

## 炭酸ガスによるワイン用ボトル缶腐食促進機構の研究

大和製罐株式会社 技術管理部エネルギーソリューション開発室 有馬理仁

## 1. はじめに

当社は飲料用金属容器としてこれまでにアルミ製の2ピース缶、スチール製の3ピース缶を製造販売するとともに、2000年にはそれまでの飲料用金属容器の常識を覆したアルミ製のリ・クローザブル缶を上市した。この缶はニューボトル缶(NBC: New Bottle Can, 第1図)と名付けられ、その年のCans of the Year Awardを受賞している<sup>1)</sup>。

その後弊社では、このNBCの用途拡大を目的として各種ワインの充填貯蔵に取り組んできた。ワイン用パッケージとしては主に第1表に記載されたものがある。その中でもアルミ缶入りワインはグローバル市場で最も急拡大したセグメントの一つであり<sup>2)</sup>、2012年から2020年までに市場規模が30倍に拡大したと報告されている<sup>3)</sup>。

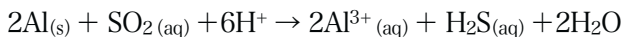
缶入りワインは第1次世界大戦において当時のフランス軍で扱われ、その後1930年代に初めて一般の市場に登場したが、当時から幾つかの課題



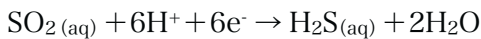
第1図 当社のボトル缶 (NBC)

(早期の濁り、耐食コーティングの劣化、缶体腐食)が顕在化していた<sup>5)</sup>。特に缶体腐食が問題で、塩素や銅によって腐食が促進され<sup>6)</sup>、その際腐食ピットを形成し<sup>2)</sup>、腐食反応

【反応全体】



【正極反応】



【負極反応】



が生じる<sup>3)</sup>、<sup>7)</sup>。この時正極反応で硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$  が生じるため、ワイン缶の内部に強い腐卵臭 (rotten egg aroma) が発生してしまう<sup>3)</sup>。正極反応式にある二酸化硫黄  $\text{SO}_2$  は、ワインの微生物繁殖防止を目的として添加される亜硫酸塩<sup>8)</sup>に由来するものであり、 $\text{SO}_2$  自体も臭気物質 (嗅覚閾値<sup>いいき</sup> 870ppb) ではあるが、 $\text{H}_2\text{S}$  はその約2,000倍の強さの臭気物質 (嗅覚閾値410ppt) であり<sup>9)</sup>、ワインの製品としての価値を大きく損なう事象を過去に発生させてきた。

第1表 各ワイン用パッケージの概要

パッケージ	長所	短所	サイズ
ガラス	伝統的 不活性的 ガスバリア性	重い 割れ易い 輸送に難あり	様々だが一般には 750mL
PET	軽い 強い 安価	脱酸素剤が必要 内容物が酸化し易い	様々
バッグ in ボックス	大容量 一定期間にわたり消費できる	酸素透過性 亜硫酸流失性 フレーバー物質吸着	様々だが一般には 3~5L
アルミ缶	軽い 輸送し易い 内容物の酸化防止 直飲みできる	窒素加圧が必要 フレーバー追加・汚染 の可能性	様々だが一般には 375mLが現在の 規格サイズ
TetraPak <sup>®</sup>	軽い 生産が容易 柔軟 輸送・貯蔵に適した積載性	酸素・光透過性 基本的に使い切り	様々だが200, 500mLがある

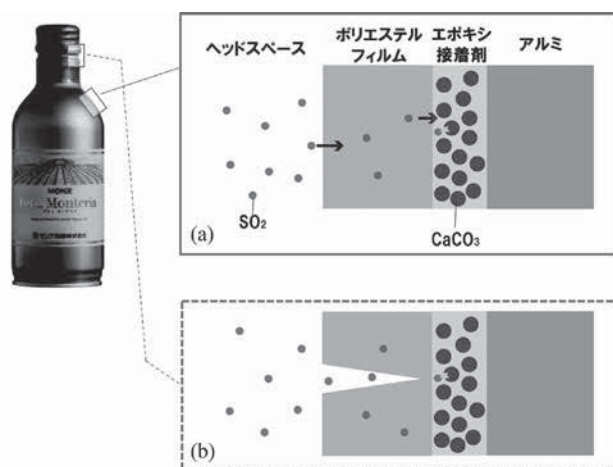
(文献<sup>4)</sup>のTable.1を筆者が訳したもの。CC BY License.)

## 2. NBCの内面コーティングと気相部腐食

さて当社のNBCは内容物に対する耐食性を確保するため、内面被覆としてポリエチレンテレフタレート樹脂(約20 $\mu\text{m}$ )とエポキシ樹脂(約1~2 $\mu\text{m}$ )接着剤とを備えている。そのためワインが直接缶体のアルミに接触する事はない。

一方、ワインに添加された亜硫酸塩は、ワインの酸性(pH 3~4程度)環境においてSO<sub>2</sub>を遊離させる。ワインをNBCに充填すると、この遊離SO<sub>2</sub>がNBC内部の気相部(ヘッドスペース)に気体として拡散する。SO<sub>2</sub>ガスはNBCの薄いポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂とエポキシ樹脂とを透過し、缶体のアルミに接触して腐食を生じ、結果としてH<sub>2</sub>Sによる腐卵臭を発生させてしまう。

そこで当社ではこの缶体腐食の課題を解決しNBCにワインを充填するため、内面被覆のエポキシ樹脂に炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)微粒子を混練する技術を発明・開発した<sup>7)</sup>。これは火力発電所におけるカルシウム塩を用いた排煙脱硫の技術<sup>10), 11)</sup>を飲料用金属缶に応用したものであり、NBCのヘッドスペースからSO<sub>2</sub>ガスがPET樹脂とエポキシ樹脂を透過して缶胴のアルミに到達する事を防止する(第2図(a))。この技術により当社およびモンデ酒造社はNBCを採用した缶入りの赤白ワインを2008年に上市する事ができた<sup>12)</sup>。

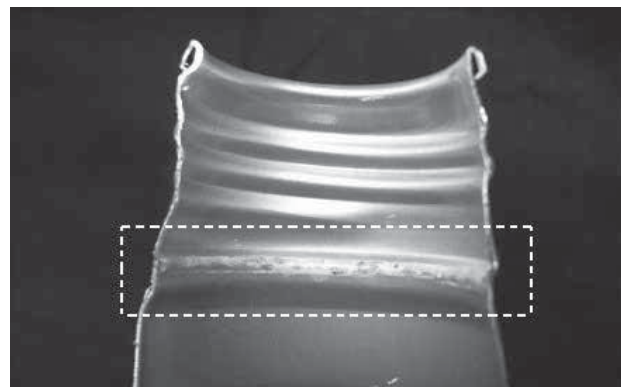


第2図 ワイン用ボトル缶の内面被覆による耐腐食機構  
(a) 平坦な加工部 (b) ビード成型部  
(カラー図表をHPに掲載 C114)

本稿では以降、ワイン向けに製造されたNBC等のボトル缶をワイン用ボトル缶と総称・表記する。

その後、スパークリングワインをこのワイン用ボトル缶に充填(ここでは製品出荷前に容器適性を調査するためのテストパックを指す)する際に新たな課題が顕在化した。具体的には、ボトル缶の口部にはビード成型と呼ばれる、キャップの裾締めに対応した加工部があり、このビード成型部の内面がSO<sub>2</sub>ガスによって気相腐食した(第3図)。当時、NBCの成型材料である樹脂被覆アルミに対して小さな曲率半径の加工を施す事により、内面被覆に微小な亀裂が生じる事は既知であった<sup>13)</sup>。またこの樹脂被覆アルミにビード部と同様の加工を施しSO<sub>2</sub>ガスを暴露すると、エポキシ樹脂部に巣のような空孔が生じる事が報告されていた<sup>14)</sup>。さらに、このビード加工部にはワイン充填時のキャッピングの際、キャップ裾部巻締めで小さな曲率半径の追加工が起これ、この事もワイン用ボトル缶の微小亀裂(第2図(b))やエポキシ樹脂空孔発生の一因と推定された。一方で同じ条件にも関わらず炭酸無しワインでは同様の現象が発生せず、従ってSO<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の混合ガスが微小亀裂・空孔に侵入する事でこの特異的な腐食が発生するものと推測されていた。

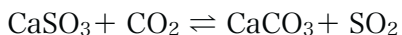
この樹脂(特にポリエチレンテレフタレート樹脂)の微小亀裂発生については、ワイン用ボトル缶成型後のビード成型部局所再アモルファス化処理<sup>15)</sup>、あるいはポリエチレンテレフタレート樹脂自体の柔軟性向上<sup>16)</sup>によって抑制できる事が



第3図 スパークリングワインを充填したワイン用ボトル缶のビード成型部(点線部)内面腐食の様子  
(カラー図表をHPに掲載 C115)

確認され、現在ではワイン用ボトル缶に腐食を発生させる事なくスパークリングワインを充填・貯蔵する事ができるようになっている。

しかし SO<sub>2</sub>と CO<sub>2</sub>の混合ガスによる腐食のメカニズムについてはその後も実証されていなかった。筆者らは仮説として、炭酸カルシウムを吸着材としたアフィニティーカラムクロマトグラフの様な現象、化学反応としては

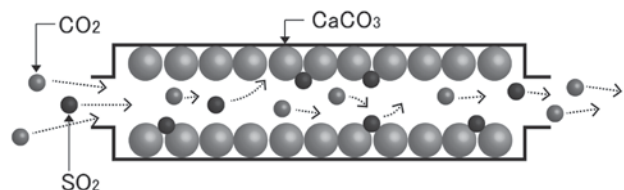


が起こると考えていた(第4図)。この右向き反応は排煙脱硫後に生成する石膏<sup>せっこう</sup>を用いて CO<sub>2</sub>を固定する、CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) の研究事例より、室温で進行する事が推測される<sup>17)</sup>。すなわち、この仮説は CaCO<sub>3</sub>に捕集された SO<sub>2</sub>が、大量の CO<sub>2</sub>によって脱離し、最終的に缶胴のアルミに到達して腐食させる、というものである。最近筆者らはこの仮説に基づき、Matlab<sup>®</sup>を用いた3D 粒子シミュレーションにより、スパークリングワイン充填時のワイン用ボトル缶ビード成型部腐食のメカニズムの解析を試みた。その結果と考察について次節より示す。

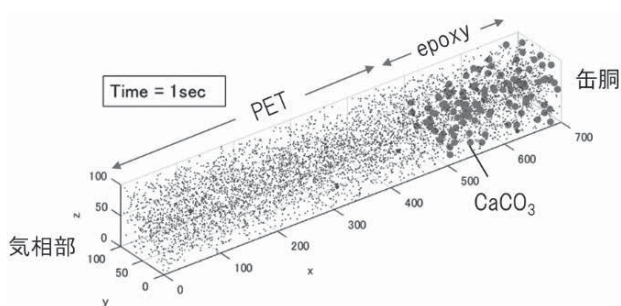
### 3. Matlab<sup>®</sup>による SO<sub>2</sub>ガス分子3D 粒子シミュレーション

#### 3-1 内面被覆の厚みと面積、および粒子状態

当該粒子シミュレーションでは、内面被覆であるポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂の厚みを 5 μm、エポキシ (epoxy) 樹脂を 2 μm として設定した。ワイン用ボトル缶の設計上、ポリエチレンテレフタレート樹脂の厚みは約20μm であるが、曲率半径の小さいビード成型によって微小亀裂が生じ、局所的に厚みが1/4になった状態(第2図 (b))を想定した。またシミュレーション対象である、気相部と接触するこの微小亀裂部の



第4図 アフィニティーカラムクロマトグラフのイメージ (茶: CaCO<sub>3</sub>, 青: CO<sub>2</sub>, 赤: SO<sub>2</sub>を想定し描写) (カラー図表を HP に掲載 C116)



第5図 Matlab<sup>®</sup>による SO<sub>2</sub> 腐食シミュレーションの様子 (細かな青点は CO<sub>2</sub>, 少し大きな紫点は SO<sub>2</sub> を表す) (カラー図表を HP に掲載 C117)

面積を 1 μm × 1 μm = 1 μm<sup>2</sup>に設定した。この粒子シミュレーションの様子は第5図に示す通りである。

#### 3-2 CaCO<sub>3</sub>と CO<sub>2</sub>の反応に係る平衡定数

粒子シミュレーションを実施するにあたり、CaSO<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub> ⇌ CaCO<sub>3</sub>+SO<sub>2</sub>の反応速度に関するパラメータ、すなわち前述の化学反応の平衡定数が必要である。左方向への反応はワイン用ボトル缶の内面被覆による SO<sub>2</sub>吸収を表すものであり、右方向への反応は文献<sup>17)</sup>より示唆される逆反応である。本研究ではこの反応の平衡定数を文献から見出す事ができなかったため、暫定的に 2.0と仮定した。これは、この化学反応の系において、おおまかには CO<sub>2</sub>分子10個と CaSO<sub>3</sub>分子1個の間で交換反応が生じる事を示す値である。

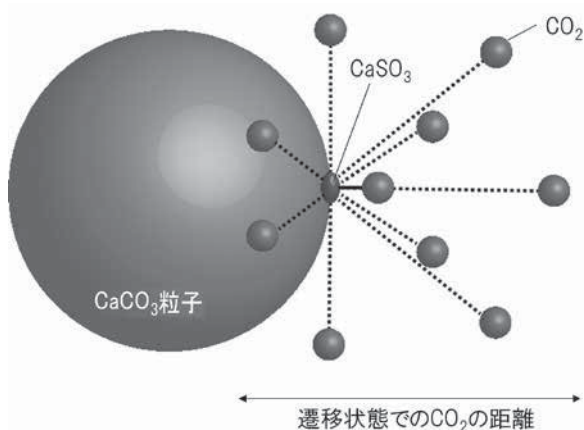
#### 3-3 ガス透過性

本研究の粒子シミュレーションに必要なガス透過性パラメータは、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびエポキシ樹脂に対する、SO<sub>2</sub>および CO<sub>2</sub>が透過する際のもの(4通りの値)である。これらのうち、ポリエチレンテレフタレート樹脂に対する CO<sub>2</sub>のガス透過性については、9.12×10<sup>-9</sup> [cm<sup>3</sup> cm/cm<sup>2</sup> sec atm] が報告されている<sup>18)</sup>。しかしその他の3通りのガス透過性の値については文献から見出す事ができなかったため、本研究では便宜的かつ暫定的に4通り全てが9.12×10<sup>-9</sup> [cm<sup>3</sup> cm/cm<sup>2</sup> sec atm] であると仮定し設定した。

#### 3-4 ガス分圧

本粒子シミュレーションにおけるワイン用ボトル缶内の気相部の SO<sub>2</sub>分圧については、文献<sup>19)</sup>等から0.05 kPa として設定した。また、CO<sub>2</sub>分



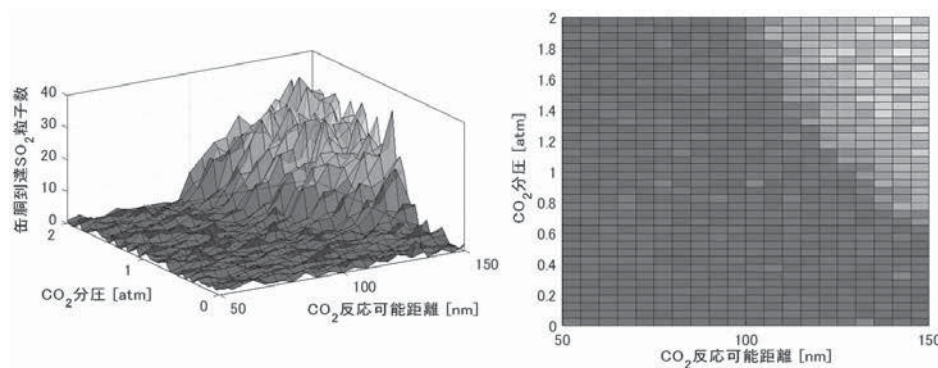


第6図 CO<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub> 交換反応の遷移状態と反応距離のイメージ  
(カラー図表をHPに掲載C118)

庄については、炭酸ガスを含む赤白ワインと、スパークリングワインとの腐食性の違いを見出すため、0～2 atmの範囲で条件を変動させてシミュレーションした。

### 3-5 CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>交換反応の遷移状態と反応距離

3-2節において、平衡定数を2.0、すなわちCO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>交換反応の系において、CaSO<sub>3</sub>が1分子に対してCO<sub>2</sub>が10分子存在する状況で反応が進む設定とした。一方、この想定反応遷移状態(第6図)において、CaSO<sub>3</sub>分子とCO<sub>2</sub>分子がどれだけの距離を限界として遷移状態を構成できるか、についての情報が粒子シミュレーション上必要である。この反応遷移状態についての情報は文献から見出す事ができなかったため、本研究では反応遷移状態のCaSO<sub>3</sub>分子とCO<sub>2</sub>分子の最大距離(本稿では以降、CO<sub>2</sub>反応可能距離と表現する)を50～150 nmの範囲で条件を変えてシミュレ



第7図 3D粒子シミュレーションの結果(左図は鳥瞰。右図は左図を真上から見たもの)  
(カラー図表をHPに掲載C119)

ーションした。

### 3-6 粒子シミュレーション

本研究の粒子シミュレーション(第5図)で、内面被覆の縦×横×深さ=1×1×7μmの領域を模した空間を設定しMatlab®のスク립トを構築した。このスク립トにおいては、深部2μmにあたる空間には50 PHR(per hundred resin:体積比で樹脂100に対して50、すなわち50%の添加物を意味する)のCaCO<sub>3</sub>をランダムに空間配置した。そして最浅部(気相部側)から、ワイン用ボトル缶の気相部におけるCO<sub>2</sub>とSO<sub>2</sub>の分圧およびこれらガスのポリエチレンテレフタレート樹脂に対する透過性に基づいて分子が確率的に進出し、空間深部へと浸透するようにした。粒子シミュレーションの結果の評価は、空間最深部(缶胴側)への到達SO<sub>2</sub>粒子数によって行った。

## 4. 結果と考察

本研究の3D粒子シミュレーションの結果を第7図に示す。この結果は、高いCO<sub>2</sub>分圧と長いCO<sub>2</sub>反応可能距離が缶体アルミに到達するSO<sub>2</sub>粒子数を増加させる傾向を示した。この事は、CO<sub>2</sub>を含まない赤白ワインでは生じなかったSO<sub>2</sub>による缶体腐食が、スパークリングワインのCO<sub>2</sub>存在下でSO<sub>2</sub>の内面樹脂透過が増加する事によって、結果として促進される可能性を示唆した。以上の結果および考察を踏まえると、同じスパークリングワインでも微炭酸が高発泡かで腐食性が変わり得ると考えられ、今後は過去のガスボリューム値と腐食の実測値と照合して検証する予定である。

## 5. おわりに

本研究では、Matlab®を用いた3D粒子モデルシミュレーションによって、スパークリングワイン充填時のワイン用ボトル缶内面腐食のメカニズムを検証した。その結果、ワイン用ボトル缶内のCO<sub>2</sub>分圧の上

昇に伴い、内面被覆中の CaCO<sub>3</sub>粒子層を突破して缶体に達する SO<sub>2</sub>分子数が増加する傾向を示した。このメカニズムは、過去のワイン用ボトル缶のスパークリングワインによる腐食現象を説明でき、現時点でより有力な仮説と考えられる。一方、シミュレーションのパラメータの一部は不明確であるため、今後はこれらを実験や文献調査で得て、より精度の高いシミュレーションモデルを構築する必要がある。

## 6. 注記

本稿では、スパークリングワインによる気相部腐食の問題が顕在化した当時の内面被覆として、エポキシ樹脂接着剤の記述をした。一方、現在のワイン用 NBC の内面被覆には接着剤としてビスフェノール A を含まないポリエステル樹脂が使用されており、その事を注記として申し述べる。

## 参考文献・出典

- 1) The Canmaker, The Canmaker Magazine Cans of the Year Awards – Overall Title Winners, Available online: <https://cansoftheyear.com/hall-2/> (Accessed on Aug. 18th, 2023).
- 2) N. Scrimgeour, K. Hirlam, D. Hsieh, E. Wikes, and M. Kristic: “Canned wine Looking for a silver lining”, *Wine Vitic. J.*, vol.38, No.1, 20-24, 2023.
- 3) R. Allison, G. Sacks, L. M.-Bandic, A. Montgomery, and J. Goddard: “The Chemistry of Canned Wines”, *Cornell Viticulture and Enology*, Research Focus 2020-1.
- 4) K.A.T.-Witrick, E. R. Pitts, J. L. Nemenyl, and D. Budner: “The Impact Packaging Type Has on the Flavor of Wine”, *Beverages*, vol.7, 36, 2021.
- 5) A. Versari, A. Ricci, C. P. Moreno, and G. P. Parpinello: “Packaging of Wine in Aluminum Cans – A Review”, *Am. J. Enol. Vitic.*, vol.74, 0740022, 2023.
- 6) B. M. C. Soares, S. T. Dantas, and C. A. R. Anjos: “Corrosion of aluminum for beverage packaging in acidic media containing chlorides and copper ions”, *J. Food Process Eng.*, vol.40, iss.6, e12571, 2017.
- 7) 大和製罐, “ワイン缶詰用金属缶”, 特開2006-62688,
- 8) 国税庁, “酒類製造における亜硫酸の適正使用について”, Available online: <http://budou.jpn.org/budou2/wp-content/uploads/2014/07/7f62d366312537ec72563f2476767952.pdf>. (Accessed on June 11st, 2024).
- 9) 公益社団法人におい・かおり環境協会サイト, 嗅覚閾値, <https://orea.or.jp/gijutsu/kyuukakusokuteihou/odor-threshold-values/> (Accessed on June 11th, 2024.)
- 10) D. Fang, X. Liao, X. Zhang, A. Teng, X. Xue, “A novel resource utilization of the calcium-based semi-dry flue gas desulfurization ash: As a reductant to remove chromium and vanadium from vanadium industrial wastewater”, *J. Hazard. Mater.*, vol.342, iss.15, pp.436-445, 2018.
- 11) A. Azdarpour, M. A. Karaei, H. Hamidi, E. Mohammadian, B. Honarvar, “CO<sub>2</sub> sequestration through direct aqueous mineral carbonation of red gypsum”, *Petroleum*, vol.4, iss.4, pp.398-407, 2018.
- 12) J-CAST ニュース, “鉄道の旅をリッチに誘う「缶ワイン」”, Available Online: <https://www.j-cast.com/trend/2008/10/12028449.html> (Accessed on June. 13th, 2024).
- 13) 大和製罐, “ボトル型缶およびその製造方法”, 特開2003-205924.
- 14) 大和製罐, “ワイン用ボトル缶の開発” *食品と容器*, Vol.51, No.2, pp.124-126.
- 15) 大和製罐, “ボトル型缶の製造方法およびボトル型缶”, 特開2013-107093.
- 16) 大和製罐, “共重合ポリエステル樹脂及びこれを製膜してなる金属板被覆用ポリエステルフィルム”, 特開2013-147547.
- 17) A. Azdarpour, M. A. Karaei, H. Hamidi, E. Mohammadian, and B. Honarvar, “CO<sub>2</sub> sequestration through direct aqueous mineral carbonation of red gypsum”, *Petroleum*, Vol.4, Iss.4, pp.398-407, 2018.
- 18) 武田文七, 山口文之助, “高分子膜の気体透過性”, *工業科学雑誌*, Vol.62, No.12, pp.1897-1904, 1959.
- 19) 三朝元勝, 尾上薫, “気液平衡を考慮した溶液内の成分濃度の精密計算”, *湘南工科大学紀要*, Vol.26, No.1, pp.57-61, 1992.