

“粥飲料” 缶詰ヘッドスペース中の酸素低減化

森 大蔵, 安福 美幸, 稲田有美子, 高橋 英史

A Method for Oxygen Volume Reduction in Headspace of “Canned Rice Soup Drinks”

Daizo Mori, Miyuki Yasufuku, Yumiko Inada and Hidehito Takahashi

Ascorbic acid (AsA) and sodium ascorbate (AsA-Na) are often used to enhance a quality of canned food.

In this study, AsA or AsA-Na were investigated for their ability to reduce oxygen volume in headspace of “canned rice soup drinks”.

10 grams of polished rice were washed with water and packed in a TFS (Tin Free Steel) 200g can followed by addition of seasoning solution containing AsA or AsA-Na. After sealing, the can was sterilized at 121°C in a rotary retort for 30 minutes at 4 rpm, cooled with water at 4 rpm and stored at 55°C for 28 days.

Oxygen volume in the headspace was considerably reduced during sterilization. Oxygen volume remaining in the headspace without AsA or AsA-Na decreased slowly during storage. While, oxygen volume remaining in the headspace following the addition of more than 25 mg/can (as AsA) of AsA or AsA-Na was completely eliminated after storage for about 7 days.

With 25 mg of AsA, “canned rice soup drinks” showed acid taste. While, even if AsA-Na was added more than 28.0 mg in “canned rice soup drinks”, the taste did not change.

It was found that an addition of more than 28 mg/can of AsA-Na in each can was most effective to reduce oxygen volume in headspace of “canned rice soup drinks”.

Key words : canned rice soup drinks, oxygen, reduction, ascorbic acid, sodium ascorbate.

缶詰中に封入された酸素は、無塗装缶の場合は缶の腐食に消費されるため急速に減少する。しかし、塗装缶の場合は無塗装缶の場合と異なり、その減少は緩慢である¹⁾。そのため、封入された酸素は缶詰製造後相当な期間にわたって内容物の酸化や缶内面腐食に影響を及ぼす。これらを防止するには、缶内に封入される酸素をできるだけ少なくする必要がある。缶内に封入される酸素の低減方法としては、真空密封法、ホットバック法²⁾、スチームフロー法³⁾、ガスフロー法等がある。

“粥飲料” 缶詰はホットバック法で製造している。その場合、殺菌及び冷却中に缶を回転させ、内容物を攪拌するので、ある程度のヘッドスペースが必要である。また、米や副材料を入れた後、調味液を注入するために、内容物の温度が低下する。そのため、缶内に封入される酸素量が多くなり、内容物の酸化や缶内面の腐食が起こる。本報では、“粥飲料” 缶詰のヘッドスペース中の酸素を低減する目的で酸素と反応しやすいアスコルビン酸（以下AsAとする）及びアスコルビン酸ナトリウム（以下AsA-Naとする）を添加し、その酸素低減効果について調べた。

実験方法

“粥飲料”缶詰は森らが開発した製造法⁴⁾に基いて、即ち、Fig. 1に示したように、米を水で洗い、生米として10gをTFS 200g缶に詰め、鮭フレーク肉1g添加した後、1缶当たりAsAとして0~50mgになるようにAsAまたはAsA-Naを添加した調味液を、初期封入空気量が3~4ml並びに7~8mlになるように熱間充填し、常圧で密封した後、熱水回転殺菌機を用いて、121℃、4rpm、30分間加熱殺菌し、同様に回転させながら冷却し、“鮭粥飲料”缶詰とした。缶詰の貯蔵はホットベンダーで販売することを仮定して55℃で行った。それぞれの缶詰を経時的に開缶し、残存酸素量及び残存還元型アスコルビン酸量等を測定した。酸素及び炭酸ガスはヘッドスペース中のガスを水中置換法で集め、ガスクロマトグラフ⁵⁾で、アスコルビン酸は液体クロマトグラフで測定した。一般開缶測定は常法に従って行った。

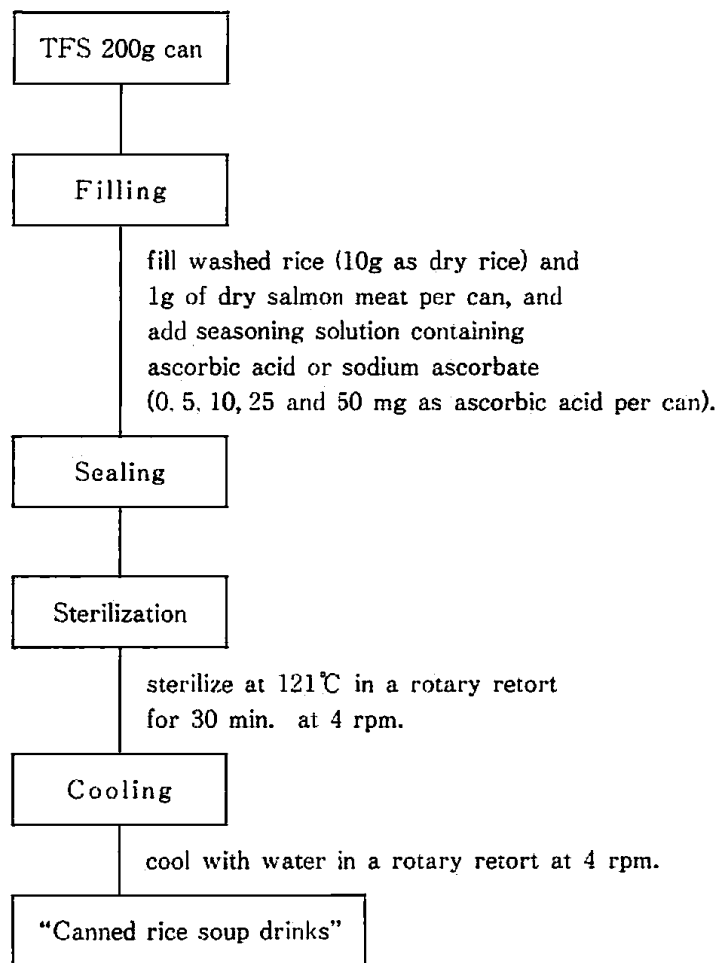


Fig. 1. Procedure for production of “canned rice soup drinks”.

結果と考察

1. ヘッドスペース中の酸素低減に対するAsAの効果

封入空気量が少ない時の“粥飲料”缶詰のヘッドスペース中の酸素量に対するAsAの影響をFig. 2に示した。封入空気量が3.26~3.66ml/缶の時、殺菌前の酸素量は0.69~0.78mlであった

が、殺菌直後はいずれもほとんど検出されず、貯蔵中の変化も見られなかったので封入空気量が少ない場合はAsAの酸素低減効果は不明であった。

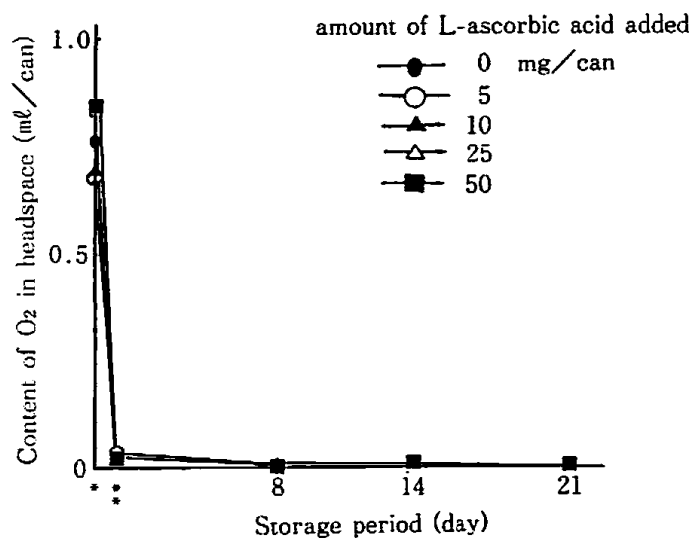


Fig. 2. Changes in content of oxygen in "canned rice soup drinks" during sterilization and storage at 55 °C. (Initial air volume in headspace : 3~4ml).

* : before sterilization.

** : immediately after sterilization.

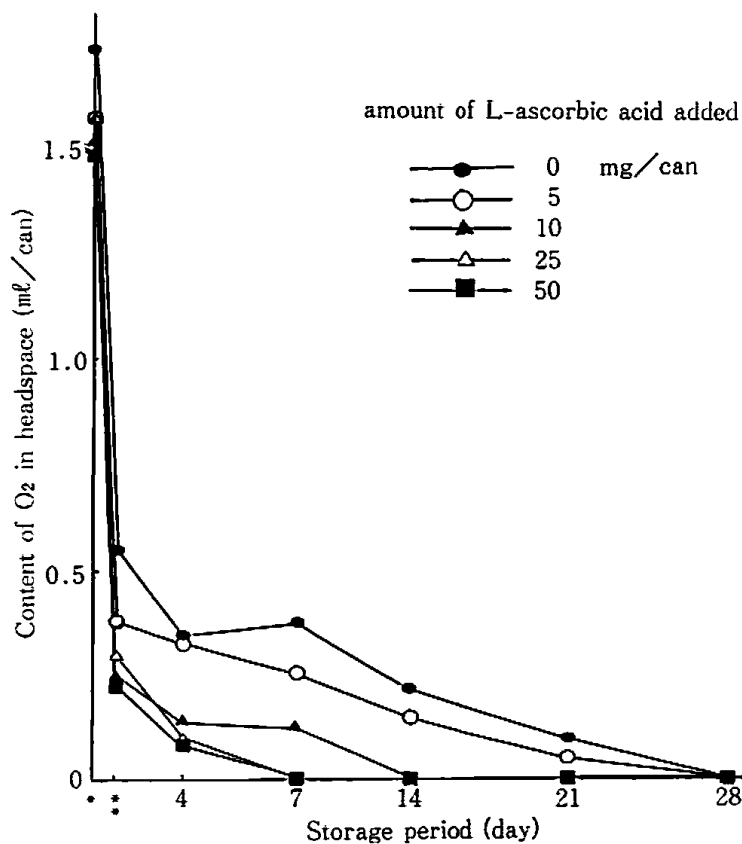


Fig. 3. Changes in content of oxygen in "canned rice soup drinks" during sterilization and storage at 55 °C. (Initial air volume in headspace : 7~8ml).

* : before sterilization.

** : immediately after sterilization.

一方、封入空気量が7.19~7.54ml/缶の時は、Fig. 3に示したように、殺菌前の酸素量は1.53~1.60mlであった。殺菌直後ではいずれもかなりの酸素が残存したが、貯蔵中に減少した。特に、AsAを25及び50mg/缶区では貯蔵7日後で酸素はほとんど検出されなかった。10mg/缶区では貯蔵14日後に、また、5mg/缶区及び無添加区では28日後にほとんど検出されなかった。この結果から、“粥飲料”缶詰のヘッドスペース中の酸素低減化に対してAsAは有効であった。貯蔵7日前後でヘッドスペース中の酸素を除去するためにはAsAを25mg/缶以上添加する必要がある。

ヘッドスペース中のガス組成の経時変化はTable 1に示したように、いずれの区も貯蔵中に酸素量が減少し、炭酸ガス量の増加が認められた。AsA添加区ではその量が多くなるに従って、その傾向が顕著であった。その原因は封入した酸素によってAsAが酸化され、その分解経路中⁶⁾に脱炭酸が起こったためと考える。一方、AsA無添加でも炭酸ガスが生成したのは、内容物の酸化等によるものと考えられる。

添加したAsA量の貯蔵中の変化をFig. 4に示した。AsAを添加した全ての区で殺菌中にかなり減少していた。その原因は封入した酸素によってAsAが酸化分解されたためと考える。5mg/缶区では殺菌直後でAsAは全く検出されなかった。しかし、10mg/缶以上の添加区では殺菌後でもAsAはかなり残存しており、貯蔵中の減少は緩慢であり、貯蔵7日以降はほとんど減少しなかった。その原因は封入された酸素が無くなり、AsAの酸化分解が起こらなくなったためと考える。

Table 1. Effects of AsA on oxygen volume in headspace of “canned rice soup drinks”.

(storage at 55 °C)

Amount of AsA added (mg/can)	Initial air Volume (ml)	Initial O ₂ volume (ml)	Storage period (day)	Headspace gas volume (ml)	Constituent of headspace gas	
					O ₂ (ml)	CO ₂ (ml)
0	8.42	1.79	0	7.25	0.57	0.05
	8.63	1.83	14	7.10	0.22	0.08
	8.04	1.71	28	6.40	0	0.07
5	7.59	1.61	0	6.45	0.40	0.08
	8.41	1.79	14	6.90	0.16	0.11
	7.78	1.65	28	6.25	0	0.10
10	7.29	1.55	0	6.10	0.26	0.10
	7.94	1.69	14	6.40	0	0.14
	7.87	1.67	28	6.35	0	0.15
25	7.59	1.61	0	6.45	0.32	0.16
	7.43	1.58	14	6.05	0	0.20
	7.53	1.60	28	6.13	0	0.19
50	7.16	1.52	0	6.08	0.22	0.21
	7.63	1.62	14	6.30	0	0.29
	7.27	1.54	28	6.00	0	0.26

AsA : Ascorbic acid.

一般開缶測定の結果を Table 2 に示した。内容総量は191.8~192.6 g、真空度は34~40cmHg、ヘッドスペースは12.0~13.0mmであり、AsAの添加、無添加及び貯蔵日数による差はなかった。AsAの添加量が多くなるに従って炭酸ガスの生成量が多くなったが、缶詰の真空度に影響を与えるほどではなかった。pHはAsAの添加量が多いほど低く、AsAを25及び50mg/缶添加した缶詰はかなり酸っぱく商品価値が失われることが判った。

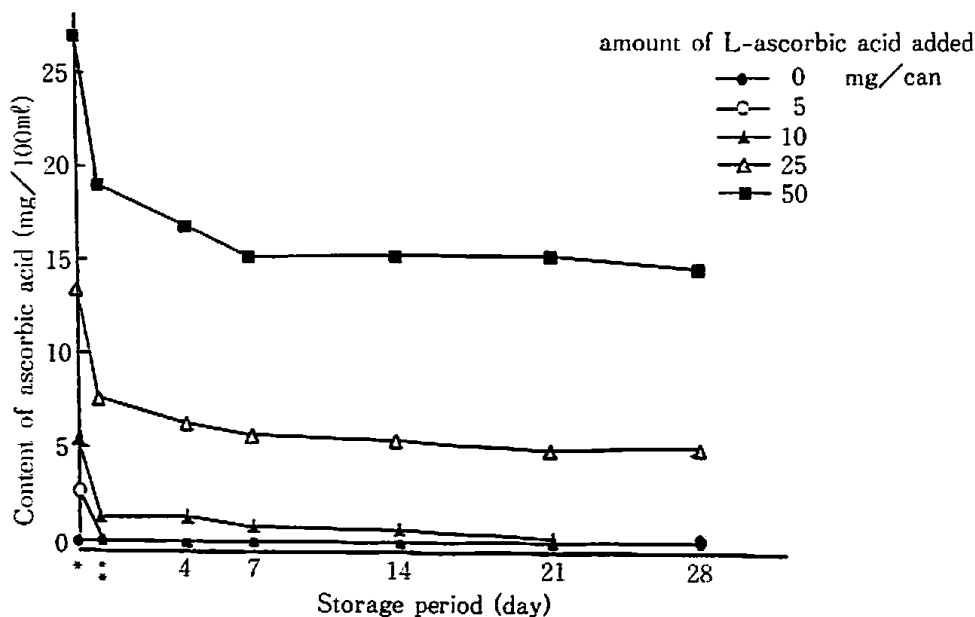


Fig. 4. Changes in ascorbic acid content in "canned rice soup drinks" during sterilization and storage at 55 °C. (Initial air volume in headspace : 7~8ml).

* : before sterilization.

** : immediately after sterilization.

Table 2. Analytical results of characteristics in "canned rice soup drinks" (storage at 55°C)

Amount of AsA added (mg/can)	Storage period (day)	Net weight (g)	Vacuum (cmHg)	pH	Headspace (mm)
0	0	192.2	34.0	6.25	12.5
	14	192.1	37.5	6.14	12.8
	28	192.1	39.0	6.07	12.5
5	0	191.8	36.5	6.14	13.0
	14	192.3	38.3	6.05	12.8
	28	191.9	39.5	5.97	12.8
10	0	192.5	37.0	6.05	12.5
	14	192.4	39.3	5.96	12.5
	28	191.4	40.0	5.90	12.8
25	0	192.4	36.0	5.81	12.5
	14	192.2	39.5	5.78	12.8
	28	191.8	40.0	5.76	12.5
50	0	192.4	36.0	5.50	12.0
	14	192.6	38.5	5.47	12.8
	28	192.6	40.0	5.48	13.0

AsA : Ascorbic acid.

2. ヘッドスペース中の酸素低減に及ぼすAsA-Naの効果

AsAを25mg/缶以上添加すると内容物が酸っぱくなり、商品価値が失われるので、内容物のpHにあまり影響を及ぼさないAsA-Naの添加による封入酸素の低減化について検討した。AsA-Naを添加した缶詰の封入酸素量の経時変化をFig. 5に示した。AsA添加の場合と同様に、28.0及び56.0mg/缶添加区では、酸素は貯蔵8日後で検出されなくなった。11.2mg/缶添加区では貯蔵14日後でも僅かに残存しており、AsAを10mg/缶添加の場合よりその減少はやや遅かった。一方、無添加区及び5.6mg/缶添加区は貯蔵28日後でも残存していた。

これらのことから、AsA-Naによっても酸素低減化は有効であり、貯蔵8日前後でヘッドスペース中の酸素を除去するためにはAsA-Naを28.0mg/缶以上添加する必要がある。

ヘッドスペース中のガス組成の経時変化をTable 3に示した。封入空気量は7.28~8.01ml/缶で、封入酸素量としては1.53~1.70ml/缶であった。いずれの区も貯蔵日数が長くなるに従って酸素の減少と炭酸ガスの増加が認められ、AsA-Na添加量が多くなるに従ってその傾向が顕著であった。

AsA-Naを添加した缶詰のAsA残存量をFig. 6に示した。AsAを添加した場合と同様に、殺菌中にいずれもかなり減少した。その原因は、添加したAsA-Naが封入酸素によって酸化分解されたためと考える。5.6mg/缶区では殺菌直後すでにAsAは検出されなかった。しかし、28.0mg/缶以上添加区はいずれも殺菌後かなり残存しており、貯蔵中にゆっくりと減少し、4日以降はほとんど減少しなかった。この原因は、酸素が少なくなったためと考える。

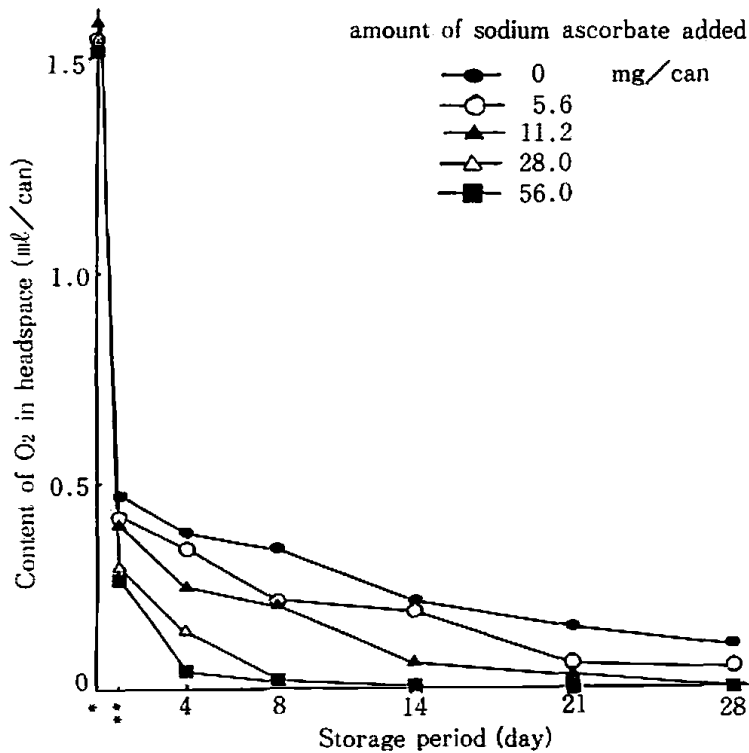


Fig. 5. Changes in content of oxygen in headspace of "canned rice soup drinks" during sterilization and storage at 55 °C. (Initial air volume in headspace : 7~8ml).

* : before sterilization.

** : immediately after sterilization.

Table 3. Effects of AsA-Na on oxygen volume in headspace of "canned rice soup drinks".

(storage at 55 °C)

Amount of AsA-Na added (mg/can)	Initial air Volume (ml)	Initial O ₂ volume (ml)	Storage period (day)	Headspace gas volume (ml)	Constituent of headspace gas	
					O ₂ (ml)	CO ₂ (ml)
0	7.28	1.53	0	6.25	0.47	0.04
	7.51	1.59	14	6.20	0.23	0.06
	8.01	1.70	28	6.50	0.11	0.08
5.6	7.34	1.56	0	6.25	0.42	0.05
	7.58	1.61	14	6.28	0.22	0.10
	7.67	1.63	28	6.20	0.05	0.10
11.2	7.55	1.60	0	6.50	0.48	0.07
	7.61	1.61	14	6.18	0.07	0.10
	7.59	1.61	28	6.10	0	0.12
28.0	7.36	1.56	0	6.20	0.31	0.10
	7.64	1.62	14	6.20	0	0.17
	7.71	1.64	28	6.30	0	0.18
56.0	7.28	1.53	0	6.05	0.28	0.12
	7.32	1.55	14	6.95	0	0.16
	7.75	1.65	28	6.30	0	0.19

AsA-Na : sodium ascorbate

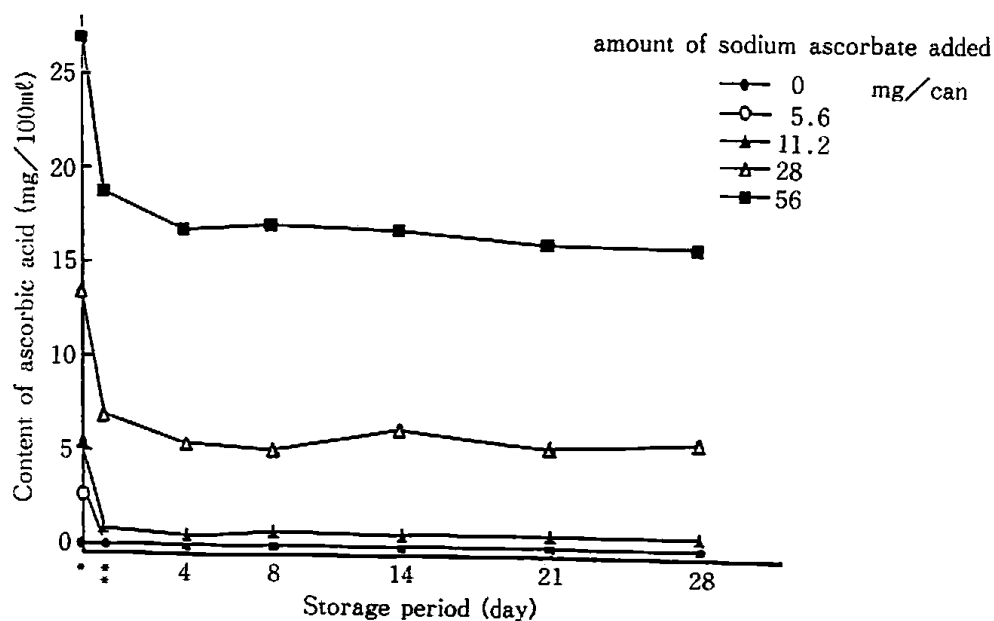


Fig. 6. Changes in ascorbic acid content in "canned rice soup drinks" during sterilization and storage at 55 °C. (Initial air volume in headspace : 7~8ml).

* : before sterilization.

** : immediately after sterilization.

一般開缶結果を Table 4 に示した。内容総量は約192.2~193.2 g、真空度は35.0~38.5cmHg、ヘッドスペースは12.0~13.5mmでAsA-Naの添加、無添加及び貯蔵日数による差はなかった。また、AsA-Naの添加量が多くなるに従って炭酸ガスは多く生成したが、AsA添加の場合と同様に缶詰の真空度に影響を与えるほどではなかった。pHはAsAを添加したときとは異なり、影響はなく、殺菌及び貯蔵中に内容物の味の変化もなかった。

以上の結果から、ヘッドスペース中に封入された酸素を低減させるためにはAsAを添加するより、AsA-Naを添加した方が良いと考える。但し、梅粥のような酸味のある“粥飲料”缶詰の場合はAsAの添加でも良い。

Table 4. Analytical results of characteristics in “canned rice soup drinks”.
(storage at 55°C)

Amount of AsA-Na added (mg/can)	Storage period (day)	Net weight (g)	Vacuum (cmHg)	p H	Headspace (mm)
0	0	192.4	37.0	6.24	12.5
	14	192.2	37.5	6.13	12.8
	28	192.4	37.0	6.16	12.5
5.6	0	192.5	38.0	6.30	13.0
	14	193.2	37.0	6.10	12.5
	28	192.7	36.5	6.13	12.5
11.2	0	192.5	38.5	6.32	13.0
	14	192.7	37.0	6.07	12.8
	28	192.5	36.3	6.11	12.5
28.0	0	192.3	37.5	6.32	13.5
	14	192.5	37.5	6.08	12.8
	28	192.9	35.5	6.10	12.5
56.0	0	193.0	36.5	6.46	13.0
	14	192.7	36.8	6.10	12.5
	28	192.4	35.0	6.12	12.0

AsA-Na : sodium ascorbate

要 約

1. 封入空気量が3~4 mlの“鮭粥飲料”缶詰の場合、殺菌直後でヘッドスペース中に酸素はほとんど検出されなかった。しかし、標準的な製造法による場合、封入空気量は7~8 ml/缶であり、殺菌後も酸素が残存していた。
2. ヘッドスペース中の酸素量は缶詰を殺菌した直後に1.48~1.73mlから0.22~0.65mlまで減少した。AsAまたはAsA-Naを添加しない場合、殺菌後の酸素の減少は緩慢で貯蔵28日後でも残存することもあった。しかし、AsAまたはAsA-NaをAsAとして25mg/缶以上添加することにより貯蔵7日前後で封入された酸素は消失し、速やかな酸素低減に有効であった。
3. AsAを25mg/缶以上添加するとpHが低下し、味に酸味がでて商品価値が失われた。しかし、AsA-Naの添加ではpHの低下も、味も変化せず、AsA添加と同程度の酸素低減効果があった。以上のことから、“鮭粥飲料”缶詰のようにpHが6前後の缶詰内に封入された酸素の除去にはAsA-Naを缶当たり28mg以上の添加が適切であった。

文 献

- 1) 志賀岩雄, 木村圭一, 永田みわ, 児島宏枝: 東洋食品工業短期大学・東洋食品研究所研究報告書, 7, 1-10 (1966).
- 2) 志賀岩雄: 東洋食品工業短期大学・東洋食品研究所研究報告書, 5, 78-90 (1959).
- 3) 岩本喜伴, 森大蔵, 松下琇子: 東洋食品工業短期大学・東洋食品研究所研究報告書, 14, 58-69 (1981).
- 4) 森大蔵, 大熊昌子: 日特公, 平-85144 (1993).
- 5) D. C. Vosti, H. H. Hernandez and J. B. Strand: *Food Technol.*, 15, 29-31 (1961).
- 6) 中林敏郎, 木村進, 加藤博通: 食品の変色とその化学, p260, 光琳書院, 東京 (1967).