ピロ炭酸ジエチルの 2, 3 の食品 に対する防腐効果について

芝 崎 勲*・松本 公作*・堀江 英子*

Preservation of Some Foods with Diethylpyrocarbonate

ISAO SHIBASAKI, KOSAKU MATSUMOTO and HIDEKO HORIE

Preservating effect of diethylpyrocarbonate (DEPC) by the surface treatment was investigated. Slime-forming spoilage of wiener sausage was prevented by the dipping treatment with DEPC aqueous solution for two or three times longer than untreated samples at the storage temperature of 10°C or below.

The optimum conditions of dipping treatment were as follows:

Concentration of DEPC	1000 ppm
pH	5.0 or below
temperature	30°C or higher
dipping time	5 minutes or below, depending on the dipping temperature

Surface spoilages of wiener sausage, bread and soy bean paste were prevented by DEPC-spray treatment using Freon or LP gas as a diluent gas. (Received May 29, 1969)

ピロ炭酸ジエチル (DEPC と略称する) は果汁, ブドウ酒の冷殺菌剤として実用されているが¹⁾, それ以外には SCHMIDT-LORENZ のチキンの浸漬処理²⁾, MOLIN などのイチゴの鮮度保持のための浸漬処理³⁾, ビールの殺菌⁴⁾, さらに高水分含有量の乾燥果実の防かび⁵⁾, 清酒醸造への原らの利用研究^{6)~8)} などについての発表がある。

本研究では DEPC の殺菌作用特性と最近の食品防腐の分野における問題点とを考慮して, ウィンナーソーセージのネット防止などの表面殺菌剤としての効果について検討し, かなり有望な防腐効果をうることができたのでその結果を述べる。

実 験 方 法

供試菌細胞あるいは孢子浮游液の調製法は前報⁹⁾ に準じた。ウィンナーソーセージの防腐試験は次のようにした。すなわち試験開始直前に, 新たに DEPC 水溶液を調製して, 市販のソーセージを試料として所定条件のもとで浸漬処理したのち, 十分水切りをしてから無菌シャーレに入れ, 低温の恒温室に保存した。腐敗状態は主と

して外観検査によって粘質物の試料表面上での発生を観察した。DEPC 試料中の生菌数は表面菌数と表面, 内部を含めた全菌数とにわけて常法により測定した。DEPC 浸漬処理温度の影響をみる場合は, DEPC の加えない水溶液または緩衝液中に試料をつけて十分試料表面温度を平衡せしめてのち (2~3 分), DEPC の濃厚原液を加えてただちに攪拌し, 一定時間保持することとした。

DEPC の噴射剤は 10 秒で 5.0~7.0 g のガス噴射量を示すスプレーを用いたが, 噴射ガス中の DEPC 濃度は 0.5, 1.0, 5%, 稀釈ガスとしてはフレオン, LP ガスの 2 種類を用いた。

実 験 結 果

1. ウィンナーソーセージ処理条件の検討

DEPC によりウィンナーソーセージの表面粘質物 (ネット) 生成を防止のための方法としては, DEPC 溶液に浸漬する方法と稀釈 DEPC 溶液を噴霧する 2 つの方法があり, 予備実験において, いずれの方法によっても防腐効果のあることを確かめた。しかし DEPC 噴射法は実

* 大阪大学工学部 (大阪府吹田市大字山田上)

Faculty of Engineering, Osaka University. Suita, Osaka.

際的大量処理のために有効な1方式と考えられるが、実験的研究の段階では、試料表面上でのDEPCの量的な規制、その他の適用条件の再現に困難性があるので、この研究では主としてDEPC溶液浸漬法について諸条件を検討することにした。

(1) DEPC濃度

SCHMIDT-LONENZのチキン浸漬実験⁹⁾を参考にして、DEPC 250, 500, 1000 ppmの3段階の濃度にて、15, 30, 60分間浸漬するという条件で処理し、9.5°Cで貯蔵試験を行なった。その結果、無処理対照はすでに3日後にネットの発生を認めたが、DEPC処理試料では5~10日間はその発生はみなかった。第1表はDEPC 1000 ppm溶液で、5分、15分間浸漬処理した場合の貯蔵試験経過の1例であって、試料表面の生菌数測定結果(第1図)からも有効性が明らかである。このような予備試験結果をもとにしてDEPC浸漬条件を検討することにした。

(2) 浸漬時間

DEPC溶液へ試料を浸漬する時間が長いほど、表面殺菌のためには有利であるが、長時間の浸漬は実用上不利であり、かつまたDEPCの浸透量が多くなり試料への悪影響も考慮しなければならない。そこでDEPC濃度、浸漬温度を一定にして浸漬時間の影響をみたのが第2表であって、浸漬温度20°C、DEPC濃度1000 ppmでは、

第1表 ウィンナーソーセージ表面変敗に対するDEPC浸漬効果

貯蔵日数 処理条件	2	3	4	6	8	10	12	14	15	16	18	20
無処理	-*	-	+	++	+++							
1000 ppm, 5分	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
1000 ppm, 15分	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

浸漬、貯蔵温度……9.5°C

注：* 表面ネット発生状態を示す（-：発生せず、±、+、++……；発生程度を示す）

第1図 第1表の試料の表面生菌数変化

5分間以上浸漬することによりかなりの貯蔵性延長が認められる。

(3) 浸漬温度

前報⁹⁾で示したようにDEPCの殺菌作用に関しては高温短時間処理が有利と予想されるので、浸漬温度を20~50°Cの範囲にかえて処理した。第3表に示した結果より、30°C、5分；41°C、2分；50°C、1分間の処理で十分22°C、10分処理にまさる防腐成績が得られた。

(4) 浸漬溶液のpH

pHが低いほど、DEPCの殺菌作用力が増強されるので、浸漬溶液のpHを3.0~6.0の範囲に調整して、30°C、5分浸漬処理を行なった結果、第3表に示したようにpH 5.0以下の酸性溶液を用いるほうが有利である

第2表 貯蔵性に及ぼすDEPC浸漬時間の影響

処理条件	貯 蔵 日 数											
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
無処理	-	±	+	++	++	++	++					
浸漬後直ちに 引き上げた試料	-	±	±	+	++	++	++	++				
1分間浸漬	-	-	±	±	+	+	++	++	++	++		
2分間浸漬	-	-	-	-	±	±	±	±	+	+		
3 〃	-	-	-	-	-	-	-	±	±	+		
5 〃	-	-	-	-	-	-	-	-	±	+		
10 〃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±		
15 〃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±		
20 〃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		

処理条件：DEPC、925 ppm、pH 6.0、20°C

貯蔵温度 2~4°C

第3表 DEPC浸漬温度および溶液pHの影響

処理条件	貯 蔵 日 数											
	6	7	8	9	10	12	13	14	15	17	20	
無処理	-	±	±	+	++	++	++	++	++	++	++	+++
22°C、10分浸漬*	-	-	-	-	±	+	+	++	++	++	++	+++
30°C、5分浸漬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41°C、2分 〃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
50°C、1分 〃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±
30°C、5分浸漬												
pH 3.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±
pH 4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	±
pH 5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH 6.0	-	-	-	-	-	-	±	±	+	+	+	++

注：* pH 5.0

DEPC 1000 ppm、貯蔵温度 2~45°C

ことが明らかである。

2. 噴射剤による殺菌効果

すでに DEPC 噴射剤による 器物の表面殺菌に関しては、明橋、岡田、宮本¹⁰⁾が腸炎ビブリオ、大腸菌を供試して、その有効性を認めている。著者らは代表的な食品変敗微生物として、*Ps. aeruginosa*, *Micro. flavus*, *Can. utilis*, *Sacch. cerevisiae*, *Asp. niger*, *Asp. oryzae*, *Asp. usami* の細胞あるいは孢子浮游液を寒天培地表面全体に塗布して、DEPC-フロンまたは LP ガス噴射剤を噴霧し、適当な条件にて培養し、コロニーの発生を観察した。噴射距離により寒天上の DEPC の濃度に変化し、発育阻害部分の大きさが変わるが、DEPC の十分量のあたったところでは全くコロニーの発生が見られず、明瞭な阻害帯を生成した。噴射距離の影響について、供試した噴射剤では、寒天との間の距離が 15 cm 以内であれば、9 cm 径のシャーレ全面は十分発育阻害の起こることを確めた。また寒天上の DEPC の濃度も、*Can. utilis* を試験菌とするとき ($10^3 \sim 10^4$ /ペトリ皿接種)、大体表面 1 cm² 当たり 20 γ 以上であれば (噴射量よりの計算値) 十分阻止円が生成した。

実際の食品の表面における DEPC 噴射剤の有効性については、現在のところ DEPC の濃度の規制は必ずしも十分とはいえないが、市販の食パン片に *Asp. oryzae*, *Asp. niger* の孢子を噴霧したものについて DEPC 処理を行なった場合、30°C、10 日後でもこれらのかびの発育は認めることはできなかった。またウイナーソーセージを噴射処理した場合にも、浸漬処理と同様に低温におけるネット発生防止に有効であった。さらに赤味噌 (食塩分 12%) をシャーレに詰めて表面に発生する酵母のコロニー生成の防止効果をみるため噴射実験を行なった。無処理対照は 30°C で 1 週間以内にシャーレ全面を白くおこす程度の発育をみたが、DEPC 噴射処理した試料は 30°C、1 カ月以上放置してもなら酵母のコロニーの発生は認めなかった。

以上の結果では、必ずしも DEPC の濃度の規制は正確に行なってはいないが、酵母に対してはもちろん、大腸菌、その他病原菌に対しても、さらにはまた一般腐敗細菌、かびに対しても十分量が噴射された個所に存在する細胞はすべて殺菌可能であって、このような DEPC 噴射処理も食品などの表面殺菌の有力な手段のひとつであることが確認できた。

考 察

DEPC は前報⁹⁾、その他の研究によって明らかである

が、肉エキス、ペプトンその他食品成分の共存のもとでは、これらの成分との反応あるいは加水分解によって殺菌作用の著しい低下のあることが認められている。DEPC は酵母をはじめ、無芽胞細菌、かびに対して殺菌作用力は強いが、以上の点より蛋白食品などの殺菌剤としての利用は必ずしも有利とはいえない。しかしこのようなおそれの少ない、たとえば食品表面の汚染菌を殺菌するような場合では食品成分の影響は少なく、かなりの効果が期待できる。この研究で取り上げたウイナーソーセージはコールドチェーンに流通する食品であるが、5°C 前後の低温度においてもネット菌 (酵母, *Pseudomonas*, *micrococci* など) の増殖が起こる。これを防止する方法としてはフィルムの改質、過酸化水素のような殺菌剤溶液での浸漬処理、防腐剤の添加 (フリルフラマイド、ソルビン酸)、pH の低下 (グルコノデルタラクトン、アラバノガンマラクトン)¹¹⁾、紫外線照射¹²⁾、ガンマ線照射¹³⁾などが試みられている。いっぽうウイナーソーセージなどのネットのマイクロフローラの大部分が低温性細菌といわれ、さらに酵母も高い比率で見出されている¹⁴⁾¹⁵⁾。これらの微生物に対して DEPC は十分な殺菌力を持っているし、噴射や浸漬処理であれば単なる表面処理であるので、DEPC の反応性による食品品質への悪影響は少ないものと予想できる。パンのかびや味噌の表面酵母も DEPC にて殺菌できることが噴射剤によって確認することができた。DEPC によるウイナーソーセージの浸漬処理のための最適条件は、許容される範囲の高温度で、1000 ppm 程度の濃度の低 pH 溶液中で短時間処理することである。このような処理条件では、10°C 以下の貯蔵条件で無処理のものに比べて少なくとも 2 倍以上貯蔵期間を延長することが可能であって、上述の色々なネット防止方法と同等あるいはそれにまさる方式といえるようである。第 4 表には 1% H₂O₂ 水溶液浸漬処理との比較試験結果を示してあるが、この条件下ではほぼ貯蔵性は

第 4 表 種々の浸漬処理による防腐効果

処 理 条 件	貯 蔵 日 数											
	6	7	8	9	10	12	14	16	18	21	23	
無 処 理	—	—	±	±	+	++	++	++				
50°C, 5 分, pH 4.0	—	—	—	—	—	±	±	+	++	++	++	
50°C, 2 分, DEPC 1000 ppm	—	—	—	—	—	—	—	—	—*	—	±	
H ₂ O ₂ 1%, 30°C, 5 分	—	—	—	—	—	—	—	—	—**	—	—	
H ₂ O ₂ 1%, 50°C, 1 分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

注: 18 日後の全生菌数, * 6.8×10^5 /g, ** 2.3×10^3 /g
貯蔵温度 2~4°C, 初生菌数 3.48×10^4 /g

同一と見なしてよい。

今後検討を要する問題としては、DEPC 浸漬条件と食品品質との関連性、他の多くのネット防止方法との有効性比較、乾燥状態での適用時における殺菌効果と DEPC の分解状態などを挙げるができる。

要 約

DEPC の表面殺菌剤としての有効性を 2, 3 の食品について検討した。

(1) 浸漬処理によってウインナーソーセージ表面に発生するネットの防止試験を行ない、10°C 以下の低温に貯蔵するとき、少なくとも無処理対照の 2~3 倍は貯蔵期間が延長できることを認めた。

(2) ウインナーソーセージ浸漬条件としては、DEPC 1000 ppm 程度の濃度で、浸漬溶液の pH を 5.0 以下にし、50°C 以上で 5 分以内の浸漬時間で処理するのが最適である。

(3) DEPC のフレオンまたは LP ガスで希釈した噴射剤を用いて、ウインナーソーセージ、パン、味噌の表面に存在する変敗微生物を殺菌することができることを認めた。

本研究の 1 部は昭和 43 年度日本醗酵工学会大会において発表した。

文 献

- 1) 芝崎 勲：食品殺菌工学，(光琳書院)，p. 169 (1967)。
- 2) SCHMIDT-LONENZ, W.: *Z. Lebensm. Untersuch. u. Forsh.*, **117**, 231 (1962)。
- 3) MOLIN, N., SÄTMARK, L. and THORELL, M.: *Food Technol.*, **17**, (6), 119 (1963)。
- 4) BOLIN, H.R. and BOYLE, F.P.: *J. Sci. Food Agri.*, **18**, (7), 289 (1967)。
- 5) 原 昌道・大塚謙一・高木梅三：醗工，**44**, (8), 490 (1966)。
- 6) 原 昌道・大塚謙一：醗工，**44**, (11), 819 824 (1966)。
- 7) 原 昌道・大塚謙一：醗工，**45**, (1), 40, 46 (1967)。
- 8) 原 昌道・大塚謙一：醗工，**45**, (2), 137 (1967)。
- 9) 芝崎 勲・松本公作・堀江英子：食品工誌，**16**, (9), 406 (1969)。
- 10) 明橋八郎・岡田 陽一・宮本 三郎：生活衛生，**11**, (6), 267 (1967)。
- 11) 森 一雄・山本泰男・沢田玄道・赤羽義章・泡淵美光：*New Food Industry*, **8**, (8), 29 (1966)。
- 12) 佐藤 匡・鈴木 普：食品工誌，**14**, (11), 510 (1967)。
- 13) 高坂和久・塚田 武・矢野幸男・檀原 宏：食品工誌，**15**, (11), 507 (1968)。
- 14) DRAKE, S.D., EVANS, J.B. and NIVEN, C.F.: *Food Research*, **23**, (2), 291 (1958)。
- 15) AYRES, J.C.: *Food Research*, **25**, (1), 1 (1960)。
(1969 年 5 月 29 日受理)