

【事例】しょう油から使用基準を超える量の保存料（安息香酸）が検出された事例について

加藤由訓 丹羽祥一 浦野陽一 大島裕之¹ 関慎太郎

はじめに

安息香酸及びその塩である安息香酸ナトリウムは、微生物による腐敗や変敗を防止する保存料として広く用いられている。食品添加物等の規格基準（昭和 34 年厚生省告示第 370 号）では、安息香酸及び安息香酸ナトリウムは、しょう油などの一部の食品に使用が認められている。安息香酸及び安息香酸ナトリウムの使用量は、安息香酸として、しょう油にあってはその 1 kg につき 0.60 g 以下でなければならない。

当センターでは、収去検査として、しょう油などの食品の保存料検査を行っている。安息香酸、ソルビン酸及びデヒドロ酢酸を対象に一斉分析を行ったところ、しょう油から使用基準を超える安息香酸（0.61 g/kg）が検出される事例があったので、ここに報告する。

調査方法

1 検査方法

「食品中の食品添加物分析法」の改正について（令和元年 6 月 28 日付薬生食基発 0628 第 1 号通知・薬生食監発 0628 第 1 号通知）及び当センターの試験検査実施標準作業書に従い実施した。

2 試薬及び標準品等

酒石酸、塩化ナトリウム、クエン酸一水和物、クエン酸三ナトリウム二水和物は関東化学（株）製の特級を用いた。ギ酸は和光純薬（株）製の LC-MS 用を用いた。

メタノール及びアセトニトリルは関東化学（株）製の HPLC 用を用いた。

標準品の安息香酸、ソルビン酸及びデヒドロ酢酸は関東化学（株）製の特級を用いた。これらを 0.100 g 量り、メタノールを加えて溶かし

て正確に 100 mL としたものを各標準原液（1000 µg/mL）とした。これらを混合して水を加えて混合標準溶液を調製した（0.1～10 µg/mL）。

3 試料

2023 年 7 月 6 日に県内の小売店舗から収去されたしょう油（安息香酸ナトリウムの使用表示あり）

4 器具及び装置

水系ポリテトラフルオロエチレン製メンブランフィルター：メルク社製 マイレクス-LH フィルター（0.45 µm）

HPLC：（株）島津製作所製 LC-20A

LC-MS/MS：（株）島津製作所製 NexeraX3 /LCMS-8045

5 測定条件

(1) HPLC

カラム：Inertsil ODS-2（4.6 mm i.d×150 mm、5 µm）

移動相：メタノール・アセトニトリル・5 mmol/L クエン酸緩衝液（pH 4.0）（1：2：7）

流速：1.0 mL/min、カラム温度：40℃、

注入量：20 µL

検出器：PDA（230 nm）

(2) LC-MS/MS

カラム：Acquity UPLC BEH C18（2.1 mm i.d.×100 mm、1.7 µm）

移動相 A 液：0.05 vol%ギ酸含有 5 vol%アセトニトリル、B 液：0.05 vol%ギ酸含有 95 vol%アセトニトリル

グラジエント条件：0 min（A：B=70：30）→5 min（A：B=50：50）→5.5 min（A：B=50：50）

流速：0.2 mL/min、カラム温度：40℃

注入量：5 µL

ネブライザーガス流量：3 L/min、ドライイングガス流量：10 L/min、ヒーティングガス流量：10 L/min

インターフェース温度：250℃、DL 温度：250℃、ヒートブロック温度：400℃

イオン化モード：ESI（－）

検出法：スキャン、選択反応検出（SRM）

プリカーサーイオン：m/z 121、プロダクトイオン：m/z 77

6 試料液の調製及び測定

試料約 5 g を精密に量り、500 mL の丸底フラスコに入れ、これに水 100 mL、酒石酸溶液（15→100）10 mL、塩化ナトリウム 60 g を加え、毎分約 10 mL の留出速度で水蒸気蒸留を行った。留液が 480～490 mL になったとき蒸留をやめ、水を加えて正確に 500 mL とした。この留液を水系ポリテトラフルオロエチレン製メンブランフィルター（0.45 μm）でろ過し、最初のろ液 5 mL を捨てた後に採取したものを試料液とした。

結 果

HPLC によるスクリーニング検査では、安息香酸として 0.62 g/kg が検出された。また、安息香酸を特定するため、LC-MS/MS による確認検査を行ったところ、試料液のクロマトグラム上に検出されたピークの保持時間が標準溶液のピークと一致することを確認した。この結果により、使用基準違反が疑われたため、HPLC による再検査（n=5）を行ったところ、分析値の平均値は 0.61 g/kg であり、この値を検査結果として採用した。

この製品は県外事業者が製造したものであり、群馬県食品・生活衛生課により製造者を管轄する自治体へ検査結果を通報した。管轄自治体による調査の上、食品衛生法第 13 条第 2 項違反として改善勧告が行われた。

ま と め

収去検査として、市販のしょう油などの食品

を対象に保存料検査を行った。安息香酸ナトリウムの使用表示があるしょう油を検査したところ、使用基準を超える安息香酸（0.61 g/kg）が検出された。

食品衛生法の改正に伴い、令和 3 年 6 月から、原則として、全ての食品等事業者は HACCP に沿った衛生管理の実施が求められるようになった。衛生管理計画や手順書の作成・見直し、衛生管理の実施状況の記録・保存などの事業者の自主的な取り組みにより、規格基準違反等の発生を防ぎ、継続的な食品の安全性を確保することができると考えられる。