

**資料**

## 食品添加物試験法の内部精度管理の結果について

竹内 浩, 一色 博, 前田 明, 吉村英基, 川合啓之,  
林 克弘, 林崎由美子, 大垣有紀, 志村恭子

### The Results of Internal Quality Control of Food Additives

Hiroshi TAKEUCHI, Hiroshi ISSHIKI, Akira MAEDA, Hideki YOSHIMURA, Hiroyuki KAWAI,  
Katsuhiro HAYASHI, Yumiko HAYASHIZAKI, Yuki OHGAKI, and Kyoko SHIMURA

2010年4月, 理化学的検査部門の組織改編に伴う業務移管により, 食品添加物等の検査を当研究所で行うこととなった。各食品添加物試験法の分析精度を確認するために標準添加回収実験を行った。回収率については, 保存料8種は81.0~101%, 防かび剤4種は88.1~105%, 酸化防止剤4種は83.2~104%, 甘味料2種は75.2~101%, 漂白剤は101%, 発色剤は95.7~101%とすべての項目で回収率70~120%を満たし良好な結果が得られた。

キーワード: 食品添加物, 保存料, 防かび剤, 酸化防止剤, 甘味料, 漂白剤, 発色剤

### はじめに

2010年4月, 三重県においては, 理化学的な検査業務の集中化のための組織改編がなされた結果, それまで津保健福祉事務所で実施されていた食品添加物等の理化学的検査が当所に移管されることとなった。

このことを契機として, 現行の食品添加物試験法と当所標準作業書の整合性の再確認および標準作業書の必要な改定を進める中で, 今般, 標準作業書の分析精度を確認するために, 標準添加回収実験を実施したので, 以下に報告する。

### 実験方法

#### 1. 試料

市販されている表1に示した食品を用いた。

#### 2. 試薬

##### 1) 保存料

安息香酸(BA), ソルビン酸(SA), デヒドロ酢酸(DHAA), パラオキシ安息香酸エチル(EP)およびパラオキシ安息香酸ブチル(BP)は和光純薬工業(株)製特級, パラオキシ安息香酸プロピル(PP), パラオキシ安息香酸イソプロピル(IPP)

表1 標準添加回収実験に使用した食品

	検査項目	試料
保存料	BA, SA, DHAA, EP, PP, IPP, BP, IBP	赤ワイン
防かび剤	TBZ, OPP, DP, IMZ	みかん, バナナ
酸化防止剤	BHA, BHT, PG, TBHQ	食用油, にぼし, さきいか
甘味料	サッカリンNa, サイクラミン酸	たくあん, パインアップルシロップ漬け
漂白剤	二酸化硫黄, 亜硫酸塩類	白ワイン
発色剤	亜硝酸Na	いくら, ハム

およびパラオキシ安息香酸イソブチル(IBP)は東京化成工業(株)製特級を用いた。

##### 2) 防かび剤

チアベンダゾール(TBZ), オルトフェニルフェノール(OPP)およびイマザリル(IMZ)は和光純薬工業(株)製標準試薬, ジフェニル(DP)は同社製特級を用いた。

##### 3) 酸化防止剤

ブチルヒドロキシアニソール(BHA), ブチルヒドロキソトルエン(BHT), 没食子酸プロピル(PG)および*t*-ブチルヒドロキノン(TBHQ)

は関東化学(株)製標準試薬を用いた。

#### 4) 甘味料

サッカリン Na およびサイクラミン酸は和光純薬工業(株)製特級を用いた。

#### 5) 漂白剤

亜硫酸ナトリウムは和光純薬工業(株)製特級を用いた。

#### 6) 発色剤

亜硝酸イオン標準液は和光純薬工業(株)製を用いた。

#### 7) その他の試薬等

アセトニトリルおよびメタノールは関東化学(株)製高速液体クロマトグラフィー用、エタノール、ジエチルエーテルおよび n-ヘキサンは和光純薬工業(株)製残留農薬試験用、2-プロパノールは同社製高速液体クロマトグラフィー用を用いた。

塩酸、酢酸、硫酸および過酸化水素水は和光純薬工業(株)製精密分析用、リン酸、クエン酸・一水和物、クエン酸三ナトリウム・二水和物、リン酸二水素カリウム、水酸化ナトリウム、塩化ナトリウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTA)、酢酸亜鉛二水和物、メチルレッドおよびメチレンブルーは同社製特級、次亜塩素酸ナトリウム溶液は同社製化学用、消泡剤は同社製生化学用を用いた。無水硫酸ナトリウムは関東化学(株)製残留農薬用、スルファニルアミドおよび N-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩は同社製特級、炭酸水素ナトリウムは林純薬工業(株)製特級試薬、酒石酸はナカライテスク(株)製特級を用いた。

透析用チューブは(株)日本メディカルサイエンス製ヴィスキングチューブ (直径 28.6mm) を用いた。

### 3. 試験溶液の調製

#### 1) 保存料

試料は赤ワインを用い、50g に対し 8 種類の保存料を各 5,000  $\mu\text{g}$  添加した。試験溶液の調製は、既報<sup>1)</sup>により行った。以前の内部精度管理のデータと比較することのできるプロピオン酸以外の 8 項目のみ実施した。

#### 2) 防かび剤

試料はみかんを用い、10g に対し TBZ10  $\mu\text{g}$ 、OPP10  $\mu\text{g}$ 、DP70  $\mu\text{g}$  を添加した。また試料としてバナナを用い、10g に対し IMZ20  $\mu\text{g}$  を添加した。試験溶液の調製は、既報<sup>2)</sup>により行った。

#### 3) 酸化防止剤

試料はにぼしおよびさきいかを用い、各 5g に対し 4 種類の酸化防止剤を各 500  $\mu\text{g}$  添加した。試験溶液の調製は、通知<sup>3)</sup>により行った。

#### 4) 甘味料

試料はたくあんおよびパインアップル・シラッ

プ漬けを用い、各 10g に対しサッカリン Na は 1mg、サイクラミン酸は 0.2mg 添加した。サッカリン Na は図 1 のとおり試験溶液の調製を行った。サイクラミン酸は通知<sup>4)</sup>に基づき行った。

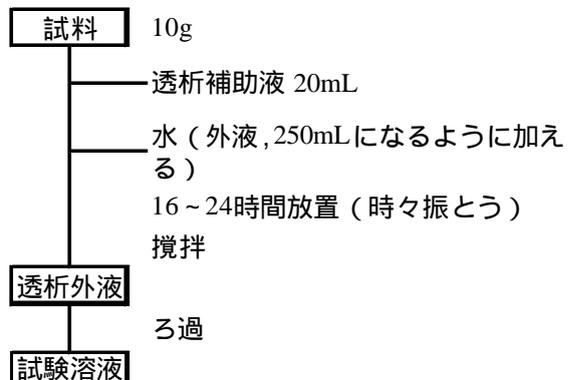


図 1 サッカリン Na 試験溶液調製法 (透析法)

#### 5) 漂白剤

試料は白ワインを用い、20g に対し亜硫酸ナトリウムを 3,500  $\mu\text{g}$  ( $\text{SO}_2$  として) 添加した。試験溶液の調製は、通知<sup>3)</sup>により行った。

#### 6) 発色剤

試料はいくらおよびハムを用い、いくら 10g に対し亜硝酸 Na50  $\mu\text{g}$ 、ハム 10g に対し亜硝酸 Na700  $\mu\text{g}$  添加した。試験溶液の調製は、通知<sup>3)</sup>により行った。

### 4. 測定条件

#### 1) 保存料

液体クロマトグラフ: (株)島津製作所製 LC-10AD<sub>VP</sub>  
検出器: 同社製 SPD-M10A<sub>VP</sub>  
カラム: (財)化学物質評価研究機構製逆相カラム L-column ODS (150mm × 4.6mm)  
分析条件の詳細は既報<sup>1)</sup>のとおりである。

#### 2) 防かび剤

液体クロマトグラフ: (株)島津製作所製 LC-10AD<sub>VP</sub>  
検出器: 同社製 RF-10A<sub>XL</sub>, SPD-M10A<sub>VP</sub>  
カラム: (財)化学物質評価研究機構製逆相カラム L-column ODS (150mm × 4.6mm)  
分析条件の詳細は既報<sup>2)</sup>のとおりである。

#### 3) 酸化防止剤

液体クロマトグラフ: (株)島津製作所製 LC-10AD<sub>VP</sub>  
検出器: 同社製 SPD-M10A<sub>VP</sub>  
カラム: (財)化学物質評価研究機構製逆相カラム L-column ODS (150mm × 4.6mm)  
分析条件の詳細は通知<sup>3)</sup>のとおりである。

#### 4) 甘味料

液体クロマトグラフ: (株)島津製作所製 LC-10AD<sub>VP</sub>  
検出器: 同社製 SPD-M10A<sub>VP</sub>  
カラム: ナカライテスク(株)製逆相カラム COSMOSIL 5C<sub>18</sub>-MS (150mm × 4.6mm)

) サッカリン Na  
 カラム槽温度：40  
 移動相：5mmol/L CTA 含有 10mmol/L リン酸緩衝液 (pH2.5) - アセトニトリル (55:45, v/v)

流 速：1.0mL/min  
 検出波長：230nm  
 試料注入量：10μL

) サイクラミン酸  
 分析条件は通知<sup>4)</sup>のとおりである。

5) 発色剤  
 分光光度計：(株)島津製作所製 UV-2450  
 検出波長：540nm

## 5. 結果および考察

1) 保存料 8 種の標準添加回収実験の結果を表 2 に示す。回収率は 81.0~101% で小川らの報告<sup>1)</sup>にあるしょうゆ、シロップ、穀物酢と同等であり、目標値<sup>5,6)</sup>の 70~120% を満たした。

表 2 保存料の標準添加回収率  
(単位：%)

保存料	回収率	変動係数
BA	100	0.6
SA	99.2	0.5
DHAA	92.9	1.0
EP	81.0	3.2
PP	98.6	0.8
IP	96.6	0.9
IBP	101	1.6
BP	98.3	1.2

注) 試行回数 n = 5。

2) 防かび剤 4 種の標準添加回収実験の結果を表 3 に示す。防かび剤 4 種の回収率は 88.1~105% で坂井らの報告<sup>2)</sup>と同等であり、目標値の 70~120% を満たした。

表 3 防かび剤の標準添加回収率  
(単位：%)

防かび剤	回収率	変動係数
TBZ	103	1.1
OPP	105	0.9
DP	104	1.7
IMZ	88.1	0.4

注1) 試行回数 n = 5。

注2) TBZ, OPP, DP はみかんに添加  
 IMZ はバナナに添加

3) 酸化防止剤 4 種の標準添加回収実験の結果を表 4 に示す。酸化防止剤 4 種の回収率は 83.2~104% であり、目標値の 70~120% を満たした。

表 4 酸化防止剤の標準添加回収率

(単位：%)

酸化防止剤	回収率 (変動係数)					
	食用油		にぼし		さきいか	
BHA	97.5	(1.7)	97.5	(1.1)	93.2	(2.9)
BHT	83.2	(2.5)	95.2	(1.1)	93.3	(3.0)
PG	104	(1.8)	92.8	(1.2)	92.4	(3.0)
TBHQ	103	(1.6)	85.8	(1.2)	89.5	(3.1)

注) 試行回数 n = 5。

4) 甘味料 2 種の標準添加回収実験の結果を表 5 に示す。甘味料 2 種の回収率は 75.2~101% であり、目標値の 70~120% を満たした。

表 5 甘味料の標準添加回収率

甘味料	回収率 (変動係数)			
	パイナップル		たくあん	
サッカリン Na	98.9	(0.5)	101	(0.4)
サイクラミン酸	92.1	(0.9)	75.2	(2.3)

注) 試行回数 n = 5。

5) 亜硫酸 Na の標準添加回収実験の結果を表 6 に示す。回収率 101% は目標値の 70~120% を満たした。

表 6 漂白剤の標準添加回収率

(単位：%)

漂白剤	回収率	変動係数
二酸化硫黄として	101	4.2

注) 試行回数 n = 5。

6) 亜硝酸 Na の標準添加回収実験の結果を表 7 に示す。回収率は 95.7~101% であり、目標値の 70~120% を満たした。

表 7 発色剤の標準添加回収率

(単位：%)

発色剤	回収率 (変動係数)			
	いくら		ハム	
亜硝酸 Na	95.7	(0.9)	101	(2.2)

注) 試行回数 n = 5。

## まとめ

各種食品添加物の標準添加回収実験を行った結果、保存料 8 種は 81.0~101%、防かび剤 4 種は 88.1~105%、酸化防止剤 4 種は 83.2~104%、甘味料 2 種は 75.2~101%、漂白剤は 101%、発色剤は 95.7~101%であり、すべての項目で回収率 70~120%を満たした。なお、平成 22 年 5 月に試験法の改定<sup>7)</sup>が行われた保存料については、今後標準作業書の改定のため検討する必要があるが、それ以外の内部精度管理を行った項目については、問題なく当所の標準作業書の方法で対応できることが確認できた。

## 文 献

- 1) 小川正彦, 別所敬子, 阪本晶子, 大熊和行, 佐藤 誠, 志村恭子: プロピオン酸を含む保存料 9 項目の簡易系統分析法, 三重県保健環境研究所年報, No.1, 103-110 (1999).
- 2) 坂井 亨, 小川正彦, 大熊和行, 佐藤 誠, 志村恭子: HPLC 法による柑橘類及びバナナ中のポストハーベスト農薬の簡易系統分析法, 三重県衛生研究所年報 No.42, 111-118 (1996).
- 3) 食品中の食品添加物分析法について, 衛化第 15 号, 平成 12 年 3 月 30 日付け, 厚生省生活衛生局食品化学課長通知。
- 4) サイクラミン酸に係る試験法について, 食安監発第 0829009 号, 平成 15 年 8 月 29 日付け, 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長通知。
- 5) 食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について, 衛食第 117 号, 平成 9 年 4 月 1 日付け, 厚生省生活衛生局食品保健課長通知。
- 6) 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて, 食安発第 1115001 号, 平成 19 年 11 月 15 日付け, 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知。
- 7) 「食品中の食品添加物分析法」の改定について, 食安基発 0528 第 3 号, 平成 22 年 5 月 28 日付け, 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長通知。