魚肉ソーセージのソルビン酸による保存効果の再検討

(昭和 50 年 9 月 16日受理)

和田 俊^{*1} 野中順三九^{*1} 小泉千秋^{*1}
小沼博隆^{*2} 鈴木 昭^{*2}

The Preservative Effects of Sorbic Acid for Fish Sausage

Shun WADA^{*1}, Junsaku NONAKA^{*1}, Chiaki KOIZUMI^{*1}
Hirotaka KONUMA and Akira SUZUKI

(^{*1}Tokyo University of Fisheries: 4-5-7 Konan, Minato-ku, Tokyo;

^{*2}National Institute of Hygienic Science: 18-1, Kamiyoga,
1-chome, Setagaya-ku, Tokyo)

Sorbic acid has been used as antiseptic for fish sausage, since the use of AF-2[2-(furyl)-3-(5-nitro-2-furyl)acrylamide], which had been one of the effective preservatives for fish sausage, was prohibited in July of 1974. Therefore, the preservative effects of sorbic acid for fish sausage was reinvestigated in connection with pH value and storage temperature of the sausage. The results obtained are as follows.

1) At storage temperature of 30°C, the shelf life of fish sausage with the pH values of lower than 5.9 was about one week. Additions of sorbic acid to the sausages at the level of 0.1 and 0.2% prolonged their shelf lives for one and two weeks respectively.

2) At storage temperature of 10°C, the sausages with about 6.2 of pH did not show any sign of spoilage for the test period of 7 weeks without regard to the addition of sorbic acid. The same results were obtained at the elevated storage temperature of 15°C.

3) From these results, it was presumed that fish sausages added at the level of 0.2% of sorbic acid could be preserved for at least two months at about 10°C, if the pH is adjusted to the suitable pH range in which sorbic acid shows effective bacteriostatic action.

(Received September 16, 1975)

魚肉ハム・ソーセージの保存性が、殺菌料 2-(2-フリル)-3-(5-ニトロ-2-フリル) アクリルアミド (AF₂) に負うところが大きであったことは周知のとおりであるが、この殺菌料は昭和49年7月以降使用が禁止された。また、この措置に伴って、魚肉ハム・ソーセージは、その殺菌加熱処理条件、水分活性および pH 値の調節の有無により常温流通製品と、低温流通製品とに区分されることになった。このため、魚肉ハム・ソーセージに添加できる防腐剤はソルビン酸のみとなり、魚肉ソーセージに対するソルビン酸の保存効果を再検討する必要が生じた。

従来行われた防腐剤としてのソルビン酸についての研究には、市販の魚肉ソーセージなどから分離した細菌や

一般の腐敗細菌^{1)~12)}、あるいは食中毒原因細菌などに対する発育・発芽阻止効果に関するものが多く、直接、魚肉ハム・ソーセージに対する保存効果を検討したものは比較的少ない。しかも、これらの研究^{13), 14)}では保存試験は 37° か、あるいは室温で行われたものが多く、製品の保存性に及ぼす保存温度の影響、特に低温保存について調べたものは少ない。

本研究では、魚肉ソーセージに対するソルビン酸の保存効果を再検討するために、常温流通を目標とした製品の 30° 貯蔵における保存性、および低温流通が規定されている製品の 10° あるいは 15° 貯蔵における保存性と細菌数の変動について検討した。

実 験

1) 供試魚肉ソーセージ: 魚肉ハム・ソーセージ協会

^{*1} 東京水産大学: 東京都港区港南 4-5-7

^{*2} 国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

を通じ林兼食品工業(株)の協力を得て作成したもので、外径 3 cm, 120 g 詰め、原料および配合は、市場に流通している製品と同じである。水分活性は特に調整しなかった。殺菌加熱条件は、88~90°, 50 分間とし、ケーシングは、塩化ビニリデン系サランを使用した。常温流通供試品の製造直後の pH はすべて 5.9 以下、すなわち、ソルビン酸 0.2% 添加の供試品では pH 5.82, ソルビン酸 0.1% 添加のものは pH 5.80 に調整したものをそれぞれ 20 本ずつ作成した。また、低温流通品としては pH 6 付近のものを 40 本ずつ作成した。試験に際しては、各試験群より 1 本ずつ抜きとり、その半分を化学検査に、残り半分を細菌数測定に用いた。

2) 貯蔵温度: 低温流通供試品は 10 および 15° に、また常温流通を目標にした供試品は 30° にそれぞれ貯蔵し、1 週間ごとに供試した。

3) pH の測定: 乳鉢中で試料に 10 倍量の蒸留水を加えてよく磨砕し、ガラス電極 pH メータで測定した。

4) 官能検査: 臭気・味・弾力などを中心に研究室員によって行われた。

5) 揮発性塩基窒素 (以下 VBN と略称する) およびトリメチルアミン (以下 TMA-N と略称する): 5% 三塩化酢酸抽出液について Conway の微量拡散法により測定した。

6) ソルビン酸の測定: 橋府¹⁶⁾のガスクロマトグラフィを参照し、島津製 GC-4BM 型を用い、次の条件で分析した; 液相: 5% diethyleneglycol succinate (DEGS) + 1% リン酸, カラム: 4 mm × 2 m ガラスカラム, カラム温度: 170°, 検出器: 水素炎イオン化検出器。

7) ゼリー強度の測定: 岡田式ゼリー強度試験器で測定した。

8) 細菌数の測定

i) 好気性菌: 食品衛生検査指針 (I) の生菌数測定法に準拠して作成した試料について、生菌数測定用標準寒天培地を用いた。培養温度はそれぞれの供試品が貯蔵されていた温度と同一とし、30° 試験群については 30° 48 時間、15° 試験群については 15° 7 日間、10° 試験群については 10° 10 日間培養により測定した。

ii) 嫌気性菌: チオグリコール酸塩 (TGC) 培地を用い、大腸菌群の MPN 測定法に準拠し、嫌気性菌の確認は次のように行った。まず、菌の発育が認められた試験管から 1 白金耳嫌気性菌用平板寒天培地である GAM 寒天培地「ニッサン」(GAM 培地) に画線塗抹して嫌気培養 [(gas pack system) (BBL)] した。菌集落の発生が認められたものを、さらに嫌気・好気培養し、嫌気培養で発育し、好気培養の結果発育を示さないものを嫌気性菌とした。なお、供試品の一定量を直接 GAM 培地平板にコンラージ棒で塗抹し、発生した集落を数え、同時に釣菌、分離し前述の方法にならって嫌気性菌であることを確認した。

結果および考察

1) 常温流通供試品の 30° における保存性

供試品の pH, VBN, TMA-N, ゼリー強度, 細菌数などの変化, 官能検査の判定結果およびソルビン酸残存量を Table 1 に示した。総合判定に当たってはたとえ官能検査において正常と認められたものでも、細菌数の増加の認められたものはその前の週で、また逆に細菌数の増加がそれほど著しくなくても、官能検査で異常が認められたものは、やはりその前の週で、それぞれ正常の限界とした。

VBN および TMA-N は、いずれの試験群の場合でも試験期間を通じてわずかながら漸増し、官能検査で異常が認められたり、また細菌数が増加して正常な限界を過ぎた時点でも、顕著な増加を示さなかった。pH もこれと同様な傾向を示した。

細菌数は、0.2% ソルビン酸添加群では、5 週間後までは顕著な増加はなかったが、官能検査で 4 週間後に異常が認められた。0.1% ソルビン酸添加群では官能検査で 3 週間までは異常は認められなかったが、この時点で菌数は 20×10^5 とかなり増加していた。以上のことから総合的に判定すると、製造直後と変わりがなく正常と判定されたのは、0.2% ソルビン酸添加群では 3 週間後まで、また 0.1% ソルビン酸添加群では 2 週間後までとなり、ソルビン酸添加量の相違による保存性の差が認められた。これに対して対照のソルビン酸無添加品は、1 週間後の官能検査の成績は正常であったが、菌数の増加がすでに著しく、保存の限界を越えていると判定された。

なお、ソルビン酸の残存量は試験期間を通じて変化なく、またゼリー強度にも、有意な変化は認められなかった。

佐藤¹⁾はソルビン酸による魚肉ソーセージの防腐試験で、0.2% のソルビン酸を添加した試料が、夏季室温で、72 時間で変化を来したと述べているが、一方、上田¹⁴⁾は同様な試験で 0.2% のソルビン酸を添加した魚肉ソーセージは 30° で 16 日間以上保存できたと報告し、その有効性を認めている。本研究の結果では、ソルビン酸の添加によってより長期間の保存が可能であった。ここで供試した常温流通を目標とした製品は、法律によって規定されている高温殺菌をした製品ではなく、また水分活性を下げた製品でもなく、単に pH 値を低下させただけの製品である。岡田¹⁵⁾が示しているように、ソルビン酸の有効性は魚肉ソーセージの pH 値を低下することにより著しく向上するので、本研究においても pH 値の低下が有効に作用したものと思われる。しかし、実用的な消費サイクルを満たすために必要といわれている 2 か月以上の保存は不可能であった。

II) 低温流通供試品の保存性

10° における保存性をみると、Table 2 に示すように各試験群とも試験期間の 7 週間までソルビン酸添加の有

Table 2. The Effect of Sorbic Acid on the Keeping Quality of Fish Sausage at 10°C

Amount of Sorbic acid added	Storage period (week)						
	Item						
0.2%	pH	5.90	5.92	5.98	5.99	6.13	6.04
	VBN	3.45	3.35	3.35	3.45	3.61	3.99
	TMA-N	0.24	0.34	0.54	0.97	0.53	0.66
	Sorbic acid	0.17	—	0.17	—	0.17	—
	Jelly strength	627	—	633	—	610	—
	Aerobic bacterial counts /g	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	2.7×10 ³
	Anaerobic bacterial counts /g	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	7.0×10 ³
	Sensory evaluation	normal	normal	normal	normal	normal	normal
0.1%	pH	6.05	6.10	6.10	6.18	6.28	6.21
	VBN	3.76	3.92	3.14	4.70	3.76	3.76
	TMA-N	0.34	0.34	0.24	0.97	0.53	0.66
	Sorbic acid	0.08	—	0.09	—	0.09	—
	Jelly strength	723	—	714	—	822	—
	Aerobic bacterial counts /g	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	1.9×10 ³
	Anaerobic bacterial counts /g	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	2.8×10 ³
	Sensory evaluation	normal	normal	normal	normal	normal	normal
0 %	pH	6.25	6.22	6.40	6.57	6.30	6.10
	VBN	3.35	3.76	5.33	4.39	4.55	5.09
	TMA-N	0.24	0.97	0.97	1.06	1.06	1.16
	Sorbic acid	0	—	0	—	0	—
	Jelly strength	—	—	868	—	901	—
	Aerobic bacterial counts /g	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	6.0×10 ³
	Anaerobic bacterial counts /g	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	less than 10 ³	—
	Sensory evaluation	normal	normal	normal	normal	normal	normal

Table 3. The Effect of Sorbic Acid on the Keeping Quality of Fish Sausage Stored at 15°C

[illegible]

無に関係なく、細菌数の増加、および官能検査における異常は認められなかった。また、VBN, TMA-N および pH などとも試験期間中著しい増加は示さなかった。したがって、10°貯蔵では相当長期間の保存が可能と考えられる。

低温流通品は、法的には10°以下に保存するよう規定されているが、流通過程では多少温度が上昇することもあり得ることを想定して15°で保存性を試験した。結果は Table 3 に示すように、10°保存の場合と同様に7週間以上の保存が可能である。

従来、魚肉ソーセージの pH 値は 6.3 付近であったが、最近では保存性との関係で普通の製品でも pH 値を低下させるように工夫されている。低温流通品は、法的には加熱殺菌条件、水分活性あるいは pH 値などの面で、何らの規制もされていないが、ここで供試した製品の pH 値はかなり低かった。これらの製品が、10°および15°貯蔵で7週間以上変化なく保存できたのは、貯蔵温度が低かったことばかりでなく、pH 値が低かったことにも一因があると考えられる。特に、ソルビン酸を添加した試料はさらに長期間の貯蔵に耐えるものと思われる。

以上のように、ソルビン酸が魚肉ソーセージの保存性のある程度高めることは、30°における貯蔵試験の結果から明らかであり、さらに、ソルビン酸が効果的に作用するような pH 域に pH 値を調整した製品を低温貯蔵すれば、より長期間の保存が可能であると思われる。

要 約

魚肉ソーセージの保存性に対するソルビン酸の効果を調べる目的で常温流通を目標とした製品を30°に、また低温流通が規定されている製品を10°および15°に貯蔵し、pH 値、VBN, TMA-N, ソルビン酸残存量、ゼリー強度、細菌数などの測定および官能検査によって品質を検討し、次のような結果を得た。

1) 常温流通を目標とした供試品の30°における保存性はソルビン酸無添加の対照が1週間以内であったのに対し、0.1% ソルビン酸および0.2% ソルビン酸添加試

料はそれぞれ2週間および3週間程度であった。

2) 低温流通が規定されている供試品の10°および15°における保存性は、いずれもソルビン酸添加の有無に関係なく、7週間以上であった。したがって、ソルビン酸が有効に作用する pH 域に魚肉ソーセージの pH 値を調整すれば、ソルビン酸の法定許可量以内の使用で、魚肉ソーセージを2か月程度保存することは可能であろうと推定した。

終わりに、試料の作成に御協力いただいた林兼食品工業(株)に感謝する。

文 献

- 1) 佐藤正彦：千葉大腐敗研報. 7, 14 (1954).
- 2) 内山 均, 天野慶之：日水誌. 25, 531 (1959).
- 3) 興津知明, 河端俊治, 小嶋秩夫：同上, 30, 63 (1964).
- 4) 小嶋秩夫, 河端俊治, 興津知明：同上, 31, 934 (1965).
- 5) 芝崎 勲, 照井堯造：醸工. 41, 31 (1963).
- 6) 内山 均, 田熊 仁, 岡田 稔：日水誌. 32, 436 (1966).
- 7) 谷口忠敬, 徳安 泰子：長崎大学水産学部研究報告. 第24号, 89 (1967).
- 8) 高畑京二, 田之上昇, 三宅敬義, 相磯和嘉, 清水潮, 中野 栄二：魚肉ソーセージ, No. 146, 30 (1967).
- 9) Takahata, K., Tanoue, N., Miyake, T., Aiso, K., Shimidu, U., Nakano, E.: 千葉大腐敗研報. 21, 53 (1968).
- 10) 芝崎 勲, 堀江英子：食品工業. 15, 422 (1968).
- 11) 小沼博隆, 鈴木 昭：食衛誌. 15, 232 (1974).
- 12) 小沼博隆, 鈴木 昭：同上, 15, 243 (1974).
- 13) 北野敬雄：ニューフードインダストリー. 5, 57 (1963).
- 14) 上田 修：魚肉ソーセージ, 90, 34 (1963).
- 15) 岡田 稔, 武居久弥：日水誌. 31, 628 (1965).
- 16) 樋府直大, 早川順子, 高橋弘明, 石田康雄, 築城多佳子：食衛誌. 10, 186 (1969).