

輸入ハッシュポテトからの酸化防止剤 TBHQ の検出事例

照屋菜津子・玉那覇康二

A violated case of TBHQ, illegal food additive, from the imported hashed potato

Natsuko TERUYA and Koji TAMANAHA

要旨：平成 18 年 10 月，那覇検疫所におけるモニタリング検査で，県内業者が米国から輸入したハッシュポテトから指定外添加物の酸化防止剤 TBHQ が検出された．当所で TBHQ 分析の標準作業書（SOP）を作成し，業者から収去された製造日時の異なる 4 製品を検査したところ，そのうちの 1 つから TBHQ が $2.8 \mu\text{g/g}$ 検出された．翌年 3 月，このハッシュポテトの全在庫品は米国に積み戻された．

Abstract：TBHQ, illegal food additive, was detected from the imported hashed potato from U.S.A by monitoring inspection at Naha quarantine station in October 2006. The standard operating procedure (SOP) of TBHQ analysis was established in our institute. Four different lots numbered (which showed date and time manufactured) samples taken from importers were analyzed by the SOP. TBHQ ($2.8 \mu\text{g/g}$) was detected from the one of them. The importer returned all stocked hashed potatoes to U.S.A in March 2007.

Key words：TBHQ *tert*-butylhydroquinone, 指定外添加物 illegal food additive, ハッシュポテト hashed potato, モニタリング検査 monitoring inspection, 標準作業書 standard operating procedure; SOP

I はじめに

現在わが国の食料自給率は約 4 割¹⁾で，輸入食品に頼らざるを得ない状況にある．しかし，日本と諸外国では食品添加物に対する法規制が必ずしも一致していないことから，日本で使用することのできない添加物（指定外添加物）を含む食品が輸入されてしまうことが少なくない．このような輸入食品の国内流通を防ぐため，国は検疫所でのモニタリング検査を実施している．

指定外添加物の TBHQ (*tert*-ブチルヒドロキノン：図 1) は，米国や台湾など一部の国で使用が認められており，油脂の酸敗を防ぐ目的で食品に添加される酸化防止剤である²⁾．

平成18年10月，那覇検疫所が実施したモニタリング検査において，県内業者が米国から輸入した冷凍ハッシュポテトからTBHQが $1.7 \mu\text{g/g}$ 検出された．検疫所および保健所からの連絡を受けた当該業者が，同一輸入ロットの製品を自主検査したところ，TBHQは検出されず，米国の製造者からもTBHQは使用していないとの報告が保健所にあった．しかし，保健所の調査の結果，業者が同一輸入ロットとしていた在庫品には，製造日時の異なる複

数のロットが含まれており，そのうち4ロットが収去され，当所において検査を実施したので報告する．

II 材料と方法

当所には TBHQ 分析の標準作業書(SOP)が無かったため，バリデーションを行い，SOP を作成した後，収去品の検査を実施した．

1. 標準作業書（SOP）の作成

SOP の作成は，厚生労働省通知の「*tert*-ブチルヒドロキノン(TBHQ)に係る試験法について」³⁾を基に実施した．

本分析法のバリデーションとして行った添加回収試験は，小売店で購入した冷凍ハッシュポテトに， $20 \mu\text{g/g}$ になるよう TBHQ 標準品を添加し，図 2 のように処理し，表 1 の測定条件にて蛍光 HPLC で測定した(n=5)．すなわち，フードカッターで均質化した試料 5g に硫酸ナトリウムを加え，酢酸エチル 30ml で 2 回振とう抽出した．抽出物の酢酸エチルを留去し，残留物を n-ヘキサンに溶解し，50ml に定容した．このうち 10ml を採り，ヘキサン飽和アセトニトリル(L-アスコルビン酸パルミチン酸エステル 0.01w/v %含有)10ml を加え，1 分間振とう後，3,000rpm で 5 分間遠心分離した後，n-ヘキサン層を除き，さらにアセトニトリル層に n-ヘキサン 10ml を加えよく振り混ぜた後，アセトニトリル層を採り $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを通したものを試料液とした．また，標準品を

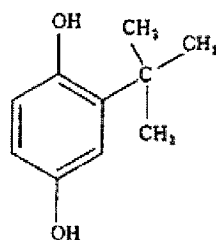


図 1. TBHQ

添加しないものも同様に分析し(n=1), TBHQ が検出されない事を確認した。

2. 除去品の検査

保健所が業者から収去した検体は、製造日時の異なる、以下に示した4ロットの冷凍ハッシュポテト(図3)であった。この食品は、ばれいしょをブランチング、味付け、成形した後、油で揚げた加熱後摂取冷凍食品である。ロット番号の前の部分が製造日、後ろの部分が製造時間を表し、「006AUG250604 04:44」は'06年8月25日の4時44分に製造された製品である。

- 1) ロット番号 006AUG250604 04:44
- 2) ロット番号 006AUG250604 01:07
- 3) ロット番号 006AUG050604 03:49
- 4) ロット番号 006AUG060604 09:03

各製品のうち2枚をフードカッターで均質化したものを、SOPに従い分析した。

表1. HPLC 条件

カラム	: Inertsil ODS-3 (φ4.6×150mm, 5μm)		
カラム温度	: 40℃		
移動相	: 5% 酢酸:メタノール:アセトニトリル(6:2:2)		
流速	: 1.0 ml/min		
検出器	: 蛍光検出器	Ex. 293 nm	Em. 332nm
注入量	: 10μl		



図3. 冷凍ハッシュポテト

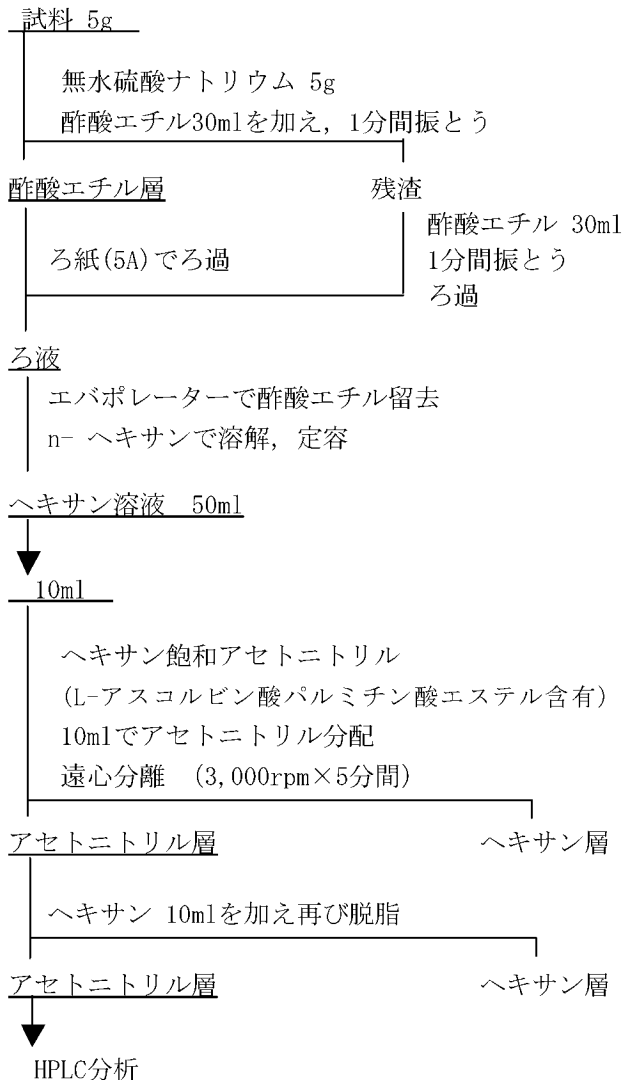


図2. TBHQ の分析法

III 結果と考察

1. SOP の作成

分析法に従い検量線を作成したところ、0.1~3.0 μg/ml の範囲で、良好な直線性 (R²=0.999) が得られた。また、標準品無添加のハッシュポテトから TBHQ は検出されず、TBHQ の保持時間近くに妨害ピークも見られなかった。添加回収試験(n=5)の結果とそれらの平均値 x', 標準偏差 σ および各値の z スコアを表2に示した。平均回収率は 88.8%, ばらつきを表す z スコアは各値において 2 未満であった。厚生省が平成9年に通知した「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」⁴⁾の精度管理の一般ガイドラインにおいて、目標とされる回収率は 70~120%, z スコアは 2 未満であり、今回の結果はこれを満たしていた。よって、本分析法はハッシュポテトにおける TBHQ 検査法として採用された。

表2. 添加回収試験の結果

	i					平均値 x'	標準偏差 σ
	1	2	3	4	5		
回収率 x _i *	107.3	93.6	81.8	75.6	85.5	88.8	12.2
z スコア**	1.5	0.4	0.6	1.1	0.3	-	-

* (%) ** z スコア = |x_i - x'| / σ

2. 収去品の検査

検体1)からはTBHQが検出され、5回繰り返し測定の平均値は、2.8μg/gであった(表3)。これは検疫所の検出した1.7μg/gより高い値であった。検体2)~4)からはTBHQは検出されなかった。

表3. 検体1)の測定結果

	i					平均値	標準偏差
	1	2	3	4	5	\bar{x}	σ
定量値 x_i *	2.6	3.0	2.6	2.8	2.9	2.8	0.2
zスコア**	0.9	1.2	1.1	0.0	0.8	-	-

* (μg/g) ** zスコア = $|x_i - \bar{x}| / \sigma$

当所で検査した検体1)~4)、検疫所が検査した検体(ロット番号006AUG250604 05:48)および業者が自主検査した検体(ロット番号006AUG050604 04:45)の計6検体の検査結果を、製造日時順に並べたものを図4に示した。

8月5日と6日に製造された製品からはTBHQは検出されおらず、8月25日に製造された製品からのみTBHQが検出されている。さらに8月25日の中でも、1時7分の製品からは検出されず、4時44分と5時48分の製品で、それぞれ2.8μg/g、1.7μg/gのTBHQが検出されている。これらの事から、1時7分~4時44分の間に、何らかの理由でTBHQが油に混入、もしくはTBHQの入った油が混入し、時間の経過に伴いTBHQが酸化され、その濃度が減少したと推測される。しかし、米国の製造者はTBHQの使用を否定しており、原因究明には至っていない。

なお、この冷凍ハッシュポテトは、全量廃棄もしくは積み戻しを命ぜられ、平成19年3月に全在庫品に対し米国への積み戻し措置がとられた。

IV ま と め

1. 平成18年10月に那覇検疫所が行ったモニタリング検査で、県内業者が米国から輸入した冷凍ハッシュポテトから指定外添加物のTBHQが検出された。しかし、製造者はTBHQの使用を否定し、業者が行った自主検査でもTBHQは検出されなかったため、当所で検査を実施することになった。
2. 当所にはTBHQ分析の標準作業書(SOP)が無かったため、添加回収試験を行い、当該分析法の精度を確認し、SOPを作成した。
3. 保健所が収去した製造日時の異なる4ロットについて、当所のSOPに従い分析した結果、8月25日4:44に製造された製品からTBHQが2.8μg/g検出され、当該ハッシュポテトは平成19年3月に米国への積み戻し措置がとられた。

<謝 辞>

本事例に関する情報を提供していただいた、山内努氏(南部福祉保健所中央保健所、現業務衛生課)に深謝いたします。

V 参考文献

- 1) 農林水産省総合食料局食料企画課(2006)平成18年度食料需給表。
- 2) 日本薬学会(2005)2.3.5 酸化防止剤. 衛生試験法・注解2005, 金原出版株式会社, 東京都, p314.
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課長(2005)tert-ブチルヒドロキノン(TBHQ)に係る試験法について平成17年3月3日付食安監発第0303001号。
- 4) 厚生省生活衛生局食品保健課長(1997)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平成9年4月1日付衛食第117号。

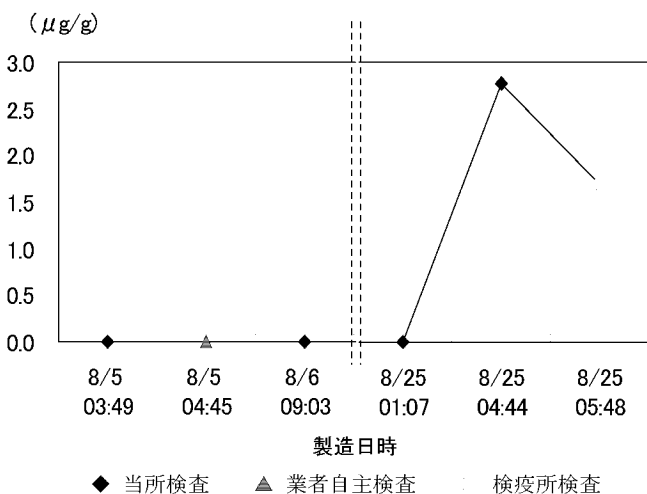


図4. ハッシュポテト製造日時におけるTBHQ検出値