

輸入魚醤油の衛生化学的調査 (第2報*) - 有害元素等 -

中里光男^{*2}, 立石恭也^{*3}, 小林千種^{*3}, 山嶋裕季子^{*3},
大野郁子^{*3}, 川合由華^{*4}, 安田和男^{*3}

Hygienic Studies on Imported Fish Sauce (II) — Contents of 9 Elements —

MITSUO NAKAZATO^{*2}, YUKINARI TATEISHI^{*3}, CHIGUSA KOBAYASHI^{*3}, YUKIKO YAMAJIMA^{*3},
IKUKO OHNO^{*3}, YUKA KAWAI^{*4} and KAZUO YASUDA^{*3}

Keywords: 魚醤油 fish sause, 調味料 seasoning, ヒ素 arsenic, カドミウム cadmium, 鉛 lead, 銅 copper, 亜鉛 zinc, 鉄 iron, マンガン manganese, マグネシウム magnesium, カルシウム calcium

はじめに

近年, 我が国ではエスニックブームから, タイやベトナムなど東南アジア及び東アジア地域の代表的な調味料である魚醤油の需要が増えている。

魚醤油は主としてイワシ類などの小魚や小エビを原料とし, これに食塩を加え, 瓶や桶あるいはコンクリート製の発酵槽中で, 1~2年間という長期の熟成期間を経て製造される¹⁾。これらは家内工業的に作られるものが多く, その間の衛生管理が悪かったり, あるいは原材料となる魚介類が有害物質に汚染されていた場合, 魚醤油中に有害物質が混入する可能性が高い。また, これら原産国と我が国での食品添加物の許可状況も違うので, 製品中に不許可食品添加物が添加されている可能性もある。

一方, 我が国にも生産量は少ないが「いしる」や「しよつる」などの伝統的な魚醤油があり, また, 近年の魚醤油ブームから新たに魚醤油製造に参入するメーカーも増えている。

しかし, 魚醤油中の有害物質について, あるいは食品添加物の使用状況について調査した例はほとんどみられない。そこで, 前報²⁾では食品添加物について調査し,

ほとんどの試料から保存料の一つであるプロピオン酸が検出されることを報告した。今回は, 輸入魚醤油並びに国産魚醤油についてヒ素, 重金属等の実態調査を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

前報²⁾で使用した試料を用いた。すなわち, 平成9年12月から平成10年8月の間に東京都内のスーパー, デパート, 一般小売店から購入した各種魚醤油55検体を対象とした。内訳は輸入品が41検体(タイ産25検体, ベトナム産5検体, フィリピン産2検体, 韓国産5検体, 中国産2検体, 不明2検体), 国産品が14検体(「しよつる」4検体, 「いしる」4検体, その他6検体)である。なお, それぞれの試料の原材料及び原産国は前報²⁾に示した通りである。

2. 試薬

ヒ素(As), 鉛(Pb), カドミウム(Cd), 銅(Cu), 亜鉛(Zn), 鉄(Fe), マンガン(Mn), マグネシウム(Mg), カルシウム(Ca)の各標準溶液: 関東化学(株)製, 原子吸光分析用1,000 mg/Lあるいは100mg/L標準液を適宜希釈して使用した。

* 第1報, 東京衛研年報, 50, 113-118, 1999

* ² 東京都立衛生研究所多摩支所

* 190-0023 東京都立川市柴崎町3-16-25

* ² Tama Branch Laboratory, The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health

* 3-16-25, Shibazakicho, Tachikawa, Tokyo, 190-0023 Japan

* ³ 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科

* ⁴ 東京都立衛生研究所精度管理室

3. 装置

(1)原子吸光光度計：バリアンリミテッド社製AA-975型

(2)水素化物発生装置：バリアンリミテッド社製VGA-76型

4. 分析法

(1)試料溶液の調製³⁾：試料20gを硫酸 - 硝酸法によって湿式灰化したのち、1 mol/L塩酸を用いて20mLとしたものを試料溶液とした。

(2)測定：Pb, Cd, Cu, Zn, Fe及びMnについては試料溶液の一定量を取り、DDTC-MIBK法によって溶媒抽出したのち、原子吸光光度法により測定した⁴⁾。Mg及びCaについては試料溶液を適宜1 mol/L塩酸で希釈したのち、原子吸光光度法により測定した⁵⁾。Asについては試料溶液の一定量を取り、水素化物原子吸光光度法により測定した⁴⁾。

結果及び考察

今回、魚醤油の調査を行うにあたり、種々の元素の中から特に毒性の高いもの、魚介類に比較的高濃度に含まれるもの、あるいは環境汚染の原因となったものを分析対象に選んだ。さらに、主要ミネラルであるMg及びCaは、魚介類に豊富に含まれていることが知られているが、魚醤油中の含有量についてはあまり知られていない。そこで、魚醤油中のこれらの含有量について調査し、結果を表1に示した。

1. As

輸入魚醤油中のAs含有量は0.3~2.2(平均0.90) µg/gであり、国産魚醤油中の含有量はTr(0.1 µg/g未満)~1.8(平均0.56) µg/gであった。

Asは魚介類に比較的多く含まれており、代表的な魚醤油の原料であるイワシ(可食部)中には平均で2 ppm前後含有されている⁶⁻¹⁰⁾。したがって、魚醤油中から検出されたAsはほとんどが原料の魚体に由来するものと思われる。また、甲殻類のエビ類やカニ類、頭足類のイカ類やタコ類にはAsが多量に含まれていることが知られている⁶⁻¹⁰⁾。山本ら¹⁰⁾は北海道沿岸魚介類中の重金属調査を行っているが、その中でもエビ類のAs含有量は、6.87~37.98ppmと特に高かったと報告している。試料の中にはエビやイカの内臓を原料としたものもあったが、As含有量の特に高いものはなかった。

Asはかつての調整粉乳による乳児の中毒事件以来、食品衛生上の有害元素の代表とされ、食品添加物や清涼飲料水等の成分規格の中で重金属とともに規制されている。また、As化合物は農薬としての用途もあり、いく

つかの農産物には農薬の残留基準としての規制もある。しかし、近年、Asは必須微量元素であることも確認され、人の必要量は一日12~15 µg程度と推定されている¹¹⁾。一方、日本人の食品からの一日平均摂取量は113 µgと算出されており、魚介類からの摂取が40%以上を占めている¹¹⁾。中毒量は成人で5~150mg/日と考えられている¹¹⁾。

魚醤油中の含有量は一般的な魚介類での含有量程度であることから、調味料として少量使用される限りにおいては特に問題はないと考えられる。

2. Pb

Pbは輸入品では1検体から0.2 µg/g検出されたのみであり、他はすべてTr(0.1 µg/g未満)であった。また、国産品では3検体から0.1~0.2 µg/g検出されたが、いずれもごく微量であり、特に問題はないと思われる。

Pbは魚介類のうち貝類でやや高い例がみられるが、それらもおおむね1 µg/g以下である⁶⁻¹⁰⁾。

Pbはいろいろな食品から摂取されており、魚介類の寄与は穀類、肉類と同程度とされている¹¹⁾。食品からの一人一日摂取量は150 µgと算出されているが、近年は必須元素である可能性が指摘されている¹¹⁾。

3. Cd

Cdは輸入品からは検出されなかったが(0.1 µg/g未満)、国産品からは14検体中6検体から0.3~14 µg/gのレベルで検出された。検出されたものは「いしる」あるいは「いしる」を原料とする調味料であった。このうちN-5、N-7及びN-8からは14、5.9及び2.1 µg/gと高濃度のCdが検出された。これらの原材料はN-5及びN-7はイカ、N-8はサバであった。特に、イカを原料としたものが高い含有量であった。

「いしる」は一般に、(1)いわしの魚体全部を利用して作ったもの、(2)いわしやさばの頭や内臓を原料とするもの、(3)いかの肝臓を主原料にしたもの、に大別される¹⁾。本調査でCdの含有量の特に高かったものは(3)に該当するものであった。

魚介類の肉部でのCdの含有量はさほど多くはないが、内臓には比較的多く含まれており、その中でもイカやタコなどの頭足類、貝類の中のアワビやバイ貝、毛ガニや甘エビ等の内臓、特にこれらの肝臓に際だて多く含まれていることが知られている⁶⁻¹⁰⁾。石崎ら¹²⁾は種々の頭足類のCd含有量を肉部と内臓に分けて調査しているが、その中でスルメイカの肝臓では15.4~94.0ppm、ヤリイカで35.0ppm、紋甲イカで110ppm、ホタルイカでは10.0~19.5ppmと産地や種類にかかわらず極めて高濃度に検

表1. 魚醤油中の元素含有量

試料 番号	品名	μg/g								
		As	Pb	Cd	Cu	Zn	Mn	Fe	Mg	Ca
Y-01	ナンブラー	0.9	Tr	Tr	Tr	3.5	1.2	19	1,200	340
-02	ナンブラー	1.9	Tr	Tr	0.3	4.6	0.9	16	1,600	290
-03	ナンブラー	2.2	Tr	Tr	0.1	4.6	1.0	16	2,300	340
-04	シャールー	0.9	Tr	Tr	Tr	2.1	0.5	16	1,000	200
-05	ナンブラー	0.8	Tr	Tr	Tr	1.9	1.0	17	1,300	290
-06	魚露	0.6	Tr	Tr	Tr	3.7	1.2	18	1,300	260
-07	ナンブラー	0.8	Tr	Tr	Tr	4.5	1.2	21	1,400	300
-08	魚露	1.0	Tr	Tr	Tr	3.7	1.0	18	1,400	270
-09	フィッシュソース	1.0	Tr	Tr	Tr	3.7	0.5	12	930	180
-10	ナンブラー	0.8	Tr	Tr	Tr	3.3	1.1	18	1,100	300
-11	魚露	0.5	Tr	Tr	Tr	1.3	0.6	9	1,100	220
-12	ナンブラー	0.4	Tr	Tr	0.1	7.9	1.6	21	1,700	280
-13	ナンブラー	0.9	Tr	Tr	0.2	6.7	1.3	17	1,700	240
-14	魚露	0.5	Tr	Tr	Tr	1.6	0.6	9	1,300	160
-15	ナンブラー	0.7	Tr	Tr	Tr	5.1	1.2	26	990	170
-16	ナンブラー	0.8	Tr	Tr	Tr	5.1	1.2	19	1,100	240
-17	ナンブラー	0.8	Tr	Tr	Tr	6.6	1.2	34	1,200	120
-18	ナンブラー	0.4	Tr	Tr	Tr	3.4	1.2	19	1,600	310
-19	ナンブラー	0.5	Tr	Tr	Tr	3.5	0.9	19	1,500	150
-20	ナンブラー	0.8	0.2	Tr	Tr	3.7	1.6	20	1,400	270
-21	シャールー	0.8	Tr	Tr	Tr	3.9	0.7	20	1,300	150
-22	ナンブラー	0.8	Tr	Tr	Tr	4.1	1.2	28	1,400	170
-23	ナンブラー	1.0	Tr	Tr	0.1	3.7	0.6	13	2,700	240
-24	ナンブラー	0.7	Tr	Tr	Tr	3.6	0.8	19	1,800	160
-25	ナンブラー	0.6	Tr	Tr	Tr	5.0	1.3	18	1,100	180
-26	ニョクナム	1.5	Tr	Tr	Tr	6.9	0.3	12	680	140
-27	フィッシュソース	1.8	Tr	Tr	Tr	6.7	1.5	62	590	300
-28	ニョクナム	2.0	Tr	Tr	Tr	6.0	0.7	44	620	270
-29	ニョクナム	1.8	Tr	Tr	Tr	10	0.6	43	740	160
-30	ニョクナム	1.2	Tr	Tr	0.2	11	0.4	40	550	170
-31	パティス	0.6	Tr	Tr	Tr	3.9	0.4	17	1,300	270
-32	パティス	0.4	Tr	Tr	0.2	5.2	0.5	22	1,400	280
-33	アンチョビソース	0.9	Tr	Tr	Tr	3.0	0.3	5	1,500	240
-34	イワシエキス	0.7	Tr	Tr	Tr	3.1	0.3	6	2,000	270
-35	エビエキス	0.5	Tr	Tr	0.2	1.8	0.3	5	2,000	420
-36	イワシエキス	1.0	Tr	Tr	Tr	3.3	0.3	6	1,900	370
-37	魚醤	0.3	Tr	Tr	0.2	2.3	0.2	3	2,400	280
-38	魚露	0.5	Tr	Tr	Tr	0.4	0.5	17	1,500	370
-39	魚露	0.5	Tr	Tr	Tr	0.5	0.4	17	1,500	260
-40	ガルム	0.8	Tr	Tr	Tr	2.3	Tr	1	210	35
-41	ガルム	1.2	Tr	Tr	Tr	2.9	Tr	4	160	39
N-01	しょつつる	Tr	Tr	Tr	2.8	4.1	3.0	8	160	300
-02	しょつつる	0.6	Tr	Tr	Tr	2.3	Tr	3	280	260
-03	しょつつる	Tr	0.1	Tr	2.5	4.9	1.8	11	160	280
-04	しょつつる	0.1	Tr	Tr	0.1	1.8	Tr	3	290	130
-05	いしる	0.6	0.1	14	11	36	0.4	16	280	60
-06	いしる	1.2	Tr	0.3	0.2	4.8	Tr	10	140	40
-07	いしる	0.6	0.2	5.9	6.8	17	0.2	14	190	80
-08	いしる	1.8	Tr	2.1	3.7	47	0.2	18	320	83
-09	魚醤	1.0	Tr	Tr	Tr	1.2	0.2	1	200	120
-10	魚醤	Tr	Tr	Tr	0.2	1.2	0.3	4	280	150
-11	魚醤	Tr	Tr	Tr	0.2	2.3	1.0	5	350	310
-12	魚醤	1.0	Tr	Tr	Tr	1.0	0.2	2	150	72
-13	調味料	0.4	Tr	0.4	1.1	2.5	Tr	2	100	28
-14	調味料	0.2	Tr	0.6	2.0	3.0	0.1	2	130	61

Tr: 0.1 μg/g未満

出されたと報告している。また、イカの成熟とともに肝臓中のCd含有量が増加する傾向のあることも報告している。なお、肉部の含有量はいずれも0.5ppm以下である。したがって、今回の調査で高濃度のCdが検出された「いしる」中のCdは原料に使用されたイカの肝臓に由来するものと思われる。

Cdはイタイタイ病の原因金属であり、我が国では米について、安全基準として玄米で1.0ppm未満という基準値が設けられている¹¹⁾。また、食品からの一人一日摂取量は67 μ gと算出されており、穀類の寄与が大きく魚介類の寄与は少ないとされている¹¹⁾。魚醤油でCd含有量が高いのはイカの「いしる」のみであり、これも調味料として少量用いられる限りにおいては特に問題はないものと思われる。

4. Cu

Cuは輸入品ではTr (0.1 μ g/g未満) ~ 0.3 μ g/gと検出されても微量であった。一方、国産品では検出レベルはTr ~ 11 μ g/gの範囲であったが、1 μ g/g以上検出されたものが14検体中7検体あり、そのうちイカを原料とする試料番号N-5及びN-7では11及び6.8 μ g/gと他と比較して高い値を示した。

CuもCdと同様に頭足類、エビやカニなどの甲殻類、貝類での含有量が多い⁶⁻¹⁰⁾。したがって、これらも原材料のイカの肝臓に由来するものと思われる。

Cuは必須微量元素であり、第6次改訂日本人の食事摂取基準は成人(18~29歳)男子で1.8mg、女子で1.6mgとされ、許容上限摂取量は9mgであり、過剰症をきたすこともほとんどないといわれていることから¹¹⁾、魚醤油中のCuは衛生学的には特に問題ないと思われる。

5. Zn

Znは輸入品では0.4~11(平均4.15) μ g/gであったが、国産品では1.0~47(平均9.22) μ g/gであった。特にN-5、N-7及びN-8の含有量は他と比較して高く、それぞれ36、17及び47 μ g/gであった。

魚介類中のZnは肉部より内臓中に多く分布する傾向があり、イカ類の肝臓では13.8~90.0ppm、サバの内臓では12.4~37.8ppmという報告がある¹²⁾。したがって、これらの魚醤油から検出されたZnも原料由来であったと思われる。

Znも必須微量元素であり、摂取基準が設定されており、成人では男子で11mg、女子で9mgとされている¹¹⁾。許容上限摂取量も30mgとされ、過剰症はよほど大量でない限り、起こることはないといわれていることから¹¹⁾、魚醤油においては特に問題はないものと思われる。

6. Mn

Mnは輸入品ではTr (0.1 μ g/g未満) ~ 1.6(平均0.79) μ g/g、国産品ではTr ~ 3.0(平均0.56) μ g/gと検出レベルに大きな差は認められなかった。

Mnの魚介類中の含有量は貝類がやや高いことを除けばおおむね1ppm以下であり⁶⁻¹⁰⁾、魚醤油中から検出されたMnは原料に由来するものと思われる。

Mnも食事摂取基準が設定されている元素であり、成人では男子で4.0mg、女子で3.0mgとされ、許容上限摂取量も10mgとされていることから¹¹⁾、魚醤油においては特に衛生学的な問題はないものと思われる。

7. Fe

Feは輸入品では1~62(平均18.7) μ g/g、国産品では1~18(平均7.07) μ g/gであった。

魚介類中のFe含有量はいわしの可食部で1.7~2.3mg/100gとされ¹⁴⁾、これは魚醤油の平均値と大差がないことから、魚醤油から検出されたFeもほとんど原料に由来するものと思われる。

Feの食事摂取基準は成人では男子で10mg、女子で12mgとされ、許容上限摂取量は40mgとされているが、腸管からの吸収率も低いのでよほど大量でないかぎり過剰症をきたすことはないといわれている¹¹⁾。したがって、全く問題はないものと思われる。

8. Mg

Mgは輸入品では160~2,700(平均1,329) μ g/g、国産品では100~350(平均216.4) μ g/gと両者の間に大きなひらきがあった。

魚醤油 特に輸入品の含有量は国産品の約6倍であり、イワシ類中の平均的な含有量(生、可食部31~37mg/100g、煮干し230mg/100g¹³⁾)と比較してもかなり多い量であった。したがって、魚体の骨に由来するのみではなく、おそらく、製造工程で使用される食塩にも由来するものであろうと思われる。国産品との差はおそらく食塩の精製度の差によるものと思われる。

Mgの摂取基準は、成人男子で310mg、女子で250mgとされ、許容上限摂取量も700mgとされる¹¹⁾。魚醤油の寄与は10gの喫食でも輸入品では約13mgの摂取となり、これは少なくない量であると思われる。

9. Ca

Caは輸入品では35~420(平均236.7) μ g/g、国産品では28~310(平均141.0) μ g/gであった。

Caは骨と一緒に食べる小魚類(イワシ類可食部:60~85mg/100g、丸干しイワシ:1,400mg/100g¹⁴⁾)や干しエビ等に多量に含まれており、魚体全体を用いる魚醤油

にも多量に含まれているものと思われたが、含有量はさほどではなかった。これは食塩濃度が飽和に近くなるため、骨からの溶出が少なかったものと考えられる。

Caの摂取基準は、成人では男子で700mg、女子で600mg、許容上限摂取量は2,500mgとされる¹¹⁾。魚醤油の含有量は比較的少なく、摂取量に対する寄与もわずかなものであると思われる。

ま と め

輸入及び国産魚醤油中の元素含有量の調査を行ったところ、魚醤油中に含有される元素は、原材料の魚介類や食塩に由来するもので、汚染等による混入が疑われるものはなかった。

調査の中で、特にイカの内臓を原料とした「いしる」から比較的高濃度のCd、Cu及びZnが検出された。これらは肝臓中に蓄積されていたものが、そのまま魚醤油中に移行したものと推定されたが、調味料として少量使用する限りにおいては問題はないと思われる。

また、輸入品から高濃度のMgが検出されたが、その一部は製造原料である食塩に由来するものと推定された。その他、特に問題となる例は認められず、これらの値は魚醤油製造において原材料から移行するバックグラウンド値であると考えられる。

本調査は東京都食品環境指導センターの先行調査事業の一環として行ったものである。

文 献

1) 太田静行：魚醤油の知識，21-51，1996，幸書房，東京。

- 2) 中里光男，小林千種，山嶋裕季子，他：東京衛研年報，50，113-118，1999。
- 3) 日本薬学会編：衛生試験法・注解2000，372-375，2000，金原出版，東京。
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解2000，382-410，2000，金原出版，東京。
- 5) 日本薬学会編：衛生試験法・注解2000，159-163，2000，金原出版，東京。
- 6) 田中之雄，池辺克彦，田中涼一，他：食衛誌，15，390-393，1974。
- 7) 池辺克彦，田中之雄，田中涼一，他：食衛誌，18，86-97，1977。
- 8) 高木英美子，貫山道子，井上 茂，他：神奈川県衛研報告，15，55-58，1985。
- 9) 岡 威，甲山祥彦，末木賢二，他：大阪府立公衛研所報，18，47-58，1987。
- 10) 山本勇夫，松田和子，佐藤千鶴子：日本栄養・食糧学会誌，45，186-192，1992。
- 11) 糸川嘉則：最新ミネラル栄養学，46-214，2000，健康産業新聞社，東京。
- 12) 石崎有信，福島匡昭，坂本倫子：日衛誌，25，207-222，1970。
- 13) 科学技術庁資源調査会編：日本食品無機質成分表，33，1991，大蔵省印刷局，東京。
- 14) 科学技術庁資源調査会編：四訂日本食品標準成分表，108-111，1982。大蔵省印刷局，東京。