

新規殺菌剤としての過酢酸製剤

小津産業(株) 大越 俊行

はじめに

現在わが国では、食品添加物の塩素系殺菌剤が、主な食品の殺菌剤として使われている。食品が広域流通する中で、食中毒を予防する殺菌剤の役割はますます重要になっている。諸外国では、塩素系に代わり過酢酸製剤 (Peracetic acid formulation) を使用するケースが増加している。実際に、輸入食品の出荷時に殺菌剤として使用されている場合もある。

過酢酸製剤は諸外国において多くの使用実績があり、国際的に主流になる可能性がある殺菌剤である。これをふまえ、日本国内においても過酢酸製剤の食品添加物認可に向けた動きが進んでおり、2013年4月より日本国内において過酢酸の使用承認手続きが始まった。

1. 過酢酸製剤が今注目される理由

(1) 基本特性

過酢酸製剤は、過酢酸、過酸化水素、酢酸、オクタン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1・1ジホスホン酸 (以下、HEDPと省略) を含有する混合物である。場合により、反応物である過オクタン酸を含む。(※オクタン酸、過オクタン酸は任意)

過酢酸は、次式の平衡反応により生成される。



過酢酸は、酸素ラジカルを放出して酢酸に変化する。この酸素ラジカルは酸化力が強く、これが殺菌効果を示し、各種菌に対して効果を有する。

塩素系除菌剤に対する過酢酸製剤が有する優位性の一つが、有機物接触による失活が少ないことである。図1にその比較を示す。この試験によると、塩素系除菌剤は有機物投入直後に失活現象が開始され、これに対して過酢酸製剤には失活現象が少ない事が見て取れる。殺菌対象物が有機物であることを考えれば、この塩素系除菌剤の失活は問題になる可能性があり、使用除菌剤の失活を加味した濃度制御を緻密に実施しなければならない。

塩素系除菌剤と過酢酸系除菌剤の比較を表1に示す。

(2) 残留性

塩素系除菌剤の場合、殺菌処理後に塩素の残留を防ぐため水洗する必要がある。カット野菜の殺菌処理では

この処理を数回行うことが常態としてあるので、洗浄水の使用量が多くなり、処理時間も長くなる。これに対して過酢酸製剤の場合には、過酢酸および過酸化水素は残留性がない事が認められている。従って殺菌処理後の水洗をなくす、また、軽微な水洗処理に切り替える事により処理時間を短縮できるという効果がある。

図2に常温でのトマト表面の残留量の測定結果を示す(米国事例)。図から明らかなように過酢酸および過酸化水素とも90分程度でほとんど蒸散して、残留しないということが分かる。蒸散消滅することを受けて、米国では梱包状態で過酢酸製剤を撒布し、そのまま出荷することも行われている。ものによって蒸散終了時間が異なるのは食材の表面積の違いに依存していると思われるが、長くとも3時間程度で蒸散が終了すると考えられている。

(3) 腐食性

食品を取り扱う場所で使用される機

表1 現場運用時の塩素系除菌剤と過酢酸製剤の比較

	塩素系除菌剤	過酢酸製剤
使用施設での臭い	あり	ほぼなし
希釈後の安定性	悪い	良い
有機物接触	弱い	強い
残留性	あり	なし
ステンレスに対する腐食	残留時に腐食	なし

図1 過酢酸 VS 塩素系除菌剤の有機物接触による失活

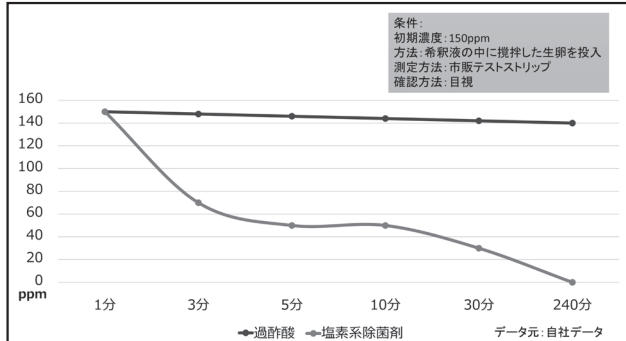


図2 トマトの表面に接触したPAAとH₂O₂の減衰グラフ (時間(分))

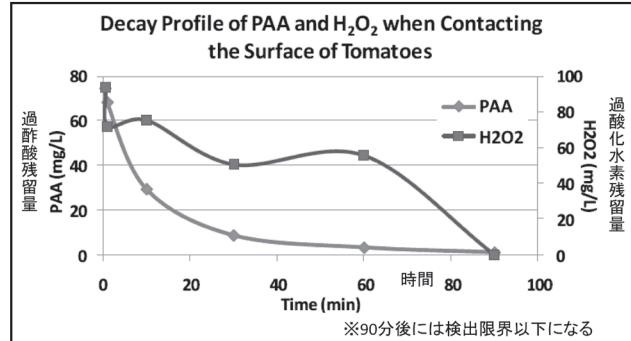


表2 食中毒菌に対するPAA (10、30、80ppm) の効力

詳細	残存数 (log ₁₀ CFU/ml)	減少数 (log ₁₀ 減少)	減少率 (%)
対照	5.04	N/A	N/A
10ppm PAA・30秒	2.70	2.34	99.534
10ppm PAA・60秒	1.78	3.26	99.945
30ppm PAA・30秒	1.76	3.28	99.948
30ppm PAA・60秒	0.85	4.19	99.994
80ppm PAA・30秒	<0.10	>5.04	>99.999
80ppm PAA・60秒	<0.10	>5.04	>99.999

(対照サンプル：5.04log₁₀CFU/ml)

表3 芽胞菌に対する過酢酸製剤の効果 (対象菌：枯草菌)

ppm濃度 (v/v%)	曝露時間	試験温度	平均生存数 (cfu/ml)	微生物初期存在数 (cfu/ml)	微生物初期存在数 (log ₁₀)	log ₁₀ 減少	%減少
391ppm	15秒	46°C	TNTC	8.1 × 10 ⁷	7.91	0	0%
	15秒	60°C	1.2 × 10 ⁴	8.1 × 10 ⁷	7.91	3.83	>99.9%
977ppm	15秒	46°C	0	8.1 × 10 ⁷	7.91	7.91	>99.999%
	15秒	60°C	0	8.1 × 10 ⁷	7.91	7.91	>99.999%

※今回は目的が短時間での効果、であった為、高濃度の過酢酸を使用している、接触時間がより長く取れる場合は、時間反比例して濃度を下げることができる。

器の多くはステンレス製である。塩素系除菌剤の懸念としてステンレスに対するダメージが考えられる。そのため機器寿命に影響を与えないような管理が必要である。これに対して、過酢酸製剤はステンレスを腐食させないという長所を持っている。しかしながら、この製剤は酸化力が強いために鉄、銅、真鍮などにおいては腐食を発生させてしまうため使用上の注意を要する。

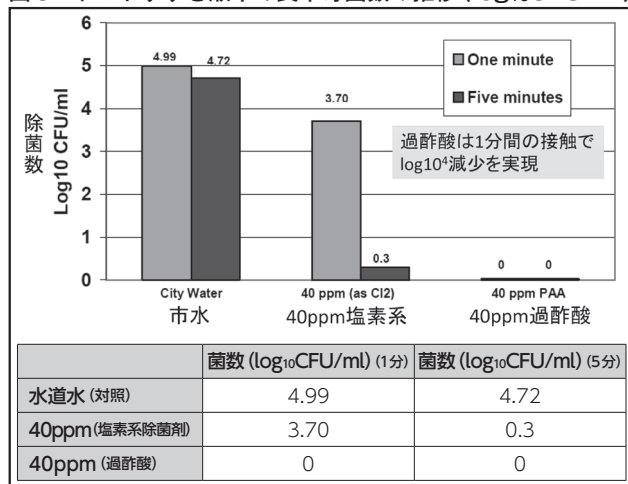
(4) 殺菌効果

表2に過酢酸製剤の食中毒菌の殺菌効果の測定結果を示す。

過酢酸濃度を変化させ、また時間を変えて測定した結果である(米国事例)。80ppmの濃度では、30秒の短時間で5桁以上の菌の減少があり、10ppm程度の低濃度でも1分間で3桁以上の減少が認められる。

図3ではトマトの洗浄水中の菌数に

図3 トマトすすぎ液中の食中毒菌数の推移 (log₁₀CFU/ml)



注目している(米国事例)。殺菌目的で使用する場合に菌がいた場合は交差汚染の原因となるが、過酢酸を用いた希釈液は対象物から溶液内に離れ落ちた菌をほぼ1分間で殺菌可能である事が見て取れる。

過酢酸製剤は低濃度+低温水でも素早い殺菌効果があるという特徴があり、低温処理が必要な場合に有効である。

(5) 芽胞菌に対する効果

芽胞菌に対する過酢酸製剤の効果について表3に示す。芽胞菌は芽胞の状態では熱に強く、通常の煮沸消毒では除去できない。

芽胞状態は繁殖環境が悪化した場合に菌がいわば冬眠状態になることである。強固な殻を形成するのでこれを除去するのは難しいとされている。

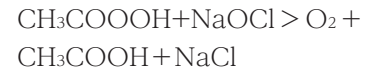
表4の結果(米国事例)は過酢酸製剤が芽胞形成菌に対しても有効で

あることを示す。短時間での効果を見るために高濃度での試験を実施したが、977ppmでは温度に拘らず15秒の接触で7桁以上の除去効果が得られる。

このように短時間で芽胞菌が形成する外郭構造をも破壊することが分かる。

(6) 塩素系除菌剤、アルコールとの接触時の反応

過酢酸製剤希釈液と塩素系除菌希釈液接触時には下記の反応が起こるとされている。



(※過酢酸希釈液は次亜塩素酸ナトリウムと混ぜると酸素と酢酸と塩になる)

また、過酢酸希釈液とアルコールの接触時は下記のように考えられる。



(※エタノールは酸化されてアセトアルデヒドになる)

上記のように過酢酸製剤希釈液は、現在現場で使用されている殺菌剤(希釈液含む)と接触した場合にガス等を発生させることはない。しかしながら併用してしまうと個々の殺菌剤の有効濃度を下げてしまうので避けた方が良い。

また塩素系除菌剤原液と過酢酸製剤原液が接触した場合は、塩素ガスが発生する恐れがあるので薬剤保管時には注意が必要である。

2. 過酢酸製剤の使用実績

(1) 海外での使用状況

米国では、ビール工場、ワイン工場、乳製品工場などの食品工場でサンテーション用としてすでに多くの使用実績がある。現在、国内の食品工場でも多く用いられているのが熱湯による殺菌だが、この方法では耐熱性のある枯草菌、食中毒を発生するセレウス菌などには

表4 米国における過酢酸製剤使用方法と実例

対象品目	使用：タイミング：対象	使用方法
野菜	収穫直後、加工工程内 丸野菜+カット野菜	スプレー 浸漬
果物	収穫直後、加工工程内 商品単体、カット果物	スプレー 浸漬
食肉	と畜後、加工工程内 枝肉、ブロック肉、正肉	スプレー 高圧スプレー
食鳥肉	と殺後、加工工程内(チラー含む) 鶏肉	スプレー 浸漬(チラー)
魚 *日本では認可検討外	収穫後、加工工程内 魚肉	浸漬
サンテーション	工場稼働前、加工ライン、作業後 まな板、ベルトコンベアー、CIP	スプレー 浸漬

*濃度、接触時間は対象によって異なりますので別途お問い合わせください。

効かない。また、施設内で熱湯を使用する事により施設全体にカビが発生するリスクが伴う。これに対して、過酢酸製剤による殺菌を作業終了時に作業場全体で実施し適度な排気を行えば、効果的な殺菌が行えると共に翌日の朝には全て蒸散、排気されているので、すぐに作業を開始できる、このような点が海外ユーザーから評価され、本殺菌剤の採用実績は年々増加している。

米国をはじめカナダ、オーストラリア、ニュージーランド、ブラジル、メキシコでは野菜、果物、食肉、食鳥肉(内臓含む)、魚、加工品への殺菌目的での使用も認められており、多くのユーザーから支持されている、その理由は、効果が早く殺菌力が強い、それでいて残留性がない点である。現場からは殺菌剤を過酢酸製剤に変える事によって、「生産効率が上がった」、「菌数が目標菌数まで下げられた」、「クレームが減った」(作業員)という評価を得ている。

(2) 日本での使用実績

現在、日本国内で過酢酸製剤を殺菌に用いている分野としては、医療機器の殺菌、クリーンルーム管理、飲料工場のCIP殺菌がある。医療機器の内視鏡、歯科検診時に口腔内で使用する機器などは、体内で使うことから種々の雑菌が付着するので、機器消毒は欠かせないプロセスである。薬品製造工場では工場内殺菌の手段として過酢酸製剤の空中噴霧を行っており、飲料メーカー等では配管内の殺菌目的に使用されている。

(3) サニテーションでの効果的な運用

日本国内でもサニテーションとしての過酢酸製剤の運用は始まっており、現

場の衛生レベル向上を考え、各社が使用方法を決定している。サニテーション用で過酢酸製剤を導入するにあたり下記の点が評価された。

- 多少汚れが残っている箇所でも効果が期待できる
- 濃度が下がっていなければ希釈液の再利用ができる
- バイオフィームが除去できる
- 使用後に水洗する必要がない
- ほぼ臭いがしないので現場環境が改善される

現在多くの企業が導入を検討しているHACCPの一環としてCP(Control Point)、CCP(Critical Control Point)を過酢酸で対応するケースも増えている。

サニテーションでの過酢酸製剤運用をイメージしたテスト事例を図4、5に示す。図4は、純水を使用しているライン内に設置されている浴槽のバイオフィーム除去テストである。開放系の設備の中で水を使用する場合には空気中の菌が水中に入り込み、見えない部分にバイオフィームを形成する事が考えられる。本テストは作業終了後に過酢酸希釈液を循環させ、バイオフィームを剥離することができた事例である。また、図5は工場内の配管、インジェクター内の清掃、除菌を目的としたテストを行った様子である。配管、インジェクター内に発生したバイオフィームは分解洗浄を行わないと除去する事が難しく、衛生管理の課題となっている。また放置しておく食品への二次汚染の原因となり、大きなリスクとなってしまう。本テストにおいて過酢酸希釈液未使用時には配管内面にバイオフィームが存在したが、過酢酸希釈液を循環使用

することで、配管内のバイオフィームがきれいに剥離されるという結果が得られた。

(4) 今後の利用分野の拡大(対象食品、利用方法)

現在、認可検討中の過酢酸製剤が食品添加物に認可された場合、野菜、果物、食肉、食鳥肉(内臓含む)の表面殺菌として使用する事が可能になる。過酢酸の上記食品への使用事例は日本にはないため、簡単であるが米国での使用方法を表4に紹介する。

過酢酸濃度、接触時間は対象物によって異なるという点がポイントとなる。米国ではこの部分が各社ノウハウとして蓄積されている部分である。今後は日本国内において対象物ごとの運用ノウハウを確立させ、過酢酸製剤のメリットを最大限得るための検証が必要となる。

3. 食品添加物認可後の過酢酸製剤の可能性

現在認可検討されている過酢酸製剤のガイドラインに関して説明する。

過酢酸製剤は原液を希釈して運用する事が一般的であるが、原液組成、運用時の濃度に関してガイドラインが出ている(図6)。

原液ガイドラインに適合した過酢酸製剤を適宜希釈し、過酢酸濃度を運用ガイドラインに合わせて使用を行うことが食品添加物としての過酢酸製剤の使用方法となる予定である。

本ガイドライン(案)は運用時の過酢酸濃度上限を決めたものであって、実際に運用を行う場合には図7のポイントを気にする必要がある。それぞれの運用現場で変更不可能な要素が決まってくる事が考えられる。その場合は他の

図4 水洗槽のバイオフィーム除去

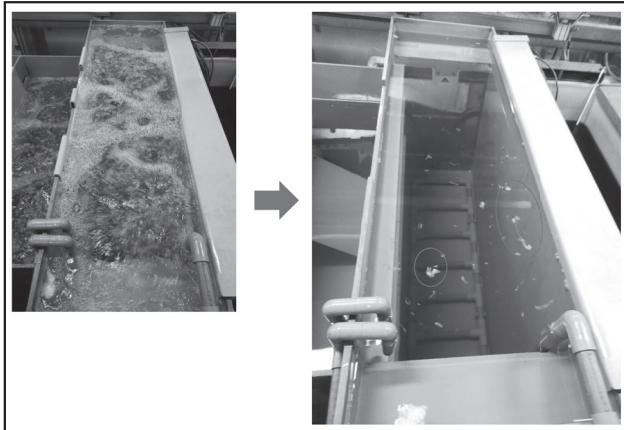


図5 配管、インジェクターのバイオフィーム除去

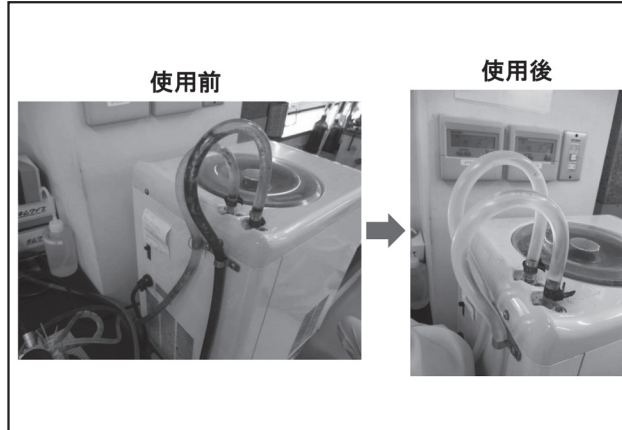


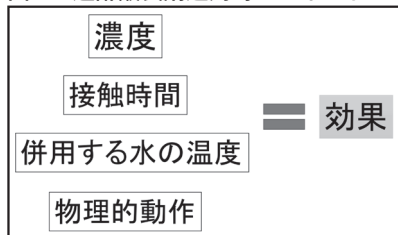
図6 過酢酸製剤ガイドライン(案)の概要

原液基準 (案)	運用基準 (案)
<ul style="list-style-type: none"> ● 過酢酸(12-15%) ● 酢酸(30-50%) ● 過酸化水素(4-12%) ● HEDP(安定剤)(1%未満) * オクタン酸に関しては任意(10%以下) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 野菜 : 80ppm * カット野菜含む ● 果物 : 80ppm ● 牛肉、豚肉 : 1,800ppm ● 食鳥肉 : 2,000ppm * 内臓含む
	* 過酢酸の濃度が運用のガイドラインとなる

要素を調整して効果を上げる事が過酢酸運用における一般的な考え方である。

「海外で過酢酸処理された商品の規制に関しては、食品の輸入・販売等の規制は行わない」となっているが、現時点(2016年1月10日)では日本国内で過酢酸処理された食品は販売する事が出来ず、研究所等での効果

図7 過酢酸製剤運用時のポイント



テストのみとなっている。処理対象物の表面菌数を確認することは当然であるが、過酢酸テスト時の追加ポイントを下記に示す。

- 処理時間をどれだけ短くできるか(生産効率検証)
 - 過酢酸処理液中に菌が残存しないか(二次汚染検証)
 - 過酢酸処理液の濃度がどれぐらい変化するか(処理水の再利用検証)
- すでに過酢酸運用の実績があるアメリカでは、これらの点を確認する事により食中毒リスク管理という目的以外にも、作業効率の向上、使用水量の削減という点で大きな改善が行えたという報告がある。

おわりに

ヨーロッパでの日本食ブームが起こるなか、農林水産省が来年度から日本料理店の認証制度を実施することになっている。このようなレストランなどでは日本からの輸入作物などを使用する機会が増加すると考えられる。また、農林水産省は農産物の輸出を増やそうという政策も打ち出している。その際には食品の品質が重要な課題になってくる。

米国ではすべての食品関連工場がHACCP取得を義務付けられており、食の安全にはかなり気を配っていることが伺える。日本のような「採れたてがおいしい」という考えではなく、生産者からの出荷時には殺菌され安全であることが条件になる事も多い。

このように、殺菌という概念が国内流通はもちろん、海外展開の場合には非常に重要な事項となる。

現在、認可について検討されている過酢酸製剤を殺菌剤の選択肢の一つとして考え、効果的に使用する事で日本の食品の品質はさらなる向上が可能と考える。