

シヨ糖脂肪酸エステルによる「のり」のベンゾ (a)

ピレン洗浄効果について

白鳥つや子 白石 慶子

(昭和55年9月24日受理)

The Cleansing Effect of Sucrose Fatty Acid Esters on Benzo (a) pyrene Adherent to Purple Laver

Tsuyako SHIROTORI and Yoshiko SHIRAIISHI

(Received September 24, 1980)

海藻の「のり」から微量ながら、発がん性多核芳香族炭化水素のベンゾ(a)ピレン (以下B(a)Pと略す) を検出するものがあることはすでに報告した。

今回われわれは食品用洗剤であるシヨ糖脂肪酸エステル水溶液で「のり」を洗浄した場合のB(a)Pの洗浄除去効果について検討した。その結果 2 μ g B(a)Pを添加した「のり」を0.1%のシヨ糖脂肪酸エステルおよびシヨ糖ヤン油脂脂肪酸エステル水溶液それぞれ 1 l で洗浄した「のり」からはそれぞれ添加したB(a)P量の14.1%および13.8%が回収された。またピロリン酸カリウムおよびリン酸を助剤に含むシヨ糖脂肪酸エステル水溶液で洗浄した場合は1.76%の回収率であった。

海水汚染等により「のり」に付着するB(a)Pは0.1%シヨ糖脂肪酸エステル水溶液を用いて洗浄すれば85%以上が除去されることを認め、衛生上、無害の食品用洗剤シヨ糖脂肪酸エステル使用の有効であることを確認した。

I ま え が き

日本固有食品の「のり」には微量ながら、発がん性多核芳香族炭化水素のB(a)Pが検出されるものがあることはすでに白石らが報告した¹⁾。すなわち、われわれが分析を行なった「のり」11検体のうち検出されなかったもの4検体、残りの7検体については最高31.3 ppb、最低0.30 ppb、平均7.84 ppbのB(a)Pを検出した。「のり」から検出されるB(a)Pが何に由来するかははっきりしないが、おそらくその大部は工場廃水等の海水汚染による外部付着のものと考えられる。

従来から「のり」は、乾のり製造工程において、採取した「のり」の葉体を洗浄機により大量の水を用いて付着する泥砂などのよごれを洗い落とし、水をきってから切截機にかけて刻む段階がある。そこで、われわれはこの洗浄の段階に注目し、水洗浄の代りに、毒性が全くとされ、食品添加物として許可されている界面活性剤、シヨ糖脂肪酸エステル (図1) およびそれを主成分とする製剤を用いて「のり」を洗浄することによりどの程度のB(a)Pが除去されるか、その効果をみるために実験を行なったので、その結果について報告する。

II 実験の部

II-1 試薬

1) 溶媒: *n*-ヘキサン, エーテル, ジメチルスルホキシドおよびメタノール等の溶媒はいずれも特級品を分留管をつけて蒸留し、初留部分を充分のぞいた後、一定沸点の留分を使用するか、または無けい光溶媒のドータイトルミナゾール (和光製) をそのまま使用した。

2) 0.1%シヨ糖脂肪酸エステル水溶液

シヨ糖脂肪酸エステルはいずれも市販の食品添加物を用い、野菜および果実等の農薬除去の際に使用されている濃度を考え、シヨ糖脂肪酸エステル濃度が0.1%となるよう水を用いて希釈調製した。

a) OW-1570: R社製 (シヨ糖牛脂肪酸エステル)
b) LW-1540: R社製 (シヨ糖ヤン油脂脂肪酸エステル)

c) ラビング-KL: K社製 (シヨ糖脂肪酸エステル5%のほか助剤としてピロリン酸カリウム37%およびリン酸8%を含む)

3) 硫酸ナトリウム: (無水) 特級品

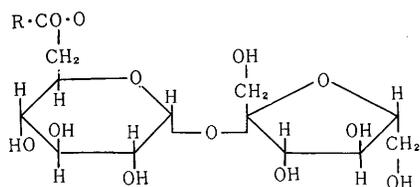


図1 ショ糖モノ脂肪酸エステル

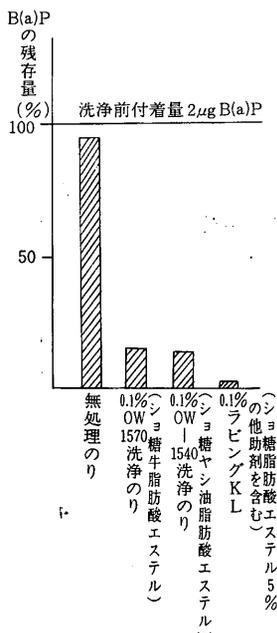


図2 ショ糖脂肪酸エステルによる「のり」の B(a)P 洗浄効果

- 4) 塩化ナトリウム：特級品
- 5) ベンゾ(a)ピレン標準液：B(a)P 0.001 g を正確に秤り、*n*-ヘキサンに溶かし 10.0 ml とする。標準液 1 ml = 100 μg B(a)P
- 6) 1% 含水アルミナ：E Merck 社製、標準酸化アルミナを電気炉に入れ、約 400°C で 2~3 時間加熱した後、デシケーターに放冷する。乾燥アルミナに対し、1% (L/W) の水を加え、共せんびんに入れ、よく振りまぜ 2~3 時間以上放置した。

II-2 装置、器具

- 1) ソクスレー抽出器：
- 2) 凍結真空乾燥装置：加藤万製作所
- 3) けい光光度計：日立 MPF-4 型けい光光度計
- 4) 紫外線灯：マナスライト (365 nm)

- 5) ロータリーエバポレーター：
- 6) カラムクロマト装置：(1×40 cm) 水冷用外套管付

II-3 操作

1) ショ糖脂肪酸エステルによる洗浄

乾燥した市販「のり」(巻ずし用大型)を5つに均等分し、それぞれ(1)無処理「のり」(2) 0.1%OW-1570 水溶液洗浄「のり」(3) 0.1%LW-1540 水溶液洗浄「のり」(4) 0.1%ラビング KL 水溶液洗浄「のり」とする。このうち(1)無処理の「のり」以外のそれぞれ(2), (3)および(4)の「のり」は、全体をひろげ、標準 B(a)P 液を正確に 100 倍にうすめた液 2.0 ml (2μg) をなるべく全体にゆきわたるように添加した後、光による分解をさけるため 2 つ折りにして暗所に一晚放置した。

次に(2), (3)および(4)の「のり」をそれぞれ 1 l の広口共せんす型フラスコに入れ、「のり」の重量の 20 倍容量の 0.1% ショ糖脂肪酸エステル水溶液を加え 5 分間ふりまぜた後、ガラスウールをひいた目皿ロート上に吸引ろかす。目皿ロート上の「のり」は再びもとの 1 l 広口共せんす型フラスコにもどし、「のり」の 20 倍容量の水を加え 5 分間ふりまぜ、再び目皿ロート上にろかす。「のり」はガラスウールと共にアルミノール上にひろげ、凍結乾燥を行ない以下の操作を行なった。

(2) B(a)P の定量

「のり」の中の B(a)P 定量法は前報に準じて行なったが、各種食品に比べて、「のり」は比較的クリンアップが簡単であるため、前報のうち二三の手技を省略し、以下の方法で行なった。

無処理「のり」、水洗浄「のり」およびショ糖脂肪酸エステル洗浄「のり」はそれぞれソクスレー抽出器を用いて *n*-ヘキサンにより 6~7 時間抽出する。*n*-ヘキサン抽出液は 1 l の分液ロートにうつし、ジメチルスルホキシド 100 ml ずつを用いて 3 回抽出する。ジメチルスルホキシド抽出液を合わせ、300 ml の水を加えて振りまぜ、液の温度が室温になるまで放置する。水でうすめたジメチルスルホキシド抽出液に塩化ナトリウム 30 g を加えてとかした後、*n*-ヘキサン 100 ml ずつを用いて 3 回抽出を行なう。*n*-ヘキサン抽出液を合わせ、水浴上でエバポレータを用いて約 10 ml 位まで減圧濃縮し、無水硫酸ナトリウム少量を加え放置する。乾燥した濃縮 *n*-ヘキサン抽出液は 30 ml のなす型フラスコにうつし、*n*-ヘキサン少量ずつで硫酸ナトリウムを数回洗い、洗液を

表 1 「のり」に付着する B(a)P のシヨ糖脂肪酸エステルによる洗浄除去効果

| シヨ糖脂肪酸エステル | 添加 B(a)P 量 (μg) | 洗浄後の回収 B(a)P 量 (μg) | 回収率 (%) |
|--|-----------------|---------------------|---------|
| 無 処 理 | 2.000 | 1.860 | 93.0 |
| OW-1570 (R社) (シヨ糖牛脂肪酸エステル) | 2.000 | 0.281 | 14.1 |
| LW-1540 (R社) (シヨ糖ヤシ油脂肪酸エステル) | 2.000 | 0.276 | 13.8 |
| ラビングKL (K社) (シヨ糖脂肪酸エステルのほか ピロリン酸カリウム、リン酸の助剤含有) | 2.000 | 0.035 | 1.8 |

表 2 市販「のり」の B(a)P 分析結果

| B(a)P 含有量 (PPb) |
|-----------------|
| 11.8 |
| 7.40 |
| 4.30 |
| N.D |
| N.D |
| 1.60 |
| N.D |
| 31.3 |
| N.D |
| 29.6 |
| 0.30 |

N.D 検出せず

同じフラスコに入れ、再びエバポレータで 1~2 ml まで濃縮し、次のカラムクロマトグラフィーを行なう。1% 含水アルミナを用いて 1×30 cm のカラムを作り、濃縮抽出液をのせ、*n*-ヘキサン・エーテル (2:1) を用いて、1~2 ml/分の速度で流出させる。溶出液は、㉔0~50 ml、㉔50~100 ml および ㉔100~150 ml の 3 フラクションにわけてとる。各フラクションを水浴上で約 1 ml になるまで減圧濃縮し、10 ml の目盛付共せん小試験管にうつし、さらに *n*-ヘキサンを加え全量を 4 ml とする。

この液につき、励起波長 383 nm において、400, 403 および 406 nm のそれぞれ 3 点のけい光強度を測定し、ベースライン法¹⁾により濃度を算出した。

III 実験結果および考察

上記 II-3 の操作法によって得られた各群に対する B

(a)P 量は表 1 に示した通りであった。この結果にもとずいて、各洗剤の効果を図 2 に併せて示した。

表 1 に示した通り、海水より採取した「のり」に B(a)P が付着している場合にも、従来行なわれている水洗浄の段階において、衛生上無害な界面活性剤であるシヨ糖脂肪酸エステルの 0.1% 水溶液を使用することにより、洗浄前の濃度の約 85% が除去されることを確認した。シヨ糖脂肪酸エステルのみでなくピロリン酸カリウムおよびリン酸等の助剤を含んでいる場合はさらに洗浄効果が上り約 98% が除去されている。これらの点から考えて、「のり」の洗浄のみでなく同様に海水より採取される海藻類に付着する B(a)P の除去方法としても有効であることを示唆するものと言えよう。

なお、従来われわれが分析を行なった市販「のり」の B(a)P 量については表 2 に示した通りである。

表 2 によれば、「のり」の B(a)P 量は 0.30~31.3 ppb であり、上記の通りの洗浄効果から考えると、シヨ糖脂肪酸エステルを用いて洗浄を行なえば、乾燥のり中の残存量はほとんど衛生上問題がない程度にまで減少すると言えよう。また、洗浄に使用した洗剤が「のり」の中に残存してもほとんど衛生上害がないことはシヨ糖脂肪酸エステル使用の有利な点であろう。

IV ま と め

従来、乾燥のり製造の工程中には、採取した「のり」の葉体を大量の水で洗う水洗の段階がある。われわれは「のり」に付着する B(a)P を除くため、水洗を 0.1% シヨ糖脂肪酸エステル水溶液による洗浄に変え、B(a)P 除去効果について検討を行なった。

「のり」の約 50 g に 2 μ g の B(a)P 標準液を添加し、一夜放置乾燥の後、0.1% ショ糖脂肪酸エステル水溶液 1 l で洗浄後、「のり」に残存する B(a)P 量を定量した。

1% ショ糖脂肪酸エステル水溶液による洗浄により、洗浄前の B(a)P 量の約 85% が除去され、リン酸等の助剤を含有する製剤の場合は約 98% が除かれることを認め、衛生上、無害の食品用洗浄剤 ショ糖脂肪酸エステルの使用が有効であることを確認した。

「のり」に添加する B(a)P 量をさらに多くした場合、ショ糖脂肪酸エステルの濃度を変えた場合等の洗浄効果については更に検討されなければならないが、「のり」以外の海藻類、こんぶ、わかめおよびひじき等の汚染対策としても有効であることを示唆すると言えよう。

文 献

- 1) 白石, 白鳥, 高島; 食衛試 **14** (No. 2) (1973)