

県内におけるしょうゆ中の食品添加物の実態について

吉田 光 宏

深 沢 喜 延

しょうゆは、平安時代から日本人の食生活に重要な位置をしめ、塩分の補給に欠かせないものであった。現在では、日本農林規格(JAS)¹⁾によって濃口しょうゆ、淡口しょうゆ、溜しょうゆ、さいこみしょうゆならびに、しろしょうゆに分類され規格化されている。しかしながらしろしょうゆは、地方毎による嗜好の違いにより、中央大手の製造メーカーの他に各地に小規模な製造所が点在している。山梨県においても最近の調査²⁾で全県に24工場があることが明らかにされている。JASの分類のうち淡口しょうゆは色が薄く、主に京阪神地方で生産消費されている。また溜しょうゆは現在東海三県を中心に生産されているが、その消費地域は限られている。しろしょうゆは名古屋を中心に発達したもので、糖分含量が多いことで知られている。本県では大部分の工場が濃口しょうゆのみを製造している。

しょうゆは本来、植物性蛋白質を微生物で分解しアミノ酸としたもので、熟成までに1年以上を要していたが第2次大戦の前後から植物性蛋白質を酸で加水分解する方法がとられ、新式醸造法と呼ばれている。これらを製造工程別に分類すると醸造しょうゆ、新式2号、アミノ酸、2号アミノ酸となるが、一般に醸造しょうゆは本醸造その他は、新式醸造とと呼ばれて区別されている。

しょうゆは食塩の濃度が20%前後と比較的塩濃度の高い食品であるが、アミノ酸をはじめ栄養分に富み、微生物の繁殖はまぬがれ得ない。そこで他の加工食品と同様に保存料の添加が認められ、その使用量の基準は、安息香酸、同ナトリウム(0.6g/kg以下)、パラオキシ安息香酸エチル、n-およびiso-プロピル、n-およびiso-ブチル(0.25g/L以下)である³⁾。

われわれは県内で生産されているしょうゆの保存料添加実態を調査する目的で、県内24工場のうち20工場の製品について保存料の定量試験とpH試験を夏と冬と2回行ない、若干の知見を得たので報告する。

試料および試験方法

試 料

(1) 1974年冬季製造のもので18工場より、食品衛生協会検査室を介して分与された18試料

(2) 1974年夏季製造のもので14工場より、県厚生部公衆衛生課食品衛生監視機動班が、取去した36試料。

試験方法

保存料試験⁴⁾

a) 前処理

保存料の試験の前処理法として水蒸気蒸留法、有機溶媒抽出法、透析法等があるが、今回は、水蒸気蒸留法と透析法を行なった。留液又は透析外液を塩酸性にしてエーテル抽出を行ない、安息香酸はそのまま炭酸水素ナトリウム溶液で逆抽出し、中和して試験溶液とした。パラオキシ安息香酸エステル類は、エーテルを留去し水酸化ナトリウムを留去し、水酸化ナトリウム溶液で加水分解し、再度エーテル抽出を行ない、以下安息香酸と同様に操作した。

b) 検出法

安息香酸、パラオキシ安息香酸の検出法には紫外部吸収法、ガスクロマトグラフ法等があるが、今回は操作の簡便性と迅速性を考慮し紫外部吸収法を採用した。なお妨害吸収を消去するため次の方法で定量した。安息香酸については極大吸収229nmの前後10nmすなわち219, 239nmの吸光度を測定し、229nmの吸光度から219, 239nmの吸光度の平均値を減じて検量線を作成した。パラオキシ安息香酸については、244, 254, 264nmの吸光度を測定し、以下同様に計算した。

pH 試験

ガラス電極 pH メーターを用いて測定した。

成績および考察

県内には図1に示したように24工場でしょうゆが生産されており、地域と密着に結びついて販売されている。他の食品製造業と異なり、その所在地は全県にちらばり4市8町におよんでいる。冒頭で述べたとおり、県内の大部分は、濃口しょうゆであった。なおJASにより分類すると、図2のようになった。不明が20%と多いのは食品衛生協会検査室より分与されたもので、容器の表示がなかったためであり、表示があったものは、ほとんどJASに従った製品であった。

冬季製品18工場18件、夏季製品14工場36件、計54件について保存料の添加実態を調べた。パラオキシ安息香酸及び安息香酸について共に、水蒸気蒸留法と透析法を用いて測定したが、両者間で差を認めなかったため、透析法による測定値のみを表1に示した。ほとんどの試料から保存料が検出され、検出されなかったものは2件だけであった。保存料別にみると20社のうち安息香酸を使用

しているものはわずか3社であり、パラオキシ安息香酸エステル類は全ての工場で使用され、全てではないが、いずれかの製品から検出された。冬季夏季の季節による

保存料使用量の差は認められず、また同一工場において製造された製品間にも大きな差は認められなかった。年間を通じて十分な品質監理が行なわれているためと考えられる。一方、工場間のばらつきは大きく、パラオキシ安息香酸エステルを単独で使用している製品では最高171ppm、最低6ppmで著明な差を認めた。パラオキシ安息香酸エステルのうち実際に使用されているのは県内の販売業者によればブチルエステルであることが明らかになった。ブチルエステルがほとんどの微生物の発育を

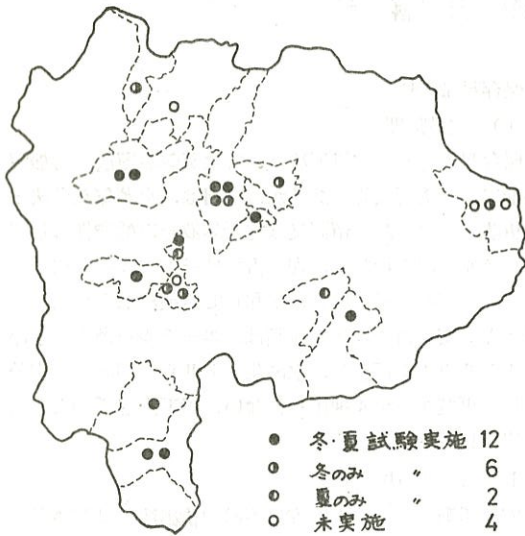


図1 県内におけるしょうゆ醸造業の所在地

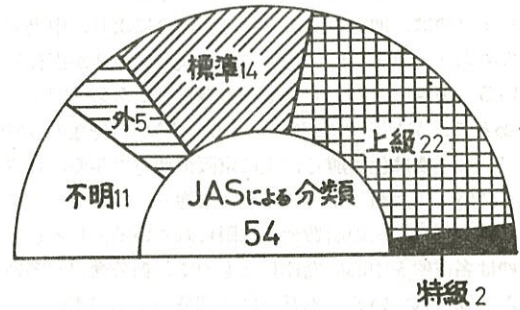


図2

表1 しょうゆのpHおよび保存料

| 製造所 | 夏季製造試料 | | | 冬季製造試料 | |
|-----|--------------------|--------------------|-------------------------|-----------|------|
| | パラオキシ安息香酸 | 安息香酸 | pH* | パラオキシ安息香酸 | 安息香酸 |
| A | 47, nd, nd, | nd, nd, nd, | 4.9, 5.0, 5.1 | 43 | nd |
| B | 171, 88 | nd, nd | 5.0, 4.9 | 122 | nd |
| C | 53, 55 | nd, nd | 4.9, 4.9 | 10 | 202 |
| D | 111, 92 | nd, nd | 5.0, 4.8 | 92 | nd |
| E | 42, 38, 42 | nd, nd, nd | 5.0, 4.8, 4.8, | 59 | nd |
| F | 28, 2, nd, nd | nd, 542, 410, 376 | 4.7, 4.8, 4.5, 4.6 | nd | 271 |
| G | 16, 17, 15 | 160, 140, 192 | 4.5, 4.7, 4.7 | 24 | 137 |
| H | 14 | nd | 4.6 | | |
| I | 39 | nd | 4.5 | 35 | nd |
| J | 66 | nd | 4.8 | 63 | nd |
| K | 48, 48, 50, 48, 47 | nd, nd, nd, nd, nd | 4.8, 4.8, 4.7, 4.9, 4.8 | 44 | nd |
| L | 46, 48 | nd, nd, | 4.8, 4.8 | | |
| M | 65, 68, 63, 67 | nd, nd, nd, nd, | 4.8, 4.8, 4.9, 4.8 | 65 | nd |
| N | 31, 6, 8 | nd, nd, nd, | 4.8, 5.0, 5.0 | 33 | nd |
| O | | | | 16 | nd |
| P | | | | 73 | nd |
| Q | | | | 30 | nd |
| R | | | | 44 | nd |
| S | | | | 141 | nd |
| T | | | | 63 | nd |

※ pHは半月後に測定
単位 ppm
nd: 不検出

表 2 生産方式別による分類

| 生産方式別 | パラオキシ安息香酸 | | | | 安息香酸 | | | | pH |
|-------|-----------------------|-----|---------------------|-----|-----------------------|-----|---------------------|-----|-----|
| | 夏季製造試料 | | 冬季製造試料 | | 夏季製造資料 | | 冬季製造試料 | | |
| | 最高値 | 最低値 | 最高値 | 最低値 | 最高値 | 最低値 | 最高値 | 最低値 | |
| 新式醸造 | 68 43.7 (18/18) | 6 | 63 43.0 | 10 | 192 (2/18) | 140 | 202 (1/5) | 0 | 4.8 |
| 本醸造 | 39 23 (3/5) | 14 | 35 29.5 (2/3) | 24 | 410 315.3 (3/5) | 160 | 271 204 (2/3) | 137 | 4.5 |

単位 ppm

() の分母は検体総数
分子は検出数
中段の数値は平均値

阻止するためには、125~200ppmの濃度が必要⁵⁾である。この濃度より添加量が少ない理由は、花岡が、40ppmの添加で有効である⁶⁾と述べているようにしょうゆ自身に含有される食塩のためと考えられる。数社の製品は40ppm以下であるが、これはできるだけ保存料を使わないようにとの配慮だと考えられる。

安息香酸を使用している工場が少ないことは前述のとおりであるが、保存料自身のコストに関係あると考えられる。アメリカにおいてはしょうゆへのパラオキシ安息香酸エステルの使用は認められていないので、今後の動向としては安息香酸の使用が増すものと考えられる。

pHについて述べると、上級 pH 4.8、標準 pH 4.9 と JAS の分類による有意の差は認められなかった。本醸造と新式醸造の比較は、現在では含有するレブリン酸量を目安としているが、今回は試験を行なっていないため判定できなかった。そこでしょうゆの容器の表示により生産方式別に分類し表 2 に示した。その結果本醸造のものは平均 pH 4.5、新式醸造のものは平均 pH 4.8 と若干の差が認められる。安息香酸を使用しているものが pH 値が低いのは、福住が述べているように酸型保存料では低 pH 域でないと細菌やかびの発育を阻止する作用を発揮しない⁵⁾ことと関連があると考えられる。パラオキシ安息香酸を使用しているものの pH が若干高いのは、pH 4.0~6.5 の間では pH に関係なく効力を発揮し、微

生物に対する作用は発育阻止作用のみでなく、殺菌作用もかなり強い⁷⁾と一般的にいわれていることに起因すると考えられる。

おわりに

県内で製造されているしょうゆの保存料その他について報告した。製造方法としては、新式醸造が主流でありそのほとんどが JAS 製造であった。また保存料として大部分の製造品にパラオキシ安息香酸エステル類の使用されている実態が明らかになった。

文 献

- 1) 農林省告示第947号 (昭和45年7月)
- 2) 山梨県厚生部公衆衛生課, 食品衛生関係事業概要 昭和49年版
- 3) 食品添加物一覧表, 食衛誌 16 (1) 61 (1975)
- 4) 日本薬学会編, 衛生試験法注解 p. 171 (1973) 金原出版
- 5) 福住栄一, 食品の殺菌技術 p. 26 三秀書房(1974)
- 6) 花岡嘉夫, 加工食品と食品衛生, p. 217 新思潮社 (1970)
- 7) 科学技術庁資源調査会編, 食品添加物の現状と問題点 p. 174 (1969)