

## 食品中の食品添加物の分析

大石 充 男\*

### Determination of Food Additives in Foods

Mitsuo OISHI\*

**Keywords** : 食品衛生法 food sanitation law, 食品添加物 food additives, 分析法 analytical method, 輸入食品 imported foods

#### はじめに

我が国は飽食の時代を迎え、消費者の食への要求は量から質へと変化し、特に食品の安全性に対する関心が高まっている。最近のBSE、鶏インフルエンザ、輸入野菜の残留農薬、食品の偽装表示、遺伝子組換え食品の混入等食品の安全性を脅かす報道が相次ぎ、食品を取り巻く環境は厳しくなっている。中でも食品添加物は農薬とともに常に関心の高いものであり、平成12年度に都民を対象に都が実施した食品の安全性に関するアンケート調査<sup>1)</sup>によると食品添加物がトップであった。また平成14年度に行った調査<sup>2)</sup>では食品表示の偽装、BSE、輸入食品の安全性、農産物の残留農薬に次いで食品添加物に不安を抱いており、食品添加物に対する都民の関心の高さを示している。

食品添加物に関し過去に都内において、輸入香辛料中からエトキシキンの検出、台湾産「話梅」からズルチンやサイクラミン酸の検出、オーストラリア、ドイツ産等の輸入ワインへのジエチレングリコールの混入、生鮮野菜にリン酸塩を使用した化粧野菜、食肉へのニコチン酸の不正使用、マグロ等への一酸化炭素の不正使用等数々の食品衛生上の問題が生じ、その都度迅速な検査への対応が求められてきた。これらの違反となった食品添加物の多くは、諸外国で許可され使用されているものが多く、通常の使用量では特に健康に影響を及ぼすことはない。しかし、中には発ガン性を有するローダミンB、スーダン色素や、多量に摂取すると一過性の中毒を生じるニコチン酸等が食品に混入した場合は問題である。したがって、企業に法令遵守を実行させ、不正な食品を流通させないよう取り締まるためには定期的な監視が必要であり、その裏付けとなる正確な科学的データが要求される。

ここでは食品添加物の法規制及び行政検査における分析法について概説し、最近著者らが実施した輸入食品中の食品添加物の分析例について紹介する。

#### 1. 食品添加物とは

食品添加物は食品衛生法第4条2項で「添加物とは、食品の製造の過程において又は食品の加工若しくは保存の目的で、食品に添加、混和、浸潤その他の方法によって使用する物をいう。」と定義され、指定添加物、既存添加物、天然香料及び一般飲食物添加物に分類される。

指定添加物は厚生労働大臣が指定した化学的合成品で、天然には存在せず純粋に合成した化合物の他、ビタミン、アミノ酸、有機酸等の、天然の化合物が化学的に合成されたものも含まれる。これらは安全性に問題が生じた場合、あるいは使用実態がないと考えられた場合には削除されてきた。平成12年6月には輸入品を含めて食品添加物としての使用実態がなく、必要性に乏しいことからアセチルリシノール酸メチル、コリンリン酸塩及びピロリン酸第一鉄の3品目が削除されている。一方、食品の国際化に伴い、食品添加物規制の国際的整合性を図るため、新たな品目が指定されてきた。平成18年5月16日現在、法施行規則別表第1に掲げられている指定添加物は360品目である。

平成7年5月の食品衛生法の改正により、長年の食経験や特に安全性に問題がなかったことからすでに流通していた、いわゆる天然添加物は既存添加物として489品目の既存添加物名簿が作成された。平成15年5月の食品衛生法の改正により、人の健康を損なうおそれがあると認めるとき、あるいは当該添加物並びにこれを含む製剤及び食品が現に販売の用に供されていないと認めるとき、既存添加物名簿からその名称を削除し、使用を禁止することができるとされた。アカネ色素は発ガン性が認められたため、平成16年10月に削除されている。平成16年12月には流通実態のない38品目の既存添加物が削除され、平成17年2月25日現在、収載品目数は450である。さらに平成17年4月には450品目のうち販売等流通実態の確認ができない48品目について調査依頼が出され、平成18年9月を目途に既存添加物名簿の改正が予定されている。また、今

\* 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

後新規の既存添加物を使用する場合は、化学的合成添加物と同様に厚生労働大臣の指定を受けないと使用することが出来なくなった。

天然香料は動植物から採取されたもので、「天然香料基原物質リスト」に香料の原料になる物質が612品目収載されている。

一般飲食物添加物は、本来食品であるものが添加物の用途で使用された場合、添加物の表示が必要となり「一般飲食物添加物リスト」に72品目収載されている。

従来、食品添加物を指定する場合は、企業が指定を希望する品目を厚生労働省に要請していたが、平成14年7月の薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会において、①FAO/WHO合同食品添加物専門家会議（JECFA）で国際的に安全性評価が終了し、一定の範囲内で安全性が確認されており、かつ、②米国及びEU諸国等で使用が広く認められていて、国際的に必要性が高いと考えられる食品添加物については、企業から指定の要請を待たなくても、指定に向けて、個別品目毎に安全性及び必要性の検討を開始するという方針が了承されている。これらの条件を満たす46品目（香料は含まない）が国際汎用添加物としてリストアップされ、そのうち平成18年2月現在、30品目について指定に向けた手続きが開始されている。

## 2. 食品添加物の法規制

東京都では平成16年に制定された食品安全条例に基づき策定された食品安全推進計画に沿って、都内に流通する食品に使用されている食品添加物が主として下記に示した食品衛生法の規定に適合しているかを定期的に収去し検査を行っている。

1) 指定外食品添加物の使用禁止 食品衛生法第10条に「人の健康を損なうおそれのない場合として厚生労働大臣が薬事・食品衛生審議会の意見を聴いて定める場合を除いては、添加物（天然香料及び一般に食品として飲食に供されている物であって添加物として使用されるものを除く。）並びにこれを含む製剤及び食品は、これを販売し、又は販売の用に供するために、製造し、輸入し、加工し、使用し、貯蔵し、若しくは陳列してはならない。」とあり、厚生労働大臣が指定した添加物以外は食品に使用することはできず、輸入食品から検出された指定外添加物等はこれに該当し、違反となる。表1は平成15～17年度の東京都における行政検査で、各種食品から検出した指定外添加物の例である。

2) 食品添加物の使用基準 食品衛生法第11条2項には「前項の規定により基準又は規格が定められたときは、その基準に合わない方法により食品若しくは添加物を製造し、加工し、使用し、調理し、若しくは保存し、その基準に合わない方法による食品若しくは添加物を販売し、若しくは輸入し、又はその規格に合わない食品若しくは添加物を製造し、輸入し、

表1. 東京都における指定外添加物検出例（平成15～17年度）

食品	添加物	原産国
赤酢	レッド2G, アゾルビン	香港
清涼飲料水	酢酸 $\alpha$ -トコフェロール	米国
キャンディ	アゾルビン	オランダ
ウスターソース	ポリソルベート	英国
ウエハース	TBHQ	香港

TBHQ : tert-ブチルヒドロキノン

加工し、使用し、調理し、保存し、若しくは販売してはならない」とされ、使用基準のある食品添加物については、食品の品目毎に使用基準が定められている。例えば、平成15～17年度の東京都の結果について表2に示したように、食品添加物を規定された量を超えて使用した場合や、使用できる食品以外の食品に添加した場合は違反となる。

表2. 東京都における使用基準違反例（平成15～17年度）

過量使用	食品	添加物	検出量 (基準値)
	甘納豆	亜硫酸	0.15 g/kg (0.10 g/kg)
	しょう油漬	ソルビン酸	1.2 g/kg (1.0 g/kg)
	シロップ	サッカリンNa	1.1 g/kg (0.30 g/kg)
	塩蔵わらび	亜硫酸	0.53 g/kg (0.030 g/kg)
対象外使用	食品	添加物	検出量
	しょつつる	安息香酸	0.90 g/kg
	しょう油	デヒドロ酢酸	0.16 g/kg
	ロールケーキ	食用赤色102号	—
	たれ	PHBA	0.14 g/kg

PHBA : パラオキシ安息香酸エステル

3) 食品添加物の表示 食品添加物の表示については、食品衛生法第19条2項に「前項の規定により表示につき基準が定められた食品、添加物、器具又は容器包装は、その基準に合う表示がなければ、これを販売し、販売の用に供するために陳列し、又は営業上使用してはならない」とあり、合成・天然添加物の区別なく加工食品に表示されることとなった。したがって、食品添加物（最終食品には残存しないか微量で効果のない加工助剤やキャリアーオーバーを除く）を食品に添加した場合に、適正に表示がされていないと違反となる。既存添加物は使用量の基準がないので表示違反が対象となる。表3は東京都における平成15～17年度の行政検査で明らかとなった食品添加物の表示違反例である。

## 3. 食品中の食品添加物分析法

著者らが行っている行政検査において対象となる項目は、指定添加物360品目のうち保存料、着色料、甘味料、酸化防止剤及び漂白剤等が中心となり、その他一部の既存添加物及

表3. 東京都における表示違反例(平成15~17年度)

食品	添加物	原産国
ビーフン	亜硫酸	中華民国
シロップ	ソルビン酸	米国
紫蘇の実漬	安息香酸	日本
プリン	食用赤色2号	日本
調味料	アセスルファムカリウム	台湾
くわい缶詰	グリチルリチン酸	中国
洋菓子	二酸化チタン	フランス
冷麺スープ	ステビオサイド	大韓民国

び指定外添加物である。食品中の食品添加物の分析は、従来、衛生試験法、文献記載の分析法をそのままあるいは改良し、また独自に開発した方法等で実施していたが、GLP(Good Laboratory Practice, 試験検査業務の適性管理基準)が導入されて以後、分析法について標準作業書(SOP)が作成され、SOPにしたがって検査し、違反となった場合は基本的に「第2版食品中の食品添加物分析法<sup>3)</sup>」、これに解説が付記された「食品衛生検査指針、食品添加物編 2003<sup>4)</sup>」に記載の方法で再試験を実施している。

1) 検出法 公定法である1989年版の「食品中の食品添加物分析法」<sup>5)</sup>では、食品添加物の分析法としてHPLCによるものが全検査項目の35%であり、GCによる方法は30%であった。2000年版<sup>3)</sup>においては、HPLCによるものが全検査項目の62%と大幅に増加し、GCは12%と約1/3に減少している。著者らが日常行っている検査項目の保存料、着色料、甘味料、酸化防止剤及び漂白剤では、HPLCによる分析法が85%を占めている。特に不揮発性化合物であるサッカリンのGCによる分析法では、食品から抽出後、そのままでは測定できないため、取扱に危険を伴うジアゾメタンでメチル化する煩雑な誘導体化操作が必要であるが、HPLCではそのまま測定可能である。HPLCはこの例のように不揮発性化合物の測定が可能であり、ポンプの流量安定性による再現性の向上や検出器の高感度化等、機器の性能向上、また多種類の分析用カラムの開発による分離性能の向上によってHPLCを用いた方法が汎用されている。

2) 同定確認法 GC, HPLC, イオンクロマトグラフィー(IC)等のクロマトグラフィーによる分析において、GCでは水素炎イオン化検出器(FID), HPLCでは紫外外部吸収(UV)検出器や蛍光検出器が多用され、保持時間(リテンションタイム)による定性やピーク面積等による定量を行っている。しかし定性的には情報が不十分であり、誤認の恐れが生じてくる。この欠点を補完するため、他の検出器を用いたり、フォトダイオードアレイ(PDA)検出器による紫外可視部吸収スペクトルの測定や、LC/MSで測定あるいは対象の化合物を

誘導体化後、GC/MSにより測定する等、他の何らかの方法による同定確認が必要となる。特に行政検査では分析結果が行政処分に直結するため二重、三重の同定確認が重要である。PDA検出器により紫外可視部の吸収スペクトルを測定することで、UV検出器の単波長による情報よりも多くの情報が得られ、手軽に化合物を定性確認する手段として便利である。また著者ら<sup>6)</sup>は、蛍光を有する酸化防止剤であるtert-ブチルヒドロキノン(TBHQ)、没食子酸プロピル(PG)、ノルジヒドログアヤレチック酸(NDGA)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)、没食子酸オクチル(OG)の分析に極大蛍光波長による定量とともに蛍光スペクトルによる確認法を報告した。しかしこれらの紫外可視部吸収スペクトルや蛍光スペクトル測定では、異なる化合物でも保持時間やスペクトルが一致する場合があるので注意を要する。そこで定性確認の精度をさらに高めるため、マススペクトルを測定するGC/MSを用いることになるが、その一例として図1に保存料9種類のトータルイオンマスクロマトグラム(TIC)を示した。

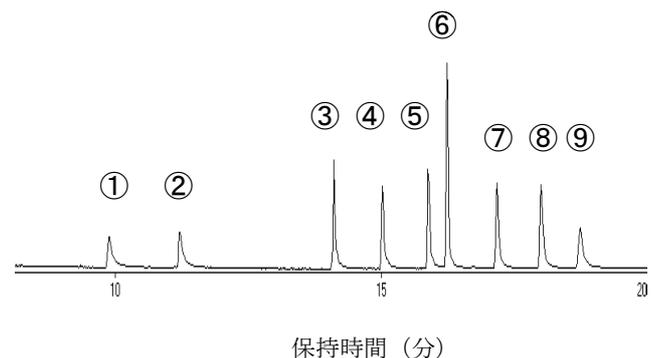


図1. 保存料のTICマスクロマトグラム

カラム: DB-5MS, 0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚0.25 μm; カラム温度: 40°C(2分) - 15°C/分 - 170°C - 10°C/分 - 230°C(5分); 注入口温度: 250°C; インターフェース温度: 280°C; 注入量: 2 μL(スプリットレス); イオン化法: EI

①: ソルビン酸, ②: 安息香酸, ③: デヒドロ酢酸, ④: パラオキシ安息香酸(PHBA)メチル, ⑤: PHBAエチル, ⑥: PHBAイソプロピル, ⑦: PHBAプロピル, ⑧: PHBAイソブチル, ⑨: PHBAブチル

また、最近LC/MS装置の高感度化が進み、これを食品添加物の同定確認に応用した報告がみられる。Tsujira<sup>7)</sup>は5種類の酸化防止剤(ジブチルヒドロキシトルエン, BHA, PG, NDGA, TBHQ)、石川ら<sup>8)</sup>は食用赤色2号及び指定外色素(アゾルビン, レッド2G, レッド10B, ファストレッドE)の同定確認にLC/MSを用いている。一方「食品衛生検査指針、食品

添加物編 2003<sup>4)</sup>」には、GC/MS、LC/MS等を用いた確認法については記載されていないが、厚生労働省通知の方法（通知法）ではアセスルファミカリウムの試験法<sup>9)</sup>でPDA検出器を用いたUV吸収スペクトルによる確認法が示されている。また平成17年3月の通知で、TBHQのGC/MSを用いた確認法が参考情報としてではあるが記載されるようになった<sup>10)</sup>。次いで平成17年12月には、パラオキシ安息香酸メチルのGC/MSによる確認法が通知されている<sup>11)</sup>。さらに、スーダン色素及びパラレッドの試験法では、PDA検出器及びLC/MSによる確認法が示されている<sup>12)</sup>。これらの品目はいずれも指定外添加物であるが、今後指定添加物についてもGC/MS及びLC/MS等による確認法が通知法に収録される予定である。最近通知された試験法<sup>9 - 18)</sup>を表4に示した。いずれにしても吸収スペクトル、あるいはマススペクトル測定の情報だけで同定確認の判断が難しいケースは、これら複数のデータを元に総合的に判断することが必要であろう。

**3) 前処理** 食品中の化学物質を分析する場合、試料をそのまま分析装置に入れば、自動的に低レベルの濃度までの測定結果が得られるのが究極の分析方法であるが、現実化にはほど遠い。行政検査で取り扱う食品、特に加工食品はタンパク質、脂質、炭水化物、ミネラル、アミノ酸、有機酸、ビタミン等、多くの食品由来の成分を含有し、清涼飲料水、油性食品、食肉加工品、調味料、菓子等、それぞれの食品に含まれる成分の構成も異なっている。食品由来の成分と分析対象とする食品添加物を分離するのは一様ではない。食品試料から目的とする食品添加物を効率よく抽出し、夾雑成分から精製するための前処理法については、食品や食品添加物の種類によって様々な方法により行われてきた。従来、保存料では水蒸気蒸留後、ジエチルエーテルによる液-液抽出、甘味料は透析後、酢酸エチルによる液-液抽出、酸化防止剤は*n*-ヘキサン-アセトニトリルを用いた液-液抽出法等、化合物の物理的、化学的性質の違いにより、それぞれ相応しい方法が用いられてきた。しかし、これらの方法はいずれも操作が煩雑で時間を要する。また、液-液抽出法は有害な有機溶媒を多く使用し、時々生ずるエマルジョン形成のため、さらに遠心分

離操作を要する等の問題が多くある。最近このような問題解決にオクタデシルシリル化シリカゲル（ODS）、アルミナ、アミノプロピルシリル化シリカゲル（NH<sub>2</sub>）、シリカゲル、イオン交換樹脂等を充てんしたカートリッジ型のミニカラムを用いた固相抽出法が多用されるようになった。「食品衛生検査指針、食品添加物編 2003<sup>4)</sup>」にはL-アスコルビン酸パルミチン酸エステル及びL-アスコルビン酸ステアリン酸エステル（ODSカートリッジ）、エチレンジアミン四酢酸カルシウム二ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム（イオン交換カートリッジ）、アスパルテーム（ODSカートリッジ）、グリチルリチン酸二ナトリウム及びグリチルリチン酸三ナトリウム（アルミナカートリッジ）、ステビオサイド及びレバウディオサイドA（ODSカートリッジ）の試験法に各種のカートリッジが使用され、臭素酸カリウムの試験法ではイオン交換、ODS、銀の複数のカートリッジが用いられている。また、最近の通知法においてもアセスルファミカリウム（ODSカートリッジ）<sup>9)</sup>、TBHQ（ODSカートリッジ）<sup>10)</sup>、パラオキシ安息香酸メチル（逆相、イオン交換カートリッジ）<sup>11)</sup>、スーダン色素及びパラレッド（シリカゲルカートリッジ）<sup>12)</sup>、臭素酸カリウム（イオン交換、銀カートリッジ）<sup>14)</sup>、サイクラミン酸（ODS及びイオン交換）<sup>15)</sup>、亜塩素酸ナトリウム（ODS、銀、イオン交換カートリッジ）<sup>17)</sup>の試験法全てに採用されている。また著者らはプロピオン酸（イオン交換カートリッジ）<sup>19)</sup>、ニコチン酸（アルミナカートリッジ）<sup>20)</sup>の試験に用いている。このようにカートリッジは、精製操作の時間を大幅に短縮できることから汎用されている。ただし、ロットにより十分な性能を示さないような製品もあるため、使用前に性能チェックをすることが必要である。

#### 4. 天然に存在する食品添加物含有量

食品中の食品添加物の分析結果を正しく出す上で、考慮しておかなければならないこととして、原材料の食品に元々成分として含有している量を把握しておく必要がある。すなわち検出した食品添加物が食品に添加されたものか、原材料に

表4. 最近通知された食品中の食品添加物試験法

通知年月日	品目	確認法
平成13年12月28日	アセスルファミカリウム	PDA
平成14年8月1日	フェロシアン化物	
平成15年3月4日	臭素酸カリウム	
平成15年8月29日	サイクラミン酸	
平成16年5月13日	L-アスコルビン酸2-グルコシド 過酸化ベンゾイル	
平成17年3月3日	tert-ブチルヒドロキノン（TBHQ）	GC/MS
平成17年9月16日	亜塩素酸ナトリウム	
平成17年11月28日	ナタマイシン	
平成17年12月7日	パラオキシ安息香酸メチル	GC/MS
平成18年5月1日	スーダン色素及びパラレッド	PDA, LC/MS



(フェロシアン化カルシウム, フェロシアン化カリウム, フェロシアン化ナトリウム, 表5) の検査を行った。

表5. フェロシアン化物の分子式

物質名	分子式
フェロシアン化カルシウム	$\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
フェロシアン化カリウム	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
フェロシアン化ナトリウム	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

当該品は塩化カリウム, 塩化ナトリウム, リン酸ナトリウム及び炭酸マグネシウムの表示が有り, 通常の食塩と成分がかなり異なっていた。なお, フェロシアン化物の表示は無かった。フェロシアン化物は米国, EU及び中国等において, 食塩に固結防止の目的で使用されている。安全性については国際的に確認され, また米国, EU等において長年使用されており, 安全性に問題が無いということで, 我が国でも比較的短期間に指定され<sup>13)</sup>, 食塩にフェロシアン化ナトリウムとして0.020 g/kg以下まで添加が認められている。試験法は平成14年8月1日付食発第8081001号食品保健部長通知の方法<sup>13)</sup>で行った。すなわち試料を水に溶かし, 硫酸鉄を加えて生じるフェロシアン化鉄の吸光度を測定したが, 共存する多量の他の塩類による影響で白濁し, 測定不能であった。そこで著者らは, 試料に標準品を2 ppm添加したものが青色の沈殿を生じていたため, これをメンブランフィルターで吸引ろ過して吸着させたところ, 目視により確認できた。そこで, 食塩に標準品を0.2~2 ppm添加し同様に操作後, 吸着させたフィルターの色を比較した。目視でおよその量を判定することは可能であったが, 定量値としてより客観的に測定するため, 分光測色計を用いて測定した。図4に丸で示したように, 各フィルターの任意の3点を分光測色計で測定した結果, 試料は不検出であったが, 2 ppm添加の回収率は93%と良好であった。このようにフェロシアン化物の比色分析において, 他の塩の存在で妨害を受ける場合はフェロシアン化鉄をフィルターに吸着させた後, 分光測色計による測定方法が

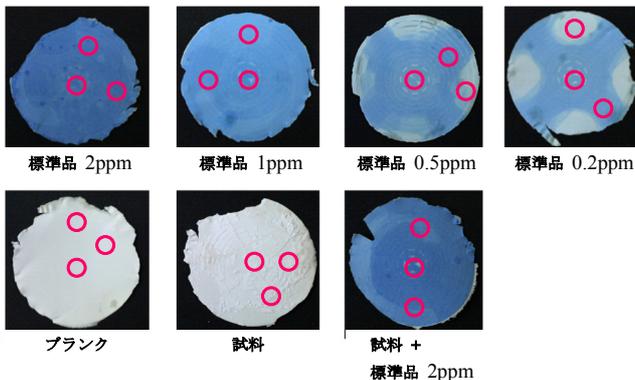


図4. フェロシアン化鉄を吸着したフィルター

有効であった。なおフェロシアン化物をシアン化水素として測定するためのピリジン・ピラゾロン法による定量を行った結果, シアンは検出されなかった。

3) 赤酢から検出された指定外着色料<sup>8)</sup> 平成15年, 日本語による食用色素名の記載が無く, 「紅色16185」の添加表示されている香港産赤酢が, 当センター広域監視部食品監視指導課食品機動監視班(機動班)から搬入された。中国, 台湾では赤酢は「大紅浙醋」と呼ばれており, 原材料はもち米, 食塩, 水で, 発酵により赤みを生じる。香港で最も一般的な広東料理に多く使われている。色素の分析は赤酢から毛糸染色法により精製した後, TLCを用いて行った。その結果, 図5に示したように食用赤色2号, レッド2G(C.I.No. 18050), ファストレッドE(C.I.No.16045), アズルビン(C.I.No.14720)(図6), レッド10B(C.I.No.17200)及び食用青色1号と思われるスポットが検出された。表示されていた「紅色16185」は, 食用赤色2号のColor Index No.が16185であることから食用赤色2号であると思われる。次いで, PDA検出器付きHPLCで分析したところ, 各スポットは該当する色素標準溶液の保持時間及び可視部吸収スペクトルと類似していた。指定外色素であるレッド10B, レッド2G, ファストレッドE, アズルビンについては, さらに定性確認を確実にするため, LC/MSの分析条件を検討し, 確立した条件で同定を行った。図7に赤酢中各色素のLC/MSマススペクトルを示した。このようにレッド10Bを除く色素はLC/MSのマスキングマトグラム及びマス

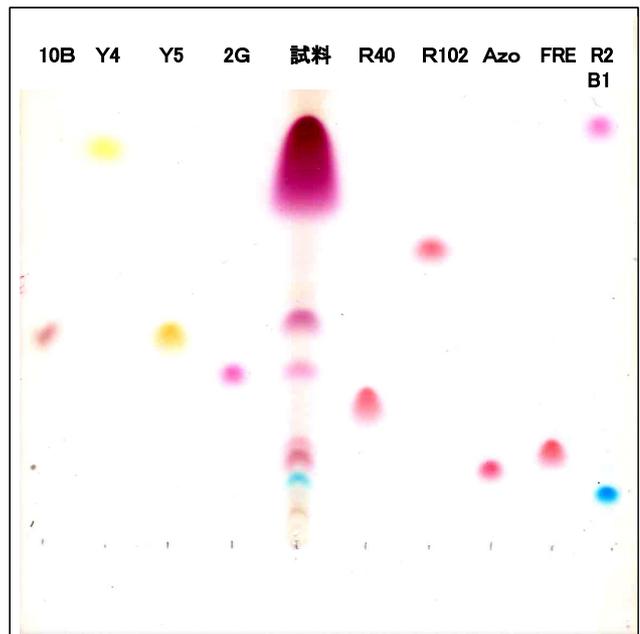


図5. 赤酢中色素の薄層クロマトグラム

10B:レッド10B, Y4: 食用黄色4号, Y5: 食用黄色5号, 2G: レッド2G, R40: 食用赤色40号, R102: 食用赤色102号, Azo: アズルビン, FRE: ファストレッドE, R2: 食用赤色2号, B1: 食用青色1号

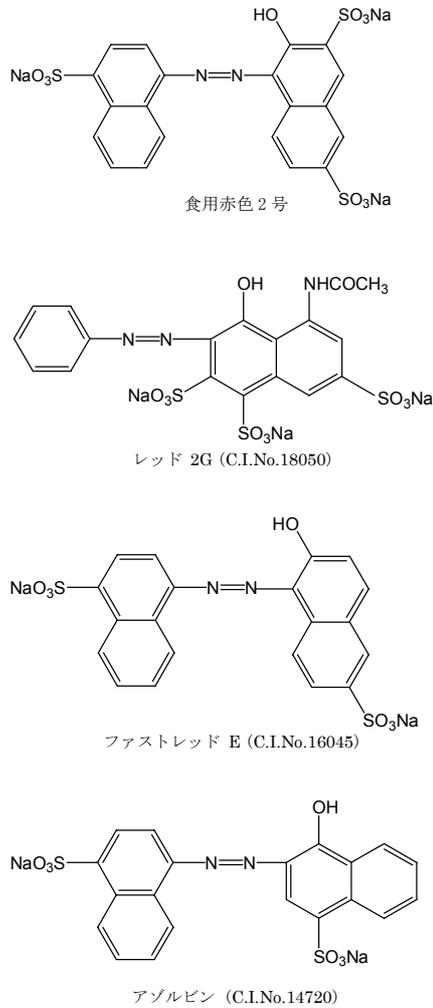


図6. 赤酢に含有が疑われた色素の構造式

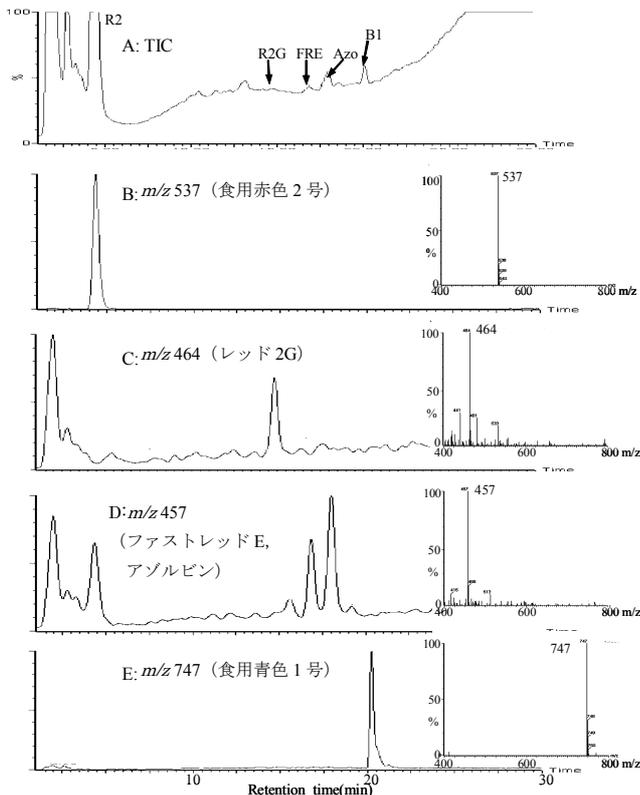


図7. 赤酢中色素のマスクロマトグラム及びマススペクトル

スペクトルの結果から各色素を同定することが出来た. 一方, TLC上で, レッド10B標準品と同一Rfのスポットはレッド10Bでないことが判明したが, 本色素はLC/MSの測定でも同定までには至らなかった. LC/MSのマススペクトルによる各色素の確認可能な濃度は, 食用赤色2号, レッド2G, ファストレッドE及びアゾルビンが0.2 µg/mL, 食用青色1号が0.1 µg/mLであり, PDA検出器の吸収スペクトルよりも約10倍高感度に測定できた. このようにLC/MSは本事例のような微量の色素の同定確認に有用であることが示された.

4) 健康茶中のD-ソルビトール 最近の健康ブームを反映して, いわゆる健康食品が多数市場に出回るようになった. 強壮効果を標榜する製品, 痩身効果を標榜する製品等による健康被害が多発している. 平成15年特別区より, D-ソルビトール(図8)を多量に添加した食品を飲用後, 下痢・腹の張り等の健康被害が生じたという情報があり, 当該食品2検体が同区保健所から搬入された. 分析は示差屈折(RI)検出器付きHPLCで行った. その結果, 2検体からD-ソルビトールがそれぞれ130及び920 g/kg 検出され, 1缶あたりにすると30及び23gであった. このようにD-ソルビトールが下剤としての使用量とほぼ同量添加されていることから, 食品衛生法第4条

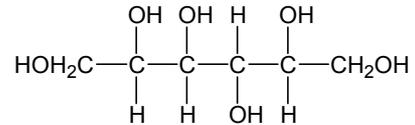


図8. D-ソルビトールの構造式

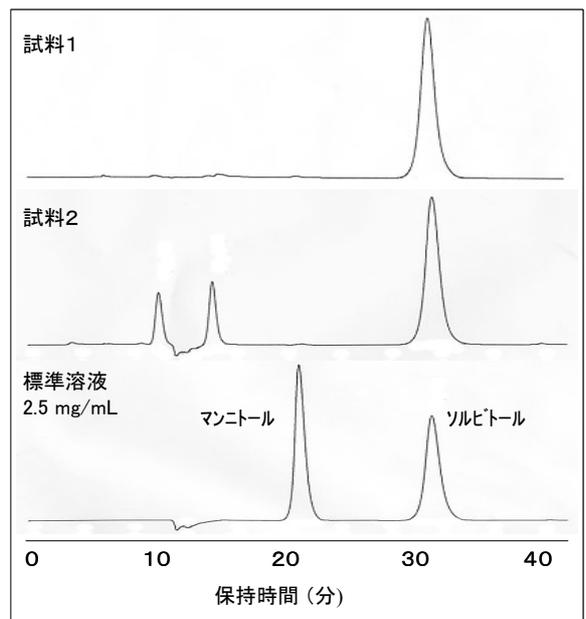


図9. D-ソルビトールの高速液体クロマトグラム  
カラム: ULTRON PS-80P (8.0 mm i.d. × 300 mm)  
移動相: 水, 流速: 1 mL/min, カラム温度: 60°C,  
検出器: RI, 注入量: 10 µL

第2号(現法7条)に該当するとして, 回収命令が行われた.

確認試験としては、今回の試料中のD-ソルビトールがかなり多量であったことから、NMRを用いた方法を検討した。HPLC用の試験溶液をHPLCで分離し、D-ソルビトール画分を分取した(図9)。凍結乾燥後、NMR用溶媒に溶解し、NMRで測定した。図10, 11に示したように試料溶液のスペクトルは $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^1\text{H}$ -NMRとも標準品とそれぞれ同様であり、D-ソルビトールと確認することができた。

本事例はNMRの食品添加物分析への適用の可能性を示したものであり、今後の発展が期待される。

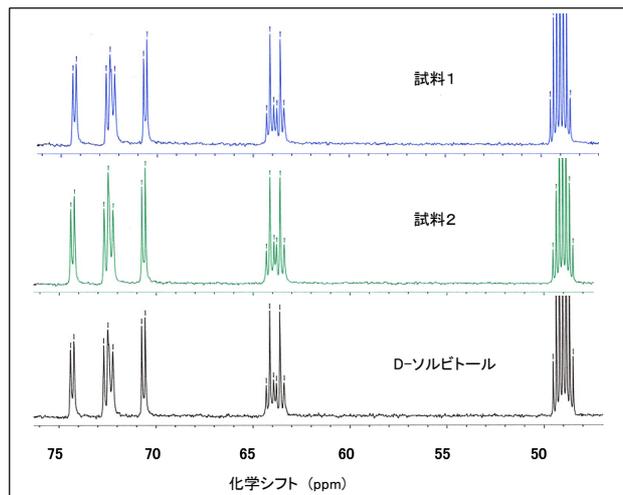


図10. 健康食品中D-ソルビトールの $^{13}\text{C}$ -NMR (125MHz)スペクトル 溶媒:  $\text{CD}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$  (1:1)

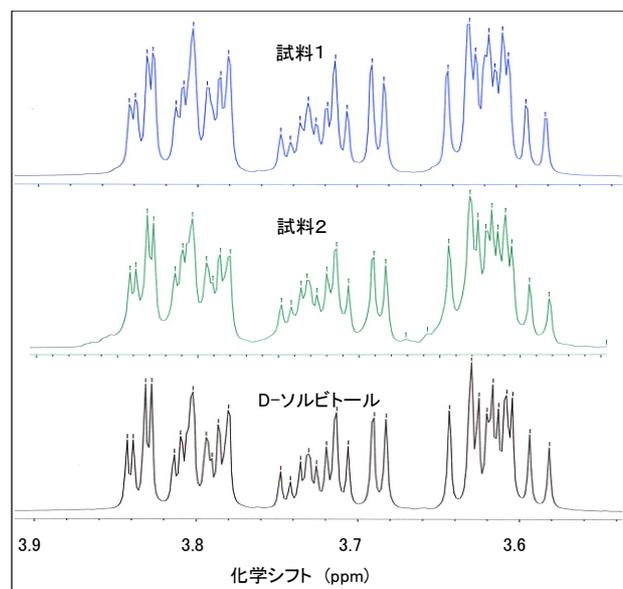
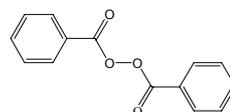


図11. 健康食品中D-ソルビトールの $^1\text{H}$ -NMR (500MHz)スペクトル 溶媒:  $\text{CD}_3\text{OD}-\text{D}_2\text{O}$  (1:1)

5) はるさめ中の過酸化ベンゾイル 平成16年、中国産はるさめから過酸化ベンゾイル(図12)が検出されたという報道

がなされ、輸入業者による自主検査でははるさめから過酸化ベンゾイルが検出されたとの情報により、厚生労働省は中国産はるさめに対する検査の強化を通知した。東京都においても中国産はるさめについて緊急監視が実施され、多数の試料が搬入されることとなった。過酸化ベンゾイルの試験法は、食安基発第0513003号で通知された方法<sup>16)</sup>で実施した。はるさめを粉碎後、アセトニトリルを加えてかくはん抽出し、抽出液をHPLCで測定した。過酸化ベンゾイルのピークが得られた場合は、確認法として抽出液1 mLに5%ヨウ化カリウム溶液10  $\mu\text{L}$ を加えて30分間放置後、再度HPLCで測定し、過酸化ベンゾイルのピークが消失するのを確認した(図13)。さらに消失した試料については、Abeらが報告したLC/MS条件<sup>41)</sup>に準じて同定を行った。平成16年6~8月の間に当センター(多摩支所を含む)において検査したはるさめ103件中37件から過酸化ベンゾイルが検出された。我が国では、過酸化ベンゾイルは希釈過酸化ベンゾイルとして小麦粉処理剤(漂白等)の用途で、小麦粉1kgにつき0.30 g以下の使用が許可されている食品添加物である。しかし、小麦粉以外には使用できないため、本事例の場合、食品衛生法第11条2項違反である。



分子量 242.23

図12. 過酸化ベンゾイルの構造式

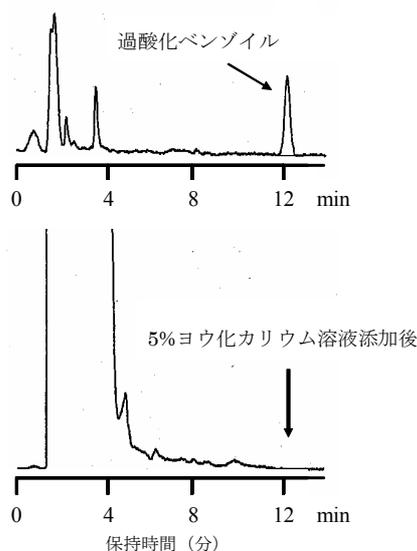


図13. はるさめ中過酸化ベンゾイルの高速液体クロマトグラム(試料から0.0004g/kg検出された分析例)  
カラム: Inertsil ODS2, 4.6 mm i.d.  $\times$  250 mm,  
移動相: アセトニトリル・水 (55 : 45),  
流速: 1 mL/min, 検出波長: 235 nm, 注入量: 20  $\mu\text{L}$

## ま と め

迅速な行政対応をとるために、行政検査は正確なデータより早く出すことが常に求められる。行政検体を検査する場合、誤った検査結果は業者に多大な損失をもたらすだけでなく、検査機関としての信頼を失うこととなる。信用を失うのは一瞬であるが、一度失った信用を取り戻すのは容易ではない。したがって正確なデータの提出が最も重要であり、正確な定量結果はもとより、同定確認が不可欠となる。現在食品中の食品添加物の分析はそのほとんどがHPLCによると言っても過言でないほど多用されている。しかしHPLC、GC等クロマトグラフィーで得られたデータは定性としての情報は乏しい。そこで、同定確認に必要な情報を得るため、マススペクトル等の機器が必要となるが、中でもLC/MSの最近の高感度化は目を見張るものがあり、残留農薬、抗菌性物質、環境分析等において汎用されている。食品添加物分析においても、通知法にGC/MSとともにLC/MS、LC/MS/MSが収載されるようになっており、キャピラリーGC/MSに比べ分離能が劣り、移動相の制約等の欠点を有するが、現時点ではGC/MSとともに有効な同定確認の手段である。これらGC/MSやLC/MSあるいはNMR等を化合物の特性に合わせて適用することが確実な検査データを得るのに欠かせない。都民の食品添加物に対する不安を払拭するためには、食品添加物の役割や安全性を正しく伝え、また行政検査で得られたデータや調査資料等の情報を正確に示し、理解、納得を得ることが必要であろう。

## 文 献

- 1) 東京都生活文化局：平成12年度 第2回 東京都消費生活モニター・アンケート調査結果「食品の安全性」。
- 2) 東京都生活文化局：平成14年度 都政モニターアンケート結果「食品表示」平成14年8月7日。
- 3) 第2版 食品中の食品添加物分析法 2000, 2000, 日本食品衛生協会, 東京。
- 4) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針 食品添加物編2003, 2003, 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 食品中の食品添加物分析法, 1989, 1989, 日本食品衛生協会。
- 6) 大石充男, 松田敏晴, 野尻宗子, 他：食衛誌, **43**(2), 104-109, 2002。
- 7) Tsuji, S., Nakano, M., Terada, H. et al.: *J. Food Hyg. Soc. Japan*, **46**(3), 63-71, 2005。
- 8) 石川ふさ子, 大石充男, 新藤哲也, 他：食衛誌, **46**(5), 228-233, 2005。
- 9) 厚生労働省通知食基発第58号：平成13年12月28日。
- 10) 厚生労働省通知食安監発第0303001号：平成17年3月3日。
- 11) 厚生労働省通知食安監発第1207003号：平成17年12月7日。
- 12) 厚生労働省通知食安監発第0501007号：平成18年5月1日。
- 13) 厚生労働省通知食発第0801001号：平成14年8月1日。
- 14) 厚生労働省通知食基発第0304001号：平成15年3月4日。
- 15) 厚生労働省通知食安監発第0829010号：平成15年8月29日。
- 16) 厚生労働省通知食安基発第0513003号：平成16年5月13日。
- 17) 厚生労働省通知食安基発第0916001号：平成17年 9月16日。
- 18) 厚生労働省通知食安基発第1128001号：平成17年11月28日。
- 19) 立石恭也, 中里光男, 牛山博文, 他：都衛研年報, **49**, 77-83, 1998。
- 20) 大石充男, 天川映子, 荻原 勉, 他：食衛誌, **29** (1), 32-37, 1998。
- 21) 辻 澄子, 藤原香里, 柴田 正, 他：食衛誌, **34** (4), 303-313, 1993。
- 22) 永山敏廣, 西島基弘, 安田和男, 他：食衛誌, **24** (4), 416-422, 1983。
- 23) 永山敏廣, 西島基弘, 安田和男, 他：食衛誌, **27** (3), 316-325, 1986。
- 24) 柴田 正, 辻 澄子：食品衛生研究, **47**(7), 29- 67, 1997。
- 25) 栗崎純一, 笹子謙治, 津郷友吉, 他：食衛誌, **14** (1), 25-30, 1973。
- 26) 慶田雅洋：食品衛生研究, **31**(4), 291-300, 1981。
- 27) 中野政弘編：発酵食品, 149-152, 1967, 光琳, 東京。
- 28) 加藤美千子, 木内 幹, 森 隆, 他：日食工誌, **30**, 99-107, 1983。
- 29) 高橋まゆみ, 蕨 由美, 野沢恒平, 他：食衛誌, **27**, 87-90, 1986。
- 30) 藤井建夫, 酒井久夫：日水誌, **50**, 1061-1066, 1984。
- 31) 中里光男, 小林千種, 山嶋裕季子, 他：東京衛研年報, **50**, 113-118, 1999。
- 32) 山中英明, 久能昌朗, 塩見一雄, 他：食衛誌, **24** (5), 454-458, 1983。
- 33) 科学技術庁資源調査会編：五訂日本食品標準成分表, 2000。
- 34) 辻 澄子, 高坂雅子, 森田幸博, 他：食衛誌, **34** (4), 294-302, 1993。
- 35) 辻 澄子, 中村優美子, 外海泰秀, 他：日食工誌, **37**(2), 111-128, 1990。
- 36) 辻 澄子, 柴田 正, 内堀伸健, 他：食衛誌, **35** (1), 56-65, 1994。
- 37) 厚生労働省食品安全部：輸入届出における食品衛生法違反事例, <http://www.mhlw.go.jp/topics/yunyu/tp0130-1.html>

- 38) 日本食品添加物協会編：世界の食品添加物概説，2004，日本食品添加物協会，東京。
- 39) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2000，2000，金原出版，東京。
- 40) 第14改正日本薬局方解説書，C-1345-1348，2001，廣川書店，東京。
- 41) Abe, Y., Yomota, C. Sugimoto, N. et al.: *J.Chromatogr.A.*, **1040**, 209-214, 2004.