

食品衛生ミニ講座

30. H A C C P 監視（管理）方式

—最近世界的に注目されている自主衛生管理・監視方式—
〔その4〕 CCPの具体例

一缶詰食品の製造工程と CCP

今までH A C C Pの原則と CCPの性格や基準、監視（測定）法などについて解説してきた。いくつかの加工食品の製造工程とH A C C P方式のケース・スタディについては次号で取り上げて解説するが、ここでは缶詰食品の製造工程を例にとって CCP監視について説明する。

すでに本シリーズの〔その1〕 H A C C P 方式とは、その歴史と注目されるようになった背景において触れたように、米国では1973年に低酸性缶詰食品のGMP（適正製造基準）を公布した。その策定に当たって1971年に公表されたH A C C P方式を導入し、これらが立派な成果を上げたことが、最近食肉・食鳥肉や水産加工食品監視への強制力を伴うH A C C P方式導入への背景となつたものである。さらに、H A C C P方式は国際的にも注目されるようになり、FAO／WHOの国際食品規格委員会^{*1}が1979年に各国政府に勧告した「低酸性および酸性化缶詰食品に対する国際製造規範」^{*2}の基礎となっている。ここでは上記「低酸性缶詰食品のGMP」や I C M S F の「H A C C P－食品の微生物学的安全性と品質」中に記載されている缶詰食品の事項を参考にして、缶詰食品の製造工程と CCPについて考えてみよう。

1. 缶詰食品の微生物危害

缶詰食品は内容物のpHによって低酸性食品（low acid canned food）と酸性缶詰食品（acid canned food）に大別されている。アメリカF D Aでは、低酸性缶詰食品とは内容物を平衡状態にしたときpHが4.6以上、水分活性（A_w）が0.85以上（但し、トマト製品はpH4.7以上）の食品と定義している。これには多くの野菜・魚介類・食肉缶詰が含まれ、酸性缶詰食品はpHが4.5以下のもので、これらには果実やジュース類、トマト缶詰などが含まれる。

低酸性缶詰食品で最も重要な微生物危害はボツリヌス中毒である。ボツリヌス菌（*Clostridium botulinum*）A型およびB型は耐熱性の強大な芽胞を形成し、缶びん詰

食品のような嫌気的な環境で増殖して、致命率の極めて高い毒素を产生するところから、現在世界各国では缶詰食品の加熱殺菌はボツリヌスA型芽胞の完全殺滅を目標にして行われている。

注：^{*1} : FAO/WHO, Codex Alimentarius Commission, CAC

^{*2} : FAO/WHO, International Code of Practice for Low Acid and Acidified Canned Food, 1979

2. 缶詰食品の腐敗・変敗と原因

缶詰食品の腐敗・変敗は微生物および化学的原因で起ころ。微生物が原因となるものは、①殺菌不足、②巻締（密封）不良による微生物の二次的な侵入に分けられる。腐敗・変敗原因微生物は内容物のpH、すなわち酸性食品と低酸性食品では大幅に違ってくる。一般に缶詰食品がガス形成菌によって腐敗するときには容器は膨張することが多く、著しい場合には容器が破裂したり、亀裂を生じて内容物の液汁が流出することがある。しかし、ガスを形成しない菌による変敗はフラットサワー（flat sour）と呼ばれ、缶詰の外観は正常である。

魚介類、肉類および野菜等の低酸性缶詰の腐敗細菌は、主として耐熱性の芽胞形成菌で、殺菌不足によって生残することが多い。主な腐敗細菌は次の通りである。

(1) 中温性腐敗細菌 (Putrefactive mesophiles)

嫌気性菌であるスプロロゲネス菌（*C.sporogenes*）などが主なもので、たん白分解性のあるボツリヌス菌（*C.botulinum*）が増殖したときにも缶は膨張することが多い。

(2) 高温（好熱性）細菌 (Thermophilic bacteria; thermophiles)

① フラットサワー原因菌：この原因となる細菌は、魚類などの低酸性食品ではバチルス・ステアロサーモフィルス（*B.stearothermophiles*）で芽胞の耐熱性は極めて高い。トマトやトマト製品のフラットサワー原因菌としてはバチルス・サーモアシデュラアンス（*B.thermoacidurans*）が代表的なものである。

② 硫化水素非形成好熱性菌：クロストリヂウム・サーモサッカロリチクム（*C.thermosaccharolyticum*）が代表的なもので、極めて高い耐熱性芽胞を形成し、ガスおよび酸を出して缶詰を腐敗・膨張させる。

③ 硫化水素形成好熱性菌：代表的なものにデスルフォトマクラム・ニグリフィカンス（*Desulfotomaculumnigrificans*）がある。

果実や果汁ではpHが4またはそれ以下の缶詰では細菌は増殖できないので、加熱殺菌の対象はカビ・酵母あるいは乳酸菌である。しかし、トマトジュースなどpH4.5付近の食品ではバチルス・コアグランス (*B.coagulans*) が殺菌の目標にされている。

3. 缶詰食品の製造工程 CCP

低酸性食品缶詰の製造工程一覧図（フローダイヤグラム）を図1に示し、その中にCCPを1と2に区分して記載した。

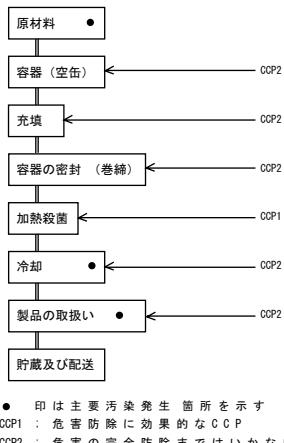


図1 低酸性缶詰食品製造のフローダイヤグラムとCCP

次に、これらCCPについて、缶詰食品に共通する重要管理事項や管理基準について要点を記載する。

(1)容器—CCP2

缶詰の容器（空缶）は1つのCCPであって、容器に欠陥があれば、殺菌工程のほか、殺菌後の二次汚染および製品の腐敗・変敗の原因につながってくる。缶詰工場に空缶が入荷した際には肉眼検査、巻締部の規格検査によって欠陥の有無を調べる。

(2)肉詰め（充填）—CCP2

正確で均一な固形分と液汁の充填を行うには社内基準を設け、これを監視すること。過度の肉詰めはヘッドスペースが不十分になり、巻締部の歪みまたは殺菌不足の原因となる。

(3)容器の密封（巻締）—CCP2

容器を確実に密封（巻締）することは缶詰食品の安全確保の第一条件である。缶詰工場では使用する巻締機の管理に当たっては、その構造機能について訓練を受けて、十分に精通した者が行わねばならない。巻締の良否については、巻締部の外部の寸法規格が許容誤差（わが国ではJAS規格がある）内にあるかどうか、外部の寸法測定のほか、巻締部の切断検査をする〔わが国では、業界の自主的技術者認定制度により、（社）日本缶詰協会により「巻締管理主任技術者」の認定が行われている〕。

(4)加熱殺菌—CCP1

缶詰食品の加熱殺菌の目的は、製品に商業的殺菌を行うことである。ことに低酸性缶詰食品の加熱殺菌はボツリヌスA型芽胞を殺滅することが目標で、この殺菌工程はCCP1に該当する。実際の缶詰食品の加熱殺菌の

管理は次の2つの面が重要である。

第1は、加熱殺菌に至るまでの製品の温度および、容器の巻締からレトルト（缶詰用高压殺菌釜）殺菌までの時間の管理である。第2は、レトルト中に食品を入れた際の加熱処理条件に関するもので、この中には缶詰の数量、位置、蒸気の圧力、水の循環および回転チェーンスピードのような操作基準も含まれる。

加熱殺菌工程の監視基準について要約すると、レトルトには自記温度計を装着するが、これとは別に、水銀または電気的に測定する主温度測定器を取り付ける。そして、その記録には、その日の実際の使用時間、使用レトルト、製品の種類、缶型（サイズ）、および缶マークを記載する〔わが国では、業界の自主的な技術認定制度に基づき、（社）日本缶詰協会による殺菌管理主任技術者の資格が設けられている〕。

(5)冷却—CCP2

冷却は、缶詰食品の内容物が冷却媒体からの微生物による二次汚染や容器の破損、または容器内の食品の過度の加熱による品質劣化防止のために行われるものである。冷却がCCP2とする理由の1つは、適切な冷却温度と時間が品質に大きく影響することにある。また冷却時に巻締部から冷却水とともに有害微生物の侵入を招くことがある。商業的に製造された缶詰食品でボツリヌス食中毒が発生するのは極めて稀なことであるが、過去に米国では1940年から82年まで市販低酸性缶詰食品で6例のボツリヌス中毒が発生し、8名が死亡した。この期間中に、さらに市販缶詰から7件のボツリヌス毒素の検出事例があるが、幸い中毒は起こらなかった。上記13例中5例（40%）は殺菌後、冷却段階での二次汚染によるものであった。これらのことが背景となって、1973年に低酸性缶詰食品のGMPが施行されるようになったものである。

このGMPでは、冷却水には残留塩素として1～2ppmが保たれるように規定されている（わが国でも缶詰食品等の製造基準において同様な冷却水中の残留塩素濃度の規定がある）。従って、遊離残留塩素の測定が冷却水監視のCCPとなっている。これに関連し、しばしば冷却水の細菌検査を実施し、塩素処理の効果の確認を行うことが大切である。

(6)製品の取り扱い—CCP2

加熱殺菌および冷却の終わった製品を乱暴に取り扱ったり、箱詰めの段階等で床に落させ、巻締や密封部分に歪み、凹みなどの損傷を与えることがある。このような製品は損傷部分などから二次的に微生物の侵入を受けやすい。また、容器の外部に水滴などが残留すると錆の発生原因となる。最終製品については箱詰めする前に、巻締部や缶の外観について肉眼検査を行い、また打検を行って異常缶をチェックすることが大切である。

（河端俊治：国立予防衛生研究所食品衛生部客員研究員
・農学博士）

油 脂 の 酸 化 と そ の 防 止 法 3

6. 化学的合成品以外の酸化防止剤（天然酸化防止剤）

『化学的合成品以外の食品添加物リスト』に掲載されている酸化防止剤を表6、また従来から食品添加物として知られている合成酸化防止剤を表7にそれぞれ示した。

表 6 化学的合成品以外の酸化防止剤

表 7 合成酸化防止剂

品 名	対 象 食 品	使 用 量	使 用 制 限	備 考
ヨウジンヒツ四酸脂カルボン二ナトリウム(EDTA-Cu2Na)	缶、瓶詰清凉飲料水	50mg/kg以下 (EDTA-Cu2Naとして)		
ヨウジンヒツ四酸脂カルボン二ナトリウム(EDTA-Cu2Na)	その他の缶、瓶詰	250mg/kg以下 (")	EDTA-Cu2Naは最 終販売完成前に EDTA-Cu2Naに すること	
エリソルビン酸			酸化防止の目 的に限る	
エリソルビン酸ナトリウム				
グアヤク脂	油脂、バター	1g/kg以下		
タニンエイダービタミン	油脂、バター	0.1g/kg以下 (タニンエイダービタミンとして)		
シ'ブキタミンヨウキビ&ゼン	魚介冷凍品(生食用冷 凍魚介類)以上(生食 用冷凍魚介類を除く) 魚介製品(生食用冷 凍魚介類を除く)	1g/kg以下 (淡味液に対し)		
d1-α-ヒコロビン	油脂、バター、魚介乾 製品、魚介塩蔵品、乾 燥製品ごいもの	0.2g/kg以下		
デューアインガム		0.75g/kg以下	酸化防止の目的 に限る (βカロテン、ビタミ ンA、ビタミンE脂防 酸、ビタミンC、生 物活力の製造中に 含まれる場合を 除く)	
ノルヒドロジヒドロキシチオ酸	油脂、バター	0.1g/kg以下		
アザヒドロヒドロキシニア	バーム胡麻油 バーム絞壓料油			
没食子酸プロピル	油脂、バター	0.1g/kg以下		厚生大臣が別に 定める日から適 用する

化学的合成品以外の酸化防止剤の43種類と合成酸化防止剤の11種が食品への使用が許可されている。

ここで、化学的合成品以外の46種類の酸化防止剤を見ると、厚生省が『化学的合成品以外の食品添加物リスト』のための基礎資料として昭和63年11月、食品および食品添加物企業の約3,000事業所を対象に、天然添加物の製造・輸入・使用実態調査を実施した際、駆け込み的にリストアップされた製剤があったのか、基礎データも乏しく、また応用実験も少なく、上市されてない酸化防止剤もかなり見られる。

このような状況下、化学的合成品以外の酸化防止剤の中心的な存在はトコフェロール（ビタミンE）であり、各種の油脂食品に広く使用されている。以下、化学的合成品以外の酸化防止剤について、すでに業界に活用されているもの、また応用実績は少ないが、今後酸化防止剤と

して将来性の期待されそうな物質について解説する。

6-1 トコフェロール

1922年Evansらがネズミの生殖に必要な因子が小麦胚芽油中に含まれていることを発見し、翌年SureによってビタミンEと名づけられた。やがて、その構造が明らかになると、この物質はトコフェロール (Tocos : 子孫、Oherin : 獲得、ol : アルコールを意味する) と呼ばれるようになった。その後の研究で、この物質は自然界の動植物の組織中に広く存在し、油脂、脂溶性ビタミン、色素など酸化されやすい物質を破壊から守る働きをしていることが分かった。トコフェロールのこの酸化防止的な性質は現在広く、油脂および油脂食品に活用されていると同時に、トコフェロールは生理的にも生体内酸化防止物質として重要な役割をもつことがよく知られている。従って、油脂食品にトコフェロールを添加すると、一面では酸化防止物質として油脂の酸化安定性に寄与とともに、他方、食品へのビタミンEの強化という二面性をもつていて。

1) トコフェロールの化学および生理的効果

トコフェロールには8つの同族体が自然界に存在することが知られている。それは表8に示すように4種のトコール類とトコトリエノール類である。その構造上の差異はクロマン核についているメチル基の数と位置により、トコトリエノールは側鎖に二重結合を3つもっている(図-5)。トコフェロールの生理作用はその構造から考えて、フェノール性水酸基に基づく生体内でのラジカル・スキャベンジャーあるいは一重項酸素などの活性酸素の分解を行う酸化防止物質として作用することは疑う余地のないところである。合成品および天然トコフェロールの生理活性の比較は表-9に示すように $\alpha > \beta > \gamma > \delta$ の順になっている。しかし、この生理活性度は試験動物により、試験項目によっても異なる。また、トコフェロールの1日当たりの必要量(α 換算)は多価不飽和脂肪酸(P U F A)の摂取量と密接な関係があり

$$\frac{E \text{ (mg)}}{PUFA \text{ (g)}}$$

の値が、福場、池畠らは0.4～0.5、HarrisおよびHorwittは0.6～0.8が適切であると報告している。このことはPUFAの摂取量が多くなると、体内で、これら脂肪酸を酸化から保護するためにトコフェロールの必要量が増すものと考えられる。

表8 自然界に存在するトコールおよびトコトリエノール類

一般名	化 学 名
α - tocopherol	5. 7. 8. - trimethyltocol
β - tocopherol	5. 8. - dimethyltocol
γ - tocopherol	7. 8. - dimethyltocol
δ - tocopherol	8. - methyltocol
α - tocotrienol	5. 7. 8. - trimethyltocotrienol
β - tocotrienol	5. 8. - dimethyltocotrienol
γ - tocotrienol	7. 8. - dimethyltocotrienol
δ - tocotrienol	8. - methyltocotrienol

図 5 トコール及びトコトリエノールの構造

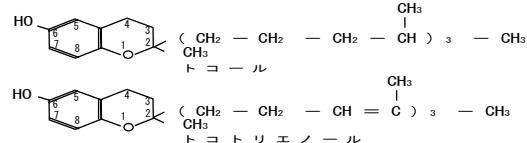


表9 トコフェロールの生理活性

d1- α -Tocopheryl acetate	1.00	I.U./mg
d1- α -Tocopherol	1.10	
d- α -Tocopheryl acetate	1.36	
d- α -Tocopherol	1.49	
d- β -Tocopherol	0.33	
d- γ -Tocopherol	0.10	
d- δ -Tocopherol	0.01	

2) トコフェロールの同族体の酸化防止性

トコフェロール同族体の酸化防止性は、その生理的作用とは逆に $\alpha < \beta < \gamma < \delta$ の順であるとされている。しかし、この効力の順位がすべての場合にあてはまるものではなく、油脂の種類、実験系、温度、添加濃度などによって効力は変化する。津郷ら¹⁾の総説にまとめられたデータ（表10）で比較してみると、豚脂については $\alpha < \beta < \gamma - \text{トコフェロール}$ であるが、オレイン酸エチルエステルについては低濃度（0.005%）、低温では $\alpha > \gamma > \beta$ であるが、高濃度（0.05%）、高温では $\alpha < \beta < \gamma$ の順となっている。 β -カロチノ-鉛油系では β -トコフェロールの効力が弱く、また、リノール酸メチルエステルでは温度20~60°C、添加濃度0.05%区では $\gamma < \alpha < \delta$ の順となっている。さらに、菅野ら¹⁾は乳脂肪メチルエステルを用いて試験し、低濃度区（0.003%）では $\alpha > \gamma > \beta > \delta$ の順位であるが、高濃度区（0.01%）では $\gamma > \delta > \beta > \alpha$ の順で酸化防止性を示した。同様に兼松ら²⁾も豚脂についてトコフェロール同族体の酸化防止性を試験し、その効力は $\delta > \gamma > \alpha$ の順であったがパーム油に対して α -トコフェロールはわずかに酸化促進的に作用し、 γ -、 δ -トコフェロールは同程度の酸化防止性を示している。

以上のようにトコフェロール同族体の酸化防止性は基質、添加濃度、温度などによって異なるが、脂肪酸メチルエステルを除いた油脂については、一般的に言われているように、その酸化防止性は $\alpha < \beta < \delta$ の順になる場合が多い。

表10 α 、 β 、 γ -および δ -トコフェロールの酸化防止性の比較

基 質	温 度 (°C)	濃 度 (%)	酸 化 防 止 性				文 献
			α -T	β -T	γ -T	δ -T	
オレイン酸エチルエステル	35	0.005	100	79	94	—	E. L. Hove: J. Biol. chem. 156, 623 (1944)
	60	0.02	100	131	175	—	—
	95	0.05	100	265	510	—	—
豚 脂	75	0.01	100	218	354	—	H. S. Olcott: JAOCs., 59, 1008 (1982)
	—	0.02	100	150	245	—	—
	—	0.05	100	99	117	—	(1937)
β -カロチノ- 落花生油	25	0.002	100	100	100	—	E. L. Hove: J. Biol. chem. 156, 623 (1944)
	35	0.07	100	103	130	—	—
	98	0.06	100	123	240	—	—
豚 脂	98.5	0.02	100	120	130	150	J. Griewahn: JAOCs., 25, 26 (1948)
	—	0.1	100	200	300	400	—
	—	0.5	100	—	—	—	—
ビタミンA酢酸 塩-オリーブ油	39	0.1	100	130	180	270	M. H. Stern: J. Am. chem. soc., 69, 869 (1947)
	55	0.1	100	110	160	170	—
	39	0.1	100	150	150	190	—
豚 脂	98.5	0.01	100	130	170	—	R. W. Riemenschneider: Oil and Soap, 22, 174 (1945)
	100	0.01	100	140	200	—	—
	—	0.1	100	—	—	—	—
β -カロチノ- 鉛油	75	0.0025	100	91	280	200	C. H. Legg: J. Sci. Food Agric., 10, 537 (1959)
	—	0.005	100	98	168	128	—
	0.01	100	77	135	115	105	—
リノール酸メチルエ斯特ル	20	0.05	100	—	95	108	H. P. Kaufmann: Fette Seifen Anstrichmittel, 64, 309 (1962)
	40	0.05	100	—	65	80	—
	60	0.05	100	—	83	105	—
—	20	0.5	100	—	895	1,540	—
	40	0.5	100	—	435	628	—
	60	0.5	100	—	200	257	—

* α -Tの酸化防止性を100として他のTのそれと比較した。

3) トコフェロールの添加量と酸化防止性

兼松ら³⁾はm-トコフェロール（純度=59.7%、その組成は α : 11.2%、 β : 0.9%、 γ : 25.6%、 δ : 62.3%）とdl- α -トコフェロールを用い、基質として豚脂およびパーム油を使用し、2種のトコフェロールの添加量と酸化防止性との関係を試験している。豚脂に対するm-トコフェロールの酸化防止効果を60°C、オープン法で試験した結果を図6に示す。POVが20、30、50および100meq/kgに達するまでの日数（酸化防止効果）で評価すると、m-トコフェロールの最適量はPOV20~50について0.02%、POV100では0.05~0.1%、同様にdl- α -トコフェロールについて、POV20での評価では0.005%、POV30~100では0.02%が最も強い酸化防止性を示し、両トコフェロールとも評価基準のPOVが高い値となると最適添加量は多くなると記している。

Kannoらはミルク脂肪について α -、 γ -および δ -トコフェロールの酸化防止性を0.01、0.05および0.1%の三段階で比較した結果、3種のトコフェロールとも0.1%区に最も強い効力が認められた。さらに、菅野ら¹⁾はミルク脂肪酸メチルエ斯特ルに α -、 β -、 γ -および δ -トコフェロールを加えて、50°Cで酸化試験を行い各トコフェロールの添加濃度と酸化防止性との関係を測定している。 α -トコフェロールは $0.5 < 0.001 < 0.05 < 0.01 \leq 0.003\%$ 、 β -トコフェロールは $0.001 < 0.003 < 0.01 < 0.05 < 0.1 < 0.5\%$ 、 γ -トコフェロールは $0.001 < 0.003 < 0.01 < 0.05 < 0.1 < 0.5\%$ の順に酸化防止性は大となっている。

（以下次号）

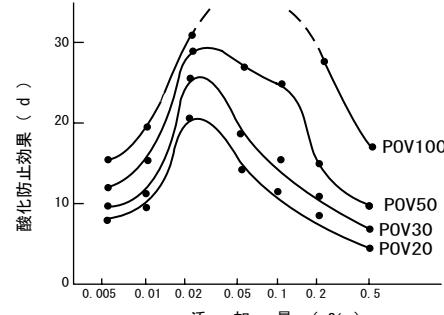


図 6 豚脂の酸化安定性に対するm (mix) -トコフェロール添加濃度と酸化防止効果（各POVに対するまでの日数）との関係（オープンテスト、60°C）

文 献

- 津郷友吉、菅野長右門：栄養と食糧、22、587 (1969)
- 兼松ら：油化学、33、24)、(1984)
- 兼松ら：油化学、32、475 (1983)

(山口直彦：愛知学泉大学家政学部教授・農学博士)

アサマ化成株式会社

E-mail : asam@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20-3 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16-5 TEL (03) 3666-5841 FAX (03) 3667-6854
 ・中部アサマ化成／〒453-0063 名古屋市中村区東宿町2-28-1 TEL (052) 413-4020 FAX (052) 419-2830
 ・九州アサマ化成／〒811-1311 福岡市南区横手2-32-11 TEL (092) 582-5295 FAX (092) 582-5304
 ・桜 陽 化 成／〒006-1815 札幌市手稲区前田五条9-8-18 TEL (011) 683-5052 FAX (011) 694-3061