バターに対する各種防黴剤の研究

田 中 清 一・石 井 和 夫

(森永乳業株式会社研究所)

Studies on the various mold-inhibitors in butter.

SEIICHI TANAKA and KAZUO ISHII

(Research Laboratory, Morinaga Milk Industry Co. Ltd.)

緒 言

バター殊に其の表面に発生する黴を防止するための種々の研究結果は、HAMMER氏¹⁾に依り紹介されているが其の中主たるものとして、食塩に依る包装紙の処理の如きは効果も確認され我国に於ても広く行われてきた。併し高温、多湿下に於ては完全に黴を防止することはできなかった。其の後 MACY 及び OLSON 両氏²⁾に依て、Propionate 殊に其の Ca 塩、Na 塩に依る包装紙の処理が顕著な効果を示すことが発表され、1940年に到り、INGLE 氏³⁾に依て確認され、更に MACY 及び OLSON 両氏⁴⁾に依て、Propionate の効力に及ぼす各種条件が検討され、又 HARSHBARGER 氏⁵⁾に依て Propionate は無害であると報告された。其の後 Propionate 以外の脂肪酸の効力に関する研究報告⁶⁾が発表され、殊に酪酸は相当の効力を有して居る様に思はれるが刺戟臭を有すること等の欠点があるため実際に使用することは望めない様である。最近に到り食品衛生分野の研究が急速に進み、殺菌防黴剤の出現もめざましく、これ等の利用に依るバターの防黴問題は今や各方面で旺んにとりあげられるに到つた。当所に於てもバターに対し実用価値があると思はれる次の如き物質即ちサリチル酸、クロラミン、ビタミンK、DHA 等を使用し実験を行つたもので、其の結果を報告する。

実験の部

I サリチル酸の効力に就て (A) 実験方法 (1) チャーニング時に、クリームに対し、0.2%のサリチル酸を加へ、製品中のサリチル酸を定量したところ0.03%なることが判明したので、この程度の量なら無害であることを予想し、次の如く防黴試験を行つた。(2) 防黴試験 ペトリ皿に各試料10gを取り、溶解して冷却後表面中央に青黴を少量接種し、室温及び恒温器中(25°C)に保存して、黴の発生状況を時日を追て観察した。

第1表の如くサリチル酸は相当の効力を有することが判明したが、同時に行つた酸価の測定結果に依ると、サ

第1表 実験成績

サリチル酸濃度	室 温				恒温器 (25°)	
	35日		85日		50日	
	クライス反	かび発生	クライス反	かび発生	クライス反	かび発生
0%	(-)	(+)	(±)	(++)	(++)	(+++)
0.03~0.04%	(-)	(+)	(-)	(±)	(+)	(-)

(註) KREIS反応：脂肪油或は溶融固体脂肪1ccに比重1.19 HCl 1ccを加へて1分間振盪し次にフロログルシン0.1%エーテル溶液1ccを加へると酸敗せるものはばら乃至淡紅色を呈し本反応を呈したものを(+)とした。

リチル酸等の酸類の混入はむしろ酸化を促進する傾向あり、防黴剤として混入するには芳しくないことが判明した。併しながらサリチル酸にて包装紙を処理すれば上記の欠点は除かれ、或程度の効果は期待できるのではないかと考へ、次の如き実験を試みた。

(B) 実験方法 0.5及び1.0%の溶液をつくり、これに包装紙を1時間ひたした後、濡れた儘の状態で、バターを包み氷室及び恒温器中にて、黴の発生状況を観察した。

第2表 実験成績

サリチル酸濃度	氷 室		恒 温 器	
	35日	85日	35日	85日
0%	(-)	(±)	(±)	(++)
0.5	(-)	(-)	(-)	(+)
1.0	(-)	(±)	(+)	(+++)

上表の如き結果からすると本品の1%前後の溶液に依る包装紙の処理は相当有効の様に思はれ、臭気及びバター表面に及ぼす酸化の程度も大したことはない様である。唯この点に就ては慎重に検討し、又本品の濃度に就ても十分に考ねばならない。

II クロラミンT. の効力に就て 晒粉、及クロラミンに依て、包装紙を処理し、防黴効果をあげられるのではないかと考へたが晒粉は特に塩素臭が強いので一応除外しクロラミンTに依る実験を行つた。先づ予備試験として次の如き方法をとつた。

(A) 実験方法 0.1, 0.5, 1.0%各溶液をつくり、これに夫々包装紙を1時間室温下にひたし、後濡れた儘の

状態で麦芽汁寒天培地の表面を覆ひ、室温及び恒温器内に夫々保存して黴の発生状況を観察した。

(B) 実験成績 次表の通り

第3表

濃 度	室 温				恒 温 器 (25°C)	
	24時間	48時間	96時間	120時間	24時間	48時間
0%	(-)	(-)	(+)	(++)	(±)	(++)
0.1	(-)	(-)	(+)	(++)	(±)	(++)
0.5	(-)	(-)	(+)	(++)	(±)	(++)
1.0	(-)	(-)	(±)	(+)	(±)	(+)

上表に示す如く、効力はむしろサリチル酸に劣るが、其の効果を更に高める為に濃度を増加することは塩素臭を増加させることになり、実際に使用することは不可能である。次に実際にバターを本溶液で処理した包装紙で包装し、試験することは中止した。併しながら WEBER 氏⁷⁾に依ればクロラミン T は其の効力が遅効性であるとされて居るので、其の効力に就いては或程度長期間に亘る実験的観察が行はねば早急に結論は下し得ない様に思はれる。然し工場に於て包装紙の殺菌に使用して居る結果から見れば、其の防黴作用は完全と言ひ得ない様に思はれる。

III Vitamin K 群の効力に就て 極く最近に到り、Vitamin K 群が相当の防黴力を有することを富安氏等⁸⁾及び、田中、川北氏等^{9, 10, 11)}が報告し、我国に於ても遂に合成防黴剤としてシヤム及びケチャップ等の食品に添加することは食品衛生法に依り許可された。富安氏等⁸⁾及び田中氏等⁹⁾に依れば本品は *Aspergillus* 属及び *Penicillium* 属の糸状菌に対して、強い効力を有するのみならず真性酵母菌やグラム陽性菌にも相当の殺菌力及び発育抑制力があると言はれ、又田中、川北氏等^{10, 11)}に依れば K 群化合物中特に K₃ が最大の効力を有するとされ、事実当所に於ても K₃ の牛乳に対する殺菌防腐力に就ては試験の結果相当の効果があることを確認している。本文にはこのバターに対する場合の効果並びにバター保存中の黴の発生に対する阻止効果に就て観察するために製造時、バターに加へたものに就て保存試験を行った。

実験 No. 1

A 実験方法 バターに対し、K₃ 30ppm を 0.2% アルコール溶液として混合捏練し、殺菌シヤーレに充填して 25°C の恒温器に保存し、黴の発生状況を観察した。

実験成績

第9表 微生物試験の結果

結果は次表の通りで、相当効力あることを認めた。

検体	0				50日				90日			
	B. C	E. C	Mold	Yeast	B. C	E. C	Mold	Yeast	B. C	E. C	Mold	Yeast
A	52万	(+)	1.000	26万	4200万	(+)	4万	580万	4600万	(+)	370万	820万
B	21万	(+)	0	12万	1300万	(+)	2万	95万	2900万	(-)	100万	190万
C	15万	(+)	0	11万	160万	(+)	1万	30万	690万	(-)	36万	48万

第4表

VK ₃ 濃度	30日後	60日後
0 ppm	Mold 多数	表面のみならず深部に迄 Mold を認む
30	(-)	(+)~(±)

実験 No. 2

A 実験方法 バター製造過程中即ちクリーム殺菌前及び練圧時に夫々本品の一定濃度のアルコール溶液を加へ製品を氷室及び恒温器中に保存し時日の経過に伴い、標準法¹⁵⁾に依る微生物試験及び外観の観察を行った。

第5表

検 体	添 加 濃 度	添 加 方 法
A	0	無 添 加
B	30ppm	練 圧 時
C	45ppm	ク リ ャ ム 殺 菌 時

B 実験成績 (1) 氷室保存の場合(温度 5°C ~ -2°C)

結果は次の表の如くである(但し、B. C. は細菌数、E. C. は大腸菌群を表す)。

第6表

検 体	B. C.				E. C.			
	0	30日	60日	90日	0	30日	60日	90日
A	52万	280万	400万	440万	(+)	(+)	(+)	(+)
B	21万	530万	320万	360万	(+)	(+)	(+)	(+)
C	1.5万	27万	55万	59万	(+)	(+)	(+)	(+)

	Mold.				Yeast.			
	1.000	2.000	10.000	100.000	26万	69万	110万	190万
A	0	0	0	10.000	12万	100万	24万	60万
B	0	0	0	0	11万	11万	14万	30万
C	0	0	0	0	11万	11万	14万	30万

第7表

A	30日	60日	90日	左表は黴の発生状況
	(-)	(-)	(+)	
B	(-)	(-)	(+)	
C	(-)	(-)	(-)	

上表に依り、明なる如く、検体 C は殊に効力大きく、一方 B は比較的効力少く、且製品に対し刺戟味を附与するので使用方法としてはクリーム殺菌時に加えるのが適当と思はれる。

(2) 恒温器に保存の場合(温度 25°C)

第8表 黴の発生状況

検体	10日後	25日	30日	50日	60日	90日
A	(-)	(+)	(++)	(+++)	∞	∞
B	(-)	(+)	(++)	(+++)	∞	∞
C	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	(++)~(+++)

(1)の場合と同様検体Cはこの場合も良好な結果を示し検体Bもやはり大なる効力を示しているが検体Cに比べてみると、比較にならず風味等に及ぼす欠点は致命的である。以上の如く(1)と(2)の結果からして本剤のバターに対する殺菌力、防黴力は相当強力なものであり、今後使用するには大いに希望がもてる。唯し使用の条件に関しては更に深く検討する余地が残っている。尙包装紙を本剤の溶液に依て処理することは K_3 が水に不溶のため、アルコール溶液で使用する点からして、そのアルコールの刺戟臭がバターに残る点を考慮し、いささか不適合ではないかと考える。併し本剤のアルコール溶液に浸し乾燥後使用に供すれば案外良いのではないかと考えられるがこれ等に就ては今後の検討に待たねばならない。又、田中、川北両氏等^{10, 11)}は水に可溶性K即ちKの亜硫酸ソーダ塩に就て報告しているが、 K_3 に比べ其の効力は劣っている様である。併し之等を使用することも当然考えられ何れにしてもVitamin K群化合物に依るバター防黴の効力は相当大きいものと考えて差支あるまい。

IV D. H. A. の効力に就て Vitamin K 群に続いて、同じく強力防腐防黴剤として D. H. A (Dehydroacetic acid) 又は其の塩類が研究され、我国に於ても相磯氏等¹²⁾に依て、報告されている。其処で当所に於てもこれの乳及び乳製品に対する効力に就て種々検討し水に可溶性Na塩の牛乳に対する殺菌保存力は相当なるも、 K_3 より稍劣るとの結論を得ている。而し本品は相磯氏等¹²⁾の報告にもある如く殺菌力より、むしろ防黴力の点で優っているのをこれをバターに使用し其の防黴効力に就て次の如き実験を行つた。

実験No. 1

A 実験方法 バター中の細菌数(B. C.)測定に当りD. H. A. 0.1%, 0.2%を夫々加え室温にて、作用せ

第13表

添加濃度	0				30日後				60日後				90日後			
	B. C.	E. C.	M.	Y.	B. C.	E. C.	M.	Y.	B. C.	E. C.	M.	Y.	B. C.	E. C.	M.	Y.
0%	4万	(+)	20	450	4.1万	(+)	40	1,800	6万	(+)	100	2,300	9万	(+)	2,000	12,000
0.02%	1.3万	(+)	0	140	<6,000	(-)	0	100	6,000	(-)	0	400	8,400	(-)	0	6,000

(b) 黴の発生状況

60日迄には何れも黴の発生を認めなかつた。

第14表

添加濃度	0				30日後				60日後			
	B. C.	E. C.	M.	Y.	B. C.	E. C.	M.	Y.	B. C.	E. C.	M.	Y.
0%	4万	(+)	20	450	L. A.	(+)	200	7万	22万	(+)	2,000	38万
0.02	1.3万	(+)	0	140	1.2万	(-)	0	7,000	5,900	(-)	0	1.4万

第15表

添加濃度	10日	20日	30日	50日	60日
0%	(-)	(±)	(+++)	∞	∞
0.02	(-)	(-)	(-)	(-)	(±)

(b) 黴の発生状況

唯この場合特異的に感じられることは、効力の発生が

しめ、30分後標準法¹⁵⁾に依り微生物試験を行つた。

B 実験成績

第10表

添加濃度	B. C.	E. C.	Mold.	Yeast.
0%	56,000	(+)	200	1,000
0.1%	35,000	(+)	100	800
殺菌率	37.8%		50.0%	20.0%

第11表

添加濃度	B. C.	E. C.	Mold.	Yeast.
0%	15,000	(+)	100	500
0.2%	4,000	(-)	0	400
殺菌率	73.4%		100%	20%

0.2%作用せしめた場合に E. C. 群が(-)となつている点は殊に注目されてよい。本剤は種々の研究報告にもある如く、グラム陽性菌及び真性酵母菌に対しては効力があるが、グラム陰性菌にはあまり効力がないと言われている。この点はVitamin K群化合物と類似しているが上の結果はかかる点からして疑問に思はれたので追試を行つたところ、次表に示されている如くやはりE. C. 群は(-)となつた。

第12表

添加濃度	B. C.	E. C.	Mold.	Yeast.
0%	42,000	(+)	300	∞
0.2	15,000	(-)	0	∞
殺菌率	64.3%		100%	-

実験No. 2

A 実験方法 相磯氏¹²⁾報告に基き本品有効濃度即ち製品に対し0.02%の含量となる如く練圧時中に加え製品を(D. H. A.-S) 1.0%液にて処理した包装紙にて包み氷室内及び室温中に保存し、大体3ヶ月目までの状況を観察すると共に標準法¹⁵⁾に依り微生物試験を行つた。

B 実験成績 (1) 氷室(温度2~-0.2°C) (a)

(2) 恒温器(温度25°C)保存の場合 (a)

氷室保存及び恒温器保存の双方の結果から0.02%の添加に依り、相当の効力があるを認めた。

Vitamin K 等とは、いささか異り、上表に示す如く、

かなり遅効的の傾向があるということであり、尙黴の発生状況より推察すれば其の防黴力はVitamin K₃と大体類似して居る様である。又殺菌力に於て遅効性らしいことは保存中氷室内の場合には1ヶ月後に細菌数も酵母数も寧減少して居る点又恒温器保存の場合にも、細菌数は大体氷室保存の場合と同傾向を示し、減少している点、等に依て推定し得ると思う。唯恒温器保存の場合に酵母数が細菌数とは逆に著しい増加を示しているがこれは保存温度が25°Cで酵母の発育に最適なるため、其の発育がD. H. A. の抑制力を遙に凌駕するためであろう。兎も角この場合に於ても本剤は黴に対して大なる効力があることを認めた。唯0.02%添加した場合製品に或種の刺戟味を附与し、これが時日の経過につれ、強まる様であり尙又、酸化が促進されるらしいことは酸化臭の強まることから推定できる。

併しこの問題は更に検討する必要があると思はれる。例えば添加濃度を或程度減し、それで風味上に及ぼす欠点除去でき且黴に対する阻止力が減少しなければ本品使用に関する障害は皆無になると思われる。尙又本品を直接に添加することなく、この一定濃度溶液で処理した包装紙を使用すれば相当効力のあることは当然考えられるがこれの実験は今後の課題として残っている。

V バター表面に紫外線殺菌灯を照射した場合の効果
使用した殺菌灯の規格¹³⁾ 米国G. E.社製. G. 30 T. 8型 30W

A 実験方法 バターを表面から厚さ1cmの薄片に切り取り、これに対し40cmの距離から15分間の照射を行った。

B 実験結果 次表に示す如くである。

第16表

	B. C.	Mold.	Yeast.	E. C.
照射前	65.000	20	570	(+)
照射後	29.000	0	310	(-)
殺菌率	55%	100%	45%	1

更に黴に対する効力を確認するためバターの表面を薄切りにし食塩水(0.85%)にて充分洗い、洗滌液に就て黴の培養を行った結果無照射のものからは無数のコロニーが発生したのに照射したものからは全然其の発生を認めなかつた。これ等の実験に依て、黴に対して特に効力があることを確認した。但し照射中オゾン臭が生じ、これがバター中に移行し、更にバター自体が酸化せられ、風味が害せられるが、これに就ては各種の条件を更に検討する必要がある。尙紫外線殺菌灯照射に依る効果は純然たる黴の胞子の殺滅であり、発育の抑制でないことは戸田氏等¹⁴⁾に依つて言はれている。

この照射に依て生ずるオゾン臭の問題及び酸化臭の点

丈け解決するならばバター表面に短時間照射した後適当な防黴剤で処理した包装紙で包装し保存する様にすれば相当有効と思はれる。

結 論

1 本報告ではバターに対する防黴剤として、サリチル酸 クロラミン, Vitamin K, D. H. A. (Dehydroacetic acid)の防黴力並びに紫外線殺菌灯照射の防黴力等に関する実験を行った。

2 本実験に於てVitamin K及びD. H. A. は特に強い効力を有することを確認した。これらを直接バターに混入する場合には防黴上は望ましい成績を示すが風味に或程度欠陥が表れるので今後添加濃度、添加方法等を更に検討すると共に、包装紙の上記両者の一定濃度溶液に依る処理に就て検討すればこれに依り相当の防黴効果をあげられるものと思はれる。

3 更に本実験で紫外線殺菌灯の照射も大なる効果があることを認めた。この効果は黴の胞子の殺滅に依るものであつて、バター表面及び包装紙に照射すれば、バター表面に発生する黴は確実に阻止できる様に思はれる。但し、これに伴う諸種の障害は防黴剤の場合と同様別途に考慮しなければならない。(1953, 3, 26受付)

文 献

- (1) HAMMER (1948): Dairy bacteriology 480.
- (2) MACY, H. & OLSON, J. (1939): J. Dairy Sci. 22, 527~534.
- (3) INGLE, J. (1940): J. Dairy Sci. 23, 509.
- (4) MACY, H. & OLSON, J. (1945): J. Dairy Sci. 28, 701.
- (5) HARSHBARGER (1942): J. Dairy Sci. 25, 169.
- (6) HAMMER (1939): Food Research. 4, 539.
- (7) WEBER (1950): Pub. Health Report 65, 503~512.
- (8) 富安, 豊水, 野外, 塚本 (1951): 醸酵工学 29, 187.
- (9) 田中, 川北 (1952): " 30, 211.
- (10) " , " (1951): " 29, 347.
- (11) " , " (1951): " 29, 398.
- (12) 相磯 (1951): 公衆衛生学雑誌 10, No. 6.
- (13) BUTLOPH, L. J. & Hayness, H. (1951): Ultraviolet Product Sanitation.
- (14) 戸田 (1950): 戸田新細菌学 74.
- (15) 厚生省編 (1950): 食品衛生検査指針 III. 147.

Résumé

Testing the inhibiting effect of Salicylic Acid, Chloramin T, Vitamin K, Dehydroacetic Acid and the germicidal lamp against the butter mold, we found that Vitamin K and Dehydroacetic Acid were surly effective to prevent the mold in butter. But they tended to spoil the flavor of it, so that it was necessary to control their contents in butter.

The germicidal lamp was also effective and it seems to have killed the spore of the mold in butter.