

アサマNEWS パートナ

2002-9 NO.90

食 品 衛 生 講 座

食品加工と微生物 その13 くさいのに腐りにくいクサヤ（2）

くさやのにおいと味

くさや汁中の微生物の主な役割としては、これまでにくさやの臭気成分の生成と保存性への寄与が知られている。

くさやの誰にも分かる大きな特徴は独特の臭気である。くさやの臭気成分は、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、n-酪酸、イソバレリアン酸、プロピオンアルデヒドなどのほか、揮発性イオウ化合物が重要である。これらの臭いの生成にはくさや汁中の*Clostridium*、*Peptostreptococcus*、*Sarcina*属の嫌気性細菌の関与が大きいと考えられる。

くさやのにおいは強烈だが味は格別だとよくいわれる。確かに肉質のねっとりとしたテクスチャーや味は、普通のアジの干物などとは明らかに違う。汁の成分が浸透しているためとも考えられるが、汁の成分のほとんどは微生物によって分解つくられており、例えば呈味成分として重要なアミノ酸はほとんど含まれておらず（グルタミン酸は数mg/100ml）、その良さが何によっているのかについてはほとんどわかっていない。

くさやの日持ちの良さは汁中の細菌の働き^{1,2)}

くさやのあまり知られていない特徴は腐りにくいということである。くさやの保存性が優れていることは古くから言われており、このことはまた実験的にも証明されている。同じ原料魚から水分や塩分がほぼ同じくさやと塩干魚を試作して、それを20日に貯蔵して比較してみると、不思議なことにくさやの方が倍近く日もちがよいのである（図1）。これは実はその原因がくさや汁の中にいる微生物の働きによっていると考えられている。

先にくさや汁中の生菌数は $10^7 \sim 10^8$ /mlと述べたが、その大部分を占める“*Corynebacterium*”属の細菌（その後の検討では*Carnobacterium*に近縁と考えられる）が抗菌物質を生産しているため、それに漬けて作られるくさやでは腐敗しにくいというわけである。しかし、この菌は通常の培地では増殖が極めて弱く、抗菌物質も不安定であるためその性質はまだ十分明らかではないが、単純タンパクと考えられ、幅広い抗菌性を有する。

もっとも、くさや汁の抗菌性はこれだけでなく、汁の

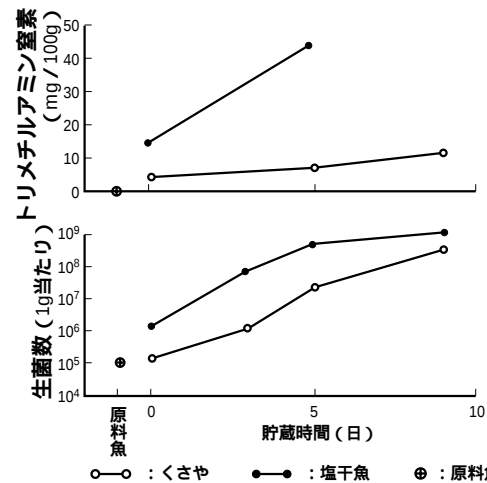


図1 くさやと塩干魚の保存性の比較（20 貯蔵）

塩干魚はくさや汁とほぼ等しい食塩濃度（約3%）の塩水に浸漬して作ったもので、その他の製造条件はくさやと同じ。製品の水分はもとに約50%。貯蔵0日目には両方で差があることは、製造中（浸漬および乾燥中）にすでに差があることを示している

酸化還元電位が - 320 ~ 360mVときわめて低く、普通の細菌は死滅してしまうことや、汁中に存在するペプチドや有機酸等の抗菌作用、さらに未確認の優勢微生物も何らかの作用をしているかもしれない。

くさやの加工に従事している人は手に怪我をしても化膿しないとか、下痢をしたときにくさや汁を薄めて飲むと治るといわれていることも、この考え方が正しいことを裏づけていて興味深い。

くさやの防腐性については汁のpHが高い値に維持されるためとする説が提唱されたことがある（この考え方を元にした食品添加物が今も市販されている）が、これは誤りである。なぜなら、もしこの考え方が正しいければ、くさや汁のpHは高い値のものであっても良さそうだが、実際に島の加工場で30近い汁のpHを調べたところ、たいいてい6.8 ~ 7.2付近の値を示したからである。確かにpH8以上のものも3試料あったが、これは長期間使用せずに放置されていたものであった。

なお、くさや汁中の微生物は以上のほか、新島と他島のくさや汁のトリメチルアミン含量の違いにも関与しており、新島のくさや汁には*Penicillium*属のカビが存在し、これがトリメチルアミンを消費することが知られている。くさや汁の生菌数はこれまで考えられていたより1 ~ 2桁程度高いことが最近分かったが、これらの細菌群もくさやの製造に何らかの役割を果たしていると考えられる。

いずれのくさや汁にも存在する螺旋菌の意義についても興味をもたれるところである。

食中毒菌も生えないくさや汁

くさや汁は臭いや見かけが好ましくないため、食品衛生面での危惧がもたれるが、汁中からは大腸菌、腸炎ピブリオ、ブドウ球菌などの食品衛生細菌は検出されず(表1) 仮に大量の食中毒菌を接種してみても数日以内に死滅する。アレルギー様食中毒の原因物質であるヒスタミンのような腐敗産物もほとんど蓄積していないので、これらによる食中毒の心配はなく安全であるといえる。

表1 くさや汁からの食品衛生細菌の検出(1ml当たり)

細菌群	採取時期			
	1987(9月)	1987(11月)	1988(9月)	1988(11月)
生菌数(BPG培地)	6.2×10^7	2.0×10^8	1.1×10^8	- **
大腸菌群(DCA培地)	ND*	ND	ND	ND
Staphylococcus aureus(MSA培地)	ND	ND	ND	ND
Vibrio parahaemolyticus(TCBS培地)	2.0×10^4	ND	ND	ND
Salmonella(DHL培地)	ND	ND	ND	ND
Proteus(DHL培地)	ND	ND	ND	-

*ND:不検出 ** -:測定せず

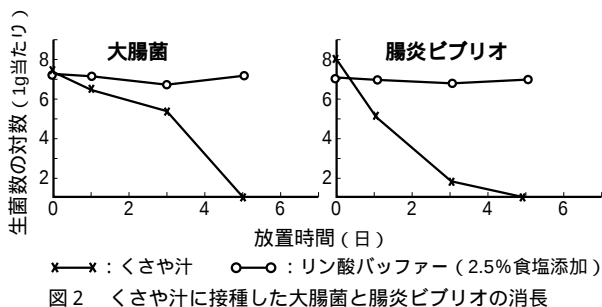


図2 くさや汁に接種した大腸菌と腸炎ピブリオの消長

くさやについて不思議に思うことは、それが微生物の存在も知られていなかった頃から引き継がれてきた技法であるにも関わらず、製造上のいろいろな言伝えや工夫が科学的にうまく説明できることである。

例えば、加工場では、くさや汁を連続して使うと良いくさやができないと言われているが、これは連続して用いると汁の中で抗菌物質をつくる有用微生物の比率が減少するためと説明できるのである。この有用菌はくさや汁を暫く休ませると回復するため、加工場では汁を二分して一日交替で用いるようにしている。また、汁は数カ月間使わずにおくと死んでしまうといわれているが、これは長期間の放置中に他の微生物が増殖して、ふつうは中性付近にある液のpHも8.5付近にまで上昇してしまい、有用菌に不適當になるためであろう。なお、この「死ぬ」という表現からも汁を無意識に生き物として認識していることがうかがえる。また、汁を暫く使わないときにはときどき魚の切身を入れるようにしているが、これは微生物に栄養を供給しているのであろう。汁の保管についても、温度や通気などに工夫がなされているが、このような経験的な知恵によってくさや汁の微生物管理がおこなわれてきたものと考えられる。

三宅島の噴火で島のくさや汁のことが心配されているのも、長期間そのような管理ができないため、回復不可能となり汁が死んでしまうためである。

(東京水産大学食品生産学科教授 藤井建夫)

文献

- 1) 藤井建夫: 魚の発酵食品, 成山堂書店, 2000.
- 2) 藤井建夫: 増補 塩辛・くさや・かつお節一水産発酵食品の製法と旨味, 恒星社厚生閣, 2001.

新鮮さな

微生物制御に関するトピックス

その38 無菌包装発展への途

1. はじめに

消費者にとって食品は栄養的で安全であり品質良好で嗜好にもあっていなければならない。一方食品加工、製造メーカーにとっては、これら消費者の要求に応じて安価に供給できるように努力しなければならない。

無菌包装技術は1930年代のC.O.BallのHCF法(Heat cool

fill process)(1936VSP)の開発が端緒となっており、食品と容器とを別々に殺菌して無菌雰囲気のもとで金属缶に充填、密封する方式である。その後容器として金属缶、ガラス瓶の外に、石油工業の発展に伴って1950年代に各種のプラスチックが生産され、容器包装材料として紙と共に普及したのが1960年代になってからである。そしてテトラパックの無菌包装システムの開発によって無菌包装が飛躍的に発展した。

無菌包装の特色としては一般に次のようにまとめられている。即ち内容の食品はその材料に最も適した方法で殺菌されることにより、風味、色調、栄養価、新鮮さな

表1 無菌充填包装システムの一覧

	包装形態	包材	包材・容器の殺菌法	使用例	主なメーカー
複合紙容器	ロール紙供給方式	紙・AL箔・PEを貼り合わせた複合紙	H ₂ O ₂ 浸漬，熱風乾燥	牛乳・果汁・豆乳・アイスクリームミックス・豆腐・酒	テトラパック（スウェーデン）四国化工機（日）
	カートン供給方式	同上	予めFOGで滅菌されたものを充填直前にH ₂ O ₂ をスプレーし熱風で乾燥	牛乳・果汁・豆乳・クリーム・スープ・酒・清涼飲料・乳飲料	インターナショナルペーパー，エクセロ（米），ヤーゲンベルク（独）
プラスチック容器	シート供給方式	底材：プラスチックシート 蓋材：アルミ箔＋接着剤	H ₂ O ₂ 浸漬，熱風乾燥UV照射	コーヒー用クリーム・デザート・フルーツソース・ジャム・だし汁・たれ・シロップ	ボッシュ，ベンヒル，ハッシュ（独） エルカ，プラスチメカニク（仏），コノファースト（米），大日本印刷，CKD（日）
	カップ供給方式	同上	H ₂ O ₂ スプレー 熱風乾燥	プディング・ゼリー・ヨーグルトデザート	ハンバー，ガスティ，ベンヒル（独） フォームパック（米） 四国化工業，大日本印刷（日）
	ボトル供給方式	PET	過酢酸＋H ₂ O ₂	果汁・茶・牛乳・乳飲料・水	セラック（仏），クロネス（独），テトラパック（スウェーデン），大日本印刷，東洋製紙（日），シモナツチ（伊）
	缶供給方式	底材：PP 蓋材：AL箔＋PP	H ₂ O ₂ スプレー・UV照射・熱風乾燥	酒・コーヒー・スープ・離乳食（電子レンジ加熱可）	四国化工機（日）
	ブローボトル方式	PE又はPP	樹脂押出時の加熱（200～230℃）	牛乳・果汁	Rommelag ストーク（オランダ）
	バック方式	PVDC，ナイロン，PE，PPなど	γ線 EOG（オフライン）	トマトピューレ・ケチャップ・濃縮果汁・調味料・酒・ワイン・水・スープ・牛乳・果汁・チーズ・クリーム・タレ	藤森工業，オリヒロ，キッコマン，クレハ化学，大日本印刷，凸版印刷（日） Asepac，Fran Rica，Sholle（米），Tito（伊），Steriglen（オーストリア）ガウリン（米）
その他	金属缶方式	内面コート金属	ドライスチーム（200～226℃）	スープ・クリーム・濃縮果汁	ドール（米），APV（英）
	ガラスびん方式	ガラス	蒸気		アボセット（米）

PET: ポリエステル PP: ポリプロピレン PE: ポリエチレン PVDC: ポリ塩化ビニリデン

どの品質が保障されている。条件次第で常温流通が可能であり、大量連続生産方式を採用することができる。包装材料の耐熱性を考慮する必要はなく、大型の容器包装も可能となる。しかし一般に装置が大型化し設備費が高くつくし操作管理に注意が必要であり、流動性の少ない高粘性食品や固形物を含む食品は殺菌操作も含めて取扱いが困難である。

表1には現在実用されている無菌包装システムの概要を示した。ここでは無菌包装成功の鍵の1つとなった容器包装材の殺菌技術に焦点をあてて考察したいと思う。現在はシステムがマニュアル化されていてその殺菌技術の基礎となるデータが必ずしも十分認識されていないのではと考え、ここにその基礎資料を提供することにした。

2. 容器包装材料の殺菌技術

包装材料としての金属、ガラス、プラスチック、紙に対しては材質に適応した殺菌方式を考えねばならない。HCF法からMartin-Dole法に至る無菌缶詰法においては加熱殺菌が採用されたが、殺菌の対象となるのは抵抗性の強い細菌胞子であって、これを短時間に死滅せねばならない。そのため高圧の飽和蒸気が用いられたが、装置全体を高圧下に保たねばならない欠点があるので常圧の過熱水蒸気又は熱風が採用された。Martin-Dole法では過熱水蒸気(207℃)中で空缶を移動処理し(1分25秒)120～130℃に保たれた充填室で充填し、225～230℃で缶蓋を殺菌して密封するプロセスとなっている。この場合200℃以上の過熱水蒸気による乾熱殺菌であって表2のデータが基礎となると考えてよい。すなわち湿熱でのZ値は細菌胞子では10であるが、乾熱では20以上のなる。従って190℃でのD値を1秒とすると220℃では0.1秒となり上記の実用値で十分であることが判る。このような高温処理では缶外面塗料、シーリング打の劣化などに注意を拂う必要がある。このような無菌缶詰法は必ずしも広く普及していない。

表2 乾熱による殺菌作用

菌種	D値(秒)								Z(℃)
	温度	120	140	150	160	170	180	190	
<i>B.subtilis</i>		26分	170	66	26	9.3	3.7	-	23
<i>B.subtilis var niger</i>		30分	2.7分	58	18	7.8	2.7	1.0	23
<i>B.stearothermophilus</i>		-	19	9.8	4.2	1.8	-	29	

包装材料を加熱する方法としては塩化ビニールと塩化ビニリデンを原料として押し出して2乃至3層フィルムをつくりその内層フィルムを利用する方式が、利用されているがこの場合では200～230℃の高温で処理されていることで十分熱殺菌されていることになる。

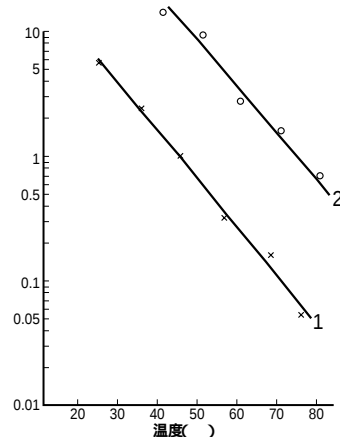
これに対して複合紙容器、プラスチック容器では、殺菌剤の活用による冷殺菌が主力となる。しかし殺菌剤のうち細菌胞子に対して強力に働くものは限られていて、次亜塩素酸、過酸化水素(H_2O_2)、過酢酸(PAA)、オゾン、アルデヒドがあげられるにすぎないし、高濃度を用いても短時間に殺菌することはできない。短時間に作用させるための手段としてはより高温条件を採用すること

表3 過酸化水素の細菌胞子に対する作用

菌種	濃度(%)	温度(℃)	死滅時間(分)
<i>B.licheniformis</i>	10	25	60
<i>B.polymyxa</i>	15	25	30
	30	30	20
<i>B.subtilis</i> A	30	30	10
<i>B.subtilis</i> (globigii)	"	"	> 25
<i>B.coagulans</i>	"	"	5
<i>B.stearothermophilus</i>	"	"	5
<i>B.subtilis</i> A	35	71.1	10秒
<i>B.subtilis</i> (globigii)	"	80.8	4秒
<i>B.stearothermophilus</i>	"	87.8	14秒
<i>C.botulinum</i>	35	30	20分
<i>C.sporogenes</i> PA3679	30	30	5分
<i>C.botulinum</i>	35	88	3秒
"	"	87.8	3秒
"	"	71.0	5秒

であり、さらに薬剤の使用では残留問題もゆるがせにできない。

テトラパックシステムでの特許として、次亜塩素酸を有効塩素300ppm、pH5.0、50℃、15秒の条件が示されているが、実用に至らず過酸化水素が利用された。 H_2O_2 は必ずしも強力な殺菌剤とはいえないが、高濃度、高温条件の採用によってこの無菌包装システムが成功した。表3に示したように30%の濃度では死滅時間は30分とか20分となっているが、図1に示したようにD値の対数が濃度に対し直線関係が成立し、*Bacillus Clostridium*胞子に対して70～90℃で数秒で死滅できることが表3で明らかである。 H_2O_2 の適用にあたっては35%溶液に包材を浸透したり、塗布あるいは噴霧する方式が利用されている。



1 : H_2O_2 25.8%, *B. subtilis var. niger* 胞子
2 : エチレンオキシド 700mg/l, RH33%, *B. subtilis* 胞子

図1 薬剤の殺菌作用に対する温度の影響

図2に示したように熱風乾燥により包材温度の上昇と共にフィルム上の H_2O_2 濃度が低下していくが、この過程で殺菌効果は上昇し H_2O_2 の残留が低下して行く。 H_2O_2 は液状で働くと共に蒸気の形で強い殺菌作用を示すので包材の移動中 H_2O_2 溶液が蒸発した後も殺菌効果が持続することとなる。 H_2O_2 蒸気の殺菌作用について次のような結果が報告されている。すなわちステンレスやガラス板上の*B.subtilis*胞子に対して H_2O_2 蒸気飽和空気によって99.9999%死滅時間(5D)が70℃で1.2分となっている。

温度	5D
20	27.9分
30	14
40	5.8
50	3.6
60	2.9
70	1.2

この結果から雰囲気温度が100℃以下になっても H_2O_2 蒸気の殺菌効果が期待できることとなる。殺菌剤としてin lineで利用できるものとしては過酸化水素、過酢酸の混合溶液(Oxonia)がベットのボトルの殺菌に採用されている(この場合使用濃度は2.5～3.5%、40～65℃の温度条件である)。

包材内面の温度、 H_2O_2 濃度経過

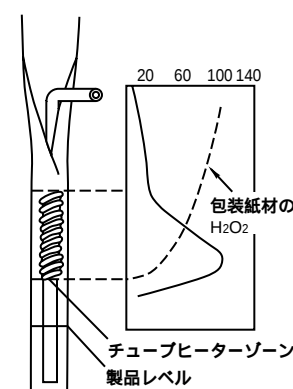


図2 テトラブリックの殺菌システム

表4 過酢酸の殺菌作用

菌 種 (胞子)	濃度 (%)	温度 (°C)	死滅時間 (分)
<i>B.cereus</i>	20	400	60
	40	"	10
<i>B.subtilis</i> A	20	"	5
	40	"	1
<i>B.mesentericus</i>	20	"	20
	40	"	5
好熱性胞子形成菌	20	"	5
	40	"	2.5
<i>C.perfringens</i>	20	"	10
	40	"	5
<i>Clostridium</i> sp	20	"	2.5
	40	"	1.0

表4にはPAAの殺菌作用を示した。
in lineでは利用できないがエチレンオキシド、放射線照射が実用されている。

放射線照射では20～25kGyで細菌胞子の殺菌効果が認められるが(表5)ガンマ線では長時間照射が必要である。しかし電子線では連続殺菌は可能である。

表5 放射線照射の殺菌作用

菌 種 (胞子)	殺菌線量 (6D, KGy)
<i>B.cereus</i>	20～30
<i>B.coagulans</i>	5～20
<i>B.pumilus</i>	10～30
<i>B.stearothermophilus</i>	10～20
<i>B.subtilis</i>	10～20
<i>C.botulinum</i> A	20～30
" E	10～20
<i>C.perfringens</i>	20～30

エチレンオキシドの殺菌作用は表6に示したが、殺菌に長時間を必要とするし、プラスチックの種類によっては残留時間の長い場合もある。紫外線照射では高性能殺菌装置では単独でもフィルムの殺菌は可能である。更に表7に示したようにH₂O₂2.5%溶液に浮遊した胞子は紫外線照射30秒、その後85、60秒の処理によって99.999%以上の死滅効果が得られている。

表6 エチレンオキシドの細菌胞子に対する作用

菌 種	濃度 (m / r)	温度 (°C)	湿度 (%)	D (分)
<i>B.subtilis</i> var. <i>niger</i>	500	54.4	30～50	4.3～6.7
<i>B.subtilis</i>	700	40	33	15.3
<i>B.pumilus</i>	500	54.4	30～50	2.2
<i>B.coagulans</i>	700	40	33	7.0
<i>B.stearothermophilus</i>	500	54.4	30～50	2.6
<i>C.botulinum</i>	700	40	47	11.0
<i>C.sporogenes</i>	500	54.4	30～50	3.3

以上述べて来たのは微酸性乃至中性食品の無菌包装での常温流通食品に焦点をあてた包装材料の殺菌についてであるが、低pHの食品あるいは低温流通の食品ではより温和な殺菌条件の採用が可能であって、清涼飲料の例のようにpH4.5以下の熱殺菌条件が90以下であることより容器包材の殺菌より温和な条件の採用が可能である。

表8は容器包装の殺菌についての問題点をまとめたものである。

無菌包装の発展への途の1つとして容器包装材料の殺菌条件の基礎となる資料をまとめたが、充填工程においても加熱、冷殺菌技術が装置に対応して駆使されていることはいままでの間。

(大阪大学名誉教授 芝崎 勲)

表7 細菌胞子に対する紫外線、過酸化水素、加熱併用効果

微 生 物	生 存 率 (%)		
	UV*	UV + 加熱 ⁺	UV + H ₂ O ₂ + 加熱 ⁺⁺
<i>B.subtilis</i> SA 22	1.44	0.32	0.0004
<i>B.subtilis</i> 713	0.89	0.005	0.006
<i>B.licheniformis</i> 100	0.67	1.1	0.003
<i>B.stearothermophilus</i> 202	0.64	0.14	0.004
<i>B.globigii</i>	0.44	0.47	0.008
<i>B.licheniformis</i> 117	0.19	0.019	0.006
<i>B.subtilis</i> 706	0.18	0.42	0.0008
<i>B.subtilis</i> var. <i>niger</i>	0.14	0.61	0.002
G 12	0.067	0.00005	0.009
<i>B.licheniformis</i> 109 2AO	0.045	0.73	0.004
<i>B.pumilus</i> 312	0.034	0.031	0.001
<i>B.cereus</i> 818	0.002	0.038	< 0.001
<i>B.cereus</i> T	0.020	0.0061	0.0001
<i>B.subtilis</i> 738	0.0053	0.022	0.002
<i>Clostridium sporogenes</i> PA 3679	0.21	0.0097	< 0.0001

* ランプと胞子浮遊液との距離5cm、30秒処理

+ UV照射後2pの試料を採り 85、60秒処理

++ H₂O₂ 2.5g / 100pを添加した胞子浮遊液を5cmの距離より

UV照射30秒、次いで85、60秒処理

表8 容器包装の殺菌法とその問題点

1. 高濃度のH ₂ O ₂ 溶液を用い、 包材を浸漬または、塗布 噴霧し、最後に熱風乾燥	H ₂ O ₂ ...高濃度が必要、作用温 度を高くし熱風乾燥し なければならない(残 留性)、フィルムの濡れ 特性、作業衛生
2. エチレンオキサイドガス で殺菌しておき、充填前 にH ₂ O ₂ 噴霧し、そのあと 熱風乾燥する	エチレンオキサイドガス...ガ ス浸透性、残留性、殺菌 時間が長い、残留除去に も時間がかかる。オフラ イン用、作業衛生
3. 紫外線照射	紫外線...殺菌効果は表面に限 定、凹凸のあるもの効 果不均一、高出力のも のが必要
4. ガンマ線照射	ガンマ線...設備高価、連続殺 菌できずオフライン用、 材質悪変
5. 電子線照射	電子線...透過力が弱い、装備 高価、材質悪変、クリ ーンルームが必要
6. プラスチック射出成形時 の利用	殺菌効果、成形
7. エタノール浸漬、紫外線 照射	殺菌効果
8. H ₂ O ₂ 溶液浸漬、紫外線照 射、加熱	併用効果あり、H ₂ O ₂ の残留問 題なし
9. 過酢酸製剤を充填、水洗	残留問題なし、無菌水必要
10. オゾンガス、水溶液	殺菌効果
11. 加熱空気、飽和、加熱蒸気	容器、包材の耐熱性

アサマ化成株式会社

E-mail : asm@asama-chemical.co.jp
http://www.asama-chemical.co.jp

本 社 / 〒103-0001
大 阪 営 業 所 / 〒532-0011
東京アサマ化成 / 〒103-0001
中部アサマ化成 / 〒453-0063
九州アサマ化成 / 〒811-1311
桜 陽 化 成 / 〒006-1815

東京都中央区日本橋小伝馬町20-3 TEL (03) 3661-6282 FAX (03) 3661-6285
大阪市淀川区西中島5-6-13 御幸ビル TEL (06) 6305-2854 FAX (06) 6305-2889
東京都中央区日本橋小伝馬町16-5 TEL (03) 3666-5841 FAX (03) 3667-6854
名古屋市市中村区東宿町2 - 28 - 1 TEL (052) 413-4020 FAX (052) 419-2830
福岡市南区横手2 - 32 - 11 TEL (092) 582-5295 FAX (092) 582-5304
札幌市手稲区前田五条9 - 8 - 18 TEL (011) 683-5052 FAX (011) 694-3061