

---

● Development of Calcium containing requid and Its Application as Food Preservative

# カルシウムを利用した液体の 保存性向上剤の開発と利用

東京都立食品技術センター 有田俊幸・宮尾茂雄

食品と開発

1994年12月号  
vol.29 No.12(通巻442号)

# 特集 II / 天然物による食品の日持向上

天然系カルシウムに保存効果があることから、これを用いた保存性向上剤が注目を集めている。通常粉末で使用されるが、食品に均質に分散する面から液剤が待たれていた。本稿では、新しく開発されたカルシウム液剤の保存効果、応用例についてみていく。

## 特集 II / 天然物による食品の日持向上①

● Development of Calcium containing liquid and Its Application as Food Preservative

# カルシウムを利用した液体の保存性向上剤の開発と利用

東京都立食品技術センター 有田俊幸・宮尾茂雄

### 1 カルシウム系保存性向上剤

食品の天然保存性向上剤として、最近カルシウム製剤が注目されている。貝殻などの動物性のカルシウムを原料とした白色粉末状の形態のものでは、サラダなどの惣菜類に対し、原料当たり1%以下の添加量で日持ちが向上した例がみられ<sup>1)</sup>、従来廃棄されていたカルシウム含有資源の有効利用という点からも、天然系カルシウム製剤の食品に対する日持向上効果に期待が寄せられている。

### 2 液体カルシウム系保存性向上剤について

これまで、天然系カルシウムを利用した食品用製剤には、粉末状のものを使用する考え方を中心であったが、今回紹介するカルシウム製剤は、このような動物性カルシウムのある種のものを特に選別し、粉末状に加工したものを作り、溶解させた形態の液体製剤である。液剤であるため、食品への均一な添加にはかえって有利な面も考えられる。

この場合、粉末カルシウムの醸造酢への高濃度溶解というのが液剤製造上の技術的な課題となるが、これを可能な限り解決できたことで、カルシウム

のより高い保存効果を引き出すことが可能となった。

醸造酢そのものにも抗菌効果があるので、これによる食品保存効果も当然含まれているが、図1、図2に示す試験結果からもわかるように、酢単独での効果とは異なるカルシウムそのものによる食品の保存性向上効果が主体と考えるべきであろう。

しかし、カルシウム液剤と酢酸の各種細菌に対する生育阻止能力を調べてみると、表1に示すように、酢酸含有量が同濃度になるようにカルシウム液剤と酢酸を調整したものについて、それぞれ菌株に作用させた場合、生育阻止能力にはほとんど差がみられないことがわかる。

カルシウム液剤及び酢酸のそれについて、酢酸同濃度における細菌の最小阻止濃度も測定されているが、やはりそれほど差が認められていないようである。

ところが、実際に食品に添加して保存効果を測ってみると、明らかに酢酸単独での保存効果とは異なるカルシウム液剤の高い効果が現れる。この点がこの液剤の面白い性質で、菌株レベルでの実験結果と、実際に食品に応用した場合が異なるケースとなっており、今回の液剤の保存効果の発現の機構については、今後の調査では非明らかにしていきたい点である。

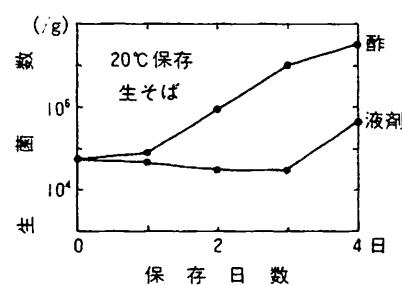


図1 カルシウム液剤と酢の保存力比較  
(同酸度に調整し、原料当り2%添加)

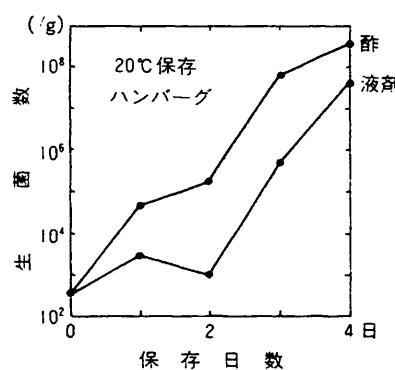


図2 カルシウム液剤と酢の保存力比較  
(同酸度に調整し、原料当り1%添加)

表1 カルシウム液剤と酢酸の各種細菌の生育に及ぼす影響

供試菌株	0.5%液剤	酢酸*	1%液剤	酢酸*	2%液剤	酢酸*
<i>Bacillus cereus</i>	+	+	+	+	-	-
<i>Enterobacter aerogenes</i>	+	+	+	+	-	-
<i>Escherichia coli</i>	+	+	+	+	-	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	+	+	+	+	-	-
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	+	+	-	-	-	-
<i>Micrococcus luteus</i>	+	+	-	-	-	-

(+は生育、-は生育阻止)

(\*それぞれ左記液剤と同濃度の酢酸に調整)

### 3 カルシウム液剤の成分について

カルシウム液剤に含まれる無機成分の含有量については、表2に示すとおりである。

カリウム、マグネシウム及びリンは0.1%以下の値であるが、天然系のカルシウムを3.6%含有している。

最近カルシウム摂取量の不足が問題視されている折から、この液剤がカルシウムの供給源としても期待できることになり、この点は保存性向上剤として非常に有利な点になっている。

今回の液剤のような動物性カルシウムに由来する製剤の場合、重金属含有の問題など安全面のチェックは必要であるが、この液剤についても一応、ひ素、鉛、水銀含有量の測定が実施されており、いずれも「検出されず」の結果である。

その他、有機物等の汚染物質についてもチェック済みで、いずれも問題がない結果であることもわかっている。

したがって、安全性の面では特に問題はなく、通常の食品と同レベルと考えてよいと思われる。

カルシウム液剤は、一応食品の保存性向上剤の範疇に入るが、原料は全て天然物でしかも食品である。内容的にも醸造酢が主体であるので、食品の保存性向上を兼ねている「調味料」の区分に属することになる。実際に食品に添加した場合の表示に関しては、現在いろいろな表し方が提案されている状況だが、「調味料」や「カルシウム」などの表示になるものとみられる。

### 4 カルシウム液剤の食品への応用

カルシウム液剤が保存性向上剤として特に効力を發揮する食品の分野は、

表2 カルシウム液剤の成分含量

元 素	含 有 量
カルシウム	3,600 mg/100 g
マグネシウム	54 mg/100 g
カリウム	83 mg/100 g
リン	56 mg/100 g
ひ素	検出せず
鉛	検出せず
水銀	検出せず

先ほどの粉末系カルシウムと同じく惣菜や畜産加工品なども該当するが、酢酸によってpHをある程度さげている(製剤のpHは4.8付近)ので、アルカリによって食品の色、香り、味の変化が出やすい麺や団子等の和菓子のような、粉末系のものが苦手とする品目にも応用を広げられるところに特色がある。

この場合、酢酸が含まれていることによる食品の酸臭の問題が気になるところであるが、実際に食品に添加してみると、全くといってよいほど酸臭は認められていない。ただし、液剤そのものは高い濃度で酢酸を含むため、添加の作業にはもちろん酢酸臭が伴うことになるが、食品への添加量は1%前後と少ないので、残存酸臭は思ったほど問題にならないようである。

カルシウム液剤の効果は、後にも述べるように水産練り製品でも顕著に認められ、効果がある品目としては、麺や魚肉、畜肉加工品のような練り込み工程を要するものに分があり、しかも相性のよいものに対しては、従来の天然系保存性向上剤にはみられない優れた保存性向上効果さえ期待できる場合がある。

この場合、練り込み型に効果があるということが、先のカルシウム液剤と酢酸の細菌に対する効果の比較の結果に関連して、カルシウム液剤の効果を考える上での鍵になるのではないかと考えられる点である。カルシウムの効果を発現させる上で、練り込みという操作が重要なものとなるからである。

実際に、練り込みをしないか、あるいは練り込みが弱い場合、効果が現れにくい傾向も若干みられ、この点はカルシウムの食品保存効果と合わせて、今後解明していきたい課題である。

その他、この液剤を使用した場合のメリットとしては、品目にもよるが、離水の減少、色調の明瞭化、水分活性値の変化など、食品の物性に関連した点も現在指摘されており、これらの現象の解明も今後の課題となっている。

以下、保存効果のみられた品目ごとに、詳しいデータを紹介する。

#### (1) めんへの応用

生めん、ゆでめんは一般に日持ちが悪く、特に生そばはめん類の中で最も保存性が劣ることで知られている<sup>2)</sup>。

現在、生そばに使用されている保存性向上剤の多くは、有機酸を主体としたpH調整剤である。これらは日持ち向上の効果は確かに高いが、酸臭が認められるなど必ずしも理想的とはいいがたい面があり、そばの風味を損なわず、しかも保存効果のある優れたものが待ち望まれているのが現状である。

図3は、生そばにカルシウム液剤を0.5%~3%添加し、15℃で4日間保存したときの生菌類の変化を示したものである。1%程度の添加で菌の増殖をかなり抑制しており、風味への影響も

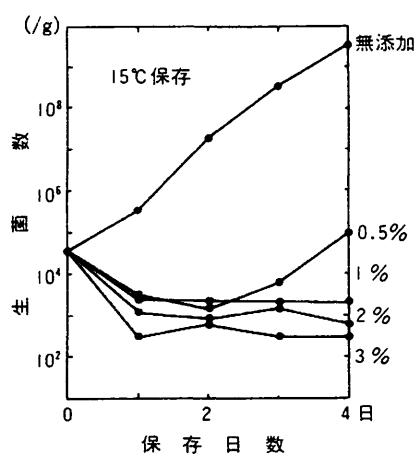


図3 生そばに対するカルシウム液剤の効果

## 5 今後の検討課題

食品用の保存性向上剤には様々なタイプがあり<sup>3)</sup>、品目によって使い分けられているが、これは各々の食品ごとの汚染菌の種類や食品の品質が違うことにより、製剤ごとの得手不得手ができるためと考えられる。

カルシウム液剤の場合は、先にも述べたように練り込み型の食品に特に有効であるため、練り込み型の食品である餡などの和菓子の素

材、カスタークリームをはじめ洋菓子などについても、今後カルシウム液剤の保存効果を調査する予定である。

今回のカルシウム液剤や粉末状カルシウムにみられるように、貝殻や卵殻など動物質の「殻」が菌の生育を抑える作用を示すことは興味のある点である。動物質の殻では、このほか甲殻類の殻に由来するキトサンがあり、これも食品の保存効果があるために応用が注目されている。これらとの併用効果なども、今後注目されるところである。

### 参考文献

- 1) 一色賢司・柄原 浩・水内健二・徳岡敬子：日食工誌、41, 135 (1994)
- 2) 宮尾茂雄・佐藤 匠：東京都農業試験場研究報告、18, 97 (1985)
- 3) 別冊フードケミカル-5 保存料総覧：食品化学新聞社, (1993)

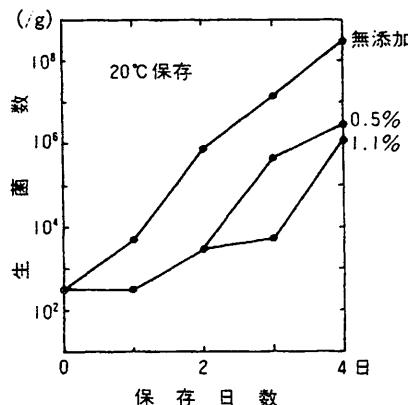


図4 団子に対するカルシウム液剤の効果

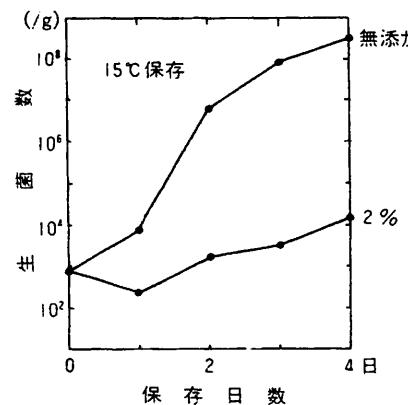


図5 米飯に対するカルシウム液剤の効果

少なく、そばに対する優れた保存剤として期待できる結果が得られている。

### (2) 団子、米飯への応用

団子の生地は、上新粉に7割強の水を加えて蒸したものを利用している。

あらかじめ加熱してあるので、生そばに比べれば菌の増殖速度はいくらか緩やかである。しかし20°Cで4日保存すると、図4のように無添加のものでは急激な菌類の増加が認められる。

カルシウム液剤を0.5%及び1.1%添加した場合には、菌の増殖はやはり抑制され、4日目には無添加と2桁の菌数差となって現れる。

団子と同じ素材である米飯でも同様に効果はみられ、2%の添加で15°C保存であるが、4日後になると無添加区と添加区の菌数の差がかなり広がってくることが図5から明らかである。

### (3) ポテトサラダへの応用

サラダは材料に生野菜を使用することが多いが、野菜はもともと生菌数の多い食品であり、サ

ラダの製造には生野

菜中の相当な数の菌を全て混入することになり、一般に初発菌数は多い。図6のケースでも初発菌数は10<sup>5</sup>/g台に近く、したがってサラダは日持ち向上を最も要望される食品の一つに入る。

しかし、カルシウム液剤の2%程度の

添加により、サラダの保存性はかなり向上することが判明した。粉末系のカルシウムでも、サラダの日持ち向上にかなり効果をあげているが、カルシウム液剤の場合にも粉末カルシウムに劣らない保存効果が現れることが、図6の結果からも判断される。

### (4) かまぼこへの応用

かまぼこのような水産練り製品にカルシウム液剤を用いた場合はどうであろうか。図7は2%添加のものと無添加のものを15°Cで比較した結果であるが、かまぼこには相性が良いらしく、かなり高い保存効果が認められる。

先にも述べたとおり、カルシウム液剤は練り込み型の加工が行える食品に保存効果がよく現れるよう、かまぼこのような練り製品、うどんやそばなどの麺類、団子、惣菜ではサラダやハンバーグなどの食品は、カルシウム液剤の得意とする練り込み型の代表的食品である。

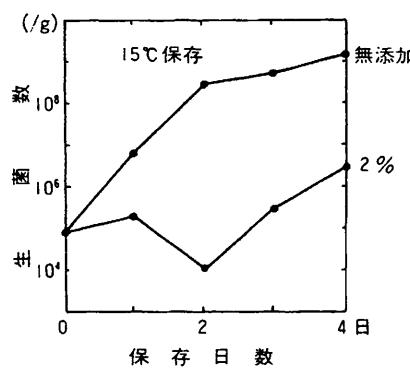


図6 サラダへのカルシウム液剤の応用

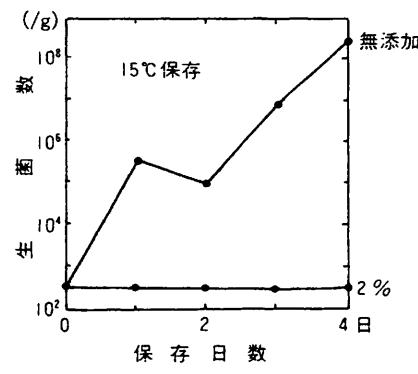


図7 かまぼこへのカルシウム液剤の応用