

カップ詰めコーンのシール漏れと関連する嫌気代謝実証試験

隅谷 栄伸, 高橋 徹

Demonstrating how Anaerobic Respiration can cause Seal Leakage in Plastic Cups of Sweetcorn

Hidenobu Sumitani and Toru Takahashi

In 2016, a food company in Thailand found that the seals of their plastic cups of sweetcorn were leaking. These products were made by harvesting the sweetcorn, separating the edible parts, packing them into plastic cups with brine under nitrogen followed by sterilization in a retort. Unlike the manufacturing process in Japan, the sweetcorn was not blanched before packing. Leakage was observed in products with a longer time between sealing and retort sterilization, which suggested that anaerobic respiration of sweetcorn had produced ethanol. As the ethanol vaporized, it pressurized the cups which resulted in the package seal leaking. Because there have been no detailed reports, we investigated this phenomenon. Using a pre-concentrator and a gas chromatograph-mass spectrometer, we quantified the amount of ethanol in the headspace gas of the container during the storage period. This showed that the amount of ethanol increased drastically when sweetcorn was packed anaerobically under nitrogen without being blanched.

Key words: sweetcorn, plastic cup, package leakage, blanching, anaerobic respiration, ethanol

1. 背景および目的

2016年にタイの食品会社がテスト製造したプラカップ詰めスイートコーン（トウモロコシ、学名 *Zea mays*、以下、コーンと称す）の水煮製品においてシール漏れが発生した。その製造工程では原料のコーンを収穫後、種実を切り出し、食塩水とともに容器に窒素置換充填し密封後にレトルト殺菌しているが、原料をブランチング（酵素失活）していない。日本では通常 80～90℃で1分以内のブランチングをしており^{1, 2)}、製造工程に違いがある。シール漏れ製品は密封後から殺菌処理までの時間が長くなった製品において発生していることから、コーン種実の嫌気呼吸によりエタノールが生成気化したことからレトルト殺菌時に等圧制御できずシール漏れが生じたと推測された。しかし、エタノール生成を定量的に評価した事例が少ないことから実証する試験を行った。エタノールの測定には大容量ヘッドスペースガス濃縮測定法を用い、コーン種実の各種処理品のエタノール量を経時的に計測し、各種処理品と比較した。

2. 実験方法

2.1. 材料

スイートコーンの品種はハニーバンタム 20 で、弊所附属農場で露地栽培したものを以下の試験に供した。

2.2. 試験 1

(1) 試料の調製

平成 28 年 8 月 3 日に収穫したコーンを用いた。収穫後 3 時間以内に試験に供した。

コーンの穂軸（約 180g）を 4 分割後、その 3/4 切れをナイフで掻き取って種実を得た。また 1/4 切れをブランチング（沸騰水 5 分間）し、放冷後、ナイフで掻き取って種実を得た。

(2) ヘッドスペースガス捕集試料の調製

次の 3 種類のガス捕集試料を調製した。

- (ア) 窒素ガス置換試料；10 g の種実を捕集ビンに入れ、窒素ガスを 2 分間吹き込んだ後に捕集ビン専用スクリュウキャップで密栓した（写真 1）。なお、別途、同作業で窒素ガス吹き込み処理した場合、酸素濃度計は 1% 以下を示した。
- (イ) ガス置換無し試料；10 g の種実を捕集ビンに入れ、捕集ビン専用スクリュウキャップで密栓した。
- (ウ) ブランチング後に窒素ガス置換試料（以後、ブランチング試料と称す）；10 g のブランチングした種実を捕集ビンに入れ、窒素ガスを吹き込んだ後に捕集ビン専用スクリュウキャップで密栓した。

これらの試料はおのおのヘッドスペースガス捕集ビンに密封した状態で室温（27℃）に放置し、経時的にヘッドスペースガスを GC/MS で測定した。各試料を 3 回ずつ測定したが、その間、捕集ビンを開封することなく連続で測定



写真1 窒素ガス封入作業の様子



写真2 マニュアル式ガス希釈装置使用の様子

を行った。

2.3. 試験2

(1) 試料の調製

平成28年8月16日に収穫したコーンを用いた。収穫後3時間以内に試験に供した。試験1と同様、コーンの穂軸(約210g)を4分割し、ナイフで掻き取って種実を得た。

(2) ヘッドスペースガス捕集試料の調製

次の3種類のガス捕集試料を調製した。

(ア) 窒素ガス置換試料； 試験1と同様に、10gの種実を捕集ビンに入れ、窒素ガスを2分間吹き込んだ後に捕集ビン専用スクリュキャップで密栓した。

(イ) マニュアル式ガス希釈装置による窒素ガス置換試料； 試験1の窒素ガスフロー法による窒素置換では、密栓時のチューブを抜く作業で空気を巻き込む恐れがあったため、マニュアル式ガス希釈装置(Entech, Simi Valley, CA)を使用した窒素ガス置換方法を試した。本装置はキャニスターと呼ばれるステンレス製ガス捕集ビンに試料となるガスを採取後、窒素ガスで希釈したり、キャニスターを洗浄するための装置である(写真2)。10gの種実を捕集ビンに入れ、スクリュキャップで密栓した。マニュアル式ガス希釈装置に捕集ビン装着し、ダイヤフロムポンプによる脱気と窒素ガスの注入(常圧まで)を6回繰り返し、最後に窒素ガスで捕集ビン内を常圧に戻した。なお、捕集ビンに耐圧性が無いため、過剰に減圧にしたり、常圧以上に窒素ガスを注入しないように注意した。

(ウ) ガス置換無し試料； 試験1と同様に、10gの種実を捕集ビンに入れ、捕集ビン専用スクリュキャップで密栓した。

2.4. ヘッドスペースガス GC/MS 分析条件

(1) ガス捕集条件

ガス濃縮装置；Entech7100A (Entech, Simi Valley, CA), LVSH (MPT モード), サンプル量；10g, 捕集ヘッドスペースガス量；30mL

(2) GC/MS 測定条件

装置；Agilent6890-Agilent5973 (Agilent Technology, Santa Clara, CA), オープン；40℃ (4分) -70℃ (5℃/分) -220℃ (30℃/分, 5分), カラム；DB-WAX (0.25 mm × 60 m, i.d. 0.25 μm)

(3) ヘッドスペースガス捕集試料の測定回数

各試験において、複数の試料を1台のGC/MS装置で同時に測定できないため、順に測定を行った。1回の測定に約45分間を要するため、各試料の測定において充填後の経過時間が異なる。また同じ捕集ビンから繰り返して測定した。

3. 結果および考察

3.1. 試験1

試験1の目的は、ブランチングしないコーン種実が嫌気下でエタノールを生成するかを確認することである。そのための試料として、種実の窒素ガス置換試料、ガス置換無し試料、およびブランチング試料を調製した。できるだけ新鮮な種実を用いるため、弊所附属農場にて栽培、収穫後のものを用いた。個体差を極力避けるため、1本のコーン穂軸を分割し、上記3種類の試料を調製し、経時的に3回ずつGC/MSを用いてヘッドスペースガス中のエタノールを計測した。その経時変化を図1に示す。また各測定試料のGC/MS全イオンカレントクロマトグラムを図2～図4に示した。なおエタノールが大きく生成した場合に、そのクロマトグラムのピーク形状がいびつであるのは、カラムへの成分負荷量が大きかったためであり、その質量スペクトルから他成分の混在は認められず、検出ピークはエタノールであることを確認した。

ブランチング試料のエタノール量はほぼ一定で変動がなかった。そこでブランチング品の初期エタノール量を基準として、各試料のエタノール面積値を比較した結果を表1に示した。ガス置換無し試料ではブランチング試料よりも初期値で3倍量のエタノール量が観測されたが、ブランチング試料で行った窒素ガス置換処理がなかったために、密

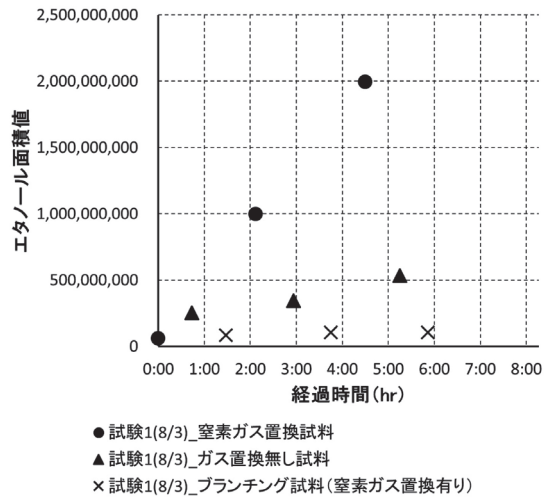
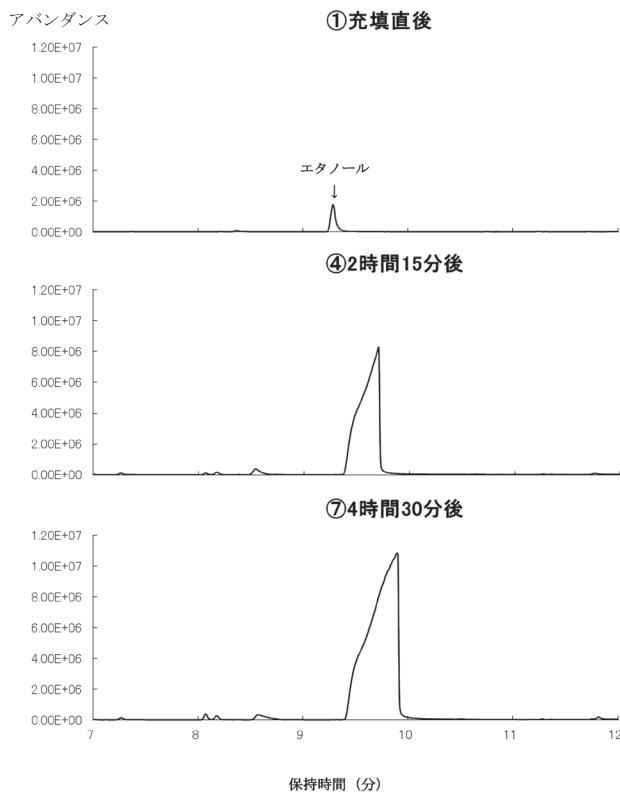
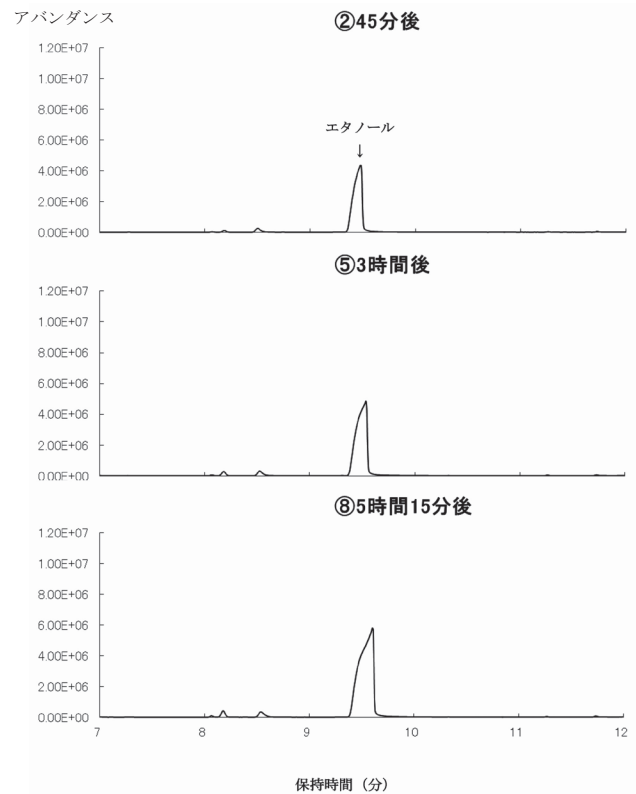
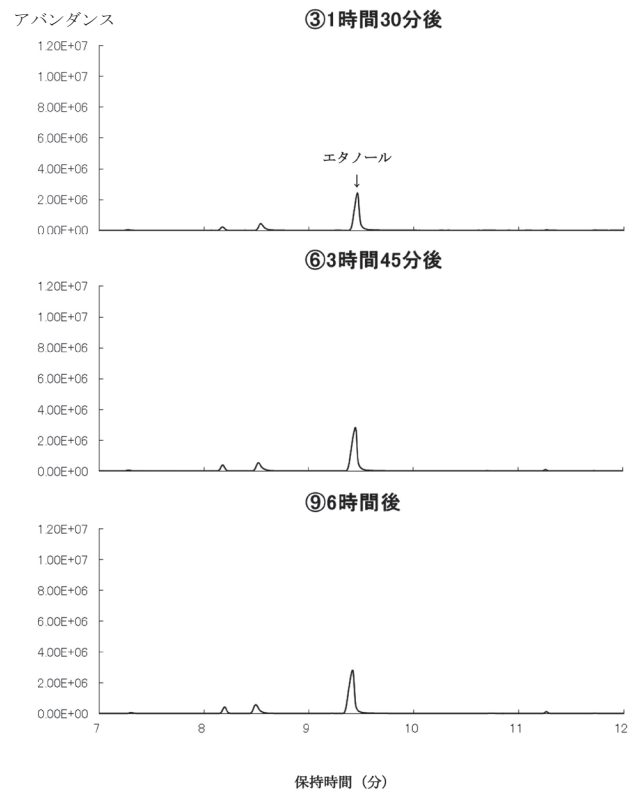


図1 試験1におけるエタノール経時変化

図2 試験1における窒素ガス置換試料のエタノール経時変化
(○内の数字は測定の順番を指す)図3 試験1におけるガス置換無し試料のエタノール経時変化
(○内の数字は測定の順番を指す)図4 試験1におけるブランチング試料(窒素ガス置換あり)のエタノール経時変化
(○内の数字は測定の順番を指す)

封時のエタノールの損失が軽減されたと考えられる。その後、エタノールが若干増加し、5時間後には6倍まで増加した。この増加は酵素失活していない状態であるために、嫌気的な代謝が若干進んだためと推定される。窒素置換試料はブランチング試料と同様に窒素ガス置換処理により、初期値が少なく、0.7倍であった。その後エタノールが大きく増加し、ブランチング試料と比較して2時間後に約12倍、4時間後には20倍以上の増加が観測された。

このように原料をブランチングや殺菌をせずに、窒素置換による嫌気状態で容器内に長期間密封した場合、エタノールが大きく生成することを裏付ける結果が得られた。

表1 試験1のGC/MS測定結果と面積値比較表

試料	測定開始時間	エタノール 面積値	ブランチング試料 (初期値)との差【倍率】
窒素ガス置換 試料	①充填直後	61076186	0.7
	④2時間15分後	997741089	11.7
	⑦4時間30分後	1995989255	23.3
ガス置換無し 試料	②45分後	253351558	3.0
	⑤3時間後	345881318	4.0
	⑧5時間15分後	533472489	6.2
ブランチング 試料	③1時間30分後	85622286	1.0
	⑥3時間45分後	107189184	1.3
	⑨6時間後	107167841	1.3

(○内の数字は測定の順番を指す)

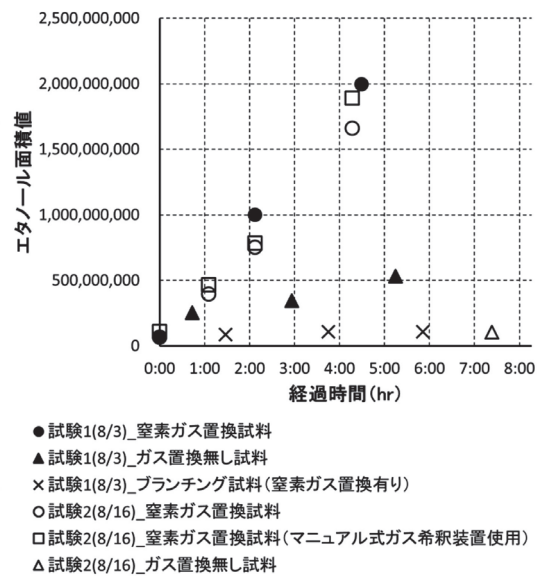


図5 試験1と試験2におけるエタノール経時変化

3.2. 試験2

試験2の目的は、収穫日の異なるコーンにおける嫌気呼吸の再現性を調査することである。またマニュアル式ガス希釈装置による窒素置換方法も検討した。各試料のエタノール量の経時変化を試験1の測定データと併せて図5に示す。試験1と試験2の窒素ガス置換試料(図5の●と○)の経時変化は一致しており、再現性が高いことが分かった。更に、マニュアル式ガス希釈装置を用いて窒素ガス置換した試料(図5の□)においても同様にエタノールの増加が観測でき、装置が利用できることも確認できた。なお、試験2のガス置換無し試料(図5の△)については、種実を捕集ビンに密封して7時間以上放置後に測定し、エタノールの増加量が僅かであったことも確認できた。また先の試験1のガス置換無し試料(図5の▲)ではエタノールの若干の増加が観測されたが、密閉された捕集ビン内で試験1でのガス捕集が3回に対し、試験2のガス置換無し試料では1回の捕集であったことから、嫌気の度合いが試験2よりも試験1の方が高いためエタノールの生成量に差が生じたと推定された。

4. 総括

2016年にタイの食品会社がテスト製造したプラスチックカップ詰めスイートコーンの水煮製品においてシール漏れが発生した。その製造工程では原料のコーンを取収穫後、種実を切り出し、食塩水とともに容器に窒素置換充填し密

封後にレトルト殺菌しているが、原料をブランチング(酵素失活)していない点が日本の一般的な製造方法と異なっている。シール漏れ製品は密封後から殺菌処理までの時間が長くなった製品において発生していることから、コーン種実の嫌気呼吸により生成したエタノールが原因と推測された。しかし、それを定量的に評価した事例が少ないことから実証する試験を行った。大容量ヘッドスペースガスGC/MS測定法により、保存中のエタノール量を経時的に計測した結果、原料をブランチングせず、窒素置換し嫌気状態で密封した場合、エタノールが大きく増加することが裏付けられた。なお、ガス置換しない場合、嫌気呼吸がなくなりエタノールの生成を抑制できるが、その後の加温殺菌工程において、大きく黒ずみ外観が悪く風味も劣化するため、窒素ガス置換工程は製造上必須である。ブランチング以外にエタノール生成を防止するには、窒素ガス置換後に速やかに殺菌処理することで対応できる可能性があるが、時間管理が現実的に難しいため、一般にブランチングが行われている。

コーンのような野菜の嫌気代謝が加工製品製造において無視できないことを最新の分析技術を用いて、定量的に評価できた。製造技術や知見がある日本においては問題にならない事象であるが、海外での製造現場においては発生する恐れがあることを認識しておく必要がある。

参考文献

- 1) 妻谷勝弘(2002),「缶・びん詰, レトルト食品, 飲料製造講義Ⅱ(各論編)」, 日本缶詰協会編, 日本出版製作センター, 東京, pp.170-173.
- 2) 日本缶詰協会翻訳(1991),「缶・びん詰, レトルト食品管理技術者のための缶詰食品(第5版)」, 有限会社モリサワ印刷, 東京, pp.43.