

食品中の二酸化硫黄及び亜硫酸塩類の含有量実態調査

安井 明子^a, 磯野 真彩^b, 山嶋 裕季子^b, 小林 千種^b, 大塚 健治^b

二酸化硫黄及び亜硫酸塩類 (SO₂) は、食品添加物として漂白剤、保存料、酸化防止剤の目的で使われている。一方、検査時に、食品成分中の含硫化合物由来と考えられるSO₂が検出されることも多く、食品添加物として添加されたものとの判別は、食品表示法への適合を判定する上で重要である。そこで、生鮮食品やSO₂の添加表示がない加工食品について、性能評価済みの液体クロマトグラフィーによる分析法を用い、SO₂含有量の実態調査を行った。生鮮食品では、赤えび、たまねぎ、にんにく、フラワーえび、アーリーレッド、下仁田ねぎで今回設定した定量限界値1.0 µg/g以上のSO₂を検出した。添加表示がない加工食品では、含硫化合物を含む食品を原材料とするにんにく加工品、切り干し大根、干しいたけ等のほかに、ワイン、ビール、ぶどうジュース、ゼラチン、しょう油等からも検出した。ワインやビール中のSO₂は製造工程で使用される酵母由来であると考えられたが、ワインでは含有量が10 µg/gを超えるものもあった。

キーワード：実態調査、二酸化硫黄、亜硫酸塩類、食品、HPLC

はじめに

SO₂は、食品添加物として漂白剤、保存料、酸化防止剤の目的で使われている。一方、検査時に、食品成分中の含硫化合物由来と考えられるSO₂が検出されることも多く、添加されたものとの判別は、食品表示法への適合を判定する上で重要である。一方、このような天然由来のSO₂含有量調査に関しては、比色法による辻らの報告¹⁾等があるが、近年調査は行われていない。また、米国、EU、豪州等ではアレルギーの原因物質としてSO₂を10 µg/g以上含有する食品に表示義務があることから、食品中の含有量を把握しておくことは重要である。厚生労働省通知法²⁾ (通知法) には、SO₂の定量法として比色法及びアルカリ滴定法、確認法として液体クロマトグラフィーによる方法 (HPLC法) が記載されている。HPLC法は、検量線の範囲が広いこと、分析適用できる食品の範囲が広いこと、毒物劇物を使用しない、選択性が高いこと等利点が多い。また、著者らはHPLC法の性能評価を行い、定量法として適応可能であることを明らかにした³⁾。そこで、このHPLC法を用い、生鮮食品やSO₂の添加表示がない加工食品について、天然由来や加工過程で生成されたと考えられるSO₂含有量の実態調査を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

2020年から2023年に東京都内で購入した生鮮食品49検体、加工食品154検体を対象とした。いずれもSO₂添加表示がないものを用いた。

2. 試薬及び試液等

1) 試薬及び試液

亜硫酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸、トリエタノールアミン (TEA : 2,2,2"-トリロトリエタノール) : 富士フィルム和光純薬 (株) 製 特級

エタノール : 富士フィルム和光純薬 (株) 製 HPLC用 シリコーン樹脂 : 信越化学 (株) 製 KM-72F (食品添加物)

1%TEA溶液 : TEA10 gに水を加えて1,000 mLとした。

リン酸試液 : リン酸100 mLに水240 mLを加えた。

2) 標準液

通知法のHPLC法に従った。すなわち、SO₂としての力価を標定した亜硫酸水素ナトリウムを1%TEA溶液に溶解し、1,000 µg/mLの溶液を調製して標準原液とした。検量線用標準溶液は、標準原液を1%TEA溶液で適宜希釈して用いた。

3. 器具及び装置

通気蒸留装置 : 通知法に示された通気蒸留装置を用いた。加熱にはマントルヒーター (型番HF-100S, アズワン (株) 製) を用いた。

メンブレンフィルター : メルク (株) 製 Millex-LCR (親水性, PTFE, 孔径0.45 µm, 直径13 mm)

液体クロマトグラフ : Agilent 1260 (アジレント・テクノロジー (株) 製)

4. HPLC条件

分析カラム : DIONEX IonPac AS9-SC (4 mm i.d. × 250 mm) , ガードカラム : DIONEX IonPac AG9-SC (4 mm

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 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

i.d.×50 mm), 移動相: 1.8 mmol/L炭酸ナトリウム-1.2 mmol/L炭酸水素ナトリウム溶液, カラム温度: 40°C, 流速: 1.2 mL/min, 検出波長: UV 210 nm, 注入量: 50 µL

5. 試験溶液の調製

通知法に準じて行った。試料約2gに水5 mL, エタノール1 mL, リン酸試液10 mLを加えて通気蒸留装置に取り付け, 窒素を通気しながらマントルヒーターで約15分間加熱してSO₂を留出させ, 25 mL共栓試験管に入れた約9 mLの1%TEA溶液に捕集した。捕集した液を1%TEA溶液で10 mLに定容後, メンブレンフィルターでろ過したものをHPLC用試験溶液とした。

6. 定量限界値

通知法における試料中の定量限界値は3 µg/gだが, 今回は著者らがJIS K0124「高速液体クロマトグラフィー通則」等より算出した結果から, 十分に測定が可能であったとした1.0 µg/gを定量下限値とした³⁾。

結果及び考察

1. 生鮮食品中のSO₂含有量

ネギ属, アブラナ属, しいたけ等, これまでにSO₂を含有すると報告されている¹⁾生鮮食品を中心に49検体の調査を行った。定量限界値以上のものは, n=3で分析を行い, その平均値を結果とした。

定量限界値 1.0 µg/g以上を検出した農産物は, たまねぎ, にんにく, アーリーレッド, 下仁田ねぎであり, 水産物では赤えび, フラワーえびだった(表1, 2)。この中で, 比較的含有量が多かった赤えびには添加表示がなかったが, 流通過程で使用された可能性も考えられた。また, ピークを確認できたが, 定量限界値未満のものは, 芽キャベツ, だいこん, エシヤレット, 長ねぎ, 万能ねぎ, ホースラディッシュ, しいたけであった。

比色法で定量を行った既存の実態調査¹⁾においてSO₂が検出された食品でも, 今回の結果では含有量が少ないもの(たまねぎやにんにく等のネギ属: 既存報告量の1/10未満)や, ピークが確認できないもの(カリフラワー, キャベツ)があった。その理由として, 比色法の操作では添加するアジ化ナトリウムやジメドンにより, 食品成分中の含硫化合物からSO₂が発生して発色に影響を与えたと考えられた⁴⁾。その一方, HPLC法は, これらの試薬を添加しないため, 妨害物質の生成が認められなかったこと, また, クロマトグラムでピークを分離・確認できるため定性精度が向上すること, 加えて, 回収率や併行精度の評価結果も, 食品中の食品添加物分析法の妥当性評価ガイドライン基準を満たしていた³⁾ことから, 比色法よりも正確な定量値が得られ, 実態に即した結果となったと考えられる。

また, これらの結果より, 生鮮食品中のSO₂含有量は少なく, 諸外国が設定するアレルギー表示の基準(10 µg/g)を超える生鮮食品は少ないことを示唆した。

2. 加工食品中のSO₂含有量

SO₂の添加表示がない, 農産加工食品, 水産加工食品及

び畜産加工食品等の加工食品154検体の調査を行った(表3-6)。原材料に添加表示がない食品41検体でSO₂のピークを確認し, 定量限界値1.0 µg/g以上検出したものは, 22検体だった。原材料中の含硫化合物由来であると考えられる, にんにく加工品, 切り干し大根, 干しいたけ等の以外にも, ワイン, ビール, ぶどうジュース, ゼラチン, しょう油等から定量限界値以上のSO₂を検出した。代表的なHPLCクロマトグラムを図1に示した。

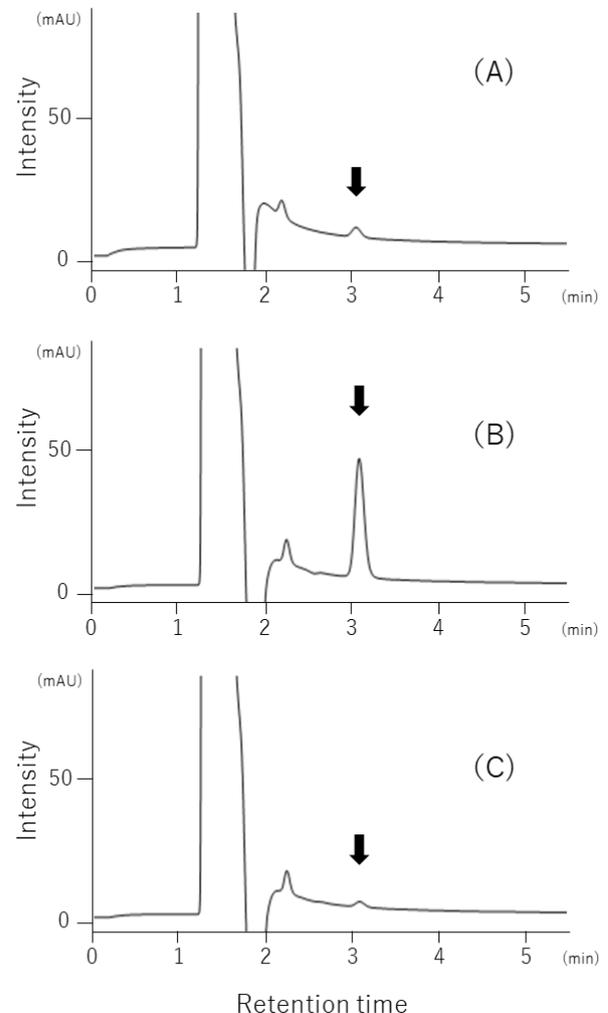


図1. HPLCクロマトグラム

- (A) 標準溶液 (0.2 µg/mL, 定量限界値相当)
 (B) 白ワイン (44.3 µg/g検出)
 (C) 赤ワイン (Tr)

ワインやビール中のSO₂は, 製造工程で使用される酵母由来であると考えられ^{5,6)}, ワインでは10 µg/gを超えるSO₂を検出したものもあった。ぶどうジュースについては, 海外において原料のぶどうの貯蔵・輸送時に亜硫酸処理⁷⁾することが原因であると考えられた。また, ゼラチン中のSO₂は不純物として含まれていることが知られている⁸⁾。しょう油中にSO₂が含まれている報告は見当たらないが, 含硫化合物を含有している⁹⁾ため, 製造中あるいは分析操作中に生成したと考えられた。

表1. 農産物中の SO₂ 含有量

| 食品 | 検体数 | 検出数 | SO ₂ (μg/g) |
|-------------|-----|-----|------------------------|
| 野菜類 | | | |
| ブロッコリー | 1 | | |
| 芽キャベツ | 1 | 1 | Tr |
| キャベツ | 1 | | |
| カリフラワー | 2 | | |
| はくさい | 1 | | |
| だいこん | 1 | 1 | Tr |
| 天王寺かぶ | 1 | | |
| ケール | 1 | | |
| 水菜 | 1 | | |
| 菜花 | 1 | | |
| たまねぎ | 2 | 2 | 2.0, 2.7 |
| アーリーレッド | 1 | 1 | 1.0 |
| エシヤレット | 1 | 1 | Tr |
| にんにく | 1 | 1 | 1.3 |
| 長ねぎ | 1 | 1 | Tr |
| 万能ねぎ | 1 | 1 | Tr |
| 下仁田ねぎ | 1 | 1 | 1.0 |
| 四方竹 | 1 | | |
| ホースラディッシュ | 1 | 1 | Tr |
| 果実類 | | | |
| いちじく | 2 | | |
| すもも | 2 | | |
| なし | 3 | | |
| パイナップル | 1 | | |
| ぶどう | 1 | | |
| もも | 1 | | |
| きのこ類 | | | |
| えりんぎ | 1 | | |
| しいたけ | 1 | 1 | Tr |
| たもぎたけ | 1 | | |
| なめこ | 1 | | |
| はなびらたけ | 1 | | |
| ひらたけ | 1 | | |
| ぶなしめじ | 1 | | |
| まいたけ | 1 | | |
| ブラウンマッシュルーム | 1 | | |
| ホワイトマッシュルーム | 1 | | |
| 合計 | 41 | 12 | |

Tr: 定量限界値未満 (1.0 μg/g)

表3. 農産物加工品中の SO₂ 含有量

| 食品 | 検体数 | 検出数 | SO ₂ (μg/g) |
|---------------|-----|-----|------------------------|
| 野菜類 | | | |
| ザーサイ | 2 | | |
| ドライマッシュポテト | 1 | | |
| 冷凍フレンチフライ | 3 | | |
| 白菜漬 | 1 | | |
| 切り干し大根 | 2 | 2 | 5.1, 5.7 |
| かんぴょう | 1 | | |
| きんぴらごぼう | 1 | | |
| 豚汁具材 | 1 | | |
| たけのこ水煮 | 1 | | |
| しらたき | 3 | | |
| こんにやく | 1 | | |
| 果実類 | | | |
| ドライアンズ | 1 | | |
| ドライいちじく | 3 | | |
| ドライクランベリー | 3 | | |
| ドライゴールデンベリー | 1 | | |
| ドライチェリー | 1 | | |
| ドライデーツ | 1 | | |
| 乾燥なつめ | 1 | | |
| ドライパイナップル | 2 | | |
| ドライバナナ | 1 | | |
| ブラックオリーブ(種なし) | 1 | | |
| ドライブルーベリー | 2 | | |
| ドライブルー | 1 | | |
| ドライマルベリー | 1 | | |
| ドライマンゴー | 3 | | |
| ドライレーズン | 2 | | |
| 種実類 | | | |
| アーモンド | 2 | | |
| カシューナッツ | 2 | | |
| クルミ | 2 | | |
| ココナッツ | 2 | | |
| きのこ類 | | | |
| 干しいたけ | 3 | 3 | 1.3, 2.3, Tr |
| 合計 | 52 | 5 | |

Tr: 定量限界値未満 (1.0 μg/g)

表2. 水産物および畜産物中の SO₂ 含有量

| 食品 | 検体数 | 検出数 | SO ₂ (μg/g) |
|------------|-----|-----|------------------------|
| 魚介類 | | | |
| メバチマグロ | 1 | | |
| キハダマグロ | 1 | | |
| ホタテ | 1 | | |
| そでいか | 1 | | |
| ブラックタイガーえび | 1 | | |
| フラワーえび | 1 | 1 | 1.1 |
| 赤えび | 1 | 1 | 6.2 |
| 卵類 | | | |
| 鶏卵 | 1 | | |
| 合計 | 8 | 2 | |

表5. 菓子類および嗜好飲料類中のSO₂含有量

| 食品 | 検体数 | 検出数 | SO ₂ (μg/g) |
|-----------------------|-----|-----|------------------------|
| 菓子類 | | | |
| チョコレート | 1 | | |
| クッキー | 1 | | |
| キャンディー | 1 | | |
| せんべい | 1 | | |
| ラスク | 1 | | |
| ビスケット | 2 | | |
| クッキー | 1 | | |
| トルティーヤチップ | 1 | | |
| 豆大福 | 1 | | |
| どらやき(粒あん) | 1 | | |
| どらやき(栗あん) | 1 | 1 | Tr |
| 嗜好飲料類 | | | |
| 酸化防止剤無添加白ワイン | 4 | 4 | 44.3, 11.5, 6.2, 2.4 |
| 酸化防止剤無添加赤ワイン | 5 | 4 | 20.4, 12.1, Tr, Tr |
| 酸化防止剤無添加シードル | 1 | | |
| ビール | 5 | 3 | 3.3, 1.6, 3.3 |
| ビール風清涼飲料水 | 1 | | |
| インスタントコーヒー | 1 | | |
| コーヒーミックスパウダー | 2 | 1 | Tr |
| 紅茶パウダー | 1 | | |
| ぶどうジュース | 3 | 2 | 4.6, 2.4 |
| 合計 | 35 | 15 | |
| Tr: 定量限界値未満(1.0 μg/g) | | | |

表6. 調味料、香辛料、類調理加工食品中のSO₂含有量

| 食品 | 検体数 | 検出数 | SO ₂ (μg/g) |
|-----------------------|-----|-----|--------------------------|
| 調味料および香辛料類 | | | |
| 上白糖 | 1 | | |
| ナンブラー | 1 | | |
| ハバネロソース | 3 | | |
| 味噌 | 1 | | |
| マスタード | 3 | 2 | Tr, Tr |
| オイスターソース | 1 | 1 | Tr |
| ゴマ加工品 | 2 | | |
| にんにく加工品 | 3 | 2 | 23.8, 9.4 |
| たまねぎ加工品 | 1 | 1 | Tr |
| わさび加工品 | 2 | 2 | Tr, Tr |
| レッドホットソース | 1 | | |
| かつ丼のたれ | 1 | | |
| そばつゆ | 1 | | |
| しょう油 | 11 | 6 | 5.1, 2.3, Tr, Tr, Tr, Tr |
| 調理加工食品類 | | | |
| レトルトカレー | 5 | | |
| レトルトシチュー | 1 | | |
| つぶコーンスープ | 1 | | |
| 合計 | 39 | 14 | |
| Tr: 定量限界値未満(1.0 μg/g) | | | |

ま と め

生鮮食品やSO₂の添加表示がない加工食品を対象に、天然由来及び加工過程で生成されたSO₂の含有量実態調査を行った。

SO₂は食品添加物として使用されるが、食品成分中の含硫化合物由来のものも検出されることが知られている。今回行った調査では、生鮮食品49検体中7検体、加工食品154検体中22検体で定量下限値1.0 μg/g以上を検出した。

生鮮食品では、過去の調査より含有量が少ない食品もあった。その理由として、比色法の操作で添加するアジ化ナトリウムやジメドンによって、SO₂が生成することが原因であり、HPLC法は比色法に比べ、信頼性が高く正確な定量値であると考えられた。加工食品では、原材料由来と考えられるもの以外にも、製造、貯蔵、輸送時に生成されたと考えられるSO₂を検出した。これらのなかには海外で表示義務がある10 μg/g以上を含有する食品もあり、行政判断する上で注意する必要がある。

文 献

- 辻澄子, 藤原香里, 柿内雅, 他: 食衛誌, **34**, 303-313, 1993.
- 厚生労働省医薬・生活衛生局食品基準審査課長, 厚生労働省医薬・生活衛生局食品監視安全課長: 薬生食基発0624第1号, 薬生食監発0624第1号, 「食品中の食品添加物分析法」の改正について(通知), 令和3年6月24日.
- 安井明子, 磯野真彩, 山嶋裕季子, 他: 日本食品化学学会誌, **31**, 84-89, 2024.
- 下井俊子, 井部明広, 田端節子, 他: 食衛誌, **45**, 332-338, 2004
- 高橋礼介: 日本醸造協会雑誌, **81**, 244-251, 1986.
- 後藤奈美: 酒うつわ研究, **08/V**, 10-11, 2008.
https://kitasangyo.com/pdf/e-academy/tips-for-bfd/BFD_19.pdf (2024年7月9日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 世界の生食用ぶどう産業 品種動向と栽培流通技術, 公益財団法人 中央果実協会, 2022年3月.
https://www.japanfruit.jp/Portals/0/resources/JFF/kaigai/jyoho/jyoho-pdf/KKNJ_153.pdf (2024年7月9日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 入江春雄: 高分子, **11**, 1291-1299, 1283, 1962.
- 佐藤信, 高橋康次郎: 有機合成化学, **35**, 361-368, 1977.

Survey of Sulfur Dioxide and Sulfites in Foods

Akiko YASUI^a, Maaya ISONO^a, Yukiko YAMAJIMA^a, Chigusa KOBAYASHI^a, and Kenji OTSUKA^a

Sulfur dioxide and sulfites (SO₂) are food additives for bleaching, preservatives, and antioxidants. However, SO₂, which originated from sulfur-containing compounds in food ingredients, is often detected during testing. SO₂ derived from food ingredients should be differentiated from SO₂ added as a food additive to determine compliance with the Food Labeling Act. Therefore, the SO₂ content in fresh foods and processed foods without SO₂ additive labeling was evaluated. In fresh foods, red shrimp, onion, garlic, flower shrimp, shimonita leeks, and early red, SO₂ was detected at levels above quantification limit (1.0 µg/g). In processed foods without additive labeling, SO₂ was detected not only in garlic products, kiriboshi daikon, and dried shiitake mushrooms, with sulfur-containing compounds as raw materials, but also in wine, beer, grape juice, gelatin, and soy sauce. SO₂ in wine and beer was thought to originate from yeast used during the manufacturing process. Some wine samples contained SO₂ at levels >10 µg/g.

Keywords: survey, sulfur dioxide, sulfite, food, HPLC

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan