## 食酢製品の分類と危害

#### 4. 食酢製品の分類と危害

#### 4-1. 食酢製品の分類

食酢は古くから酸味調味料として世界各地にあるが、その定義は必ずしも一様ではない。わが国においては、昭和54年(1979年)に食酢の日本農林規格及び品質表示基準が制定された。そこで、食酢の定義が定められ、また、食酢の品質表示基準により、表示が義務づけられた(表10,11)。

食酢の分類と品質規格の要約は表11のようである。醸造酢は、穀類や果汁等の糖質をアルコール発酵させ、これを酢酸発酵させるか、あるいは、これらの糖質にアルコールを加えて酢酸発酵させて製造する。合成酢は、氷酢酸または酢酸を希釈し調味料を添加したり、醸造酢を混合し調合して製造する。

近年、消費者ニーズの多様化にあわせ、製造者の段階で食酢に糖類、アミノ酸系調味料、果汁、香辛料などの調味料で味付加工した加工酢(表12)が広く普及している。これらのなかで、食酢を主要な原材料とし各種調味料を調合したすし酢、甘酢、二杯酢、味付ぽん酢などは、潜在的危害(生物的危害・化学的危害・物理的危害)という意味においては、食酢と同一グループに包含される性質のもので、これらを包括するHACCPプランを作成し、共用することができる。

本マニュアルでは、食酢と食酢を主要な原材料として調合し製造する加工酢を「食酢製品」として記載している。

表10 食酢の定義

| 用語   | 定義   |
|------|--|
| 食酢   | 醸造酢及び合成酢をいう。   |
| 穀物酢  | 醸造酢のうち、原材料として1種又は2種以上の穀物を使用したものでその使用総量が醸造酢 1Lにつき 40g以上であるものをいう。  |
| 米酢   | 穀物酢のうち、米の使用量が穀物酢 1Lにつき 40g以上のものをいう。  |
| りんご酢 | 果実酢のうち、りんごの搾汁の使用量が果実酢 1Lにつき 300g<br>以上のものをいう。  |
| ぶどう酢 | 果実酢のうち、ぶどうの搾汁の使用量が果実酢 1Lにつき 300g<br>以上のものをいう。  |
| 果実酢  | 醸造酢のうち、原材料として1種又は2種以上の果実を使用したものでその使用総量が醸造酢 1Lにつき果実の搾汁として 300g以上であるものをいう。   |
| 醸造酢  | 次に揚げるものをいう。 1 穀類 (酒かす等の加工品を含む。以下同じ)若しくは果実 (果汁)の搾汁、果実酒等の加工品を含む。以下同じ。)を 原料としたもろみ又はこれらにアルコール若しくは糖類を加え たものを酢酸発酵させた液体調味料であって、かつ氷酢酸又は 酢酸を使用していないもの 2 アルコール又はこれに穀類を糖化させたもの若しくは果実を 加えたものを酢酸発酵させた液体調味料であって、かつ、氷酢酸又は酢酸を使用していないもの 3 1及び2を混合したもの 4 1,2又は3に糖類、酸味料 (氷酢酸及び酢酸を除く。以下同じ。)化学調味料、食塩等 (香辛料を除く、以下同じ。)を加えたものであって、かつ、不揮発酸、全糖又は全窒素の含有率 が、それぞれ 1.0%、10.0% 又は 0.2%未満のもの |
| 合成酢  | 次に揚げるものをいう。  1   |

- 日本農林規格による-

## 表 11 食酢の品質表示基準

| 品名                 |         |   | 醸造酢     |                    |         |         | 合成      | 酢      |
|--------------------|---------|---|---------|--------------------|---------|---------|---------|--------|
| 検査項目               | 穀物酢     | 米酢  | りんご酢    | ぶどう酢               | 果実酢     | 醸造酢     | 一般消費者用  | 業務用    |
| 性状                 |         |   | 香       | 未良好、異味身            | 異臭なし    |         |         |        |
| 1471               |         | 固   | 有の色沢    |                    |         |         | 色沢良     | 好      |
| 酸度 (w/v)%          |         | 4.2 以上 4.5 以上                             |         |                    |         |         | 4.0 以上  | 3.6 以上 |
| 無塩可溶性固形分<br>(w/v)% |         |   | 1.5-5.0 |                    | 1.2-5.0 |         |         |        |
| (W/V)/U            | 1.3-8.0 | 糖類、アミノ酸液、<br>食品添加物を使用<br>しない場合は<br>9.8 以下 |         | て1種類の果類<br>ごう酢、純りん | 1.2-4.0 | 1.2-2.5 |         |        |
| 醸造酢の混合割合%          |         |   | 100     |                    |         |         | 60 以上   | 40 以上  |
| 異物                 |         |   | なし      |                    |         |         | ·       |        |
| 内容量                |         |   | 表示量に通   | <b>適合</b>          |         | ,       |         |        |
| 不揮発酸 (w/v)%        |         | 1.0 未満(調味のため                              | にクエン酸、  | リンゴ酸等の             | 酸味料が使用  | されている場  | 合)      | ~~~    |
| 全糖 (w/v)%          |         | 10.0 未満(調味のため                             | に砂糖、ぶど  | う糖等の糖類             | が使用されて  | いる場合)   |         |        |
| 全窒素 (w/v)%         |         | 0.2 未満(調味のため                              | にグルタミン  | 酸ソーダ、ア             | ミノ酸液等の  | 調味料が使用  | されている場合 | )      |
| 合成保存料              |         |   | 使用してはな  | こらない               |         |         |         | ·      |
| 合成甘味料              |         |   | 使用してはな  | らない                |         |         |         |        |

表12 各種加工酢とその処方

| 名 称       | 処 方 例  |
|-----------|--|
| すし酢       | 例1. 食酢 200ml,砂糖 120g,塩 30g,こんぶ 10g<br>例2. 食酢 200ml,砂糖 180g,塩 38g,グルタミン酸ナトリウム少々   |
| 甘 酢       | 例 1. 食酢 100ml,水 100ml,砂糖 45g,塩少々<br>例 2. 食酢 100ml,砂糖 16g<br>例 3. 食酢 100ml,砂糖 16g,グルタミン酸ナトリウム少々                                   |
| 二杯酢       | 例1. 食酢 100ml,醤油 100ml,だし汁 150ml<br>例2. 食酢 100ml,醤油 75ml,グルタミン酸ナトリウム少々<br>例3 食酢 100ml,食塩 3g                                       |
| 三杯酢       | 例1. 食酢 100ml,醤油 30ml,砂糖 25g,だし汁 150ml<br>例2. 食酢 100ml,醤油 30ml,砂糖 3g,みりん 50ml<br>例3. 食酢 100ml,醤油少々,砂糖 50g,塩 10g                   |
| 土佐酢       | 例 1. 食酢 100ml,醤油 30ml,砂糖 20g,みりん 30ml,<br>だし汁 100ml,塩少々,かつおぶし 5g<br>例 2. 食酢 100ml,醤油 50ml,酒 50ml,かつおぶし 10g                       |
| 味付<br>ぽん酢 | 例 1. すだち搾り汁 200ml,食酢 150ml,醤油 230ml,<br>みりん 50ml,こんぶ 10g,かつおぶし 10g<br>例 2. 柑橘果汁 200ml,食酢 200ml,醤油 500ml,砂糖 60g,<br>グルタミン酸ナトリウム少々 |

(処方例は「酢の科学」朝倉書店 p.33-34 畑耕一郎 他による1,2)

#### 4-2. 食酢製品の潜在的危害

危害の原因物質の特定にあたっては、原材料、製造法や規格基準等に基づき適正に 決定される必要がある。なお、厚生省承認制度の対象品については危害原因物質が 特定されているが、食酢製品をはじめとした一般の食品には、そうした法的な定めが ない。

食酢は塩についで古い調味料で、主成分の酢酸には強力な抗菌力のあることが広く 知られている。この様な特徴を生かし、世界各地でさまざまな食文化が形勢され今日 に至っている。

今日まで、食酢が原因となり人体に危害をおよぼした事例はない。

食酢の主成分である酢酸は強い抗菌作用を有しており、鮮魚の酢洗い、酢漬け、酢の物、すし酢などに例をみるように、古くから食品を保存するための調理手段として利用されてきたことは周知の通りである³'。最近では、食中毒菌に対する抗菌効果が高いことが体系的に解明されている⁴'⁵'。食酢は通常4%以上の酢酸を含有しており、上記の事実からも、微生物汚染を受けにくく、人体に対する危害度の極めて低い(特に、食中毒菌という観点で)食品ということができる。

一方、加工酢は主に、食酢を原料として調合されるものであるため、原材料及び、 製造工場の衛生管理や微生物管理に注意すれば安全に製造できる特徴があり、食酢業 界はこれまで大きな危害もなく、その発展に寄与してきたところである。

また、加工酢の製造工程には食酢のような発酵工程がなく、調合を主体としたものであるが、食品衛生法に示される規格基準に適合するものが製造されており、事故事例は、食酢同様、皆無である。

ただし、製造工程において衛生管理が不備な場合に想定される危害物質を文献に基づいて検討すると、下記のような、生物的危害、化学的並びに物理的危害を考慮しなければならないであろう。

○生物的危害: いわゆる腐敗を引き起こすとされる微生物は、すべての原材料や製造環境から検出されるが、食酢製品は酢酸酸度が高くかつ低pHであるため、通常の食品と比べると遙かに少ない。そこで、酢酸に対し耐性をもつ特殊な微生物の可能性だけを考慮しておけばよい。病原微生物については、酢酸の抗菌力と低pHで、容易に死滅あるいは増殖する心配はないので除外してよい。

○化学的危害 : 食品衛生法に基づく原材料の成分規格および残留農薬について考慮しなくてはならない。また、使用制限や残留基準のある食品添加物や製造ラインで使用する洗浄剤の混入についても考慮する必要がある。

○物理的危害 : 異物の混入または残存について考慮する必要がある。

食酢製品の原材料及び製品において、製造過程での管理が不備な場合に発生する可能性があると考えられる危害物質は表13のようになる。また、表4-1 (p18,19) には、製造工程に準じた危害リストをまとめている。これを参照して自社の加工工程に即した危害リストを作成すればよい。

表13 食酢製品で想定される危害物質

| 生物的危害 | ・腐敗微生物:  |
|-------|--|
| 化学的危害 | <ul> <li>・生物由来の天然化学物質 マイコトキシン(穀物、果汁、麹、香辛料由来)</li> <li>・人為的に添加された化学物質 使用基準が定められた食品添加物</li> <li>・偶発的に存在する化学物質 農薬、畜肉エキスの抗菌物質、重金属、洗浄剤、殺菌剤 等</li> </ul> |
| 物理的危害 | ・軟質異物<br>毛髪、獣毛・昆虫・酢鰻 等<br>・硬質異物<br>金属片、ガラス片、プラスチック片 等  |

#### 4-2-1. 食酢製品の生物的危害

食酢製品の主要な成分は抗菌性の強い酢酸で、それ自体が強い殺菌力を有している。この抗菌力は、酢酸酸度に比例し、pH値に反比例する。食酢の酸度は  $4\sim22\%$ 、pH は  $1.8\sim3.8$ の範囲にあり(表 14)、代表的な加工酢の酸度は $1\sim4\%$ の範囲(表 15)である。このため通常の微生物は成育が阻止されるか、酢酸存在下では耐熱性が低下するため、比較的容易に目的とする加熱殺菌が達成される。

また、代表的な加工酢の食塩濃度は2.6~11の範囲にある(表15)が、加工酢の品質の特性によっては、微生物の食塩感受性が高くなり、加熱殺菌が不要となる場合もあり得る。

|              | 酸     | 度(%)             |      | рН               | 食塩 (%) |                  |  |
|--------------|-------|------------------|------|------------------|--------|------------------|--|
|              | 平均    | 範囲               | 平均   | 範囲               | 平均     | 範囲               |  |
| 米酢           | 4.78  | $21.1 \sim 4.00$ | 2.86 | 3.46 ~2.38       | 0.24   | 1.17~0.00        |  |
| 穀物酢          | 4.94  | $22.2 \sim 3.78$ | 2.80 | $3.86 \sim 2.45$ | 0.18   | 1.03~0.00        |  |
| リンゴ酢         | 5.12  | $10.0 \sim 4.52$ | 2.93 | $3.24 \sim 2.66$ | 0.04   | $0.21 \sim 0.00$ |  |
| ブドウ酢         | 5.10  | $9.92 \sim 2.35$ | 2.80 | $3.18 \sim 2.55$ | 0.17   | 0.93~0.00        |  |
| 果実酢          | 5.28  | $10.0 \sim 3.92$ | 3.11 | $3.59 \sim 2.67$ | 0.22   | $0.75 \sim 0.00$ |  |
| 高酸度酢(アルコール酢) | 12.56 | $15.1 \sim 10.0$ | 2.32 | $2.69 \sim 2.21$ | 0.00   | 0.00~0.00        |  |
| その他の醸造酢      | 4.44  | $5.80\sim~4.00$  | 2.64 | $2.85 \sim 2.46$ | 0.59   | $0.98 \sim 0.02$ |  |
| 合成酢          | 5.66  | $19.6 \sim 3.80$ | 2.46 | $2.73 \sim 1.83$ | 0.78   | $3.21 \sim 0.21$ |  |

表14 市販食酢の酸度、p Hおよび食塩<sup>6)</sup>

表15 加工酢の酸度、pH 及び食塩

| 食品名                 | 酸度 (%)                                       | pН   | 食塩 (%)   |
|---------------------|--|--|--|
| すし酢<br>三杯酢<br>味付ぽん酢 | $2.0 \sim 4.2$ $1.3 \sim 2.3$ $1.0 \sim 3.1$ | $2.3 \sim 2.9$ $3.1 \sim 4.7$ $3.3 \sim 4.5$ | $6.1 \sim 12.2$ $2.6 \sim 3.7$ $6.0 \sim 11.1$ |

((株)ミツカングループ本社 社内報告による)

#### 〇食酢の微生物危害

食酢の製造過程に関わる微生物と香気成分の関係を図8に示した。さまざまな微生物が各製造工程で関与する。通常の食酢醸造では、仕込み液に食酢モロミを加え、酢酸酸度2~3%とすることにより、酢酸菌以外の微生物を適切にコントロールして製造所固有の香味を醸している。

食酢の微生物危害の原因としては、酢酸菌の一種である Acetobacter xylinum 、酵母様糸状菌の Moniliella acetoabutans、乳酸菌の Lactobacillus acetotoleransがあげられる。これらは強い酢酸耐性を有しており、4%以上の酢酸存在下でも生育可能で、食酢の汚染原因菌となりうる微生物である。これらの菌種は、人体に対し危害を与えたとの記録は全くないものの、食酢の品質劣化をきたす汚染原因菌となる微生物といえる®、。酢酸菌は本来、食酢醸造に用いられている有用醸造微生物であり®、、酢酸耐性が強いことは言うまでもないが、この性質がゆえに、逆に食酢製造での有害汚染微生物ともなっている。ちなみに、酢酸菌の中では、俗に"コンニャク菌"と呼ばれている A. xylinum®)が、食酢製造工程においてのみならず、製品の汚染原因菌としての頻度も高く、不良酢酸菌としてよく知られている。

食酢製造においては、これらの有害汚染微生物の制御が必要であることは言うまでもなく、古くから種々の防除検討がなされてきた。その第一の対策としては、加熱殺菌があげられる。酢酸菌の加熱殺菌に関しては、Prescott and Dunn<sup>10)</sup>、Alwood and Russell<sup>11)</sup>、浜<sup>12)</sup>、中小路<sup>13)</sup>など、古くから多くの報告がある。しかし、微生物の耐熱性は、周りの環境(食酢の種類による成分、pHの差など)により変化することから、これらの報告をそのまま応用することはできず、個々のケースによって再検討する必要がある。

#### 〇加工酢の微生物危害

加工酢は食酢を原料として調合されるものであり、製品の酢酸酸度は $1.5\sim3\%$ のものが多い。このような酢酸酸度の製品では、上記、3種の腐敗微生物のほか、乳酸菌の一種 Lactobacillus fructivorans 、酵母の一種 Zygosaccharomyces bailii の2種いずれも、人体に対する危害の記録はないものの、製品の品質変化をきたす汚染原因菌となりうる微生物である $^{14)}$ 。

事故防止には、酢酸酸度、食塩濃度、pHなどが重要な要因として考えられる。ことに A.xylinum は食塩感受性が高く生育が阻止されやすいため(表 16)、品質の特性によっては加熱殺菌が不要となる場合もあり得る。しかし一般には、これら腐敗微生物を加熱殺菌するためには、プレート式熱交換機で 80  $\mathbb{C}$  で 2 分間相当以上の加熱が必要であるといわれている。昨今の低塩、低酸度嗜好に合わせた食酢製品の製造においては、これまでとは異なる制御手段を採用する必要も生じてこよう。

図8 食酢醸造過程にかかわる微生物と香気成分発生の関係"

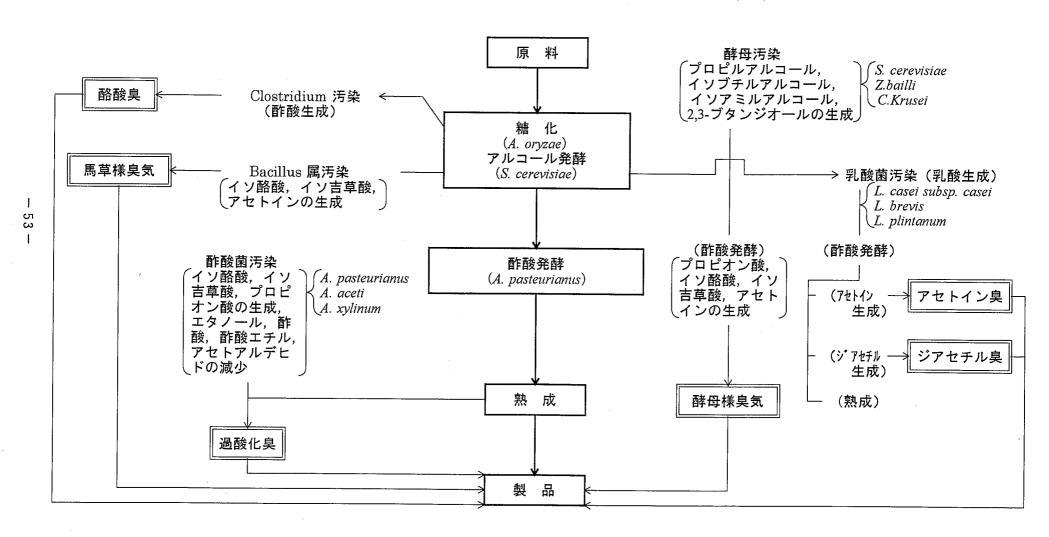


表16 A. xylinumの成育を阻止する食塩濃度

|              | 食塩 (%) |
|--------------|--------|
| 酢酸 4 %       | 1. 0   |
| 酢酸 5 %       | 0.25   |
| 米酢(酢酸酸度4.5%) | 1. 5   |

((株)ミツカングループ本社 社内報告による)

#### 4-2-2. 食酢製品の化学的危害

#### ○生物由来の天然化学物質

保管が悪く微生物に汚染された原材料では、マイコトキシンの生成の可能性はある。食酢製品の製造工場で殺菌処理をしたり、毒素の検査を実施することは、現時点では不可能である。購入する際の受入れ検査で供給者側から品質保証を受け取り対応する以外にない。なお、醸造用の麹菌はマイコトキシンを生成しないことが証明されている。

#### ○人為的に添加された化学物質

食品衛生法施行規則で許可され使用基準が定めらている食品添加物は、食酢では5種類のパラオキシ安息香酸エステル類(パラオキシ安息香酸イソブチル、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸プロピル)、サッカリンナトリウムおよび二酸化イオウがあげられる。加工酢については、対象食品によって規格基準が異なるので注意を要する。工程管理が悪いと基準値を逸脱する恐れがあるので、製造標準作業手順、各種モニタリングによる一般衛生管理基準で管理することができる。

#### ○偶発的に存在する化学物質

原材料由来の農薬、重金属、畜肉エキスなどに由来する抗菌物質、使用基準量を越えた、あるいは想定外の食品添加物、製造工程の洗浄の際に使用される洗浄剤、殺菌剤などが考えられる。これらについては、原料メーカーの事前調査、規格書の整備・確認および製造標準作業手順、洗浄標準作業手順書、各種モニタリング等による一般的衛生管理プログラムとして対応することができる。

#### 4-2-3. 食酢製品の物理的危害

軟質異物として、毛髪、獣毛、昆虫の死骸類またはその破片があげられる。特に食酢製品特有のものとして、酢鰻、酢バエ、酢ダニがある。硬質異物では、原材料や工程由来の金属片、ガラス片、プラスチック片などが考えられる。これらの異物は、ろ過工程および一般衛生管理基準または衛生標準作業手順で管理することができる。

#### 4-2-4. 食酢製品の過去における人体への危害事例

過去において、食酢製品による人体に及ぼす危害事例の報告は、現在のところない。

#### 4-2-5. 食酢製品の腐敗菌防除の理論と実際

食品の加熱殺菌は、いわゆる商業的無菌状態にすることで、食品中で発育し得るような微生物が存在しない状態をさしている。どのような加熱殺菌法を選択するかは、食酢製品の性質、特に加熱処理における品質劣化の程度などを評価して決定する。殺菌条件を決めるには、対象とする微生物の耐熱性に関する特性値を知ることが必要である。

#### 1)腐敗菌防除の理論15)

#### ① 不良酢酸菌 (A. xylinum) の防除

#### (1) 加熱殺菌

食酢製品の二次汚染品から分離、同定されたA. xylinum NCI 1004を供試菌株とした防除対策例について以下に述べる。供試菌株の市販米酢製品(酢酸酸度4.5%)の中での加熱殺菌効果を、熱死滅速度式により解析した。解析方法は清酒製造でも適用された一般的な熱殺菌の速度論<sup>16)</sup>によるものであり、手法についてはここでは詳しく触れず、結果のみを述べる。

各温度での市販米酢中でのA. xylinum の生残曲線を図 9 に示したが、各処理温度についてそれぞれ直線性が得られた。この直線の勾配から死滅速度定数を求め、処理絶対温度の逆数に対して片対数プロットを行ったところ(アレニウス・プロット)、図 10 に示したように、よい直線性を示した。このことから、46.4 でより高温の領域における熱死滅速度定数を外挿法で推定することが許されるものと考え、熱死滅速度式に従い、商業的無菌状態にするのに必要な所要殺菌時間の推定を行った。すなわち、100 万本の米酢製品(1.8 L容製品)に

1本の確率で殺菌漏れ品が生じる殺菌条件(初発菌数10°個/mlを10°個/1.8Lにまで殺菌する)を商業的無菌条件とみなし、これに必要な各温度での所要殺菌時間を推定した。その結果、殺菌温度が、50、55、60、65、70、75、80 の場合、それぞれ、1分26秒、37秒、17秒、7.6秒、3.5秒、1.7秒、0.8秒で目標とする殺菌効果が得られることが分かった。また、食酢の種類(米酢と穀物酢など一般的な家庭用製品)を変えて、同様の試験を並行して実施したが、その差はほとんど認められなかった。

#### (2) 食塩の添加

半合成培地を用い、供試菌株の生育におよぼす酢酸と塩化ナトリウムの影響を調べた結果を表17に示した。食酢の酢酸酸度は一般に $4.2\sim4.5$ %であるが、酢酸含量4%、5%では、それぞれ1%、0.25%の食塩で供試菌株の生育が阻止された(30%、 $17日間培養)。また、米酢製品(食塩無添加)に食塩を<math>0\sim2\%$ 添加した試作米酢に供試菌株を接種し、生菌数の変化と生育量を調べた。その結果を表18に示したように、食塩を1.5%以上添加した米酢では供試菌株は全く増殖できず、生菌数が減少することが分かった(30%、28日間保存)。

以上の結果より、酢酸酸度4.5%の米酢では、食塩を1.5%以上添加することにより、不良酢酸菌(A.xylinum)による二次汚染を防止できることが明らかとなった。

表17 A. xylinum NCI 1004の生育に及ぼす酢酸と塩化ナトリウムの影響

|          |      | 酢酸濃度(%) |      |      |      |     |     |      |      |
|----------|------|---------|------|------|------|-----|-----|------|------|
|          |      | 0       | 0.25 | 0.5  | 1    | 2   | 3   | 4    | 5    |
| 塩        | 0    | 1.3 ª   | 1.3  | 1.3  | 1.3  | 1.4 | 1.3 | 1.3  | 0.08 |
| 化        | 0.1  | 1.3     | 1.3  | 1.3  | 1.2  | 1.3 | 1.2 | 1.2  | 0.06 |
| ナ        | 0.25 | 0.85    | 1.0  | 0.82 | 1.2  | 1.3 | 1.3 | 1.2  | _    |
| <b>F</b> | 0.5  | 0.60    | 0.87 | 0.80 | 1.1  | 1.3 | 1.2 | 0.24 |      |
| リ濃       | 1    | 0.20    | 0.47 | 0.61 | 0.44 |     | -   | _    |      |
| ウ        | 2    | b       | _    |      |      | _   | _   | _    | _    |
| ム度       | 3    | _       | _    | _    | _    |     |     |      |      |
| (%)      | 4    | _       | _    | _    | _    | _   |     |      |      |

a, growth (O.D.at 600nm)

b, no growth

表18 A. xylinum NCI 1004の生育に及ぼす食塩の影響 (米酢)

| NaCl                                 | Incubation time at 30°C (days)  |   |            |          |                   |          |                   |  |  |
|--------------------------------------|---|---|------------|----------|-------------------|----------|-------------------|--|--|
| (%)                                  | 0   | 1 | 3          | 5        | 7                 | 14       | 21                | 28   |  |
| 0<br>0.5<br>0.7<br>1.0<br>1.5<br>2.0 | 1x10 <sup>4</sup> a 1x10 <sup>4</sup> 1x10 <sup>4</sup> 1x10 <sup>4</sup> 1x10 <sup>4</sup> 1x10 <sup>4</sup> 1x10 <sup>4</sup> |   | $7x10^{3}$ | $9x10^3$ | $2x10^4$ $1x10^4$ | $2x10^5$ | $3x10^5$ $4x10^4$ | 4x10 <sup>5</sup> (0.41) b<br>1x10 <sup>6</sup> (0.52)<br>8x10 <sup>5</sup> (0.57)<br>4x10 <sup>3</sup> (0.16)<br><10 (0.00)<br><10 (0.00) |  |

a, viable cells/ml

b, growth (O.D. at 660nm)

#### ② 乳酸菌 (L. acetotolerans) の防除

#### (1) 加熱殺菌

福山米酢の腐造モロミから分離したL. acetotolerans NCI 3020の米酢製品中での加熱殺菌効果を、前項と同様の手法で推測した。すなわち、図11示した各温度での生残曲線と、これから得られたアレニウス・プロット(図12)より、前記と同様の商業的無菌状態にするのに必要な、各温度での所要殺菌時間を推測した。その結果、殺菌温度が、50、55、60、65、70、75、80 $^{\circ}$ の場合、それぞれ、54分43秒、15分11秒、4分23秒、1分13秒、24秒、7.8秒、2.61秒で目標とする殺菌効果が得られることが分かった。また、食酢の種類によるその効果の差はほとんど認められなかった。

#### ③ 酵母様糸状菌 (M.acetoabutans) の防除

#### (1) 加熱殺菌

福山米酢の腐造モロミから分離したM.acetoabutans NCI 5001の米酢製品中での加熱殺菌効果を、前項と同様に推定した。すなわち、図13で示した各温度での生残曲線と、これから得られたアレニウス・プロット(図14)より、前記と同様の商業的無菌状態にするのに必要な、各温度での所要殺菌時間を推定した。

その結果、殺菌温度が 50、55、60、65、70、75、80 の場合、それぞれ、17分2 が、3分0 が、27 が、6.5 が、1.3 が、0.3 が、0.1 がで目標とする殺菌効果が得られることが分かった。また、食酢の種類によるその効果の差はほとんど認められなかった。なお、本菌は厚膜胞子と分節胞子、出芽胞子を同時に形成することを特徴とするが、一般に厚膜胞子は耐熱性が栄養細胞等に比べ高いとされており、殺菌条件の設定にはこの点にも注意を払う必要がある $^{17}$ 。

図 9 各温度での A.xylinum NCI 1004 の生残曲線 (米酢)

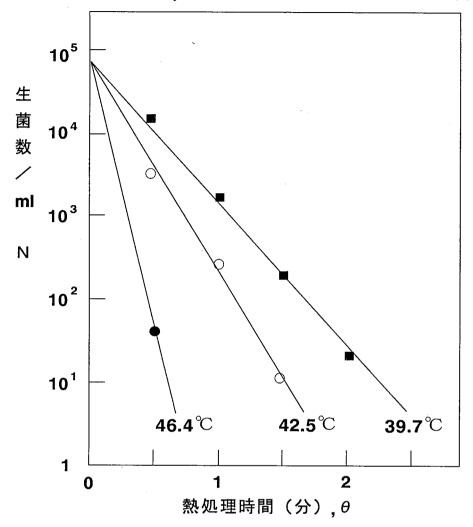


図10 図9から導いたアレニウス・プロット

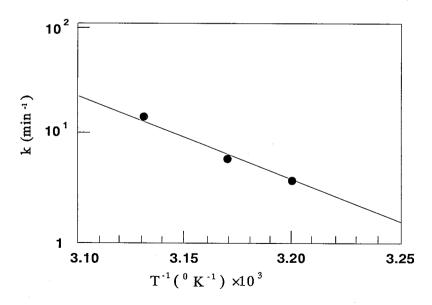


図11 各温度での L.acetotolerans NCI 3020の生残曲線 (米酢)

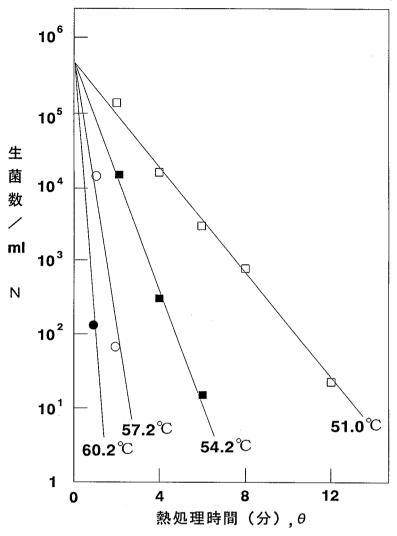


図12 図11から導いたアレニウス・プロット

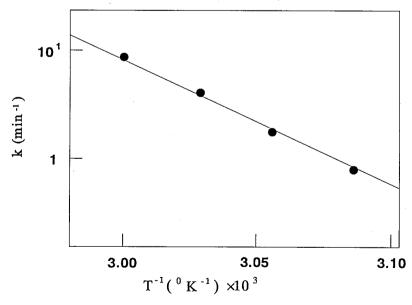


図13 各温度での M.acetoabutans NCI 5001の生残曲線 (米酢)

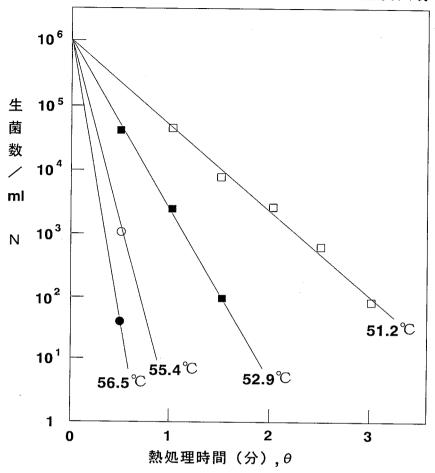
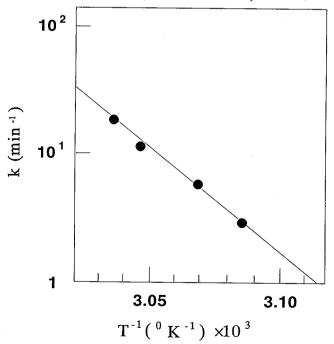


図14 図13から導いたアレニウス・プロット



#### 2) 加工酢の腐敗菌防除の理論15)

食酢についての微生物防御対策についてこれまで述べてきたが、基本的な技術 としては加熱殺菌ということができる。

一方、食酢を原料とした加工酢も多くの種類が生産されている。その代表例としてすし酢について補足的に述べる。表19<sup>18</sup>に、代表的な各地域の持ち帰り寿司のすし酢の調味処方例を示した。すし飯の味覚の嗜好性は各地域の伝統的な食習慣の中で培われたものであり、その処方にはかなりの幅がある。ちなみに、この表の例から微生物耐性に関わる(高濃度ほど微生物耐性が高まる<sup>19)</sup>)と思われる、酢酸酸度、食塩濃度、砂糖濃度を換算してみると、酢酸酸度、食塩濃度、砂糖濃度の最低が、それぞれ、約2.4%、約10%、約36%となっている。これまでに述べた3種の食酢汚染菌(① A. xylinum、② L. acetotolerans、③ M. acetoabutans)の加工酢汚染の可能性は、円谷らの保存株(特に耐性の強い野生汚染株)での試験結果〔① 菌は、酢酸の存在の有無に関わらず、食塩2%で生育が阻止される。② 菌は、酢酸酸度1.5%、食塩7%、砂糖30%の共存下では生育しない。 ③ 菌は、酢酸の存在の有無に関わらず、食塩2%で生育が阻止される。〕からみて、皆無に等しい。

また、酢酸酸度3%以下では、上記 3種の他に、2種の酢酸耐性微生物 (④ L. fructivorans、⑤  $Zygosaccharomyces\ bailii$  ) の汚染の可能性も考えられる。これら 2種については、円谷らの保存株(同じく耐性の強い野生汚染株)での試験結果〔④ 菌は、酢酸酸度1.4%では、食塩6%で生育しない。⑤ 菌は、酢酸酸度2.0%では、食塩9%で生育しない。〕からみて、前述の 3種と同様、汚染の可能性は皆無に等しい。

さらに、食中毒菌に対する抗菌効果も確認されているが。

以上述べたような研究背景から、すし酢など、菌が生育しない十分な濃度の食塩が調合された加工酢に関しては、加熱殺菌は行われていない場合もあるのが現状である。

表19 各地域の代表的なすし用合わせ酢の調味処方例18)

|  | 食酢 (L)                                       | 砂糖(kg)   | 食塩 (kg)   | 調味料(kg)  |
|--|--|--|---|--|
| ボ 海 道<br>東 東・北<br>東 東・北陸<br>東 中 関<br>国・四国<br>中 九 | 20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20<br>20 | $16$ $10$ $13\sim16$ $20$ $15\sim20$ $21\sim26$ $16\sim26$ | $3.5$ $4.5$ $3.5 \sim 4.0$ $3.5$ $4.0 \sim 4.5$ $4.0 \sim 4.5$ $3.5 \sim 4.0$ | $0.2$ $0.1$ $0.1 \sim 0.2$ $0.2$ $0.2 \sim 0.3$ $0.5$ $0.3 \sim 0.5$ |

#### 3) 腐敗菌防除の実際

正常に熟成を終了した食酢には10²/ml前後の生菌が残っているとされている。一般にはプレート式熱交換機で加熱殺菌をおこなった後、パイプラインを通り充填・密封工程に移動するが、この間に汚染菌が混入しないよう、極力おさえなければならない。そのためには、二次汚染がどの工程で発生するかを解析し、適切な防止策を講じなければならない。二次汚染を起こす可能性のある箇所としては、殺菌後の食酢製品が通るパイプライン、容器、ボトルコンベヤー、充填機周辺および室内環境、作業者による操作などが考えられる。中小路は、実際の製造現場においては、60℃では5分間以上、70℃では4分間以上、80℃では2分間以上の殺菌が必要であると提案している。しかしこれは、殺菌後の製造環境に存在する腐敗菌の負荷の大きさにより殺菌条件も変化するので、決して一律のものではない。一般衛生管理基準または衛生作業手順により適切に管理することで、これらの負荷は低減できるので、日常の衛生管理は特に重要となる。

#### 4)食酢製品の病原菌及び食中毒菌に対する抗菌力20)

表20は食酢中における数種の病原菌及び食中毒菌の生存時間について調べた結果である<sup>21)</sup>。いずれの細菌も5分間ではすべて死滅しており、食酢が強力な抗菌力を有することが分かる。

また、表21は加工酢の抗菌力を示した。ショ糖を添加した甘酢では抗菌力は弱くなるが、塩化ナトリウムを添加して二杯酢とすると強くなり、ショ糖と塩化ナトリウムの両方を添加した三倍酢の抗菌力は中間値を示している。また、醤油を使用した二杯酢、三倍酢の場合は食塩を用いた場合より殺菌に必要な時間が長くなり、明らかに抗菌力が弱くなっている。これは醤油の添加により、加工酢のpHが高くなったことによる<sup>22</sup>)。

表20 食酢における病原ならびに食中毒菌の生存\*\*

|                       | 時間 (分) |   |   |     |    |    |  |
|-----------------------|--------|---|---|-----|----|----|--|
| 图 1                   | 0.5    | 1 | 5 | 10  | 30 | 60 |  |
| Staphylococcus 24     | +      | + |   | _   | _  | _  |  |
| Staphylococcus 32     | +      | + | _ | _   | _  | _  |  |
| Salmonella 87         | +      | + | _ | _ ' | _  | _  |  |
| Escherichia coli O-26 | +      | + | _ |     | _  | _  |  |
| Shigella F.2          | +      | + | _ |     | _  | _  |  |
| Sh.sonnei             | +      | + | _ | _   | _  | _  |  |
| Proteus OX19          | +      | + | _ | _   | _  |    |  |
| 好塩菌 2                 | +      |   | _ | _   | _  | _  |  |

表21 加工酢の殺菌力22)

|                                      | 殺菌に必要な時間(分) (30℃) |        |        |        |       |      |  |  |
|--------------------------------------|-------------------|--------|--------|--------|-------|------|--|--|
| 菌株                                   | A Filt            | 加工酢    |        |        |       |      |  |  |
|                                      | 食酢                | 甘酢     | 二杯酢1   | 三杯酢1   | 二杯酢2  | 三杯酢2 |  |  |
| Escherichia coli IID 560             | 30                | 30     | 10     | 10     | 180   | 240  |  |  |
| Citrobacter freundii IID 976         | 10                | 30     | 5      | 10     | 30    | 30   |  |  |
| Salmonella enteritidis IID 604       | 10                | 10     | 5      | 10     | 30    | 30   |  |  |
| Proteus morganii IFO 3848            | 10                | 30     | 5      | 10     | 30    | 30   |  |  |
| Staphylococcus aureus IFO 3060       | 10                | 30     | 10     | 10     | 120   | 150  |  |  |
| Enterococcus faecalis IID 682        | 360               | 1,140  | 30     | 60     | 1,140 | 80   |  |  |
| Pseudomonas aeruginosa IID 1031      | 1                 | 5      | < 0.25 | < 0.25 | 5     | 5    |  |  |
| Vibrio parahaemolyticus RIMD 2210001 | < 0.25            | < 0.25 | < 0.25 | < 0.25 | 0.5   | 0.5  |  |  |

食 酢:食酢の酸度2.5%(w/v), pH2.55

甘 酢 :食酢の酸度2.5%(w/v), ショ糖10%(w/v), pH2.54

二杯酢1:食酢の酸度2.5%(w/v),食塩3.5%(w/v),pH2.36

三杯酢1:食酢の酸度2.5%(w/v), ショ糖10%(w/v), 食塩3.5%(w/v), pH2.39

二杯酢2:食酢の酸度2.5%(w/v),食塩18.2%(w/v)を含む醤油19.2%(v/v),pH3.51

三杯酢2:食酢の酸度2.5%(w/v), ショ糖10%(w/v), 食塩18.2%を含む醤油19.2%(v/v),

pH3.49

### 文 献

- 1) 飴山 實, 大塚 滋編:酢の科学, 朝倉書店, p.33-34(1990)
- 2) やさしいお酢のはなし (パンフレット資料), (株) 中埜酢店発行(1997)
- 3) 栗本末広:食酢(酢酸)の利用,好井久雄,山下 勝編,天然物利用による食品の保存技術,p.12,衛生技術会(1981)
- 4) 円谷悦造,太田美智男: 醸協,93,28(1998)
- 5) 円谷悦造,太田美智男: 醸協,93,103(1998)
- 6) 藤森正宏:日本醸造協会編「醸造物の成分」,投稿中
- 7) 正井博之:ニューフレーバー, 4, 2(1990)
- 8) 円谷悦造, 正井博之: 醸協, 80, 710(1985)
- 9) 円谷悦造, 正井博之: 醸協, 79, 746(1984)
- 10) Prescott S.C.and Dunn C.G.: *Industrial Microbiology*, Third Edition, p.437 (1950)
- 11) Alwood M.C. and Russell A.D.: J.Appl.Bact., 32, 79 (1969)
- 12) 浜 政一:新食酢,四国醸造協会,p.304 (1970)
- 13) 中小路忠彦:第8回醸造に関するシンポジウム講演集, p.60 (1976)
- 14) Kurtzman, C.P., Rogers, R., and Hesseltine, C, W.: Appl. Microbiol. 21, 870 (1971)
- 15) 円谷悦造, 塚本義則: 醸協, 投稿中
- 16) 永谷正治, 菊池 敬, 菅間誠之助: 醸協, 65, 159 (1970)
- 17) 柴崎 勲:防菌防黴, 13, 569 (1985)
- 18) 藤森正宏:食品加工技術, 14, 55 (1994)
- 19) 佐藤 匡, 宮尾茂雄: 日食工誌, 31, 187 (1984)
- 20) 清水 潮, 駒形和男,田中芳一ら編:食品危害微生物ハンドブック, (株)サイエンスフォーラム,p.157-161 (1998)
- 21) 清水利貞, 鈴木一良, 出川 昭:調味液中における数種病原および食中毒菌の 生存期間について, 日食工誌, 9, 198 (1962)
- 22) 円谷悦造,柴田邦彦,川村吉也,正井博之,合せ酢の殺菌作用について,日食工誌,28,387(1981)

## 食酢の抗菌効果に関するその他の文献の紹介

#### 1. 「食品有害微生物の制御技術 食中毒菌に対する食酢の抗菌作用」

円谷悦造:食品工業, VOL.41,NO.20, p.25-34(1998)

食酢が腸管出血性大腸菌O157:H7に対して、抗菌性を示すことを明らかにするとともに、その抗菌特性について食酢だけでなく、合わせ酢(甘酢、二杯酢など)の効果についても言及した。また、食酢の殺菌力に対する食塩の併用効果、温度の影響を数学モデルで説明し、さらに、製造環境への利用や応用例についても言及した。

## 2. 「生菌膜として発育するリステリア菌に対する数種の殺菌方法の効果」

"Effect of several decontamination procedures on Listeria monocytogenes growing in biofilms."

ARIZCUN C., VASSEUR C., LABADIE J.C.: J.Food Prot. VOL.61, NO.6, p.731-734(1998)

Listeria monocytogenes は食品の取扱いに関係する器材類の表面に生菌膜として発育可能であり、その際、抗菌剤に対する抵抗性が増すことが知られている。本研究ではガラス表面に本菌の生菌膜を形成したのち、16種の除菌方法を試み、それらの効果を観察した。異なるpH,温度,種々の抗菌剤,その曝露時間からなる各種組合わせのうち、64 との組合わせ法が最も効果的であった。55 との組合わせでは他の因子により効果が様々であったが、特にNaOH (pH10.5, 100mM)と酢酸(pH5.4, 76.7mM)との組合わせに強い効果がみられた。

## 3. 「調理食品での腸管出血性大腸菌O157:H7をはじめとする食中毒菌 に対する食酢の抗菌作用」

円谷悦造, 浅井美都,太田美智男:日本栄養・食糧学会誌,VOL.51,NO.2, p.101·106 (1998)

調理食品全体換算で酢酸酸度0.7%以上の酢漬け類,紅白なます,サワードリンクは,大腸菌O157に対する殺菌効果,酸度0.1%-0.7%の酢の物類,すし飯では静菌効果を確認。炊飯前に酸度0.1%の食酢を添加した場合,冷却後の米飯に接種した大腸菌O157,黄色ブドウ状球菌を静菌。ハンバーグに食酢を添加すると,中心温度65℃でも殺菌効果を示した。

#### 4. 「食酢の殺菌・静菌作用」

菅野幸一: 防菌防黴, VOL.26,NO.4, p.187 197 (1998)

食酢は有史以前から存在した原始的な調味料の一つで、呈味作用・静菌及び殺菌作用・pH低下作用・中和作用・カルシウム溶解作用をもつ。食酢の静菌及び殺菌作用について、成分、メカニズム、静菌及び殺菌作用を利用した食品加工の実例を紹介。食酢の微生物に対する効果は、本質的には、生育を抑制する静菌作用にある。

## 5. 「腸管出血性大腸菌O157:H7をはじめとする食中毒菌に対する 食酢の抗菌作用」

円谷悦造,太田美智男:日本醸造協会誌,VOL.93,NO.2,p.103 112 (1998) 病原性大腸菌の食酢感受性は、初発菌数の影響はないが生育相によって変わり、対数増殖期が最も感受性が高い。食酢と食塩は殺菌力に相乗的に作用。温度が高いほど殺菌効果あり。大腸菌に汚染させたまな板、スポンジ、生野菜に食塩と食酢を作用させると短時間内に大腸菌が死滅。調理食品に食酢を使うと食中毒菌の静菌・殺菌効果があった。

# 6. 「ブロイラーの皮膚に付着させたサルモネラ菌に対する有機酸の 殺菌活性」

"Bactericidal activity of organic acids against Salmonella typhimurium attached to broiler chicken skin."

TAMBLYN K.C., CONNER D.E.: *J Food Prot.*, VOL.60, NO.6, p.629-633 (1997)

ブロイラーの皮膚にサルモネラ菌を付着させたモデルの使用により、各有機酸(酢酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、マンデル酸、プロピオン酸、酒石酸:0.5, 1, 2, 4, 6%)の $Salmonella\ typhimurium$ に対する効果を調べた。酸処理は冷蔵( $0^{\circ}$ C/60分)中、加工処理後の浸水中( $25^{\circ}$ C/15秒)、湯処理( $50^{\circ}$ C/2分)中の各段階で行われた。すべての酸の殺菌効果は、その濃度に直線的に比例して増加した。皮膚付着菌と液中浮遊菌との比較では、明らかに前者が有機酸処理に強い抵抗性を示した。ブロイラー皮膚に付着させた本菌を $2\log$ 以上減少させるためには 4%以上の濃度の酸を必要とした。

## 7. 「予測モデルに基づいた黄色ブドウ球菌の発育に対する酢酸, 乳酸,塩酸の影響」

"Acetic, lactic, and hydrochloric acid effects on *Staphylococcus aureus* 196E growth based on a predictive model."

EIFERT J.D., HACKNEY C.R., PIERSON M.D., DUNCAN S.E., EIGEL W.N., : J. Food Sci., VOL.62, NO.1, p.174-178 (1997)

低pHによる食品の保存効果は、直接には菌の発育抑制により、また食品中の菌の熱抵抗性を減ずることにより生ずる。したがって酸性化によりさらに低い温熱殺菌が可能となる。黄色ブドウ球菌 Staphylococcus aureus 196Eの発育予測のためのゴンパーツ関数変法による数学モデルを使用して、酸性化の効果を分析した。菌の培養培地は3種類の塩分濃度 (0.5,4.5,8.5%), pH (5.0, 6.0, 7.0)に調製し、12, 20, 28℃で好気的に培養した。各モデルは正確に増殖 log数を予測し、細菌群増殖上の独立変数間の相互相関性は統計的に有意性が認められた。このモデルによる増殖の予測では、酢酸の場合が他の2つの酸に比べ一般的により強い抑制効果を示した。

#### 8. 「食酢の調理特性」

菅野幸一:調理科学, VOL.25, NO.4, p.341-348 (1992)

食酢の調理における役割は、1)呈味作用(酸味,塩辛味,脂っこさを抑える)、2)制菌・殺菌作用(食品の日持ち向上)、3)pH低下作用(野菜,果実のアントシアン色素をきれいに仕上げる、褐変防止、ビタミンC分解防止、食感変化、蛋白質変性)、4)中和作用(アンモニア、トリメチルアミンなどアルカリ性の生臭い成分を中和)、5)溶解作用(カルシウム塩溶解)、等であり、これら各作用について詳説した。

## 9. 「特集:そうざい・漬物類の新技術 カット野菜の保存技術と サラダ類の新傾向」

菅野幸一, 高橋 研:ジャパンフードサイエンス, VOL.30, NO.10, p.40·45 (1991)

外販サラダは毎年8%程度の成長がある。また、一時期メニューのバラエティー化が進んだが現在はオーソドックスなものとなり、低カロリー化、ドレッシングの和風化が定着している。カット野菜は急速に成長しているが、初発菌数が多く、日持ち、変色の問題となっている。最近では真空冷却、CA貯蔵等の技術が

研究されているが初発菌数を低減させるためには、次亜塩素酸ナトリウムによる 処理が代表的である。次亜塩素酸処理は様々な欠点があるため、食酢による殺菌、 静菌効果を紹介した。病原大腸菌、ぶどう球菌、サルモネラ等の病原細菌に対し て、試験管内実験として食酢処理(122.5ppm)すると、1000倍次亜に比べて短時 間で死滅することができた。

#### 10. 「特集:調味料の科学と動向 食酢の特性と用途開発の現状」

菅野幸一:月刊フードケミカル, VOL.6, NO.6, p.73·78 (1990)

食酢は酢酸の他に、不揮発性の有機酸、糖類、アミノ酸類、エステル類、アルコール類を含み、独特の風味を有し、減塩志向や薄味嗜好の低塩化で生じた「味ボケ」「保存性の低下」を補う目的で使用量が増加中。1000倍次亜塩素酸ソーダ、200倍逆性石鹸が殺菌できない病原大腸菌やぶどう球菌の殺菌も可能で、麺用調味酢MN 502は0.06~0.1%酸度の添加で耐熱芽胞菌の生育を抑制。

Aspergillus niger に対して酸度 0.2%, Rhodotorula rubraも 0.2%, Saccharomyces cerevisiaeは 0.6%, Hansenula anomalaは 0.4%で生育阻害効果を示し、減塩による保存性の低下を食酢が十分補え得ることを論じた。

## 11. 「特集:調味料産業の新動向 低塩化時代における食酢の 利用拡大について」

東出敏男:食品と科学, VOL.31, NO.8, p.119·123 (1989)

食酢は最近10数年間で50%近い伸びを示す。梅漬類は10年前に比較して食塩 濃度は半分になったのに対し酸度は顕著な増加を示す。食酢は病原大腸菌に対し てpH2.5で2時間, ぶどう球菌に対してpH3.5・5分間で殺菌できる。5種の病 原細菌に対して食酢処理により2分30秒以内に死滅, pH5付近では有機酸の中 で醸造酢が殺菌効果が強い。Asp. niger に対しては他の有機酸が酸度0.6%でも効 果がないのに対して醸造酢は0.2%でも生育阻害効果を示す。

醸造酢 (酸度10%) は酵母 Rho. rubra では0.2%で, S. cerevisiae では0.6%で, Han. anomala では0.4%で生育阻害を示す。