶に穴が開くことにより漏洩を引き起こしたり、また亜硫酸と金属の反応により発生する硫化水素の影響で、ワインにとって最も重要な要素の一つであるフレーバーが悪化する。このような理由で、これまでワインを缶に充填することは困難とされてきた。つまり、この亜硫酸による影響を何らかの形で防ぐことができれば、亜硫酸入りのワインを缶に充填することが可能となる。

そこでワイン用の缶を開発する上で、亜硫酸が金属を腐食することが問題なのであれば、亜硫酸が金属に到達する前に何らかの形でブロックするのが良いのではと考え、缶の内面に使用するフィルム、接着剤の樹脂組成や添加剤について、食品衛生性を前提に種々検討を進めた。

その結果、接着剤中に炭酸カルシウムを添加することで、亜硫酸による缶内面の腐食を防止できることが分かった。

2.2 従来の缶とワイン用ボトル缶の比較

ここでは、ワイン用ボトル缶の特徴について述べる。まず、従来のボトル缶の断面図を第1図に示す。従来のボトル缶では、亜硫酸由来の二酸化硫黄がフィルムや接着剤を通過してアルミにアタックし、腐食を引き起こす。

一方、ワイン用ボトル缶の断面図を第2図に示す。接着剤中に添加された炭酸カルシウムの効果により、亜硫酸由来の二酸化硫黄の影響を抑制し腐食は起こらない。

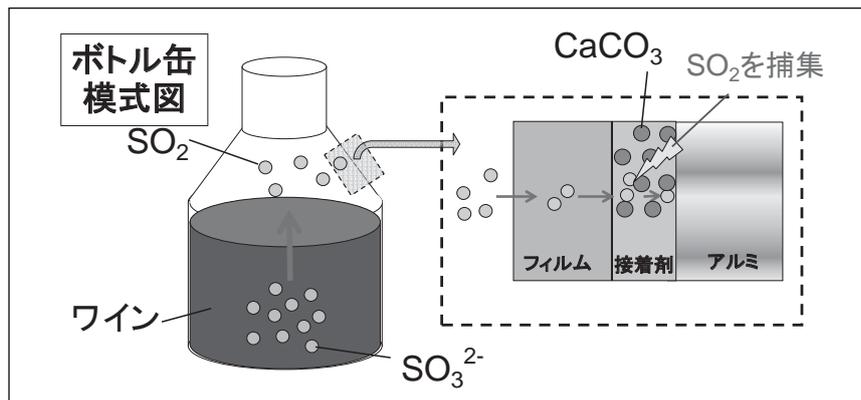
3. 耐亜硫酸機構に関する考察

3.1 予想された缶内部での炭酸カルシウムと二酸化硫黄の挙動

ここでは、亜硫酸に対する炭酸カルシウムの効果を調査した結果について述べていく。まず、炭酸カルシウムが亜硫酸に対して効果的であると分かった際、予想された缶内部での炭酸カルシウムと亜硫酸の挙動について第3図に示す。ワイン中の亜硫酸は気相部では二酸化硫黄となるが、この二酸化硫黄がフィルムを通過し、接着剤を通過しようとする際、接着剤中の炭酸カルシウムが二酸化硫黄を捕集することで、アルミに到達せず、腐食が進行しないという現象が缶内部で起きていると予測した。つまり、炭酸カルシウムは単に二酸化硫黄の捕集剤として働くと考えた。

3.2 接着剤の二酸化硫黄雰囲気暴露試験

その予測を裏付けるため、まず炭酸カルシウム入りの接着剤が二酸化硫黄をブロックしている様



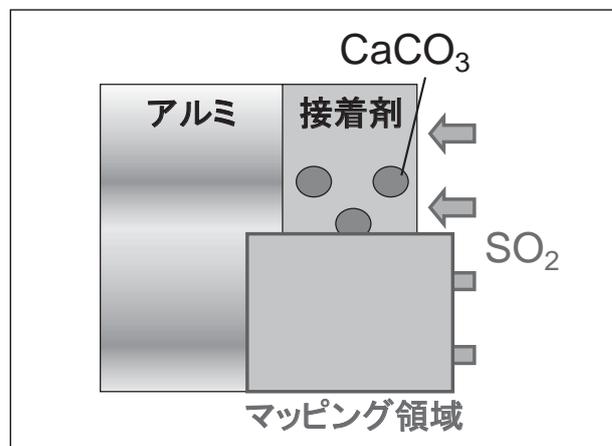
第3図 炭酸カルシウム二酸化硫黄の反応挙動の予想モデル

子の観察を行った。調査サンプルの模式図を第4図に示す。アルミ板に炭酸カルシウムを添加した接着剤を厚めに塗布し、高濃度の二酸化硫黄雰囲気に暴露した後、その断面をエネルギー分散型X線分析(EDS)のマッピングにより観察した。

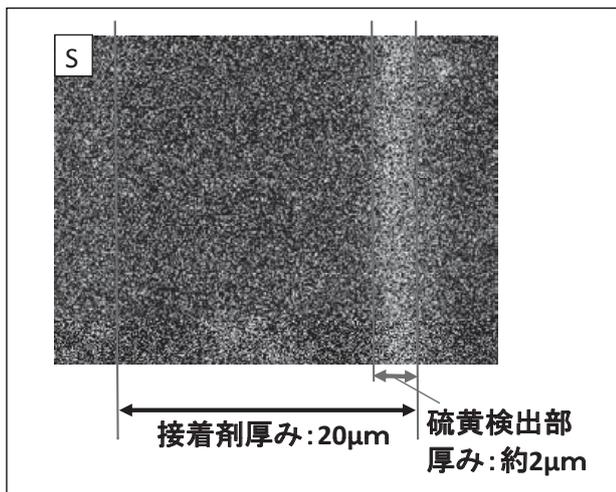
その結果を第5図に示す。硫黄のマッピング結果から、接着剤の表層部で二酸化硫黄由来の硫黄元素が留まっている様子が観察できた。この結果により、炭酸カルシウムの効果により二酸化硫黄がブロックできていることが確認できた。ここで、硫黄検出部の厚みは2 μmとなっているが、実際の缶の場合は接着剤の厚みは2 μmよりも非常に薄くなっている。それにもかかわらず、ワイン用ボトル缶は亜硫酸の影響を受けないことから、炭酸カルシウムの添加による効果が亜硫酸の捕集以外に、他にもあるのではないかと考えに至った。

3.3 SO₂による加工部の接着剤の劣化

炭酸カルシウムの亜硫酸捕集以外の効果について調査するため、以下の試験を実施した。第6図は調査サンプルの概略図と顕微鏡写真である。調



第4図 調査サンプル模式図

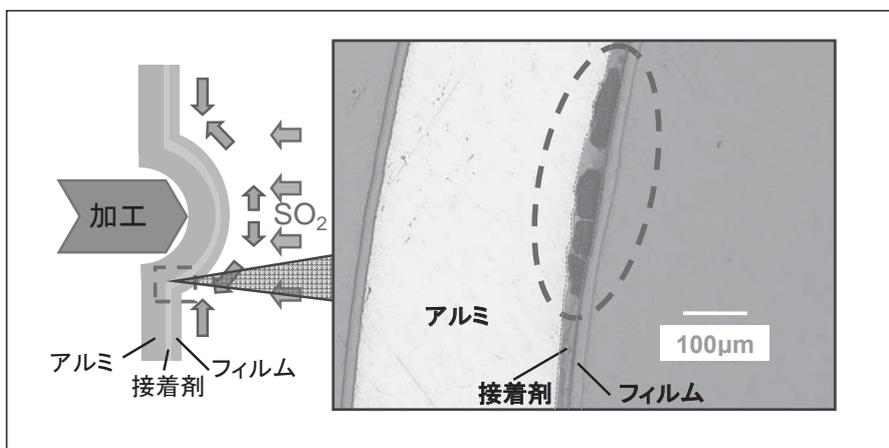


第5図 硫黄のマッピング結果

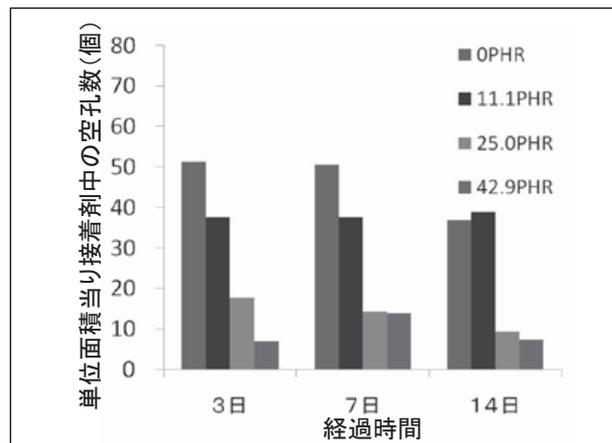
査方法は、アルミ板に炭酸カルシウムを添加しない接着剤とフィルムを貼り付けた材料をプレスにて加工したのち、高濃度の二酸化硫黄雰囲気暴露した材料の断面を顕微鏡にて観察した。その結果、接着剤中に空孔ができていることが分かった。この空孔はプレスにて加工を受けた部分のうち、圧縮変形を受けた部分に多く発生していた。この結果から、圧縮変形を受けた接着剤が二酸化硫黄により劣化し、空孔ができたと考えられる。

3.4 接着剤の劣化と炭酸カルシウム添加量の関係

続いて接着剤に添加する炭酸カルシウムの量を変化させ、同様の調査を実施した結果を次に示す。第7図は炭酸カルシウム添加量と接着剤単位面積当たり発生した空孔の数を調査した結果である。PHRとはper hundred resinの略で樹脂100に対し含まれる炭酸カルシウム量を表す単位である。この結果、変形を受けた接着剤中の空孔の数は、炭酸カルシウムの添加量が多いほど減少することが



第6図 調査サンプル概略図および顕微鏡写真



第7図 炭酸カルシウム添加量と接着剤中に発生した空孔の数の関係

分かった。また、空孔の数は暴露時間を長くしてもあまり変化は見られなかった。

亜硫酸による接着剤の劣化と炭酸カルシウムの関係について、実際の缶の場合で考えてみると、製缶工程においてフィルムがラミネートされたアルミ材が加工を受けると、品質上は問題ないレベルの微小なキズやクラックが接着剤に入る。炭酸カルシウムがない場合は、亜硫酸の影響によりこの微小なキズやクラックのダメージが進行し、その結果腐食に到る。一方、炭酸カルシウムがある場合は、亜硫酸によるダメージの進行が抑制され、腐食が起こらない。これが、亜硫酸の捕集以外の、炭酸カルシウムのもう一つの効果であると考えられる。

4. まとめ

以上、炭酸カルシウムの効果についてまとめると、まず一点目が亜硫酸の捕集効果、二点目が加工された接着剤が亜硫酸によって受けるダメージ(劣化)を抑制する効果であると考えられる。今後は、得られた知見をさらに応用、発展させ、新たな技術の開発につなげていきたい。

(大和製罐株式会社 総合研究所第2研究室 佐藤 伸秀)