

国産及び輸入チーズ中の保存料の実態調査結果

坂本美穂*, 竹葉和江*, 藤沼賢司**, 鎌田国広*

Survey of Preservatives in Domestic and Imported Cheese

Miho SAKAMOTO*, Kazue TAKEBA*, Kenji FUJINUMA** and Kunihiko KAMATA*

A survey of preservatives in domestic and imported cheese was carried out from 1998 to 2003. Cheese from 475 samples marketed in Tokyo were examined. Sorbic acid was detected at a level of 0.01-1.70 g/kg in 7 samples. Dehydroacetic acid was detected at a level of 0.07 g/kg in one sample. The detected levels of these preservatives were within the standards for use in Japan. Propionic acid was detected at a level of 0.1-5.0 g/kg in 39 samples. The detected levels of propionic acid exceeded the standards for use in Japan. Benzoic acid was detected at a level of 1-65 mg/kg in 212 samples. It was speculated that the propionic acid and benzoic acid detected in the cheese were generated in the process of fermentation. Natamycin, which is not allowed for use in Japan, was detected at a level of 2.1-9.5 mg/kg in 8 samples.

Keywords: チーズ cheese, 保存料 preservatives, ソルビン酸 sorbic acid, デヒドロ酢酸 dehydroacetic acid, プロピオン酸 propionic acid, 安息香酸 benzoic acid, ナタマイシン natamycin

緒言

近年、食生活の欧米化が進み、日本人のチーズ消費量は著しく増加し、2002年には25年前の約3倍にあたる25万トンに達した¹⁾。その内訳はナチュラルチーズが13.1万トン、プロセスチーズが11.9万トンとなっており、ナチュラルチーズの消費量がプロセスチーズのそれをやや上回っている。ナチュラルチーズの90%、プロセスチーズの5%が輸入チーズで占められており、主な輸入先はオセアニア、EU諸国及び北米などである。

チーズは保存性の高い食品であるが、製造、流通及び販売過程での微生物による汚染を防止するために、保存料が使用されることがあり、我が国ではソルビン酸、デヒドロ酢酸及びプロピオン酸の使用が認められている。また、ナタマイシンはチーズの保存料として諸外国で使用されているが、我が国においては食品への使用は認められていない。

一方、チーズ中には天然由来のプロピオン酸や安息香酸が存在していることが知られている^{2,3)}。食品衛生法では、プロピオン酸については、チーズへの使用が許可されているが、安息香酸の使用は認められていない。そのため、チーズからプロピオン酸や安息香酸を検出した場合、そのチーズが食品衛生法に照らして適法か否かを判断することが困難な場合がある。

今回、われわれは国産及び輸入チーズ中の各種保存料の実態調査を実施し、若干の知見を得たので、報告する。

試験方法

1. 試料

1998~2003年の間に東京都内で販売されていたナチュラルチーズ427検体、プロセスチーズ48検体の計475検体を試料とした。

2. 試験項目

ソルビン酸、デヒドロ酢酸、プロピオン酸、安息香酸、ナタマイシンである。

3. 試験方法

1) ソルビン酸、デヒドロ酢酸、安息香酸 衛生試験法・注解⁴⁾に準拠した。

2) プロピオン酸 1)と同様の方法で試験溶液を調製し、高速液体クロマトグラフにより測定した。定量限界は0.1 g/kgである。なお、測定条件は以下のとおりである。

カラム:L-Column ODS(4.6 mm i.d. × 150 mm 5 μm, (財)化学物質評価研究機構), 移動相:2%リン酸二水素カリウム溶液(pH 2.5), 流速:1.0 mL/min, カラム温度:40℃, 測定波長:210 nm, 注入量:20 μL

3) ナタマイシン 藤沼ら⁵⁾の方法に準拠した。

結果及び考察

1. ソルビン酸、デヒドロ酢酸

ナチュラルチーズ395検体、プロセスチーズ46検体の計441検体について、ソルビン酸及びデヒドロ酢酸の検査を実施した。その結果、ソルビン酸が7検体から0.01~1.70

* 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

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

** 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科

Table 1. Sorbic Acid Content in Domestic and Imported Cheese

	Number of sample		Sorbic Acid (g/kg)	Country of origin
	Analysed	Detected		
Natural cheese	395	4	0.35-1.70	
Fresh	56	3	0.35-1.70	
Cottage cheese		1	1.70	Unknown
Cream cheese		1	0.39	Unknown
Others		1	0.35	France
White mould ripened	52	0		
Blue mould ripened	24	0		
Semi-hard/Hard	205	1	1.10	
Gjetöst		1	1.10	Norway
Chèvre	5	0		
Washed	7	0		
Mixed	44	0		
Others	2	0		
Processed cheese	46	3	0.01-1.50	
Total	441	7	0.01-1.70	

Table 2. Dehydroacetic Acid Content in Domestic and Imported Cheese

	Number of sample		Dehydroacetic Acid (g/kg)	Country of origin
	Analysed	Detected		
Natural cheese	395	1	0.07	
Fresh	56	1	0.07	
Others		1	0.07	Japan
White mould ripened	52	0		
Blue mould ripened	24	0		
Semi-hard/Hard	205	0		
Chèvre	5	0		
Washed	7	0		
Mixed	44	0		
Others	2	0		
Processed cheese	46	0		
Total	441	1	0.07	

g/kg の範囲で、デヒドロ酢酸が 1 検体から 0.07 g/kg 検出された (Table 1, 2)。

ソルビン酸及びデヒドロ酢酸は、いずれも食品衛生法でチーズに対して使用することが許可されている。これらの使用基準値は、ソルビン酸が 3.0 g/kg 以下 (ソルビン酸とプロピオン酸併用の場合、使用量の合計 3.0 g/kg 以下)、デヒドロ酢酸が 0.5 g/kg 以下となっている。今回、検出されたソルビン酸及びデヒドロ酢酸の量は、いずれも使用基準値以下であったが、ソルビン酸が検出されたプロセスチーズ 3 検体には使用表示がなかった。なお、今回、ソルビン酸が検出されたチーズからプロピオン酸は検出されず、併用は認められなかった。

ソルビン酸が検出されたナチュラルチーズは、フレッシュタイプのチーズとセミハードタイプのイェトオストチーズであった。また、デヒドロ酢酸が検出されたナチュラルチーズもフレッシュタイプのチーズであった。

ナチュラルチーズは、微生物により熟成させるタイプのチーズと熟成させないタイプのチーズの 2 つに大きく分けられる。フレッシュタイプのチーズは、微生物により熟成させないタイプのチーズである。また、イェトオストチーズは、ナチュラルチーズを製造する際に除かれるホエイか

ら作られる特殊なチーズで、フレッシュタイプのチーズと同様、微生物により熟成させないタイプのチーズである。このように、今回の結果では、ソルビン酸及びデヒドロ酢酸は、微生物により熟成させないタイプのチーズで使用される傾向が認められた。

一方、ソルビン酸が検出されたプロセスチーズ 3 検体は、いずれも使用表示がなく、すべてスモークチーズであった。ソルビン酸が検出されたスモークチーズのうち 2 検体は、検出量が抗微生物作用を示すのに必要な量である 0.06 g/kg⁶⁾ より少量であった。したがって、この 2 検体のスモークチーズから検出されたソルビン酸は、製造工程で使用された、くん液等の副原料からのキャリアオーバーではないかと推測された。

2. プロピオン酸

ナチュラルチーズ 377 検体、プロセスチーズ 26 検体の計 403 検体についてプロピオン酸の検査を実施した。その結果、プロピオン酸が 39 検体から 0.1 ~ 5.0 g/kg の範囲で検出された (Table 3)。

食品衛生法では、チーズに対して 3.0 g/kg 以下のプロピオン酸の使用が許可されている。しかし、今回、プロピオン酸が検出されたチーズには、いずれも使用表示はなかつ

Table 3. Propionic Acid Content in Domestic and Imported Cheese

	Number of sample		Propionic Acid (g/kg)	Country of origin
	Analysed	Detected		
Natural cheese	377	37	0.1-5.0	
Fresh	56	0		
White mould ripened	46	5	0.1-0.3	
Brie		1	0.2	France
Camembert		4	0.1-0.3	France
Blue mould ripened	21	0		
Semi-hard/Hard	205	26	0.1-5.0	
Appenzell		1	0.5	Switzerland
Comtè		7	0.8-4.8	France
Emmental		9	2.4-5.0	Japan(1), Switzerland(8)
Grana Padano		3	0.1-0.6	Italy
Gruyère		3	0.1-0.4	Japan(1), Switzerland(2)
Saint-Nectaire		1	0.2	France
Sbrinz		1	0.4	Switzerland
Others		1	0.3	France
Chèvre	5	1	0.2	
Chèvre		1	0.2	Switzerland
Washed	7	2	0.2-0.4	
Livarot		1	0.4	France
Vacherin Mont-d'Or		1	0.2	France
Mixed	35	3	0.2-1.3	Japan(2), Unknown(1)
Others	2	0		
Processed cheese	26	2	0.5-1.0	France(1), Unknown(1)
Total	403	39	0.1-5.0	

た。

チーズの中には、プロピオン酸菌で熟成させるタイプのチーズがある。プロピオン酸菌は、乳酸からプロピオン酸を生成し、特有の風味とガス孔（チーズアイ）を生じることが知られている²⁾。そのため、このタイプのチーズは、チーズ中に天然由来のプロピオン酸を含有している。その含有量は、エメンタールチーズで 10 g/kg に及ぶことが知られている⁶⁾。

今回、プロピオン酸が検出されたアペンツェル、コンテ、エメンタール及びグリュイエールは、プロピオン酸菌で熟成させるハードタイプのチーズである。

また、プロピオン酸はミックスチーズとプロセスチーズからも検出されている。今回、ナチュラルチーズを 2 種類以上、混合あるいは細切したチーズをミックスチーズに分類した。プロセスチーズは、ナチュラルチーズに乳化剤、色素等を加え、加熱溶解して作られる。そのため、ミックスチーズやプロセスチーズの原料として、プロピオン酸菌で熟成させるタイプのチーズを使用した場合、これらのチーズからプロピオン酸が検出される可能性がある。

プロピオン酸菌で熟成させるタイプ以外でも、白カビタイプのチーズ、乳酸菌で発酵させるセミハード・ハードタイプのチーズ、シェーブルチーズ及びウォッシュタイプのチーズからプロピオン酸が検出された。チーズの中には、原料乳に無殺菌乳を用いるなど必ずしも無菌的に製造されていないものもある。そのため、チーズの製造過程でプロピオン酸菌が混入した場合、プロピオン酸菌で熟成させるタイプ以外のチーズでもプロピオン酸が検出される可能性

がある。

プロピオン酸の検出量は、チーズの種類によっても、また、同じ種類のチーズでも分析値に幅が認められた。天然由来のプロピオン酸の場合、製造時における熟成期間などの発酵条件が各々のチーズにより少しずつ異なるため、それに伴いプロピオン酸の量が変動する可能性がある。

今回、プロピオン酸菌で熟成させるタイプのチーズから検出されたプロピオン酸の量は、抗微生物作用を示すのに十分な量であった。そのため、プロピオン酸が保存料としてチーズに添加された可能性もある。したがって、検出されたプロピオン酸が天然由来か添加されたものであるかを判断するためには、輸入業者や製造業者に問い合わせる等、さらなる調査が必要と考える。

3. 安息香酸

ナチュラルチーズ 240 検体、プロセスチーズ 10 検体の計 250 検体について安息香酸の検査を実施した。その結果、212 検体から 1~65 mg/kg の安息香酸が検出された (Table 4)。安息香酸が検出されたチーズは 50 種類にものぼった。

食品衛生法では、チーズへの安息香酸の使用は認められていない。しかし、チーズでは、原料乳中の馬尿酸を前駆物質として、安息香酸が生成されることが知られている²⁾。また、安息香酸は原料乳中にも含まれている⁷⁻⁹⁾。チーズ中の安息香酸の自然含量は、馬尿酸量から換算して一般のナチュラルチーズで 100 mg/kg 以下、ホエイチーズで 400 mg/kg 以下と考えられている⁹⁾。今回、一般のナチュラルチーズ及びホエイチーズ（イェトオストチーズがこれにあたる）で検出された安息香酸の量は、馬尿酸量からの換算

Table 4. Benzoic Acid Content in Domestic and Imported Cheese

	Number of sample		Benzoic Acid (mg/kg)	Country of origin
	Analysed	Detected		
Natural cheese	240	202	1-65	
Fresh	24	20	1-36	
Cream cheese		10	1-36	Australia(1), Austria(1), Denmark(4), Germany(1), Japan(1), New Zealand(2)
Mozzarella		9	2-24	Australia(1), Brazil (1), Denmark(2), Germany(4), Japan(1)
Steppen		1	6	Germany
White mould ripened	34	17	1-13	
Brie		3	1-7	Australia(1), France(2)
Camembert		9	2-9	France(4), Germany(2), Japan(3)
Caprice des Dieux		1	9	France
Chamois D'or		1	6	France
Coulommiers		1	13	France
Coutançais		1	10	France
Saint-Andrè		1	4	France
Blue mould ripened	13	0		
Semi-hard/Hard	142	141	5-65	
Amsterdam		1	6	the Netherlands
Beaufort		2	6-40	France
Brick		1	30	France
Cheddar		21	8-27	America(1), Australia(1), Britain(9), Canada(3), Japan(5), New Zealand(2)
Colby Jack		1	6	America
Comtè		7	11-15	France
Edam		6	9-18	Japan(1), the Netherlands(5)
Egmont		1	19	New Zealand
Emmental		7	7-17	Japan(1), Switzerland(6)
Epicure		2	25-28	New Zealand
Feta		2	7-11	Denmark
Gjetöst		1	21	Norway
Gouda		18	6-12	Japan(2), the Netherlands(16)
Grana Padano		5	6-13	Italy
Gruyère		6	8-31	Japan(1), Switzerland(5)
Havarti		2	9-11	Denmark
Manchego		1	12	Spain
Maribo		8	5-8	Denmark(7), Japan(1)
Mimolette		8	10-24	France
Monterey Jack		2	5-9	America
Norvegia		1	11	Norway
Ossau-Iraty		1	31	France
Parmegiano Regiano		10	5-10	Austria(1), Italy(6), Japan(3)
Pavè de Roabaix		1	9	Unknown
Pecorino Romano		2	23-24	Italy
Prato		1	14	Brazil
Provolone		1	11	Italy
Petit Basque		1	28	France
Raclette		3	5-65	Switzerland
Ridder		3	8-11	Norway
Saint-Nectaire		1	6	France
Samsoe		9	5-9	Denmark(7), Japan(2)
Sbrinz		1	10	Switzerland
Tomme de Savoie		1	14	France

Table 4. (Continued)

	Number of sample		Benzoic Acid (mg/kg)	Country of origin
	Analysed	Detected		
Others		3	9-34	Australia(1), Brazil(1), France(1)
Chèvre	5	4	6-59	
Chèvre		3	25-59	France(2), Switzerland(1)
Sainte-Maure		1	6	France
Washed	5	5	4-25	
Livarot		1	11	France
Piè d'Angloys		2	19-25	France
Taleggio		1	4	Italy
Vacherin Mont-d'Or		1	25	France
Mixed	15	14	7-19	Australia(1), Japan(11), Mixed(2)
Others	2	1	5	Italy
Processed cheese	10	10	7-20	France(2), Japan(8)
Total	250	212	1-65	

Table 5. Natamycin Content in Domestic and Imported Natural Cheese

	Number of sample		Natamycin (mg/kg)	Country of origin
	Analysed	Detected		
Fresh	23	2	3.9-4.1	
Mozzarella		2	3.9-4.1	Germany
White mould ripened	21	0		
Blue mould ripened	11	0		
Semi-hard/Hard	179	6	2.1-9.5	
Cheddar		1	2.1	Canada
Gouda		1	4.2	the Netherlands
Ossau-Iraty		2	2.3-8.6	France
Pavé de Roabaix		1	2.4	Unknown
Petit Basque		1	9.5	France
Chèvre	4	0		
Washed	4	0		
Mixed	5	0		
Others	1	0		
Total	248	8	2.1-9.5	

値を超えるものはなかった。また、検出された安息香酸の量は、同じ種類のチーズでも値に幅が認められた。天然由来の安息香酸の場合、前駆物質である馬尿酸の牛乳中の自然含量が季節等により変動する⁹⁾。そのため、それに伴い安息香酸の量が変動する可能性がある。

今回、安息香酸は、調査した8割以上のチーズから検出された。一方、青カビタイプのチーズからは安息香酸は検出されず、白カビタイプのチーズでは安息香酸の検出率は約半分であった。このように、カビで熟成させるタイプのチーズでは、他のチーズに比べて安息香酸の検出率が低い傾向が認められた。

4. ナタマイシン

ナチュラルチーズ248検体について、ナタマイシンの検査を実施した。その結果、ナタマイシンが8検体から2.1~9.5 mg/kgの範囲で検出された (Table 5)。ナタマイシンを検出したチーズの内訳をみると、8検体中6検体がセミハード及びハードタイプのチーズであった。

ナタマイシンは別名ピマリシンとも呼ばれ、カビに対して発育阻害作用を有する。そのため、ナチュラルチーズや

ドライソーセージの熟成中の表面防かび剤として諸外国で使用されている。しかし、現在のところ、我が国においてナタマイシンの食品への使用は認められていない。

今回、ナタマイシンが検出されたチーズは、ドイツ、カナダ、オランダ及びフランスから輸入されたものであった。そこで、検出されたナタマイシンの量を原産国の基準値と比較した。カナダでは、チーズ表面に20 mg/kgまでナタマイシンの使用が認められている。今回、カナダ産のチーズから検出されたナタマイシンの量は2.1 mg/kgで、基準値の約1/10であった。一方、EUでは、チーズの表面1 dm² (100 cm²)あたり2 mgまでナタマイシンの使用が認められている。今回、フランス、ドイツ及びオランダ産のチーズから検出されたナタマイシンの量を伊藤ら¹⁰⁾の設定した換算係数16.6を用いてmg/dm²に換算すると、0.1~0.6 mg/dm²になった。この値をEUの基準値と比較したところ、すべて基準値の1/3以下であった。

ナタマイシンは通常、長期間、熟成させるタイプのチーズに使用される。しかし、今回は熟成させないフレッシュタイプのドイツ産モッツァレラチーズ2検体からもナタマ

イシンが検出された。このタイプのチーズでは、流通及び販売過程でのカビによる汚染を防止するために、ナタマイシンを使用していると考えられる。このように、ナタマイシンは熟成中の表面防かび剤以外の使用方法もあるため、非熟成タイプのチーズにも検査を今後も継続して実施する必要がある。

ま と め

1998~2003年の間に東京都内で販売されていた国産及び輸入チーズ475検体について保存料の実態調査を行った。

1. ソルビン酸が441検体中7検体から検出された。検出量は0.01~1.70 g/kgの範囲で、いずれも基準値以内であったが、使用表示がないものが3検体あった。

2. デヒドロ酢酸が441検体中1検体から検出された。検出量は0.07 g/kgで、基準値以内であった。

3. プロピオン酸が403検体中39検体から0.1~5.0 g/kgの範囲で検出された。また、安息香酸が250検体中212検体から1~65 mg/kgの範囲で検出された。検出されたプロピオン酸及び安息香酸は、チーズの熟成中に生成された天然成分である可能性が考えられた。

4. 我が国では使用が認められていないナタマイシンが248検体中8検体から2.1~9.5 mg/kgの範囲で検出され

た。

文 献

- 1) 農林水産省畜産局牛乳乳製品課編：チーズの需要動向，2003。
- 2) Fryer, T. F., Peberdy, M. F.: *N. Z. J. Dairy Sci. Technol.*, **12**, 133-134, 1977。
- 3) 栗崎純一, 笹子謙治, 津郷友吉, 他：食衛誌, **14(1)**, 25-30, 1973。
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000版, 286, 2000, 金原出版, 東京。
- 5) 藤沼賢司, 竹葉和江, 宮崎奉之：東京衛研年報, **49**, 168-171, 1998。
- 6) 谷村彰雄：食品添加物公定書解説書, 第7版, D-1188, 1999, 廣川書店, 東京。
- 7) 西本孝男, 上田雅彦, 田植栄：食衛誌, **10(6)**, 410-413, 1969。
- 8) 西本孝男, 上田雅彦, 田植栄：食衛誌, **9(1)**, 60-62, 1968。
- 9) 慶田雅洋：食品衛生研究, **31(4)**, 57-66, 1981。
- 10) 伊藤誉志男, 辻沢広, 横山剛, 他：酪農科学と食品の研究, **34**, A1-A6, 1985。