

資 料

鹿児島県産しらす干しの過酸化水素の含有量

大小田 修 司
西 村 修 一
愛 甲 武 仁

長 野 旬 一¹
岩 屋 あまね

宮ノ下 耕 一²
下堂 蘭 栄 子

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「最終製品の完成前に分解又は除去しなければならない」となっており、本来検出されてはならないが、過酸化水素は細胞内酸化反応及び脂質の酸化等により生成する自然界に普遍的に存在する成分でもあるため、しらす干しの製造工程において使用していなくとも検査すると数 $\mu\text{g/g}$ 程度の過酸化水素が検出される。

本県でも2001年度より、図1に示す薩摩半島（東シナ海側）の7地域、大隅半島（太平洋側）の3地域の38製造施設で製造されたしらす干しの過酸化水素検査を当センターにおいて年1回の割合で実施しているが、数 $\mu\text{g/g}$ 程度の過酸化水素が検出されている。

今回、2001～2007年度に検査した過酸化水素含有量について、製造施設及び製造地域（原料となるしらすの採取海域が同一の製造施設の集団）から比較検討を行ったので報告する。

2 調査方法

2. 1 試料

2001年12月6日以降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を用いた。

2. 2 検査方法

食品衛生検査指針（食品添加物編2003）²により行った。

2. 2. 1 試薬

標準品：和光純薬工業㈱製の過酸化水素水（特級30

%）を用いた。

その他の試薬：りん酸二水素カリウム、臭素酸カリウムは和光純薬工業㈱製の特級を、りん酸水素二ナトリウム・12水和物、よう化カリウムは関東化学㈱製の特級を、0.02mol/Lチオ硫酸ナトリウム溶液は和光純薬工業㈱製の容量分析用を、でんぷんは関東化学㈱製の1級を、消泡シリコーン、カタラーゼ、電解液はセントラル科学㈱製を用いた。

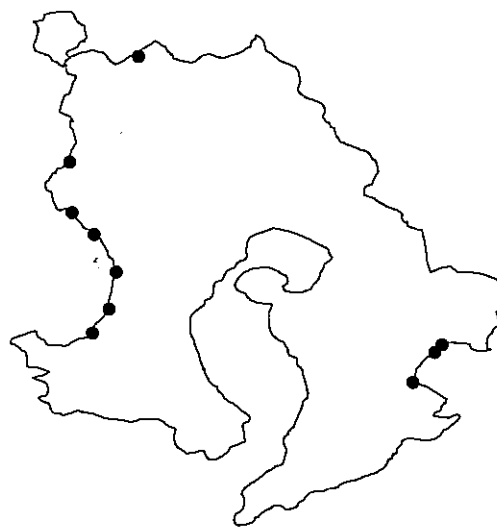


図1 しらす干し製造地域

2. 2. 2 標準原液及び標準液の調製

標準原液（1mg/mL）：過酸化水素水を用い、食品衛生検査指針に従って標準原液を調製し、冷蔵保存した。

標準溶液（1 $\mu\text{g/mL}$ ）：用時、標準原液をリン酸緩衝浸出液で希釈して1 $\mu\text{g/mL}$ に調製した。氷冷下で1時間以上窒素ガスを通気しながら使用した。

1 鹿児島県立北薩病院

2 鹿児島県南薩地域振興局保健福祉部

〒895-2526 鹿児島県大口市宮人502-4

〒897-0031 鹿児島県南さつま市加世田東本町8-13

2. 2. 3 試液

リン酸緩衝浸出液：食品衛生検査指針に従って調製し、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. 4 装置

高感度過酸化水素計は、セントラル科学併製SUPER ORITECTOR 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PT-3100を使用した。

2. 2. 5 試料溶液の調製

試料約5gを精密に量り、100mL遠沈管に入れ、リン酸緩衝浸出液40mLを加え冷却しながら、約20～30秒ホモジナイズした。消泡シリコーン1滴を加え、50mLメスフラスコに移し、リン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（50mL比色管）を氷冷しながらろ過し、最初のろ液5mLは捨て、その後のろ液を試料溶液とした。

2. 2. 6 測定法

窒素ガスが通気されているセル内に消泡シリコーン1滴を加え、次に試料溶液2mLを注入し密栓した。測定ボタンを押しセル内のスターラーを作動させかき混ぜ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20 μ Lをセル内に注入して、試料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1 μ g/mL標準溶液（測定範囲：0.01～1ppm）を用いて行った。

3 結果

3. 1 国立医薬品食品衛生研究所データとの比較

1990年に国立医薬品食品衛生研究所から報告されたデータと比較したものを表1に示す。

国立医薬品食品衛生研究所データより検体数が8倍程度あるため、単純に比較できない面もあるが、最大値が11.6 μ g/gと約2.6倍で、平均値も2.9 μ g/gと約3.2倍となっている。なお、本県では国立医薬品食品衛生研究所での最大値である4.5 μ g/gを超過した検体について、製造施設での過酸化水素使用に関する調査を実施しているが、いずれの施設においても過酸化水素の使用は認められなかった。

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	過酸化水素 (μ g/g)	平均値 \pm SD (μ g/g)	検体
鹿児島県環境 保健センター	ND～11.6	2.9 \pm 2.1	229
国立医薬品食品 衛生研究所	ND～4.5	0.9 \pm 1.0	30

3. 2 製造施設及び製造地域における状況

各製造施設の測定結果を製造地域別にまとめたものを表2に示す。

3. 2. 1 製造施設

各製造施設における年度別の測定値を見ると、全体的に年度により測定値が変動している施設が多い。次に、各製造施設における平均値を見ると1.6～5.0 μ g/gと最大で約3倍の差があり、また、国立医薬品食品衛生研究所での最大値である4.5 μ g/gを平均値で超えている施設が4施設もある。

3. 2. 2 製造地域

原料となるしらすの採取海域が異なることでの変化を見るため、各製造地域の全測定結果の平均値をグラフにしたもの図2に示す。

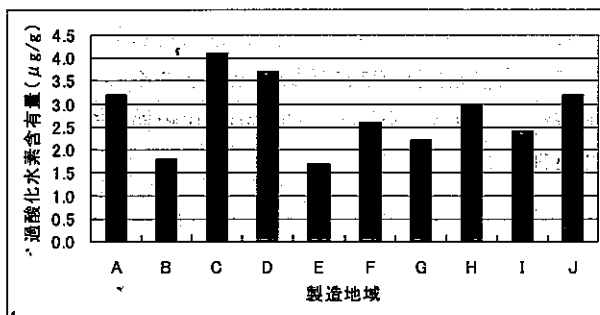


図2 製造地域別測定平均値

製造地域により施設数が異なるため、単純比較できない面もあるが、測定平均値が1.7～4.1 μ g/gと最大で約2.4倍の差があるなど地域によって若干のバラツキが見られる。

3. 2. 3 複数の製造施設を有する製造地域の年度変化

原料となるしらすが同じでも製造施設が異なることでの変化を見るため、複数の製造施設を有する製造地域ごとに年度別測定値をグラフにしたものを図3に示す。

表2 しらす干しの過酸化水素含有量測定結果

製造地域	製造施設	年度別測定結果 (μg/g)							平均値±SD (μg/g)
		2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	
A	A-1	1.4	9.3	2.4	1.7	0.7	0.7	0.5	2.4±3.1
	A-2	4.9	4.4	2.4	1.1	3.7	4.5	0.6	3.1±1.7
	A-3	4.1	5.0	0.9	1.7	2.4	4.8	1.4	2.9±1.7
	A-4	11.6	3.9	3.1	4.3	5.4	1.6	0.7	4.4±3.6
B	B-1	2.0	1.4	3.5	1.3	1.5	2.1	0.5	1.8±0.9
C	C-1	3.3	7.4	7.6	4.0	4.2	1.1	2.5	4.3±2.4
	C-2	7.1	9.8	3.4	1.7	10.2	ND	1.9	4.9±4.1
	C-3	4.0	9.7	5.1	2.5	9.6	1.6	1.9	4.9±3.5
	C-4	3.1	4.4	2.9	3.7	4.9	1.8	1.7	3.2±1.2
	C-5	2.8	7.2	2.9	2.2	5.3	0.5	0.8	3.1±2.4
D	D-1	3.2	9.5	3.3	1.8	2.5	ND	0.5	3.0±3.1
	D-2	-	4.9	3.4	2.5	4.8	8.1	-	4.7±2.1
E	E-1	2.5	3.6	1.6	0.7	0.8	2.4	0.4	1.7±1.2
F	F-1	2.6	3.4	1.0	0.9	3.5	-	1.4	2.1±1.2
	F-2	5.0	3.3	-	0.5	2.1	-	2.2	2.6±1.7
	F-3	2.5	4.5	-	0.2	0.5	-	1.9	1.9±1.7
	F-4	2.9	4.0	-	1.7	2.2	-	4.3	3.0±1.1
	F-5	2.8	4.3	1.9	1.9	3.9	-	1.6	2.7±1.1
	F-6	1.4	3.7	-	0.3	4.1	-	2.1	2.3±1.6
	F-7	5.8	4.8	2.1	1.0	3.7	-	1.0	3.1±2.0
	F-8	6.3	4.5	4.1	0.8	6.6	-	2.9	4.2±2.2
	F-9	3.1	3.6	1.0	0.3	0.7	-	2.1	1.8±1.4
	F-10	4.2	3.3	-	0.8	0.4	-	-	2.2±1.9
	F-11	3.3	2.1	1.9	0.2	3.7	-	0.9	2.0±1.3
	F-12	2.6	1.2	-	1.4	5.5	-	2.4	2.6±1.7
G	G-1	-	3.3	2.5	1.4	2.1	1.9	-	2.2±0.7
H	H-1	-	6.9	6.0	3.5	5.6	4.1	3.7	5.0±1.4
	H-2	-	3.4	2.9	0.8	3.2	1.7	5.4	2.9±1.6
	H-3	-	2.1	1.2	1.4	2.9	3.9	1.2	2.1±1.1
	H-4	-	1.6	1.2	2.2	3.2	2.5	1.4	2.0±0.8
I	I-1	-	2.7	1.1	1.9	3.0	-	1.3	2.0±0.8
	I-2	-	5.7	2.4	2.4	1.6	0.7	1.5	2.4±1.7
	I-3	-	1.7	1.3	1.6	1.7	-	1.8	1.6±0.2
	I-4	-	2.7	2.3	1.9	3.1	7.2	1.5	3.1±2.1
	I-5	-	5.1	4.5	3.4	2.4	3.7	1.8	3.5±1.2
	I-6	-	3.8	0.9	1.5	1.7	1.3	0.9	1.7±1.1
	I-7	-	3.5	0.8	1.0	1.3	4.8	1.0	2.1±1.7
J	J-1	2.9	3.3	3.0	3.2	-	3.1	3.7	3.2±0.3
全体平均		3.8	4.4	2.6	1.8	3.4	2.7	1.8	2.9±2.1

※ ・ND: <0.1 μg/g

・- : 検査できなかったもの

(1) A製造地域

3施設については、平均値が全体平均値 ($2.9\mu\text{g/g}$) を超過しており、年度による測定値のバラツキも見られる。

残りのA-1については、2002年度に $9.3\mu\text{g/g}$ と高い測定値となった以外、年度によるバラツキも小さく、低い測定値で推移している。

(2) C製造地域

全施設ともに平均値が全体平均値 ($2.9\mu\text{g/g}$) を超過するなど測定値の高い製造地域であり、2005年度まで全施設とも高い測定値で推移していたが、2006年度以降からは全施設ともに低い測定値で推移している。

(3) D製造地域

2施設あるが、2004年度を境に年度別の測定値が正反

対に推移している。

(4) F製造地域

F-8が若干高い測定値で推移しているが、残りの施設については、年度による若干のバラツキが見られるものの低めの測定値で推移している。

(5) H製造地域

H-1が毎年度高い測定値で推移しているが、残りの施設については、年度により若干のバラツキが見られるものの低めの測定値で推移している。

(6) I製造地域

3施設が年度によって若干高い測定値があるなどバラツキが見られるが、残りの施設については、年度によるバラツキも小さく低めの測定値で推移している。

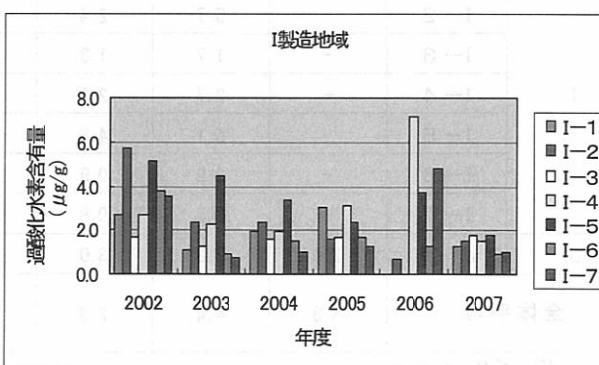
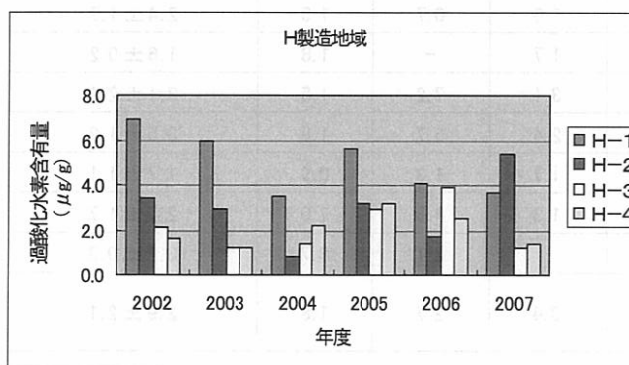
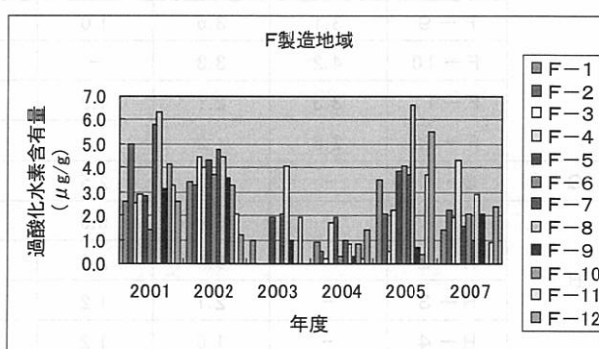
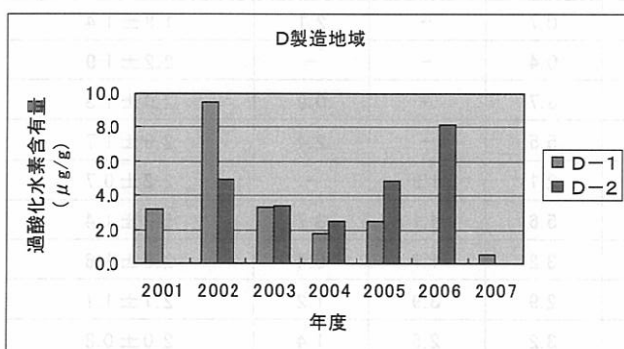
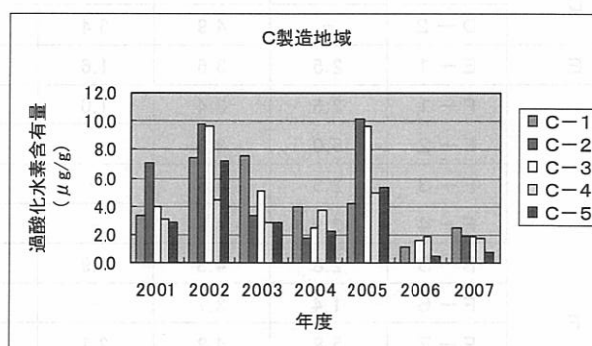
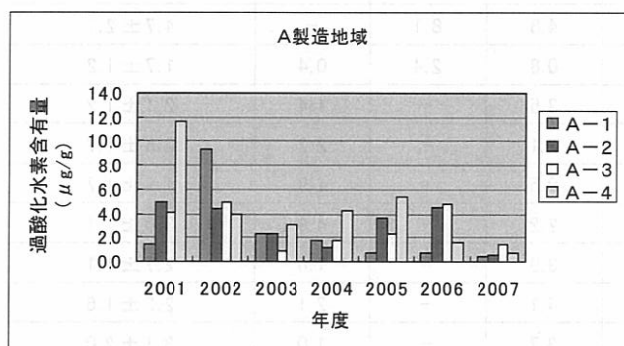


図3 複数の製造施設を有する製造地域の年度変化

4 考察

本県産しらす干しの過酸化水素含有量は、国立医薬品食品衛生研究所のデータと比較して最大値及び平均値とも3倍程度高い数値となっている。この差が原料であるしらすによるものなのか、他の要因（製造工程等）によるものであるかを調査していく必要がある。

製造施設での年度による測定値のバラツキは、原料となるしらすの大きさ及び採取時期等が影響しているのではないかと考えられる。

原料となるしらすが同一であっても製造施設によって測定値に高低差が見られることから、製造施設の製造工程が影響しているのではないかと考えられた。そこで、数カ所の製造施設を調査したところ、どの製造施設でも製造工程はほぼ同一であったが、しらすの体長により煮沸・乾燥工程時の温度、時間等を長年の経験則で変えていたので、これらの工程における微妙な温度、時間等の条件が過酸化水素含有量の変動要因となっているのではないかと思われた。

C製造地域において、2005年度まで他の製造地域よりも毎年度高い測定値で推移していたものが、2006年度以降からは全ての製造施設において低い測定値で推移しているなど特徴的な傾向が見られることから、今後、その違いを調査していく必要がある。

5 まとめ

- 1) 今後、更にデータ収集を行い、本県産しらす干しの過酸化水素検査における天然由来過酸化水素量の判断目安として利用できるようにしていきたい。
- 2) 今回の調査結果から得られた年度及び製造施設の測定値のバラツキ要因については、各製造施設の製造工程を調査するとともに、年1回の検査において検体の体長、煮沸・乾燥工程における温度、時間等のデータを収集し、測定された過酸化水素量との相関を検討していきたい。

参考文献

- 1) 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，37，112～123(1990)
- 2) 厚生労働省；食品衛生検査指針（食品添加物編2003），86～94，社団法人日本食品衛生協会（2003）