

アサマ  
NEWS

パートナ

2018-9 No.186

## 食品の微生物変敗と 防止技術

### (25) 卵加工食品の微生物変敗と制御

#### 1 卵の微生物汚染と制御

生み立ての卵の内部はたいがい無菌ではあるが、殻が汚染されて微生物汚染を受ける。湿った殻を通して細菌、カビは卵内に入り増殖する。卵の殻に普通に付着する大半の細菌は腐敗に関係しないグラム陽性の球菌や桿菌である。水洗等により特に多数が付加されない限り腐敗を起こすグラム陰性の細菌はほとんどいない。卵殻の表面にはムチンと呼ばれるたんぱく様物質の薄皮があり、殻の内層にも皮膜があり、まずここで微生物侵入がくい止められる。しかし、湿っていたり、ムチンの薄皮がこわされると、殻に付着した菌が気孔を通して殻内層の皮膜に達して、ここで増え、卵白に達する。しかし卵白に侵入したとしても卵白はpHが9.6と高く非たんぱく態窒素が少ないうえに、リボフラビン、アヴィジン、コンアルブミン等細菌生育を阻止する特殊な物質を含有している。大腸菌群等のグラム陰性細菌の生育には鉄イオンが必須であり、卵白中のコンアルブミンが鉄を封鎖してしまうために大腸菌群等の増殖が阻止される。つまり卵の保存性を向上させるには卵殻を乾燥させて、卵を低温に貯蔵してムチンの薄皮の破損を防ぐことが極めて重要である。卵の微生物変敗は細菌とカビによるものが中心であり、原因細菌として *Pseudomonas*、原因カビとして *Cladosporium* が多い。卵の微生物変敗を表1に示した。

表1 卵の微生物変敗

| 変敗現象 | 原因微生物                                              | 原因と防止対策                 |
|------|----------------------------------------------------|-------------------------|
| 緑色変敗 | <i>Pseudomonas fluorescens</i>                     | 低温で生成し、強い蛍光を発する。二次汚染防止。 |
| 白色変敗 | <i>Pseudomonas</i> 、大腸菌群                           | 卵黄分解されて白色化、異臭発生。二次汚染防止  |
| 黒色変敗 | <i>Pseudomonas</i> 、 <i>Proteus</i>                | 卵黄黒化、異臭、ガス発生。二次汚染防止     |
| 桃色変敗 | <i>Pseudomonas</i>                                 | 卵白が桃色化、卵黄に桃色沈殿。二次汚染防止   |
| 赤色変敗 | <i>Serratia marcescens</i>                         | 卵白が赤色化、卵黄赤色化。二次汚染防止     |
| 黒色斑点 | <i>Cladosporium</i>                                | 卵殻の表面、点状集落。二次汚染防止       |
| 桃色斑点 | <i>Sporotrichum</i>                                | 卵殻の表面、点状集落。二次汚染防止       |
| 緑色斑点 | <i>Penicillium</i>                                 | 卵殻の内部、点状集落。二次汚染防止       |
| 羽毛状  | <i>Mucor</i> 、 <i>Botrytis</i> 、 <i>Alternaria</i> | 卵殻の表面。二次汚染防止            |

卵の剥離性や卵殻表面変色を防止するために卵に種々の処理を行うためにはこのことを考慮しなければならない。吹きつけ洗浄では埃、微生物とともにムチンも取り去られる。温水洗浄では微生物とムチンをともに取り去るが、気孔から細菌が浸入する。次亜塩素酸、第4級アンモニウム化合物等を行うと、菌の除去のみならず殺菌もできる。その他60℃で5.5分（65℃以上では卵白の凝固が起こる）、54℃で30分間湯中殺菌、60℃で10分間の湯中加熱処理等がある。0.5～1.0ppm オゾンガスを貯蔵場所の空気に含ませることも極めて有効である。

#### 2 ゆで卵の微生物と変敗現象

ゆで卵の原料卵の微生物のほか、各加工工程、環境、従業員による微生物の影響を受ける。流通段階で増殖する微生物はその条件により異なる。低温流通の場合は *Pseudomonas*、*Aeromonas*、*Alcaligenes*、*Flavobacterium* 等の低温細菌や酵母、カビが製品を汚染する場合もある。湯中殺菌がある場合は、*Bacillus* が汚染の中心になるが湯中殺菌条件如何によるが乳酸菌 (*Lactobacillus fructivorans*、*Leuconostoc mesenteroides*) が検出される場合もある。鶏卵の微生物は鮮度により大きく異なり、変敗の様相も鮮度により異なる。

ゆで卵の微生物変敗を表2に示した。

表2 ゆで卵の微生物変敗

| 変敗現象   | 原因微生物                          | 原因と防止対策     |
|--------|--------------------------------|-------------|
| 卵黄の緑色塊 | <i>Pseudomonas</i>             | 産卵鶏が原因、検卵強化 |
| 卵白緑色蛍光 | <i>Pseudomonas fluorescens</i> | 産卵鶏が原因、検卵強化 |
| 赤色変色   | <i>Serratia marcescens</i>     | 冷却工程の二次汚染   |

ゆで卵を凍結させると、卵黄部分は変化しないが、卵白部分は半透明化して薄片状になって剥げるので、卵白部分がガラス状に半透明化するという事例が多い。なお、生卵を凍結した場合には、卵白部分の変化はなく、卵黄部分は固形状になって解凍しても液状に戻らない。

卵が古くなると卵内の水分が気孔を通して蒸発し、卵内容物が収縮するにつれて気室の容積は増加する。全卵の成分は水分75.0%、たんぱく質12.0%、脂質11.0%、その他であって飼料や季節により変動する。正常卵の比重は水より重く1.08～1.09であるが、鮮度が低下すると比重も低下する。この現象を用いて比重1.073の食塩水（10%に相当する）に卵を入れた際に新鮮卵は沈み、古い卵は浮かぶ。古い卵は光りにかざすと卵殻に明暗の斑紋が見え、新鮮卵は水分が均一なのでこれが見えない。

長期間保存した卵は卵白が水様化して卵黄が浮上するため、下から透過光を当てると卵黄の暗影が認められる。割卵後の検査では平板上に置かれた卵の重量と濃厚卵白の高さからハウユニットを算出する。産卵直後のハウユニットは80～90程度である。平板上の卵黄の高さを直径で割った値である卵黄係数は、新鮮卵は0.44～0.36である。

殻付卵では、可食部の卵黄が卵白の中に浮かんで固定された状態になっている。また、卵白はたんぱく質10.4%、水分88.0%で脂肪はほとんど含まれない。これに対し、卵黄はタンパク質が15.3%であり、卵白に比べて脂肪が多く(31.2%)、水分が少ない(51.0%)。このように両者の間には、成分組成がかなり異なり、従って料理性がかなり異なる構成成分が共存する食品である。殻付のまま加熱すれば、その形状を保ちつつ加熱調理できるが、加熱により卵白や卵黄は対流を起こすことなく、熱は外部から中央部に向かって伝導する。そのため、加熱温度や時間が調理中の卵白や卵黄の加熱変性の程度に微妙に影響し、その調節によって種々の卵が調理できる。

微生物の二次汚染を防止するゆで卵を製造する方法は通常以下のようにして行う。

①沸騰させた水に、あらかじめ室温にした卵を入れる。ゆで卵のできあがり状態は、加熱温度と加熱時間で決まる。調理の熱は、卵殻の外側から卵の内側に向かってのみ伝わるので、卵の温度が異なると、調理中の熱履歴が異なるので、ゆで卵の品温を室温にしておくことが必要である。

②卵を入れて再沸騰してから、98～100℃で静かに12～13分(65gの鶏卵の場合)加熱する。沸騰水中に室温の鶏卵を入れた場合、98～100℃で12～13分の加熱条件によって、卵黄の中心まで均一に加熱されたゆで卵が得られる。従って、98～100℃での加熱時間が12～13分より短くすれば、卵黄の中心のゆで加減を調節でき、卵黄の中央が半熟のゆで卵をつくることができる。加熱によって発生する硫化物は、卵の主要な香気成分である。

③加熱時間が終了後、早急に水に卵を入れて冷却して、卵殻を剥離する。

④半熟卵は十分量の水を沸騰させ、火を弱めて、あらかじめ室温にした卵を入れる。弱い沸騰状態で静かに5～6分加熱した後、すぐ冷水に7～8分間浸す。半熟卵では、卵の中央の卵黄温度が70℃になった時を加熱終了時とする。このため卵殻に接した卵白はゲル化する。このため皮は剥けがたい。他に、厚手の容器に卵を入れ、熱湯を卵の上からたっぷりとかえ蓋をしてから15分間室温放置する方法でも卵黄は70℃になる。いずれの場合でも、半熟卵の仕上がり状態は、柔らかい流動性のないゲル状態から、流動性のある状態まで多様な設定ができる。

⑤温泉卵は室温にした卵を60～70℃で30分以上この温度を維持する。温泉卵は、半熟卵の一種であり、60～70℃で30分間の加熱では卵白は完全にゲル化せず、アルブミンを主とするたんぱく質の可溶性凝集膠体が形成される。一方、卵黄は、65℃の熱履歴でたんぱく質の凝集体をつくる。温泉卵は、いわゆる半熟卵とは異なり、卵白は流動性があり、卵殻に付着していないので卵殻を手で剥離する必要はない。

卵のタンパク質の分子が、溶性の減少と濃度の増加または液体(ゾル)の状態から半固体(ゲル)の状態に変化することによって、構造が変化することは、熱、機械的手段、塩、酸、アルカリ、微生物そしてその他の尿素のような薬品によって起こる。ゾルからゲルの状態への変化は凝固として知られている。凝固とは溶性の喪失をいい、ゲル化と

は濃度が増加して流動性が喪失することをいう。しかしながら、一般に凝固と凝集は同義であると考えられている。多くの加熱食品の成功はたんぱく質の凝固、特に卵のたんぱく質の熱による不可逆的な凝固による。卵白と卵黄の両方が、凝固と食品原料を結合させる能力があることによって利用されている。凝固体かゲルはある混合体の中で非常に硬くなる。それは液体をしぼりだし、液体とカードの形に分離する。この現象を離水(Syneresis)という。離水も微生物の二次汚染で生成する場合がある。

### 3 厚焼き卵の微生物変敗と制御

厚焼き卵焼き包装製品は水分活性0.96～0.97、pH7.4～7.5、内包装(ナイロン/ポリエチレン)、組成、保存料等の特性を認識して、これにより生育する微生物が異なる。

厚焼き卵は、冷凍品とチルド品の2つがあり、一般的にはチルド品が多い。量販店向きには保存性を要求されるので天然の保存料を使用している場合が多い。

しかし厚焼き卵はもともと酒、塩に香りづけの醤油を加えた甘みのない卵焼きが特徴である。関東風はだしを加えず、濃いめの味をつけて多少焼き色をつけるのが普通である。包装形態は内装袋はナイロン/ポリエチレンで外装はダンボールが普通である。この場合は湯殺菌を行っている場合が多い。発砲スチロール性のトレイに入れて、ラップフィルム掛けをした製品は湯殺菌はしていない。保存温度は一般的には5～10℃で保管しているが3～5℃として保管の方が味がよいのでこの温度での品質保持期限、賞味期限を決定する。この期間は天然保存料等の保存料の添加により著しく異なる。

厚焼き卵の微生物変敗を表3に示した。

表3 厚焼き卵の微生物変敗

| 変敗現象  | 原因微生物                             | 原因と防止対策            |
|-------|-----------------------------------|--------------------|
| 黒変    | <i>Proteus vulgaris</i>           | 最初黒化、泥褐色化、二次汚染防止   |
| 蛍光    | <i>Pseudomonas fluorescens</i>    | 産卵鶏が原因、検卵強化、二次汚染防止 |
| 蛍光、着色 | <i>Photobacterium phosphoreum</i> | 産卵鶏が原因、検卵強化、二次汚染防止 |
| 緑変    | <i>Pseudomonas aeruginosa</i>     | 産卵鶏が原因、検卵強化、二次汚染防止 |
| 赤色変色  | <i>Serratia marcescens</i>        | 冷却工程の二次汚染          |
| 灰色化   | <i>Pseudomonas</i>                | 冷却工程の二次汚染防止        |
| 軟化、ネト | <i>Bacillus</i>                   | 冷却工程の二次汚染防止        |
| 着色、ネト | <i>Leuconostoc</i>                | 冷却工程の二次汚染防止        |

原因菌は冷却工程での二次汚染が多いので、工場をオゾン殺菌すると改善される場合が多い。

家庭用には殻付き卵から作るが工業用には凍結卵、液卵を使用する場合が多い。液卵には全卵と卵黄があり、さらに殺菌品と無殺菌品とがある。通常はこれらの種々の卵を混合して使用する。現在使用されている原材料は全卵、卵白、卵黄、でんぷん、砂糖、植物油、食塩、酢酸、カロチノイド色素、ミリン、食酢、キサンタンガム、かつおだし、βカロチン及び食品保存料である。

厚焼き卵の加工工程における問題点は以下のとおりである。

凍結卵を使用している場合は、凍結卵の解凍時における温度、時間の管理不良による細菌の増殖、焼成や湯殺菌等の加熱工程での温度、時間の管理不良による細菌の残存すること、仕掛品、製品の保管温度、時間の管理不良による

品質低下がある。

凍結卵は-18℃以下の凍結庫に保管する。凍結卵、特に無殺菌品では初期からある程度微生物汚染を受けているのが普通であり、品温が上昇したような場合は品質低下の原因となる。厚生労働省の凍結卵の使用者に対する指導要領の中には、凍結卵の解凍は飲用可の流水中で行うか、又は10℃以下の室内で行うこととあり、また使用量に応じた必要量のみを解凍し、解凍後は速やかに製造に用いる。

卵焼きの焼成の段階で非芽胞形成菌は死滅するが、その後の冷風や個包装の段階で空中あるいは手指などから卵焼き表面への細菌の二次汚染を受ける。湯中殺菌はこれら表面汚染菌を包装密封後に殺菌するものであり、殺菌条件が問題となる。厚焼き卵でもトレー入りのものは湯中殺菌しないが、その場合は消費期限は短いものとなる。

焼成や湯中殺菌を行っても *Bacillus* の芽胞は生存するので、湯中殺菌後の冷却が緩慢な場合は卵焼き中で芽胞が発芽して増殖に好適な条件に置かれて早く変敗する。

厚焼き卵では焼成の工程において通常の微生物は死滅するが、その後の冷風処理の工程で二次汚染を受ける。湯中殺菌は風冷時に表面に二次汚染した微生物を殺菌することが最大の目的である。厚焼き卵製品は、あまり高温に、あるいは長時間加熱すると硫化水素の発生、色の黒変、強い熱凝固などを起こすので、殺菌効果と品質変化を考慮して殺菌条件を決定する。殺菌条件の決定には製品の大きさ(厚さ、幅、長さ)を考慮して、決定する。殺菌槽の大きさ、投入本数により異なるが、一般的には92℃で20分間が普通である。殺菌後には流水及びチルド水(10℃以下)で急冷する。

厚焼き卵の包装製品の殺菌湯槽(湯温92℃、殺菌時間20分間)及び冷却水槽(冷却水温度10℃以下、冷却時間45分間)の温度は温度自動記録計によって自動記録されることが望ましい。

#### 文献

- 1) 内藤茂三：乳酸菌と酵母による食品工場汚染と食品の異臭変敗、におい・かおり環境学会誌、41、226-239 (2010)
- 2) 内藤茂三：改定増補食品の変敗微生物、辛書房 (2017)
- 3) 内藤茂三：増補食品とオゾンの科学、建帛社 (2018)

(内藤茂三 食品・微生物研究所)

## 酸性次亜塩素酸水の添加物指定の道のり

食品業界では、手指、機械器具、食品原材料などに様々な殺菌剤が使用されている。主に使用されているのは、次亜塩素酸ナトリウム、アルコール、第四級アンモニウム塩などの製剤であるが、電解水やオゾン水なども使用されている。近年は、次亜塩素酸ナトリウムの代わりに、食塩水や希塩酸を電気分解して実際に使用する濃度の次亜塩素酸水を製造する機器が導入されている。これらの電解水は、次亜塩素酸ナトリウム溶液と同等以上の殺菌力があり、希釈の必要がなく水道感覚で使用できることから導入する施設が増加している。

### 【次亜塩素酸ナトリウムの製造方法】

次亜塩素酸ナトリウムの製造方法については、添加物公定書解説書に表1のとおり3つの方法が記載されている。①②の製造方法の他に③の食塩水を無隔膜で電気酸化する方法も記載されており、この方法で水道水の殺菌を行っている浄水場もある。このため、食塩水を電気分解して製造したpH7.5以上の溶液につ

いては、希釈した次亜塩素酸ナトリウム溶液と同等と解釈されており、新添加物の指定の対象とはなっていない。

表1 次亜塩素酸ナトリウムの製造方法

|                                                                                                                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムに塩素ガスを吸収させる方法                                                                                          |
| ① $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$                              |
| ② $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + 2\text{NaHCO}_3$ |
| 食塩水を無隔膜で電気酸化する方法                                                                                                        |
| ③ $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2$                               |

### 【次亜塩素酸ナトリウムの殺菌力とpH】

図1のとおり、次亜塩素酸ナトリウムは、アルカリ性では主に次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ )、酸性では次亜塩素酸 ( $\text{HClO}$ ) として存在しており、さらにpHが下がると徐々に塩素ガスとなる。次亜塩素酸ナトリウムの殺菌力については、厚生省監修の水道施設設計指針・解説に、pHの影響と次亜塩素酸 ( $\text{HClO}$ ) が殺菌の主体であることが明記されている。次亜塩素酸イオンと次亜塩素酸はpHにより可逆であるが、その殺菌力には大きな違いがある。市販の次亜塩素酸ナトリウム溶液(約5%)は、安定性を確保するため水酸化ナトリウムによりpH12前後に調整されており、250倍(約200ppm)に薄めてもpH9前後にしかならない。つまり、あまり殺菌力のないpH領域で使用していることになる。逆に酸性次亜塩素酸水は、殺菌力の強い次亜塩素酸を電解により生成したものであり、40ppmの強酸性次亜塩素酸水の殺菌力は、1000ppmの次亜塩素酸ナトリウム溶液と同等かそれ以上である。

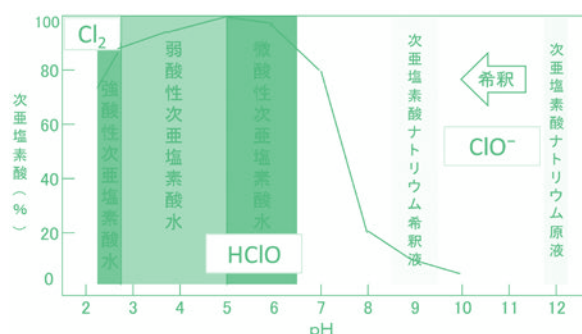
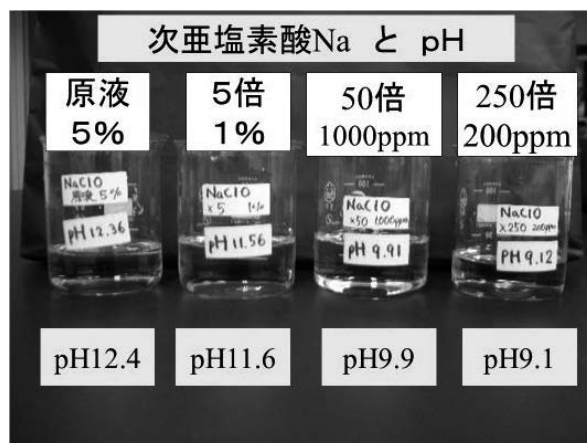


図1 次亜塩素酸の存在比とpH イメージ図

### 【酸性次亜塩素酸水の指定の経緯】

消費者は、過去の歴史から農薬や食品添加物に対して、漠然とした不安を持っている。このため厚生労働省では、不急不要な食品添加物については指定をしないこと。また、使用実態のない添加物については、指定を削除する方針を取っている。「次亜塩素酸」と「次亜塩素酸ナトリウム」については、1950年（S25）に指定を受けたが、使用実態がないという理由で、1991年（H3）に「次亜塩素酸」が指定削除となった。この時点で、強酸性電解水が広く使用され、その殺菌力の主体である「次亜塩素酸」の使用実態が認められていれば、その後の添加物指定も不要であったものと考えられる。

その後、食塩水を電気分解して得られる強酸性電解水が、その殺菌力の強さから「驚異の水」としてマスコミ報道されるとともに、様々な分野での使用が検討され、もちろん食品分野での使用も検討され始めた。このような状況の中、強酸性電解水の研究者や製造メーカー等が中心となり、1993年（H5）に厚生大臣の認可を得て機能水研究振興財団が設立され、電解水の研究振興や普及啓発が進められてきた。しかし、強酸性電解水の殺菌力の主体は、添加物リストから削除された「次亜塩素酸」であることから、食品への使用が事実上できない状態が続いた。

このため、強酸性電解水の製造メーカーなどが強電解水企業協議会を組織し、2000年（H12）に食品添加物としての申請を行った。また、微酸性電解水についても、森永乳業㈱が同時に申請を行った。申請時は、それぞれ「強酸性電解水」「微酸性電解水」として申請されたが、食品衛生調査会などの検討を経て〇〇電解水の名称では、添加物としての本質が不明瞭であることから、それぞれ「強酸性次亜塩素酸水」「微酸性次亜塩素酸水」として2002年（H14）に指定を受けた。今考えると、それぞれ別の添加物として指定を受けるのではなく、酸性次亜塩素酸水として申請して指定を受ければ良かったのかもしれない。しかし、この時点では弱酸性次亜塩素酸水の生成装置が販売されていなかったこと、「強酸性電解水」の生成装置が手指消毒や内視鏡洗浄用医療用具として旧薬事法の認可を得ていたため、そのままの濃度やpH域での申請となったものと聞いている。ただし、医療用具の認可は生成機器ごとであるのに対して、添加物の指定は生成される酸性次亜塩素酸水の指定である。添加物の指定を受け、2002年（H14）には、日本機能水学会が設立されている。この学会では、電解水など機能水に関する正しい知識を獲得・蓄積・普及するための学術的ナショナルセンターとして機能するとともに、この分野の科学を世界的にリードする役割を担うことを目指して活動している。

### 【食品添加物指定の流れ】

食品添加物の指定に当たっては、旧来は食品衛生調査会における審議だけであったが、1998年（H5）に行政手続法が施行されパブリックコメント制度が導入されたり、WTO通報が加わるなど指定に関する手順が増えている。また、2012年（H24）の弱酸性次亜塩素酸水の指定に当たっては、2003年（H15）に食品安全基本法が施行され食品安全委員会へ意見聴取が加わるなど、その手順が煩雑化している（図2）。添加物指定ばかりでなく、2016年（H28）には、使用が認められていなかった生食用鮮魚介類への使用基準についても、機能水研究振興財団を中心に関係

者が尽力して使用できるよう改正された。なお、次亜塩素酸水生成装置については、2017年（H29）にJIS規格が制定されている。

強酸性電解水の登場から今日まで、食品添加物指定のために費やした関係者の苦労は並大抵のものではない。一つの添加物が指定を受けることが、如何に大変かが良く解る事例である。しかし現状でも、すべての酸性次亜塩素酸水が指定を受けているのではなく、強酸性・弱酸性・微酸性次亜塩素酸水が、それぞれのpH領域、濃度、電解質での指定となっている（図3）。できれば、次亜塩素酸ナトリウムと同様に、酸性次亜塩素酸水として、統一した指定が望ましいと個人的に考えている。

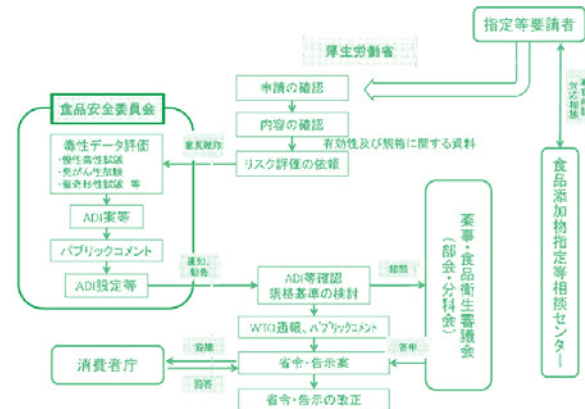


図2 食品添加物指定の流れ

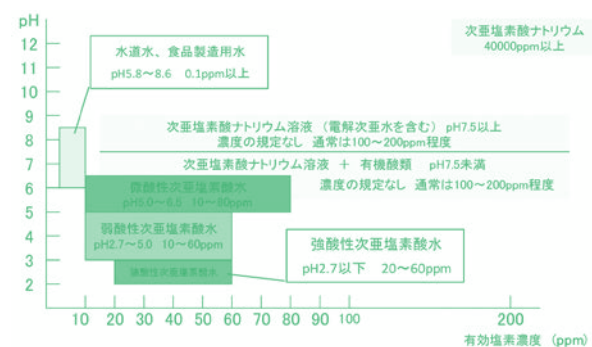


図3 次亜塩素酸水と次亜塩素酸ナトリウム溶液の関係

#### 参考

- 1) いわゆる電解水の取扱について 衛化第31号平成11年6月25日
- 2) 日本機能水学会編「次亜塩素酸水生成装置に関する指針第2版」2012年
- 3) 食品現場における次亜塩素酸水の活用と電解技術 月刊 HACCP2017年12月号
- 4) 食品添加物指定の流れ 東京都HP「食品衛生の窓」

食品衛生アドバイザー（元中央区保健所食品衛生監視員）  
機能水研究振興財団学術選考委員  
小暮 実

## 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 東京都中央区日本橋小伝馬町20-6 TEL (03)3661-6282 FAX (03)3661-6285  
●大阪営業所 / 〒532-0011 大阪市淀川区西中島5-6-13 御幸ビル TEL (06)6305-2854 FAX (06)6305-2889  
●東京アサマ化成 / 〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町16-20 TEL (03)3666-5841 FAX (03)3667-6854  
●中部アサマ化成 / 〒453-0063 名古屋市市中村区東宿町2-28-1 TEL (052)413-4020 FAX (052)419-2830  
●九州アサマ化成販売 / 〒815-0031 福岡県福岡市南区清水1-16-11 TEL (092)408-4114 FAX (092)408-4350  
●桜陽化成 / 〒006-0815 札幌市手稲区前田五条9-8-18 TEL (011)683-5052 FAX (011)694-3061