

カズノコに係わる亜塩素酸ナトリウム使用基準  
改正等に関する追加資料

平成17年3月

北海道水産物加工協同組合連合会

## 追 加 資 料 目 次

### 1. カズノコの原料処理及び国内加工等の流れについて

<指摘事項1に関して>

(ページ)

- (1) カズノコに係わる輸入供給及び国内加工状況(2003年) ..... 1
- (2) 原料供給加工工程等に係わる疑義回答等について ..... 3

### 2. 味付けカズノコに係わる亜塩素酸ナトリウム回収試験など追加試験結果について

<指摘事項2に関して>

- (1) 実際の製造ラインに準じて製造されたカズノコ(調味液添加前)の  
亜塩素酸塩の残存量 ..... 5

<指摘事項3に関して>

- (1) 実際の製造ラインに準じて製造されたカズノコ(調味加工品)の  
亜塩素酸塩の残存量 ..... 9

<指摘事項4に関して>

- (1) 松前漬け等に含まれるカズノコにおける亜塩素酸ナトリウムの  
分析の可否 ..... 15
- (2) カズノコから調味液への亜塩素酸ナトリウムの移行量 ..... 19

## 1. カズノコの原料処理及び国内加工の流れについて

### <指摘事項1>

塩カズノコや干しカズノコなどカズノコの加工の種類を示した上で、松前漬け等に代表されるようなカズノコ（調味加工品）の対象範囲として想定されうるカズノコが含まれる加工食品の範囲、加工段階毎の生産地及び生産量を示すこと。

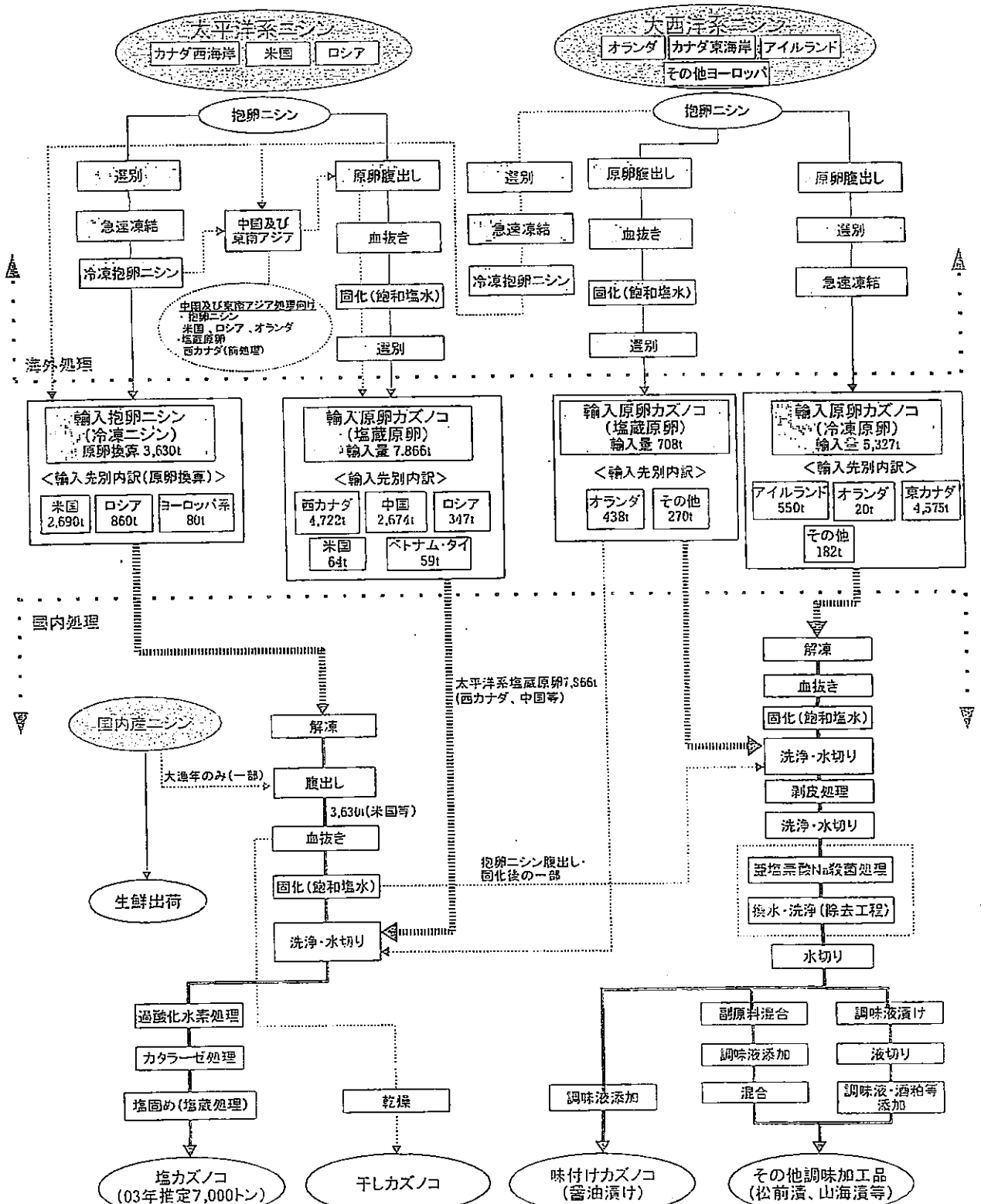
また、想定されるカズノコ（調味加工品）の製造工程を示し、亜塩素酸ナトリウムの添加、分解、除去工程、調味を具体的に説明すること。

### (1) カズノコに係わる輸入供給及び国内加工状況（2003年）

海外における原料処理の状況並びに国内に輸入されたあと最終製品までの加工工程等について、現在の状況に照らした処理の流れを整理のうえ、別添の図のように取りまとめた。

なお、原料、製品等の最近の動きについては、2003年の関係データをもとに一部考察を加えてある。また、生産量等の統計数値については、食品種類ごとの公的データがないため、業界紙の分析データ等を参照とした。

カズノコに係わる輸入供給及び国内加工状況 (2003年)



<概況> 03年総供給量は在庫を含めて2万トン強とされており、うち塩カズノコは国内加工7,000t、中国からの製品輸入1,500tを含め8,500t内外が流通に向けられた。味付けカズノコ向け原料は6,000tの供給で、うち太平洋産原料による製品は1,100t強、その他は大西洋産系(東カナダ)の冷凍卵から味付けカズノコ、調味加工品に加工された。

(注) 生産量統計については、食品種類毎の小分類による公的データがないため、一部の推定数値の記載に留める。なお、原料の期首在庫が加わるので供給量と生産量は運動しない。輸入量は通関統計を基本として、その他と併せて北海道経済新聞の分析データを参照した。

## (2) 原料供給加工工程等に係わる疑義回答等について

カズノコの原料処理、国内等での加工処理工程に関して照会のあった疑問点については、現状の生産フローに応じて整理のうえ下記の通り回答する。前頁の図はこれらを踏まえて当初提出資料を加除修正したものである。

### ① 輸入抱卵ニシンの場合は、固化（飽和塩水）の工程が入っているが、原卵カズノコの場合は固化（飽和塩水）の工程がないのはどのような理由か？

輸入原卵カズノコ（塩蔵原卵）は海外において腹出し、血抜き、固化まで行われているため、国内処理では固化までの工程はありません。

### ② 塩カズノコの場合、固化（飽和塩水）の工程が2回ある理由は何か？

1回目の固化は冷蔵保管中の原卵品質の維持、ならびに脱水による結着性の向上（カズノコの食感の向上）、次工程の洗浄における夾雑物の除去効果を上げる、などを目的としています。

2回目の固化は冷蔵保管中の製品品質の維持（凍結変性、褐変および腐敗の防止）を目的としており、一般的な塩蔵の目的と同等です。よって、2回目の固化は表現がふさわしくないため、図上では塩固め（塩蔵処理）に変更しました。

なお、固化および塩固めされたカズノコは $-15^{\circ}\text{C}$ 付近で保管されますが、この温度帯でもこれらのカズノコは凍結しないことから、文中表現は「冷蔵」としています。

### ③ 塩カズノコ、干しカズノコ、味付けカズノコの定義や範囲は？ また、塩カズノコや干しカズノコを使って味付けカズノコや松前漬等を製造することはあるか？

水産物統計流通年報の水産加工統計調査の品目分類によると、「塩蔵品」を「水産物の貯蔵を目的として、塩に漬け込んだ物（堅塩）及び嗜好に重点をおき、軽度の施塩を行ったもの（甘塩、一塩）」と定義したうえで、塩カズノコはその中でも「にしんの卵に施塩したもの」と規定しています。

干しカズノコのような「素干し品」については、「魚介類をそのまま、又は適当に整形したのちに、水洗いしてから乾燥したもので、凍乾品を含む。」と定義、味付けカズノコのような製品は、その他の食用加工品の「調味加工品」として「魚介類を、調味液に浸漬するか、調味料、香辛料等を添加して加工処理を施したもの（加工処理とは、煮熟、乾燥、焙焼、圧搾、冷却、伸展、裂き、混ぜ合わせ等の処理の組み合わせ）」と定義しています。

塩カズノコは「ニシンの卵巣を長期間の貯蔵を目的として塩に漬け込んだもの」、干しカズノコは「ニシンの卵巣をそのまま水洗いしてから乾燥したもの」、味付けカズノコは「ニシンの卵巣を調味液に浸漬するか、調味料、香辛料等を添加して加工処理を施したもの」と云う定義付けが適当ではないかと考えています。

また、塩カズノコや干しカズノコから調味加工品の製造があるかのご質問について、調味

加工品原料に干しカズノコの製品が使用されることはありませんが、塩カズノコの製品では一部使用されることがあり、販売不振等による長期間の保管が余儀なくされる場合、品質が低下する前に和え物などの原料に使用されることがあります。

④ 干しカズノコには過酸化水素処理など殺菌工程がないが、殺菌は行わないという理解でよいのか？

干しカズノコは、5訂食品成分表によると水分が16.5%と非常に少なく、乾燥させて保存性を高めた食品であり、食品添加物による殺菌は行う必要がないとの理解で差し支えありません。

⑤ 大西洋系ニシンの右の製造工程では固化の工程がありませんが、抜けているのか？

大西洋系ニシンのカズノコ原卵は軟質であるため、産地によっては飽和塩水で固化させた場合、卵が変形し原料としての価値が下がるものがあります。この場合、カズノコ原卵を冷凍パンに並べ、コンタクトフリーザーで整形を兼ねた凍結処理を行っており、現地での固化工程はありません。この整形された輸入冷凍原卵を飽和塩水で固化を行っても変形は起こらないため、国内では品質の向上を目的に固化処理が行われます。

⑥ 生産量等の数字データの出所について

「カズノコに係わる輸入供給及び国内加工状況（2003年）」の図に注釈として記載した数字については、個別食品種類ごとの公的データがないことから、業界紙である株式会社北海経済新聞社が業界関係者等に対する聞き取り等によって取りまとめたカズノコ供給等調査データ及び記事内容を基に構成しました。

<参考記事一覧>

平成16年1月22日	「15年度のカズノコ総決算 上」の特集記事
平成16年1月23日	「15年度のカズノコ総決算 中」の特集記事
平成16年1月24日	「15年度のカズノコ総決算 下」の特集記事
平成16年10月26日	「カズノコ特集」に関する記事
平成16年10月26日	前浜カズノコに関する記事
平成16年10月28日	カナダイースト冷凍カズノコに関する記事

## 2. カズノコに係わる亜塩素酸ナトリウム回収試験など追加試験結果について

### <指摘事項2>

実際の製造ラインに準じた亜塩素酸塩の残存量にかかる試験につき、試料溶液の調製手順、イオンクロマトグラフィーのクロマトグラム等具体的な測定結果を示すこと。

### (1) 実際の製造ラインに準じて製造されたカズノコ(調味液添加前)の亜塩素酸塩の残存量

#### ①具体的な測定結果

表1 実際の製造ラインに準じた亜塩素酸イオンの残存量の推移<sup>(\*)</sup>

工 程		合計時間 (hr)	残存亜塩素酸イオン ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (ppm)		
①	亜塩素酸ナトリウム処理後	0	201.5	212.2	203.0
②	ボーメ5°の塩水洗浄(1回目)	3	72.1	74.2	81.2
③	ボーメ5°の塩水洗浄(2回目)	8	25.3	32.8	34.8
④	ボーメ5°の塩水洗浄(3回目)	24	6.5	5.4	3.6
⑤	ボーメ5°の塩水洗浄(4回目)	32	N.D	N.D	N.D

N.D < ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> 1 ppm

洗浄工程④および⑤におけるカズノコのイオンクロマトグラムを図2-1で示す。

(\*) 「カズノコに係わる亜塩素酸ナトリウムの使用認可申請に関する資料」概要p.23  
(食品安全委員会 第12回添加物専門調査会提出)

#### ②試料調製手順

##### [殺菌処理工程(亜塩素酸ナトリウム処理)]

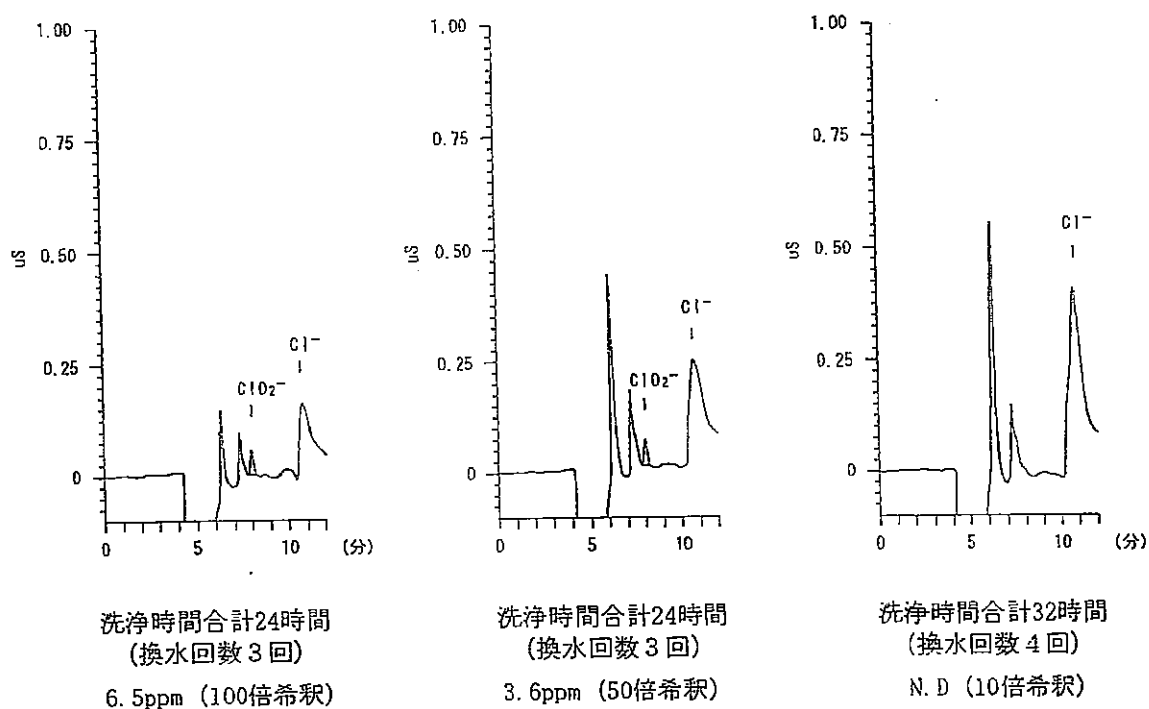
原卵はカナダ産5kg使用し、剥皮処理後、500ppmの亜塩素酸ナトリウムを含むボーメ5°の塩水を15L加え、15℃で24時間浸漬した。

##### [洗浄処理工程(亜塩素酸ナトリウム除去)]

亜塩素酸ナトリウム処理カズノコを<sup>註)</sup>ボーメ5°の塩水15Lに浸漬し、3時間後に同塩水を捨て、再び塩水15Lを加える換水を行い、以降8時間後、24時間後に換水を行い、合計32時間までの計4回の浸漬洗浄を行った。

注) ボーメとは比重を示すもので、水溶液100g中に含まれる塩の量を表す。生産現場では塩ボーメ比重計を用いて使用する塩水の塩分濃度を測定している。

図2-1 実際の製造ラインに準じた時のカズノコ（調味液添加前）の亜塩素酸イオンの残存量



### ③分析試料溶液の調製

カズノコを細切し、5.0gを正確に量り、9mM炭酸ナトリウム溶液45mlを加え、ホモジナイズ(3,000rpm・2分間)、No.5Cのろ紙でろ過後、ろ液を限外ろ過した。そのろ液を9mM炭酸ナトリウム溶液で適宜希釈する。この液を銀カラムカートリッジに負荷し、初めの3mlを捨て、流出液をイオンクロマトグラフィー用試験溶液とする。

なお、添加回収試験はカズノコを細切し、5.0gを正確に量り、9mM炭酸ナトリウム溶液45mlおよび10ppm亜塩素酸イオン溶液0.5mlを加える方法を用いて1ppm添加回収試験を実施する。

#### [イオンクロマトグラフィー測定条件]

装置	: DIONEX QIC
分離カラム	: IonPac AS9-HC(4mm x 250 mm)
ガードカラム	: IonPac AG9-HC(4mm x 50 mm)
サプレッサー	: オートサプレッサー-SRS (ASRS)
検出器	: 電気伝導度検出器
溶離液	: 9mM 炭酸ナトリウム溶液
流量	: 0.7 ml/min
注入量	: 50 μl



#### ④検量線

亜塩素酸イオン標準液 (0.05、0.1 および 0.5 ppm) を 50  $\mu$ L ずつ正確に量り、イオンクロマトグラフに注入し、ピーク面積から検量線を作成する。

#### ⑤定量

試料液 50  $\mu$ L を正確に量り、イオンクロマトグラムに注入し、得られたピーク面積と検量線から試料溶液中の亜塩素酸イオン濃度 ( $\mu$ g/mL) を求め、次式によって試料中の亜塩素酸イオン含量 (mg/kg) を算出する。

$$\text{亜塩素酸イオン含量 (mg/kg)} = C \times D$$

C: 試料液中の亜塩素酸イオン濃度 ( $\mu$ g/mL)

D: 試料の希釈倍率

#### 試薬・試液等

1. 限外ろ過カートリッジ: MILLIPORE 社 Centriprep YM-10 (分子量 10,000 カット)
2. 銀カラムカートリッジ: Dionex 社製 onGuard II Ag
3. 亜塩素酸ナトリウム: 亜塩素酸ナトリウムの含量はチオ硫酸ナトリウムで標定する。

$$\begin{aligned} 0.1\text{M チオ硫酸ナトリウム溶液 } 1\text{ml} &= 2.261\text{mg 亜塩素酸ナトリウム} \\ &= 1.686\text{mg 亜塩素酸イオン} \end{aligned}$$

#### ⑥添加回収試験

塩分 5% に調製したカズノコ剥皮卵 (亜塩素酸ナトリウム無添加) における亜塩素酸イオン 1ppm 添加回収試験を行った。

結果を表 2 に、イオンクロマトグラムを図 2-2 に示す。

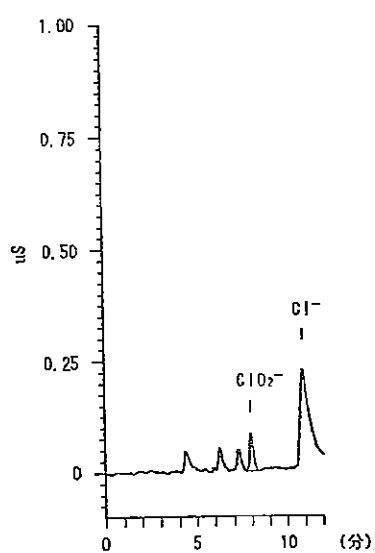
5 回の繰り返し試験では、添加回収率は 87.9 $\pm$ 3.7% と良好な結果であった。

表 2. 亜塩素酸イオン 1 ppm 添加回収試験

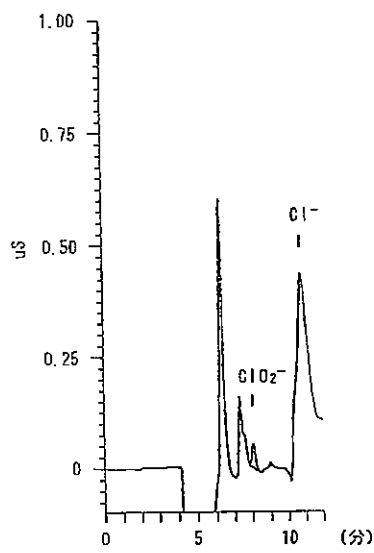
試料: 塩分 5% に調製したカズノコ剥皮卵

試料	亜塩素酸イオン添加量 (mg/kg)	回収率 (%)
1	1	86.2
2	1	90.5
3	1	82.9
4	1	88.6
5	1	91.4
	平均	87.9
	標準偏差	3.7
	変動係数	4.2 %

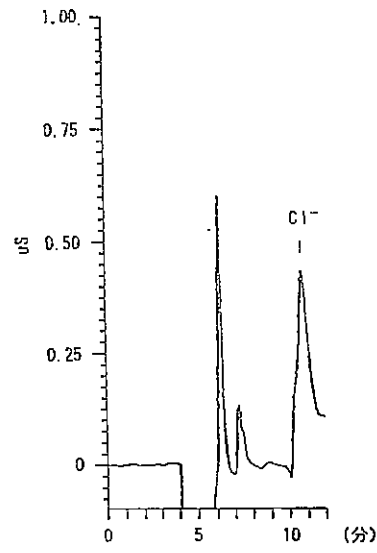
図2-2 亜塩素酸イオン標準液及び調味液浸漬前カズノコのイオンクロマトグラム



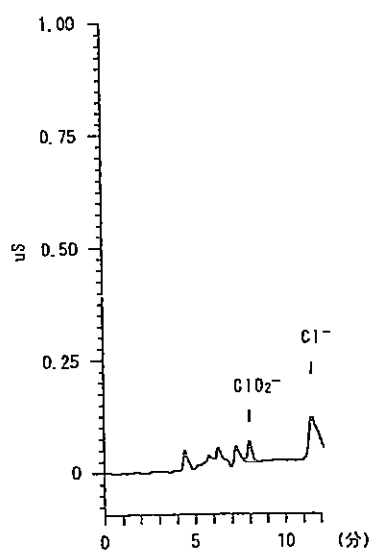
亜塩素酸イオン 100  $\mu$ g/kg



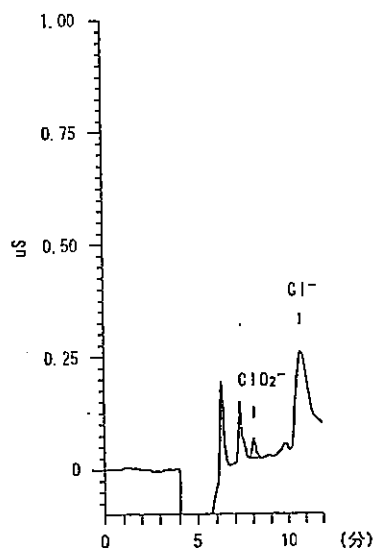
亜塩素酸イオン 1mg/kg  
添加カズノコ  
(10倍希釈)



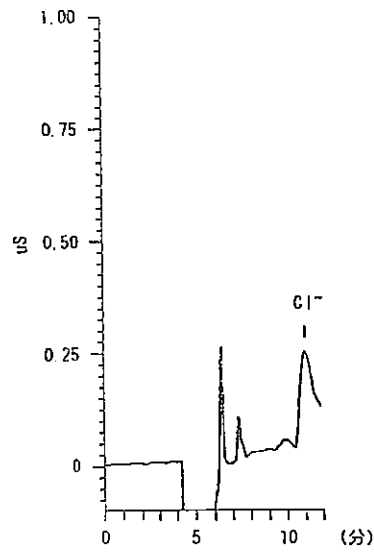
亜塩素酸イオン無添加カズノコ  
(10倍希釈)



亜塩素酸イオン 50  $\mu$ g/kg



亜塩素酸イオン 5mg/kg  
添加カズノコ  
(100倍希釈)



亜塩素酸イオン無添加カズノコ  
(100倍希釈)

<指摘事項3>

国立医薬品食品衛生研究所において実施された「カズノコ（調味加工品）からの亜塩素酸ナトリウムの分析について」等を参考に実際の製造ラインに準じて製造されたカズノコ（調味加工品）の亜塩素酸塩の残存量を示すこと。

(1) 実際の製造ラインに準じて製造されたカズノコ（調味加工品）の亜塩素酸塩の残存量

①具体的な測定結果

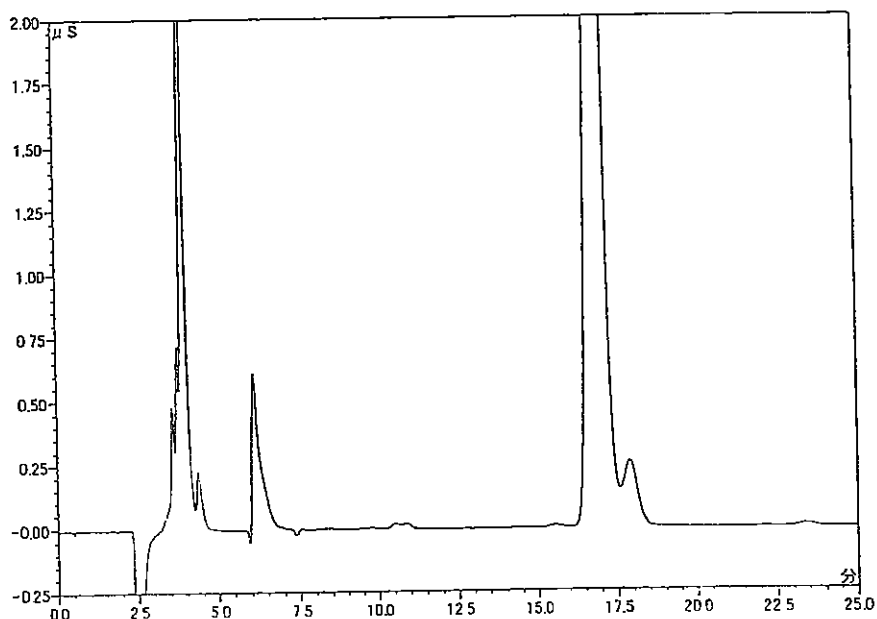
試料5検体中、亜塩素酸ナトリウムが検出されたものはなく、実際の製造ラインに準じて製造された醤油漬けカズノコには亜塩素酸ナトリウムは残存しなかった。

測定結果を表3に、イオンクロマトグラムを図3-1に示す。

表3. 実際の製造ラインに準じて製造された醤油漬けカズノコの亜塩素酸ナトリウム残存量

試料	亜塩素酸ナトリウム残存量 (mg/kg)
1	< 5.0
2	< 5.0
3	< 5.0
4	< 5.0
5	< 5.0

図3-1 実際の製造ラインに準じて製造された醤油漬けカズノコのイオンクロマトグラム



## ②醤油漬けカズノコの調製

実際の製造ラインに準じて亜塩素酸ナトリウム洗浄処理工程まで終えたカズノコに当倍量の醤油調味液を添加し、24時間冷凍した。解凍後、この醤油漬けカズノコにおける亜塩素酸ナトリウムの残存量を測定した。

なお、醤油調味液は後述の市販醤油漬けカズノコ（A）の調味液を使用した。

## ③分析試料溶液の調製

亜塩素酸ナトリウムの測定は国立医薬品食品衛生研究所の測定改良法を参考に行った。

以下、分析試料溶液の調製手順を示す。

カズノコを細切し、5.0gを正確に量り、9mM炭酸ナトリウム溶液45mlを加え、5分間スターラー上で攪拌後、15,000rpm、5℃で15分間遠心分離する。上清を0.45μmのフィルターに通す。ろ液を限外ろ過する。ろ液5mLに9mM炭酸ナトリウム溶液を加え50mLとする。この液10mLを直列に繋いだ銀カラムカートリッジと陽イオン交換カートリッジに負荷し、初めの6mLを捨て、流出液をイオンクロマトグラフィー用試験溶液とする。

また、添加回収試験はカズノコを細切し、5.0gを正確に量り、9mM炭酸ナトリウム溶液45mlおよび50ppm亜塩素酸ナトリウム溶液0.5mLを加える方法を用いて5ppm添加回収試験を実施する。

### [イオンクロマトグラフィー測定条件]

装置	: Dionex DX-120
分離カラム	: IonPac AS9-HC(4mm x 250 mm)
ガードカラム	: IonPac AG9-HC(4mm x 50 mm)
サプレッサー	: オートサプレッサーAES (AAES)
検出器	: 電気伝導度検出器
溶離液	: 9mM 炭酸ナトリウム溶液
流量	: 1.0 ml/min
注入量	: 50 μl

## ④検量線

亜塩素酸ナトリウム標準液（0.05、0.1、0.5および1.0ppm）を50μLずつ正確に量り、イオンクロマトグラフに注入し、ピーク面積から検量線を作成する。

## ⑤定量

試料液50μLを正確に量り、イオンクロマトグラムに注入し、得られたピーク面積と検量線から試料溶液中の亜塩素酸ナトリウム濃度(μg/ml)を求め、次式によって試料中の亜塩素酸ナトリウム含量(mg/kg)を算出する。

$$\text{亜塩素酸ナトリウム含量 (mg/kg)} = \frac{C \times 500}{W}$$

C: 試料液中の亜塩素酸ナトリウム濃度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )  
W: 試料の採取量 (g)

試薬・試液等

1. ディスポーザブルフィルター：口径  $0.45\mu\text{m}$ ，直径 25mm，水系
2. 銀カラムカートリッジ：Dionex 社製 onGuard II Ag
3. 陽イオン交換カートリッジ：Dionex 社製 onGuard II H  
(0.2M NaOH 10mL で  $\text{H}^+$ 型から  $\text{Na}^+$ 型に置換し、十分洗浄を行う)
4. 亜塩素酸ナトリウム：亜塩素酸ナトリウムの含量はチオ硫酸ナトリウムで標定する。  
0.1M チオ硫酸ナトリウム溶液 1ml = 2.261mg 亜塩素酸ナトリウム
5. 限外ろ過カートリッジ：MILLIPORE 社 Centriprep YM-10 (分子量 10,000 カット)

⑥添加回収試験

当方の分析精度を確認するために、市販醤油漬けカズノコ（3種類）における亜塩素酸ナトリウム 5ppm 添加回収試験を実施した。

結果を表 4 に、イオンクロマトグラムを図 3-2 に示す。

5 回の繰り返し試験では、市販醤油漬けカズノコにおける添加回収率はそれぞれ 91.4 ± 4.6%、93.9 ± 2.7%、89.4 ± 5.4% であり、当方においても良好な結果が得られた。

表 4. 亜塩素酸ナトリウム 5 p p m 添加回収試験

試料：市販醤油漬けカズノコ (A)

試料	亜塩素酸 Na 添加量 (mg/kg)	回収率 (%)
1	5	91.4
2	5	97.4
3	5	91.4
4	5	84.4
5	5	92.6
平均		91.4
標準偏差		4.6
変動係数		5.1 %

表4. 亜塩素酸ナトリウム5ppm添加回収試験(続き)

試料: 市販醤油漬けカズノコ(B)

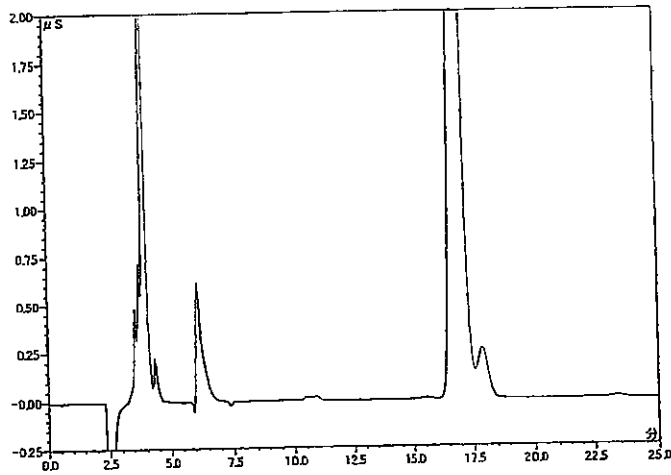
試料	亜塩素酸Na添加量 (mg/kg)	回収率 (%)
1	5	90.3
2	5	97.5
3	5	93.0
4	5	95.2
5	5	93.4
	平均	93.9
	標準偏差	2.7
	変動係数	2.9 %

試料: 市販醤油漬けカズノコ(C)

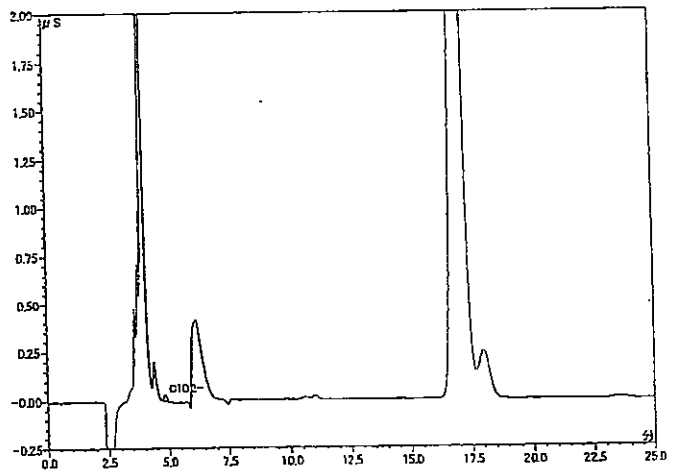
試料	亜塩素酸Na添加量 (mg/kg)	回収率 (%)
1	5	93.0
2	5	82.6
3	5	84.6
4	5	93.2
5	5	93.8
	平均	89.4
	標準偏差	5.4
	変動係数	6.0 %

図 3-2 亜塩素酸ナトリウム標準液及び市販醤油漬けカズノコのイオンクロマトグラム

【 試料：市販醤油漬けカズノコ (A) 】

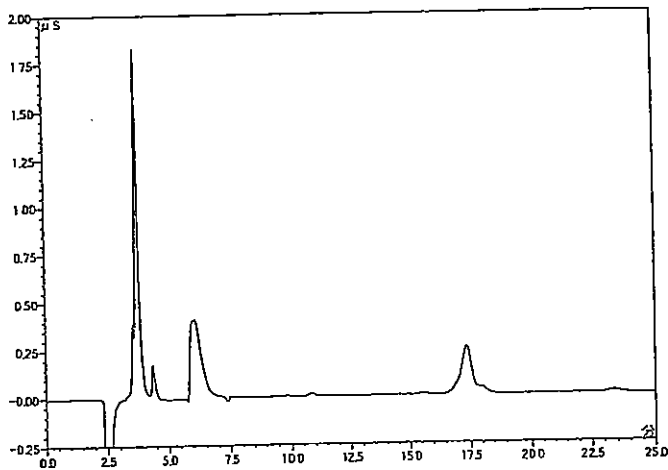


亜塩素酸ナトリウム無添加カズノコ  
(100倍希釈)

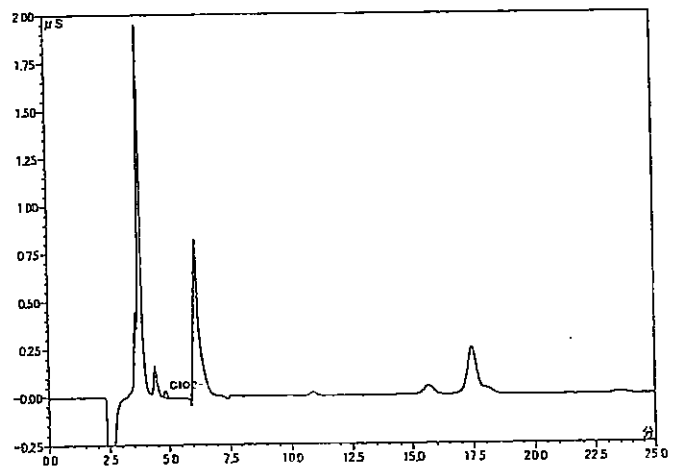


亜塩素酸ナトリウム 5mg/kg 添加カズノコ  
(100倍希釈)

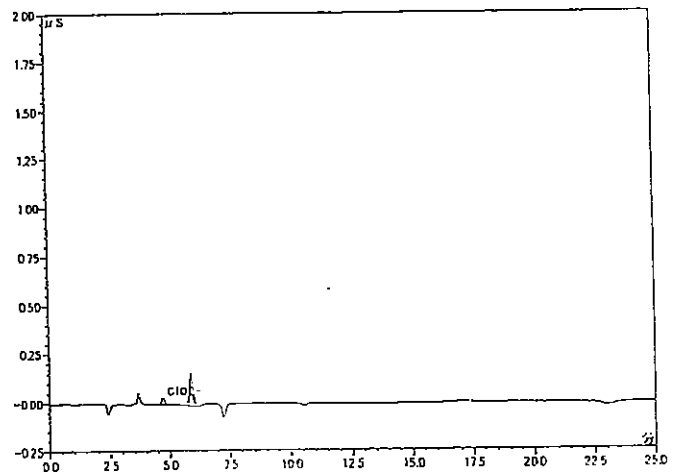
【 試料：市販醤油漬けカズノコ (B) 】



亜塩素酸ナトリウム無添加カズノコ  
(100倍希釈)



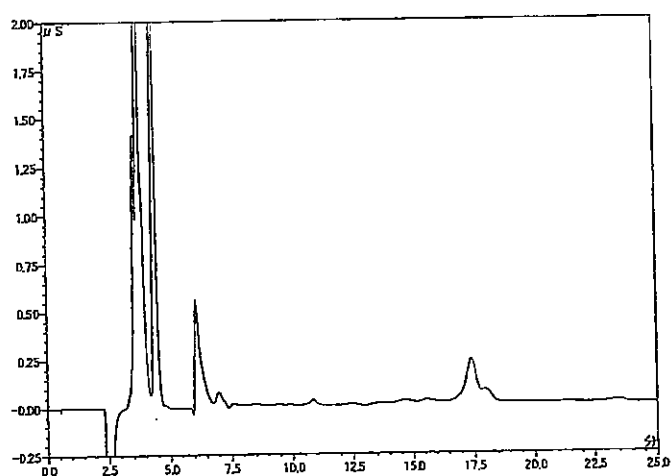
亜塩素酸ナトリウム 5mg/kg 添加カズノコ  
(100倍希釈)



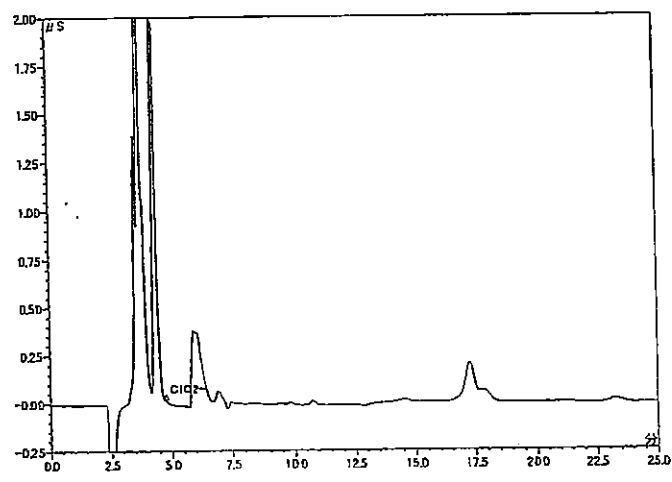
亜塩素酸ナトリウム 50 μg/kg

図3-2 亜塩素酸ナトリウム標準液及び市販醤油漬けカズノコのイオンクロマトグラム(続き)

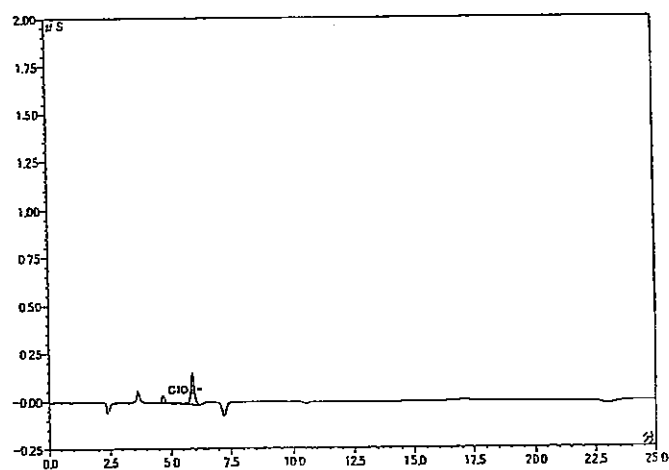
【試料：市販醤油漬けカズノコ(C)】



亜塩素酸ナトリウム無添加カズノコ  
(100倍希釈)



亜塩素酸ナトリウム 5mg/kg 添加カズノコ  
(100倍希釈)



亜塩素酸ナトリウム 50 μg/kg