

輸入醤油の有害性元素及び 腐敗性アミン類含有量について

山 嶋 裕季子^{*}, 田 口 信 夫^{*}, 小 林 千 種^{*},
宮 川 弘 之^{**}, 荻 野 周 三^{*}

Contents of 4 Elements, Volatile Basic Nitrogen and Non Volatile Amines in Imported Soy Sauce

Yukiko YAMAJIMA^{*}, Nobuo TAGUCHI^{*}, Chigusa KOBAYASHI^{*},
Hiroyuki MIYAKAWA^{**} and Shuzo OGINO^{*}

Keywords: 醤油 soy sauce, 調味料 seasoning, ヒ素 arsenic, 銅 copper, カドミウム cadmium, 鉛 lead, 揮発性塩基窒素 volatile basic nitrogen, 不揮発性アミン non volatile amine, ヒスタミン histamine, チラミン tyramine

緒 言

世界的和食ブームにより日本の醤油が輸出される一方で、我が国では東アジア、東南アジア等の料理の浸透に伴い、それらの国独自の醤油が店頭やインターネットで簡単に入手できる環境になっている。前報¹⁾で輸入醤油について食品添加物の使用状況を調査したところ、我が国の食品衛生法に適合しないものがかなりあることが明らかになった。今回は輸入醤油の性状並びに変質や汚染の指標となる有害性元素及び腐敗性アミン類の含有状況について調査を行った。その結果について報告する。

実 験 方 法

1. 試料 平成 13 年に東京都内のスーパー及び中国、韓国及びタイ等の食材を扱う小売店等から購入した輸入醤油 19 試料について調査を行った。なお、それぞれの試料の原材料等は前報¹⁾に示した通りである。なお試料は、購入後冷蔵保存した。

2. 分析法

- 1) pH: 試料 5 g を分取し、水 20 mL を加えて混和した後、pH メーターで測定した。
- 2) 食塩濃度: 試料 1~5 g を乾式灰化後²⁾、得られた灰分に水を加えて溶解後、ろ紙でろ過し、50 mL 定容とした。この溶液中の塩素イオンを硝酸銀滴定法³⁾により定量し、塩化ナトリウムに換算した。
- 3) メタノール: 食品衛生検査指針⁴⁾に従った。
- 4) ヒ素: 試料 5 g をニッケル添加湿式灰化法⁵⁾によって処理後 100 mL 定容とし、水素化物変換-原子吸光度法⁶⁾

により測定した。

- 5) 有害性元素: 銅 (Cu), カドミウム (Cd) 及び鉛 (Pb)
- (1) 試験溶液の調製: 試料 1~5 g を硫酸法⁵⁾によって湿式灰化後 1 mol/L 塩酸を用いて 20 mL に定容したものを試験溶液とした。
- (2) 測定: 試験溶液の一定量を取り DDTC-MIBK 法によって溶媒抽出した後、原子吸光度法⁵⁾により測定した。
- 6) 揮発性塩基窒素 (以下 VBN と略す): 食品衛生検査指針⁷⁾に従った。
- 7) 不揮発性アミン (以下 NVA と略す) ヒスタミン (Him), カダベリン (Cad), プトレシン (Put), チラミン (Tym), スペルミジン (Spd), スペルミン (Spm), トリプタミン (Trp), 及びフェネチルアミン (Phe): 中里らの方法⁸⁾に従った。

結果及び考察

1. pH 及び塩分濃度 結果を表 1 に示した。pH は 4.1~5.1 であり、国産醤油の pH 4.6~4.8 とほぼ同じ弱酸性であった。国産醤油では、醸造工程で産生された乳酸を主体とする有機酸やアミノ酸により弱酸性を呈することから、輸入醤油でも同様の成分により、弱酸性を示すものと考えられる。

塩分濃度は塩化ナトリウムに換算して 3.5~17%であった。10%未満の 4 試料を除いた 15 試料は、五訂日本食品標準成分表 (以下成分表と略す) に示された国産醤油の塩分濃度 (12.4~16%)⁹⁾と同程度であった。中国産の「生抽」は、大豆、小麦に米麹、塩水を加えて混ぜ合わせ、発酵、熟成させて作る¹⁰⁾、他の輸入醤油の製法もこれに準じたものだと考えられる。国産醤油同様、加えられた食塩

* 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

* 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

表1. 輸入醤油中のpH, 塩分, メタノールおよび有害元素含有量

検体 No.	品名	原産国	pH	塩分 (%)	メタノール (g/kg)	As ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Pb ($\mu\text{g/g}$)
1	生抽	中国	4.6	15	<0.05	ND	ND	ND	ND
2	生抽	中国	4.4	15	<0.05	ND	0.2	ND	ND
3	醤油	中国	4.5	17	<0.05	ND	0.2	ND	ND
4	老抽	中国	4.1	15	<0.05	ND	0.5	ND	ND
5	老抽	中国	4.1	16	<0.05	ND	ND	ND	ND
6	醤油	台湾	4.7	12	-	ND	ND	ND	ND
7	醤油膏	台湾	5.1	8.7	-	ND	ND	ND	ND
8	ショウユ	韓国	4.8	12	<0.05	ND	ND	ND	ND
9	ショウユ	韓国	4.8	14	<0.05	ND	ND	ND	ND
10	ショウユ	韓国	4.8	16	-	ND	ND	ND	ND
11	ショウユ	韓国	4.6	14	<0.05	ND	ND	ND	ND
12	カンジャン	韓国	4.9	13	<0.05	ND	ND	ND	ND
13	ソイビーンソース	タイ	5.0	17	-	ND	ND	ND	ND
14	ソイビーンソース	タイ	4.7	16	-	ND	ND	ND	ND
15	ソイビーンソース	タイ	4.7	21	-	ND	ND	ND	ND
16	ブラックソイソース	タイ	4.6	7.1	-	ND	1.0	ND	ND
17	ブラックスイートソース	タイ	4.2	3.5	-	ND	0.3	ND	ND
18	ソイビーンペースト	タイ	4.6	17	-	ND	0.5	ND	ND
19	スイートソース	インドネシア	4.5	6.2	-	ND	0.3	ND	ND
ND				<0.1	<0.05	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

は、塩味の基礎となるだけでなく、発酵・熟成段階での有害菌の繁殖を抑える働きも担っている。10%未満の4試料は甘味と粘張度が強く、砂糖やカラメルの添加比率が高いために、塩分が希釈されたものと考えられる。

2. メタノール 表1に示したように、いずれも0.05 g/kg未満であった。醤油や味噌のような発酵食品ではエタノールやメタノールが生成されることが知られているが¹¹⁾、今回調査した輸入醤油からは検出されなかった。

3. ヒ素及び重金属 結果を表1に示した。As, Cd,及びPbはいずれもND未満であった。衛生試験法・注解によると大豆におけるこれら元素の含有量は、Asで<0.01~0.20 $\mu\text{g/g}$ 、Cdで0.04~0.12 $\mu\text{g/g}$ 、Pbで0.05 $\mu\text{g/g}$ 未満であり¹²⁾、大豆そのものに含有される絶対量がかなり少なく、試料への移行も検出限界未満の量であったと考えられた。

Cuを検出した試料は7試料で0.2~1.0 $\mu\text{g/g}$ であった。台湾及び韓国産の試料はいずれも検出限界以下であった。No.4, No.16及びNo.18で0.5~1.0 $\mu\text{g/g}$ を検出した他は、成分表⁹⁾に示されている国産醤油中のCu含有量(0.1~0.2 $\mu\text{g/g}$)と同程度であった。豆類は比較的Cu含有量が多く、醤油の原料である大豆(国産、乾)の含有量は成分表で9.8 $\mu\text{g/g}$ であった¹³⁾。大豆中のCuは水抽出により6割が抽出されることから¹⁴⁾、醤油の製造過程で原料の大豆中のCuが醤油に移行する可能性が考えられた。一方、食塩も醤油の主原料の一つである。新野らの行った市販食塩の品質調査では、1.0 mg/kg以上のCuを検出している¹⁵⁾。食塩中のCuは海水等原料に由来する他、製塩装置の熱交換部に銅が使用されるためそこからの溶出も考えられた。

従って、輸入醤油におけるCuの由来は原料の大豆及び

食塩の寄与が大きいものと考えられた。

4. VBN 結果を表2に示した。すべての試料からVBNが2.6~470 mg%検出された。中国、台湾及び韓国産の試料でのVBN含有量は50~200 mg%の範囲であったが、タイ産のソイビーンソース3試料中2試料は470及び300 mg%と高かった。他のタイ産4試料及びインドネシア産1試料は2.6~56 mg%と比較的少なかった。VBNは発酵食品や熟成期間の長い食品では一般的に高い傾向があるとされている。魚を原料とした魚醤油のVBNは輸入品で140~480 mg%で、国産品でも34~410 mg%で⁸⁾、輸入醤油での含有量もこの範囲であった。

5. NVA 結果を表2に示した。15試料からNVAが検出された。タイ産の半数とインドネシア産の1試料からは検出されなかった。個別に見ていくと、Himはいずれの試料からも検出されなかった。Cad, Spd及びSpmは10 $\mu\text{g/g}$ 以上を検出したものはなく、Trpが検出されたのは2試料のみで検出量も13及び2.6 $\mu\text{g/g}$ と少なかった。Put及びPheは約半数の試料から検出された。NVAの中で最も含有量が高かったのはTymであり、中国産の5試料中3試料は100 $\mu\text{g/g}$ を超えており、台湾産の1試料も130 $\mu\text{g/g}$ と比較的高濃度含有していた。NVAはVBNと同じく、主として腐敗細菌等の微生物によって生成されるタンパク質やアミノ酸の代謝物であり、魚介類や食肉類などタンパク質を主とする食品の腐敗の目安として測定される。また微生物を利用する発酵食品から比較的高濃度に検出されることが知られている。さらにHisに代表されるアレルギー様食中毒、Tymによる血圧上昇や偏頭痛の誘発作用等が食品衛生上問題となる場合がある^{8,16)}。しかし今回のTym検出量

表2. 輸入醤油中の揮発性塩基窒素(VBN)及び不揮発性アミン(NVA)

試料 番号	VBN (mg%)	NVA($\mu\text{g/g}$)							
		Him	Cad	Put	Tym	Spd	Spm	Trp	Phe
1	98	ND	5.4	59	180	5.4	3.6	13	37
2	120	ND	ND	2.4	ND	9.6	3.2	ND	ND
3	200	ND	2.7	15	39	6.6	3.4	ND	24
4	69	ND	4.6	54	140	ND	ND	ND	49
5	50	ND	ND	27	130	ND	ND	ND	12
6	130	ND	ND	6.6	130	4.1	3.1	ND	ND
7	110	ND	ND	4.9	ND	ND	ND	ND	56
8	110	ND	ND	ND	ND	5.5	4.0	ND	6.6
9	77	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	5.4
10	100	ND	ND	2.3	59	ND	ND	2.6	7.7
11	110	ND	ND	ND	14	4.0	3.8	ND	7.6
12	97	ND	ND	ND	ND	5.1	4.1	ND	9.6
13	470	ND	ND	9.8	ND	8.2	5.5	ND	ND
14	300	ND	ND	6.7	ND	5.5	5.1	ND	ND
15	8.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
16	13	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
17	2.6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
18	56	ND	ND	ND	ND	8.9	4.3	ND	ND
19	8.8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ND	<1.0	<20	<2.0	<2.0	<10	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0

は健常者には特に問題となる量ではなかったが、モノアミン酸化酵素阻害剤の服用者等 Tym 摂取により重篤な症状を起こす懸念のある人には注意が必要である。NVA が検出されなかった試料では VBN が 13 mg%以下と低濃度であった。また NVA の検出量を国産醤油での調査結果と比較すると、輸入醤油は国産を下回る傾向があった¹⁶⁾。

ま と め

輸入醤油 19 検体について性状、有害性元素及び腐敗性アミン類の含有量状況について調査した。

1. pH は 4.1~5.1, 塩分濃度は 3.5~17%であった。
2. メタノールは検出されなかった。有害性元素では、Cu は 7 試料から 0.2~1.0 $\mu\text{g/g}$ を検出したが、原料である大豆や食塩由来と考えられた。As, Pb 及び Cd は検出されなかった。
3. VBN は全ての試料から検出され、含有量は 2.6~470 mg%であった。NVA は約 8 割の検体から検出されたが、最も含有量が高かったのは Tym であった。

以上のことから、輸入醤油は、前報¹⁾で調査した添加物の使用状況では、指定外添加物の使用、醤油への使用が認められていない添加物の使用、不適切な表示等食品衛生法に適合しないもののがかなり見受けられたものの、腐敗性アミン類や重金属による汚染が疑われるものはなかった。

文 献

- 1) 山嶋裕季子, 田口信夫, 小林千種, 他: 東京衛研年報, **53**, 78-82, 2002.
- 2) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2000, 156-157, 2000, 金原出版, 東京.
- 3) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2000, 714, 2000, 金原出版, 東京.
- 4) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針 理化学編, 234-236, 1991, 日本食品衛生協会, 東京.
- 5) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針 理化学編, 168-179, 1991, 日本食品衛生協会, 東京.
- 6) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針 理化学編, 199-200, 1991, 日本食品衛生協会, 東京.
- 7) 厚生省生活衛生局監修: 食品衛生検査指針 理化学編, 269-271, 1991, 日本食品衛生協会, 東京.
- 8) 中里光男, 小林千種, 山嶋裕季子, 他: 東京衛研年報, **53**, 95-100, 2002.
- 9) 科学技術庁資源調査会編: 五訂日本食品標準成分表, 288-289, 2000, 大蔵省印刷局, 東京.
- 10) 食材図典, 252-351, 2001, 小学館, 東京.
- 11) 上田工, 嶋村保洋, 石川ふさ子, 他: 東京衛研年報, **33**, 214-218, 1982.
- 12) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2000, 388-395, 399, 2000, 金原出版, 東京.
- 13) 科学技術庁資源調査会編: 五訂日本食品標準成分表, 60-61, 2000, 大蔵省印刷局, 東京.
- 14) 田中諒一, 吉田精作, 櫻本隆: 食衛誌, **21**, 243-246, 1980.
- 15) 新野靖, 西村ひとみ, 古賀明洋, 他: 日本調理学会誌, **36**, 107-122, 2003.
- 16) 井部明広, 上村尚, 田端節子, 他: 東京衛研年報, **46**, 102-107, 1995.