

資料

しらす干しの天然由来の過酸化水素含有量について

松岡 さゆり

吉田 純一

1 はじめに

しらす干しの過酸化水素については、食品衛生法に基づいて定められた添加物の使用基準により「最終食品の完成前に分解又は除去しなければならない」となっている。しかし、生しらすのカタラーゼ活性を利用した添加済み過酸化水素の残留低減化策が開発されたことなどから、2016年3月現在、厚生労働省において「釜揚げしらす及びしらす干しにあつてはその1kgにつき0.005g以上残留しないように使用しなければならない。その他の食品にあつては、最終食品の完成前に分解又は除去しなければならない」と基準改正の検討がなされている¹⁾。

鹿児島県では、県内産のしらす干しの過酸化水素含有試験を2001年から実施しているが、上記基準案(5 μ g/g未満)を満足できない場合が少なからずある。国立医薬品食品衛生研究所(以下「国立衛研」という。)から報告されたデータでの最大値が4.5 μ g/gである²⁾ことから、それを超える場合は、製造施設での過酸化水素の使用に関する調査を行っているが、使用は確認されていない。そこで現在までの試験結果をまとめるとともに過酸化水素検出の増減に対する要因について検討したので、調査のまとめを報告する。

2 方法

2.1 試料

2001年度から2015年度までに行政試験依頼のあった鹿児島県内で製造されたしらす干しと、生しらす(冷凍)

2.2 検査方法

所報第15号において検討した方法³⁾により行った。

2.2.1 標準品及び試薬

標準品は和光純薬工業(株)製の過酸化水素水(特級30%)を用いた。

りん酸二水素カリウム(特級)、20mmol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液(容量分析用)、硫酸(有害金属測定用)

は和光純薬工業(株)製を、臭素酸カリウム(特級)、りん酸水素二ナトリウム・12水和物(特級)、よう化カリウム(特級)、デンブun(1級)は関東化学(株)製を、消泡シリコーン、カタラーゼ、電解液はセントラル科学(株)製を用いた。

2.2.2 りん酸緩衝浸出液

りん酸二水素カリウム27.2gを量り、水を加えて溶かして1000mLとしたものを第1液とし、りん酸水素二ナトリウム12水和物71.6gを量り、水を加えて溶かして1000mLとしたものを第2液とした。第1液と第2液を3:5で混和し、両液を用いてpHを7.0に調整した混液1000mLに臭素酸カリウム5gを溶かし、冷蔵保存した。氷冷下1時間以上窒素ガスを通気しながら使用した。

2.2.3 標準溶液の調製

過酸化水素水1mLを量り、水を加えて100mLとした過酸化水素溶液を、次のとおり標定した。本液は2週間ごとに標定した。

過酸化水素溶液1mLを正確に量り、100mLの共栓フラスコに入れ、水20mL、硫酸(1 \rightarrow 10)10mL及びよう化カリウム溶液(1 \rightarrow 10)10mLを加え、10分間暗所に放置した後、遊離したよう素を20mmol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した(指示薬:デンブun試液1mL)。

この時の値をV(mL)とし、別に空試験を行った時の値をV₀(mL)として、次式より過酸化水素溶液中の過酸化水素濃度H(mg/mL)を求めた。

$$H(\text{mg/mL}) = (V - V_0) \times 0.3401$$

標定後、1時間以上氷冷した過酸化水素溶液10mLを正確に量り、更によりん酸緩衝浸出液 10 \times (H-1.0)mLを正確に量って加え、過酸化水素標準原液(1mg/mL)とし、冷蔵保存した。

以降、試験で用いた過酸化水素標準溶液は、用時過酸化水素標準原液をりん酸緩衝浸出液で希釈して用いた。

2. 2. 4 装置

高感度過酸化水素計は、セントラル科学(株)製SUPER ORIRECTOR MODEL 5を使用した。

ホモジナイザーは、KINEMATICA社製ポリトロンホモジナイザーPT3100を使用した。

2. 2. 5 試験溶液の調製

試料約5gを精密に量り、100mL遠沈管にいれ、りん酸緩衝浸出液40mLと消泡シリコーン1滴を加え、冷却しながら約20～30秒ホモジナイズした。50mLメスフラスコに移し、りん酸緩衝浸出液を用いて正確に50mLとし、軽く振り混ぜた後、50mL遠沈管に移し、遠心分離(3000rpm, 10min)した。5分間氷冷後、ひだ折りろ紙(東洋濾紙 No.5A)で受器(10mL試験管)を氷冷しながらろ過し、最初のろ液5mLは捨て、その後のろ液を試験溶液とした

(図1)。すべての段階で氷冷を心がけた。

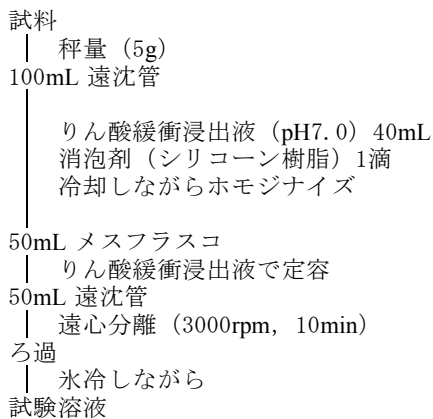


図1 試験溶液の調製

2. 2. 6 測定法

窒素ガスが通気されているセル内に試験溶液2mLを入れ、次に消泡シリコーン1滴を加え密栓した。測定ボタンを押しセル内のスターラーを作動させ、攪拌しながら溶存酸素を除去し、酸素電極の出力が安定し窒素ガスの通気が自動停止した時点で、カタラーゼ20μLをセル内に注入して、試験溶液中の過酸化水素の分解により生じた酸素濃度を測定した。なお、機器の校正は過酸化水素標準溶液(1μg/mL)を用いて行った。本法における定量限界は試料中換算として0.1μg/gである。

3 結果及び考察

3. 1 国立衛研データとの比較

2015年までの15年間の試験結果と国立衛研が報告したデータを比較した(表1)。現在までに509検体実施し、

そのうち68検体が5.0μg/g以上の値で検出されている。これは全体の約13%にあたる。最大値は11.6μg/g、平均値は2.9μg/gであった。国立衛研データに比べて検体数が約17倍多いため、単純に比較できない面もあるが、最大値は約2.6倍、平均値は3倍近く高くなっている。

表1 国立医薬品食品衛生研究所データとの比較

検査機関名	検体数	検出値(μg/g)	平均値±SD(μg/g)	5.0μg/g以上	
				検体数	比率(%)
鹿児島県環境保健センター	509	ND～11.6	2.9±2.1	68	13.4
国立医薬品食品衛生研究所	30	ND～4.5	0.9±1.0	—	—

3. 2 現在までの試験結果の検討

各製造施設の測定結果を採取海域別にまとめたものを表2に示す。太字斜体は5.0μg/g以上を示す。いずれの施設においても製造過程において過酸化水素は使用していないことを確認済である。

3. 2. 1 同一製造施設における年度毎の比較

同じ製造施設でも年度によって数値が異なっていた。これは、製造工程は同じだが、しらすの大きさや採取時期の違いによるものと考えられる。

3. 2. 2 同一採取海域における製造施設間の比較

採取海域Cにおいては、同じ海域から1つの共有する船団がしらすを漁獲し、異なる5つの施設で分け合い製造している。つまり原料であるしらすは同一であるが、数値が異なっていた。これは、製造工程の違いによる差であると考えられる。各製造施設での製造工程を調べると、釜ゆで後水きりをするなどの大まかな製造の流れはほぼ同一であったが、しらすの大きさや天候によって、ゆで時間や乾燥の手段、温度、時間など経験則によって微妙に変えている部分が多く、その差が影響しているのではないかと考える。

3. 2. 3 保存条件、期間の比較

採取海域Cの2013年度は昨年度に製造した検体、2014、2015年度は製造直後の検体であるが、値が大きく異なる。また、田邊らは過酸化水素を添加していない製造直後のしらす干しから最高で10.7μg/gの過酸化水素が検出され、4℃の冷蔵保存の場合約5日間で、冷凍保存の場合約45日間でその半分の値になったと報告している⁴⁾。これ

らにより、製造後の経過時間や保存条件によって数値が異なることが分かった。

表2 2001年度から2015年度までのしらす干しの過酸化水素含量

採取海域	製造施設	定量値 (μg/g)														
		2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度	2006年度	2007年度	2008年度	2009年度	2010年度	2011年度	2012年度	2013年度	2014年度	2015年度
A	A-1	1.4	9.3	2.4	1.7	0.7	0.7	0.5	1.5	3.9	1.4	0.4	0.9	1.0	0.4	3.2
	A-2	4.9	4.4	2.4	1.1	3.7	4.5	0.6	1.5	6.4	1.8	0.9	1.3	1.4	1.1	2.8
	A-3	4.1	5.0	0.9	1.7	2.4	4.8	1.4	2.3	4.2	3.2	0.5	1.2	1.4	1.1	3.3
	A-4	11.6	3.9	3.1	4.3	5.4	1.6	0.7	1.9	9.5	2.2	1.0	3.3	1.6	1.0	4.0
B	B-1	2.0	1.4	3.5	1.3	1.5	2.1	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—
C	C-1	3.3	7.4	7.6	4.0	4.2	1.1	2.5	0.4	1.1	1.2	4.1	2.6	2.0	10.4	6.0
	C-2	7.1	9.8	3.4	1.7	10.2	ND	1.9	0.3	4.1	3.3	3.1	3.8	1.5	8.7	11.6
	C-3	4.0	9.7	5.1	2.5	9.6	1.6	1.9	1.0	0.8	2.0	4.9	4.1	1.1	7.6	8.3
	C-4	3.1	4.4	2.9	3.7	4.9	1.8	1.7	0.8	2.5	2.5	3.6	4.5	0.6	7.9	8.4
	C-5	2.8	7.2	2.9	2.2	5.3	0.5	0.8	0.7	5.1	1.7	2.2	2.0	0.6	8.4	5.7
D	D-1	3.2	9.5	3.3	1.8	0.8	ND	0.5	0.4	1.4	1.9	2.9	3.3	1.8	0.5	10.3
	D-2	—	4.9	3.4	2.5	4.8	8.1	—	—	—	—	3.5	—	—	—	—
E	E-1	2.5	3.6	1.6	0.7	0.8	2.4	0.4	1.0	3.4	2.0	1.1	5.8	1.9	0.6	6.3
F	F-1	2.6	3.4	1.0	0.9	3.5	—	1.4	—	2.2	3.5	2.7	2.3	3.8	4.8	4.9
	F-2	5.0	3.3	—	0.5	2.1	—	2.2	0.6	3.5	2.6	ND	1.8	4.1	1.9	3.3
	F-3	2.5	4.5	—	0.2	0.5	—	1.9	—	1.9	1.9	1.2	3.4	3.8	4.6	1.8
	F-4	2.9	4.0	—	1.7	2.2	—	4.3	—	4.7	2.0	0.8	2.9	6.3	3.7	3.0
	F-5	2.8	4.3	1.9	1.9	3.9	—	1.6	—	1.6	3.8	1.1	2.2	6.3	6.7	4.4
	F-6	1.4	3.7	—	0.3	4.1	—	2.1	0.8	1.7	2.2	0.2	1.6	1.1	4.0	3.6
	F-7	5.8	4.8	2.1	1.0	3.7	—	1.0	0.3	1.5	2.6	1.5	4.3	5.1	3.1	3.4
	F-8	6.3	4.5	4.1	0.8	6.6	—	2.9	—	2.7	0.5	1.1	2.2	10.3	4.7	2.5
	F-9	3.1	3.6	1.0	0.3	0.7	—	2.1	0.5	0.3	1.7	0.4	1.7	4.7	1.1	4.9
	F-10	4.2	3.3	—	0.8	0.4	—	—	0.6	0.3	1.6	0.7	1.8	4.6	1.3	5.2
	F-11	3.3	2.1	1.9	0.2	3.7	—	0.9	—	1.1	0.7	—	0.6	2.2	1.6	2.3
	F-12	2.6	1.2	—	1.4	5.5	—	2.4	—	0.4	4.0	0.7	1.0	3.3	3.9	1.3
	F-13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7.6	6.2	6.0
G	G-1	—	3.3	2.5	1.4	2.1	1.9	—	1.1	1.0	0.3	0.7	1.4	0.9	2.2	1.7
H	H-1	—	6.9	6.0	3.5	5.6	4.1	3.7	3.9	4.0	1.5	3.1	10.5	5.0	3.9	6.2
	H-2	—	3.4	2.9	0.8	3.2	1.7	5.4	3.4	2.2	1.3	3.2	4.5	6.8	3.2	7.7
	H-3	—	2.1	1.2	1.4	2.9	3.9	1.2	1.6	2.3	2.0	2.8	7.7	4.1	0.6	5.9
	H-4	—	1.6	1.2	2.2	3.2	2.5	1.4	0.9	0.6	1.6	2.7	3.3	2.2	1.1	4.4
	H-5	—	2.7	1.1	1.9	3.0	—	1.3	1.9	6.6	1.1	2.4	7.4	4.3	1.3	3.4
	H-6	—	5.7	2.4	2.4	1.6	0.7	1.5	0.5	3.8	2.0	4.1	3.0	5.3	—	—
	H-7	—	1.7	1.3	1.6	1.7	—	1.8	3.1	2.9	1.8	2.2	4.5	2.8	3.0	4.2
	H-8	—	2.7	2.3	1.9	3.1	7.2	1.5	3.4	4.5	1.9	6.2	3.3	4.4	4.0	5.6
	H-9	—	5.1	4.5	3.4	2.4	3.7	1.8	3.4	2.2	2.2	2.4	2.6	4.7	1.0	5.3
	H-10	—	3.8	0.9	1.5	1.7	1.3	0.9	1.3	2.9	0.9	3.9	1.9	2.8	1.6	3.4
	H-11	—	3.5	0.8	1.0	1.3	4.8	1.0	3.2	3.9	1.3	3.0	3.5	—	2.9	3.8
I	I-1	2.9	3.3	3.0	3.2	—	3.1	3.7	3.9	0.9	2.9	2.9	6.4	3.2	2.9	7.5

3. 3 生しらす及びしらす干し製造工程における過酸化水素含量の検討

原料の生しらすに元々どの程度、過酸化水素が含まれているのか、製造工程のどの時点で過酸化水素が増減しているのか検討を行った (n=4)。生しらすの過酸化水素含量は平均2.5µg/gであった。次に、この生しらすを用い実験室においてしらす干しを図2のとおり擬似的に作成し、過酸化水素含量を測定した (表3)。機械乾燥は、閉鎖式の送風乾燥機を使用し、55℃に保温してから乾燥を開始した。また、乾燥前後で重量を量り、下記の式を用いて乾燥度を算出し、比較した。

$$\text{乾燥度 (\%)} = 100 - \left(\frac{\text{乾燥後重量 (g)}}{\text{乾燥前重量 (g)}} \times 100 \right)$$

さらに、乾燥の影響を取り除くために、下記の式から乾燥度を用いて含量を算出した。

$$\text{換算含量}(\mu\text{g/g}) = \text{各実測値} \times \left(1 - \frac{\text{乾燥度}}{100} \right)$$

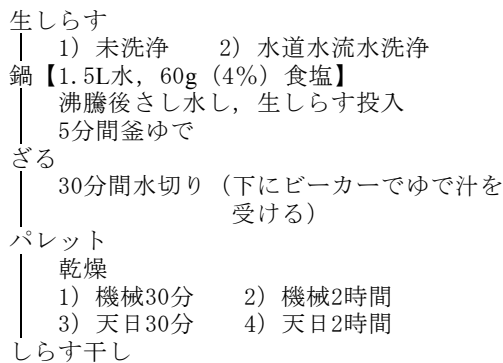


図2 しらす干しの擬似的製造方法

釜ゆで前に水道水流水洗浄をすることで、すべての工程において値が低くなった。これは、釜ゆで後のゆで汁から過酸化水素が検出されていること、乾燥海草類の水

戻し作業で値が減少傾向を示すと報告がある⁹⁾ことから、洗浄時、水に過酸化水素が移行したのか、もしくは洗浄したことにより、水分含量が上昇したためではないかと考える。また、乾燥が増すごとに濃縮されて値が高くなっているが、乾燥の影響を取り除いて比較すると、機械乾燥と天日乾燥の値に若干の差が見られた。

これは紫外線などで過酸化水素が分解しているためではないかと推察する。

4 まとめ

過酸化水素を使用せずに製造しても原料や製造条件、保存条件によっては容易に5.0µg/g以上になることが推測された。

また、保存温度や期間など保存及び市場流通段階における環境条件などの様々な要因によっても過酸化水素含量の値に違いが出てくることが考えられ、それらの条件を踏まえた低減策を検討することが重要になる。

参考文献

- 1) 平成28年3月11日 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会 配布資料 資料1-2
- 2) 柴田正, 辻澄子 他;天然にも存在する添加物, 食品衛生研究, 47 (7), 29~67 (2014)
- 3) 松岡さゆり, 岩屋あまね 他;しらす干しの過酸化水素試験法の検討, 本誌, 15, 74~76 (2014)
- 4) 田邊穰, 杉山茂 他;酸素電極法によるしらす干し中の過酸水素の測定, 食品衛生研究, 38 (2), 75~79 (1988)
- 5) 辻澄子, 中村優美子 他;農産物, 畜産物, 水産物及びそれらの加工品中の過酸化水素の含有量, 日本食品工業学会誌, 37 (2), 111~123 (1990)

表3 しらす干しの平均含有過酸化水素量

(単位; 平均含有過酸化水素量: µg/g, 乾燥度: %)

	生しらす	釜ゆで	ゆで汁	乾燥方法	30分			2時間		
					乾燥度	実測値	換算含量	乾燥度	実測値	換算含量
未洗浄	2.5	2.6	0.4	機械	17.99	2.5	2.1	58.59	4.1	1.7
				天日	11.98	2.0	1.8	39.18	2.5	1.5
水道水流水洗浄	0.9	1.6	0.4	機械	18.69	1.6	1.3	59.99	2.2	0.9
				天日	14.68	1.0	0.9	38.77	1.3	0.8