

食品保存へのオゾンの利用に関する研究 (第33報)

オゾン処理による削節の微生物と揮発性含硫化合物の変化

内藤茂三

削節の原料魚としては、沿岸の表層を回遊するイワシ、アジ、サバと外洋の水深150m以下の浅海を回遊するカツオ、マグロが用いられる。原料となる節類が乾燥品であるため微生物の増殖が少ないので削節の微生物管理に対する関心は薄かった。しかし、最近の削節は機密性の袋に入れ不活性ガスを充填したパック製品が開発されたことによりそのまま食される機会が増大したことや、他の食品にそのまま添加して製造する加工食品が増大するに伴い、その微生物管理が重要視されてきている。削節の微生物の大部分は工場からの二次汚染菌に由来すると考えられるので、製造工場の製造工程中における微生物の変化について検討を行い、さらに二次汚染微生物を減少させる目的で工場のオゾン処理を検討した。これらとあわせて削節の香気形成に重要な揮発性含硫化合物生成条件とオゾン処理による変化についても検討したので報告する。

実験方法

1. 供試試料

愛知県下の削節製造工場で用いられている原料のかつお節、さば節は一本の節を滅菌した包丁で細断して試料とし、その他半製品および製品を用いた。

2. 微生物菌数の測定

検体25gを無菌的に秤量し、滅菌生理食塩水225mlを加えてホモジナイザーでホモジナイズし、試料原液とした。試料原液又はそれを10倍段階希釈して、標準寒天培地を用いた平板希釈培養法で生菌数を測定した。培養時間は細菌は30℃、72時間、真菌は25℃、144時間とした。

3. 微生物菌叢の測定

細菌については長谷川ら¹⁾の方法によって菌の属の同定を行った。

桿菌でカタラーゼ反応陽性で芽胞を形成するグラム陽性菌を *Bacillus* とした。また均一の大きさの単状、2連状、4連状又は小房状の球菌でカタラーゼ反応陽性、ブドウ糖を酸化的に分解し、芽胞を形成しない陽

性菌を *Micrococcus* とした。二連又は房状に配列した球菌でカタラーゼ反応陽性、ブドウ糖を発酵的に分解し、細胞の大きさ及びグラム染色性は条件により変化する好気性および通性嫌気性菌を *Staphylococcus* とした。なお芽胞形成の有無は芽胞染色を行い顕微鏡観察で判定した。

糸状菌の同定はスライド培養法による形態的な特徴から宇田川らの記載²⁾に従いそれらの菌の属を同定した。

4. 落下微生物及び空中浮遊微生物の測定方法

落下法の場合、細菌はトリプトソイ寒天培地(栄研製)を5分間開放し、真菌はクロラムフェニコール寒天培地30mg/l加ポテトデキストロース寒天培地(栄研製)を5分間開放して捕菌した。なお落下微生物の測定には1測定点につき細菌、真菌用それぞれ10枚のシャーレを用いた。

また空中浮遊微生物の捕集はビンホールサンプラー(三基科学製)により、毎分26.5lの速度で2分間空気を吸引した。この際、サンプラーのターンテーブルの上には落下法で使用した培地と同じ培地を用いた。

微生物の培養は細菌で30℃、2～3日、真菌で25℃、5～6日培養後、それぞれ10枚のシャーレに出現した集落を測定し平均した。

5. 揮発性含硫化合物の測定方法

試料は細断・混合した後、30ml容の共通摺合せナス型フラスコに50～100mgを秤り取った。これをすみやかに臭気濃縮装置(VPC-1型、島津製作所製)に接続し、45～70℃に加温しつつ、窒素ガスを毎分50ml、10分間通気し、揮発成分を液体酸素に浸漬したU字管中に導入し、固定した。このU字管を炎光光度検出器(FPD)付きのガスクロマトグラフィー(GLC)装置に接続して揮発性含硫化合物を測定した。GLC条件等は第1表に示した。

その他揮発性含硫化合物の標準物質等の測定は既報³⁾に従って行った。

6. 過酸化物質の測定方法

第1表 ガスクロマトグラフの分析条件

ガスクロマトグラフ装置：島津 GC-6A, フラッシュサンプラー-FLS-1 接続
臭気濃縮装置：島津 VPC-1
カラム：25% 1, 2, 3, Tris (2-cyanoethoxy) propan-Shimalite, 80~100mesh, AW-DMCS 処理 φ3.0mm×3 m, ガラスカラム
キャリアーガス：N ₂ , 50ml/min
恒温槽温度：70℃
検出器：FPD (S-channel) FID モニター付き
検出器温度：150℃
注入口温度：150℃
U字管昇温温度：-183℃~120℃まで2分間で昇温
試料導入管 (U字管と GLC を連結) 温度：120℃

ウェーラー法改良法⁽¹⁾により測定した。

7. オゾン処理

(1) 製品のオゾン処理

削節をオゾン照射自動濃度調節器 (スガ試験機製、OMS-2 AC型) の中に入れ、5℃においてオゾン濃度1.0ppmで60分間処理を行った。なお試料は50gを脱酸素剤 (T社製の自己反応型、低水分用、酸素吸収量1000ml) と共にボブロンラミネートフィルム (OPP/Bovlon/PE: 20/14/60μ) の袋 (24.0cm×16.6cm) に入れて密封した。

(2) 工場のオゾン処理

紫外線ランプ式オゾン発生装置 (特殊ガラス管を用いた合成管の組み合わせ、オゾン生成量1.6g/h (5~20℃)、ファン付き強制対流型、A社製) を各工程の天井に計10台設置し、約1年間夜間のみ (作業時間を除き1日、約5~8時間) 点灯した。

8. オゾン濃度の測定

UV オゾンモニター (荏原実業製、EG-2001F) を用いて測定した。

9. 供試試料の RH の調整

供試試料300mgを秤量し、ガラス製の秤量瓶に入れて20℃で所定の RH に保ったデシケーター中に3~5日間保存して RH 調整を行った。なおデシケーター中の RH の調整には下記の飽和塩溶液を用いた。

95%RH: 硫酸カリウム, 80%RH: 硫酸アンモニウム, 62%RH: 亜硝酸ナトリウム, 52%RH: 硝酸マグネシウム, 33%RH: 塩化マグネシウム, 11%RH: 塩化リチウム

10. 貯蔵試験

削節5gをボブロンラミネートフィルム (OPP/Bovlon/PE: 20/14/60μ) に入れて窒素置換を行った後、5℃および30℃で6ヵ月貯蔵した。

実験結果

1. 原材料と製造工程中の半製品および製品の微生物変化

削節製造方法の概略を第1図に示した。

原料冷蔵庫より原料を選別し、水洗後蒸煮を行い、削り機に投入して削り上げ後、乾燥を行う。これを計量し、包装後製品として出荷する。原料の微生物菌数お



第1図 削節の製造方法

よび菌叢を測定した結果を第2表に示した。かつお節10点の生菌数は $2.2 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4$ CFU/g (以下CFU/gを略す)の範囲に分布し、その菌叢は *Micrococcus*, *Bacillus* の細菌が中心でありカビ、酵母の真菌は極めて少なくいずれも 3.0×10^2 以下であった。さば節10点の生菌数は $1.2 \times 10^4 \sim 2.1 \times 10^5$ の範囲に分布し、菌数はかつお節に比べて比較的多く検出された。またその菌叢は *Micrococcus*, *Bacillus* の細菌が中心でありカビ、酵母の真菌は極めて少なくいずれも 3.0×10^2 以下であった。

製造工程での生菌数の変化および菌叢の変化を測定

した結果を第3表に示した。

かつおの場合は、生菌数は原料で 4.0×10^3 で、水洗浸漬により 6.2×10^4 となり、蒸煮により 3.5×10^2 に減少した。放冷後では 5.8×10^3 、削り上げ後 3.2×10^4 、乾燥後 7.1×10^4 、包装後 7.4×10^4 となった。

さばの場合は生菌数は原料で 8.2×10^3 で、水洗浸漬により 6.5×10^4 となり、蒸煮により 4.7×10^2 に減少した。放冷後では 7.2×10^3 、削り上げ後 3.1×10^4 、乾燥後 5.6×10^4 、包装後 6.4×10^4 となった。なお菌叢はいずれの削節においても圧倒的に *Bacillus* が多く、次いで *Micrococcus* が多く検出された。また原料、原料水

第2表 削節の原料の微生物菌数および菌叢

原料	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	<i>Staphylococcus</i>	大腸菌群	酵母	かび	その他
かつお節							
1	2.8×10^3	5.6×10^2	3.7×10^2	4.4×10^2	3.8×10^2	6.5×10^2	3.4×10^2
2	1.1×10^4	9.3×10^3	4.1×10^2	3.5×10^2	3.2×10^2	5.2×10^2	1.3×10^3
3	3.5×10^3	4.1×10^3	—	—	—	—	—
4	5.0×10^3	4.5×10^2	—	—	—	—	3.5×10^2
5	1.1×10^4	4.8×10^3	—	—	—	—	4.6×10^2
6	6.4×10^3	5.1×10^3	—	—	—	5.2×10^2	5.0×10^2
7	6.7×10^3	5.8×10^3	—	—	—	3.3×10^2	5.2×10^2
8	6.7×10^3	5.8×10^3	—	—	—	4.3×10^2	5.2×10^2
9	6.7×10^3	5.8×10^3	—	—	—	3.1×10^2	5.2×10^2
10	6.7×10^3	5.8×10^3	3.2×10^2	3.8×10^2	4.1×10^2	5.3×10^2	5.2×10^2
さば節							
1	7.8×10^3	5.6×10^3	3.7×10^2	4.4×10^3	2.8×10^2	6.5×10^2	3.4×10^2
2	1.1×10^4	9.3×10^3	6.2×10^3	3.5×10^3	2.2×10^3	5.2×10^3	1.3×10^3
3	5.2×10^4	7.5×10^3	—	—	—	—	—
4	5.0×10^4	4.5×10^2	—	—	—	—	3.5×10^2
5	1.1×10^4	4.8×10^3	—	—	—	—	4.6×10^2
6	6.4×10^4	5.1×10^3	—	—	—	5.2×10^2	5.0×10^2
7	6.7×10^4	5.8×10^3	—	—	—	6.3×10^2	5.2×10^2
8	5.1×10^4	5.8×10^3	6.2×10^2	5.8×10^2	4.1×10^3	6.3×10^2	5.2×10^2
9	5.8×10^4	5.8×10^3	—	—	6.2×10^3	3.3×10^2	5.2×10^2
10	1.7×10^5	4.0×10^4	3.2×10^2	3.1×10^2	4.1×10^2	6.3×10^2	5.2×10^2

菌数はCFU/g, —: 検出せず

第3表 削節製造工程での菌数および菌叢の変化

製造工程	かつお				さば			
	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	<i>Staphylococcus</i>	その他	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	<i>Staphylococcus</i>	その他
原料	2.8×10^3	5.6×10^2	3.7×10^2	3.0×10^2	4.4×10^3	2.8×10^2	6.5×10^2	3.4×10^2
水洗浸漬	4.6×10^4	9.3×10^3	6.2×10^3	5.0×10^2	3.5×10^4	2.2×10^4	5.2×10^3	1.3×10^3
蒸煮後	3.5×10^2	—	—	—	4.7×10^2	—	—	—
放冷後	5.0×10^3	4.5×10^2	—	3.4×10^2	6.5×10^3	4.0×10^2	—	3.5×10^2
削り上げ後	2.7×10^4	4.8×10^3	—	3.8×10^2	2.9×10^4	1.5×10^3	—	4.6×10^2
乾燥後	6.4×10^4	5.1×10^3	5.8×10^2	4.1×10^2	5.1×10^4	3.7×10^3	5.2×10^2	5.0×10^2
包装後	6.7×10^4	5.8×10^3	6.2×10^2	4.0×10^2	5.8×10^4	4.1×10^3	6.3×10^2	5.2×10^2

菌数はCFU/g, —: 検出せず

洗浸漬後、乾燥後、包装後には一部 *Staphylococcus* が検出された。

このように蒸煮後の製造工程で著しく増加する傾向を示した。工場環境からの二次汚染が多いことを示している。

2. 削節製造工場の空中浮遊および落下微生物

工場の空中浮遊および落下微生物を測定した結果を第4表に示した。工場は水分が少ないため乾燥に強いグラム陽性細菌、真菌の二次汚染が問題となる場合が多い。

原料冷蔵室では入口および奥のいずれも細菌が多く、落下法でそれぞれ34,30 CFU/5分（以下CFU/5分は略す）の落下微生物が認められた。これらの菌叢を検討してみるといずれも約85%が *Micrococcus* であった。糸状菌はほとんど検出されなかった。

原料湿熱蒸気室では細菌が822検出され、32%が *Micrococcus* であった。また糸状菌は3876検出され、40%が *Penicillium* であった。削り室では細菌が62（80%が *Micrococcus*）、乾燥室では細菌が37（25%が *Micrococcus*）、糸状菌は7（85%が *Penicillium*）、そして充填包装室は細菌が26（54%が *Micrococcus*）、糸状菌は5（全てが *Penicillium*）であり、またビン

ホールサンプラー法においても菌叢は落下法とはほぼ同じであった。以上のように原料湿熱蒸気室に著しい空中浮遊および落下微生物を認めた。

3. 工場のオゾン処理による微生物菌数の変化

1) 工場の空中浮遊および落下微生物の変化

最も空中浮遊および落下微生物が多い原料湿熱蒸気室をオゾン処理した結果を第5表に示す。オゾン濃度0.5~1.0ppm、温度15~25℃、湿度55~80%RHで夜間のみ1日平均5~8時間、30~300日間処理を行った。

30日間オゾン処理することによりいずれの菌株も減少したが、特に *Micrococcus*、カビの減少が著しかった。また300日間オゾン処理することにより *Bacillus* も著しく減少し、落下菌で約1/5となり、空中浮遊菌で約1/6となった。

2) 工場のオゾン処理による製品の微生物の変化

最も空中浮遊と落下微生物が多い原料湿熱蒸気室をオゾン処理した後、製造した削節の半製品および製品の微生物菌数を測定した結果を第6表に示した。

原料、水洗浸漬、蒸煮後の菌数および菌叢の変化はみられないが、放冷後以降の菌数が減少した。特にかつおの場合、放冷後では *Micrococcus* はほとんど検出されなかった。また原料湿熱蒸気室で検出された

第4表 削節製造工場の空中浮遊および落下微生物

製造工程	落下法 (CFU/5分)				ビンホールサンプラー法 (CFU/53l空気)			
	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	カビ	その他	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	カビ	その他
原料冷蔵室								
入口	2	29	0	3	2	14	0	1
奥	3	25	0	2	10	34	1	1
原料湿熱蒸気室	476	263	3876	98	356	660	7800	80
削り室	5	50	5	2	24	61	53	8
乾燥室	16	10	7	4	93	70	44	6
充填包装室	4	14	5	3	15	68	15	7

第5表 削節製造工場の原料湿熱蒸気室のオゾン処理

オゾン処理期間 (日)	落下法 (CFU/5分)				ビンホールサンプラー法 (CFU/53l空気)			
	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	カビ	その他	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	カビ	その他
30	400	150	1207	80	260	320	3800	55
60	341	102	902	50	230	170	1450	40
90	302	82	543	42	210	110	940	30
120	236	63	476	38	156	60	700	25
150	189	41	246	31	102	41	467	21
200	121	31	121	12	83	31	312	16
300	96	14	75	5	65	18	102	8

オゾン濃度：0.5~1.0ppm、処理温度：15~25℃、処理湿度：55~80%RH
処理時間：夜間のみ1日平均約5~8時間

第6表 工場のオゾン処理後製造した削節製造工程中での菌数および菌叢の変化

製造工程	かつお				さば			
	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	<i>Staphylococcus</i>	その他	<i>Bacillus</i>	<i>Micrococcus</i>	<i>Staphylococcus</i>	その他
原料	2.9×10^3	5.8×10^2	3.8×10^2	3.2×10^2	4.2×10^3	3.1×10^3	5.5×10^2	3.1×10^2
水洗浸漬	4.5×10^4	9.2×10^3	5.2×10^3	4.0×10^2	1.4×10^4	1.2×10^4	4.2×10^3	1.2×10^3
蒸煮後	3.2×10^2	—	—	—	4.7×10^2	—	—	—
放冷後	1.0×10^3	—	—	3.4×10^2	3.7×10^3	4.0×10^2	—	3.5×10^2
削り上げ後	1.5×10^3	5.3×10^2	—	3.0×10^2	4.9×10^3	5.5×10^2	—	3.6×10^2
乾燥後	3.4×10^3	6.2×10^2	—	3.1×10^2	4.1×10^3	5.8×10^2	—	3.2×10^2
包装後	4.7×10^3	1.8×10^3	—	3.0×10^2	3.8×10^3	1.5×10^3	—	3.1×10^2

菌数はCFU/g, —: 検出せず

Staphylococcus はオゾン処理により全く検出されなくなった。

4. オゾン処理による削節の品質の変化

削節の品質は、色調や光沢のような外観と共に香氣、特に揮発性含硫化合物が重要な因子となっており、貯蔵中には次第に劣化する。

削節工場ではオゾン処理を行った場合、オゾンの分解の遅い水分の少ない工程では残存オゾンによる品質への影響が考えられる。そこで揮発性含硫化合物の生成条件とその変化について検討するとともに、これらへのオゾンの影響について検討した。

4. 1 加熱による揮発性含硫化合物の変化

臭気濃縮装置で45~70℃に加熱した製品の揮発性含硫化合物の変化を第7表に示した。

検出された揮発性含硫化合物は硫化カルボニル (COS), 硫化水素 (H₂S), メチルメルカプタン (MeSH), ジメチルスルフィド (DMS) であった。かつおの場合、H₂S, MeSH が最も多く、次いでCOS, DMS であった。加熱温度の上昇と共に揮発性含硫化合物が増加し、特にH₂SとDMSの増加が著しかった。またさばの場合は、かつおに比べて揮発性含硫化合物は少ないことを認めた。なお検出された揮発性含硫化合物の中

ではMeSHが最も多いことを認めた。

4. 2 製造工程における削節の揮発性含硫化合物の変化

水洗、蒸煮した原料の放冷後、削り上げ後、乾燥後、包装後の4つの工程の試料を用いて揮発性含硫化合物を測定した。臭気濃縮装置で70℃, 10分間加熱時における結果を第8表に示した。

かつお、さばのいずれも揮発性含硫化合物は包装後および乾燥後で最も多く、次いで削り上げ後、放冷後の順となった。揮発性含硫化合物の生成には原料の水分が大きく影響していることが認められた。

4. 3 揮発性含硫化合物生成に及ぼす水分の影響

JAS規格では、削節の水分を含気包装で17%以下、ガスバックで21%以下と規定している。削節の風味と食感を保ち、褐変を防止することおよび削り片の粉末化防止のためにも過度の乾燥は好ましくなく、同規格では最低水分を9%以上としている。

削節(水分量がかつお16.0%, さば15.0%)の水分活性を11~95%RHに調整して、3日間、20℃で貯蔵した。貯蔵後の揮発性含硫化合物を測定した結果を第9表に示した。水分含量の上昇と共に揮発性含硫化合物が増加し、特にH₂SとMeSHの増加が著しかった。

第7表 削節の加熱による揮発性含硫化合物の変化

加熱温度 (℃)	かつお				さば			
	COS	H ₂ S	MeSH	DMS	COS	H ₂ S	MeSH	DMS
45	2.0	0.5	5.7	—	0.6	—	0.9	0.2
50	2.3	1.5	10.5	—	1.0	0.3	1.1	1.5
55	3.5	17.8	13.4	1.4	1.6	1.6	2.7	1.8
60	3.8	19.2	13.9	2.5	1.9	1.8	3.5	2.0
65	4.0	22.5	14.1	3.6	3.7	2.0	6.4	2.4
70	4.3	29.8	15.8	5.8	4.4	3.2	7.2	2.1

COS: 硫化カルボニル, H₂S: 硫化水素, MeSH: メチルメルカプタン, DMS: ジメチルスルフィド
各化合物の含有量はng/g

第8表 製造工程中の削節の揮発性含硫化合物の変化

製造工程	かつお				さば			
	COS	H ₂ S	MeSH	DMS	COS	H ₂ S	MeSH	DMS
放冷後	0.1	0.5	2.7	1.2	0.1	0.1	0.9	0.6
削り上げ後	0.3	0.5	2.5	1.5	0.1	0.5	1.1	0.8
乾燥後	3.8	21.1	14.2	4.1	3.1	4.6	6.3	3.0
包装後	4.0	26.2	14.1	5.0	3.6	5.2	8.1	3.1

70℃, 10分加熱, 表中の記号及び含有量の単位は第7表と同じ

第9表 削節の水分と揮発性含硫化合物

関係湿度 (RH%)	水分 (%)		含硫化合物 (ng/g)							
	かつお	さば	かつお				さば			
			COS	H ₂ S	MeSH	DMS	COS	H ₂ S	MeSH	DMS
11	6.12	3.86	3.2	2.5	2.8	2.1	3.1	1.5	2.4	1.1
33	8.32	5.95	2.5	5.8	6.3	2.7	2.9	1.8	3.1	1.3
52	11.23	9.90	3.5	12.6	8.4	3.2	2.7	2.9	3.5	1.9
62	13.56	11.21	3.9	15.3	10.3	3.5	3.0	3.2	3.2	2.2
80	19.58	17.20	4.7	20.1	13.2	3.8	3.5	3.6	4.1	2.5
95	25.45	20.25	4.2	22.2	14.2	3.9	3.8	4.2	5.2	3.1

70℃, 10分間加熱, 表中の記号は第7表と同じ

4.4 削節貯蔵中の揮発性含硫化合物の変化

削節を5℃又は30℃で貯蔵し, 過酸化物質および揮発性含硫化合物の変化を検討した。30℃で貯蔵した結果を第10表に示した。

貯蔵中における香気の変化を官能的に判定すると、かつおおよびさばのいずれの削節も30℃貯蔵では2～3ヶ月後に特有の香気やや減少した感じとなり、5～6ヶ月後には香気の著しい減少が認められた。こ

れに対し、5℃貯蔵では6ヶ月貯蔵しても香気の変化は感じなかった。

30℃貯蔵ではH₂Sはいずれの試料でも貯蔵1ヶ月間に徐々に増加し、貯蔵開始時の約10倍となった。その後減少し、2～3ヶ月後には貯蔵開始時とほぼ同じとなった。MeSHは貯蔵開始時に比べて貯蔵1ヶ月後に2倍となり、その後貯蔵6ヶ月まで徐々に増加して貯蔵開始時の約5倍となった。DMSは貯蔵1ヶ月間に

第10表 削節貯蔵中の揮発性含硫化合物の変化

貯蔵日数 (月)	POV (meq/kg)		含硫化合物 (ng/g)							
	かつお	さば	かつお				さば			
			COS	H ₂ S	MeSH	DMS	COS	H ₂ S	MeSH	DMS
1	8.1	5.7	3.2	212.5	27.5	15.1	3.8	50.2	9.8	1.1
2	15.4	12.7	3.1	25.4	30.3	0.2	3.9	4.8	0.1	1.3
3	18.2	16.5	3.7	24.2	32.4	0.3	4.3	4.2	0.0	1.9
4	26.3	21.4	4.1	15.3	51.6	0.2	5.2	4.6	0.0	2.2
5	30.0	27.1	5.1	20.1	65.1	0.1	6.5	5.2	0.0	2.5
6	38.9	30.2	6.2	22.2	70.5	0.1	7.8	4.2	0.0	3.1

70℃, 10分間加熱, 表中の記号は第7表と同じ

貯蔵温度: 30℃

徐々に増加し、貯蔵開始時の約3倍となり、その後減少し、2～3ヶ月後には急激に減少して痕跡となった。かつおとさばの削節の相違は、揮発性含硫化合物の含量にあり、貯蔵中の組成変化はほぼ同じであった。

30℃の貯蔵中における削節の油脂の過酸化価(P-OV)を測定した結果を第10表に示した。かつおの場合、貯蔵開始時のPOVは7.5meq/kgであったが、2, 4, 6ヶ月後はそれぞれ15.4, 26.3, 38.9meq/kgとなり著しく増加した。さばについてもほぼ同様の傾向を示した。脂質の酸化によって揮発性含硫化合物が変化したと考えられる。

4. 5 オゾンによる削節の揮発性含硫化合物の変化

水洗、煮沸した原料の放冷後、削り上げ後、乾燥後の3つの工程の試料を用いてオゾン処理を行い揮発性含硫化合物を測定した。オゾン濃度1ppmで60分間処理を行い、臭気濃縮装置で70℃、10分間加熱時における

結果を第11表に示した。

かつお、さばのいずれも揮発性含硫化合物はオゾン処理を行うことによりやや減少した。特にH₂S, MeSHの減少が若干認められた。またその生成量はオゾン無処理試料と同様に乾燥後で最も多く、次いで削り上げ後、放冷後の順となった。

4. 6 オゾンによる削節の油脂のPOVの変化

放冷後、削り上げ後、乾燥後の3つの工程の試料を用いてオゾン処理を行い油脂のPOVを測定した。30℃で貯蔵中における削節の油脂のPOVを測定した結果を第12表に示した。かつおの場合、放冷後のオゾン処理前のPOVは7.5meq/kgであったがオゾン濃度1ppm, 60分間処理直後で8.2, 貯蔵2, 4, 6ヶ月後はそれぞれ18.1, 32.1, 41.5meq/kgとなり、その他の工程の試料についても同様に増加し、オゾン無処理試料に比較してやや増加する傾向を示した。さばについてもほぼ同様の傾向を示した。

第11表 製造工程中の削節のオゾン処理による揮発性含硫化合物の変化

製造工程	かつお				さば			
	COS	H ₂ S	MeSH	DMS	COS	H ₂ S	MeSH	DMS
放冷後	0.1	0.2	0.2	1.0	0.1	0.0	0.2	0.6
削り上げ後	0.1	0.2	0.7	0.8	0.1	0.2	0.3	0.8
乾燥後	2.6	15.2	10.1	3.7	2.0	3.1	4.6	2.6
包装後	3.1	24.1	12.3	4.1	2.8	4.7	6.1	2.8

70℃、10分間加熱、表中の記号含有量の単位は第7表と同じ
オゾン濃度1ppm, 60分間処理

第12表 製造工程中の削節のオゾン処理による油脂の過酸化価の変化

製造工程	かつお				さば				*
	0	2	4	6	0	2	4	6	
放冷後 無処理	7.5	15.5	28.3	37.5	7.2	15.1	26.2	35.5	
オゾン処理	8.2	18.1	32.1	41.5	8.1	17.5	29.1	38.1	
削り上げ後 無処理	7.7	16.2	29.3	39.5	7.5	15.6	27.1	36.7	
オゾン処理	8.4	19.2	32.5	42.7	8.6	17.8	29.8	39.1	
乾燥後 無処理	7.7	17.1	30.3	41.7	7.8	16.1	28.1	37.1	
オゾン処理	8.6	20.3	33.6	43.7	8.9	17.9	29.1	39.7	

オゾン濃度1ppm, 60分間処理, 貯蔵温度30℃
表中数値はPOV (meq/kg)

*貯蔵期間(月)

考 案

適正な環境や条件で製造された削節は、細菌の増殖や二次汚染がほとんどなく、微生物的に品質が良好なものが多い。しかし原料が悪かったり、乾燥が不適切であったり、非衛生的な環境で製造が行われたりすると微生物汚染度の大きな製品となる。

小林ら⁵⁾は国産品と輸入品の削節原料45点の一般生菌数を測定し、さらにこのうち11点について細菌叢の調査も行っており、国産品と輸入品との違いについて比較検討した。その結果、国産原料の生菌数は、かつお節で $2.0 \times 10^2 \sim 3.7 \times 10^5$ 、さば節で $3.0 \times 10^2 \sim 6.3 \times 10^6$ 、そうだ節で $4.0 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^5$ であり、輸入原料の場合はインドネシア産かつお節で $4.6 \times 10^3 \sim 1.6 \times 10^4$ 、韓国産さば節で $4.5 \times 10^3 \sim 6.3 \times 10^6$ 、タイ産そうだ節で $4.7 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^3$ であったと報告している。また細菌叢は原料の種類、国産品、輸入品に係わりなく *Bacillus* あるいは *Micrococcus* が主体であるとしている。

今回測定した削節の場合もほぼ同様の傾向が得られた。即ち、かつお節10点の生菌数は $2.2 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4$ 、さば節10点の生菌数は $1.2 \times 10^4 \sim 2.1 \times 10^5$ であり、その菌叢はいずれも *Bacillus* あるいは *Micrococcus* が主体であった。

小林ら⁶⁾は削節製造工程中の生菌数および菌叢を測定し、水洗から加熱処理工程で *Bacillus* のみとなり、加熱工程以降の工程では *Bacillus* 以外に再び *Micrococcus* や *Staphylococcus* が検出されるようになり、工程が進むにつれてその割合が高くなることを報告している。さらに蒸煮以降の工程から生ずる二次汚染の多いことを指摘している。

本試験でも製造工場の生菌数および菌叢については同様の結果が得られた。蒸煮後の放冷時に二次汚染を受けて著しく増加した。

菌叢はいずれも *Bacillus* あるいは *Micrococcus* が主体であるが、原料、水洗浸漬後、乾燥後、包装後に二次汚染菌である *Staphylococcus* が検出された。

二次汚染菌を検討するために、工場内の空中浮遊菌および落下菌を測定した結果、蒸煮工程である原料湿熱蒸気室において多量の *Bacillus*、*Micrococcus*、カビを検出した。これを殺菌する目的で原料湿熱蒸気室をオゾン処理した結果、3～12ヶ月でいずれの微生物も著しく減少した。また原料湿熱蒸気室をオゾン処理した結果 *Staphylococcus* は製品から全く検出されな

くなった。

削節（かつお、さば）より検出された揮発性含硫化合物は COS 、 H_2S 、 MeSH 、 DMS であり、これらの生成には温度および工程中の原料の水分が大きく影響していることが判明した。即ち、削節の加熱温度の上昇および水分の増加と共に揮発性含硫化合物が増加した。しかし、貯蔵期間の延長と共に揮発性含硫化合物は減少し、同時に油脂のPOVが著しく増加した。このことより揮発性含硫化合物の変化には油脂の酸化が関与していると考えられた。

製造工程のどの段階でオゾン処理をしたら効率であるかを検討した。オゾンの分解は水分が大きく影響しているため、比較的水分の多い放冷後や削り上げ後は揮発性含硫化合物の分解が著しい（オゾンの分解と同時に揮発性含硫化合物が分解される）が、この工程では揮発性含硫化合物の生成量が少ない。

また削節の揮発性含硫化合物の生成量が多い乾燥後や包装後は水分が少ないためオゾンによる揮発性含硫化合物の分解度は低い。これらの結果より、水分が少ないほど揮発性含硫化合物の生成が多いので、オゾン処理は水分の多い段階で行った方が揮発性含硫化合物への影響が少ないと考えられる。

製品をオゾン濃度 1 ppm で60分間処理後、30℃で貯蔵した結果、 H_2S 、 MeSH の減少が若干認められただけであり、その油脂のPOVは無処理試料に比較してやや増加する傾向を示したに過ぎなかった。オゾン処理方法を工夫することにより揮発性含硫化合物の変化や油脂の酸化を最小にして微生物菌数を減少させることが可能となると考えられる。

要 約

1. かつお節10点の生菌数は $2.2 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4$ CFU/g、さば節10点の生菌数は $1.2 \times 10^4 \sim 2.1 \times 10^5$ CFU/gであり、その菌叢は *Micrococcus*、*Bacillus* 等の細菌が中心であった。

2. 削節製造工程での生菌数および菌叢の変化を測定した結果、蒸煮後の放冷時に二次汚染を受けて菌数が増加した。菌叢はいずれも圧倒的に *Bacillus* が多く、次いで *Micrococcus* が多く検出された。また原料、原料水洗浸漬後、乾燥後、包装後には一部 *Staphylococcus* が検出された。

3. 工場の空中浮遊および落下微生物を測定した結果、原料湿熱蒸気室では多くの *Bacillus*、*Micrococcus*

us, カビが検出された。原料湿熱蒸気室をオゾン濃度 0.5~1.0ppm, 温度15~25℃, 湿度55~80% RHで夜間のみ1日平均5~8時間, 30~300日間処理を行った結果, いずれの微生物も著しく減少した。なお原料湿熱蒸気室をオゾン処理した結果, *Staphylococcus*は製品から全く検出されなくなった。

4. 削節(かつお, さば)より検出された揮発性含硫化合物はCOS, H₂S, MeSH, DMSであり, 加熱温度の上昇および水分の増加と共に揮発性含硫化合物が増加した。

削節をオゾン濃度1ppm, 60分間処理してもH₂S, MeSHの減少が若干認められたに過ぎなかった。水分が少ないほど揮発性含硫化合物の生成が多いので, オゾン処理は揮発性含硫化合物への影響が少ない原料の水分の多い工程で行った方が有効と考えられる。

文 献

- 1) 長谷川武治編著: 微生物の分類と同定(上), 学会出版センター(1984)
- 2) 宇田川俊一, 松田良夫監訳: 食品菌類ハンドブック, 医歯薬出版(1984)
- 3) 内藤茂三, 大島克己, 石田欽一, 清水喜和: 愛知食品工試年報, 20, 77-84(1979)
- 4) 京都大学農学部農芸化学教室編: 新改版農芸化学実験書第二巻, p713-714, 産業図書(1967)
- 5) 小林一博, 西田信行, 桜井史朗: 農林規格検査研究報告, 13, 126-130(1989)
- 6) 小林一博, 西田信行, 桜井史朗: 農林規格検査研究報告, 14, 53-58(1990)