

研究報文

容器詰食品の殺菌値推算法である Ball の数式法と
ATS 法の比較検証

稲葉正一*

Comparison and verification between the Ball Formula Method and the ATS method,
which are the sterilizing-value-estimation-method of packaged foods

SHOICHI INABA *

Ball Formula Method (1923, 1957) have been used for ages in the analysis of thermal processing and this method made a significant contribution to the food and pharmaceutical industrials. In 2006, the more practical estimation method, the Ambient Temperature Slide (ATS) method, were invented by Mukai. This method uses four parameters of two types to estimate the central-part-temperature curve of packaged food from the ambient-temperature curve.

The ATS method has been claiming the accuracy of its estimation-results at the conditions which the parameters had been obtained, but only these results were not way to have been enough. That is because the evaluation of the estimated results using the parameters which obtained from different processing temperature conditions should be needed. If a high evaluation is obtained here, the ATS method will be recognized as an excellent method for estimating the sterilizing value. In this paper, the estimation results of the Ball Formula Method and the ATS method were compared and verified. There, packaged foods consisting of can, pouch and cup filled with 6% corn-starch-gel-solution were used as model foods.

*公益財団法人東洋食品研究所 (〒666-0026 兵庫県川西市南花屋敷4-23-2)

Toyo Institute of Food Technology (4-23-2 Minami-Hanayashiki, Kawanishi-shi,
Hyogo 666-0026, Japan)

(2022. 3. 18受理)

1. はじめに

容器詰食品を加熱殺菌処理して製造する際の殺菌値 (F_0 値) は、法律、品質、食品原料の微生物汚染レベル等で決められるが、その F_0 値に到達する殺菌温度条件 (雰囲気温度パターン) は容器種と充填条件に基づいた加熱殺菌方式、加熱履歴、全工程時間などを考慮して決められる。加熱殺菌処理は長時間かかることが多いため、最適条件を求める実験には工数がかかり、その都度原材料を必要とする。そのため、殺菌温度パターンから品温を数値計算する手法が求められてきた。

容器詰食品の分野で加熱殺菌処理を数学的に処理することは、100年近く前に Bigelow, Ball らが取り組み、1923年には“Formula Method”, 1957年には“New Formula Method” (Ball の数式法) が提案され、加熱殺菌効果の数学的表現が可能となった。Ball の数式法は世界中で食品産業だけでなく医薬品業界、化学工業においても幅広く採用された¹⁾。

Ball の数式法では、瞬時昇温加熱・瞬時降温冷却を前提条件として、缶詰を殺菌温度: RT (温度一定) の熱媒体中に浸漬して加熱したときの中心部温度: $T_p(t)$ を片対数グラフに描くと、直線部分が現れる。その直線の傾きと切片をパラメータとして F_0 値や殺菌時間を求める実験式が作られた (式1, 2)。実際の殺菌温度パターンがステップ形状と差異がある場合には補正で対応する。

$$\log u = \log j - \frac{t}{f} \quad (\text{式1})$$

$$\text{ただし } u = \frac{RT - T_p(t)}{RT - IT} \quad (\text{式2})$$

RT : 殺菌温度

IT : 内容初温

なお、式1の f と j を求めることを熱伝達曲線の解析と呼ぶ。これらのパラメータならびに加熱殺菌条件から求まる殺菌温度と殺菌時間より容器中心部の温度を求めるための推定式が導かれる²⁾。この式に異なる殺菌条件を入力すれば、その異なる殺菌条

件下における中心部温度曲線を求められることから、 F_0 値を始めとする加熱殺菌の各種評価項目の値が得られる。

Ambient Temperature Slide (ATS) 法は2006年に向井が提案した。一定時間間隔: Δt で測定された雰囲気温度と中心部温度の2点間伝熱式で中心部温度が経時的に計算される。ATS法では雰囲気温度と中心部温度の関係性を表すパラメータである伝熱係数: τ と遅れ時間: δ をカーブフィッティングという方法で求める。本方法において雰囲気温度に遅れ時間があるという仮説が様々な形態の容器詰食品における実測値と推算値の比較検証により実証された^{3~6)}。

$T_{ws}(t) = T_w(t - \delta)$ は δ により t 秒後の雰囲気温度 $T_w(t)$ を δ だけ遅らせた仮想温度である。

τ は各容器詰の伝熱面積に関連したパラメータである。時刻 Δt で n 番目に測定を行った時の経過時間: t_n における中心部温度: $T_p(t_n)$ が式3によって逐次的に推算される。

$$T_p(t_n) = T_p(t_{n-1}) + \tau(T_w(t_{n-1} - \delta) - T_p(t_{n-1})) \quad (\text{式3})$$

δ : 遅れ時間 (sec), τ : 伝熱係数

(δ_n, τ_c のように添え字 h, c がある場合、それぞれ加熱期と冷却期を表す。)

ATS法では N 個のデータからなる推算中心部温度の推算値 ($T_{p,cal}$) の履歴曲線を実測値履歴曲線と比較して評価するズレ比率: $Dev(T_p)$ が最も小さくなるパラメータの組み合わせを求めることによって、最終的なパラメータ値と $Dev(T_p)$ が決定される。その最終的な $Dev(T_p)$ でパラメータの適切性が表される (式4)。

$$Dev(T_p) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left(\left(\frac{T_{p,cal,n} - T_{p,n}}{T_{p,n}} \right)^2 \right)^{0.5} \times 100 \quad (\text{式4})$$

Ball の数式法や ATS 法といった中心部温度の計算法は、条件出しの工数削減等を目的に取得したパラメータを用いて他の加熱殺菌条件の結果を計算で

推定するという使用方法が想定される。これまでのATS法の報文ではパラメータを取得した加熱殺菌条件の中心部温度を推算する正確性について述べられており、他の温度条件へ適用した場合の言及がない。そこでパラメータを取得した殺菌温度と異なる加熱殺菌条件における推算値の正確性についての検討が必要と考えられた。今回は、伝熱様式が伝導となる6%でんぶん液を内容物として、缶詰は飽和蒸気式、カップ詰とパウチ詰については熱水シャワー式で3種類の殺菌温度水準で加熱殺菌処理を行い、Ballの数式法とATS法で推算される F_0 値の正確性を比較した。

2. 実験方法

1) 加熱殺菌試験

(1)内容物、容器と密封

6%でんぶん液は、ワキシーコーンスターチに所定の水を加え、かき混ぜながら70℃まで加熱して糊状にした後、徐冷した。

呼び内径73.8mm、天地巻締、缶高59.2mm、内容積224mlの本州製罐製6号缶に6%でんぶん液を195g充填し、301蓋を東洋製罐製M-2セミオートマチックバキュームシーマーを使用して、真空度15kPa設定で巻締めた。口径73mm、高さ32mm、呼び内容積105mlである東洋製罐製オキシガードカップLRX84-105Wに6%でんぶん液を70g充填し、12 μ m PET-7 μ m アルミ(Al)-15 μ m ポリアミド(PA)-50 μ m ポリプロピレン(PP)の蓋材を、シンワ機械製単発カップシール機を用いて熱溶着で密封した。12 μ m PET-15 μ m PA-7 μ m Al-50 μ m PPの材料で構成された外形180mm×140mm×38mm、目安容量300gの東洋製罐製スタンディングタイプのパウチに6%でんぶん液を200g充填し、含気が極力少なくなるよう留意して富士インパルスシーラーF1-450-10Wを使用し熱溶着で密封した。

(2)加熱殺菌装置と温度測定機器

加熱殺菌は東洋製罐製シミュレーターレトルト(H130-C110)を使用した。雰囲気温度および中心部温度はエラブ社製有線式温度計測システムであるE-Val Flexに、 ϕ 1.2プローブ長さ100mmの温度センサーSSA12100E-IDを用いて、3秒間隔で測定した。

中心部温度は、それぞれの容器詰3個ずつに対し、幾何学的中心にセンサーを設置し測定した。雰囲気温度はスペーサーを用いて殺菌棚の底面から約2mm浮かせてセンサーを取り付け、殺菌棚の中心付近の温度データを被加熱サンプル周辺の雰囲気温度とした。

(3)加熱殺菌試験

加熱殺菌方式は缶詰、カップ詰、パウチ詰の3種類の容器詰に対して適用例が多いと思われる方式を選択した。ヘッドスペースがあるが剛性の高い缶詰は飽和蒸気加熱・満水冷却式、カップ詰は含気量が少ないため、また、パウチ詰は含気がほぼないため、熱水シャワー一定圧式で加熱殺菌試験をした。カップ詰の加圧殺菌処理における圧力は、殺菌温度条件117℃では0.14MPa、120℃では0.17MPa、123℃では0.18MPaとした。パウチ詰ではどの殺菌温度条件でも0.23MPaとした。加圧は50℃より開始し、殺菌終了まで継続した。図1に加熱殺菌試験で使用した殺菌温度条件を示す。

2) パラメータの取得と推算結果の検証

(1)加熱殺菌パラメータの取得と他の殺菌条件の推算値の算出

推算結果検証の第一段階として、加熱殺菌試験の結果よりBallの数式法およびATS法で各々のパラメータを取得し、パラメータを取得した加熱殺菌試験の F_0 値を計算し実験値と比較した。第二段階として、同種の容器詰についてパラメータを取得した加熱殺菌試験と異なる殺菌温度条件で行われた F_0 値等を推算し、実測値と比較した。これをパラメータの交差チェックと呼ぶ。この検証結果を把握する

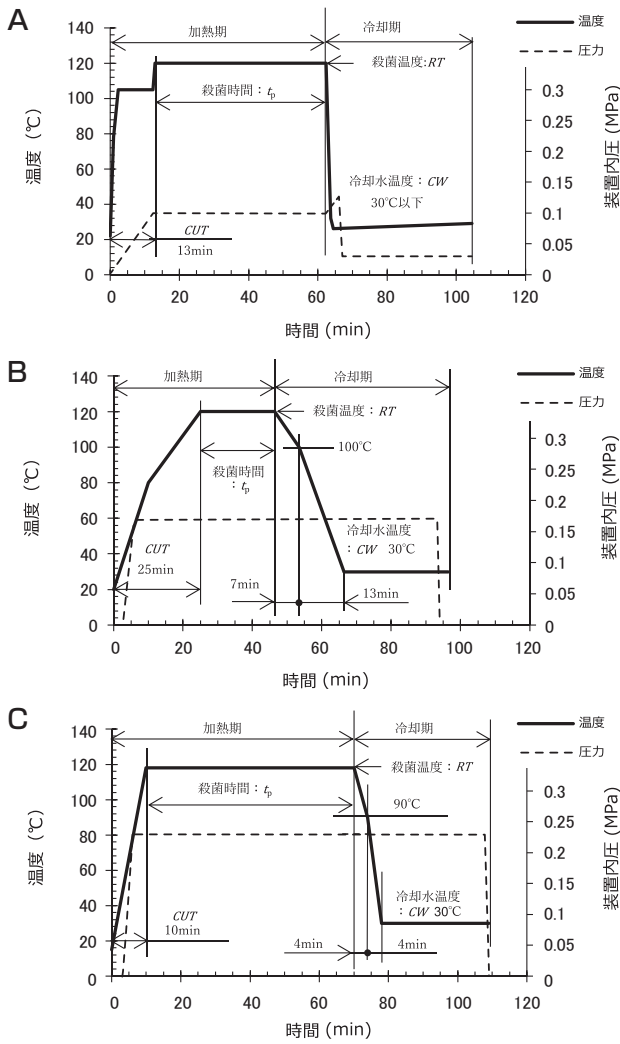


図1 6%でんぷん液を充填した各容器詰食品の殺菌温度パターン (A: 缶詰, B: カップ詰, C: パウチ詰)
 Fig. 1 Process temperature pattern of each packaged food filled with 6% corn-starch-gel-solution (A: canned food, B: cupped food, C: pouched food).

ことは新製品開発等で温度条件を変える場合の目安となる。そこで今回は容器詰食品の加熱殺菌温度としては低温から高温に分類される117℃, 120℃, 123℃での殺菌温度条件で F_0 値の推算値を算出した。その流れを図2に示す。

(2) Ballの数式法におけるパラメータ取得と推算値の算出

Ball の数式法の計算は文献¹⁾ の手順で行った。

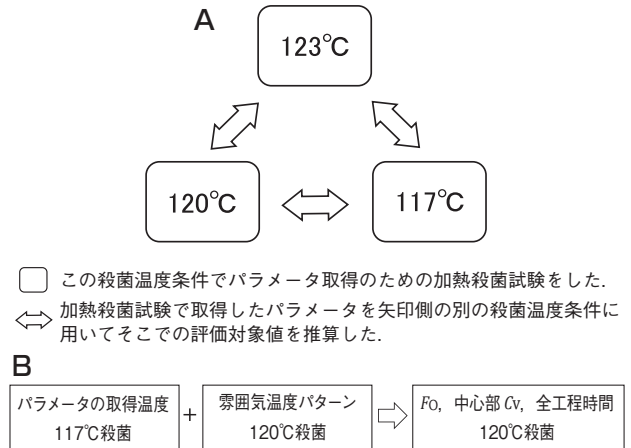


図2 試験および推算に関する説明図 (A はパラメータを求めるための殺菌温度とそのパラメータを運用する方向を示す。B はそのパラメータを運用する方向の詳細な一例を示す)

Fig. 2 Explanatory diagram for experiments and estimations (A shows the process temperature for obtaining the parameters and the direction in which the parameters are used, and B shows a detailed example of the direction in which the parameters are used).

文献では手作業に必要な値を求め、図から値を読み取るようになっていたが、手動による誤差が生じないように自動計算プログラム“Ball basic ver. 1.5.6”を作成して、最も直線性の高い区間から f_h と j_h のパラメータを取得した。 f_h, j_h は加熱期における f, j である。その方法であるが、プログラムでの熱伝達曲線の解析は最小二乗法を用いて線形近似をした。その際に殺菌時間を10区間に分け、決定係数 R^2 が最も大きくなる区間の組み合わせを選択した。この最も直線性が高い部分の線形近似の係数を熱伝達曲線の結果として使用した。また、 $\log g$ から f/U を求める図の読み取り¹⁾ においては、日本缶詰びん詰レトルト食品協会から提供された自動変換プログラムを“Ball basic ver. 1.5.6”に組み込むことで手動による読み取り誤差をなくした。“Ball basic ver. 1.5.6”では、 F_0 値計算に必要な加熱殺菌条件である Come Up Time (CUT), 殺菌温度, 殺菌時間などの特性値についても自動で計算さ

れる。本プログラムの動作が正しいことを日本缶詰びん詰レトルト食品協会に依頼して確認した。

パラメータを取得した条件と異なる加熱殺菌条件の結果を推算するときには、推算する条件の殺菌温度条件から計算した *CUT*、殺菌温度、殺菌時間および内容初温を使用した。

(3) ATS 法のパラメータ取得と推算値の算出

ATS 法における τ は無次元数であるが、測定時間間隔 Δt に依存するために、異なる Δt で取得された値の比較の際に混乱することがある。そこで τ を Δt で割り、1 秒当たりの値を算出して比較することにした。 $\tau_h / \Delta t$ 使用すれば、測定時間間隔の異なる場合でも普遍的に使用できることを確認済みである。

ATS 法の検証では、向井がマイクロソフト社 Excel™VBA 上で作成した基本プログラムをベースに 2 種 4 個のパラメータ δ_h 、 δ_c 、 $\tau_h / \Delta t$ 、 $\tau_c / \Delta t$ が自動で決定されるように大幅改良した“ATS-TiFT ver. 1.0.8”を使用した。上記パラメータとともに、*CUT*、殺菌時間、冷却時間、全工程時間、殺菌温度、*Fo* 値、中心部 Cooking Value (*Cv*) 値も自動計算される。加熱殺菌処理の開始から中心部温度が指定値を下回るまでの時間を全工程時間とし、指定温度は 40℃とした。パラメータ取得と異なる加熱殺菌条件の結果を推算するときには、推算する条件の雰囲気温度の実測値を使用した。

(4) 比較する推算値の算出

Ball の数式法と ATS 法の推算値の比較においては、*Fo* 値、*Cv* 値、差、誤差率を用いた (式 5 ~ 8)。

$$Fo \text{ 値(分)} = \int_0^t 10^{\frac{T_p(t)-121.1}{10}} dt \tag{式 5}$$

$$Cv \text{ 値(分)} = \int_0^t 10^{\frac{T(t)-100}{25}} dt \tag{式 6}$$

$$\text{差} = \text{推算値} - \text{実測値} \tag{式 7}$$

$$\text{誤差率(\%)} = \frac{\text{差}}{\text{実測値}} \times 100 \tag{式 8}$$

3. 結果と考察

1) パラメータの取得とパラメータを取得した条件における推算結果

(1) Ball の数式法の結果

缶詰、カップ詰、パウチ詰における熱伝達曲線を図 3 に示す。さらに、各殺菌条件のパラメータとそ

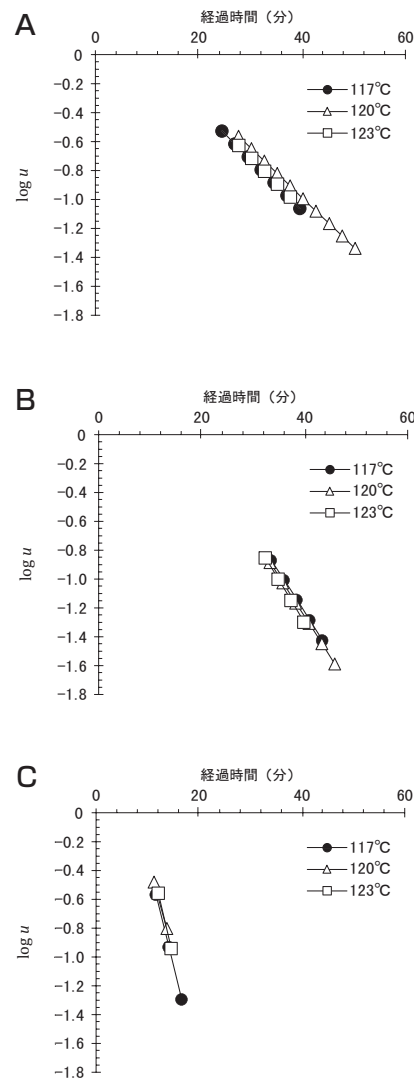


図 3 Ball の数式法による熱伝達曲線の比較 (A : 缶詰, B : カップ詰, C : パウチ詰30秒間隔のデータを 2.5分間隔に表示)

Fig. 3 Comparison of heat-penetration curves in the Ball Formula Method (A : canned food, B : cupped food, C : pouched food).

のパラメータを取得した加熱殺菌条件の F_0 値の推算結果を表 1 に、それらのパラメータの比較を図 4 に示す。

同じ容器詰食品において殺菌温度条件が異なる場合の結果を推算する場合、熱伝達曲線から得られるパラメータ値を他の条件に代入して使用することから、パラメータ値は同等な値であることが前提条件と考えられる。そこで図 3 の作成に当たっては、同

時に測定したでんぷん液容器詰 3 個から得られた中心温度測定値のうち食品製造で重要視される、 F_0 値の最も小さかった条件を選択した。得られた熱伝達曲線は直線性を示し、Simple logarithmic heating curve であった¹⁾。また、得られた熱伝達曲線は容器詰の種類によって異なる傾きを示したものの、殺菌温度に依存せずに傾きがほぼ等しかった。上下方向の位置が若干異なっていたが、異なる加熱殺菌温

表 1 Ball の数式法による加熱殺菌試験の温度データ解析結果

Table 1 Analysis result of thermal process temperature data of the experiments by the Ball Formula Method.

包装形態	殺菌温度区分	温度 (°C)			時間 (分)		Ball 数式法パラメータ		殺菌値: F_0 値			
		RT	IT_h	CW	CUT	t_p	f_h (分)	j_h	実測 (分)	推算 (分)	差 (分)	誤差率 (%)
缶詰	117°C	117.1	25.7	29.0	12.7	63.4	27.8	1.20	11.03	10.49	-0.54	-4.9
	120°C	120.1	25.9	29.1	12.8	49.6	28.3	1.31	11.05	9.71	-1.34	-12.1
	123°C	123.1	25.9	29.3	12.3	38.7	27.7	1.26	10.17	8.36	-1.81	-17.8
カップ詰	117°C	117.3	24.5	25.5	25.6	40.1	17.7	1.35	11.22	9.11	-2.11	-18.8
	120°C	120.2	28.1	30.1	25.6	25.9	17.2	1.40	11.43	7.67	-3.76	-32.9
	123°C	123.3	23.7	29.9	25.5	17.5	15.7	1.52	12.05	6.41	-5.64	-46.8
パウチ詰	117°C	117.0	25.2	29.8	11.1	39.9	7.0	1.54	13.19	12.51	-0.68	-5.1
	120°C	120.0	24.5	30.1	10.5	23.4	7.2	1.65	13.22	11.43	-1.78	-13.5
	123°C	123.0	28.6	30.4	10.7	15.1	6.7	1.95	14.14	11.62	-2.52	-17.8

注. 表内の数値は各実験区 $n=3$ の平均値を示す。

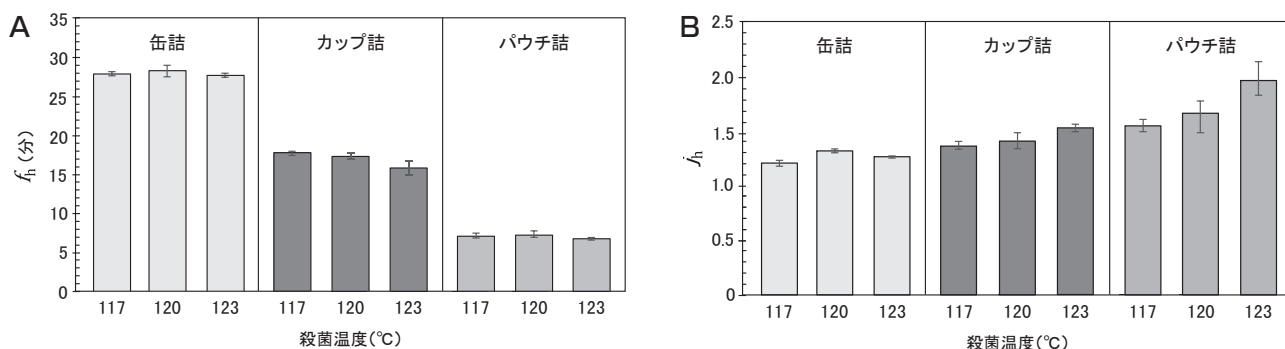


図 4 Ball の数式法における殺菌温度条件と容器詰食品の違いによる f_h と j_h の比較 (A: f_h , B: j_h , エラーバーは最大値と最小値を示す)

Fig. 4 Comparison between f_h and j_h due to the difference of the process temperature condition and the packaged food in the Ball Formula Method (Error Bars are maximum values and minimum values).

度に対する推算を検討に値すると考えられた。定量的な比較は表1で行ったが、上下位置の定量値は j_h であり、さらに図4で比較した。Fo 値を推算した結果についてはATS法の結果とともに「(3) Ballの数式法とATS法の結果の比較」で考察する。

(2) ATS法の結果

図5にパラメータを決定したときに求めた中心部温度の実測値と推算値の時間推移を示す。推算された中心部温度はほぼ実測値と重なったことから、実測値がほぼ正確に再現されたと考えられる。缶詰は昇温初期と冷却初期で若干乖離があったが、Fo 値が計算される殺菌時間内では重なっていたため、Fo 値への影響は小さい。

各殺菌条件のパラメータとそのパラメータを取得した加熱殺菌条件のFo 値の推算結果を表2に、これらのパラメータの比較を図6に示す。 δ は缶詰 \geq カップ詰 $>$ パウチ詰であった。缶壁から中心までの距離が長い缶詰は δ が大きく、薄いパウチ詰は包材と中心部の距離が短いため δ が小さい値となった。

いずれの容器詰においても $\delta_h > \delta_c$ および $\tau_h / \Delta t > \tau_c / \Delta t$ であった。これは加熱と冷却の熱媒体が異なることで伝熱形態が異なることが主要因と考えられる。特にカップ詰では $\delta_h \gg \delta_c$ であった。含気状態のカップ詰では、冷却中にはでんぷん液上部で気化熱を奪って発生した水蒸気がより低温のフィルム蓋で凝縮熱を発生する。この熱輸送サイクルがあるために中心部温度の冷却が短時間で進むと考えられている⁷⁾。

$Dev(T_p)$ は、缶詰では2%前後、パウチ詰とカップ詰の冷却期は1%以下で、容器詰試料の種類により異なっていた。 $Dev(T_p)$ は分母が実測温度であるので(式4)、低温部での差があると強調される傾向があるが、Fo 値に影響を及ぼさない領域である。缶詰では加熱殺菌処理開始時と冷却初期から中期で推算値と実測値に若干の差異が生じた(図5A)ために他の容器詰より大きな2%台の値となった。カップ詰とパウチ詰では実測値と推算値はほぼ一致

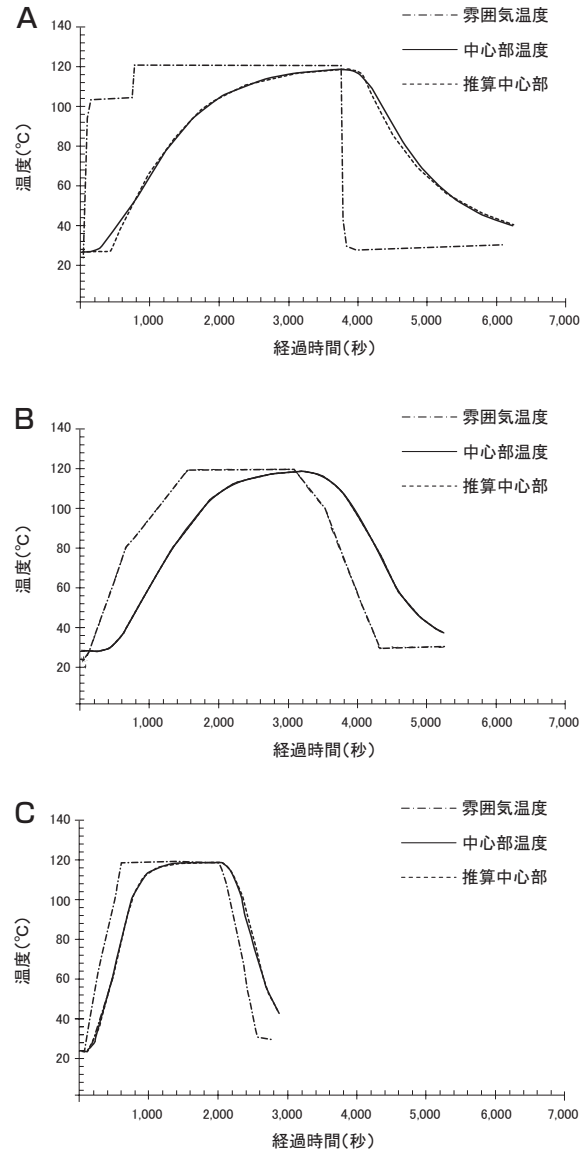


図5 ATS法による中心部温度のカーブフィッティングの例 (A: 缶詰, B: カップ詰, C: パウチ詰)

Fig. 5 Examples of curve-fitting for central-part-temperature by the ATS method (A : canned food, B : cupped food, C : pouched food).

していた(図5B, C)。

(3) Ballの数式法とATS法の結果の比較

図7にパラメータを取得した雰囲気温度でFo 値を推算した結果を示す。

Ballの数式法ではFo 値の推算値は実測値よりも

表2 ATS法による加熱殺菌試験の温度データ解析結果

Table 2 Analysis result of thermal processing data of the experiments by the ATS method.

包装形態	殺菌温度 区分	ATS法パラメータ				ズレ比率: $Dev(T_p)$ (%)	
		δ_h (秒)	δ_c (秒)	$\tau_h/\Delta t$ $\times 10^{-3}/秒$	$\tau_c/\Delta t$ $\times 10^{-3}/秒$	加熱期	冷却期
缶詰	117°C	317	225	1.31	0.94	1.5	2.8
	120°C	366	220	1.30	0.94	1.9	2.3
	123°C	298	216	1.31	0.93	2.2	2.6
カップ詰	117°C	219	104	2.17	1.93	0.6	0.5
	120°C	173	120	2.20	1.93	0.5	0.5
	123°C	213	89	2.52	1.81	0.9	0.6
パウチ詰	117°C	49	11	5.18	4.11	0.4	0.3
	120°C	50	20	5.45	4.43	0.4	0.3
	123°C	56	18	5.65	4.28	0.5	0.4

包装形態	殺菌温度 区分	殺菌値: F_0 値				中心部 C_v 値 (分)	全工程 時間 (分)
		実測 (分)	推算 (分)	差 (分)	誤差率 (%)		
缶詰	117°C	11.03	11.05	0.02	0.2	199	116.5
	120°C	11.06	11.09	0.03	0.3	165	103.3
	123°C	10.17	10.23	0.06	0.6	138	92.6
カップ詰	117°C	11.22	11.26	0.04	0.4	184	99.3
	120°C	11.42	11.48	0.06	0.5	152	85.3
	123°C	12.05	12.21	0.16	1.3	133	77.6
パウチ詰	117°C	13.19	13.23	0.04	0.3	184	65.7
	120°C	13.21	12.84	-0.37	-2.8	134	48.7
	123°C	14.14	14.20	0.06	0.4	109	40.4

注. 表内の数値は各実験区 $n=3$ の平均値を示す.

全て小さくなり、高温になるほど誤差率が負側に大きくなった。缶詰、パウチ詰では「117°C殺菌」の推算結果が最も実測値に近く、誤差率は-10%以内であった。水産物、農産物等の缶詰で加熱殺菌が行われる温度域では誤差は小さいといえる。一方、「123°C殺菌」の場合、誤差率が-15%を超えた。式5の指数部に中心部温度が入っているために、

「117°C殺菌」と「123°C殺菌」で計算値と実測値の差が同じであったとしても、高温になるほど F_0 値の差異は大きくなる。そのために殺菌値が高温になるほど誤差率が増大したと考えられる。

カップ詰は缶詰とパウチ詰より誤差率が大きく、特に「123°C殺菌」では-45%を超えた。Ballの数式法は、雰囲気温度が瞬時昇温加熱・瞬時降温冷

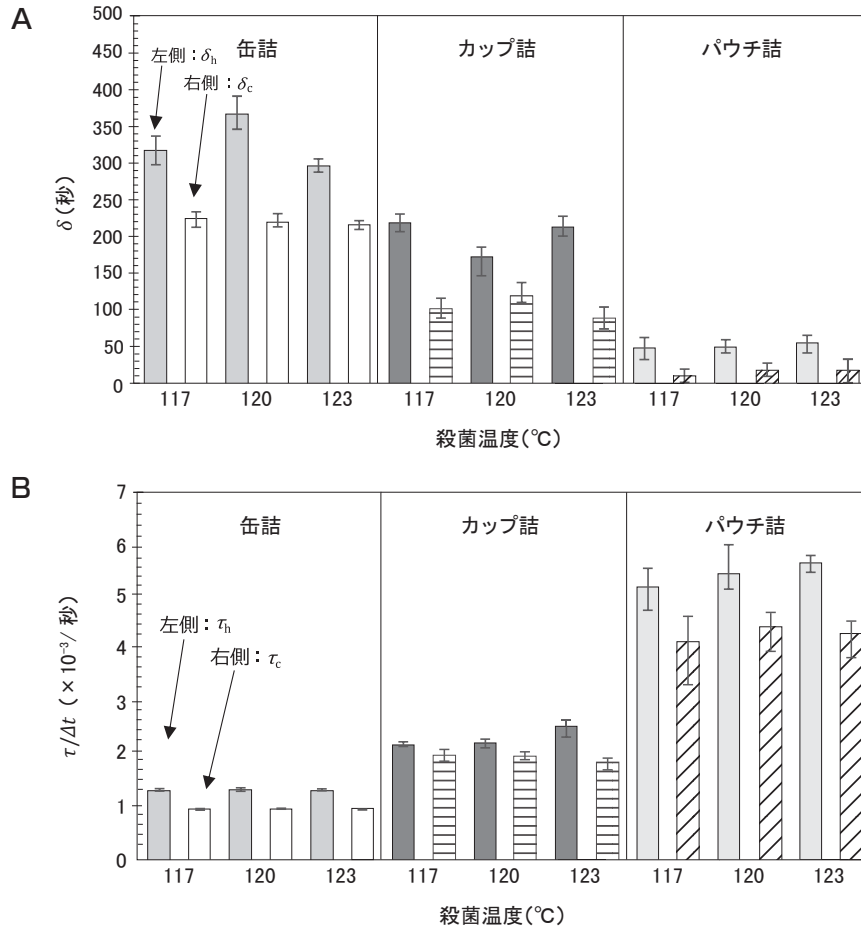


図6 ATS法における殺菌温度条件と容器詰食品の違いによる δ と τ の相関関係の比較 (エラーバーは最大値と最小値を示す)

Fig. 6 Comparison of the correlation between δ and τ due to the difference of the process temperature condition and the packaged food in the ATS method (Error Bars are maximum values and minimum values).

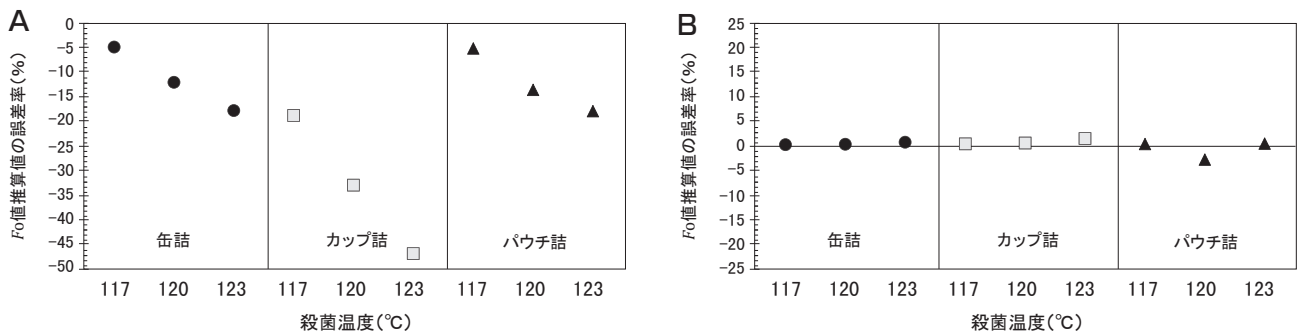


図7 得られたパラメータを使用して、パラメータを取得した雰囲気温度と内容初温から F_0 値を推算した場合の誤差率 (A: Ballの数式法, B: ATS法)

Fig. 7 Error rate of the estimated F_0 value when the parameters obtained by the Ball Formula Method (A) and ATS Method (B) are used for F_0 -value estimation of same process temperature condition.

却であることが前提条件である。缶詰の CUT は15分間程度であり、Come Down Time (CDT) はさらに短い。従って、容器内圧と釜内の加圧をバランスさせる必要のあるカップ詰の場合、 CUT および CDT が20分間を超える。そのために CUT および CDT が Ball の数式法において想定した時間より長くなってしまい、補正計算における誤差が大きくなったと推測される。一方、ATS 法では逐次計算方式であるために温度パターンの制約条件はほとんどない。また、カーブフィッティング計算で F_0 値を合わせ込むアルゴリズムがあるために F_0 値の誤差率がゼロに近くなったと考えられる。

2) 交差チェックの結果

(1) Ball の数式法の結果

図 8A に交差チェックの結果を示す。3種類の容器詰全体で推算した F_0 値の誤差率は、0 ~ -60% に分布し、全ての値が負となった。容器詰種別にみると、缶詰の誤差率は0 ~ -30% に分布した。ただし「120℃殺菌→123℃殺菌」の結果を除き15%以内であった。カップ詰は-60%から-10%に分布し、50%の幅があった。パウチ詰は-5 ~ -20% に分布した。交差チェックの誤差率が小さい順に、パウチ詰<缶詰<カップ詰であった。従って、温度帯が変わっても推算値は信頼性が高い順番は、パウチ詰、缶詰、カップ詰であると推測される。推算した F_0 値の誤差率が負であるということは殺菌管理という面では安全方向であるが、容器詰の種類と条件により大きな差異が生じる場合があることを留意する必要がある。

(2) ATS 法の結果

図 8B に交差チェックの結果を示す。推算した F_0 値の誤差率は-26~12%に分布した。特に缶詰とパウチ詰ではほぼ±10%以内であった。従って、これら2種類の容器詰の場合、殺菌温度が117℃から123℃の範囲内であれば、異なる殺菌温度の結果を推算したとしても F_0 値の推算値は10%以内の高精

度であることが示唆された。カップ詰の推算結果は上記2種類の容器詰よりばらつきが大きかったので、推算値の精度は劣ると考えられる。

次に交差チェックの誤差率が大きな値となった理由を考察する。缶詰の「120℃殺菌」と「123℃殺菌」の条件間、カップ詰の「117℃殺菌」と「123℃殺菌」の条件間、「120℃殺菌」と「123℃殺菌」の条件間については、 δ と τ の値に大きな差が生じた条件であった。そのためパラメータの差異が影響した可能性がある。ただし、 δ は最適値より10%変化させても F_0 値は1%程度しか変化しないが⁸⁾、 τ は温度差に対する係数であり中心部温度計算で積算される。 τ は「117℃殺菌」の加熱期の τ を1.1倍した場合に「117℃殺菌→123℃殺菌」の F_0 値の推算値は23%増加し11.0分になり、実測値との誤差率は8%となるので、推算値への影響について τ は δ より大きいと推測される。従って交差チェックで誤差率の大きくなった理由の一つに「123℃殺菌」の加熱期の τ が他の条件より大きくなったことが挙げられる。仮にパラメータに大きな差がないのであれば、交差チェックにおける誤差率はさらに小さくなったと考えられる。

パラメータに差が生じる原因の一つに考えられるのが、容器詰の中心部温度の測定精度である。高精度で再現性の高い温度測定を行うためには、容器詰内に存在する温度が一定の領域をセンサーで測定する必要がある。通常は冷点と呼ばれる領域である。缶詰は剛性が高くセンサーの位置決めはしやすく、今回の試験においてはパウチ詰とともに充填容量が多い。パウチ詰も厚みは薄い充填量は多いので、治具を使用して中心部の温度一定領域にセンサーを位置決めすることで高精度な温度測定が可能である。カップ詰の場合、充填量が缶詰、パウチ詰の半分であることから、中心部の温度一定の温度領域が小さいと考えられる。また、上部に含気があると冷点は容器の幾何学的中心よりも上方側に移動する現象があるといわれている⁸⁾。これらから、温度測定精度が缶詰とパウチ詰より低下した可能性が考えら

れる。缶詰も含気があるので、パラメータに有意差が生じた可能性がある。内部温度分布と含気の影響については今後の研究成果が期待される。

図9にATS法の中心部Cv値と全工程時間の交差チェックの結果を示す。中心部Cv値の誤差率の平均値は-1.5%、幅は19%であった。全工程時間の平均値は0.1%で幅は6%であった。即ち、Cv値、全工程時間の推算の平均値はほぼ0%で負側や正側

への偏りはなかった。

Cv値および全工程時間の推算値の誤差率が小さかった理由を考察する。Cv値は式6で計算され、式5で計算されるFo値と式の構造が同じである。しかし、Cv値の式では指数部の分母が25であり、Fo値の10より2倍以上大きいために高温領域での温度差の影響が緩和される。そのためにFo値の推算結果よりバラツキが小さくなったと考えられる。

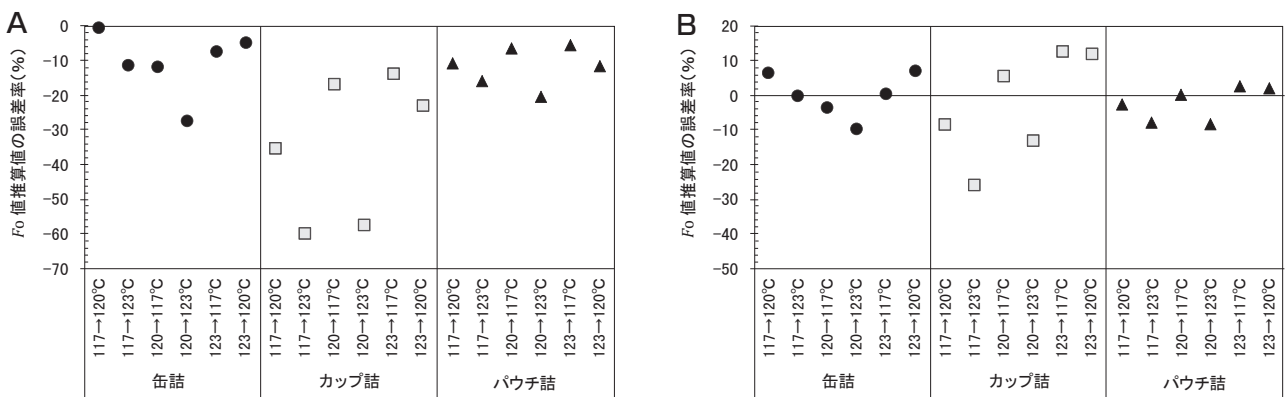


図8 交差チェックで得られたFo値の誤差率 (A: Ballの数式法, B: ATS法, 表記: パラメータ取得の加熱殺菌温度→推算した加熱殺菌温度)

Fig. 8 Error rate of the estimated value when the parameters obtained by the Ball Formula Method (A) and ATS Method (B) are used for Fo value estimation of other process temperature condition.

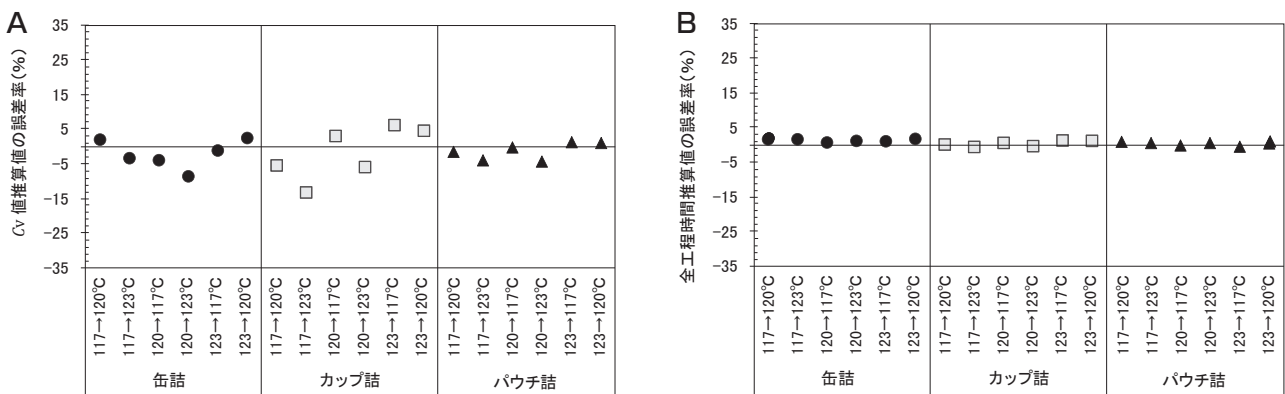


図9 ATS法の交差チェックで得られたCv値および全工程時間の誤差率 (評価項目 A: Cv値, B: 全工程時間, 表記: パラメータ取得の加熱殺菌温度→推算した加熱殺菌温度)

Fig. 9 Error rates of each estimated values when the parameters obtained by the ATS method are used for evaluation-item estimations of other process temperature conditions (Evaluation items are A: Cv value, B: Entire phase time).

また、全工程時間では指数計算を使用しないため、高温領域での温度差の影響がないので精度が高くなったと考えられる。以上より、 C_v 値、全工程時間の推算結果は温度条件が変わっても高精度な推算結果が得られることが示唆された。

(3) Ball の数式法と ATS 法について推算結果の比較

図10に推算した F_0 値の交差チェックの結果を計算手法と容器種の違いで比較した結果を示す。ATS法で推算された誤差率の平均値はBallの数式法で推算された値より精度が高いことがわかった。特に缶詰とパウチ詰の誤差率の平均はほぼゼロであり、ばらつきも小さかった。また、カップ詰においても缶詰、パウチ詰より誤差率が大きくなるもののBallの数式法で推算した結果より誤差は格段に小さく、ATS法を使った方が高い精度の推算結果が得られると推測される。

Ballの数式法で推算した缶詰とパウチ詰の誤差率の平均が-10%程度であり、カップ詰の誤差率よりかなり小さかった。

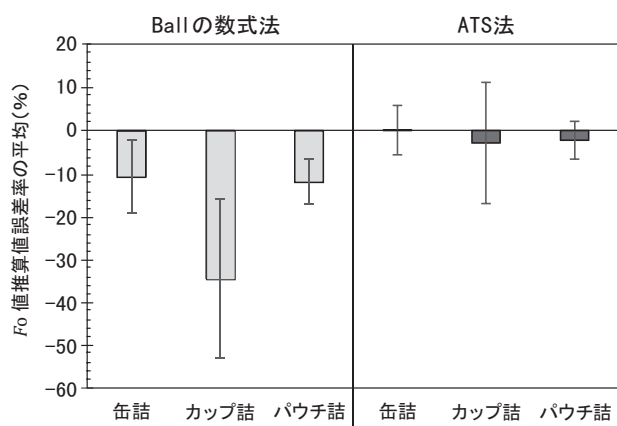


図10 Ballの数式法およびATS法において交差チェックで得られた F_0 値誤差率の平均値による比較 (エラーバーは標準偏差を示す)

Fig. 10 Comparison of the mean F_0 values which were estimated by other processes from which each parameter was obtained (Error bars are the standard deviations).

(4) Ball の数式法と ATS 法について全体的な比較

表3にBallの数式法とATS法とを全体的に比較し整理した結果を示す。

Ballの数式法の場合、 f と j を求める際に一定温度が一定時間だけ継続することが必要である。また、瞬時昇温加熱・瞬時降温冷却から異なる場合に誤差が大きくなる可能性がある。

ATS法では中心温度は雰囲気温度から逐次的に計算されるためにBallの数式法のような瞬間加熱等の前提条件は存在せず、多様な雰囲気温度パターンに対して中心温度をほぼ同等に計算することが可能である。また、パラメータの取得には全データを使用するため、一定温度の時間の長短にかかわらずパラメータを求めることが可能である。

ATS法の推算精度を決める要因の一つに雰囲気温度の測定時間間隔があり、飽和水蒸気加熱等の急激な雰囲気温度変化が予想される場合、具体的には数秒以下、1秒間隔程度で温度測定すべきと考える⁹⁾。ATS法ではデータ数が多い場合に計算時間が長時間化する場合があるので、高性能なPCの使用や、他の大容量のファイルを閉じるなどの対策が必要である。

今回の試験に用いたプログラム“ATS-TiFT ver.1.0.8”においては、 τ が加熱期と冷却期でそれぞれ単一であるという想定で制作したため、温度物性が途中で変化するBroken heating curveには対応していない。

4. まとめ

でんぶん液の缶詰、カップ詰、パウチ詰で117°C、120°C、123°Cの3条件で加熱殺菌試験を行い、Ballの数式法とATS法で推算結果を検討した。その結果、求めたパラメータはそれぞれの容器における加熱および冷却の特性を表す値であった。得られたパラメータを使用して、パラメータを取得した加熱殺菌条件の F_0 値を推算した結果、Ballの数式法では温度に依存した誤差があり、低温ほど誤差が小

表3 Ball の数式法と ATS 法の包括的な比較

Table 3 Comprehensive comparison of the Ball Formula Method and the ATS method.

比較項目	Ball の数式法	ATS 法
理論体系	中心部温度の片対数グラフ化で直線部分の存在が発見されたことに始まる。その直線の傾きと切片をパラメータとして実験式で殺菌値や殺菌時間が求められる。なお、この2種類のパラメータを求めることを熱伝達曲線解析と呼ぶ。瞬時昇温加熱 (CUT なし)・瞬時降温冷却 (CDT なし) を前提条件としている。	有限物体の熱収支式の展開から2点間伝熱式を作った。そしてその式の雰囲気温度に遅れ時間があるという仮説を立て、それを実証した。Ball の数式法のような前提条件はない。
パラメータの取得方法	前述の片対数グラフの直線部分のフィッティングをする。直線の1対数周期を横切る時間が f (min), 切片が j (-) である。	逐次式を用いた収斂計算を行うのでパソコン使用を大前提としている。標準グラフに描かれた中心部温度曲線を直接カーブフィッティングしてパラメータを求める。この場合、 τ は伝熱係数 (-), δ は遅れ時間 (sec) である。
推算式とパラメータの特徴	運用実験式は5つ以上と多いので、ここでは、掲載を省略する。パラメータの物理的特性は以下の通り。 f は伝熱係数, j は遅れ時間の特性を持つ。 雰囲気温度および中心部温度ともに関数化する。	運用相関式は(3)式のみ。パラメータの τ と δ の物理的意味は明確である。 逐次式を用いるため、温度変化への対応幅が広い。
推算値の誤差要因	CUT や CDT が大きくなるのに比例して実測値からの誤差が増大する。手動によるフィッティングでは読み取り誤差が生じやすい ^{注1)} 。	断続加熱曲線を持つ食品の中心部温度曲線が外れる。ただし殺菌値の誤差は小さい。その他、データ取得の時間刻みが長過ぎる場合や、急激な冷却によって品温に急激な変化が発生した場合に誤差が大きくなる。
断続加熱曲線 (Broken heating curve) を持つ食品への対応	加熱曲線 ^{注2)} に断続点を持つ推算法が確立している。	販売中のソフトで対応との情報あり ^{注3)} 。
理解しやすさ	決められた手順で計算すれば殺菌値が求められる。しかし、補正や手順の理解には高度な知識が求められる。	簡単な運用式が1個でかつ、収斂計算状況がモニターできる直接式カーブフィッティングなので理解し易い。

注) 1. Ball の数式法は日本缶詰びん詰レトルト食品協会のテキストを基準とした。ATS 法は 2021 年時点のソフトウェアを基準とした。

2. 加熱殺菌中の、加熱期間中における熱伝達曲線を“加熱曲線”と呼ぶ。一本の直線で示されるものを Simple logarithmic heating curve と呼び、途中で折れ曲がるものを“Broken heating curve”と呼ぶ。

3. 日阪製作所製 PASS9 では対応。

さかった。ATS法では誤差はほぼゼロであった。

パラメータ取得条件と異なる加熱殺菌条件の結果を推算する交差チェックを行った場合にBallの数式法とATS法の結果を比較すると、ATS法はBallの数式法に比較して推算精度が大幅に高かった。特に缶詰とパウチ詰においてATS法は高精度な推算結果が得られると示唆された。また、推算結果の精度が、缶詰とパウチ詰に劣ったカップ詰においてもBallの数式法よりATS法の方が大幅に高精度であることが示唆された。

5. 謝辞

本論文の作成に当たり、一般社団法人ATS法研究会の向井氏からはATS法のプログラムの作成のためにデータ提供と検証をしていただきました。また、日本缶詰びん詰レトルト食品協会の五味氏からはBallの数式法について解説およびプログラムの提供と検証をしていただきました。この場を借りて謝意を表します。

補足

今回データ処理に作成した、自動プログラム“Ball basic ver. 1.5.6”および“ATS-TiFT ver. 1.0.8”を東洋食品研究所では無償配布いたします。筆者にメールをいただくか、公益財団法人東洋食品研究所のHPをご覧ください。

6. 引用文献

1) 松田典彦, 藤原 忠: 殺菌管理主任技術者資格

認定講習会テキスト「容器詰食品の加熱殺菌(理論および応用)」, 日本缶詰協会, p. 1, p. 54, p. 73, p. 76, 2013

2) R. Simpson, S. Almonacid, and A. Teixeira “Bigelow’s General Method Revisited: Development of a New Calculation Technique, J. Food Science, Vol. 68, No. 4, pp. 1324-1333, 2003

3) 向井 勇: 「レトルト殺菌における食品温度履歴の簡便な推定法」, 日本食品工学会誌, Vol. 7, No. 3, pp. 197-205, 2006

4) 向井 勇, 酒井 昇: 「レトルト殺菌におけるATS法(雰囲気温度スライド法)の検証」, 日本食品工学会誌, Vol. 9, No. 3, pp. 167-179, 2008

5) 向井 勇: 「温度履歴曲線の相似関係によるATS法の理論的課題の解明」, 日本食品工学会誌, Vol. 16, No. 3, pp. 209-217, 2015

6) Isamu MUKAI: “Verification for ATS Method of New Sterilizing-Value-Estimation-Method” 日本食品工学会誌, Vol. 22, No. 3, pp. 77-86, Sep. 2021

7) 特開2007-14226: 「変位センサーを用いたレトルト圧力制御」

8) 食品工学会インダストリー委員会編: 「ほんねで語るモノづくり」 p. 89

9) 稲葉正一: 「ATS (Ambient Temperature Slide) 法のパラメータが殺菌値と殺菌時間の計算結果に与える影響」, 東洋食品研究所, 第32号研究報告書