

スモークハウス内におけるソーセージ加熱処理工程での気相を介したソルビン酸の移行

坂牧 成恵^a, 新藤 哲也^a, 早藤 知恵子^a, 貞升 友紀^a, 湯浅 真由美^{a,b},
村上 展通^b, 植松 洋子^a

平成24年11月、保存料使用表示のないソーセージからソルビン酸が0.01 g/kg検出された。製造施設への立ち入り調査では、この製品にソルビン酸を使用した実績はなかったが、スモークハウス内における加熱処理工程でソルビン酸使用他製品からのコンタミネーションの可能性が考えられた。そこで平成25年2月、当該食肉製品製造業者において、再現試験による検証を行ったところ、添加ソーセージから無添加ソーセージへのソルビン酸の移行が確認され、無添加ソーセージからソルビン酸0.03 g/kgが検出された。同じスモークハウス内で、同時に加熱処理されたソルビン酸添加ソーセージのソルビン酸の一部が無添加ソーセージに移行したものと推察された。

キーワード：保存料、ソルビン酸、ソーセージ、スモークハウス、移行、加熱処理工程、食品添加物、HPLC

はじめに

平成24年11月、異なる3種類のソーセージが合成樹脂製袋にパックされた製品について、合成保存料の検査を実施したところ、その中の1種類のソーセージから表示にない保存料のソルビン酸（以下SoAと略す）0.01 g/kgが検出された。製造施設への立ち入り調査では、この製品に保存料を使用した記録・実績はなかったが、スモークハウス内の加熱処理工程において、同時に処理されたSoA使用他製品からの気相を介したコンタミネーションの可能性が考えられた。そこで、平成25年2月当該食肉製品製造施設において、スモークハウス内での加熱処理再現試験を実施し、加熱処理前後の製品を試料として採取し、保存料の検査を実施した。その結果、加熱処理前にはSoA不検出であった保存料無添加の加熱処理後ソーセージからSoA0.03 g/kgが検出され、ソーセージ加熱処理工程におけるソルビン酸の移行が確認されたので報告する。

実験方法

1. 試料

平成25年2月、都内食肉製品製造業者において、同時にスモークハウス内で加熱処理したSoA無添加（無塩漬）・添加（塩漬）のソーセージについて、それぞれ加熱前、加熱後、シャワー水冷却後の製品及びスモークハウス内の溜まり水、合計9検体を採取し、試料とした。

当該食肉製品製造工場におけるソーセージの製造工程と試料採取状況を図1及び写真1～4に示した。

2. 標準品及び試薬

SoAは和光純薬工業（株）製特級品を用いた。

メタノール、アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用、塩化ナトリウムは局方、その他の試薬は試薬特級品を

用いた。

3. 試験溶液の調製

平成22年5月28日厚労省通知（食安基発0528第3号）¹⁾に準じて行った。すなわち、試料約5 gを採取し、水蒸気蒸留を行った後、500 mLに定容したものを試験溶液とした。定量は高速液体クロマトグラフ（HPLC）により行い、確認は液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計（LC-MS/MS）によりマススキャン及びプロダクトイオンスキャンを行った。

4. 装置

1) HPLC

日本分光（株）製LC2000 Plusシリーズ、Chrom NAV

2) LC-MS/MS

Waters社製ACQUITY UPLC/TQD

5. 測定条件

1) HPLC条件

カラム：Cosmosil 5C₁₈-AR-II（4.6 mm i.d.×150 mm, 5 μm）、移動相：メタノール-アセトニトリル-5 mmol/L クエン酸緩衝液（pH 4.0）（1:2:7）、流速：0.8 mL/min、カラム温度：40°C、注入量：20 μL、検出器：PDA、検出波長：230 nm

2) LC-MS/MS

カラム：Inertsil ODS-3（2.1 mm i.d.×150 mm, 5 μm）、移動相A：0.05%ギ酸含有5%アセトニトリル、B：0.05%ギ酸含有95%アセトニトリル、A液の70-50-50%（0-10-11 min）のグラジエント、流速：0.2 mL/min、カラム温度：40°C、注入量：5 μL
イオン化モード：ESI (+)、キャピラリー電圧：2.0 kV

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科

169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター広域監視部食品監視第一課（当時）

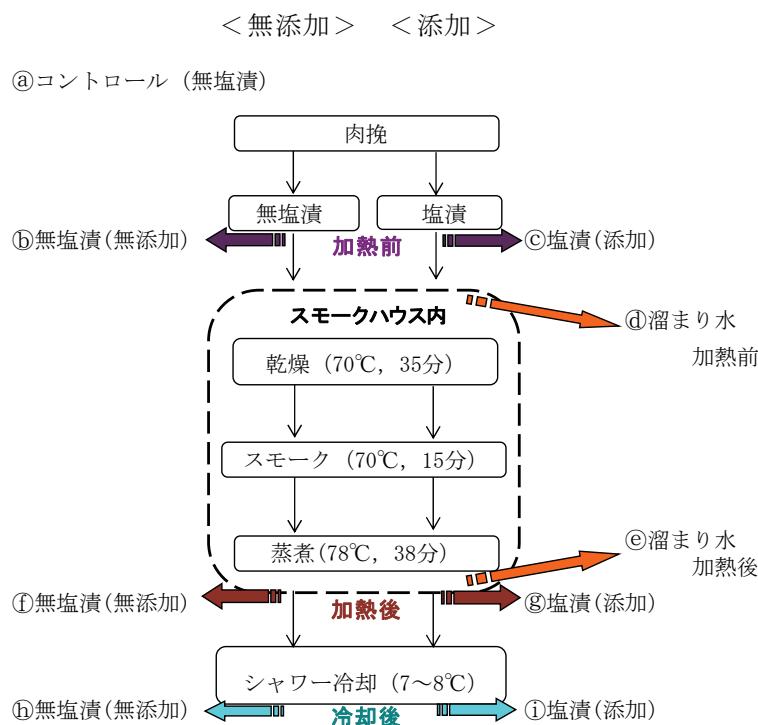


図1. ソーセージの製造工程と試料採取状況



写真1. ソーセージ加熱前

写真2. スモークハウス内部

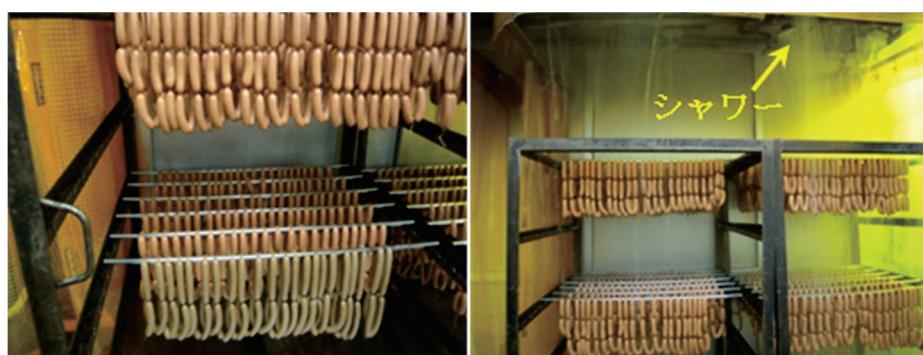


写真3. スモーク後ソーセージ

写真4. シャワー冷却

コーン電圧 : 20 V, コリジョンエネルギー : 20 eV, イオン源温度 : 140°C, デソルベーション温度 : 400°C, コーンガス流量 : 50 L/hr, 脱溶媒ガス流量 : 600 L/hr, 測定モ

ード : マスクスキャン (m/z 40~150), プロダクトイオンスキャン (プリカーサーイオン m/z 113)

表1. ソーセージ、溜まり水中のソルビン酸含量

処理	ソーセージ		溜まり水 (g/kg)
	無塩漬(無添加)	塩漬(添加)	
コントロール-前ロット	Ⓐ(-)	Ⓐ(-)	
加熱前	Ⓑ(-)	Ⓒ0.71	Ⓓ(-)
加熱後	Ⓕ0.03	Ⓖ0.95	Ⓓ0.14
シャワー冷却後	Ⓗ0.03	Ⓘ0.95	

定量下限 : 0.01 g/kg

結果及び考察

SoA分析結果を表1に示した。前ロット品であるコントロール及び加熱前の無添加ソーセージからSoAは検出されず、加熱後とシャワー冷却後の無添加ソーセージから、それぞれ0.03 g/kgのSoAが検出された。今回の再現試験において、無添加ソーセージがSoA添加ソーセージの下部に吊り下げられたのは、当初無添加製品からSoAを検出したものの再現を行ったものであるが、加熱後（シャワー冷却前）とシャワー冷却後のSoA含有量が同等であることから、冷却水の付着がその原因ではなく、加熱処理工程において移行したものと考えられた。宮本ら²⁾の報告では、保存料無添加ソーセージ製造工程中のSoAは6工場中5工場（この5工場は他の製品にSoA使用）から検出され、そのうち蒸煮工程（スモークハウス内に蒸気が入って加熱する工程。スチーミングともいう。）での検出が4例と多かった。ソーセージに添加されたSoAの一部が蒸煮工程で流出、気化し無添加製品に移行したものと推察している。また鈴木ら³⁾は台車の上段に無添加、下段に添加製品を配置して加熱処理を行い、加熱後と冷却後いずれも同等量のSoAを無添加製品から検出したことを報告している。小山ら⁴⁾の報告では上、中、下段のそれぞれ5ヶ所から採取した移行調査を行ったが、ほぼ同様の結果であり、気相からもSoAを検出するものであった。

SoA無添加ソーセージへの移行量は添加ソーセージ中SoAの3%程度であったが、鈴木ら³⁾によれば約5%，小山ら⁴⁾は1~4%の移行を報告している。加熱の温度や時間、台車への混載の条件（添加品と無添加品の量・比率、吊るす位置）等が異なるものの、今回の再現試験はこれらの報告とほぼ同程度の結果であった。スモークハウス内の溜まり水についても加熱前はSoA不検出であったが、加熱後は0.14 g/kg検出されている。以上のことから、今回SoA無添加のソーセージからSoAが検出されたのは、SoAの昇華点は60°Cであり、密閉された状態のスモークハウス内での蒸煮を含む加熱処理工程において、添加ソーセージ中のSoAが気相を介して無添加ソーセージに移行したためと推定された。なお、添加ソーセージのSoA含有量が加熱前後で0.71 g/kgから0.95 g/kgに増加している点については、スモークや蒸煮といった加熱処理により20~30%の重量減少があり⁵⁾、単位あたりのSoA含有量が増加したためと考えられた。

従来、この食肉製品製造工場では、スモークハウス内においてSoA添加ソーセージと無添加ソーセージは区分して

おり、台車への混載は行っていないことであった。しかし今回の事例では、歳末の繁忙時期に多種類の製品を製造していたために、SoA添加製品と無添加製品を混載したことが調査により判明している。

検証の結果より、スモークハウス内でのコンタミネーション防止の対策として、①SoA添加品と無添加品を混載して同時に加熱処理しないこと、②同じスモークハウスを使用して、SoA添加品と無添加品の両者を処理する場合は、先ず無添加製品を加熱し、その後、入れ替えてから添加製品を加熱すること、③添加製品を加熱処理したスモークハウスは十分な洗浄を行い、無添加製品への混入防止を図ることを徹底する必要がある。

まとめ

合成保存料無添加のソーセージから0.01 g/kgのSoAが検出された。スモークハウス内における加熱処理工程での気相を介した移行が疑われたため、再現試験を行ったところ、密閉されたスモークハウス内で台車に混載したSoA添加ソーセージから無添加ソーセージへのSoAの移行が検証された。加熱前の無添加製品では検出されなかったSoAが加熱処理後とシャワー冷却後の無添加製品からそれぞれ0.03 g/kg検出された。

今回の結果から、食肉製品を製造する業者に対し、今後とも、スモークハウス内加熱処理工程においてSoA添加品と無添加品を混載しないよう注意を呼びかける必要があると考えられた。

なお、本報告の概要は、第50回全国衛生化学技術協議会年会（2013年11月、富山）において発表した。

文 献

- 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知 “食品中の食品添加物分析法の改正、別添2”，平成22年5月28日食安基発0528第3号，2010.
- 宮本文夫、佐伯政信：日食工誌，33(6), 434-440, 1986.
- 鈴木那奈、後藤翔、中辻直人、他：食品衛生研究，61(3), 53-56, 2011.
- 小山隆、石田敏夫、荻原隆志、他：食品衛生研究，48(12), 73-78, 1998.
- 中野典子、森奥登志江：栃山女学園大学研究論集、第28号（自然科学編），1997.

Migration of Sorbic Acid from Sorbic Acid-Containing-Sausage to Sorbic Acid-Free-Sausage via Vapor Phase during the Heating Process in a Smoke House

Narue SAKAMAKI^a, Tetsuya SHINDO^a, Chieko HAYAFUJI^a, Yuki SADAMASU^a, Mayumi YUASA^{a,b},
Hiromichi MURAKAMI^b and Yoko UEMATSU^a

In November 2012, sorbic acid (SoA) was detected at a concentration of 0.01 g/kg in a sausage sample that was claimed to be preservative-free. This product was, purchased during a food inspection by the Tokyo Metropolitan Government at a meat processing plant. Though SoA was not added to this product, we suspected that SoA have entered the product as vapors, from sausages treated with SoA, during the heating process in the smoke house. In February 2013, the migration of SoA from the SoA-containing sausage to the SoA-free sausage was confirmed by a similar experiment at the plant, 0.03 g/kg of SoA was found in the SoA-free sausage. This experiment suggests that, components of SoA-containing sausage migrated to the SoA-free product in the smoke house, during the heating process.

Keywords: preservative, sorbic acid, sausage, smoke house, migration, heating process, food additive, HPLC

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan

^b Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, at the time when this work was carried out.