HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	樹脂積層スチール容器を用いたドライパックコーンの褐変とCO2生成
Author(s)	髙間, 浩蔵; 伊勢谷, 善助; 杉浦, 訓 他
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 40(1), 50-57
Issue Date	1989-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24018
Type	departmental bulletin paper
File Information	40(1)_P50-57.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北 大 水 産 彙 報
40(1), 50-57. 1989.

樹脂積層スチール容器を用いたドライパックコーンの褐変と CO_2 生成

高間　浩蔵*・伊勢谷善助**・杉浦　訓**・松本　幸三***
小柴　英二***・三浦　昱梧***・信濃　晴雄****

Generation of Carbon Dioxide and Loss of Color during Thermal Processing of Dry Packed Whole-Kernel Sweet Corn

Kozo TAKAMA*, Zensuke ISEYA**, Satoshi SUGIURA**,
Kozo MATSUMOTO***, Eiji KOSHIBA***, Ikugo MIURA***
and Haruo SHINANO****

Abstract

Corn packed in plastic-laminated steel containers (*hi*RETOFLEX: Toyo Seikan Kaisha, Ltd.) under the stream of N_2 were subjected to different retort temperatures and heating times. A gas-solid chromatography was employed to determine the head-space gas components in the container of the packed corn. Carbon dioxide (CO_2) was generated proportionally with an increase in the heating time, however, the nitrogen (N_2) and oxygen (O_2) components scarcely changed. The magnitude of the energy of activation (Ea) in the generation of CO_2 was estimated to be 26.0 kcal/mole.

The visual color of the samples was measured as the a/b ratio with a Hunter colorimeter. The kinetic parameters, D_{121} and Z, for the loss of color during thermal processsing were 42 min and 25.4°C, respectively. The magnitude of Ea for the loss of color was estimated as 26.4 kcal/mole.

緒　　言

わが国において製造・流通しているスィートコーン缶詰は，いわゆる水煮スタイルが主流である。これらは内容量の約35%が液汁であり，重量や容積の点で必ずしも経済的ではない。一方，最近の食品容器は著しく多様化し，その適切な選択は今後の食品素材消費拡大と密接に関連するものと予想される。食品原料に含有される成分の多くは光や酸素，熱に対して不安定である。しかし，缶詰食品をはじめとする容器詰食品は，その長期保蔵性付与のために加熱殺菌処理が施されることが一般的である。したがって，不安定要素の多い食品素材，とくに色調の良し悪しが製

* 北海道大学水産学部食品化学第二講座
(*Laboratory of Food Hygiene, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)
** 北海道大学水産学部水産食品製造実習工場
(*Training Factory for Food Processing, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)
*** ホクレン農業総合研究所
(*Agricultural Technology and Food Technology Institute of Hokuren*)
**** 北海道大学水産学部水産食品製造学講座
(*Laboratory of Marine Food Technology, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

品品質を左右するような素材にあっては，少なくとも光や酸素に対し非透過性の容器を使用することが望ましい。

本研究は，以上の諸点に鑑み，樹脂積層スチール容器—ハイレトフレックス容器—を選定し，褐変の程度がその品質を左右する素材であるスィートコーンを材料としてドライパックスタイルにおける殺菌条件と褐変の関係について検討したものである。

実 験 方 法

材料 (1) スィートコーン 本研究では，すべてホクレン農業協同組合連合会で製造した“ジュビリー種”ホールカーネルコーンの冷凍品を−20°C に保管して実験に供した。

(2) 容器 本研究の目的に合わせ，東洋製缶(株)製樹脂積層スチール容器（ハイレトフレックス HR 78-107 丸型 40 mm 高容器）を用いた。本容器の内容量は 107 ml である。なお，蓋材にはイージーオープン性アルミ箔積層材を使用した。

容器詰めおよび殺菌方法 凍結コーンを 1 分間スチーム解凍したのち，品温が 40°C 以下になるまで冷却した。冷却後，73 g を内容量として容器に詰め，アルミ箔で凝縮水の混入を避けながら 100°C, 3 分間保持したのち，直ちに N_2 気流下でヒートシール（シンワ機械製 SN-1S 型パックシーラー，200°C, 4 kg/cm², 2 秒間）した。

殺菌操作は，高温高圧調理殺菌機（(株)日阪製作所製 RCS-40RTG 型）を用い，含気式プログラムで行った。殺菌中のレトルト温度および品温のモニター，ならびに F 値の測定はエラブ社製サーモプロセッサー（CMC-821 型）によって行った。なお，検体の調製のために設定した殺菌温度と時間の関係は Table 1 の通りである。

容器内ヘッドスペースガスの分析 目盛付ガラス製ガス捕集管を用い，水中開封してガスを捕集しガス容量 (ml) を読みとった。その後，捕集管上部先端のシリコン製セプタムを通してガスタイトシリンジで 0.2 ml をとり，熱伝導度型検出器 (TCD) を装着したガスクロマト分析に供した。カラムは，ガスクロ工業(株)製 WG-100 (SUS 1/4″×1.8 m) を用い，カラム温度 50°C, He 流速 30 ml/分，ブリッジ電流 110 mA の条件で分析した。なお，ガス組成は CO_2, O_2, N_2 その他の成分を対象としたピーク面積の百分率として示した。

ハンター値 (L, a, b) の測定 検体は容器詰めのまま予め 20°C に一夜放置後開封し，内容物をペトリ皿にとり，東京電色製カラーエース測色々差計 (TCA-1 型) によって L, a, b 値の測定を行った。

Table 1. Processing time-temperature combinations.

Temp.	Time (min)					
100°C	10	25	60	90	120	160
105°C	10	20	60	90	110	140
110°C	10	15	30	40	60	80
115°C	5	10	15	25	35	50
121°C	5	10	15	18	23	27
125°C	5	10	13	16	19	22

結果および考察

熱伝導特性値 fh および j の測定 缶詰について従来より用いられている手法[1,2]に準じ，本実験条件下における fh および j 値の測定を行った。すなわち，各殺菌温度毎に得られた加熱履歴曲線から［レトルト温度 (te)－品温 (tc)］を算出した。この値を半対数方眼紙にプロットし，図から fh 値を求めた。また，加熱殺菌開始時間はレトルト温度到達時の 42% 前として算出し，j 値を求めた。27 検体の結果から得られた値は fh＝15.1±1.2 (分)，j＝1.33±0.15 であった。内容物が粒状コーンのドライパックスタイルのため，容器内熱伝達は主として伝導によるものであり，従っておくれ係数 j 値も高い値となったものと考えられる。

各種殺菌条件における到達 F 値 Table 2 に各種殺菌条件における到達 F 値を要約してある。表中の F_B 値とは，予備実験によって求めておいた *Bacillus stearothermophilus* の F 値である。本菌は土壌由来の代表的耐熱性芽胞菌でありフラットサワー原因菌の一種であることから，スィートコーン水煮缶詰 (ホクレン製) の液汁を基質として初発菌量 2.86×10^6 cells を用い，常法によって D 値および Z 値を求めた。その結果，Z 値＝17.2 (℃)，F 値＝14.5 (分) が求められた。つまり，$F^{17.2}_{121.1}=14.5$ (分) で *B. stearothermophilus* が 100% 死滅することを示す。本研究で設定した殺菌温度—時間の組合わせは，最終 F_B 値が 14.5 以上を到達目標とした。

Table 2 より明らかなように，$F_0=4$ 以上を満足するには 110℃, 70 分；115℃, 30 分；121℃, 18 分；125℃, 12 分以上の殺菌時間を要し，また $F_B=14.5$ 以上を得るためには 105℃, 140 分；110℃,

Table 2. F values of the corn processed.

Retorting		F value		Retorting		F value	
Temp. (℃)	Time (min)	F_0*	F_B**	Temp. (℃)	Time (min)	F_0*	F_B**
100	10	0.00	0.13	115	5	0.03	0.40
	25	0.09	0.92		10	0.22	1.14
	60	0.34	2.86		15	0.84	2.65
	90	0.61	4.86		25	2.46	6.13
	120	0.80	6.31		35	4.73	10.40
	160	1.14	8.84		50	8.00	16.39
105	10	0.02	0.34	121	5	0.20	1.03
	20	0.15	1.04		10	0.90	2.58
	60	1.08	5.56		15	3.28	6.00
	90	1.92	9.36		18	3.91	6.86
	110	2.34	11.44		23	8.34	12.05
	140	3.02	14.69		27	11.76	15.76
110	10	0.06	0.60	125	5	0.49	1.66
	15	0.22	1.29		10	2.44	4.60
	30	1.16	4.30		13	6.15	8.27
	40	2.00	6.71		16	8.33	10.27
	60	3.30	10.64		19	13.25	14.32
	80	4.78	15.00		22	21.34	20.46

* $F_0=F^{10.0}_{121.1}$　　** $F_B=F^{17.2}_{121.1}$

Table 3. Head-space gas volumes and compositions of the corn processed.

Retorting		Head-space gas				Retorting		Head-space gas			
Temp. (°C)	Time (min)	Volume (ml)	Composition (%)			Temp. (°C)	Time (min)	Volume (ml)	Composition (%)		
			CO_2	O_2	N_2				CO_2	O_2	N_2
100	10	26.1	0.6	0.3	84.5	115	5	22.2	0.8	0.3	98.0
	25	24.6	1.4	0.1	86.8		10	29.5	1.7	0.2	91.8
	60	25.2	2.3	0.2	82.6		15	21.0	2.2	0.2	93.9
	90	26.0	4.1	0.1	81.9		25	25.0	3.2	0.1	81.4
	120	30.7	6.3	0.2	86.9		35	25.0	5.5	0.2	88.3
	160	24.8	5.7	0.2	77.0		50	25.0	7.3	0.2	89.8
105	10	24.5	0.8	0.3	94.0	121	5	24.5	1.5	—	81.4
	20	23.0	2.1	0.3	96.4		10	22.0	2.7	0.1	83.6
	60	19.5	4.2	0.3	93.4		15	24.0	3.5	—	81.7
	90	—	6.7	0.3	92.0		18	26.5	4.4	—	79.0
	110	26.0	7.1	0.2	90.1		23	26.0	5.1	—	79.4
	140	25.8	7.0	0.3	89.7		27	23.0	6.7	—	76.6
110	10	25.5	1.5	0.2	93.5	125	5	26.1	3.0	—	80.6
	15	—	2.0	0.3	96.5		10	24.9	4.0	0.1	83.7
	30	28.2	2.9	0.3	92.8		13	28.5	5.0	0.2	88.1
	40	27.5	4.5	0.3	89.6		16	34.6	6.8	0.1	79.4
	60	24.3	5.0	0.2	86.7		19	27.7	—	0.1	75.2
	80	29.0	6.8	0.1	84.8		22	28.4	7.7	0.1	81.7

78 分； 115°C, 44 分； 121°C, 25 分； 125°C, 19 分以上の殺菌時間を要した。

容器内ヘッドスペースガスの分析 容器内ヘッドスペースガス量およびガスクロマト法によって分析したガス組成を Table 3 に示す。供試容器は脱気密封に限界があるので，容器内 O_2 の割合を減ずるために N_2 置換を行った。材料コーンを容器に詰めた直後 (非加熱殺菌) の容器内ガス組成は CO_2 0.41%, O_2 0.57%, N_2 97.55%, ガス容量 25.0 ml であった。表より明らかなように，容器内ガス量は最大・最小異常値を除く 32 検体の平均では 25.6±2.2 ml であり，殺菌温度—時間に

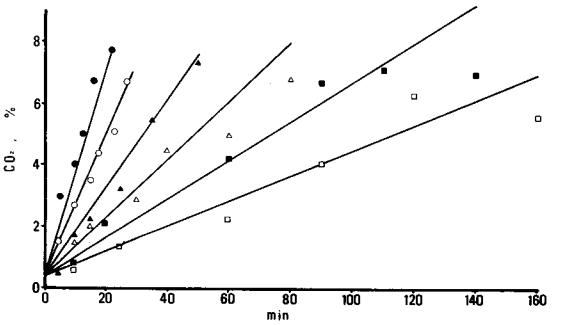

Fig. 1. CO_2 content in the head-space gas as a funciton of the processing time of the corn.

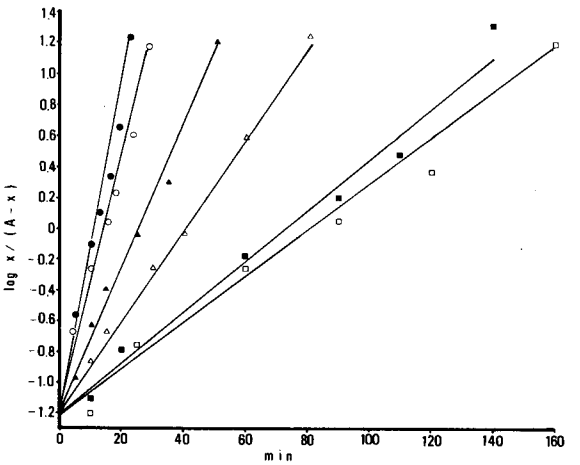

Fig. 2. CO_2 generation in the head-space gas of the corn during processing.
x : Generated CO_2 after retorting for a ceatain period, A : Maximum CO_2 level

関係なくほぼ一定量を示した。

一方，容器内 O_2 および N_2 組成については，殺菌温度—時間との関連性は認め難いが［O_2: 0.20±0.08% (n=30)；N_2: 86.5±6.2 (n=36)］，CO_2 組成は各殺菌温度とも，殺菌時間が長くなるとともに増大する傾向がある。これらの関係式は，殺菌温度を T(°C)，殺菌時間を t (分) とすると，CO_2 (%)$=0.41+t\times10^{(0.036T-4.982)}$ として求められ，各殺菌温度毎に図示すると Fig. 1 のようである。図中の点は実測値 (Table 3 参照) であり，容器内ヘッドスペースガス中に占める CO_2 の割合 (%) が，殺菌温度と殺菌時間にほぼ相関しているものと考えられる。Fig. 1 に示した直線を基に，CO_2 最大生成量を A，ある時間後の生成量を x として $\log x/(A-x)$ をタテ軸に，時間をヨコ軸にプロットすると Fig. 2 のようである。これらの関係から，各殺菌温度毎に反応速度定数を求め，絶対温度の逆数に対して Arrhenius プロットした結果 (Fig. 3)，活性化エネルギー (Ea) は約

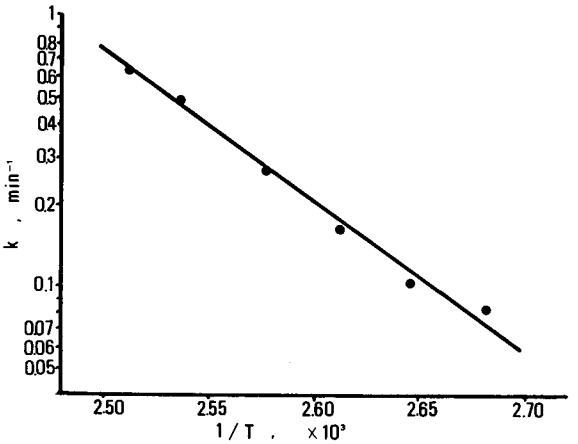

Fig. 3. Arrhenius plot for CO_2 in the corn during processing.

Table 4. Hunter values (L, a and b) and a/b ratios of the corn processed.

Retorting		Hunter value				Retorting		Hunter value			
Temp. (°C)	Time (min)	L	a	b	a/b	Temp. (°C)	Time (min)	L	a	b	a/b
100	10	53.7	4.8	28.1	0.17	115	5	54.4	2.6	28.4	0.09
	25	54.2	1.6	26.5	0.06		10	54.7	2.7	26.9	0.10
	60	52.7	3.8	26.2	0.14		15	53.1	3.7	26.6	0.14
	90	51.3	5.3	24.4	0.20		25	50.5	3.0	25.1	0.12
	120	50.2	4.9	24.8	0.20		35	49.6	4.7	23.9	0.20
	160	48.5	5.8	24.6	0.24		50	44.8	8.9	21.5	0.42
105	10	54.0	2.1	27.6	0.08	121	5	54.1	4.3	27.1	0.12
	20	52.2	3.2	27.4	0.12		10	52.8	4.3	25.8	0.17
	60	50.6	3.9	25.3	0.16		15	51.2	5.5	24.6	0.22
	90	48.9	5.8	23.9	0.24		18	49.4	6.3	24.3	0.26
	110	47.1	5.8	22.8	0.25		23	48.5	6.1	22.9	0.27
	140	45.6	7.5	22.4	0.34		27	47.5	5.8	22.5	0.26
110	10	55.5	3.3	28.6	0.11	125	5	52.6	5.2	27.1	0.19
	15	55.0	4.2	27.3	0.15		10	50.3	4.3	25.3	0.17
	30	53.2	4.1	26.5	0.16		13	50.4	5.2	24.7	0.21
	40	52.5	4.2	25.9	0.16		16	49.1	5.3	23.7	0.23
	60	46.5	7.3	23.4	0.31		19	45.8	6.7	22.5	0.30
	80	44.4	8.3	21.7	0.38		22	46.1	6.8	22.9	0.30

26.0 kcal/mole として求められた。

ハンター値 (L, a, b) に及ぼす殺菌温度—時間 各殺菌温度—時間における内容物コーンの L, a, b 値を Table 4 に示す。加熱処理によっていずれの殺菌温度においても，明度 (L) は殺菌時間が長くなるとともに減少した。一方，a 値は増大，b 値は逆に減少の傾向を示した。この a, b 両値の変化は a/b 比を求めることでより明瞭となり，いずれの殺菌温度においても殺菌時間の延長で a/b 比が増大した。それらの関係は Fig. 4 に示すようである。ただし，直線の勾配は，加熱殺菌時間 1 分当りの a/b 比の増大量 [Δa/b(1/min)] であり，$\Delta a/b = 10^{(0.399T-6.4456)}$ (ただし，T＝殺菌温度) を示す。したがって，殺菌温度—時間の関係式は $\log a/b = t \times 10^{(0.040T-6.446)} - 1.097$ と表すことができる。ここで前項で述べたと同様にして求めた $\log x/(A-x)$ と殺菌時間の関係を Fig. 5 に示

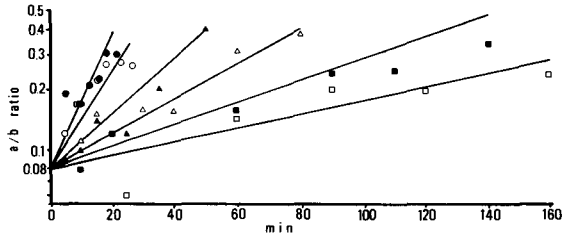

Fig. 4. a/b Ratio as a function of the processing time of the corn.

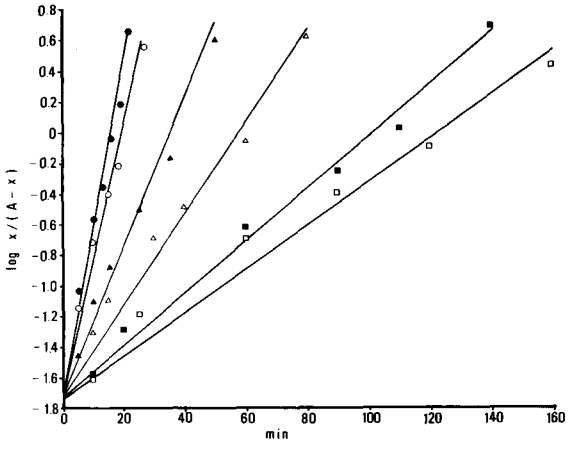

Fig. 5. Color loss in the corn during processing.
x: Increased a/b ratio after retorting for a certain period, A: Maximum a/b ratio

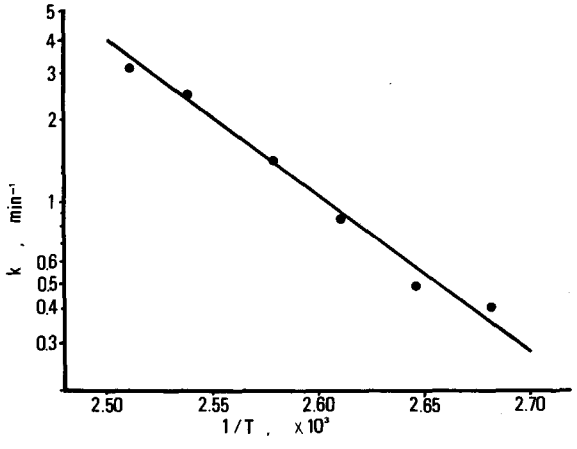

Fig. 6. Arrhenius plot for color loss in the corn during processing.

す。さらに各殺菌温度毎の反応速度定数を算出し，Arrhenius プロットして (Fig. 6) 得られた活性化エネルギーは Ea≒26.4 kcal/mole であった。また，Fig. 4 で示した直線から得られる各殺菌温度毎の D 値は D_{100}=283 (分), D_{105}=181 (分), D_{110}=113 (分), D_{115}=71 (分), D_{121}=41 (分) および D_{125}=29 (分) であった。これらの D 値を殺菌温度に対してプロットし Fig. 7 に示す。これから Z 値は 25.4 (°C) と求められた。Rao ら[3] は，エンドウ豆 (peas) 水煮缶詰の実験で，a/b 比を用いて豆の緑色損失を検討し，D_{250} ($D_{121.1°C}$)=13.2 (分), Z=69°F (20.5°C), Ea=17.5 kcal/mole と報告している。さらに Hayakawa and Timbers[4] は，green peas および green beans の緑色変化について検討し，それぞれの Z 値を 71°F (21.7°C) および 70°F (21.1°C) であったとし，クロロフィル a および b の Ea は，それぞれ 15.4 kcal/mole および 7.6 kcal/mol であったと報告している。これらの結果はエンドウ豆類のクロロフィル成分の熱分解指標についてであり，本研究での

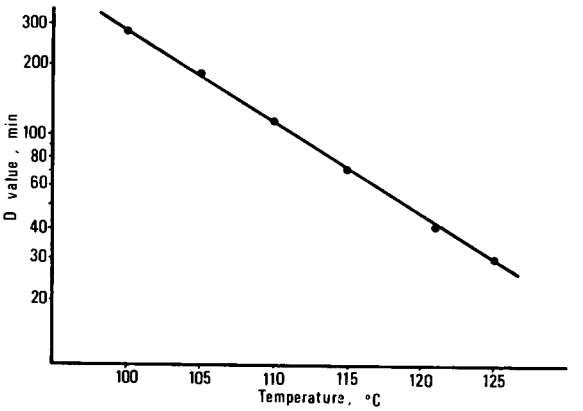

Fig. 7. Determination of Z value for color destruction in the corn.

カロテノイド成分を主体としたものと直接関連づけることは出来ない。しかし，ドライパックスタイルのコーンにおけるa/b変化は水煮エンドウ豆類缶詰のクロロフィルにくらべ，“色”における安定性が高いことを示唆しているものと考えられる。また，Hayakawaら[5]は，水煮缶詰を用いて各種官能検査の結果を基にした“品質”を指標として検討を行い，peas, green beansおよびコーンのZ値がそれぞれ51°F (10.6°C), 52°F (11.1°C) および57°F (13.9°C) であったとしている。これらの知見は前記のクロロフィル成分の熱分解指標に比し，約10°Cも低いZ値である。すなわち，官能評価による品質の低下はa/b比を用いての結果よりも熱に対し大きく影響されることを示している。このことからも，本研究でのコーンにおいても官能的な品質に及ぼす加熱殺菌の影響は，a/b比で導かれた結果よりもより大きなものとなることが予想された。

謝　　辞

試験容器の提供を賜った東洋製缶株式会社技術本部課長　増尾英明氏，またヘッドスペースガスの分析に協力を願った佐藤英夫君に謝意を表します。

文　　献

1) 保坂秀明 (1972). 食品工学入門—基礎と操作—. 343 p. 化学工業社. 東京.
2) 芝崎　勲 (1983). 新・食品殺菌工学. 463 p. 光琳. 東京.
3) Rao, M.A., Lee, C.Y., Katz, J. and Cooley, H.J. (1981). A kinetic study of the loss of vitamin C, color, and firmness during thermal processing of canned peas. *J. Food Sci.*, **46**, 636-637.
4) Hayakawa, K. and Timbers, G.E. (1977). Influence of heat treatment on the quality of vegetables: Changes in visual green color. *Ibid.* **42**, 778-781.
5) Hayakawa, K., Timbers, G.E. and Stier, E.F. (1977). *Ditto*: Organoleptic quality. *Ibid.* **42**, 1286-1289.