

カズノコ（調味加工品に限る）中の亜塩素酸ナトリウムの試験法

1. 試料：カズノコ調味加工品¹⁾

2. 試験法の概要：試料から 9 mmol/l 炭酸ナトリウム溶液で抽出し、除蛋白、脱塩後、イオンクロマトグラフィーで測定する。

3. 試験法（イオンクロマトグラフィー）

(1) 検体の採取と試料の調製

一般試料採取法を準用する。

(2) 試料液の調製

試料を細切し、約 5.0 g を精密に量り、9 mmol/l 炭酸ナトリウム溶液 45 ml を加え、5 分間スターラー上で攪拌後、15,000 rpm, 5 °C で 15 分間遠心分離する。上清を 0.2 μm のフィルターに通す。ろ液を限外ろ過し、ろ液 5 ml に 9 mmol/l 炭酸ナトリウム溶液を加え、正確に 50 ml²⁾ とする。この液 10 ml を銀カラム³⁾ に負荷し、初めの 3 ml を捨て、全量を採取する。流出液を 15,000 rpm, 5 °C で 15 分間遠心分離し、上清を陽イオン交換カートリッジ⁴⁾ に負荷し、流出液をイオンクロマトグラフィー用試料液とする。

(3) 亜塩素酸ナトリウム検量線用標準液の調製

80% 亜塩素酸ナトリウム約 125 mg を精密に量り⁵⁾、9 mmol/l 炭酸ナトリウム溶液を加え、100 ml とする。この液 1 ml を正確に量り、9 mmol/l 炭酸ナトリウム溶液を加え 100 ml とし、亜塩素酸ナトリウム標準液とする。（この液 1 ml は亜塩素酸ナトリウム約 10 μg を含む）。

亜塩素酸ナトリウム標準液 0.5, 1, 2, 5 および 10 ml をそれぞれ正確に採り、9 mmol/l 炭酸ナトリウム溶液を加え 100 ml とし、検量線用標準液とする。（これらの液 1 ml はそれぞれ亜塩素酸ナトリウム約 50, 100, 200, 500 ng 及び 1,000 ng を含む）。

(4) 測定法

①測定条件

電気伝導度検出器付イオンクロマトグラフを用い次の条件によって測定する。

カラム充填剤⁶⁾：エチレンビニルベンゼン-ジビニルベンゼンポリマー系陰イオン交換樹脂。

カラム管：内径 4.6 mm, 長さ 250 mm.

溶離液：9.0 mmol/l 炭酸ナトリウム

カラム温度：28°C

流速：1.0 ml/分

②検量線

検量線用標準液を 50 μl ずつ正確に採り、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。

③定量

試料液 50 µl を正確に採り、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(µg/ml)

W: 試料の採取量(g)

試薬・試液等

1. 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。
2. 9.0 mmol/l 炭酸ナトリウム溶液：1 mol/l イオンクロマトグラフィー用炭酸ナトリウム溶液 9 ml に水を加え 1 L とする。
3. ディスポーザブルフィルター：孔径 0.2 µm, 水系
4. 銀カラム：スチレン系銀型の陽イオン交換樹脂
5. 陽イオン交換カートリッジ：スルフォニルプロピル基系陽イオン交換樹脂
6. 限外ろ過カートリッジ：分子量 10,000 のもの。
7. 炭酸ナトリウム：[特級]
8. 3%硫酸：濃硫酸 3 ml に水 95 ml を加えたもの。

[注]

1. しょう油漬け、味付けカズノコ等であり、塩蔵カズノコは含まない。
2. ろ液 2.5 ml を正確に 25 ml にしてもよい。
3. Dionex 社製 onGuard1 II Ag 1 cc が使用できる。
4. Varian 社製、陽イオン交換カートリッジ Bond Elut PRS 100 mg が使用できる。
5. 亜塩素酸ナトリウムの標定は標定用標準用液 1 ml を正確に量り、ヨウ素瓶に入れ、3%硫酸 12 ml, 水 40 ml 及びヨウ化カリウム 4 g を加え、直ちに密栓して暗所に 15 分間放置し、遊離したヨウ素を 0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。(指示薬：デンプン溶液)。別に空試験を行い補正する。
0.1 mol/l チオ硫酸ナトリウム溶液 1 ml=2.261 mg 亜塩素酸ナトリウム
6. 市販の充填カラムとして Dionex 社製、IonPac AS 9-HC 4 mm x 250 mm, 及びガードカラム AG 9-HC が使用できる。
7. 本法における検出限界は 5 mg/kg である。

参考情報

亜塩素酸ナトリウムの確認試験法

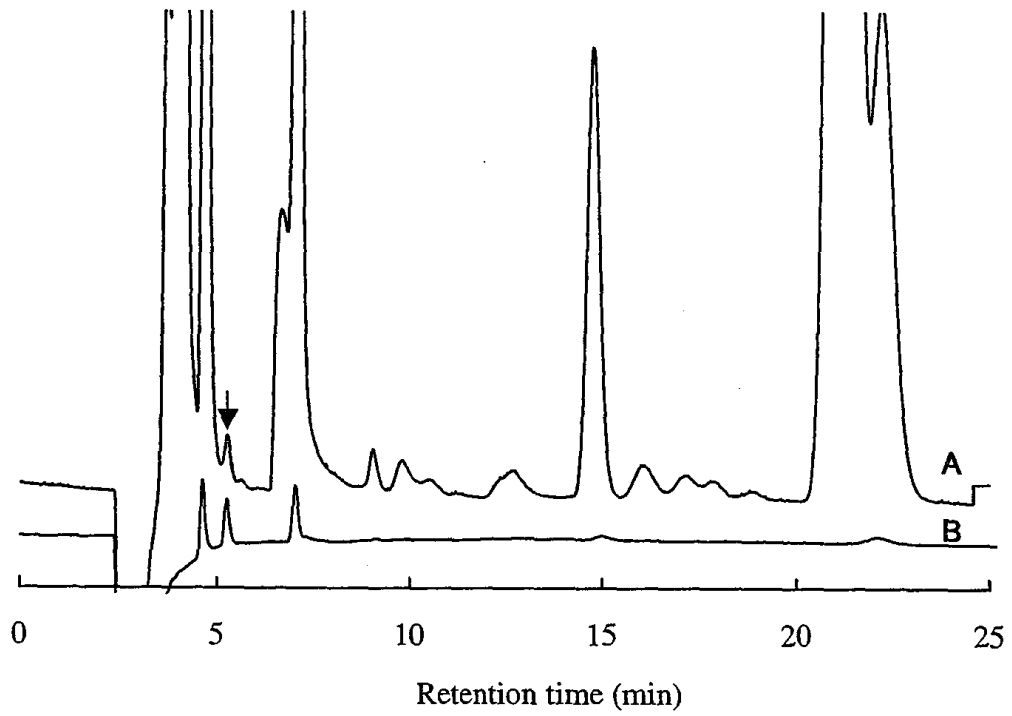
1. 試験法の概要: カズノコ調味加工品中の亜塩素酸ナトリウムは 9 mmol/l 炭酸ナトリウム溶液で抽出し、限外ろ過による除蛋白後の試験液を用い、N,N-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン(DPD)との発色反応により行う¹⁾.
2. 試験法
 - (1) 検体の採取と試料の調製
一般試料採取法を準用する。
 - (2) 試料液の調製
亜塩素酸ナトリウムの試験法を準用する。限外ろ過のろ液 1 ml に 10 w/v% グリシン溶液 0.1 ml を加え、よく混和する。DPD 錠²⁾を 1 錠及び硫酸(1+99) 0.1 ml 加え、5 秒間激しく攪拌する。
 - (3) 測定法
反応液を 10 分間放置後、色調表により比色する。5 μ g/kg 以上の亜塩素酸ナトリウムがあれば、0.2(塩素 Cl mg/l)以上の呈色が見られる³⁾。

試薬、試液等

1. DPD 錠: 残留塩素測定用 (1 錠中に DPD 0.002g 及び硫酸ナトリウム 0.048g を含む)
2. グリシン: [特級]
3. 硫酸: [特級]

[注]

1. 本法は亜塩素酸ナトリウムの確認試験法であり、定量分析は目的としない。
2. 残留塩素測定用のキットが市販されており、和光純薬工業(株)の残留塩素測定用活性塩素-DPD テストワコーが使用できる。
3. 添付の色調表により判別ができる。



カズノコ中の亜塩素酸ナトリウムのイオンクロマトグラム

A: 亜塩素酸ナトリウム5 mg/kg 添加カズノコ

B: 亜塩素酸ナトリウム標準液 50 ng/kg

→: 亜塩素酸ナトリウム

亜塩素酸ナトリウムの食品健康影響評価に関する
審議結果についての御意見・情報の募集結果について

1. 実施期間 平成16年9月30日～平成16年10月27日
2. 提出方法 インターネット、ファックス、郵送
3. 提出状況 3通
4. 御意見・情報の概要及びそれに対する添加物専門調査会の回答

	御意見・情報の概要	食品安全委員会の回答
1	<p>「EU では亜塩素酸ナトリウム及び二酸化塩素の使用は許可されていない」との記載について、正確な表現とは言えないと思われる。</p> <p>食品添加物について定めたEU 指令 (Directive 2000/13/EC) は添加により食品成分の一部となる物質のみが対象で、除去が前提の加工助剤は対象にされていない。EU として加工助剤の規制はなく各国の規制に任されているのが現状のようである (例 北アイルランド (二酸化塩素、小麦粉処理剤))。また、EU において亜塩素酸は漂白剤として漂白でんぷん (Bleached starch) に使用されており、Codex 規格や米国FDA 規則においても亜塩素酸の使用が認められている。</p>	<p>欧州連合 (EU) では、食品添加物に関する基本指令 (89/107/EEC) において、食品に使用を認める添加物はEU域内では共通とし、それ以外の添加物の使用を認めないポジティブリスト方式が規定されており、亜塩素酸ナトリウム及び二酸化塩素は、着色料と甘味料以外の食品添加物に適用されるEU 指令 (95/2/EC) の付属書に記載されているものではないことから、該当の記載としたところでは、</p>
2	<p>EU Scientific Committee on Veterinary Measures において亜塩素酸ナトリウム及び二酸化塩素の畜肉の処理への使用に係る安全性評価は既に終了しており、これについて新たな指令が近いうちに出るものと思われる。</p>	<p>情報提供頂きましたEU の公衆衛生に関する獣医対策科学委員会 (Scientific Committee on Veterinary Measures relating to Public Health、SCVPH) における亜塩素酸ナトリウム等の評価は、今回の亜塩素酸ナトリウムの評価結果に影響を及ぼすものではないと考えます。</p>

	御意見・情報の概要	食品安全委員会の回答
3	<p>亜塩素酸ナトリウムに限らず、加工助剤は表示義務もなく検出も出来ないとすれば、日本では使えないが、加工助剤を使用した原料を使用した食品が輸入されても、実際には取締りが出来ないというのが現状ではないか。また、何かの方法で輸入禁止に出来たとしてもWTO 協定で国際規格のあるものはそれを尊重することが必要で、拒否するには科学的裏づけが求められるのではないか。</p>	<p>亜塩素酸ナトリウム等の加工助剤の規制及び国際規格と国内規制の関係について頂いた御意見は、リスク管理に関するものであり、担当のリスク管理機関である厚生労働省にも転達いたします。</p>
4	<p>今回の亜塩素酸ナトリウムに係る食品健康影響評価において、前提条件として①亜塩素酸ナトリウムの検出限界を1 ppm と仮定していること、②検出限界を求めた試料は、実際に市場に流通している味付カズノコの最終形態ではないことが伺える。また使用方法として長時間（一晚）の浸漬方法を前提条件として設定されており、この方法では多量の亜塩素酸ナトリウムがカズノコ中に取り込まれる。</p> <p>実際に流通している最終形態の味付カズノコは、調味漬けが施されており、醤油等の調味成分の影響やその他添加物の影響があることから、亜塩素酸ナトリウムの定量分析を検討する場合には、阻害要因を考慮しなければならない。</p> <p>以上を考慮すると、亜塩素酸ナトリウムの使用基準拡大を図る際には、①様々な阻害要因を考慮した上で、検出限界が1 ppm レベルまで測定可能な定量分析が確立できていること、②検出限界は10 ppm レベルであり、一日摂取許容量（ADI）の見地から、問題ない範囲とした場合、最終食品への添加物表示若しくは、使用表示を促すべきであることが求められるべきである。</p>	<p>当調査会においては、亜塩素酸ナトリウムに係る毒性試験データ及び国際機関等におけるリスク評価に基づき、一日摂取許容量（ADI）を設定したところです。</p> <p>御意見頂きました味付けカズノコ中の亜塩素酸ナトリウムの定量分析法の検討及び使用基準の設定等については、リスク管理に関するものであり、担当のリスク管理機関である厚生労働省にも転達いたします。</p>

	御意見・情報の概要	食品安全委員会の回答
5	<p>①安全性に関する検討内容及び評価結果については、審議結果に異議はない。</p> <p>②「7. 1日摂取量の推計等」について、「平成13年度統計局食糧需給」（カズノコについては国内生産量）より、対象食品の1日摂取量を推定し、対象食品中への残留量を対象食品に対する現公定法における検出限界（1mg/kg）と仮定して対象食品の1日摂取量を推定している。いずれの推定及び仮定に際しても、過剰な見積もりとの記述が有り、予想される最大値にて推定を行ったとの意図は十分汲み取れる。</p> <p>しかし、業界団体において作成している需給表における数値と大きく乖離しており、現実的な数値でないと考えられる。</p>	<p>「7. 1日摂取量の推計等」に記載されているものは、現時点において理論上推定された摂取量です。</p>

（参考）当省の考え方（案）

・ご意見3について

食品添加物は、食品の製造、加工、若しくは保存の目的で食品に意図的に加えられるものであり、食品衛生法第10条により、人の健康を損なうおそれがないものとして厚生労働大臣が定める場合を除いては製造及び使用等が禁止されております。

また、食品衛生法第11条に基づき、食品添加物の品質の確保や不適切な使用を防ぐため、規格基準（成分規格・使用基準）を定めており、この規格基準に適合しないものの製造、輸入、販売等は禁止されております。

上記の食品添加物に係る規制は、国内においても国外においても同様のものが適用されます。亜塩素酸ナトリウムについては、規格基準を設けられていることから、この基準に適合していないことが確認されれば、食品衛生法違反となります。

・ご意見4について

使用基準改正の要請を受け、国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部（以下、国衛研という。）の協力のもと、カズノコ中の亜塩素酸ナトリウムの分析方法の開発を行いました。

国衛研で開発された試験方法を用いて、実際に流通している最終形態の味付カズノコとして、醤油漬けカズノコ、松前漬け及び山葵漬けを用いた添加回収試験を実施し、それぞれ70.1±4.8%、73.6±2.9%、83.7±1.8%、78.6±6.0%との回収率が得られています。

現在提案されている試験法における検出限界は、約5ppm加工助剤として、食品添加物名の表示を省略することが可能となっているその他の添加物と同程度のものと考えております。また、1日摂取許容量（ADI）と比較した安全性という観点からも特段の問題はないと考えております。